

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5687

**Herstellung und Analyse
künstlicher Nano-/Mikro-
strukturen mit der
Rastersondenmikroskopie**

H. Göbel

Institut für Materialforschung

Februar 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5687

**Herstellung und Analyse künstlicher
Nano-/Mikrostrukturen mit der
Rastersondenmikroskopie**

Harald Göbel

Institut für Materialforschung

Vom Fachbereich Maschinenbau an der Technischen Hochschule Darmstadt genehmigte
Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Herstellung und Analyse künstlicher Nano-/Mikrostrukturen mit der Rastersondenmikroskopie

Für den Einsatz von Werkstoffen in der Mikrosystemtechnik werden aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften immer wichtiger. In dieser Arbeit wurden Verfahren entwickelt, die eine direkte Nanostrukturierung von Oberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop und dem Rasterkraftmikroskop erlauben. Mit dem Rastertunnelmikroskop wurden Oberflächenmodifikationen durch Anlegen definierter Spannungspulse erreicht. So konnten mit Goldspitzen an Luft reproduzierbar Löcher und Erhebungen auf einer Graphitoberfläche erzeugt werden. Mit Al-Spitzen gelang die Deposition von Al auf einer Silizium (111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum.

Für das Rasterkraftmikroskop konnte eine Methode entwickelt werden, die es erstmalig ermöglicht reproduzierbar auf Metalloberflächen und auch auf anderen Oberflächen definierte periodische und nichtperiodische Strukturen zu produzieren.

Die anschließende Analyse solcher künstlicher Oberflächenprofile auf Gold-Proben mit der hohen lokalen Auflösung der Rastersondenmikroskope erlaubte eine Bestimmung der Selbstdiffusionskonstante von Gold. Die Auswertung der zeit- und temperaturabhängigen Daten basiert auf einer phänomenologischen Theorie und ermöglichte die Bestimmung der Selbstdiffusionskonstanten von Gold in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $1073K$. Die notwendige hohe Genauigkeit der Datenanalyse und die damit verbundene quantitative Analyse von rastersondenmikroskopischen Daten konnte durch ein in dieser Arbeit speziell entwickeltes Auswerteverfahren erreicht werden.

Production and analysis of artificial nano- and microstructures with scanning probe microscopes

Considering advancements in miniaturization, the surface and interface properties become increasingly important in material science. In this work techniques have been developed which allow direct generation of nanometer sized patterns on surfaces using the scanning tunneling microscope and the scanning force microscope. With the scanning tunneling microscope modifications of surfaces have been achieved by application of defined voltage pulses. It was possible in this way to generate in air reproducible holes and hillocks on a graphite surface by use of gold tips. Using Al-tips, deposition has been achieved of Al on a silicon (111) surface under ultra-high vacuum conditions.

For use with the scanning force microscope, a method has been developed which allows, for the first time, defined periodic and non-periodic structures to be produced in a reproducible mode on metal surfaces and on other surfaces as well.

Subsequent analysis with the high resolution of scanning probe microscopes of such artificial surface profiles on gold specimens as a function of the time and thermal treatment, based on a phenomenological theory for description of the change in surface profile, allowed the self-diffusion constant of gold to be determined within the range of temperatures from room temperature up to $1073K$. It was possible to achieve the high accuracy required for data analysis and the associated quantitative analysis of scanning probe microscopic data by application of a method of evaluation specifically developed in this work.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der Meßmethoden	4
2.1	Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops	4
2.1.1	Der Tunneleffekt	4
2.1.2	Fowler–Nordheim Tunneln	7
2.1.3	Tunneln über Zwischenzustände	8
2.1.4	Prinzipieller Aufbau des Rastertunnelmikroskops und seine Betriebsmodi	8
2.2	Meßprinzip des Rasterkraftmikroskops	13
2.2.1	Kräfte bei der Rasterkraftmikroskopie	14
2.2.2	Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops	20
2.2.3	Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops	21
2.3	Bedingung für atomare Auflösung beim Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop	22
2.4	Augerelektronenspektroskopie	27
3	Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen	29
3.1	Veränderung periodischer Profile	30
3.2	Nichtperiodische Profile: Korngrenzen und Kratzer	37
3.3	Die Oberflächenselbstdiffusionskonstante D_s	39
3.4	Simulationsrechnungen	43

4	Experimentelle Aufbauten	51
4.1	Aufbau der UHV-Apparatur	51
4.2	Das UHV-Rastertunnelmikroskop	53
4.3	Die Lichteizung	54
4.4	Aufbau des Rasterkraftmikroskops	63
5	Oberflächenmodifizierung mit dem Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop	65
5.1	Strukturierung mit dem Rastertunnelmikroskop	66
5.1.1	Modifikationen einer Graphitoberfläche (HOPG)	68
5.1.2	Materialdeposition auf Si(111)	72
5.2	Direkte Strukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop	74
5.2.1	Bearbeitung von Metallen	75
5.2.2	Bearbeitung nichtmetallischer Werkstoffe	82
6	Diffusionsuntersuchungen mit der 'Single Surface Scratch' Methode	86
6.1	Untersuchungen an polykristallinen Goldproben mit dem Rasterkraftmikroskop	86
6.1.1	Probenvorbereitung	87
6.1.2	Messungen bei Raumtemperatur	88
6.1.3	Analyse bei höheren Temperaturen	90
6.1.4	Diskussion	92
6.2	Studien mit dem Rastertunnelmikroskop an Kratzern auf Au(110) im UHV	93
7	Untersuchung von periodischen Profilen	98
7.1	Lithographisch hergestellte periodische Oberflächenstrukturen	98
7.2	Untersuchung von mit dem Rasterkraftmikroskop erzeugten periodischen Profilen	103
7.2.1	Studien an polykristallinen Goldoberflächen	107
7.3	Studien an Au (110)-Oberflächen	112

8	Diskussion aller Ergebnisse der Oberflächendiffusionsuntersuchungen	116
8.1	Zusammenstellung aller Ergebnisse und Vergleich der eingesetzten unterschiedlichen Methoden	116
8.2	Einflüsse auf die Berechnung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten .	118
8.3	Vergleich mit Literaturwerten	121
8.4	Ausblick	124
9	Zusammenfassung	126
	Abbildungsverzeichnis	128
	Tabellenverzeichnis	133
	Literaturverzeichnis	134

Formelzeichen

A	Hamaker Konstante $\approx 10^{-19} J$, oder Fläche
a	Amplitude
c_0	Anzahl der Oberflächenatome pro Fläche
c_4	Konstante bei der Beschreibung der Oberflächendiffusion
d	Abstand zwischen Spitze und Probe oder Grabentiefe
D_0	Exponentieller Vorfaktor der Diffusionskonstante
D_s	Oberflächenselbstdiffusionskonstante
D_v	Volumendiffusionskoeffizient
E	Energie eines Elektrons
F	Freie Energie
e	Elementarladung
E_F	Fermi-Energie
F	Kraft
$f(E)$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion
$h = 2\pi\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
I	Elektrischer Strom
i	Imaginäre Einheit
$K(x)$	Krümmung einer Oberfläche
$k = 2\pi/\lambda$	Wellenzahl
k_b	Boltzmannkonstante
M	Atomgewicht
m	Masse
n	Teilchenzahl
p	Druck
R	Spitzenradius
r	Kugelradius
S	Entropie
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
$T(x, t)$	Transmissionskoeffizient
t	Zeit
U	Elektrische Spannung
V	Volumen
$V(x)$	Eindimensionales Potential
V_b	Bias Spannung
V_p	Pulsspannung
w	Abstand der Maxima eines Kratzers
$z(x, t)$	Zeitabhängiges eindimensionales Oberflächenprofil
ΔE	Aktivierungsenergie
γ	Spezifische freie Oberflächenenergie
κ	Abkling- oder Dämpfungskonstante
Δ	Laplaceoperator

λ	Wellenlänge
η	Viskosität
ϕ	Austrittsarbeit
$\phi(x)$	Zeitunabhängige Wellenfunktion eines Elektrons
Ω	Atomvolumen
μ	Chemisches Potential
σ	Oberflächenspannung
$\psi(x, t)$	Zeitabhängige Wellenfunktion eines Elektrons

Glossar

AES	Auger Electron Spectroscopy, Auger Elektronenspektroskopie
AFM	Atomic Force Microscope, Atomkraftmikroskop
CMA	Cylinder Mirror Analyser, Zylinder-Spiegel Analysator
'Constant Current Mode'	Meßmode des STM, es wird der Strom konstant gehalten
'Constant Height Mode'	Meßmode des STM, es wird mit konstanter Höhe gemessen
'Contact Mode'	Meßmode des SFM, Spitze ist im Kontakt mit der Probe
EDX	Energy Dispersive X-ray analysis, Energieabhängige Röntgenstrahlanalyse
FIB	Focused Ion Beam, Fokussierter Ionen Strahl
GBG	Grain Boundary Grooving, Korngrenzenvertiefung
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Hochorientierter pyrolytischer Graphit
HTSC	High Temperature Superconductor, Hochtemperatursupraleiter
LEED	Low Energy Electron Diffraction Beugung langsamer Elektronen
'Non Contact Mode'	Meßmode des SFM, die Spitze hat keinen Kontakt zur Probe
RFA	Retarding Field Analyser, Bremsfeldanalysator
SEM	Scanning Electron Microscope, Rasterelektronenmikroskop
SEV	Sekundär Elektronen Vervielfacher
SFM	Scanning Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
SPD	Sinusoidal Profile Decay, Zerfall eines sinusförmigen Profils
SPM	Scanning Probe Microscope, Rastersondenmikroskop
SSS	Single Surface Scratch, Zerfall eines einzelnen Oberflächenkratzers
STM	Scanning Tunneling Microscope, Rastertunnelmikroskop
UHV	Ultra High Vacuum, Ultrahochvakuum

1. Einleitung

Ein wichtiges Ziel in der Mikrotechnik ist die Miniaturisierung von Strukturen und Komponenten in der Mikrosystemtechnik. Hierzu gehört auch die Entwicklung neuer Methoden und Verfahren zur Herstellung solcher Strukturen. Neben den traditionellen lithographischen Verfahren [1,2] und z.B. dem Einsatz von fokussierten Ionenstrahlen [3–5] ist vor allem die Verwendung von Rastertunnelmikroskopen [6,7] (STM) und Rasterkraftmikroskopen [8–10] (SFM) zur Strukturierung [11–18] und Modifikation von Oberflächen und zur Materialdeposition [19–26] auf Oberflächen ein aktuelles Forschungsgebiet. Die herstellbaren Veränderungen reichen von atomarer Skala [27] bis in den Mikrometerbereich [18]. Die diesen Methoden zugrundeliegenden Prozesse der Strukturierung sind jedoch noch nicht ausreichend untersucht, obwohl deren Kenntnis für technologische Anwendungen und für die physikalische Beschreibung notwendig ist. Die Herstellung von künstlichen Profilen mit möglichst kleinen Abmessungen, sowohl mit dem STM als auch mit dem SFM, ist ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Es wurde überprüft, ob mit dem SFM und STM eine reproduzierbare Strukturierung und Modifizierung von Oberflächen insbesondere von Metallen möglich ist. In diesem Zusammenhang konnte erstmals gezeigt werden, daß eine reproduzierbare Materialdeposition von einer Spitze aus Aluminium auf eine Silizium Oberfläche im Ultrahochvakuum (UHV) gelingt und daß das SFM eine direkte Strukturierung von Metall-, Polymer- und Hochtemperatursupraleiteroberflächen erlaubt. Es ist zu überprüfen, ob und für welche Anwendungen sich diese neuen Verfahren als Konkurrenz oder als Ergänzung zu den etablierten Verfahren erweisen.

Durch die fortschreitende Miniaturisierung wird die Analyse der Mikrostrukturen im Hinblick auf ihre thermische und zeitliche Stabilität immer wichtiger, denn insbesondere Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften gewinnen bei zunehmender Miniaturisierung an Bedeutung. Zu diesen Eigenschaften zählen unter anderem die Oberflächendiffusion [17,28–31], die thermische Expansion [32–34], Phasenübergänge an Grenzflächen [34,35] und tribologische Eigenschaften [36,37]. Die grundlegende Fragestellung des Einflusses der Oberflächenselbstdiffusion, die bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperatur einen der dominierenden Prozesse bezüglich der thermischen und zeitlichen Stabilität von künstlichen Nano-/Mikrostrukturen darstellt, ist ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit.

Zur Bestimmung der Oberflächendiffusion aus der Analyse der Bewegung einzelner Atome wird traditionell die Methode der Feldionenmikroskopie [38–41] verwendet. Sie erlaubt jedoch nicht die Untersuchung beliebiger künstlicher Strukturen auf Oberflächen. Hierfür

eignen sich die etablierten Methoden der zeitabhängigen Analyse der Amplitudenabnahme von periodischen Profilen und der Verbreiterung einzelner Oberflächenkratzer besser. Aus der Untersuchung periodischer Strukturen mittels Laserbeugung [42–46] und optischer Interferenzmikroskopie [29,30,47,48] lassen sich die Selbstdiffusionskonstanten der Oberfläche gewinnen. Auch aus der Untersuchung periodischer Profile mittels Röntgenstreuung unter streifendem Einfall [49,50] läßt sich die Diffusionskonstante bestimmen; dies ist bisher allerdings nur für Halbleiteroberflächen gelungen [51]. Die genannten Untersuchungsmethoden haben den Nachteil, daß ihre lokale Auflösung nicht zum Studium einzelner Strukturen im Nanometerbereich ausreicht.

Der neue Ansatz in dieser Arbeit besteht in der Weiterentwicklung und Verbesserung dieser Verfahren zur Diffusionsbestimmung, die auf der Messung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit von Topographieänderungen basieren, so daß eine Genauigkeit erreicht wird, die die Bestimmung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten selbst bei Raumtemperatur ermöglicht. Diese Genauigkeitssteigerung ist durch eine Verkleinerung der zu untersuchenden Strukturen und eine deutliche Verbesserung der Analyseverfahren erreicht worden, denn der Einfluß der Oberflächendiffusion auf eine periodische Oberflächenstruktur skaliert, wie später ausgeführt wird, mit der vierten Potenz der reziproken Wellenlänge ($\propto 1/\lambda^4$) der Struktur. Eine Verkleinerung der Struktur um nur eine Größenordnung vergrößert den Meßeffect um vier Größenordnungen! Ließen sich nun geeignete miniaturisierte Strukturen an Metalloberflächen direkt mit dem STM oder auch mit dem SFM erzeugen, so könnte man die geforderte Genauigkeit bei Vorliegen entsprechender Analyseverfahren erreichen.

Zur Analyse werden Meßmethoden mit sehr hoher lokaler Auflösung benötigt. In dieser Arbeit wurden Rastersondenmikroskope, STM und SFM, eingesetzt. Zusätzlich mußten jedoch noch spezielle Auswerteverfahren zur quantitativen Analyse entwickelt werden.

Apparative Ergänzungen ermöglichten sogar 'in situ' Studien oberhalb der Raumtemperatur an Oberflächen mit dem STM im Ultrahochvakuum. Die Strukturen wurden an Luft und im Ultrahochvakuum verschiedenen Wärmebehandlungen unterzogen und anschließend analysiert, so daß eine temperaturabhängige Bestimmung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten erreicht wurde. Als Material zum Studium der Selbstdiffusion wurde Gold gewählt, denn aufgrund seiner geringen Härte ist eine leichte Strukturierung möglich und die Edelmetalleigenschaften erlauben eine Wärmebehandlung an Luft ohne Oxidation der Oberfläche. Außerdem spielt Gold als Masken- und Kontaktmaterial in der Mikrosystemtechnik eine große Rolle [1,2]. Die großen Schwankungen der Diffusionskonstanten in der Literatur lassen eine genaue Vorhersage über das zeitliche Verhalten von kleinsten Goldstrukturen nicht zu, deshalb ist es das Ziel möglichst genaue Selbstdiffusionskonstanten in einem großen Temperaturbereich zu bestimmen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Zu Beginn (Kapitel 2) werden die theoretischen Grundlagen der Meßmethoden beschrieben. Zum besseren Verständnis und zur Interpretation von SFM und STM Daten werden eigene Simulationsrechnungen zu möglichen Meßartefakten durch die eingesetzten Spitzen vorgestellt. Zusätzlich konnte für das SFM eine nahezu vollständige Beschreibung der resultierenden Kraft zwischen Spitze und Probe gegeben werden. Hieran schließt sich (Kapitel 3) die theoretische Beschreibung der zeitlichen Veränderung von nichtperiodischen und periodischen Oberflächenstrukturen und der zugrundeliegenden Transportprozesse an. Abschließend wird ein eigenes numerisches Simulationsverfahren zur Berechnung der zeitlichen Veränderung beliebiger Oberflächenprofile beschrieben; bei bekannten Diffusionskonstanten läßt sich so eine realistische Simulation des Verhaltens auch von realen Oberflächenstrukturen durchführen.

Die experimentellen Einrichtungen sind im Kapitel 4 erläutert. Der Schwerpunkt liegt hier auf der detaillierten Beschreibung einer in dieser Arbeit konstruierten Lichtheizung und Probenträgers für 'in situ' Messungen mit einem UHV-STM. Der thermisch bedingte Drift konnte so klein gehalten werden, daß bis zu einer Temperatur von 390°C atomare Auflösung mit dem STM möglich ist. Es ist eines der sehr wenigen UHV-STM, die eine temperaturabhängige Analyse von Oberflächen erlauben [52-55].

Die Herstellung von Oberflächenstrukturen durch Deposition von Material und durch die Erzeugung von 'Löchern' in eine Oberfläche mit dem STM ist in Kapitel 5 beschrieben. Außerdem wird in diesem Kapitel demonstriert, daß das SFM hervorragend geeignet ist Metall- und auch andere Oberflächen zu strukturieren. Neben der Herstellung periodischer und nichtperiodischer Strukturen ist es erstmalig gelungen definierte komplexe Strukturen (siehe auch Deckblatt) herzustellen und auch nachzubearbeiten.

Die beiden darauffolgenden Kapitel beschreiben die Meßprogramme, die aus der Analyse von Oberflächenkratzern (Kapitel 6) und periodischen Profilen (Kapitel 7) eine temperaturabhängige Bestimmung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten beginnend bei Raumtemperatur bis 1073K erlauben. Für Gold konnte so erstmals für einen derart großen Temperaturbereich die Selbstdiffusionskonstante der Oberfläche bestimmt werden. Im anschließenden Kapitel (Kapitel 8) werden die Ergebnisse dieser beiden Kapitel ausführlich im Vergleich mit den wenigen vorhandenen Daten aus der Literatur und im Hinblick auf die möglichen Fehlerquellen und der Temperaturabhängigkeit der Konstanten diskutiert. Aufgrund der hohen Qualität der Diffusionsdaten war eine Unterteilung des Temperaturbereichs in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Diffusionsmechanismen möglich. Beendet wird das Kapitel mit einem Ausblick auf die noch offenen und zu untersuchenden Fragestellungen.

Kapitel 9 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung ab.

2. Theoretische Grundlagen der Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy: STM), der Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy: SFM) und der Augerelektronenspektroskopie (Auger Electron Spectroscopy: AES) vorgestellt. AES ist eine Methode zur Bestimmung der elementspezifischen Zusammensetzung einer Oberfläche. Sie wird in dieser Arbeit zum Nachweis von Oberflächenverunreinigungen, die die Selbstdiffusion stark beeinflussen können, eingesetzt.

Es werden nur einfache Modelle behandelt, die jedoch ausreichend für eine Interpretation der Meßdaten sind. Ergänzend hierzu werden für die wichtigsten Größen Abschätzungen gegeben und auf weitergehende Literatur verwiesen. Für das SFM wurde eine geschlossene Darstellung, wie sie bisher nicht in der Literatur zu finden ist, für die Kräfte zwischen Probe und Spitze erarbeitet.

Ein gesondertes Unterkapitel gilt den Bedingungen für atomare Auflösung mit dem STM und SFM. Hier wird besonders auf den Unterschied zu atomarer Auflösung nicht periodischer Strukturen sowie auf Meßartefakte eingegangen.

2.1 Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops

2.1.1 Der Tunneleffekt

Das Meßprinzip des STM basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Er erlaubt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Überwindung endlich hoher und breiter Potentialwälle auch für Teilchen mit einer Energie kleiner als die Potentialschwelle! Dies steht im krassen Widerspruch zur klassischen Physik, hier ist die Überwindung einer Potentialbarriere nur für Teilchen möglich, deren Energie größer als die der Potentialbarriere ist.

Eine eindimensionale Darstellung dieses Sachverhalts zeigt Abbildung 2.1. Für eine einfache Berechnung geht man von der stationären Schrödingergleichung [56,57] und der Wellenfunktion eines Teilchens

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp(-iEt/\hbar)$$

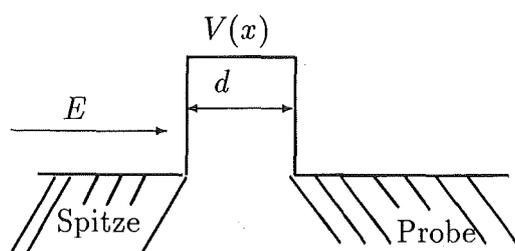


Abbildung 2.1:

Eindimensionale Potentialbarriere zwischen einer Spitze und einer Probe. d ist der Abstand zwischen beiden, E die Energie eines Elektrons und $V(x)$ beschreibt den Potentialverlauf.

aus und erhält dann:

$$E\phi(x) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \phi(x) \quad (2.1)$$

mit $h = 2\pi\hbar$ dem Plankschen Wirkungsquantum, i der imaginären Einheit und m der Masse des Elektrons. Für ein nur schwach mit x variierendes Potential $V(x)$ kann man

$$\phi(x) = \exp(iS(x)/\hbar)$$

annähern (WKB–Wentzel, Kramers, Brillouin–Näherung), $S(x)$ beschreibt jetzt in dieser Näherung die Ortsabhängigkeit der Wellenfunktion. Man erhält dann den Durchlaß- oder auch Transmissionskoeffizienten $T(E, x)$ durch das Potential:

$$T(E, x) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m(V(x') - E(x'))} dx' \right] \quad (2.2)$$

Diese Gleichung vereinfacht sich für ein konstantes Potential $V(x) = V$ zu [57]:

$$T(E) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V - E)} d \right] \quad (2.3)$$

Die Gleichung 2.2 bildet die allgemeine Grundlage für die Bestimmung eines Tunnelstroms bei unterschiedlichsten Potentialverläufen.

Zur Berechnung des Tunnelstroms werden die Herleitungen von Hamann und Hietschold [57] verwendet:

Der tatsächliche Tunnelstrom I ist die Differenz der Elektronen pro Sekunde, die von der Spitze zur Probe N_{SP} und umgekehrt N_{PS} tunneln:

$$I = e(N_{SP} - N_{PS})$$

I ist nur für den Fall einer anliegenden Spannung U , der sogenannten Bias–Spannung zwischen Probe und Spitze ungleich Null. Diese Situation ist für den eindimensionalen Fall und in der Näherung $T = 0$ in Abbildung 2.2 dargestellt. Verwendet man für die Berechnung von N_{SP} und N_{PS} wieder die WKB–Näherung so erhält man:

$$N_{SP} = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_m} T(E) dE \int_0^\infty f(E) dE \quad (2.4)$$

$$N_{PS} = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_m} T(E) dE \int_0^\infty f(E + eU) dE \quad (2.5)$$

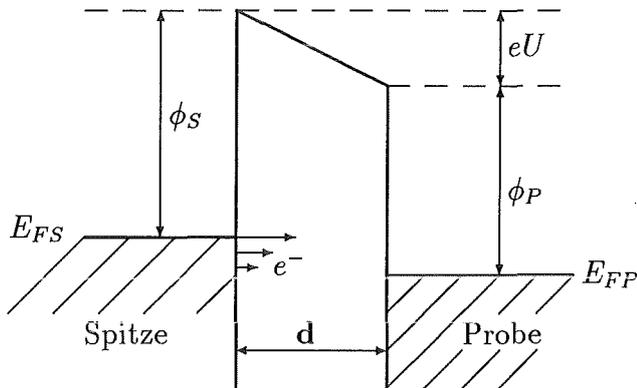


Abbildung 2.2:

Eindimensionales Potentialschema bei einer angelegten Bias-Spannung U zwischen der Spitze und der Probe. E_{FS} und E_{FP} sind die Fermi-Energien von Spitze und Probe und ϕ_S und ϕ_P sind die jeweiligen Austrittsarbeiten.

$T(E)$ ist in Gleichung 2.2 definiert, E_m ist die maximale Energie der Elektronen und $f(E)$ ist die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion [56,58]. Führt man nun ein mittleres Potential ein, das entspricht der mittleren Austrittsarbeit $\phi = \frac{\phi_S + \phi_P}{2}$ der Elektronen ($\approx 4eV$ für Metalle) und geht zum Grenzfall kleiner Energien $eU \ll \phi$ über, so berechnet sich der Tunnelstrom zu:

$$I = \frac{e^2}{\hbar} \frac{\kappa}{4\pi^2 d} U \exp(-2\kappa d) \quad (2.6)$$

mit $\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$. Das exponentielle Verhalten des Stroms entspricht dem des Transmissionskoeffizienten in Gleichung 2.2 im Falle eines konstanten Potentials. Die wesentlichen Abhängigkeiten von I lassen sich aus 2.6 entnehmen:

1. $I \propto U$, der Tunnelstrom zeigt für kleine Spannungen ein Ohmsches Verhalten.
2. $I \propto \exp(-2\kappa d)$, der Tunnelstrom ist exponentiell vom Abstand d abhängig. Hierin liegt der Grund für die sehr hohe vertikale Auflösung des STM. Eine Abschätzung verdeutlicht dies:
Setzt man für $\kappa \approx 10/nm$, so bringt eine Änderung des Abstands um $0.1nm$ eine Variation des Stromes um ca. einen Faktor 8. Kann man nun den Tunnelstrom auf 2% genau regeln, dann bleibt der Abstand in einem Bereich von $0.001nm$ konstant!

Bei den bisherigen Ableitungen wurden die atomistischen Eigenschaften von Spitze und Probe nicht berücksichtigt. So gingen die Zustandsdichten an der Fermikante in den Gleichungen 2.4 in keiner Weise ein. Eine Herleitung basierend auf Störungsrechnung erster Ordnung [56] liefert folgende Gleichung [24,59,60]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] M_{\mu\nu}^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.7)$$

mit $M_{\mu\nu}$ dem Matrixelement für das Tunneln vom Zustand μ der Spitze in den Zustand ν der Probe und umgekehrt, E_μ und E_ν sind die zugehörigen Energien der Zustände.

Die Summation läuft über alle Zustände μ und ν . In dieser Gleichung sind die lokalen Zustandsdichten der Probe und der Spitze berücksichtigt. Sie zeigt, daß der Tunnelstrom entscheidend von den Zustandsdichten abhängt. Diese Gleichung kann nun für Spezialfälle, wie z.B. ein einzelnes Atom im Grundzustand über einer durch Ebene Wellen approximierten Oberfläche berechnet werden. Sie macht deutlich, daß bei STM Messungen besonders auf atomarer Skala nicht die 'Topographie' sondern das **Profil konstanter lokaler Elektronenzustandsdichte bei der Fermienergie** gemessen wird! Eine Stromerhöhung muß also nicht zwangsläufig durch eine topographische Erhöhung, sondern kann durch eine lokale Änderung der Zustandsdichte durch ein Adsorbatatom verursacht sein. Eine Trennung von Topographie und elektronischen Eigenschaften ist nicht ohne weiteres möglich!

Da bei realen STM-Messungen selten so definierte Bedingungen herrschen, daß Gleichung 2.6 ohne Einschränkungen gilt, sollen in den folgenden Unterkapiteln noch ergänzende Effekte behandelt werden.

2.1.2 Fowler-Nordheim Tunneln

Die bisherigen Gleichungen galten immer im Grenzfall kleiner Spannungen, das Fowler-Nordheim Tunneln (Feldemission) liegt im Grenzfall großer Spannungen $U > 100 - 500mV$ vor. Abbildung 2.3 zeigt wieder ein eindimensionales Schema für $T = 0$. Der Tunnelstrom im Fowler-Nordheim Modus berechnet sich bei Vernachlässigung der lokalen Zustandsdichte zu [57]:

$$I = \frac{e^3}{16\hbar\pi^2} \frac{U^2}{d^2\phi} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar eU}\right] \quad (2.8)$$

Die Konstanten haben die übliche Bedeutung. Durch das anliegende elektrische Feld

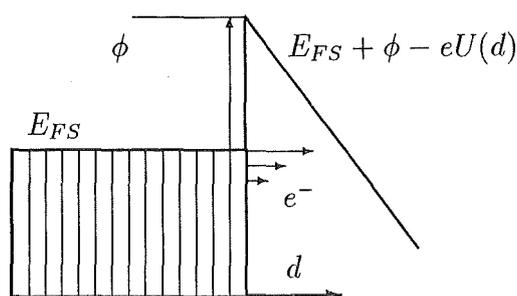


Abbildung 2.3:

Fowler-Nordheim Tunneln von Elektronen (e^-) aus der Spitze aufgrund des angelegten elektrischen Feldes. Die Größen haben wieder ihre übliche Bedeutung.

wird die effektive Tunnelbarriere kleiner und die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt damit zu. Hervorzuheben ist wieder die typische Abhängigkeit von I :

$$I \propto \frac{U^2}{d^2} \exp\left(-k\frac{d}{U}\right)$$

Man erhält hier kein Ohmsches Verhalten, außerdem ist der Strom in diesem Tunnelmodus nur von Eigenschaften der Spitze und dem anliegenden elektrischen Feld abhängig.

Das ist der Grund weshalb man in diesem Modus **keine** atomare Auflösung erreichen kann.

2.1.3 Tunneln über Zwischenzustände

Bei STM Experimenten insbesondere an Luft ist sowohl die Spitze als auch die Probe mit Adsorbaten belegt. Zusätzlich kann sich an der Spitze noch eine Oxydschicht [61] befinden. In einem solchen Fall ist es möglich, daß die Elektronen nicht direkt aus der Spitze in die Probe, sondern über Zwischenzustände des Oxyds oder der Adsorbatschicht tunneln. Rechnungen und Experimente [62,63] haben ergeben, daß sich die Barrierenhöhe oder Austrittsarbeit ϕ durch das Tunneln über Zwischenzustände reduziert. Tunnelt man über n Zwischenzustände so reduziert das die Austrittsarbeit auf

$$\frac{\phi}{(n+1)^2}$$

Ein solcher Effekt erklärt die oft im Experiment bestimmten sehr niedrigen Austrittsarbeiten [61]. Zusätzlich bringt er noch Kapazitäten mit sich, die zur sogenannten Coulombblockade für kleine Kapazitäten [64] führen. Hierdurch modifiziert sich die Strom-Spannungscharakteristik und man findet für kleine Spannungen kein Ohmsches Verhalten mehr, sondern [64] eine quadratische Abhängigkeit:

$$I \propto U^2.$$

Experimentell hat man so die Möglichkeit über die Bestimmung der Austrittsarbeit aus der Abstandsabhängigkeit des Stroms $I(d)$ die Tunnelbedingungen zu überprüfen; insbesondere im Hinblick auf vorhandene Adsorbat- oder Oxydschichten.

Dieses zusätzlich zum direkten Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln mögliche Tunneln über Zwischenzustände macht deutlich, wie schwierig eine genaue theoretische Beschreibung der experimentell gewonnenen Daten ist. Insbesondere bei Experimenten unter Umgebungsbedingungen, wo sowohl Adsorbatschichten und Oberflächenzustände der Probe und der Spitze nicht definiert sind, lassen sich keine genauen Aussagen über den Tunnelprozeß und den tatsächlichen Abstand von Spitze und Probe machen! Eine quantitative Interpretation von Meßdaten hinsichtlich des Abstands und des Einflusses der Spitze auf die Probe ist nur unter Vorbehalten möglich.

2.1.4 Prinzipieller Aufbau des Rastertunnelmikroskops und seine Betriebsmodi

Eines der größten Probleme bei der Konstruktion des STM liegt in der genauen Steuerung des Abstands d zwischen Spitze und Probe. Denn zum einen muß der Abstand bis in den Millimeterbereich ausdehnbar sein, damit sowohl Probe als auch Spitze gewechselt werden können. Andererseits benötigt man wie im letzten Kapitel besprochen eine

vertikale Auflösung im Bereich von $0.01nm$ (zum Vergleich: Bohr'scher Atomradius: $0.05nm$). Der laterale Meßbereich soll von wenigen nm bis hin zu mehreren μm reichen. Diese Bedingungen sind nur durch eine Trennung der Positionierung in eine Grob- und Feinannäherung zu erfüllen.

Die Grobannäherung kann auf sehr vielfältige Weise gelöst werden, z.B. über Differentialfedersysteme [57], über Mikrometerschrauben mit Reduktionshebel [60] oder wie bei den hier verwendeten Geräten über Steppermotoren [65] und über einen Gleichstrommotor mit Getriebeumsetzung [66].

Die Steuerung der Feinpositionierung über piezoelektrische Stellelemente vorzunehmen und dabei auch die geforderte Genauigkeit zu erreichen, was anhand von atomar aufgelösten Oberflächen demonstriert wurde, war die herausragende Leistung von Binnig und Rohrer [6], die hierfür 1987 den Nobelpreis für Physik erhielten. Im Originalgerät von Binnig und Rohrer wurde die Feinpositionierung durch sogenannte Tripoden erreicht, das sind drei aufeinander senkrecht stehende Piezostäbe [6,7,67]. Heutige Geräte sind meist mit Piezos in Röhrenform ausgestattet, da deren mechanische Stabilität aufgrund der höheren Resonanzfrequenz erheblich besser ist. Sie erlauben zudem größere laterale Meßbereiche, bis zu $125 \mu m$, mit dem Nachteil großer Nichtlinearitäten im elektrischen Spannungs-Dehnungsverhalten. Allen Piezos ist jedoch gemein, daß sie auf Spannungsänderungen nicht sofort reagieren, sondern mit einer zeitlichen Verzögerung in die Endposition relaxieren ('Piezo Creep').

Nach diesen Erläuterungen nun zum prinzipiellen Aufbau eines STM, so wie in Abbildung 2.4 im oberen Teil dargestellt.

Die x - y -Bewegung, also die Bewegung parallel zur Oberfläche wird durch das Piezoröhrchen realisiert. Dazu sind vier symmetrisch an der Außenseite aufgebrachte Metallelektroden zum Anlegen einer Spannung vorhanden. Die z -Bewegung erlauben zwei innen an den jeweiligen Enden angebrachte Metallringelektroden. Zur Steuerung dient ein Controller mit einem eigenem digitalen Signalprozessor. Er übernimmt die Steuerung des Piezos, des hier nicht gezeigten Steppermotors für die Grobannäherung und die Messung des Tunnelstroms $I \approx 0.05 - 100nA$, sowie die gesamte Digitalisierung der Signale. Eine Rückkopplung zwischen z -Auslenkung und Tunnelstrom sorgt für einen stabilen Tunnelkontakt. Der mit dem Controller verbundene Computer steuert die Meßparameter und ist für die Darstellung, Bildbearbeitung und Auswertung zuständig.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät, dem 'Multimode Nanoscope III' von der Fa. Digital Instruments, Co. [65], erhält man durch die Digitalisierung der Daten eine Auflösungsbegrenzung aller Meßsignale, da aber jeweils die eingestellten Bereiche mit 16Bit digitalisiert werden, ist die Genauigkeit, wie in den späteren Kapitel gezeigt wird, ausreichend. Eine wirkliche Einschränkung gibt es jedoch durch die maximale Meßpunkteanzahl pro Bild. Bei dem 'Multimode Nanoscope III' ist die maximale Anzahl der Datenpunkte 512×512 . Daraus folgt bei Berücksichtigung des Abtasttheorems, daß eine atomare Darstellung von Graphit (Gitterabstand $0.246nm$) nur bis zu einem maximalen Meßbereich von ca. $60nm$ durchgeführt werden kann.

Die Annäherung der Spitze an die Probe wird nach der optisch kontrollierten Groban-

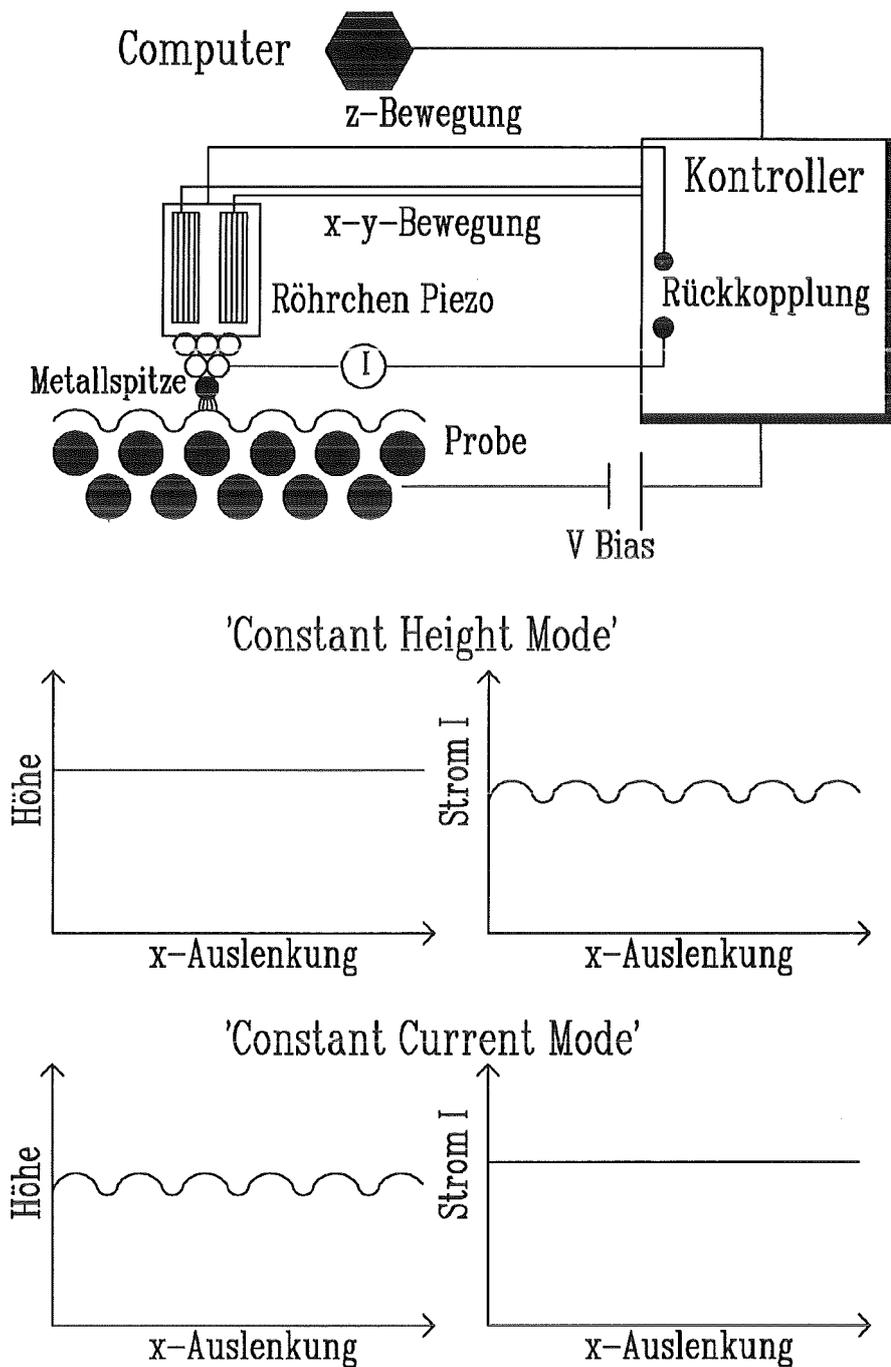


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des STM mit den zwei Betriebsmodi.

näherung vom Computer automatisch durchgeführt:

Die Probe wird in Schritten von 200–800nm, je nach verwendeten Piezos, an die Spitze herangeführt. Nach jedem Schritt wird die Spitze durch den Piezo an die Probe angenähert und dabei der Strom I gemessen. Ist der vorgegebene Stromwert nicht meßbar, so wird die Spitze wieder zurückgezogen und die Probe erneut einen Schritt weiter angenähert. Diese Schritte werden solange wiederholt bis der Tunnelstrom meßbar ist und

somit ein stabiler Tunnelkontakt vorliegt. Man hat nun die Wahl zwischen zwei Betriebsmodi des STM (siehe Abb. 2.4 unten):

'Constant Height Mode' In diesem Betriebsmodus rastert man die Oberfläche in einer konstanten Höhe ab und nimmt als Meßsignal die Variation des Tunnelstroms auf. Zur Realisierung des Modus werden die Verstärkungsfaktoren (proportional und differentiell) des Rückkoppelkreises auf sehr kleine Werte gesetzt, er wird praktisch deaktiviert.

Dieser Modus eignet sich nur für relativ kleine Meßbereiche bis ca. $100\text{--}300\text{nm}$ und sehr flache Probengebiete. Es lassen sich aber gerade kleine Meßbereiche mit hohen Rastergeschwindigkeiten zur Unterdrückung von äußeren Störungen vermessen.

'Constant Current Mode' Bei diesem Betriebsmodus wird die Oberfläche mit einem konstanten Tunnelstrom abgerastert. Hierzu muß die Verstärkung des Rückkopplungskreises groß genug sein, damit die Spitze den Höhendifferenzen folgen kann. Geeignet ist dieser Modus für die Analyse aller Meßbereiche, das registrierte Meßsignal ist in diesem Fall die Spannung für die z -Auslenkung, aus der sich bei geeigneter Kalibration Höhenunterschiede errechnen lassen. An dieser Stelle muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Höhenvariation nicht identisch mit der Topographie der Oberfläche sein muß, sondern man mißt ein Profil konstanter lokaler Elektronenzustandsdichte an der Fermikante.

In den bisherigen Ausführungen wurde noch nichts über die bei STM-Messungen verwendeten Spitzen gesagt. Die theoretischen Beschreibungen zeigen, daß für atomare Auflösung auch atomar scharfe Spitzen, d.h. Spitzen an deren Ende nur ein Atom den Tunnelstrom verursacht, notwendig sind. Hier liegt auch das Problem bei STM-Messungen, denn man kennt normalerweise nie die genaue Form der verwendeten Tunnelspitze. Dieses Wissen ist aber erforderlich zur Interpretation und Simulation von Meßdaten, wie es in Arbeiten von [59,67,68] gezeigt wurde. Aus diesem Grunde existieren zahlreiche Arbeiten mit einer Vielzahl von verschiedenen Spitzenpräparationsmethoden und Nachbehandlungsverfahren [69–77] für die verschiedensten Materialien. An dieser Stelle wird nicht näher auf diese Arbeiten eingegangen, eine Übersicht findet man bei B. Kling [61,78].

In dieser Arbeit wurden Spitzen aus Wolfram, Pt/Ir und wie in Kapitel 5.1 beschrieben auch aus reinst Aluminium und Gold verwendet. Bis auf die Wolframspitzen wurden alle Spitzen durch mechanisches Reißen unter gleichzeitigem Schneiden mit einem Titanseitschneider hergestellt. Die Herstellung von Wolframspitzen geschah durch elektrochemisches Ätzen mit einem Lamellenverfahren.

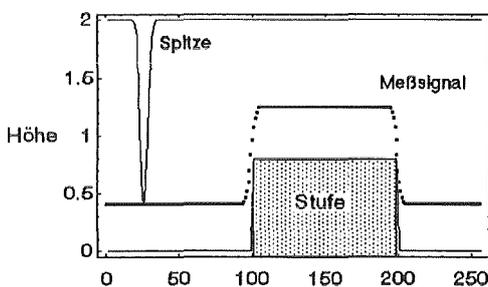
Auf die Bedingungen, die solche Spitzen für atomare Auflösung erfüllen müssen wird in Unterkapitel 2.3 eingegangen. An dieser Stelle werden die von den Spitzen verursachten Artefakte in den Messungen näher erläutert. Die hier beschriebenen Artefakte können auch bei Messungen von dem im nächsten Kapitel beschriebenen SFM auftreten.

2. Theoretische Grundlagen der Meßmethoden

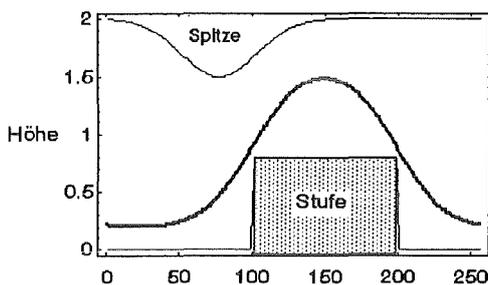
Generell gilt [59], daß das Meßsignal I eine Faltung zwischen dem idealen Meßsignal I_0 und der Auflösungsfunktion des Instrumentes $F(y)$ ist:

$$I(x) = \int F(y)I_0(x-y)dy \quad (2.9)$$

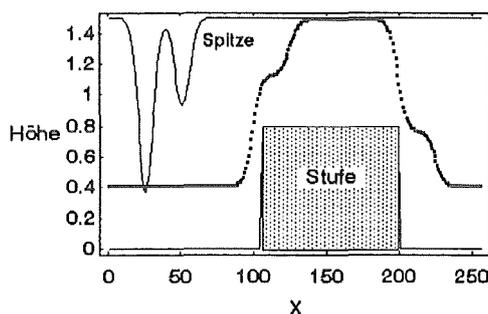
Bei Rastersondengeräten kann man die Spitzenform als dominierenden Anteil der Auflösungsfunktion ansehen [79,80]. Vetrone und Chung [81] und Atamny und Baiker [82] nutzen diese Beziehung zur Bestimmung der Spitzenform durch eine Messung an einer bereits bekannten Struktur aus. Das Verfahren wird durch die in Abbildung 2.5 gezeigten Simulationsrechnungen nach Gleichung 2.9 deutlich.



Abtasten der Stufe mit einer scharfen gaufförmigen Spitze.



Abtasten der Stufe mit einer sehr breiten Spitze führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Meßsignals.



Eine Doppelspitze mit einer kleinen Differenz in der Höhe der Spitzen liefert auch eine Doppelstufe mit unterschiedlichen Stufenhöhen.

Diese Rechnungen basieren auf Gleichung 2.9.

Abbildung 2.5: Simulation des berechneten Meßsignals des STM beim Abtasten einer Stufe unter Verwendung unterschiedlicher Spitzen für beliebige x-Einheiten.

In einer anschaulichen Weise ist das berechnete Meßsignal zusammen mit der Spitze und der abzubildenden Stufe dargestellt. In Abb. 2.5.a handelt es sich um eine relativ scharfe

Spitze. Das Meßergebnis ist als dicke gepunktete Linie über der Oberfläche eingezeichnet, es entspricht in etwa der tatsächlichen Struktur. Vergrößert man nun den Spitzenradius (Teil b), so ist aus der scharfen Kante ein langsamer stetiger Anstieg geworden, der deutlich die Spitzenform widerspiegelt. Mißt man nun mit einer Doppelspitze diese Stufe aus (Teil c), so erhält man aus der einfachen Stufe eine Doppelstufe, wobei sich in der Messung der Höhenunterschied der Spitzen widerspiegelt. Diese Rechnungen machen deutlich, daß der Einfluß der Spitze auf Messungen mit Rastersondenmikroskopen im wesentlichen von deren geometrischen Form geprägt ist.

2.2 Meßprinzip des Rasterkraftmikroskops

Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert, basiert das Meßprinzip des STM auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, es lassen sich also nur elektrisch leitende Materialien untersuchen. Die Messung auch nichtleitender Proben kann mit dem von Binnig et al. 1986 [83] vorgestellten Atom-Kraft-Mikroskop (Atomic Force Microscopy: AFM) durchgeführt werden. Der Name AFM ist historisch durch die Bezeichnung von Binnig et al. geprägt worden, wie aber gezeigt wird, sind einige auftretende Kräfte nicht atomar lokalisiert. Es bietet sich deshalb die allgemeinere Formulierung Rasterkraftmikroskopie (SFM) [8,84] an.

Das Grundprinzip des SFM ist das Rastern einer möglichst scharfen Spitze, die an einem Federhebel, dem 'Cantilever' befestigt ist, über eine Oberfläche. Das Meßsignal ist hier die Auslenkung des Cantilevers. In dem von Binnig et al. vorgestelltem SFM wurde diese Auslenkung über die Stromvariation einer über dem Cantilever angebrachten Tunnelspitze gemessen. Hierdurch war es möglich, Auslenkungen des Cantilevers in der Größenordnung von $10^{-3}nm$ zu messen.

Die Federkonstanten k der verwendeten Cantilever dürfen bei solchen Messungen nicht zu groß sein, um eine Beschädigung der Probe zu verhindern. Sarid [8] gibt für den maximalen Wert der Federkonstanten folgende Abschätzung an: Geht man von einer typischen Schwingungsfrequenz eines Atoms von $\omega \approx 10^{13}s^{-1}$ und einer Masse von $m = 10^{-25}kg$ aus, so errechnet sich eine hierzu äquivalente Federkonstante zu $k = \omega^2 m \approx 10N/m$. Die Federkonstante des Cantilevers muß also deutlich kleiner sein, um eine Beschädigung der Probe zu vermeiden. Werden höhere Federkonstanten eingesetzt, so ist eine wie in Kapitel 5.2 beschriebene Oberflächenmodifikation möglich.

Die Bestimmung der Auslenkung eines Cantilevers mittels einer Tunnelspitze bringt sehr viele Nachteile mit sich [60], z.B. die aufwendige Justierung der Tunnelspitze und die relativ große Krafteinwirkung auf die Spitze. Deshalb haben sich zur Auslenkungsbestimmung optische und kapazitive Meßmethoden durchgesetzt. Einen Überblick über die verschiedenen Meßprinzipien findet man in [8,84,85] und eine Gegenüberstellung ihrer jeweiligen Vor- und Nachteile in [60]. Bei bester Auflösung lassen sich Kräfte im Bereich von $3 \times 10^{-13}N$ und Kraftgradienten in der Größe von $10^{-5}N/m$ [8] messen. Bei solchen Messungen tragen im Gegensatz zu STM-Messungen alle Elektronen des Festkörpers und nicht nur die an der Fermikante bei.

Im folgenden werden die Kräfte zwischen der Spitze und der Probe und deren Abstandsverhalten diskutiert, sowie die Betriebsmodi des SFM erklärt. Den Abschluß bildet dann die Beschreibung des prinzipiellen Aufbaus eines nach dem 'Deflection'-Prinzip arbeitenden SFM.

2.2.1 Kräfte bei der Rasterkraftmikroskopie

Nur eine Berücksichtigung einer Zweiteilchen Wechselwirkung ist bei der Bestimmung der Kräfte zwischen Spitze und Probe nicht ausreichend, eine erheblich kompliziertere Vierteilchen-Wechselwirkung muß verwendet werden. Hinzu kommt bei Messungen an Luft oder in der Flüssigkeit die Einbeziehung der Umgebung, also von Kräften, die von Adsorbatschichten auf Spitze und Probe herrühren. Da die Spitze über die Oberfläche gerastert wird, muß auch die Dynamik der Prozesse mit einfließen [85]. Eine derartig komplexe Situation läßt sich natürlich nicht mit einer einfachen Theorie beschreiben. Aus diesem Grunde werden nur die wichtigsten Kräfte für Modellsysteme, meist einer Kugel über einer Ebene, an dieser Stelle erläutert. Zum Abschluß werden die Kräfte in einer Gleichung zusammengefaßt und in Abhängigkeit von Abstand und Kugelradius graphisch dargestellt. Eine solche Zusammenfassung der Kräfte wurde in dieser Form erstmalig in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Eine ausführliche theoretische Beschreibung findet man in [8] und Beispiele für molekulardynamische Simulationen in [24,86].

1. van der Waals Kräfte

Diese Kräfte beschreiben die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen. Es gibt hierzu drei Beiträge:

- (a) Polarisierung,
das ist die Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen.
- (b) Induzierte Dipolwechselwirkung.
- (c) Spontane Polarisierung durch fluktuierende Elektronendichten.

Die typische Reichweite dieser Kräfte beträgt etwa 10nm . Sarid [8] verwendet diese van der Waals Wechselwirkung auch zur Beschreibung der Kräfte zwischen Atomen der Spitze und der Probe. Es besteht folgendes Potential zwischen einer als Kugel mit Radius R angenommenen Spitze im Abstand d über einer Ebene:

$$V_W(d) = -\frac{A R}{6 d}$$

A ist die Hamakerkonstante, die die Wechselwirkung zwischen makroskopischen Körpern beschreibt und hier als konstant angenommen wird. Die anziehende Kraft berechnet sich zu:

$$F_W(d) = -\frac{\partial V}{\partial d} = -\frac{A R}{6 d^2} \quad (2.10)$$

Für einen Spitzenradius $R = 10\text{nm}$ (siehe Kapitel 5.2) und einen Abstand $d = 1\text{nm}$ errechnet sich eine Kraft von

$$F_W = -1.7 \times 10^{-10} \text{N}.$$

2. Kapillarkräfte

Bei Messungen an Luft sind immer Adsorbatschichten vorhanden, zusätzlich bildet der Spitze-Proben Kontakt einen Kondensationskeim. Es kann sich dadurch ein Meniskus ausbilden, der eine zusätzliche attraktive Kraft auf die Spitze ausübt. Eine einfache Beschreibung für diese Kraft ist [85]:

$$F_K(d) = -\frac{4\pi R\sigma}{\frac{1+d}{R(1-\cos\phi)}} \quad (2.11)$$

R , d haben bei $T = 20^\circ C$ die übliche Bedeutung, σ ist die Oberflächenspannung (für $H_2O = 0.074 N/m$) und ϕ der Winkel des Meniskus. Eine einfache Abschätzung der Maximalkraft liefert

$$F_K(max) = -4\pi R\sigma,$$

damit errechnet sich die Kraft auf eine Spitze mit einem Radius $R = 10nm$ zu

$$F_K = -9.3 \times 10^{-9} N.$$

Das ist verglichen mit den anderen Kräften ein sehr hoher Wert und macht den sehr starken Einfluß dieser Kapillarkräfte auf Messungen an Luft deutlich.

3. Adhäsionskräfte

Die in dieser Arbeit gemachten Messungen wurden fast ausschließlich mit Si oder Si_3N_4 Spitzen an Metalloberflächen durchgeführt. Aus diesem Grund läßt sich die Adhäsion wieder auf van der Waals Kräfte zurückführen [36,37], die bereits besprochen wurden.

4. Repulsive Kräfte

Dies sind sehr kurzreichweitige Kräfte $\approx 0.1nm$ aufgrund elektrostatischer Abstoßung durch die Überlappung von Elektronenorbitalen und die Abstoßung bei gleichen Quantenzahlen von Elektronen (Pauli'sches Ausschließungsprinzip) [60,85].

Ein einfaches klassisches Modell zur Abschätzung der repulsiven Kraft durch die elastische Deformation beim Eindringen einer Kugel ist das Hertz'sche Modell [8, 37,60], es liefert für die Kraft:

$$F_H = \sqrt{K^2 R |d^3|} \quad (2.12)$$

d ist bei diesem Modell die Eindrücktiefe und ist hier als negativ angenommen, da der Abstand bei getrennter Spitze und Probe positiv ist; K ist der effektive Elastizitätsmodul, der bei dem System Gold-Probe und Silizium-Spitze durch den Elastizitätsmodul von Gold ($E = 78.5 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$) bestimmt ist. Eine Abschätzung der Kraft dieses Systems liefert für $d = -2nm$ und $R = 10nm$:

$$F_H = 2.1 \times 10^{-10} N.$$

Die Berechnung der repulsiven Kraft zwischen der Kugel und der Ebene auf atomistischer Basis wird mit dem abstoßenden Anteil im Lennard-Jones Potential [56,58]

durchgeführt, man erhält [8]:

$$F_C = 2.68 \times 10^{-16} \frac{R}{d^8} Nnm^7 \quad (2.13)$$

Eine Abschätzung dieser Kraft für $d = 1nm$ und $R = 10nm$ ergibt

$$F_C = 2.68 \times 10^{-15} N!$$

Dieser Wert macht deutlich, daß repulsive Kräfte erst bei sehr kleinen Abständen $< 0.1nm$ eine Rolle spielen!

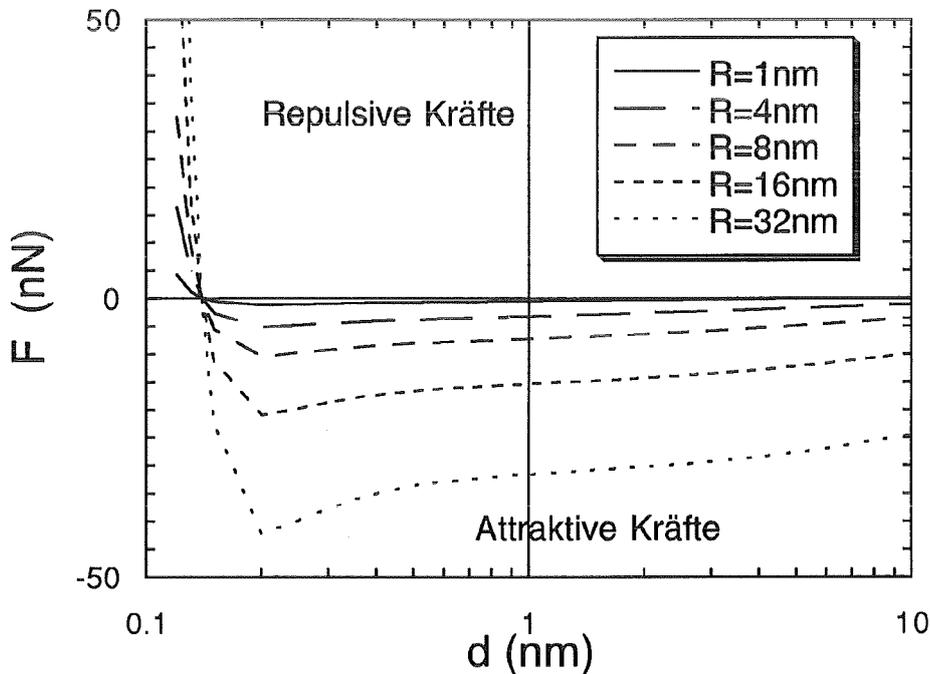


Abbildung 2.6: Die Kraft $F(d)$ auf eine als Kugel approximierte Spitze für verschiedene Spitzenradien R .

Für eine bessere Übersicht über den aus diesen Kräften resultierenden Kraftverlauf werden die Gleichungen 2.10, 2.11, 2.13 vereinfacht und Gleichung 2.12 wegen Singularitäten bei $d = 0$ vernachlässigt. Die Gesamtkraft F berechnet sich zu:

$$F = F_C + F_K + F_W = 2.68 \times 10^{-16} \frac{R}{d^8} Nnm^7 - \frac{4\pi R\gamma}{1+d} - \frac{AR}{6d} \quad (2.14)$$

Schaubild 2.6 zeigt diesen Kraftverlauf in Abhängigkeit vom Abstand für verschiedene Spitzenradien. Hier wird der Einfluß des Spitzenradius auf die Auflösung deutlich, wenn man berücksichtigt, daß z.B. Kapillarkräfte keine lokale Information beinhalten.

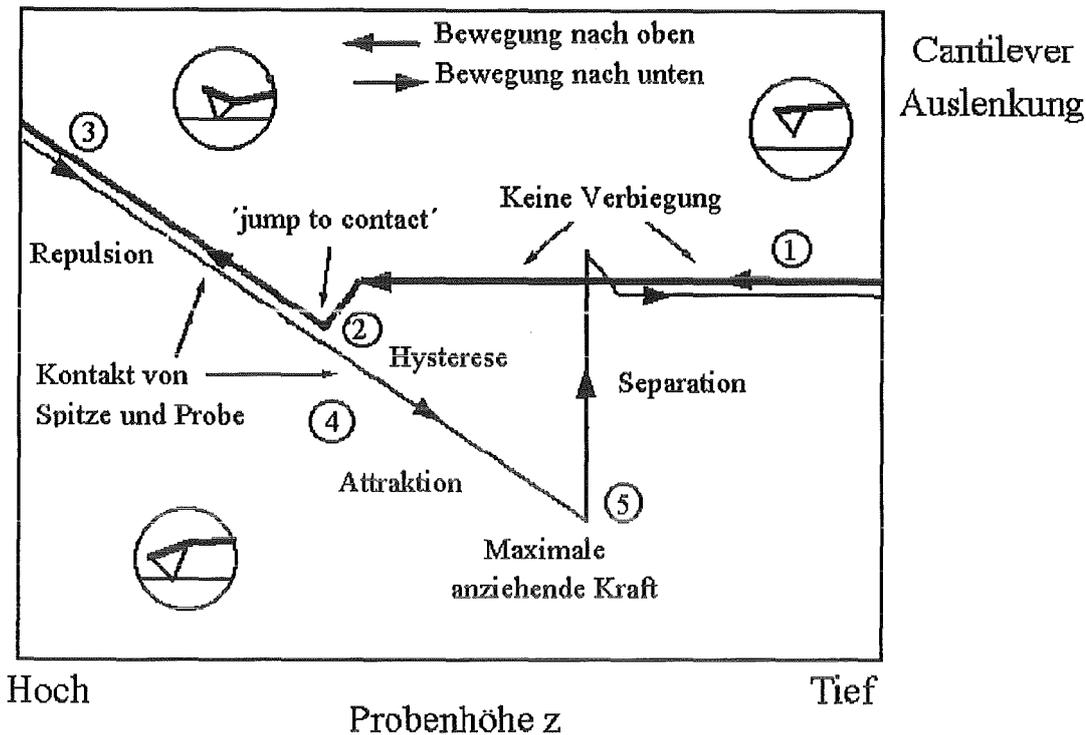


Abbildung 2.7: Prinzipielle Darstellung der Abhängigkeit der Kraft auf einen Cantilever von der Probenhöhe. Der Cantilever ist hier fixiert, nur die Probenhöhe wird variiert.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Kräfte sind trotz der zugrundeliegenden einfachen Modelle ausreichend zur Erklärung der experimentell aufgenommenen Kurven der Kraft in Abhängigkeit von der Probenhöhe: $F(z)$ -Kurven. Hier ist darauf zu achten, daß die beschriebenen Kräfte sich auf den Spitzen-Proben Abstand beziehen. Dieser Abstand ist jedoch experimentell nicht direkt zugänglich, sondern nur die Probenhöhe z . Alle folgenden Anmerkungen beziehen sich deshalb auf diese Probenhöhe. In der Graphik 2.7 ist eine charakteristische $F(z)$ -Kurve gezeichnet, wie sie sich von Gleichung 2.14 ableiten läßt.

Sie kann folgendermaßen erklärt werden:

Bringt man die Probe an den Cantilever heran (1), dann gibt es einen kritischen Abstand zwischen Spitze und Probe [8], bei dem die Spitze augenblicklich auf die Probe gezogen wird (2: 'jump to contact'). Dadurch erreicht das System eine Verminderung der Gesamtenergie, trotz der für die Cantilever Verbiegung notwendigen Energie. Verantwortlich hierfür sind die langreichweitigen attraktiven Kräfte.

Bewegt sich die Probe weiter (3), so steigt die Kraft wie erwartet proportional zur Federkonstanten k an. Kehrt man diese Bewegung nun um (4), so bleibt die Spitze auch noch auf der Probe, nachdem man die Höhe des ersten Kontakts (2) erreicht hat. Dieser Kontakt bleibt solange bestehen, bis die rücktreibende Kraft des Cantilevers größer (5) als die Summe der attraktiven Kräfte ist. Die Form und Größe der so entstandenen

2. Theoretische Grundlagen der Meßmethoden

Hysterese ist maßgeblich von der Federkonstanten und der Kappillarkraft abhängig. Mit Hilfe einer solchen Kraftkurve läßt sich im Experiment die Meßkraft der nachfolgenden Messung einstellen. Als Parameter dient hierzu der 'Setpoint', er ist eine der Cantilverauslenkung und damit auch der Kraft proportionalen Ausgangsspannung der Photodiode. Durch entsprechende Vorgabe des 'Setpoints' läßt sich eine Messung im repulsiven oder im attraktiven Bereich der Kräfte durchführen.

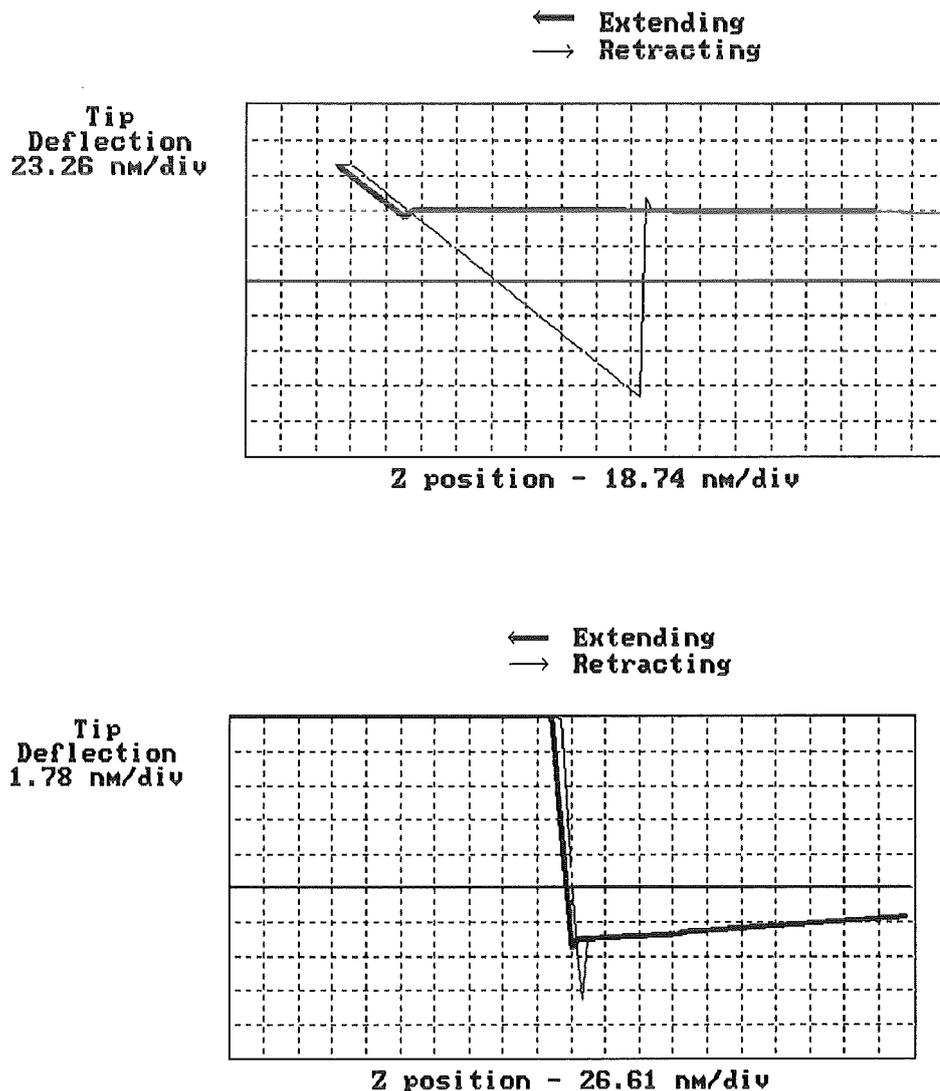


Abbildung 2.8: Experimentelle Kurven der Abhängigkeit der Cantilever Auslenkung von der Höhe einer Goldprobe für zwei unterschiedliche Federkonstanten. Bild oben $k = 0.06 \text{ N/m}$ und Bild unten $k \approx 40 \text{ N/m}$. Die Abszisse 'Z position' entspricht der Probenhöhe und die Ordinate 'Tip deflection' der Cantilever-Auslenkung, die sich bei bekannter Federkonstanten in eine Kraft umrechnen läßt.

Einen Vergleich dieser Schemazeichnung mit Meßwerten [65] ermöglicht Abbildung 2.8. In der Abbildung sind zwei experimentelle $F(z)$ Kurven für Cantilever mit unterschiedlichen Federkonstanten $k = 0.06\text{N/m}$ und $k \approx 40\text{N/m}$ dargestellt. Als Ordinate ist jedoch nicht die Kraft, sondern die Auslenkung des Cantilever aufgetragen. Der deutliche Unterschied in der Hysterese beider Kurven ist hier nur auf die Differenz der Federkonstanten, bei sonst gleichen experimentellen Bedingungen zurückzuführen.

2.2.2 Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops

Man unterscheidet beim SFM zwei prinzipiell unterschiedliche Meßmethoden:

'Contact Mode' Bei dieser Betriebsweise befindet sich die Spitze im Kontakt ($d = 0nm$) mit der Probe. Dieser Modus erlaubt aufgrund der vorliegenden Wechselwirkung atomare Auflösung, wobei langreichweitige nicht lokalisierte Kräfte, wie die Kapillarkräfte dies aufgrund ihrer Größe unterbinden können. Es kann entweder eine Messung mit konstanter Kraft oder konstanter Höhe durchgeführt werden. Im ersten Fall erhält man als Signal die Höhenvariation des Piezos und im zweiten Fall die Auslenkung ('Deflection') des Cantilevers. Eine relative Reibungsmessung erhält man durch Messung der Torsion des Cantilevers. Beim 'Contact Mode' verwendet man üblicherweise Cantilever mit einer möglichst kleinen Federkonstanten, um eine Beschädigung der Probe zu verhindern. Es gibt jedoch eine untere Grenze für die Federkonstante aufgrund der thermischen Anregung. Eine einfache Abschätzung für Raumtemperatur [85] liefert Amplituden von $0.64nm$ für einen Cantilever mit $k = 0.01N$. Eine solche Amplitude stört als Rauschen das Meßsignal. Diese thermische Anregung kann besonders bei Temperaturschwankungen zu großem Drift der eingestellten Meßkraft führen, allein der zur Abtastung verwendete Laser kann einen solchen thermischen Drift erzeugen [87].

'Non Contact Mode' Bei diesem Modus verwendet man einen oszillierenden Cantilever der durch externe Anregung oder nur durch thermische Anregung bei seiner Resonanzfrequenz betrieben wird. Das Meßsignal kann nun die Änderung der Resonanzfrequenz oder der Amplitude bei einer vorgegebenen Frequenz sein. Diese Änderungen basieren auf einer Variation der effektiven Federkonstanten durch Kraftgradienten: $k' = k - \frac{\partial F}{\partial z}$. Dieser Modus mißt also nur Gradienten, die Empfindlichkeit liegt in der Größenordnung von $10^{-6} - 10^{-8} N/m$. Dieser Betriebsmodus bietet nun einige Vorteile:

1. Die auf die Probe ausgeübte Kraft ist typischerweise eine Größenordnung kleiner ($\approx 0.1nN$) als im 'Contact Mode' [88]. Damit ist auch die Vermessung von biologischen Proben machbar [24].
2. Die Oszillationen eliminieren die Kapillarkräfte, was die Sensitivität für elektrostatische und magnetische Kräfte erhöht [84].
3. Eine Beeinflussung des Meßsignals durch Reibungseffekte ist aufgrund der Oszillationen sehr klein.
4. Eine Beschädigung der Probe z.B. durch die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen Spitze und Probe bei chemisch ähnlichen Materialien [24,86] wird verhindert.

Neben diesen Vorteilen hat man den Nachteil einer erheblich geringeren Meßgeschwindigkeit und der im Normalfall schlechteren lateralen Auflösung. Atomare Auflösung läßt sich nur unter UHV Bedingungen mit sehr scharfen Spitzen zur Reduktion der van der Waals Kräfte erreichen [89] (siehe Gl. 2.10).

2.2.3 Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Zum Abschluß dieses Abschnitts wird der prinzipielle Aufbau eines nach dem 'Deflection'-Prinzip arbeitenden SFM [8,60,65,84,85] beschrieben.

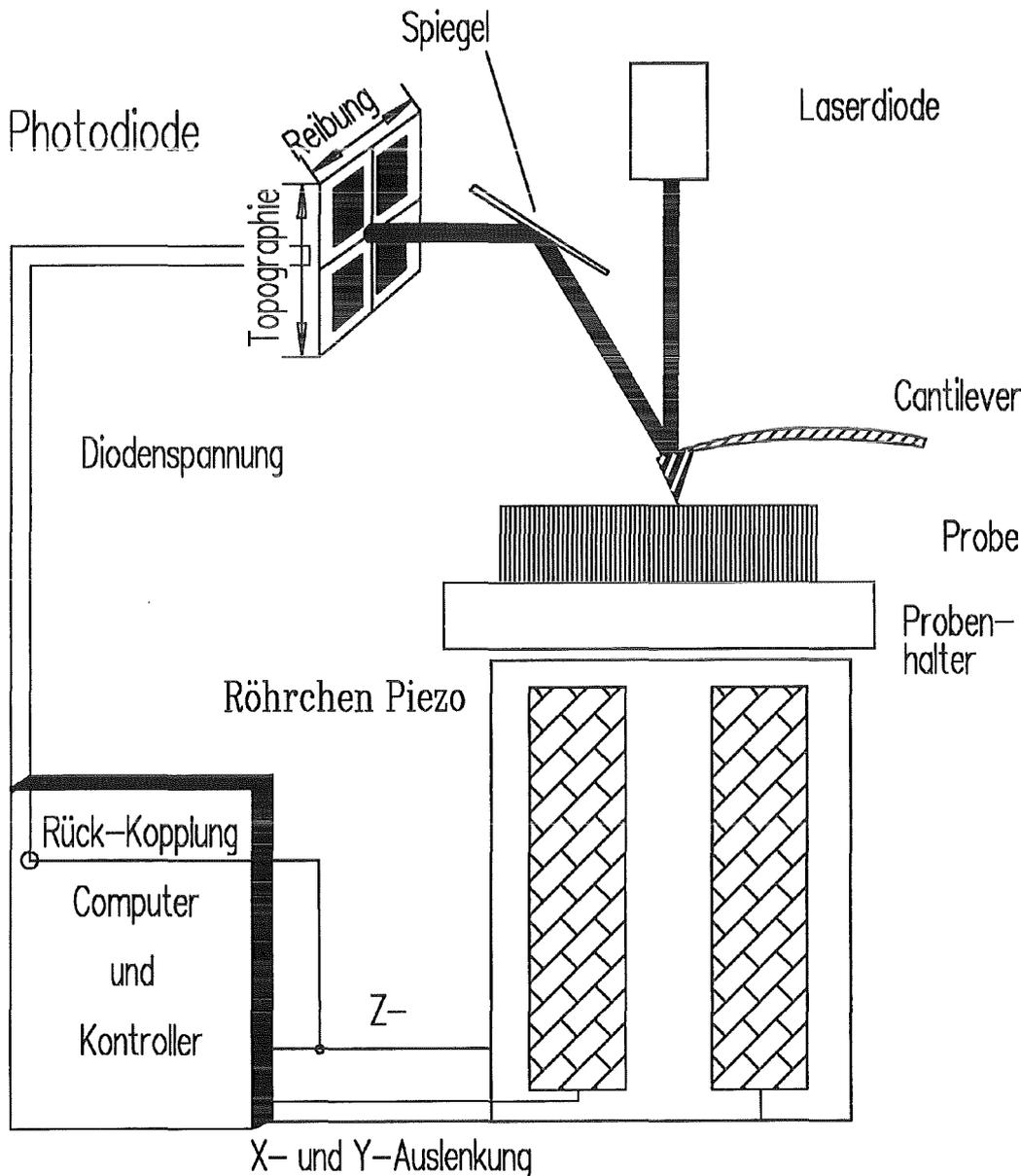


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau eines nach dem 'Deflection'-Prinzip arbeitenden SFM.

Bei diesem Typ von SFM wird die sehr kleine Auslenkung des Cantilevers mittels eines Laserstrahls gemessen. Dieser Strahl wird an der Cantileverrückseite reflektiert und fällt dann über einen Umlenkspiegel zur Verlängerung des optischen Wegs in eine Vier-Segment Photodiode. Mit Hilfe dieser vier Segmente kann man sowohl die Auslenkung des Cantilever als Differenzsignal der beiden oberen gegenüber den beiden unteren Segmenten

als auch die Torsion als Differenzsignal der beiden linken gegenüber den beiden rechten Segmenten messen. Die Torsion des Cantilever ist für kleine Änderungen proportional zur Reibungskraft zwischen der Spitze und der Probe. Es lassen sich also Topographie und Reibungsunterschiede simultan messen.

Als Meßsignal erhält man die Spannung der Dioden, die direkt proportional zur Auslenkung des Cantilevers ist. Die Kraftbestimmung ist dann bei bekannter Federkonstante möglich. Die Reibungskraft läßt sich absolut nicht bestimmen und für relative Änderungen bedarf es einer Kalibrierung der Spannungswerte.

Typisches Merkmal kommerzieller SFM ist die Bewegung der Probe durch den Piezo und nicht wie beim STM der Spitze. Dies hängt mit dem aufwendigen optischen Aufbau zusammen.

Computer und Kontroller übernehmen die gleichen Aufgaben wie beim STM, jedoch ist das Meßsignal beim SFM die Photodiodenspannung. Der 'Setpoint' ist dementsprechend eine Spannung, der man bei geeigneter Umrechnung eine Kraft zuordnen kann.

Zur Realisierung des 'Non Contact Mode' verwendet man den gleichen Aufbau. Der Unterschied liegt in der Befestigung des Cantilever, er ist dann mit einem Piezo zur Schwingungsanregung verbunden. Als Meßsignal verwendet man nun nicht eine Gleichspannung, sondern die Wurzel der mittleren quadratischen Schwankung der Spannung. Der 'Setpoint' entspricht nicht mehr einer Kraft, er beschreibt jetzt die Amplitude der Schwingung bei einer gewählten Frequenz [88].

Das Einsatzgebiet des SFM ist sehr groß, es reicht von der Messung atomarer Strukturen [89] über die Analyse von nanokristallinen Materialien (siehe Abb. 2.12) hin zur Untersuchung von Mikrohärteeindrücken [135] und anderen Anwendungen in der Materialprüfung [136] und -forschung [137].

2.3 Bedingung für atomare Auflösung bei STM/SFM

In diesem Kapitel wird detailliert die Bedeutung von atomarer Auflösung bei Rastersondenmikroskopen diskutiert. Hierbei wird der Unterschied zwischen der Auflösung eines atomar **periodischen** Gitters und eines atomaren Einzeldefektes anhand eigener hierzu durchgeführter Simulationsrechnungen aufgezeigt, da dies eine zentrale Rolle bei der Interpretation von 'atomar' aufgelösten Oberflächenstrukturen spielt.

Die wichtigsten technische Grundlagen der Rastersondenmikroskopie wurden bereits besprochen. Die wichtigen Aspekte, die Schwingungsdämpfung und der Einfluß der Spitze werden im folgenden diskutiert.

Bei Spitzen-Proben Abständen von $0.1 - 2nm$ muß man dafür Sorge tragen, daß keine äußeren Störungen diesen Abstand modulieren. Eine Hauptursache solcher Störungen sind äußere Schwingungen von Gebäuden, Maschinen, redende oder sich bewegende Personen usw. Besonders dominant sind Schwingungen im Bereich von 15 und $20Hz$ [57]

2.3. Bedingung für atomare Auflösung beim Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop

durch schwingende Wände und im Bereich von $2Hz$ von irregulären Bewegungen. Hinzu kommen in vielen Labors die Schwingungen von Vakuumpumpen.

Das Ziel besteht nun darin, den Einfluß solcher Schwingungen auf den Tunnelkontakt zu minimieren. Zum einen kann versucht werden diese Schwingungen soweit als möglich zu dämpfen und andererseits die Tunneleinheit möglichst mechanisch steif und mit einer hohen Resonanzfrequenz aufzubauen. Einen Überblick über mögliche Schwingungsdämpfungen findet man in [57,60].

Erst bei einer Reduktion der relativen Bewegung zwischen Spitze und Probe aufgrund äußerer Störungen weit unterhalb der Rauigkeit der Probe, ist höchst laterale und vertikale Auflösung möglich. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die durch die Messung erzeugte Bewegung des Piezos nicht im Resonanzbereich der mechanischen Einheit liegt.

Zusätzlich zu einer effektiven Schwingungsdämpfung werden für höchste Auflösungen auch atomar scharfe Spitzen benötigt. Zum Test der tatsächlichen Auflösung wird meist versucht an einer Oberfläche Atome oder atomare Gitter aufzulösen. Hier ist besondere Vorsicht bei der Verwendung des Begriffs 'atomare Auflösung' gegeben. Es muß unterschieden werden zwischen der Auflösung von nichtperiodischen Strukturen mit atomaren Dimensionen und periodischen Strukturen mit diesen Dimensionen. Die häufig gezeigten Bilder in der Literatur zeigen keinerlei Defekte. Hier handelt es sich dann um eine Messung eines periodischen Gitters mit atomaren Abständen. Sie zeigen keine Defekte, weil die Auflösung der Sonde nicht ausreichend ist.

Dieser Sachverhalt ist durch Simulationsrechnungen nach Gleichung 2.9, die in Abbildung 2.10 dargestellt sind, deutlich gemacht.

Als Modell wurde ein eindimensionales sinusförmiges Gitter mit einer einzelnen Störung in Form eines Rechtecksignals verwendet. Die Störung ist genau so lang wie die Wellenlänge des Gitters und seine Höhe entspricht 40% der Gitterkonstanten. Simuliert wurde diese Struktur unter Verwendung von vier verschiedenen Spitzen: Angefangen mit einer sehr scharfen gaußförmigen Spitze in Abb. 2.10.a, gefolgt von einer breiteren gaußförmigen Spitze in Abb. 2.10.b über eine breite Rechteckige Spitze (c) hin zur Doppelspitze in der unteren Reihe (d).

In der rechten Spalte sind die simulierten Meßsignale dargestellt. Alle berechneten Spitzen ergeben ein periodisches Gitter. Die gaußförmigen Spitzen und die Doppelspitze zeigen auch die lokale Störung, jedoch nicht in der vorgegebenen Form sondern als einer Art Bild der Spitze. Setzt man nun Störungen mit sehr viel kleineren Amplituden an, so sind diese im Meßsignal praktisch nicht mehr zu erkennen. Diese Situation ist in der dritten Reihe (Abb. 2.10.c unter Verwendung einer rechteckigen Spitze gezeigt. Man sieht im Meßsignal die periodische Struktur und einen sehr breiten Störungsbereich, der die Störung jedoch nicht mehr erkennbar macht.

Die Auflösung von atomaren Strukturen ist mit dem STM bei Verwendung sehr scharfer Spitzen und kleinen Bias-Spannungen [57] zu erreichen. In Abbildung 2.11 ist eine atomar aufgelöste Oberfläche eines hochorientierten pyrolytischen Graphits (HOPG) gezeigt.

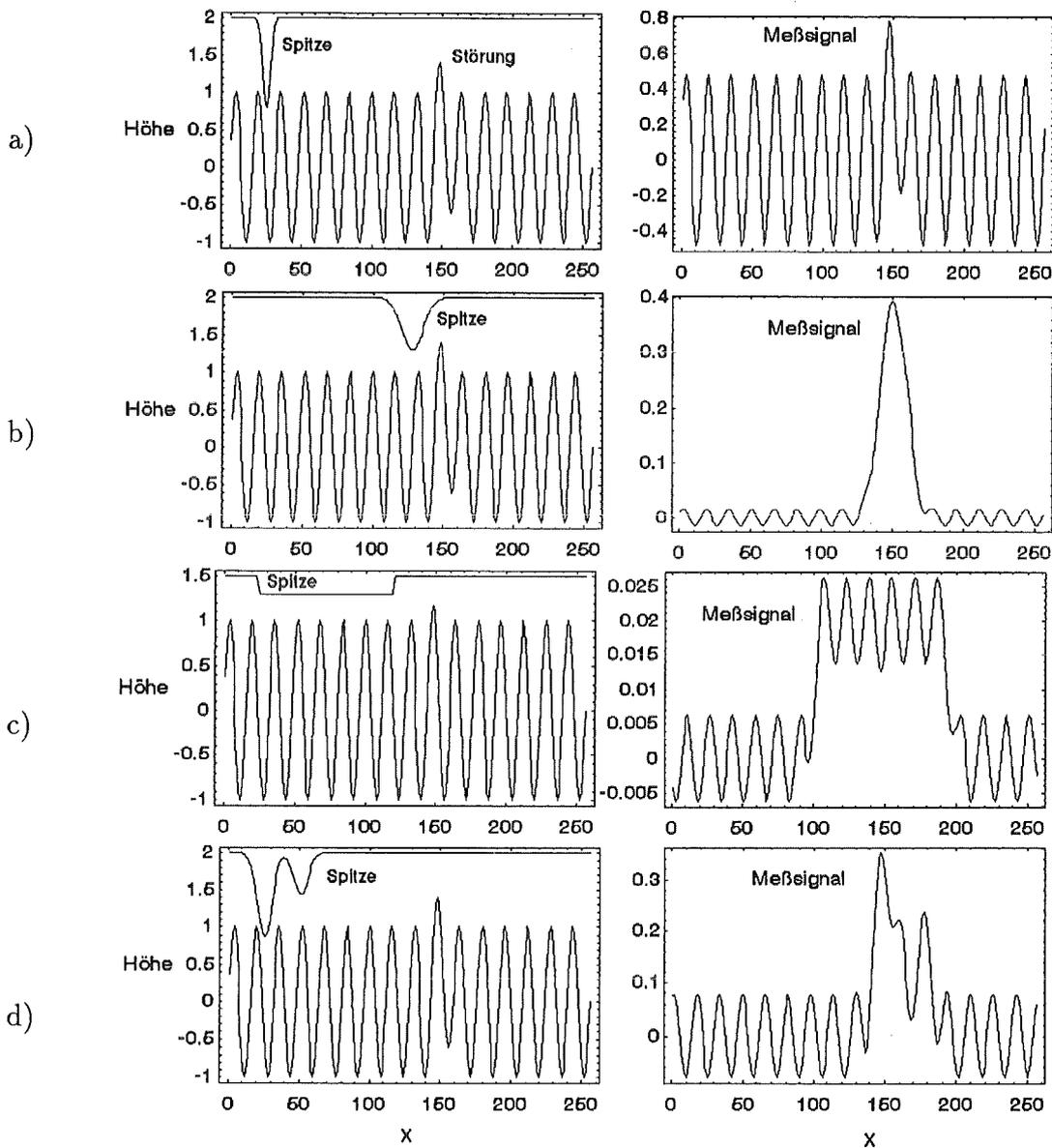


Abbildung 2.10: Vereinfachte eindimensionale Darstellung der Messung einer periodischen Struktur mit Störung mit verschiedenen Spitzenprofilen (linke Reihe) mit den berechneten zugehörigen Meßsignalen (rechte Reihe).

HOPG ist eine häufig eingesetzte Probe für Auflösungstests des STM an Luft trotz der schwierigen Interpretation der Meßdaten [68,90–93], wegen der sehr starken Abhängigkeit der Meßdaten von den Meßparametern.

In Abbildung 2.11 ist zusätzlich zu den Daten noch ein Schnitt durch eine der Atomreihen gelegt. Hierdurch kann man die Periode und Amplitude der Struktur gut erkennen. Die aus der Messung bestimmte Gitterkonstante beträgt $0.3nm$, dies ist etwas größer als der tatsächliche Wert von $0.246nm$. Eine atomar aufgelöste Messung mit Defekten dieser

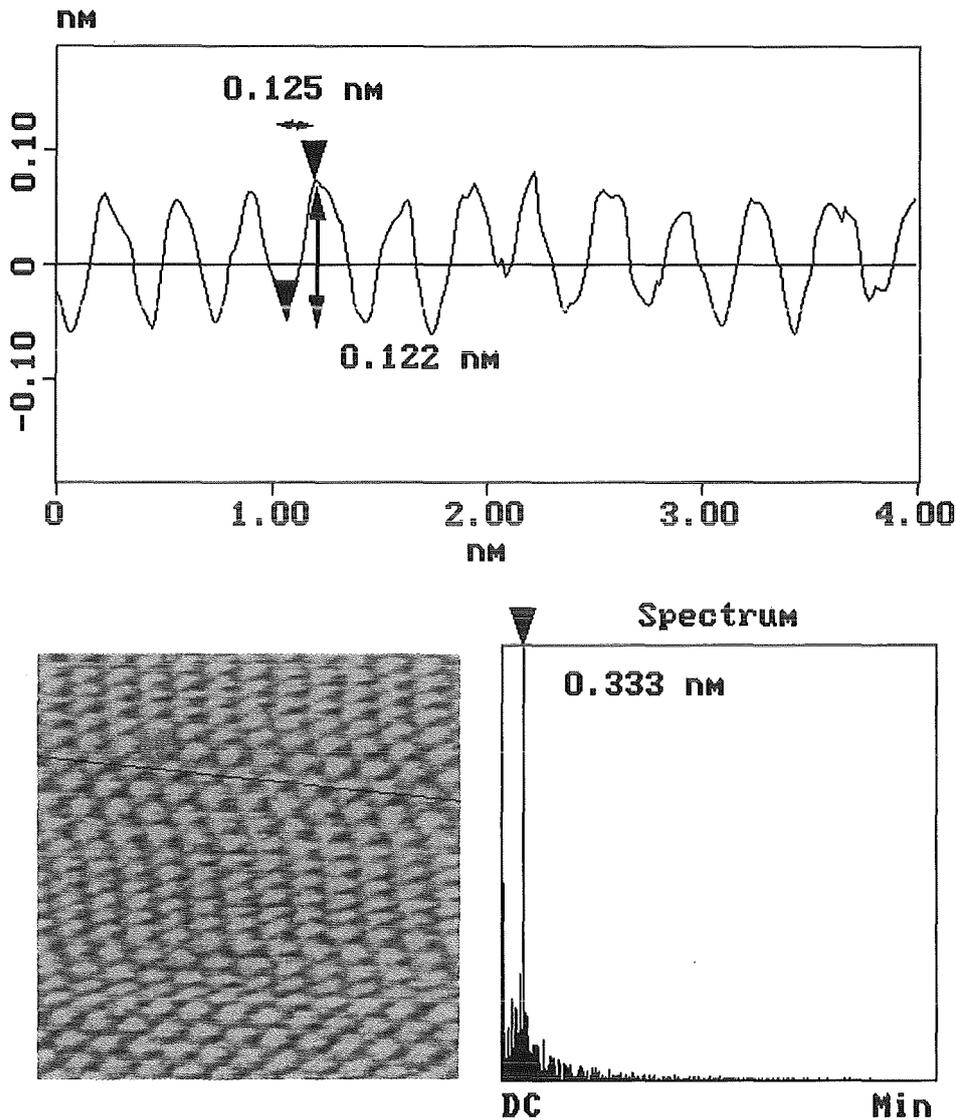


Abbildung 2.11: Mit dem STM atomar aufgelöste HOPG Oberfläche mit einem Schnitt durch eine Atomreihe und dem zugehörigen Fourierspektrum. Die Abszisse des Fourierspektrums reicht von einem konstanten Anteil 'DC' bis zu einer kleinsten Frequenz 'Min', die durch den lateralen Meßbereich bestimmt ist. Die Ordinate entspricht einer logarithmischen Darstellung. Die gezeigten Darstellungen sind direkt mit der Software des Nanoscope III [65] erstellt worden.

Oberfläche ist in Kapitel 5.1, Abbildung 5.1 dargestellt.

Nach der bisherigen Diskussion sollten auch mit dem SFM atomar aufgelöste Messungen möglich sein. Binnig et al. [10] zeigten bereits ein Jahr nach der Vorstellung des SFM Messungen mit atomarer Auflösung. Aber auch in den, in der Folgezeit gezeigten atomar

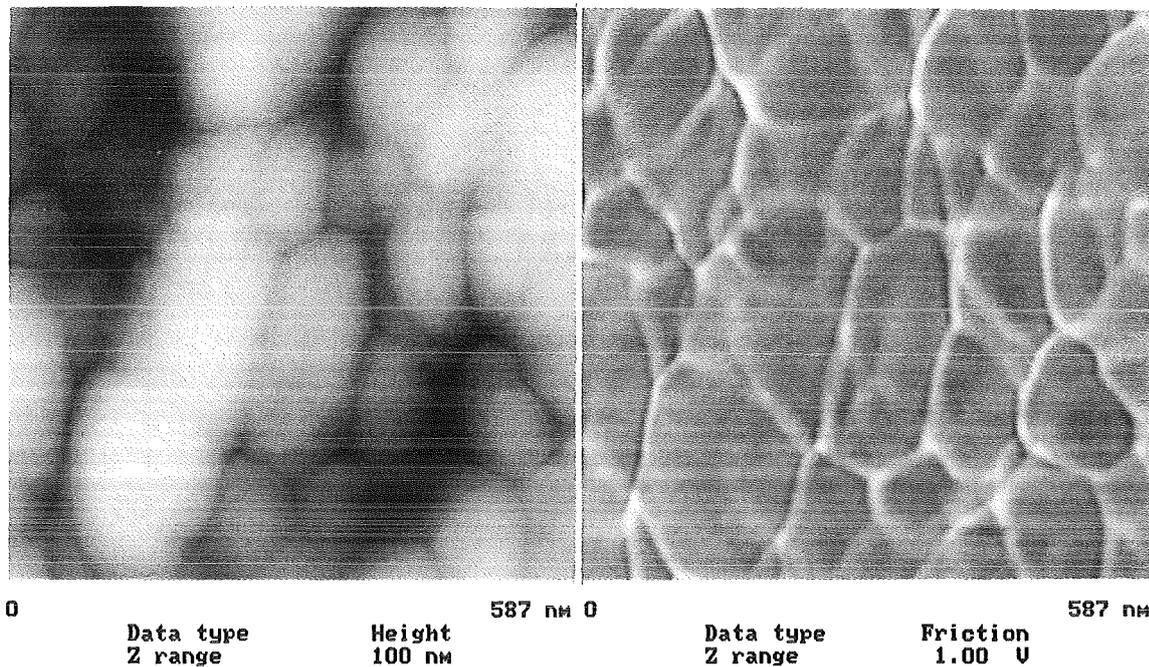


Abbildung 2.12: Topographie- (links) und Reibungsmessung (rechts) einer nanokristallinen Keramik aus Al_2O_3 mit dem SFM.

aufgelösten Bildern, waren nie Defekte sichtbar. Der Grund sind die verwendeten Meßkräfte im Bereich von 10^{-9} N . Berechnungen haben gezeigt, daß bei diesen Kräften die Kontaktfläche von Probe und Spitze bereits mehrere Atome umfaßt [94]. Dies entspricht in etwa der in Abbildung 2.10 gezeigten Simulation für eine breite rechteckige Spitze, die praktisch nicht in der Lage ist, lokale Defekte abzubilden. Nur für Meßkräfte deutlich kleiner als 10^{-9} N sind also echte atomar aufgelöste Messungen durchführbar. Dies ist jedoch ein mit konventionellen SFM nicht zugänglicher Meßbereich!

Aus diesen Gründen wurde zur Demonstration der Auflösung des SFM eine andere Probe verwendet.

In Abbildung 2.12 ist sowohl die Topographie als auch eine Reibungsmessung einer nanokristallinen Al_2O_3 Oberfläche gezeigt. Deutlich sichtbar sind Kristallite in der Größe von ca. $15\text{--}20 \text{ nm}$, wobei jedoch der Großteil der Kristallite eine Ausdehnung über 100 nm hat. Die dargestellte Messung der Reibungsunterschiede läßt die Korngrenzen der Kristallite und eine nahezu homogene Reibung innerhalb der Kristallite erkennen.

2.4 Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie (AES) ist eine Methode zur Analyse der elementenspezifischen Zusammensetzung der Oberfläche eines Festkörpers. Durch den Beschuß der Oberfläche mit Elektronen mit Energien im Bereich von 3keV – 10keV werden im Bereich der Eindringtiefe ($1\text{--}2\mu\text{m}$) Atome ionisiert. Die Atome, die in den innersten Schalen Elektronen verloren haben, können auf zwei verschiedene Wege in den Grundzustand zurückkehren [95,96]. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses zeigt Abbildung 2.13.

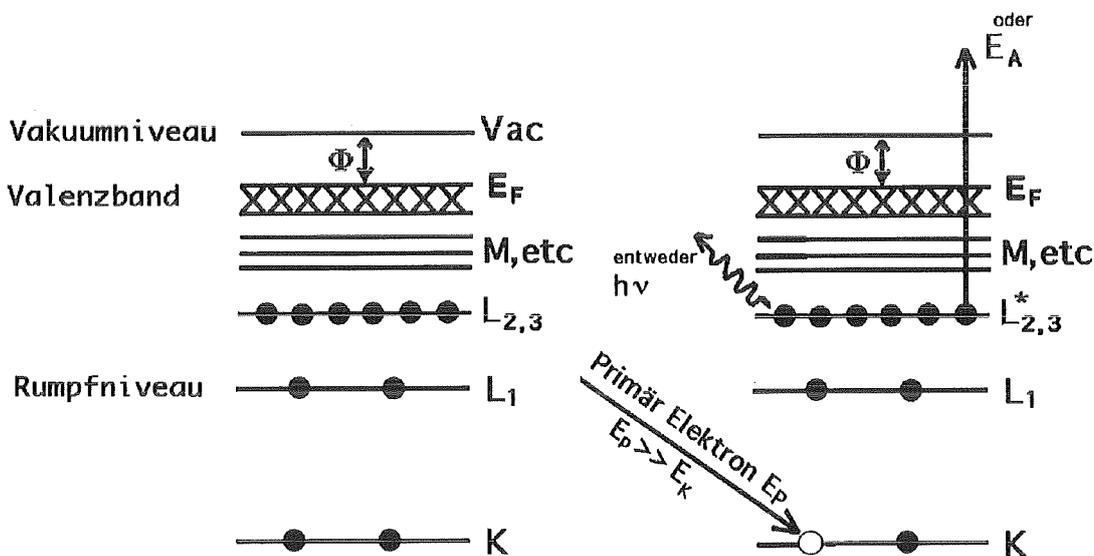


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenstrahlen und Augerelektronen bei ionisierten Atomen.

1. Das fehlende Elektron wird durch ein Elektron aus höheren Schalen ersetzt, die dabei freiwerdende Energie wird als Röntgenquant mit der Energie $h\nu$ abgegeben.
2. Die freiwerdende Energie beim Übergang des Elektrons z.B. von der L-Schale in die K-Schale wird strahlungslos auf ein anderes Elektron der L-Schale übertragen (Auger-Prozeß). Dieses Elektron wird nun mit einer charakteristischen Energie E_A abhängig vom Übergang und dem Element ($20\text{--}2000\text{eV}$) emittiert.

Da die emittierten Elektronen sehr kleine Energien ($20\text{--}2000\text{eV}$) besitzen, erfahren sie im Festkörper eine starke Dämpfung, so daß nur Augerelektronen aus den obersten zwei bis drei Atomlagen die Oberfläche verlassen können. Die Messungen müssen unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden, damit sich keine Oberflächenbelegung durch Adsorbatschichten bildet.

Ordnet man den Elektronenenergien und den Signalformen die entsprechenden Elemente [97] zu, so hat man eine oberflächensensitive Analysemethode.

Zum energiewahlweisen Nachweis der Elektronen werden meist sogenannte 'Cylinder Mirror Analyser' (CMA) oder 'Retarding Field Analyser'(RFA) eingesetzt [98,99]. Im ersten Fall verwendet man einen Zylinderkondensator zur Energiewahl und einen im Fokus angebrachten Sekundär-Elektronen-Vervielfacher. Im zweiten Fall verwendet man sphärische Gitter, die ein Bremsfeld als Filter erzeugen und an denen der Elektronenstrom gemessen wird.

Bei beiden Analysatoren wird ein phasenempfindliches Verstärkungsverfahren, das 'Lock-in'-Verfahren eingesetzt, um so im hohen Untergrund, erzeugt durch Sekundärelektronen, die Augerelektronen nachweisen zu können.

Üblicherweise gibt man daher nicht die Anzahl der Augerelektronen bei einer bestimmten Energie an, sondern zur besseren Analyse die Ableitung $dN(E)/dE$.

Mit AES ist auch eine tiefenabhängige Analyse möglich, wenn das Abtragen der Oberfläche durch Sputtern erreicht werden kann.

Eine ungefähre Bestimmung der Atomkonzentrationen der Elemente C_x in den obersten Atomlagen ist bei Berücksichtigung der relativen Nachweisempfindlichkeit S_x mit folgender Gleichung zu erreichen [97]:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_a I_a/S_a} \quad (2.15)$$

I_x ist die Spitze-Spitze Amplitude des zum Element x gehörenden Signals. Die typischen Spektren, Energien und Nachweisempfindlichkeiten der Elemente sind tabelliert [97].

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

Die Beweglichkeit von Atomen an Grenzflächen zwischen Festkörpern und Gasen oder Vakuum spielt eine große Rolle bei zahlreichen physikalischen und technischen Vorgängen. Dazu gehören Adsorptions- und Desorptionsprozesse, chemische Reaktivität der Grenzfläche, Korrosion, Adhäsion, Reibung und noch vieles mehr. Aufgrund dieser großen Bedeutung gibt es zahlreiche Untersuchungen über die Beweglichkeiten von Atomen und Molekülen auf Oberflächen [28,29,39,48,100,101] mit verschiedenen experimentellen Methoden. Aus diesem großen Gebiet der Diffusionsuntersuchungen wird im folgenden nur die Oberflächenselbstdiffusion behandelt. Sie spielt aufgrund der zunehmenden Miniaturisierung eine immer größere Rolle, da sie direkt die zeitliche und thermische Stabilität künstlicher Strukturen beeinflusst. Diesen, gegenüber der Volumen- und Korngrenzendiffusion gerade bei niedrigen Temperaturen großen Einfluß, machen die entsprechenden Diffusionskonstanten hier am Beispiel von Gold für Raumtemperatur deutlich:

Volumendiffusion: $D = 5.1 \times 10^{-36} m^2/s$ [102],

Korngrenzendiffusion: $D = 5.0 \times 10^{-22} m^2/s$

für eine angenommene Grenzschichtbreite von $1nm$ [102],

Oberflächendiffusion: $D = 1.2 \times 10^{-18} m^2/s$ [17].

Die in diesem Kapitel vorgestellten theoretischen Beschreibungen der zeitlichen Veränderung von Oberflächenstrukturen basieren im wesentlichen auf der phänomenologischen Theorie von Mullins [31,103]. Als treibende Kraft für die Bewegung von Teilchen wird ein Gradient im chemischen Potential μ , verursacht durch die Krümmung der Oberfläche, angenommen. Für eine eindimensionale sinusförmige Oberflächenstruktur läßt sich mit dieser Theorie die zeitliche Abhängigkeit der Amplitude analytisch bestimmen. Anhand eines Vergleichs der so gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit anderen theoretischen und auch experimentellen Ergebnissen kann der Gültigkeitsbereich des Modells abgeschätzt werden.

Zusätzlich wird auf der Basis des Terrace Ledge King (TLK) Oberflächenmodells die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten hergeleitet und der Einfluß von Verunreinigungen diskutiert.

Den Abschluß dieses Kapitels bilden die Erweiterung der Theorie auf Oberflächenkratzer und Korngrenzengräben mit einer Übersicht von Literaturwerten für die spezifische freie

Oberflächenenergie und der Diffusionskonstanten. Außerdem wird ein in dieser Arbeit entwickeltes numerisches Simulationsverfahren basierend auf der vorgestellten phänomenologischen Theorie vorgestellt. Dieses Verfahren erlaubt die Berechnung der zeitlichen Entwicklung eines beliebigen Oberflächenprofils. Dies wird anhand von vier ausgewählten Beispielen demonstriert.

3.1 Veränderung periodischer Profile

Als einfachstes Beispiel für ein Oberflächenprofil [31] wird ein in Abbildung 3.1 gezeigtes sinusförmiges Profil verwendet.

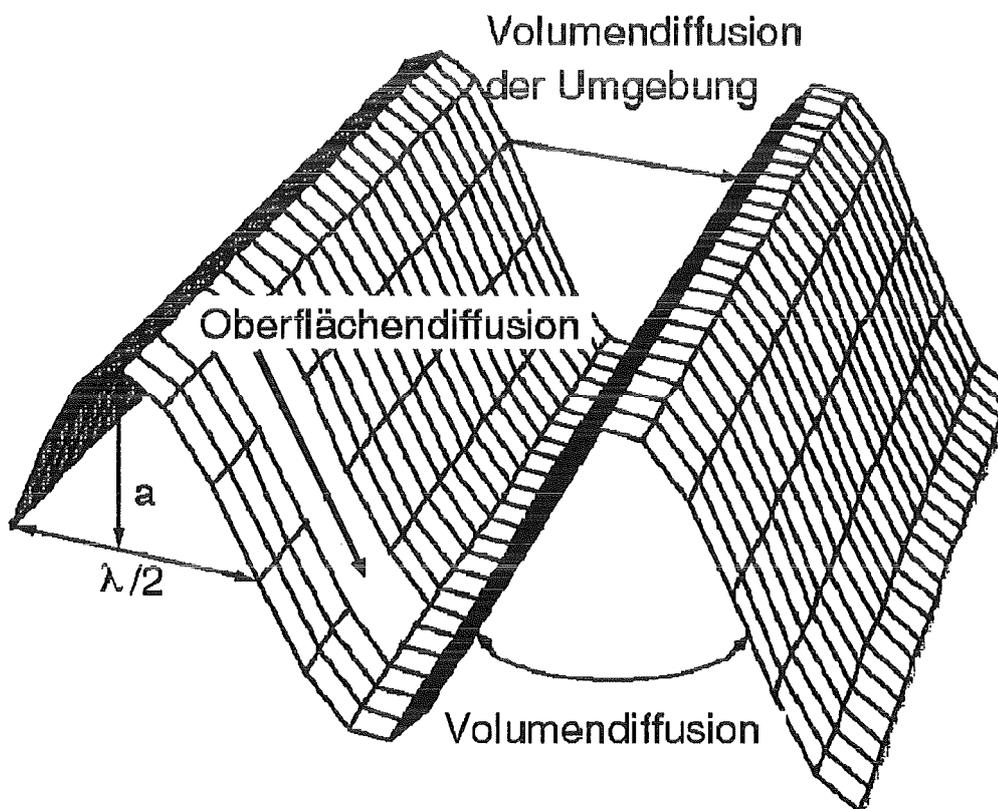


Abbildung 3.1: Sinusförmiges Oberflächenprofil zur Berechnung der eindimensionalen Oberflächendiffusion (Symbole werden im Text erklärt).

Es wird beschrieben durch:

$$z(x, t) = a(t) \sin(2\pi x/\lambda) = a(t) \sin(kx), \quad (3.1)$$

wobei $a(t)$ die zeitabhängige Amplitude, $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl und λ die Wellenlänge des Profils ist. Die folgenden Ableitungen gelten immer für den Fall **kleiner** Oberflächenkrümmungen, also $ak \ll 1$.

Man kann nun vier Prozesse unterscheiden, die zur Abnahme der Profilamplitude führen [30,31,48,103]. Für die Herleitungen werden mit Ausnahme der Oberflächendiffusion nur

einfachste Ansätze verwendet, die eine Abschätzung der Größe der jeweiligen Einflüsse der verschiedenen Prozesse und der Abhängigkeit von $\partial z(x, t)/\partial t$ von der Wellenzahl k erlauben. Eine detaillierte Herleitung ist aus diesem Grund nicht notwendig.

1. Viskose Strömung von Atomen: Vorausgesetzt wird eine inkompressible, stationäre Strömung mit isotroper Temperaturverteilung [31,104].

Man erhält mit η der Viskosität:

$$\frac{\partial z(x, t)}{\partial t} = -\frac{\gamma}{2\eta} k z(x, t) \quad (3.2)$$

2. Verdampfen und Kondensation unter Gleichgewichtsbedingungen [103]:

Die durch eine Krümmung der Oberfläche verursachte Änderung des Druckes gegenüber dem Gleichgewichtsdruck p_0 der ebenen Oberfläche basiert auf einer Änderung des chemischen Potentials. Eine Ableitung für die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Krümmung findet sich bei der Herleitung über den Einfluß der Oberflächendiffusion (siehe Gleichung 3.5). Für den Dampfdruck im Gleichgewicht zwischen flüssiger oder fester und gasförmiger Phase gilt die Clausius-Clapeyronsche Beziehung [104]. Sie lautet nach der Integration unter Vernachlässigung konstanter Terme:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta G_V}{k_b T}$$

mit ΔG_V der Verdampfungsenthalpie pro Teilchen. Nach Gleichung 3.5 ändert sich die freie Enthalpie eines System durch die Änderung des chemischen Potentials aufgrund einer Krümmung. Beachtet man, daß eine Erhöhung der freien Enthalpie zu einer Reduzierung der Verdampfungsenthalpie führt, so gilt für die Druckänderung aufgrund einer Krümmung der Oberfläche (siehe Gleichung 3.6):

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma \Omega}{k_b T} K(x)$$

mit Ω dem Atomvolumen und $K(x, t)$ der Krümmung der Oberfläche. Für $K(x, t)$ gilt:

$$K(x, t) = -\frac{z''(x, t)}{(1 + z'(x, t)^2)^{3/2}}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich mit der Näherung der kleinen Steigungen zu:

$K(x, t) = -z''(x, t)$. Neben den anderen Konstanten ist die Krümmung der dominierende Term in der Gleichung für den Druck p .

Für die Veränderung einer Struktur ist jedoch ein Massentransport notwendig. Die Berechnung der Transportprozesse wird auf der Basis der kinetischen Gastheorie durchgeführt [31,103]. Es müssen nun zwei Fälle unterschieden werden:

- (a) Die mittlere freie Weglänge in der Gasphase ist sehr viel größer als die Wellenlänge λ , die Bewegung der Atome entspricht der Bewegung von Atomen eines idealen Gases:

$$\frac{\partial z(x, t)}{\partial t} = -\frac{p_0 \gamma \Omega^2}{\sqrt{2\pi M} (k_b T)^{3/2}} k^2 z(x, t)$$

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

mit M dem Atomgewicht.

- (b) Die mittlere freie Weglänge in der Gasphase ist klein gegenüber λ , die Atome diffundieren [31]:

$$\frac{\partial z(x, t)}{\partial t} = -\frac{\rho_0 D_G \gamma \Omega^2}{k_b T} k^3 z(x, t)$$

mit D_G der Diffusionskonstanten der Atome in der Umgebung und ρ_0 der Teilchendichte der Gasphase über einer ebenen Oberfläche.

Die unterschiedlichen Abhängigkeiten von k der beiden Prozesse läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:

Fall a liegt zugrunde, daß die Profiländerung im wesentlichen von der Anzahl der emittierten Atome pro Fläche abhängt. Diese Anzahl ist proportional zum Druck und dadurch in erster Näherung zur Krümmung. Für kleine Steigungen skaliert die Änderung von z mit k^2 .

In Fall b, d.h. für hohe Partialdrücke ist die Änderung des Profils im wesentlichen von der Änderung der Teilchendichte ρ der Gasphase in Abhängigkeit von z bestimmt. Da hier die Änderung der Dichte mit z eingeht, skaliert dieser Prozess mit k^3 .

3. Volumendiffusion:

Die Ableitung ist ähnlich zur Ableitung von Fall b des Verdampfens und Kondensierens, nur bewegen sich die Atome nicht in der Gasphase sondern im Festkörper. Man erhält [31,48]:

$$\frac{\partial z(x, t)}{\partial t} = -\frac{D_v \gamma \Omega}{k_b T} k^3 z(x, t)$$

mit D_v der Volumendiffusionskonstanten.

4. Oberflächendiffusion:

$$\frac{\partial z(x, t)}{\partial t} = -c_4 k^4 z(x, t)$$

Die Berechnung von c_4 wird im folgenden detailliert durchgeführt.

Die genaue Herleitung dieser Fälle ist in der Originalliteratur [31,103] zu finden.

Bei einem Vergleich der Beiträge der verschiedenen Transportprozesse zur Abnahme der Amplitude ergibt sich, daß für Strukturen mit genügend kleinen Wellenlängen (typisch 1–10 μm) bei Temperaturen deutlich unterhalb der Schmelztemperatur ($< 0.9T_m$) [30] die **Oberflächendiffusion** ($\propto k^4$) der dominierende Prozeß auf nicht-viskosen Materialien ist. Wie klein λ tatsächlich sein muß, hängt von den jeweiligen Konstanten der einzelnen Prozesse ab.

Da in dieser Arbeit nur Diffusionsuntersuchungen an Goldoberflächen durchgeführt wurden, ist eine Abschätzung des Einflusses der einzelnen Prozesse speziell für Gold auf die Veränderung eines Profils nötig. Aufgrund der Größe der Strukturen typischerweise $< 1\mu\text{m}$ sind nur Prozesse, die mit k^3 und k^4 skalieren, von Bedeutung. Sowohl

die Volumendiffusion, als auch Fall b des Verdampfens und Kondensierens skalieren mit k^3 . Unter Verwendung folgender Werte für Gold, die für Temperaturen kleiner $1100K$ gelten, $D_v < 10^{-16}m^2/s$, $\rho_0 < 10^{12}m^{-3}$, $\Omega \approx 10^{-29}m^3$ und $D_G =$ thermische Geschwindigkeit \times mittlere freie Weglänge $\approx 10^{-4}m^2/s$ errechnet sich, daß die Volumendiffusion ca. um einen Faktor 10^3 größer ist. Aufgrund der sehr starken Abhängigkeit von D_v von der Temperatur wird dieser Faktor mit abnehmenden Temperaturen größer.

Ein Vergleich des Einflusses der Oberflächendiffusion gegenüber der Volumendiffusion ergibt, daß der Transport durch Oberflächendiffusion bei Temperaturen $\approx 1100K$ um ca. einen Faktor 10 größer ist. Einen entscheidenden Einfluß auf die Berechnung hat der Unterschied zwischen der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten und der Volumenselbstdiffusionskonstanten. Dies erklärt auch die sehr starke Temperaturabhängigkeit des Faktors. Er steigt für Raumtemperatur auf ungefähr 10^{12} an. Dieser Vergleich der verschiedenen Prozesse macht deutlich, daß eine Abschätzung welcher Prozeß der Dominierende ist, sehr stark von dem gewählten Temperaturbereich und natürlich auch vom untersuchten Material abhängt.

Wegen der Bedeutung der Oberflächendiffusion für die Abnahme der Profilhöhe wird im folgenden eine Ableitung der Beziehung unter Punkt 4. für eine eindimensionale Struktur gegeben:

Die Teilchenstromdichte \vec{j} , die an Oberflächen die Einheit Teilchen pro Länge hat, ist gegeben durch die Nernst-Einstein-Gleichung [43,101,103] für eine Dimension:

$$j_s = -\frac{c_0 D_s}{k_b T} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (3.3)$$

mit:

c_0 : Anzahl der Oberflächenatome pro Fläche,

D_s : Massentransportkoeffizient oder Oberflächendiffusionskonstante,

$k_b T$: Boltzmannkonstante \times absolute Temperatur und

$\mu(x)$: chemisches Potential am Ort x einer gekrümmten Oberfläche. Die Ortsabhängigkeit und somit auch ein Gradient im chemischen Potential beruht auf der Erhöhung der freien Energie F durch eine gekrümmte Oberfläche gemäß $\int \gamma dA$. Daß diese Erhöhung der freien Energie zu einem Gradienten von $\mu(x)$ führt, soll anhand eines Beispiels erläutert werden [48]. In diesem Beispiel wird zur Vereinfachung ein konstantes γ angenommen. Allgemein gilt für die freie Enthalpie G eines Systems:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \mu_0 dn$$

mit der Entropie S , der Temperatur T , dem Volumen V , dem Druck p , der Fläche A , n der Teilchenzahl und μ_0 dem chemischen Potential einer flachen Oberfläche. Aus diesem Differential berechnet sich das chemische Potential μ zu

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

wobei bei einer gekrümmten Oberfläche T , p unabhängige Variablen sind und A eine abhängige Variable ist, was im folgenden gezeigt wird. Jeder Ort x der Oberfläche läßt

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

sich durch eine Kugel mit Radius $r(x)$ annähern. Für eine Kugel mit Radius $r(x)$ gilt:

$$dA = \frac{2}{r(x)} dV = \frac{2}{r(x)} \Omega dn \quad (3.4)$$

Diese Gleichung macht deutlich, daß eine Änderung von dn eine Änderung der Fläche bewirkt und damit auch die freie Enthalpie G geändert wird. Sie stellt außerdem den Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential und der Krümmung der Oberfläche her, den μ berechnet sich nun aus G zu

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu_0 + \frac{2\gamma\Omega}{r(x)} \quad (3.5)$$

Setzt man einen orientierungsabhängigen γ Wert an, so ändert sich diese einfache Gleichung zu [31,48]:

$$\mu(x) = \mu_0 + \Omega \left[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \right] K(x) \quad (3.6)$$

mit:

$\theta(x) = \arctan(dz/dx)$: Winkel zwischen der Tangente an das Profil und der Oberfläche und

$\gamma(\theta)$: freie Oberflächenenergie.

Man erhält dann unter der Annahme, daß alle Steigungen des Oberflächenprofils klein sind, d.h. $ak \ll 1$ [101], was für die Berechnung von j bedeutet, daß die Ableitung $\frac{d}{dx}(\gamma + \gamma'')$ vernachlässigt wird¹, folgende Gleichung:

$$j_s = \frac{c_0 D_s}{k_b T} \Omega \left[\gamma_0 + \gamma_0'' \right] a(t) k^3 \cos(kx) \quad (3.7)$$

γ_0 ist der Wert der freien Oberflächenenergie für den Winkel $\theta = 0$ und $\gamma_0'' = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} |_0$.

Aus diesem Strom berechnet sich die Zeitabhängigkeit der Amplitude mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für den Oberflächendiffusionsstrom:

$$\frac{\partial z(x,t)}{\partial t} = \Omega \frac{\partial}{\partial x} j_s(x) \quad (3.8)$$

und daraus:

$$\frac{\partial z(x,t)}{\partial t} = -\frac{c_0 D_s}{k_b T} \Omega^2 \left[\gamma_0 + \gamma_0'' \right] a(t) k^4 \sin(kx) \quad (3.9)$$

Diese Differentialgleichung erster Ordnung läßt sich durch Integration lösen:

$$a(t) = a_0 \exp(-c_4 k^4 t) \quad (3.10)$$

mit

$$c_4 = \frac{c_0 D_s}{k_b T} \Omega^2 \left[\gamma_0 + \gamma_0'' \right] \quad (3.11)$$

¹Dies erkennt man an folgender Beziehung: $\frac{d}{dx} = \frac{d\theta}{dx} \frac{d}{d\theta} = \frac{d^2 z}{dx^2} \frac{d}{d\theta}$, wobei $\frac{d^2 z}{dx^2} \ll 1$ gilt.

und a_0 der Amplitude zur Zeit $t = 0$.

γ_0 ist, wie bereits erwähnt, die freie Oberflächenenergie. Sie beschreibt den Energieaufwand zur Erzeugung einer Oberfläche. Dies darf nicht verwechselt werden mit der Oberflächenspannung. Diese Größe ist ein Maß für die Änderung der Oberflächenenergie pro Fläche aufgrund einer mechanischen Dehnung. Beide Größen haben ähnliche Zahlenwerte bei gleichen Einheiten, haben jedoch eine andere physikalische Bedeutung [105].

Für die Größe $[\gamma_0 + \gamma_0'']$ können vier Fälle unterschieden werden:

1. Isotroper Fall:

γ_0 ist konstant, γ_0'' fällt weg.

2. Anisotroper Fall: Einebnung $[\gamma_0 + \gamma_0''] > 0$:

Die Vorgänge lassen sich am besten anhand des Profils und des chemischen Potentials verstehen:

Es gibt einen Material-Transfer von Stellen mit hohen μ -Werten, d.h. den Maxima des Profils, zu Stellen mit kleineren μ -Werten, den Minima. Dies führt zur Einebnung des Profils.

3. Anisotroper Fall: Facettierung $[\gamma_0 + \gamma_0''] < 0$:

Hier tritt der umgekehrte Fall wie unter 2. beschrieben ein, es findet nun keine Einebnung, sondern eine spontane Facettierung [101] aufgrund des Vorzeichens des chemischen Potentials statt.

4. Unstetiger Fall: γ_0'' ist nicht existent.

Dies ist der Fall, wenn z.B. γ' einen Sprung aufweist, was bei einem sogenannten 'cusp' im γ -Plot auftritt. Diese 'cusps' haben aber einen wesentlichen Einfluß auf die Gleichgewichtsform eines Kristalls, die ihnen auch eine besondere Rolle für die Bildung von Gleichgewichtsstrukturen an Oberflächen zukommen läßt. Um eine anschauliche Interpretation dieses 'cusps' zu erhalten, verwendet man am besten eine geometrische Darstellung, die Wulff-Konstruktion [106]. Sie erlaubt es aus einem gegebenen $\gamma(\vec{n})$ in einem Polardiagramm auf die Gleichgewichtsform des Kristalls zu schließen:

Die Kristallform $r(\vec{h})$ wird durch die innere Einhüllende der Menge der Ebenen, die senkrecht durch die Endpunkte des Vektors $\vec{n}\gamma(\vec{n})$ gehen gebildet. Diese Ebenen nennt man Wulff-Ebenen. Diese Konstruktion bewirkt eine Minimierung der freien Energie der Oberfläche bei gegebenen Kristallvolumen und zeigt die Bedeutung der 'cusps' für die Ausbildung von Facetten. Abbildung 3.2 verdeutlicht die Konstruktion anhand einer zweidimensionalen quadratischen Struktur. Interessanterweise hängen die Gleichgewichtsform eines Kristalls und $\gamma(\vec{n})$ über eine Legendre-Transformation zusammen. Somit besitzen beide die gleiche Symmetrie. Nach dieser kurzen Erläuterung stellt sich die Frage, welche Auswirkung ein solcher 'cusp' auf die Oberflächenstruktur hat. Da γ_0'' am 'cusp' nicht existiert, läßt sich Gleichung 3.9 nur unter der Näherung lösen [44,107], daß man die Unstetigkeitsstelle durch eine Kurve mit sehr großer Krümmung approximieren kann. Ein

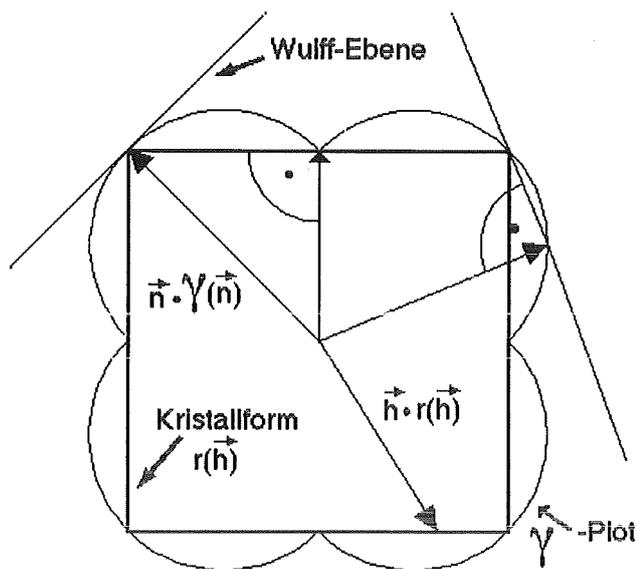


Abbildung 3.2:

Wulff-Konstruktion für ein zwei dimensionales, quadratisches Gitter. $\gamma(\vec{n})$ ist die freie Oberflächenenergie für Oberflächen mit normalen Vektor \vec{n} . Hieraus bestimmt sich die Kristallform $r(\vec{h})$ wie im Text erläutert.

Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß die beste Übereinstimmung bei einer großen Krümmung und einer zusätzlichen Anisotropie der freien Oberflächenenergie erreicht wird. Die Lösung dieser Gleichung bedarf jedoch eines sehr großen numerischen Aufwands [45].

Nach den vorangehenden Erläuterungen zur Anisotropie der freien Oberflächenenergie ist verständlich, welche Auswirkungen die verschiedenen Fälle auf ein periodisches Oberflächenprofil haben:

Fall 1 und 2 ergeben eine exponentielle Abnahme der Amplitude in Abhängigkeit von der Zeit, Fall 3 führt zu einer Facettierung der Oberfläche und bei Fall 4, der nur numerisch zu lösen ist, findet man ebenfalls ein exponentielles Verhalten für große Zeiten, jedoch Abweichungen für kleine Zeiten [44,45]. Beim letzten Fall ist eine starke Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen, denn der eine Kristallfläche stabilisierende 'cusp' verschwindet beim Einsetzen des 'Roughening', bei $T = T_R$ [106]. Eine als atomar flach angesehene Oberfläche wird rauh. Bei $T < T_R$ bedeutet das für die eindimensionale Struktur zusätzlich zur Abnahme der Amplitude eine Formänderung hin zu einer mehr trapezförmigen Struktur [42]. Ist $T > T_R$, so liegt wieder Fall 1 oder 2 vor. Inwieweit diese Effekte bei der Untersuchung der Oberflächenselbstdiffusion von polykristallinen Materialien berücksichtigt werden müßten, ist nicht geklärt. Zum einen gibt es keine theoretischen Modelle zur Beschreibung der Diffusion an Oberflächen, die sich aus verschiedenen Kristallorientierungen (Kristallite) aufbauen. Zum anderen erreichen die bisher eingesetzten experimentellen Methoden nicht die Genauigkeit, die erforderlich ist, um den Einfluß der Richtungsabhängigkeit der spezifischen freien Oberflächenenergie zu messen. Da aber gerade diese Richtungsabhängigkeit die Kristallform bestimmt, wird sie auch bei der Oberflächendiffusion bei polykristallinen Materialien einen großen Einfluß haben. Aufgrund der fehlenden Modelle für polykristalline Substanzen wird bei der Auswertung von Meßdaten von einer richtungsunabhängigen Oberflächenenergie ausgegangen. Eine Ausnahme bildet die Analyse der Diffusion an der Au(110)-Oberfläche, hier werden die

Eigenschaften von γ berücksichtigt und diskutiert.

Ein Vergleich des hier beschriebenen Verhaltens mit Ergebnissen von Monte-Carlo Simulationen, die auf atomarer Skala sinusförmige Profile durch Stufen approximieren [108–111] und die Bewegung von Atomen durch einfache Wechselwirkungsmodelle beschreiben, ergibt folgendes:

Für Temperaturen oberhalb T_R ist die Übereinstimmung mit der hier beschriebenen Theorie sehr gut [110], da bei diesen Temperaturen vorhandene 'Cusps' von γ verschwunden sind.

Für Temperaturen unterhalb T_R zeigt sich wie erwähnt eine Änderung der Profilform und zusätzlich ein Abweichen vom exponentiellen Verhalten der Amplitude und der Wellenlängenabhängigkeit des Prozesses. So finden Dubson und Jeffers kein exponentielles Verhalten der Amplitude und eine Wellenlängenabhängigkeit von $\lambda^{-3.5}$ anstatt λ^{-4} (Gleichung 3.10). Andererseits beschreiben Selke und Bieker die Abhängigkeit mit $\lambda^{-5} - \lambda^{-6}$, wobei die Amplitude einem Potenzgesetz der Form t^{-1} folgt.

Dem widersprechen wiederum Ergebnisse, die durch eine allgemeine Minimierung der Oberflächenenergie bei einem vorhandenen sinusförmigen Profil erhalten wurden [112]. Hier zeigt die Amplitude wieder eine exponentielle Dämpfung, welche mit λ^{-4} skaliert, jedoch bei sehr kleinen Strukturen auch mit λ^{-2} skalieren kann. Experimentell läßt sich dieses Verhalten nur schwer von dem durch Kondensation und Evaporation bedingten unterscheiden.

Bei diesen widersprüchlichen Ergebnissen läßt sich die Gültigkeit der hier beschriebenen Theorie für $T < T_R$ nicht klären. Experimente haben aber gezeigt [42–46], daß diese phänomenologische Theorie für nicht zu kleine Zeiten praktisch immer die Experimente beschreiben kann.

3.2 Nichtperiodische Profile: Korngrenzen und Kratzer

Die bisherigen Ableitungen galten nur für eine eindimensionale sinusförmige Struktur. Da aber $z(x)$ nur linear in den Differentialgleichungen auftaucht, ist eine Linearkombination von einzelnen Lösungen dieser Gleichung wiederum eine Lösung. Aus diesem Grunde wird ein beliebiges Profil in eine Fourierreihe zerlegt, denn jede einzelne Fourierkomponente ist eine Lösung der Differentialgleichungen. Berücksichtigt man nur Oberflächendifusion, so gilt für das Zeitverhalten einer Struktur $z(x, t)$ [101,113]:

$$z(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikx) \times \left[\exp(-c_4 k^4 t) \int_{-\infty}^{\infty} z(\epsilon, 0) \exp(-ike) d\epsilon \right] \quad (3.12)$$

Die Funktion $z(\epsilon, 0)$, das ist die Struktur zum Zeitpunkt $t = 0$ wird in ihre Fourierkomponenten zerlegt, die durch den Faktor $\exp(-c_4 k^4 t)$ gedämpft werden und deren

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

anschließende Rücktransformation die Funktion $z(x, t)$ ergeben. Auf der Basis dieser allgemeinen Gleichung lassen sich nun einige Strukturen analytisch bestimmen. Gezeigt wird dies anhand eines symmetrischen, flachen Kratzers, der durch Oberflächendiffusion eingeebnet wird [113]:

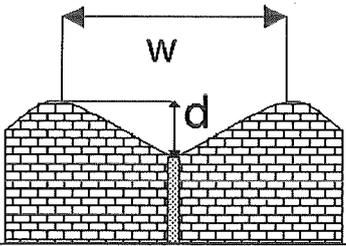
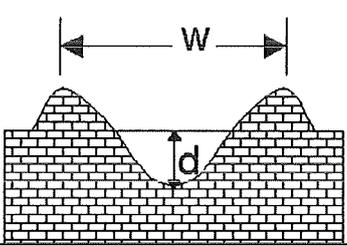
Zuerst entwickelt man die Fouriertransformierte $\bar{z}(k)$ von $z(x, o)$ in eine Taylorreihe:

$$\bar{z}(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle x^n \rangle_0 \frac{(-ik)^n}{n!} \quad (3.13)$$

mit

$$\langle x^n \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} x^n z(x, o) dx \quad (3.14)$$

dem n-ten Moment der Funktion $z(x, o)$.

Form	'Grain-Boundary Grooving'	'Single Surface Scratch'
Schematisches Aussehen der Profile		
Oberflächendiffusion	Breite: $w = 4.6(c_4 t)^{1/4}$ Tiefe: $d = 0.973 \frac{\gamma_B}{2\gamma} (c_4 t)^{1/4}$	Breite $w = 6.90(c_4 t)^{1/4}$ Tiefe $d = 0.0487 M_2 (c_4 t)^{-3/4}$ $M_2 = 6.2 \cdot 10^{-2} w^3 d_0$
Volumendiffusion	Breite: $w = 5.0(c'_3 t)^{1/3}$ Tiefe: $d = 1.01 \frac{\gamma_B}{2\gamma} (c'_3 t)^{1/3}$	Breite: $w = 6.22(c'_3 t)^{1/3}$ Tiefe: $d = 0.053 M_3 (c'_3 t)^{-1}$ $M_3 = 7.84 \cdot 10^{-2} w^3 d_0$

Die verwendeten Konstanten c_4, c'_3 haben folgende Bedeutung:

$$c_4 = \frac{D_s c_0 \gamma \Omega^2}{k_b T} \quad \text{und} \quad c'_3 = \frac{D_v \gamma \Omega}{k_b T},$$

mit D_v dem Volumendiffusionskoeffizient und γ_B der freie Grenzflächenenergie der Korngrenze.

Tabelle 3.1: Oberflächenkratzer und Korngrenzengräben und ihre Zeitabhängigkeiten für die Grenzfälle von Oberflächendiffusion und Volumendiffusion.

Wurde der Kratzer nur durch laterale Verschiebung von Material erzeugt, so verschwindet das nullte und aufgrund der Symmetrie auch das erste Moment. Somit bildet das zweite

Moment den ersten nicht verschwindenden Term. Es läßt sich zeigen, daß dieser Term außerdem unabhängig von der Zeit ist [113] und daß alle restlichen Terme vernachlässigbar sind.

Die Form des Kratzers wird also nur vom zweiten Moment bestimmt und es berechnet sich daraus die Grabenbreite w zu:

$$w = 6.90(c_4 t)^{1/4} \quad (3.15)$$

Liegt nur Volumendiffusion vor, so ändert sich das zeitliche Verhalten in $w \propto t^{1/3}$. In Tabelle 3.1 ist eine Zusammenfassung des Verhaltens eines einzelnen Kratzers ('Single Surface Scratch') und einer Korngrenze ('Grain Boundary Grooving') für die Grenzfälle Oberflächen- und Volumendiffusion dargestellt. Im Unterschied zum Oberflächenkratzer muß bei Korngrenzenraben der Einfluß der Korngrenze mitberücksichtigt werden. Bei Korngrenzen findet ein Massentransfer aus der Korngrenze auf die Oberfläche statt. Die Breite der Korngrenze w ist deshalb von der Oberflächen- bzw. Volumenselbstdiffusion abhängig. Die Korngrenzenenergie geht hingegen bei der Grabentiefe d mit ein.

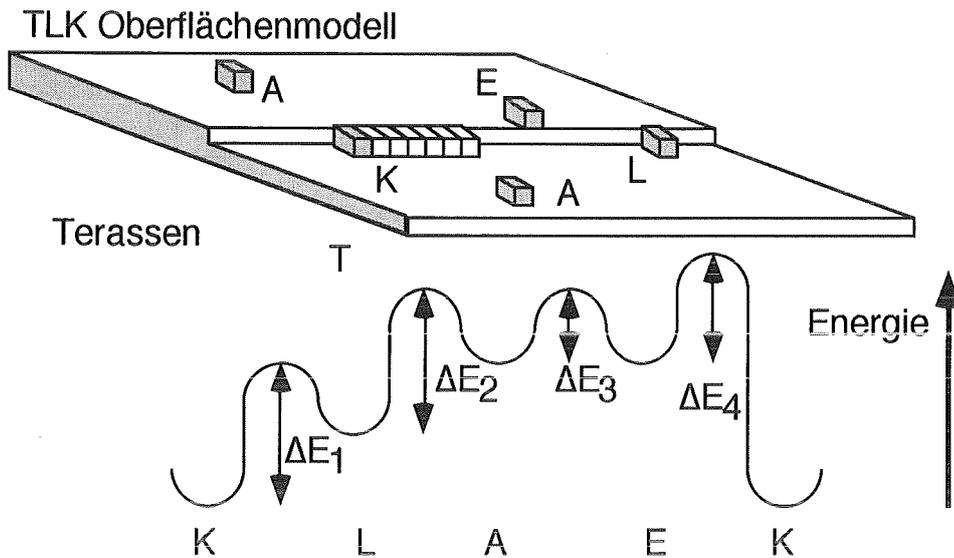
Hingewiesen werden muß noch, daß bei allen Beschreibungen der Veränderungen von Oberflächenstrukturen immer das Produkt $D_s \gamma$ auftritt. Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten werden also unabhängige Werte für die freie Oberflächenenergie benötigt.

3.3 Die Oberflächenselbstdiffusionskonstante D_s

Die Oberflächenselbstdiffusionskonstante D_s war bei den bisherigen Gleichungen lediglich ein Parameter.

Nimmt man als Modell einer Oberfläche eine atomar flache Oberfläche an, so ist nur die sogenannte intrinsische Diffusion, d.h. Diffusion über Leerstellen und interstitielle Gitterplätze möglich. Diese Diffusionsmechanismen entsprechen denen der Volumendiffusion. Eine solche idealisierte Oberfläche liegt in der Realität **nie** vor (siehe hierzu auch Abb. 5.5). Eine sehr viel bessere Beschreibung der Oberfläche ist durch das TLK ('Terrace-Ledge-Kink') Oberflächenmodell, wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, gegeben. Die Oberfläche ist aus einzelnen atomar flachen Terrassen, die durch monoatomare Stufen getrennt sind, aufgebaut. Diese Stufenkanten können zusätzliche Ecken ('Kinks') aufweisen. Dieses Modell macht deutlich, daß bei der Beschreibung der Oberflächendiffusion die Wechselwirkung und die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die verschiedenen möglichen Prozesse ebenso wie die spezifischen Eigenschaften von unterschiedlichen Oberflächen berücksichtigt werden müssen. So unterscheidet sich z.B. die Aktivierungsenergie für die Bewegung eines einzelnen Atoms, einem sogenannten 'Adatom' [48] auf einer Gold(110)-Oberfläche (je nach Richtung $0.268eV$ oder $0.677eV$) deutlich von der der (111) Oberfläche ($0.102eV$) [114].

Für den Materialtransport kann sowohl die Bewegung von Adatomen als auch die Bewegung von Leerstellen verantwortlich sein. Die Aktivierungsenergie ΔE für die Bewegung



Als Beispiel für die Werte von typischen Aktivierungsenergien dienen Werte aus Modellrechnungen [114] für eine Gold (111) Oberfläche, diese Oberfläche zeigt im Gegensatz zu Au(110) keine signifikante Richtungsabhängigkeit der Prozesse:
 $\Delta E_1 = 0.42\text{eV}$, $\Delta E_2 = 0.559\text{eV}$, $\Delta E_3 = 0.102\text{eV}$, $\Delta E_4 = 0.260\text{eV}$.

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des TLK ('Terrace-Ledge-Kink') Oberflächenmodells mit den für die Bewegung von Atomen an verschiedenen Positionen typischen Aktivierungsenergien.

eines Adatoms hängt maßgeblich von seiner Position ab. Für die Bewegung auf einer flachen Terrasse ist eine kleinere Energiebarriere zu überwinden als für das Verlassen einer Stufenkante [48]. Für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ eines Adatom gilt die Beziehung:

$$\langle x^2 \rangle = \nu \langle l^2 \rangle t = 4D_s t \quad (3.16)$$

mit ν , der Sprungfrequenz und mit $\langle l^2 \rangle$, der mittleren quadratischen Sprungweite. D_s läßt sich nun schreiben als:

$$D_s = \frac{\nu \langle l^2 \rangle}{4}$$

Die Bewegung von Adatomen ist ein thermisch dominierter Prozeß. Nimmt man im einfachsten Fall nur eine einzige oder mittlere Energiebarriere an, so gilt für die Sprungfrequenz ν :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right)$$

und D_s ergibt sich zu:

$$D_s = \frac{\nu_0 \langle l^2 \rangle}{4} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (3.17)$$

Unter diesen Annahmen zeigt D_s ein Arrheniusverhalten. Die hier beschriebene Herleitung für Adatome läßt sich in analoger Weise natürlich auch auf Leerstellen übertragen.

Es müssen dann allerdings andere Sprungfrequenzen ν und Aktivierungsenergien ΔE verwendet werden.

Typische Werte für Aktivierungsenergien ΔE liegen im Bereich zwischen 0.2eV und 1eV [115] und für den exponentiellen Vorfaktor D_0 bei $10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$ [38,116]. Der bis zu dieser Stelle diskutierte Diffusionsprozeß ist eine sogenannte **lokalisierte Diffusion** [29], da sich die Atome von einem Gitterplatz zu einem anderen bewegen. Im Gegensatz zur Volumendiffusion gibt es an Oberflächen noch einen anderen Diffusionsprozeß, die **nicht lokalisierte Diffusion**, die besonders bei hohen Temperaturen zu beobachten ist [29]. Sie rührt von Adatomen her, deren Energie zwar kleiner als die Bindungsenergie, aber größer als die maximale Energie für einen direkten Platzwechsel ist. Die Bezeichnung nicht lokalisierte Diffusion ist darin begründet, daß sich diese Adatome praktisch frei über die Oberfläche bewegen können. Zusätzlich zu dieser Bewegungsfreiheit ist es möglich, daß sich Atomverbände aus zwei ('Dimer'), drei ('Trimer') oder mehr Adatomen bilden. Diese Atomverbände haben aufgrund der zusätzlichen Rotationen und Schwingungen eine größere Anzahl von Freiheitsgraden als ein einzelnes Adatom. Die ergänzenden Anregungen führen zu erheblich größeren mittleren Diffusionswegen und damit zu einem größeren exponentiellen Vorfaktor in Gleichung 3.17. Aufgrund der erheblich höheren benötigten Energien findet die nicht lokalisierte Diffusion erst bei höheren Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes [29] statt. Dies hat eine Abweichung der Diffusionskonstanten vom Arrheniusverhalten nach Gleichung 3.17 wegen des geänderten Vorfaktors und der größeren Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen zur Folge! Zur Messung dieser Änderung der Aktivierungsenergie muß die Selbstdiffusionskonstante in einem möglichst großem Temperaturintervall mit ausreichend hoher Genauigkeit bestimmt werden. Diese genaue Bestimmung für Goldoberflächen durchzuführen, ist auch ein Ziel dieser Arbeit.

Eine empirische Analyse von Diffusionswerten verschiedener kubisch-flächenzentrierter Metalle in Abhängigkeit ihres Schmelzpunktes T_m ergeben [29] allgemeine Gleichungen für die Oberflächendiffusionskonstante. Diese Analyse zeigt, daß die nicht lokalisierte Diffusion ab etwa $T \approx 0.77T_m$ dominierend wird. Unterschiedliche Kurvenanpassungen für Temperaturen unterhalb und oberhalb $0.77T_m$ wurden deshalb durchgeführt. Für den Hochtemperaturbereich gilt:

$$D_s = 0.074 \exp(-17.8T_m/T) \text{m}^2/\text{s} \quad 0.77 < T/T_m < 1 \quad (3.18)$$

mit einer Aktivierungsenergie von

$$\Delta E = 17.8k_b T_m.$$

Dies entspricht 1.96eV für Gold.

Für den Tieftemperaturbereich gilt:

$$D_s = 1.4 \times 10^{-6} \exp(-6.54T_m/T) \text{m}^2/\text{s} \quad T/T_m < 0.77 \quad (3.19)$$

mit einer Aktivierungsenergie von

$$\Delta E = 6.54k_b T_m.$$

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

Dies entspricht $0.72eV$ für Gold.

Eine Überprüfung dieser Anpassung ergibt, daß für den Temperaturbereich $< 0.77T_m$ nur Daten bis zu einer Temperatur von $0.55T_m$ vorliegen. Aus diesem Grunde ist die Angabe der Autoren von $T < 0.77T_m$ [29] irreführend, denn für niedrigere Temperaturen als $0.55T_m$ stellt diese Gleichung nur eine Extrapolation dar, die besonders wegen den großen Fehlern und Schwankungen der verwendeten Diffusionswerten zu fragwürdigen Ergebnissen führt. Diese Gleichungen sind nur eine sehr grobe Annäherung der Vielzahl der Diffusionsdaten und die Unterteilung des Temperaturbereichs ist aufgrund der großen Variation der Daten mit einem sehr großen Fehler behaftet. Aus diesem Grunde kann man nicht erwarten, daß die beiden Gleichungen gute quantitative Beschreibungen der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten von speziellen Materialien liefern.

Die bisherigen Überlegungen gehen immer von einer reinen Oberfläche aus. Sind nun Adsorbate auf der Oberfläche, so können diese sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der Diffusionskonstante [29,117] verursachen. Aufgrund experimenteller Ergebnisse kann man zwei Adsorbattypen [29] unterscheiden.

1. Adsorbate mit einem höheren Schmelzpunkt als das Substrat. Sie vermindern die Selbstdiffusion.
2. Adsorbate mit einem niedrigeren Schmelzpunkt. Sie erhöhen die Diffusion abhängig von ihrer Konzentration.

Zum ersten Typ von Adsorbaten zählt z.B. Kohlenstoff, er vermindert sehr stark die Diffusion [29]. Zum zweiten Typ zählt z.B. Chlor, es kann die Diffusionskonstante von Cu um einen Faktor 10^4 erhöhen [29,118].

Im Hinblick auf das TLK Modell kann man diese Einflüsse folgendermaßen erklären: Adsorbate wie Kohlenstoff werden sich aufgrund energetischer Gegebenheiten vorzugsweise an Stufenkanten und an Leerstellen sowie Adatomen anlagern. Das blockiert die Diffusionspfade mit niedrigen Aktivierungsenergien und bremst so die Diffusion.

Bilden andererseits Adsorbate Verbindungen mit Substratatomen aus, so gibt es mehrere Möglichkeiten einer Diffusionserhöhung [29]. Für eine Bindung zwischen Adsorbat und Oberflächenatomen müssen diese zusammenkommen, um die Reaktion zu ermöglichen. Es setzt eine zusätzliche Bewegung der Atome ein. Die entstandenen Verbindungen können nun eine deutlich höhere Mobilität und einen niedrigeren Dampfdruck besitzen als die Substratatomene, was zu erhöhter Diffusion und Evaporation führt.

3.4 Simulationsrechnungen

Für die Simulation des Verhaltens künstlicher Strukturen, in diesem Fall auf Goldoberflächen, nach Gleichung 3.12, benötigt man Werte für die Diffusionskonstante und die spezifische freie Oberflächenenergie.

Diffusions-Parameter		Experimentelle Bedingungen			
D_0	ΔE	Kristall- Orientierung	Umgebung/ Methode	Tem- peratur	Autor
(m^2/s)	(eV)			(K)	
9.1×10^{-6}	1.81	Volumendiff.	–	300–1338	[102]
–	3.0	polykrist.	$10^{-5} torr$	1170–1310	[100]
4×10^{-7}	1.0	(110)	$< 10^{-9} torr$	1130–1170	[100]
10^2	2.35	(110)	H_2	1140–1330	[100]
8×10^2	2.81		$10^{-7} torr$	1200–1300	[100]
–	1.95		H_2	1140–1240	[100]
7.6×10^{-4}	0.68	polykrist.	$10^{-3} torr$	< 670	[100]
–	0.74–1.82	alle	H_2	770–1230	[100]
–	0.43–0.87	alle	H_2	540–885	[100]
1.3×10^{-19}	–	(111)	UHV	303	[20]
$< 10^{-23}$	–	(111)	UHV	296	[119]
1.46×10^{-23}	–	(111)	Luft	296	[120]
3.5×10^{-22}	–	(111)	Luft	296	[120]
1.2×10^{-11}	0.9	polykrist.	Luft	398–443	[121]
5	2.04	alle	H_2	–	[30]

Tabelle 3.2: Experimentelle Werte für die Oberflächenselbstdiffusionskonstante und die Aktivierungsenergie von Gold.

In Tabelle 3.2 sind Werte aus der Literatur für die Aktivierungsenergie ΔE und dem exponentiellen Vorfaktor D_0 oder der Diffusionskonstanten von Messungen bei nur einer Temperatur zusammengefaßt. Diese Werte zeigen Unterschiede von mehreren Größenordnungen!

Sicherlich müssen Experimente mit Aktivierungsenergien, die über denen der Volumendiffusion liegen, kritisch bewertet werden. Auch die Experimente, die nicht im UHV durchgeführt wurden und bei denen keine Informationen über die Oberflächenreinheit vorliegen, lassen an der Qualität der Werte Zweifel. Aufgrund dieser Kriterien, ist das vertrauenswürdigste Experiment jenes, daß eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = 0.68 eV$ bei einem Vorfaktor von $D_0 = 7.6 \times 10^{-4} m^2/s$ liefert. Die Diffusionskonstanten, die für Raumtemperatur angegeben sind, wurden aus STM Messungen bestimmt. Der Fehler dieser Werte dürfte aufgrund der sehr kleinen Meßzeiten relativ hoch sein. Die Werte aus [121] müssen nicht den Oberflächenwerten entsprechen, da die Messungen an Gold-

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

filmen durchgeführt wurden und so ein Einfluß der Schichtdicke nicht auszuschließen ist.

Diese Diskussion macht deutlich, daß eine genaue Bestimmung der Diffusionskonstanten für alle Temperaturen notwendig ist. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der hohen Auflösung von Rastersondenmikroskopen und der hier vorgestellten Theorie die Diffusionskonstante mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

In Tabelle 3.3 sind die Zahlenwerte für die freie Oberflächenenergie γ aufgelistet. Die aus theoretischen Modellrechnungen erhaltenen γ Werte beziehen sich meist auf $T = 0K$. Für die experimentellen Daten sind selten Temperaturen angegeben, es kann jedoch von Raumtemperatur ausgegangen werden. Für die Simulationsrechnungen und die spätere Auswertung wird für γ immer der experimentelle Wert aus [122] verwendet, da dieser Werte durch Ionenstreuexperimente bestätigt bzw. überprüft wurde.

Bei den im folgenden durchgeführten Simulationsrechnungen ist γ als unabhängig von der Temperatur angenommen worden. Diese Änderung ist vernachlässigbar gegenüber der Variation von mehreren Größenordnungen der Diffusionskonstanten. Dies verdeutlicht folgende Abschätzung:

Beschreibt man die Atome der Oberfläche als dreidimensionalen harmonischen Oszillator, so berechnet sich γ für kleine Temperaturen zu [123]

$$\gamma = E - T \frac{3}{2} k_b c_0 \ln T.$$

Hiermit berechnet sich eine Erhöhung von γ um $1.7J/m^2$ bei einer Temperaturerhöhung vom Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt. Diese Erhöhung ist noch deutlich größer als andere Abschätzungen [42] mit Werten von $\approx 0.2J/m^2$. Dies veranschaulicht, daß die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit keinen Einfluß auf die Simulationsrechnungen hat. Die Orientierungsabhängigkeit von γ kann ebenfalls nicht berücksichtigt werden, da das verwendete theoretische Modell (siehe Kapitel 3.2) diese Abhängigkeit nicht beinhaltet. Zur Vereinfachung wird γ'' bei den Rechnungen vernachlässigt.

Simulationsrechnungen

Gleichung 3.12 ermöglicht die Berechnung des zeitlichen Verhaltens beliebiger Oberflächenprofile, jedoch finden sich in der Literatur nur analytische Ableitungen für einige spezielle Profile [28]. In dieser Arbeit wurden erstmalig numerische Simulationsrechnungen basierend auf Gleichung 3.12 durchgeführt. Das Verfahren erlaubt die Berechnung der zeitlichen Veränderung beliebiger Oberflächenprofile, was an vier ausgewählten Beispielen gezeigt wird. Auch Meßdaten können als Eingabedaten für die Simulationen dienen, so daß sich auch reale Profile berechnen lassen. Aus numerischen Gründen wurde eine diskrete Fouriertransformation für die Berechnungen verwendet [127,128].

Für die bei den Rechnungen benötigten Konstanten wurden folgende Zahlenwerte für Au eingesetzt:

$$\begin{aligned}\gamma &= 1.363 \text{ J/m}^2 \\ \Omega &= 1.707 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \\ c_0 &= 8.50 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}.\end{aligned}$$

γ (J/m^2)	Fläche	Umgebung/ Methode	Temperatur (K)	Autor
1.098	(110)	Theorie	0	[124]
1.41	(110)	Theorie	1300	[125]
1.31	(110)	Theorie	0	[126]
1.363	–	Experiment	–	[122]
1.450	–	Experiment	–	[107]
1.510	gemittelt	Experiment	–	[116]
0.990	(110)	Theorie	0	[116]
0.797	(111)	Theorie	0	[116]
0.927	(100)	Theorie	0	[116]
0.927	gemittelt	Theorie	0	[116]
0.957	(110)	Theorie	0	[105]
0.767	(111)	Theorie	0	[105]
0.987	(100)	Theorie	0	[105]

Tabelle 3.3: Werte für die freie Oberflächenenergie von Gold.

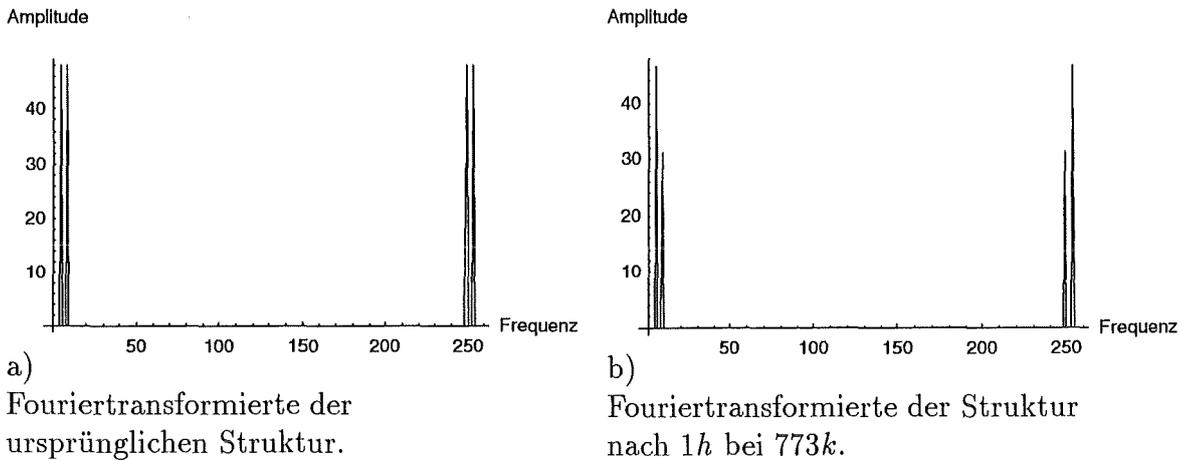


Abbildung 3.4: Berechnete Fouriertransformierte der ursprünglichen und der Struktur nach 1h bei 773K.

Als erste Oberflächenstruktur wurde eine gleichphasige Überlagerung zweier sinusförmiger Strukturen verwendet. Sie dient zur Überprüfung des Simulationsmodells und macht die sehr starke Wellenlängenabhängigkeit der Oberflächendiffusion deutlich. Außerdem läßt sich eine ähnliche Struktur mit dem SFM herstellen (s. Kapitel 5.2) und gestattet so einen direkten Vergleich zwischen Simulationsrechnungen und Experiment. Dieser Vergleich ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Amplituden, was den Modellansatz bestätigt und die Oberflächendiffusion als dominanten Prozeß ausweist. Die beiden verwendeten sinusförmigen Profile haben eine Wellenlänge von $\lambda = 424nm$ und $828nm$, jeweils mit einer Amplitude von $6nm$. Diese Werte entsprechen periodischen Gittern,

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

wie sie mit dem SFM (s. Kapitel 5) auf Goldoberflächen erzeugt werden können. In Abb. 3.4.a ist die Fouriertransformierte der Oberflächenstruktur dargestellt. Die aufgetragenen Frequenzwerte ν der Abszisse der Fouriertransformierten sind durch die bei der Berechnung verwendete maximale Punkteanzahl gegeben. Sie lassen sich über die Beziehung $k = 2\pi\nu/\text{Bereich}$ einer Wellenzahl zuordnen. Da die beiden Frequenzen, die gleiche Amplituden besitzen, nochmals in dem Schaubild bei höheren Frequenzen auftauchen, ist eine Folge, der durch den Algorithmus der diskreten Fouriertransformation erzwungenen Symmetrisierung [128]. Dies hat keine Einfluß auf die Rechnungen, wenn diese zusätzlichen Frequenzen ebenfalls entsprechend Gleichung 3.12 gedämpft werden.

Wird die Oberflächenstruktur jetzt bei einer Temperatur von $T = 773K$ für $1h$ getempert und nimmt man für diese Temperatur eine Diffusionskonstante von $D_s = 7.9 \times 10^{-15} m^2/s$ (siehe Kapitel 7) an, so erhält man eine Amplitudenänderung der Fouriertransformierten nach Abbildung 3.4.b. Die ursprünglich gleich großen Amplituden sind deutlich unterschiedlich. Die Amplitude der höheren Frequenz, also der kleineren Wellenlänge, wird erheblich stärker abgeschwächt als die Amplitude des langwelligen Anteils. Diese wurde durch den Tempersschritt lediglich um 3% verkleinert, im Gegensatz zu 35% der kurzwelligen Amplitude!

Abbildung 3.5 stellt die Veränderung der Struktur (\cdot) nach jeweils $1h$ Tempern bei $773K$ für zwei Tempersschritte ($-$) dar.

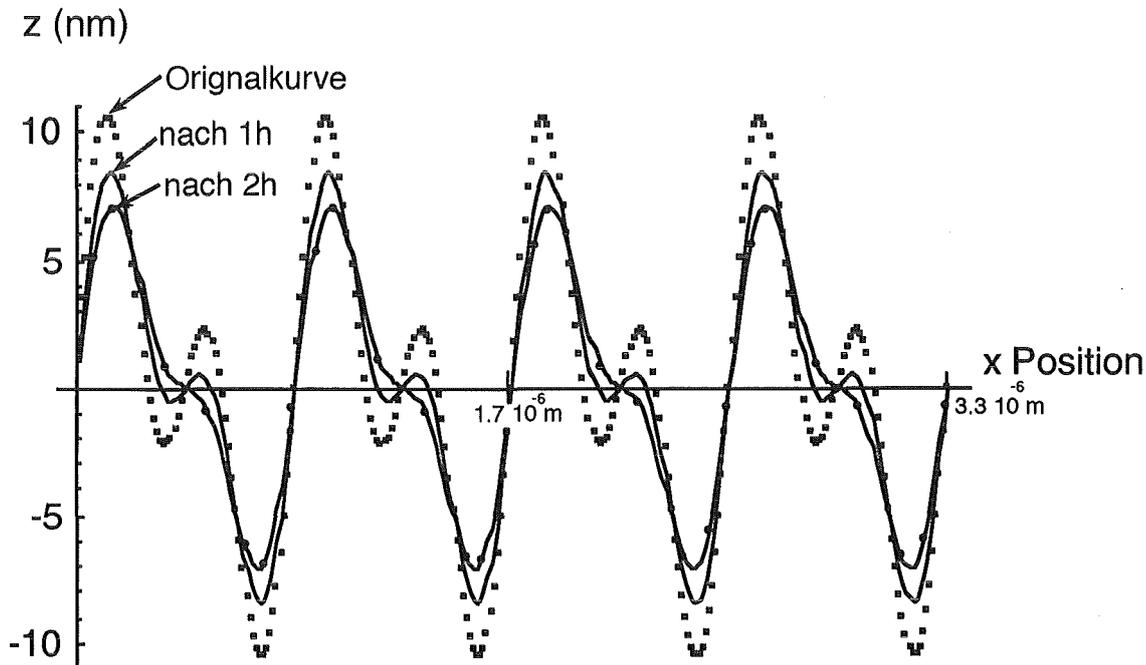


Abbildung 3.5: Berechnet Veränderung eines Oberflächenprofils (\cdot) für zwei Tempersschritte bei $773K$ für jeweils $1h$ ($-$). Das Profil besteht aus zwei sinusförmigen Strukturen mit $\lambda = 424nm$ und $848nm$.

Deutlich zu erkennen ist die sehr starke Abschwächung des kurzwelligen Anteils, dessen

Amplitude nach $2h$ auf ca. 42% des ursprünglichen Wertes gefallen ist, währenddessen der andere Anteil noch bei 95% liegt.

Die nächste Rechnung für gleiche Werte der Temperatur und der Diffusionskonstanten wird für eine realitätsnahe (s. Abb. 5.10) Rechteckstruktur mit Rauigkeit durchgeführt.

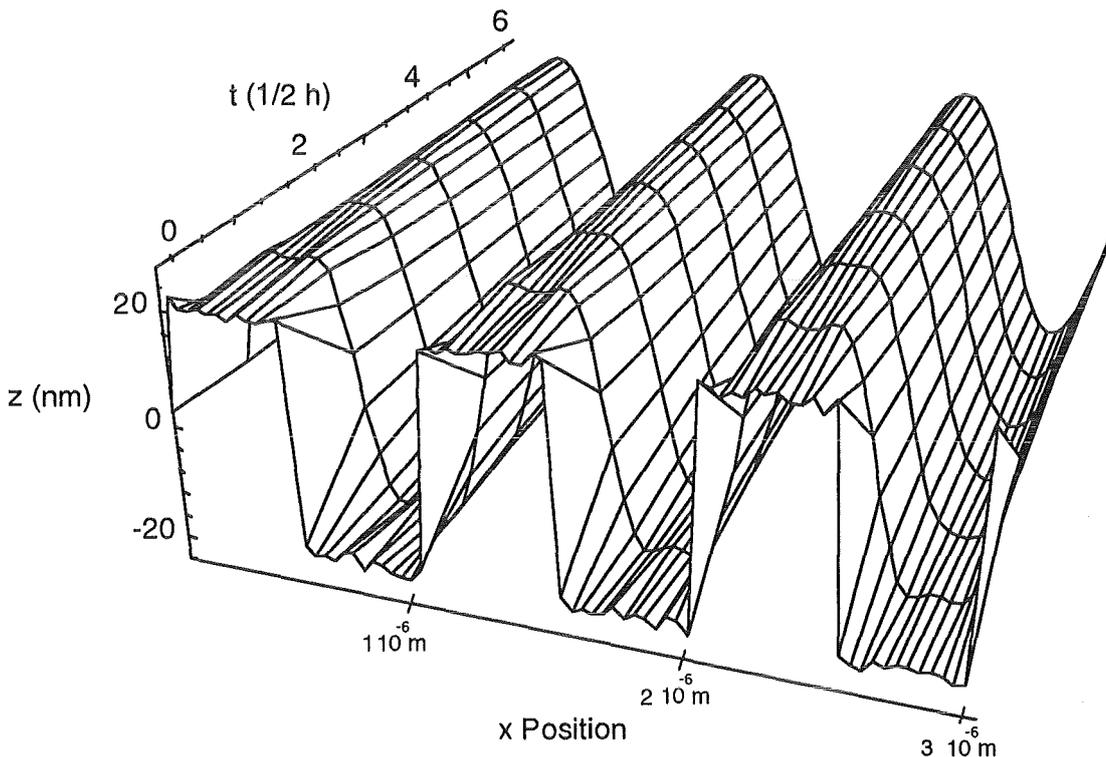


Abbildung 3.6: Darstellung des berechneten zeitlichen Verhaltens einer rauhen Rechteckstruktur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$ bei $T = 773K$. Die Zeitschritte entsprechen jeweils einer halben Stunde.

Abbildung 3.6 zeigt eine Darstellung der zeitlichen Veränderung dieser Rechteckstruktur, die eine Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$ und eine Amplitude von $a = 20nm$ besitzt. Die Rauigkeit wurde durch eine Zufallsfunktion mit einer maximalen Amplitude von $3nm$ approximiert. Die Zeitspanne zwischen den einzelnen Rechenschritten beträgt $1/2h$. Diese Rechnung macht deutlich, daß sich bereits nach einer halben Stunde eine Abrundung der Struktur einstellt und ein Teil der Rauigkeit verschwunden ist. Für kleine Zeiten sind die beiden langwelligsten Anteile der Struktur dominant, für große Zeiten wird die Struktur dann im wesentlichen durch eine sinusförmige Struktur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$, dem langwelligsten Anteil der Rechteckstruktur, geprägt. Dies entspricht auch der Erwartung, daß für große Zeiten bei beliebigen periodischen Strukturen alle kleineren Wellenlängen verschwinden, bis schließlich nur noch der langwelligste Anteil verbleibt. Das Profil läßt sich dann einfach durch eine sinusförmige Struktur beschreiben.

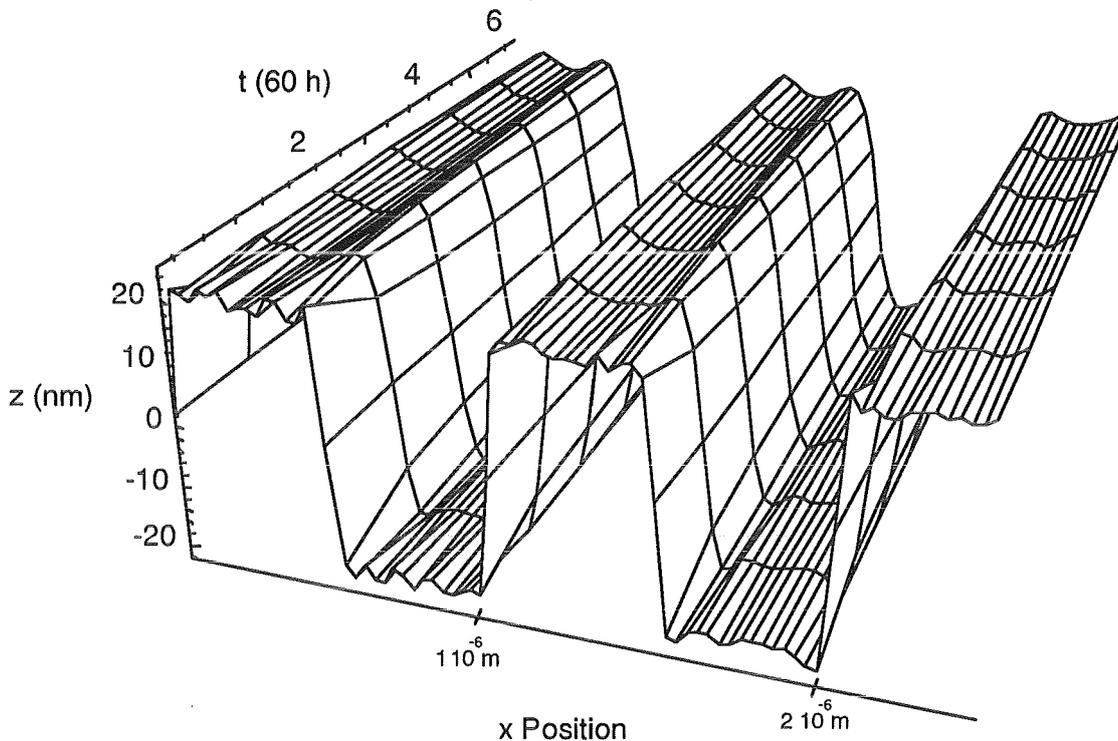


Abbildung 3.7: Darstellung des berechneten zeitlichen Verhaltens einer rauhen Rechteckstruktur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$ bei $T = 300K$. Die Zeitschritte entsprechen jeweils $60h$.

Nach diesen Rechnungen bei relativ hohen Temperaturen ($\approx 60\% T_m$) stellt sich die Frage nach dem Verhalten einer solchen Rechteckstruktur bei Raumtemperatur. Die Wellenlänge dieser Struktur liegt in der Größenordnung der Strukturen, die bereits heute bei Masken in lithographischen Prozessen vorliegen [1,2]. Gerade im Hinblick auf technische Anwendungen, z.B. die längerfristige Lagerung dieser Masken oder die Erwärmung bei bestimmten Verfahren, spielt die thermische und zeitliche Stabilität solcher Strukturen eine große Rolle. Entscheidend für realistische Simulationen ist jedoch die genaue Kenntnis, insbesondere bei Raumtemperatur, der Diffusionskonstanten. Die in Tabelle 3.2 angegebenen Werte, zum Teil extrapoliert, liegen für Raumtemperatur in einem Bereich von $10^{-14}m^2/s$ bis $10^{-35}m^2/s$! Für die Simulation bei Raumtemperatur wird ein Wert von $1.2 \times 10^{-18}m^2/s$ [17] (siehe auch Kapitel 6) verwendet.

Abbildung 3.7 zeigt eine Darstellung des zeitlichen Verhaltens einer rauhen Rechteckstruktur wieder mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$. Die Zeitschritte betragen bei diesen Rechnungen jeweils $60h$ und die Gesamtzeit entspricht 15 Tagen. Auch bei diesen Simulationen zeigt sich wieder ein sehr schnelles Abrunden der Struktur und das Verschwinden der Rauigkeit. Die Amplitude der Struktur bleibt nahezu unverändert während der gesamten Zeit. Lediglich eine Formänderung aufgrund des Verschwindens der kurzwelligen Anteile findet statt. Eine Ungenauigkeit in der Diffusionskonstante um

eine Größenordnung bedeutet ebenfalls eine Änderung der Zeitskala um eine Größenordnung. Bei Verwendung einer Diffusionskonstanten im Bereich von $D_s = 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ vergrößert sich der Zeitbereich von 15 Tage auf 15×10^5 Tage, was einer Zeit von ca. 4000 Jahren entspricht! Diese Abschätzung macht den enormen Einfluß der Diffusionskonstanten auf die Simulationsrechnungen zur Stabilität künstlicher Strukturen deutlich und ist ein Grund für die Experimente zur Bestimmung der Diffusionskonstanten.

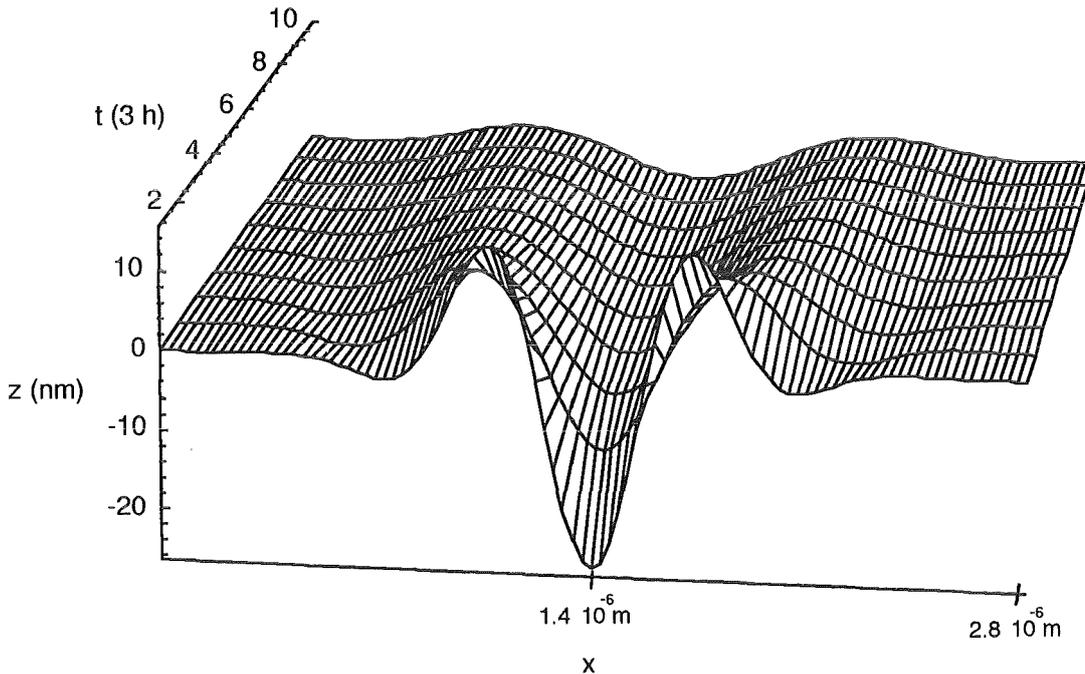


Abbildung 3.8: Darstellung des berechneten zeitlichen Verhaltens eines Oberflächenkratzers mit einem Abstand der Maxima von $w = 0.4 \mu\text{m}$ bei $T = 573 \text{ K}$. Die Zeitschritte entsprechen jeweils $3h$.

Die bisher durchgeführten Simulationsrechnungen stellten den Einfluß der Oberflächendiffusion auf periodische Oberflächenprofile dar. Solche Rechnungen lassen sich natürlich auch auf nichtperiodische Strukturen wie Kratzer ausweiten und können auch zur Analyse von Meßdaten besonders von komplexeren Strukturen angewendet werden.

Als letztes Beispiel wird das zeitliche Verhalten einer nichtperiodischen Struktur, die einem Oberflächenkratzer nachempfunden ist, vorgestellt.

Abbildung 3.8 zeigt wieder das zeitliche Verhalten in einer Darstellung, jetzt von einem einzelnen Oberflächenkratzer. Die Temperatur, für die die Berechnungen durchgeführt wurden, beträgt 573 K mit einer zu $1.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ [17] angenommenen Diffusionskonstanten. Die Zeitschritte in der Abbildung entsprechen $3h$ und der Abstand der Maxima des Profils beträgt 400 nm für $t = 0h$. Solche Kratzer können z.B. mit dem SFM hergestellt und vermessen werden. Die Graphik 3.8 macht deutlich, daß sich die Form des Kratzers sehr schnell einer nahezu konstanten Form annähert, bei der sich nur der Ab-

3. Beschreibung thermisch bedingter Oberflächenänderungen

stand der Maxima und die Tiefe des Kratzers ändert. Dieses Verhalten entspricht der bereits diskutierten Eigenschaft eines Kratzers, der Zeitunabhängigkeit des zweiten Moments (siehe Gleichung 3.15). Aus der zeitlichen Analyse der Kratzerbreite, die wie die Abbildung zeigt ständig zunimmt, läßt sich also direkt auf die Diffusionskonstante schließen.

Gerade diese hier diskutierten Simulationsrechnungen haben gezeigt, wie wichtig die genaue Kenntnis der Oberflächenselbstdiffusionskonstante in einem möglichst weiten Temperaturbereich zur Berechnung der Stabilität künstlicher Oberflächenstrukturen ist. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit besteht, wie bereits erwähnt, darin in einem großen Temperaturbereich mit Hilfe der Rastersondenmikroskopie die Oberflächenselbstdiffusionskonstante mit höchster Genauigkeit zu bestimmen. Hieraus ließe sich dann die Aktivierungsenergie und falls die Qualität und Quantität der Daten ausreicht, auch deren Änderung beim Übergang zu höheren Temperaturen berechnen.

4. Experimentelle Aufbauten

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten vorgestellt. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hierbei beim Aufbau und Test einer selbst konstruierten Lichteizung. Sie dient zu Messungen mit dem UHV–STM bei variablen Probertemperaturen, z.B. für Diffusionsmessungen oder für Messungen von Phasenübergängen an Oberflächen mit höchster lokaler Auflösung. Es wird demonstriert, daß mit dieser Lichteizung Temperaturen von 390°C bei Verwendung eines speziellen Probenträgers und atomare Auflösung erreicht werden können. Zur Bestimmung des lateralen thermischen Drifts wird eine hierfür entwickelte Abschätzung verwendet.

4.1 Aufbau der UHV–Apparatur

Für die Untersuchung nicht verunreinigter Oberflächen werden sowohl Oberflächenreinigungsmethoden, z.B. Sputtern oder Spalten, als auch UHV benötigt. Ein Basisdruck $< 10^{-9}\text{mbar}$ stellt sicher, daß die Belegung einer Oberfläche für einen von verschiedenen Parametern abhängigen Zeitraum [129] deutlich kleiner als eine Monolage bleibt. Eine weitere Anforderung an eine Apparatur zusätzlich zur UHV–Tauglichkeit stellen rastersondenmikroskopische Untersuchungen dar. Hier dürfen durch die Apparatur keine Schwingungen auf das Meßsystem übertragen werden.

Eine Apparatur, die diesen Anforderungen genügt, zeigt Abbildung 4.1.

Zum schwingungsfreien Pumpen wird eine Ionenzerstäuberpumpe eingesetzt. Sie arbeitet in einem Druckbereich von ca. 10^{-4} bis $< 10^{-10}\text{mbar}$. Zur Evakuierung der Kammer vom Umgebungsdruck in den Arbeitsbereich der Ionenzerstäuberpumpe und zum Einschleusen von Proben in die UHV–Kammer ist zusätzlich ein, aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe bestehendes Pumpensystem angebracht. Weiterhin sind an der UHV–Apparatur noch folgende Anbauten auf Normflanschen (siehe Abb. 4.1) angebracht:

- Zwei–Achsen UHV–Probenmanipulator mit Durchführungen für ein Thermoelement und für die Probenheizung, mit der sich eine Temperatur von 600°C erreichen läßt. Der Manipulator erlaubt eine Translation in die drei Raumrichtungen und wird zum Probentransfer benötigt.

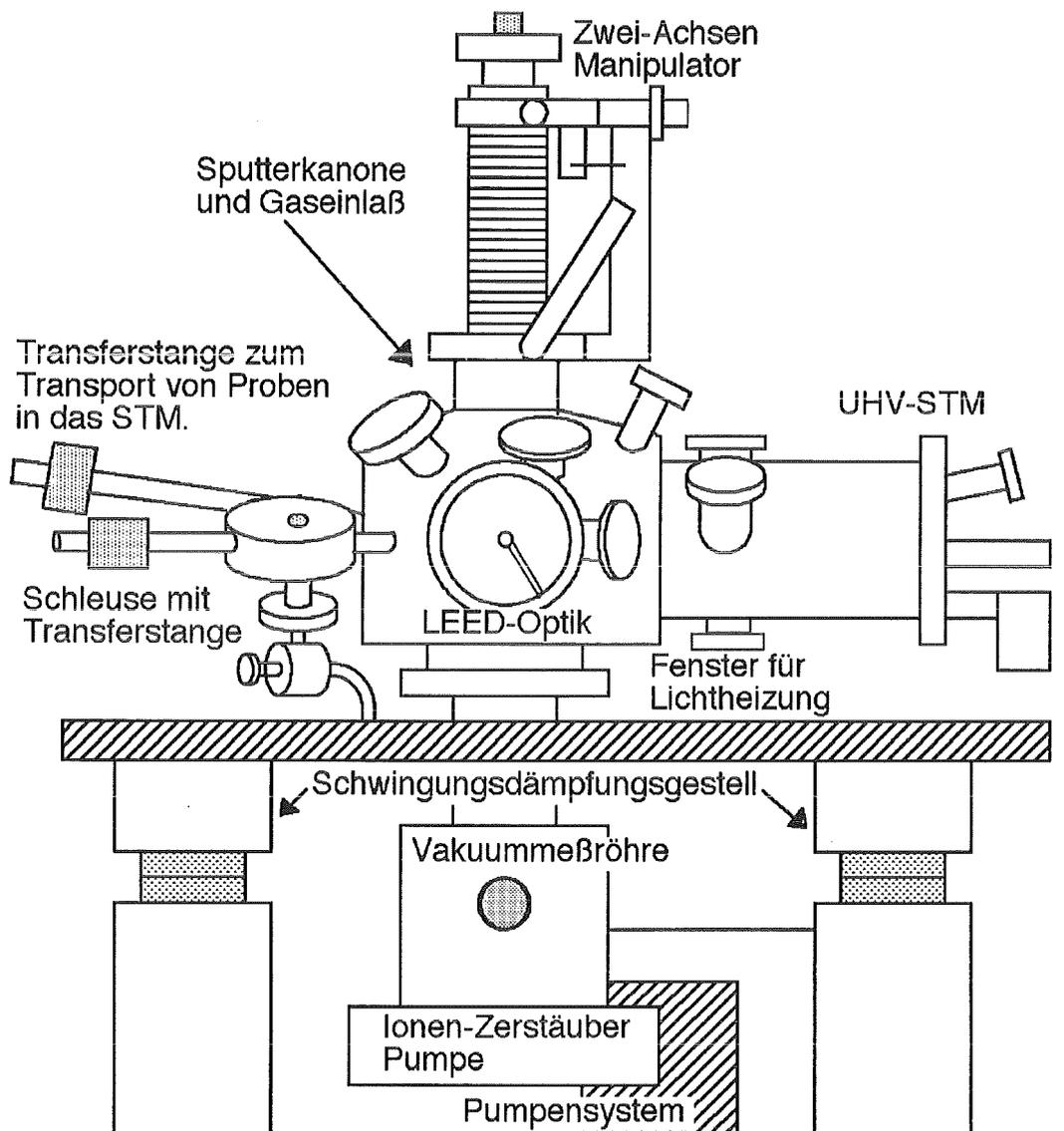


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur.

- 'Reverse-View LEED-Optik'.
- Differentielle Sputterkanone mit Gaseinlaß zur Oberflächenreinigung mit Edelgasen.
- Vakuummessröhre.
- Titanverdampferpumpe.
- UHV-STM (siehe Kapitel 4.2).
- Lange Transferstange zum Probentransfer ins STM.
- UHV-Ventil verbunden mit einer Schleuse und einer Transferstange.

- UHV-Probenparkstation.
- Beweglicher Metallstab, als Stromdurchführung.

Mit Hilfe der Schleuse und der Transferstangen ist ein Probenwechsel und mit speziellen Probenträgern auch ein Spitzenwechsel am STM durchführbar. Dabei steigt der Druck in der Apparatur nur für kurze Zeit an, so daß das UHV erhalten bleibt.

Die komplette Apparatur ist auf einem pneumatisch gedämpften Gestell montiert zur Entkopplung der Apparatur von Umgebungsschwingungen. Dieser Dämpfungstisch wird über einen Regler und drei Abstandssensoren in einer vorgegebenen Position gehalten, wodurch die Apparatur waagrecht justiert wird.

4.2 Das UHV-Rastertunnelmikroskop

Abbildung 4.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des kommerziellen UHV-STM.

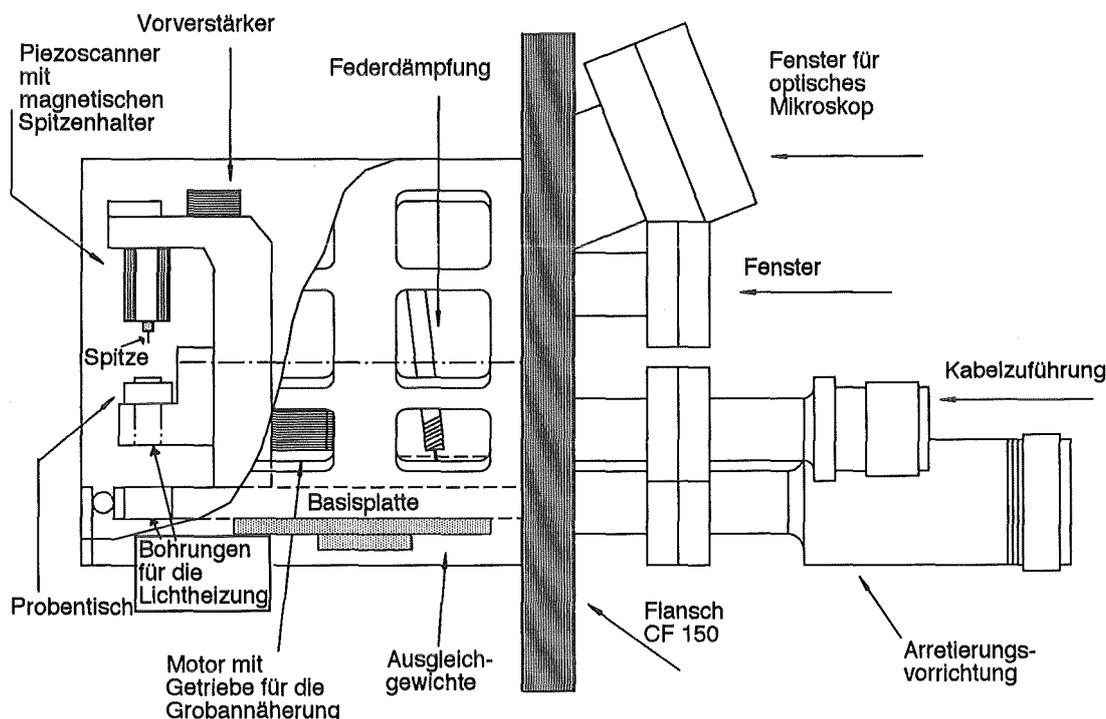


Abbildung 4.2: Schematische Skizze des Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskops.

Die Grobannäherung der Probe an die Spitze wird mit einem UHV-Gleichstrommotor mit einer Getriebeuntersetzung durchgeführt. Die Positionierungsgenauigkeit liegt bei maximal 140nm [66] bei einem Gesamthub von 12mm . Ein auch im UHV notwendiger

Spitzenwechsel beim STM aufgrund von Beschädigungen der Spitze oder ähnlichem kann durchgeführt werden.

Das STM verfügt über eine zusätzliche Schwingungsdämpfung bestehend aus vier Federsystemen, die das STM von der Kammer entkoppeln. Ein Federsystem besteht aus zwei ineinanderlaufenden Federn, deren Schwingungen durch eine Teflonhülse gedämpft werden. Zur Unterdrückung sehr kleiner Frequenzen sind die Federsysteme nicht direkt, sondern über Vitonringe an den Halterungen befestigt. Diese Schwingungsdämpfung ist so effizient, daß mit dem Gerät auch unter Umgebungsbedingungen ohne zusätzliche Schwingungsdämpfung atomare Auflösung an HOPG erreichbar ist. Dieses STM kann mit den in Tabelle 4.1 beschriebenen Scannern mit integriertem Vorverstärker ausgerüstet werden.

Typ	UD	UA
Lateraler Meßbereich	$12\mu m \times 12\mu m$	$0.7\mu m \times 0.7\mu m$
Vertikaler Meßbereich	$4\mu m$	$0.7\mu m$
Laterale Auflösung	$0.1nm$	$0.1nm$
Vertikale Auflösung	$0.05nm$	$0.01nm$

Tabelle 4.1: Scannertypen für das UHV–STM.

Das Auflösungsvermögen dieses UHV–STM wurde an einer Si(111) 7x7 rekonstruierten Oberfläche getestet. Präpariert wurde die Probe (siehe auch Kapitel 5) durch mehrfaches Heizen auf ca. $1200^{\circ}C$ im UHV vor der Transferierung in das STM. In Abbildung 4.3 ist die Messung mit dem UHV–STM, bestückt mit einem Scanner vom Typ UA gezeigt.

Als Spitze wurde eine geätzte und durch Sputtern gereinigte Wolframspitze verwendet. Die Messung zeigt neben vielen lokalen Defekten deutlich 7x7 rekonstruierte Bereiche der Oberfläche. Die hohe Anzahl von Defekten zeigen zum einen, daß die Präparation nicht vollständig ausreichend war, zum anderen demonstrieren sie sehr gut die hohe lokale Auflösung des STM.

4.3 Die Lichteizung

Die Kombination der hohen lokalen Auflösung der Rastersondenmikroskopie mit einer variablen Proben temperatur ermöglicht das Studium temperaturbedingter Oberflächenänderungen im Realraum. Für Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur ist die einfachste Methode eine Abkühlung der gesamten Meßeinrichtung, da hierdurch thermischer Drift aufgrund von Temperaturgradienten vermieden wird. Bei Messungen oberhalb von Raumtemperatur ist dieses Verfahren nur für sehr kleine Temperaturen [130] einsetzbar, da z.B. die Piezoscanner oberhalb der Curietemperatur ($\approx 150^{\circ}C$) ihre piezoelektrischen Eigenschaften verlieren. Aus diesem Grund

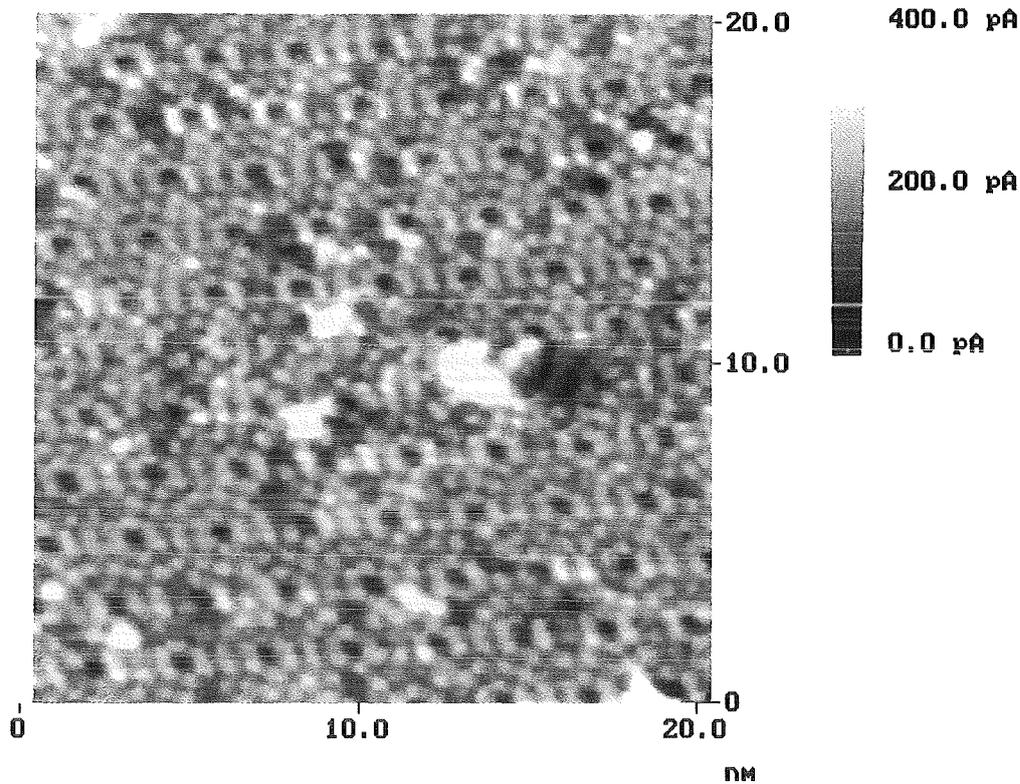


Abbildung 4.3: UHV–STM Messung der 7x7 rekonstruierten Si(111)–Oberfläche.

kommt für diesen Temperaturbereich nur eine Erwärmung der Probe in Frage. Es müssen jedoch folgende Anforderungen an die Probenheizung gestellt werden:

- Die mechanische Kopplung der Heizung an das Mikroskop darf keine Schwingungsanregung der Meßeinheit bewirken.
- Die thermische Isolierung der erwärmten Probe sollte so gut sein, daß sich auf schnellstem Wege ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann, um so einen minimalen thermischen Drift zu erreichen.
- Die thermische Ausdehnungen der Bauteile sollten durch eine geeignete Konstruktion kompensiert werden.

Aufgrund dieser hohen Anforderungen gibt es erst sehr wenige Beispiele für Hochtemperaturmessungen mit dem STM. SFM Messungen bei höheren Temperaturen liegen noch gar nicht vor, was an dem erheblich komplizierteren Design und dem damit verbunden hohen thermischen Drift [65] und prinzipiellen Einschränkungen (s. Kapitel 2.2) liegt.

Mit speziell für Hochtemperaturmessungen entwickelten STM [54,55] lassen sich atomar aufgelöste Messungen bis zu Temperaturen von ca. 1200K an Halbleitern durchführen.

4. Experimentelle Aufbauten

Die Verwendung von halbleitenden Materialien ermöglicht die Heizung der Probe durch direkten Stromdurchgang.

Bei Untersuchungen von Metallen läßt sich dieses Verfahren nicht mehr einsetzen, es werden meist Widerstandsheizungen verwendet [52,53].

Da in dieser Arbeit ein bereits vorhandenes kommerzielles UHV–STM [66] für Hochtemperaturmessungen eingesetzt werden sollte, ist eine spezielle Konstruktion zur Minimierung des thermischen Drifts nicht realisierbar. Zudem sollte, im Gegensatz zu den bisher erwähnten Geräten für Hochtemperaturmessungen [52,54,55,131], weiterhin ein Proben- und Spitzenwechsel beim STM möglich sein. Aus diesem Grunde kann keine Widerstandsheizung eingebaut werden, denn diese müßte fest mit dem Probenhalter verbunden sein, wodurch nicht nur die Probe sondern auch der komplette Probenhalter, der für den Transfer benötigt wird, geheizt werden. Aufgrund der Abmessungen des Probenträgers, in Abbildung 4.5 dargestellt, wäre eine Erwärmung mit einer sehr großen Wärmeabstrahlung und daraus folgend einem großen thermischen Drift verbunden. Zudem zeigt das verwendete STM eine sehr starke Schwingungsanregung durch Zuleitungen zum Probenhalter, die keine hohe Auflösung mehr erlauben!

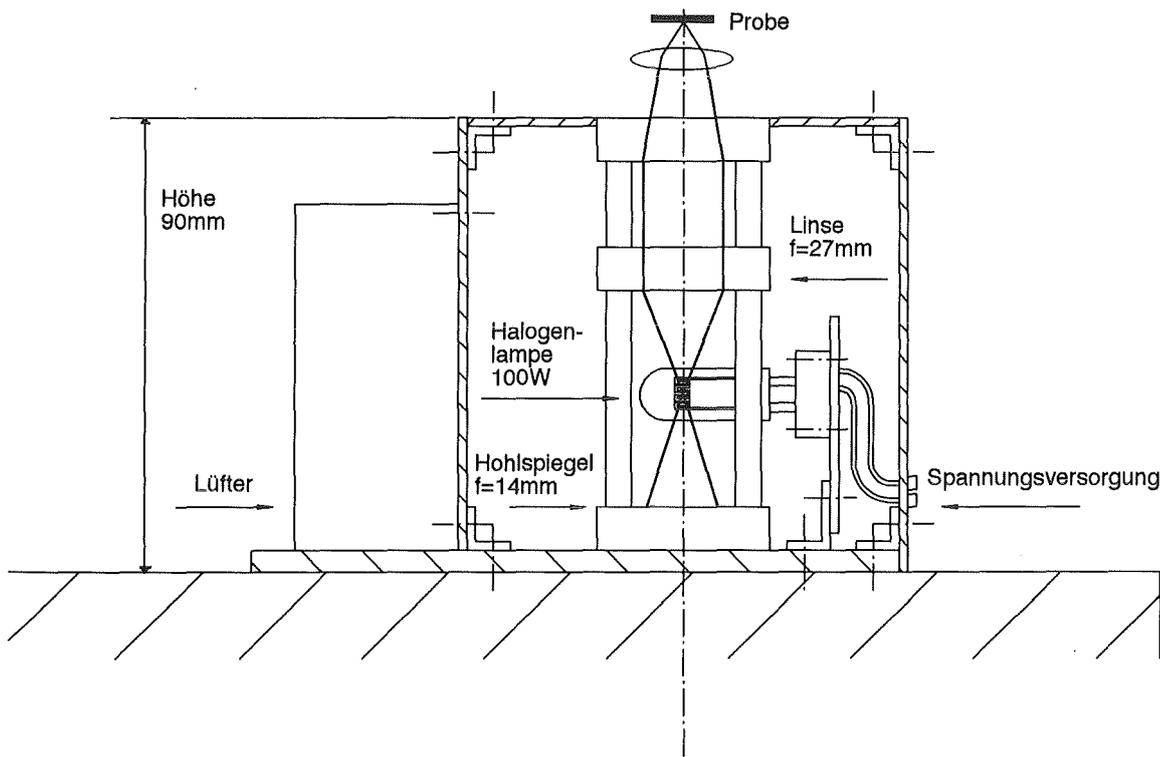


Abbildung 4.4: Skizze der Lichtheizung mit den verwendeten optischen Bauelementen.

In dieser Arbeit wurde eine spezielle Heizung konstruiert und aufgebaut, die die angesprochenen Anforderungen erfüllt. Es handelt sich hierbei um eine außerhalb des UHV arbeitende Lichtheizung, die aufgrund ihrer einfachen Handhabung auch besten als universelle Probenheizung geeignet ist.

Die Konzeption des UHV–STM (Abb. 4.2) und der UHV–Apparatur (Abb. 4.1) gestatten eine direkte Bestrahlung der Probenunterseite mit Licht. Der optische Aufbau darf jedoch eine Höhe von 100mm nicht überschreiten, wenn er zwischen das UHV–Fenster und der Grundplatte der Apparatur passen soll. Eine weitere Einschränkung für den Strahlengang ergibt sich durch den Durchmesser des UHV–Fenster (30mm) und den am STM ausgeführten Bohrungen an der Grundplatte (16mm Durchmesser) und am Probentisch (12mm Durchmesser). Weiterhin sollte die Heizung hohe Probentemperaturen bei niedrigen Temperaturen der Probenhalterung und des –tischs ermöglichen, um so den Wärmübertrag in den Meßkopf zu verringern.

Zur Erfüllung dieser Pflichten wurde eine Heizung basierend auf einer 100W Halogenbirne und kommerziellen optischen Bauelementen aufgebaut. Zur verbesserten Fokussierung befindet sich eine Sammellinse mit einer Brennweite von $f = 50\text{mm}$ in der UHV–Kammer unterhalb des STM. Die Graphik 4.4 zeigt einen Querschnitt der Lichtheizung mit den optische Elementen. Die Bauhöhe beträgt lediglich 90mm .

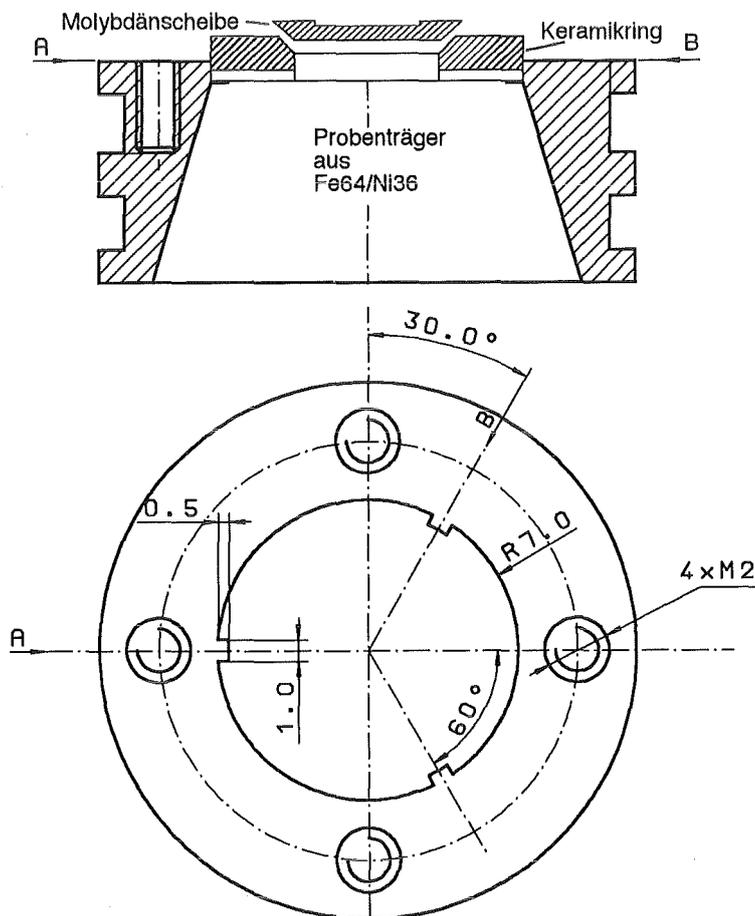


Abbildung 4.5: Aufbau des UHV–Probenhalters für STM–Messungen bei hohen Temperaturen.

Die Glühwendel der Halogenbirne ist entlang der optischen Achse ausgerichtet, um einen kleinen Fokus zu erreichen. Der optische Aufbau ist einfach ausgeführt, damit eine kleine

4. Experimentelle Aufbauten

Bauhöhe zu realisieren ist.

Experimente an Luft haben gezeigt, daß Probentemperaturen von ca. 450°C erlangt werden, wenn die thermische Isolation zwischen Probe und Probenhalter sehr gut ist.

Aus diesem Grunde ist in dieser Arbeit ein spezieller Probenhalter entwickelt worden, der sowohl kompatibel zum Probentransfermechanismus der UHV-Apparatur ist, als auch eine sehr gute thermische Isolation der Probe und eine Driftverminderung durch einen zylindersymmetrischen Aufbau bietet.

Abbildung 4.5 zeigt den aus drei Teilen bestehenden Probenträger.

Die äußere Geometrie des unteren Teils ist durch den Transfermechanismus vorgegeben. Zur Minimierung des Drifts sind alle Teile radialsymmetrisch konstruiert, zudem besteht der untere Teil aus der ausdehnungsniedrigen Legierung Fe64/Ni36 (Invar) [132] mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von $1.7 - 2.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ im Temperaturbereich von 20°C bis 90°C . Dieser Wert ist etwa einen Faktor 10 kleiner als der Ausdehnungskoeffizient von rostfreien Stahl (Werkstoff Nr. 1.4301) mit $18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Der radialsymmetrische Aufbau sorgt weiterhin dafür, daß der laterale Drift verkleinert wird.

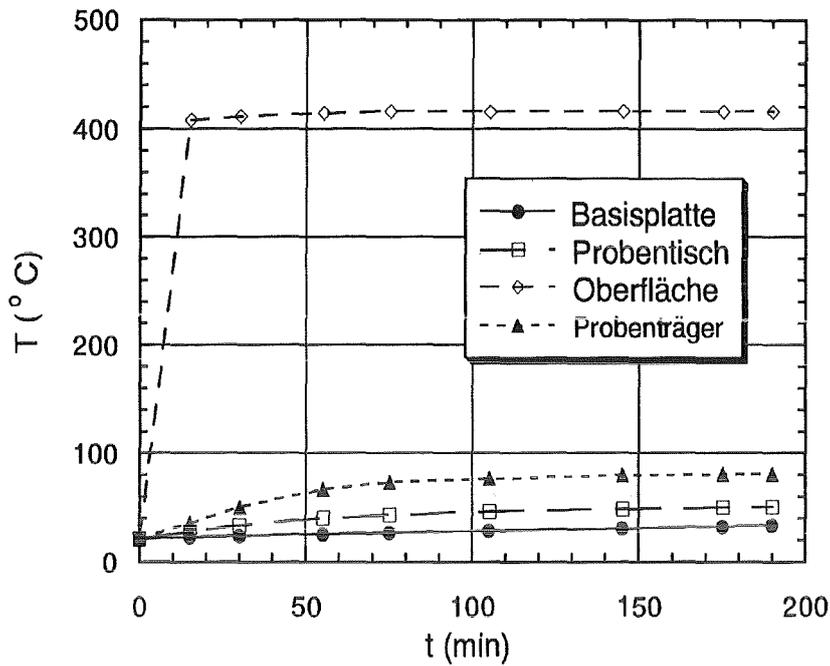
Zur thermischen Isolierung der Probe vom Probenträger wird eine Keramikscheibe verwendet, die auf drei 0.5mm langen und 1mm breiten Stegen des Probenträgers aufliegt. Diese kleine Auflagefläche und die sehr geringe thermische Leitfähigkeit der Keramik ($0.4 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sorgt für eine gute thermische Isolation. Damit die Probentemperatur unabhängig von der Probenrückseite ist, wird auf die Keramikscheibe eine Molybdänscheibe aufgelegt. Die Probe wird auf dem Träger mittels eines dünnen Drahtes fixiert.

Zur Charakterisierung des Systems und zur Bestimmung der Probenoberflächentemperatur wurde eine Testmessung mit vier an folgenden Positionen befestigten Thermoelementen durchgeführt:

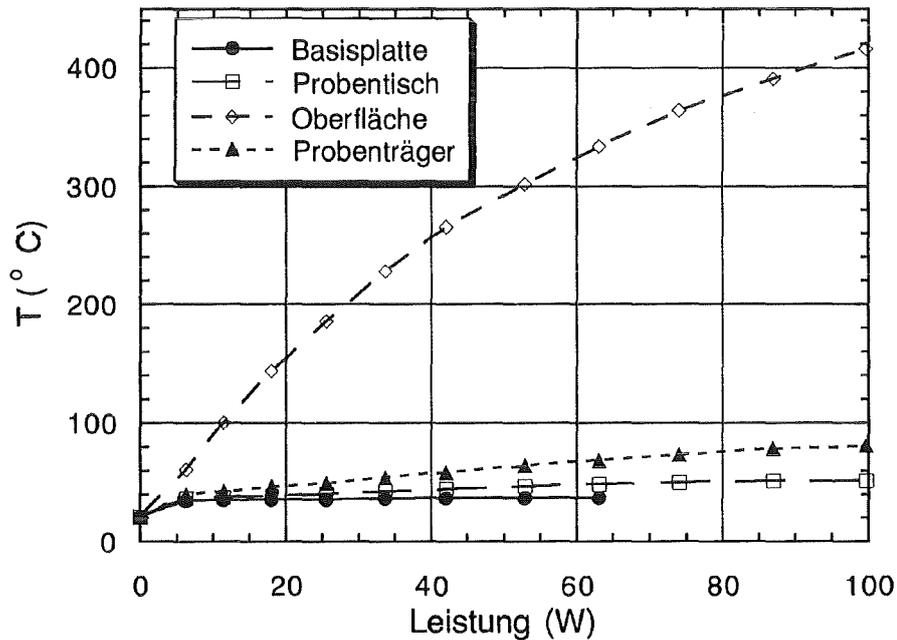
1. Probenoberfläche
2. Probenträger
3. Probentisch
4. Basisplatte

Zeigen alle vier Thermoelemente eine konstante Temperatur, so ist der thermische Drift minimal. Abbildung 4.6.a zeigt die Temperatur der vier Meßstellen für einen Zeitraum von 190min nach dem Einschalten der Lichtheizung mit einer Leistung von 99.6W . Die Graphik zeigt, daß sich die Oberflächenendtemperatur von 416°C bereits nach ca. 15min einstellte. Die anderen Meßstellen zeigen erst nach ungefähr 3h eine weitgehend konstante Temperatur. Diese ist also die Mindestwartezeit vor einer Messung mit minimalen Drift.

Abbildung 4.6.b zeigt die Endtemperaturen der vier Meßstellen in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung der Lichtheizung.



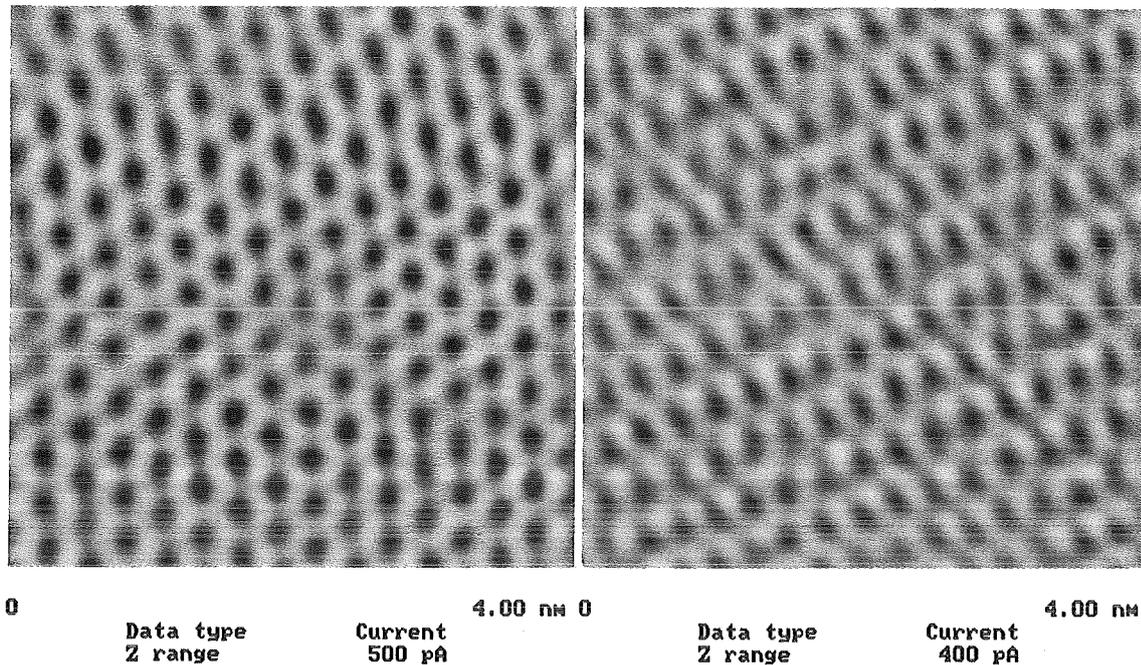
a) Temperaturverlauf nach dem Einschalten der Lichtheizung.



b) Maximale Temperaturen in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung der Heizung.

Abbildung 4.6: Charakteristische Temperaturen und Temperaturverläufe an verschiedenen Positionen im STM beim Einsatz der Lichtheizung.

Nach dieser Kalibration der Proben temperatur sind alle Thermoelemente entfernt worden, da sie die STM Messungen stören. Anschließend ist eine frisch gespaltene HOPG-Probe eingebaut worden, um den tatsächlichen thermischen Drift und die lokale



a) HOPG Oberfläche vor dem Heizen. b) HOPG Oberfläche bei 390°C .

Abbildung 4.7: STM Messung an der HOPG Oberfläche bei Raumtemperatur und durch den Einsatz der Lichteizung bei 390°C im Hochvakuum.

Auflösung zu testen. Vor dem Aufheizen wurde die elektrochemisch geätzte Wolframspitze getestet, sie zeigt die atomare Struktur, jedoch sind die Daten verrauscht und mit Störungen überlagert. Zur Hervorhebung der atomaren Struktur sind die Meßdaten gefiltert, sie sind in Abbildung 4.7.a dargestellt.

Anschließend wurde die Lichteizung mit einer Leistung von 99.6W in Betrieb genommen und entsprechend den Daten in Abb. 4.6 nach 105min auf eine Leistung von 86.4W zurückgeregelt, was einer Proben temperatur von 390°C entspricht. Dieses Vorgehen erlaubt eine schnellere Einstellung des thermischen Gleichgewichts. Bereits nach 90min konnte die Oberfläche wieder atomar aufgelöst werden! Die Daten sind ebenfalls gefiltert in Abb. 4.7.b gezeigt. Die gesamte Wartezeit nach dem Beginn des Heizens betrug $3\text{h}15\text{min}$, dies deckt sich mit der oben angegebenen Abschätzung der Wartezeit und liegt im Bereich von 3h bis mehrere Stunden, wie sie für Wartezeiten in der Literatur zu finden sind [52,55,131].

Eine wichtige Charakterisierungsgröße für STM Messungen bei hohen Temperaturen ist der thermische Drift. Der vertikale Drift kann leicht aus der Änderung der mittleren Spannung an der z-Elektrode des Scanners bestimmt werden. Er beträgt nach der Wartezeit $28\text{nm}/\text{min}$ bei 390°C . Dieser Drift hat jedoch keine direkte Auswirkung auf die Auflösung, da der Rückkopplungskreis dies ausgleicht. Entscheidend für die Auflösung ist der laterale Drift, der durch folgendes Verfahren bestimmbar ist:

Liegt eine gute Oberflächenauflösung des STM vor, so können aus den Maxima der Fouriertransformierten der Meßdaten die Gitterabstände der Oberfläche extrahiert werden, sie sollten dem theoretischen Wert [65] von 0.246nm entsprechen.

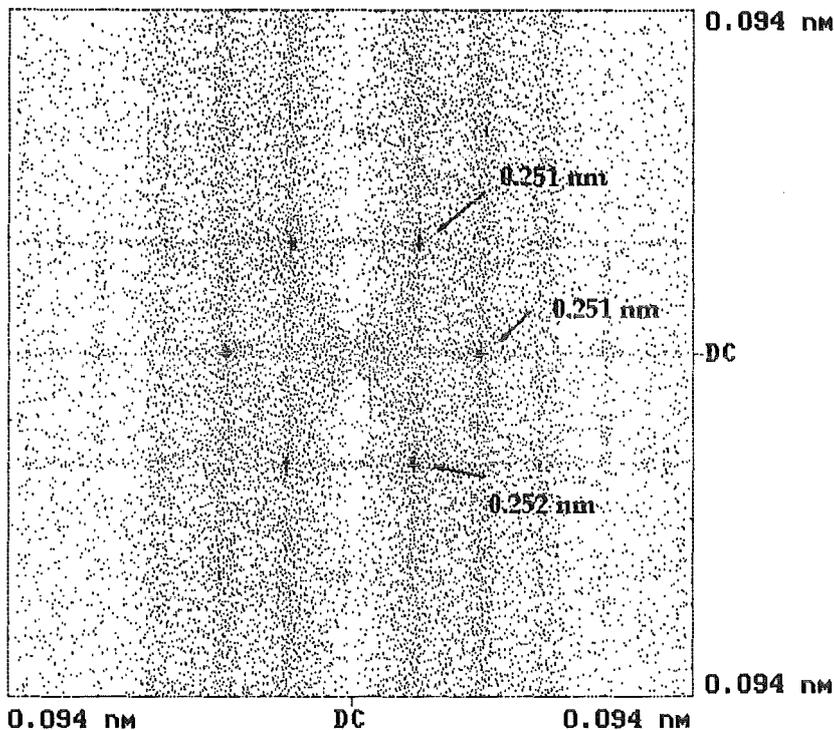


Abbildung 4.8: Fouriertransformierte von Meßdaten der HOPG Oberfläche mit den aus den Maxima ermittelten Atomabständen.

Abbildung 4.8 zeigt ein typisches Beispiel für eine Fouriertransformation von Meßdaten der HOPG Oberfläche. Die Position der Maxima entspricht der 6-zähligen Symmetrie der Oberfläche und die ermittelten Abstände stimmen bis auf kleine Abweichungen mit dem theoretischen Wert überein.

Aus dem Unterschied der Lage der Maxima in den Fouriertransformierten der Daten aus Abb. 4.7 läßt sich der laterale thermische Drift bestimmen. Aus der Differenz des Gitterabstandes Δa von zwei Messungen, einer Referenzmessung ohne Drift (Abb. 4.7.a) und einer Messung bei der entsprechenden Temperatur (Abb. 4.7.b), kann die Driftgeschwindigkeit v über folgende Beziehung berechnet werden:

$$v = \frac{x}{t} \Delta a$$

mit x dem Meßbereich und t der Zeit für die Messung.

Es berechnet sich hieraus ein lateraler Drift von $12.6\text{nm}/\text{min}$. Dieser Wert macht deutlich, daß atomare Auflösung nur für Meßzeiten $t \ll 1\text{min}$ gelingt. Die Zeit für die Messung der Daten von Abb. 4.7.b beträgt aus diesem Grunde auch nur 8.5s , damit ist die Gitterverzerrung durch den Drift noch so gering, daß die atomare Struktur sichtbar ist.

4. Experimentelle Aufbauten

Eine weiter Verminderung des Drifts ist durch eine längere Wartezeit oder durch Modifikationen am STM erreichbar. Dazu zählen eine Vergrößerung der Bohrungen, um eine geringere Abschattung des Lichtstrahls zu erhalten und die bessere thermische Isolierung des STM Aufbaus von der Basisplatte und deren Ersatz durch ein ausdehnungsniedriges Material.

4.4 Aufbau des Rasterkraftmikroskops

Der prinzipielle Aufbau eines Rasterkraftmikroskop, das nach dem 'Deflection Prinzip' arbeitet, wurde bereits in Kapitel 2.2 beschrieben.

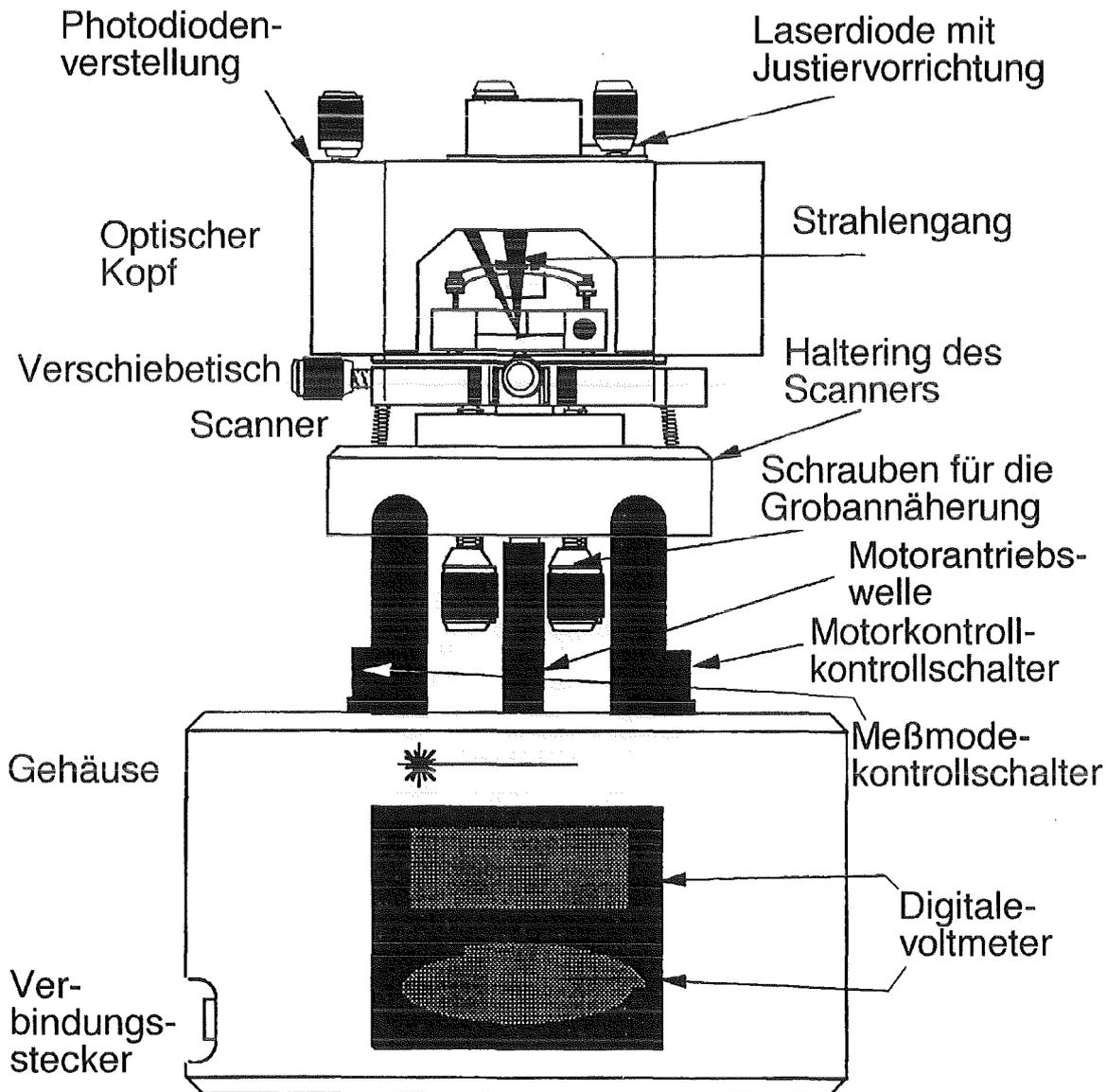


Abbildung 4.9: Skizze des Aufbaus des in dieser Arbeit verwendeten SFM der Firma Digital Instruments [65].

In diesem Kapitel wird das verwendete Multi Mode Nanoscope III AFM der Fa. Digital Instruments, Co. [65] beschrieben. Der prinzipielle Aufbau des SFM mit der Beschreibung der wichtigsten Bauteile ist der Skizze in Abbildung 4.9 zu entnehmen. Dieses SFM erlaubt alle bisher beschriebenen Meßverfahren, d.h. 'Contact Mode' mit Reibungsmessung und 'Non Contact Mode'. Zusätzlich läßt sich das Gerät zum STM Umrüsten und ist geeignet für STM und SFM Messungen in der elektrochemischen Zelle.

4. Experimentelle Aufbauten

Zur Realisierung verschiedener Meßmodi muß lediglich der optische Kopf oder die Probenhalterung getauscht werden und ein Wahlschalter sowie die Software entsprechend ausgewählt werden. Da das Mikroskop über keine eigene Schwingungsdämpfung verfügt, wird eine spezielle Schwingungsdämpfungsplatte und eine Neopren-Haube zur Unterdrückung von akustischen Störungen eingesetzt.

Für die Messungen werden kommerzielle Cantilever aus Si_3Ni_4 oder aus einkristallinem Si verwendet. Die Federkonstanten liegen bei diesen Cantilevern im Bereich von 0.02N/m bis zu 100N/m . Sie werden mittels mikrotechnischer Methoden produziert, daher sind die Spitzen in Form von Pyramiden mit einem Öffnungswinkel von 70° bei Si_3Ni_4 und 35° bei Si ausgebildet. Trotz der sehr kleinen Spitzenradien von $10\text{--}50\text{nm}$ erlauben diese Spitze aufgrund des großen Öffnungswinkels keine korrekte Abbildung von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen¹.

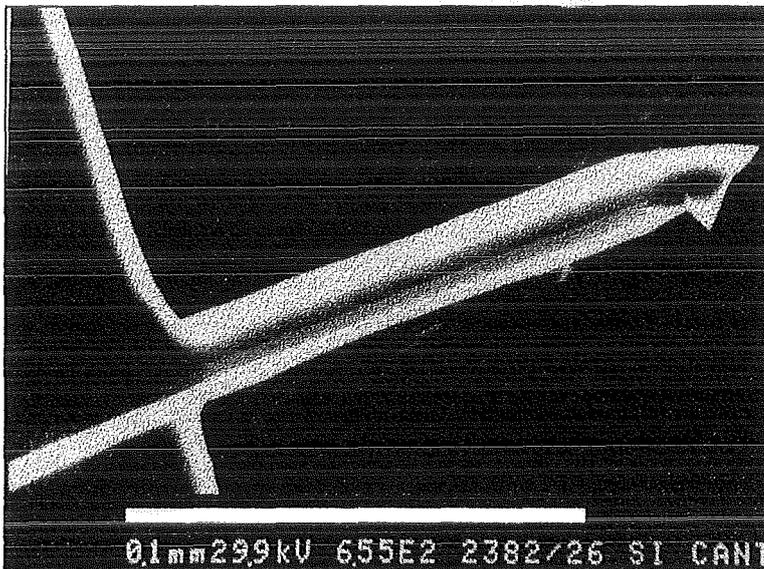


Abbildung 4.10: SEM Aufnahme eines Cantilevers aus einkristallinem Silizium.

Abbildung 4.10 zeigt eine SEM Aufnahme eines Cantilevers, der aus einkristallinem Silizium hergestellt wurde, deutlich zu erkennen ist die pyramidenförmige Spitze. Dieser Typ ist für 'Non Contact' Messungen vorgesehen und hat eine Federkonstante von $\approx 50\text{N/m}$ und eine Resonanzfrequenz von $\approx 350\text{kHz}$.

Zur Untersuchung von Strukturen mit hohem Aspektverhältnis gibt es inzwischen eine ganze Reihe von speziell geformten Spitzen, die mit verschiedenen Verfahren produziert werden können [133,134].

¹Als Aspektverhältnis bezeichnet man das Verhältnis der Breite einer Struktur zu ihrer Höhe.

5. Oberflächenmodifizierung mit dem Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop

Die Rastersondenmikroskope, insbesondere STM und SFM, sind wie bereits in Kapitel 2, 4.2 und 4.4 erläutert, wichtige Instrumente zur Analyse von Oberflächenstrukturen von atomarer Skala bis in den μm -Bereich. In zunehmenden Maße werden beide zur direkten Strukturierung von Oberflächen eingesetzt, da sie die Möglichkeit bieten diese Modifikationen auch in kleinsten Bereichen durchzuführen [21]. Dies wird zum einen im Hinblick auf die weiter zunehmende Miniaturisierung in der Mikroelektronik und Mikro-technik immer wichtiger. So gibt es schon erste Versuche [22] mit dem STM reversibel Strukturen zu erzeugen, wodurch man einen Speicher mit sehr hoher Speicherdichte erzeugen könnte, bei dem jedoch die Schreib- und Lesegeschwindigkeiten noch sehr klein sind. Andererseits besteht auf seiten der Grundlagenforschung ein großes Interesse an mesoskopischen Systemen¹. Zur Herstellung solcher kleiner Strukturen ist jedoch auch die Entwicklung entsprechender Techniken notwendig, die es erlauben nanometergroße Strukturen herzustellen, zu modifizieren und zu vermessen. Besonders in jüngster Zeit gewinnt die Oberflächenstrukturierung mit Rastersondenmikroskopen eine zunehmende Bedeutung, und es finden sich sehr viele Veröffentlichungen neueren Datums.

In diesem Kapitel wird gezeigt wie man STM und SFM zur Oberflächenmodifikation an Luft und im UHV einsetzen kann². Zusätzlich sollen hier die Prozesse dargestellt werden, die der Strukturierung zugrunde liegen. Deren Kenntnis gehört noch zu den offenen Problemen [23–26,139,140] und es liegen auch noch keine entsprechenden theoretischen Beschreibungen vor.

Bei der Strukturierung mit dem STM liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit bei der lokalen Deposition von Material sowohl auf HOPG in Luft und im UHV, als auch auf einem Halbleiter im UHV. Dabei wird gezeigt, daß Aluminium- und Gold-Spitzen atomare Auflösung erlauben und daß gezielte Modifikationen der Oberfläche durch Spannungspulse möglich sind.

Erstmalig konnte demonstriert werden, daß mit Al-Spitzen eine reproduzierbare Deposition von Al auf einer Si(111) Oberfläche im UHV gelingt.

¹Bereich zwischen atomarer –und μm -Skala

²Auf die elektrochemische Strukturierung wird in diesem Kapitel nicht eingegangen, siehe hierzu [138]

Auch auf die Modifikation durch direkten mechanischen Kontakt wird kurz eingegangen, jedoch findet eine Vertiefung des Themas erst im Kapitel 5.2 über die Strukturierung mit dem SFM statt. Dieser bei der Strukturierung mit dem SFM dominante Prozeß wird im Hinblick auf tribologische Gesichtspunkte diskutiert und anhand einiger Beispiele werden die Möglichkeiten dieses Verfahrens aufgezeigt.

5.1 Strukturierung mit dem Rastertunnelmikroskop

Seit der Einführung des STM 1982 [6,7] wurden sehr viele verschiedene Oberflächen analysiert. Dabei zeigt sich schon recht bald, daß die Meßsonde, hier die STM Spitze, einen sehr großen Einfluß auf das Meßergebnis haben kann. So ist z.B. die atomare Rauigkeit, die sogenannte Korrugation von HOPG sowohl von den Meßparametern als auch von der Spitze abhängig [92,93,141]. Die gemessenen Amplituden gingen bis $0.3nm$ [91]! Diese Ergebnisse legten nahe, das STM zur lokalen Modifikation von Oberflächen einzusetzen. Eine Reihe von Arbeiten [21,81,138,142,143] zeigen die Fähigkeiten des STM zur lokalen Strukturierung auf. Diese Technik ist mittlerweile soweit fortgeschritten, daß sich sogar einzelne Atome gezielt manipulieren lassen [23,27].

Beispiele für solche Modifikationen sind die Deposition von Gold auf eine Goldoberfläche durch Feld-Evaporation von einer Goldspitze [119] und die Erzeugung von Löchern auf einer Goldoberfläche sowie die Analyse deren Bewegung [144,145]. Die Strukturen wurden durch kurze Spannungspulse zwischen Spitze und Probe erzeugt. Generell läßt sich sagen, daß meistens Spannungspulse unterschiedlicher Dauer und Höhe zur Modifikation eingesetzt werden. Aber auch hohe Spannungs- und Stromwerte können eingesetzt werden, um z.B. Elektronen- oder Photoresists durch den Tunnelstrom zu belichten. Hierbei sind Linienbreiten von ca. $20nm$ erreichbar. Eine nicht durch die Elektronen bedingte Änderung ist die direkte mechanische Manipulation der Oberfläche durch Auf- oder Eindringen der Spitze [139,142]. Dieses Verfahren ist analog der Strukturierung mit dem SFM, wie sie im nächsten Kapitel 5.2 behandelt wird. Ein Beispiel einer mechanisch mit der STM Spitze erzeugten Struktur zeigt Abbildung 6.7 im Kapitel 6.2.

Wie bereits erwähnt, gehören Spannungspulse zu den wichtigsten Strukturierungsmethoden. Bisher ist jedoch das Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse ungenügend. Ziel dieses Abschnittes ist es daher die stattfindenden Prozesse detaillierter zu analysieren.

Man kann sie in die folgenden vier Gruppen einteilen:

1. Aufgrund der hohen elektrostatischen Kräfte während der Pulse findet eine elastische oder plastische Deformation und bedingt dadurch eine Berührung von Spitze und Probe statt.
2. Die durch den hohen Strom bedingte lokale Erhitzung des Spitzenendes kann zum Schmelzen und Verdampfen führen [138]. Yokoi et al. [146] geben eine Abschätzung für die Temperaturerhöhung aufgrund eines $1ms$ dauernden Spannungspuls mit einem Strom von $10mA$ zu $3400^{\circ}C$ an. Dies ist sogar ausreichend, um eine Wolframspitze mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 3400^{\circ}C$ zu schmelzen.

3. Die sehr hohen Feldstärken ($\approx 5V/1nm = 5 \times 10^9 V/m$) führen zum Verdampfen, dem sogenannten Feldverdampfen [119,147] von Material der Spitze oder der Probe.
4. Die lokale Erhöhung der Energiedichte durch die Elektronen können zu chemischen Reaktionen im Spitzen-Probenbereich führen. Albrecht et al. [148] und Roberts et al. [149] haben die Locherzeugung auf HOPG Oberflächen in Luft und im UHV untersucht. Sie fanden, daß die reproduzierbare Erzeugung von Löchern mit einer Wolframspitze nur möglich war, wenn Wasserdampf oder eine Adsorbatschicht aus Wasser vorhanden war. Bei Adsorbatschichten muß man allerdings berücksichtigen, daß diese Schichten die Tunnelbarrieren reduzieren [62,64,150] und sich Kapillarkräfte ausbilden, was wiederum zu einem mechanischen Kontakt führen kann.

Eine andere Sichtweise dieses Prozesses ist, daß die Energie der emittierten Elektronen groß genug zur Lösung von molekularen Bindungen ist. Eine lokale Änderung der chemischen Eigenschaften wäre die Folge [22,151], wie es bereits für Polymere [152,153] und für poröses Silizium gefunden wurde [154].

Andere chemische Reaktionen lassen sich durch Zugabe geeigneter Gase im Spitzen-Proben Bereich erreichen. Dies kann man benutzen, um die Probe lokal zu ätzen [155] oder um Material abzuscheiden, sogenanntes lokales CVD (Chemical Vapor Deposition) [138].

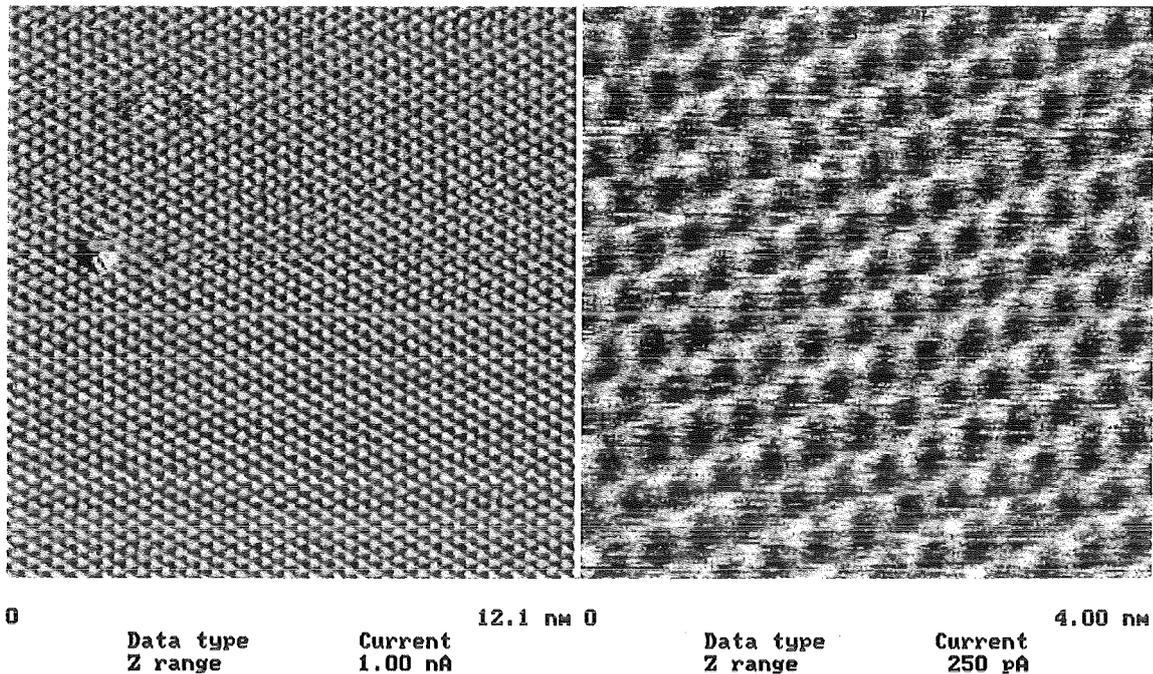
Die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen zur Strukturierung wurden an HOPG an Luft und im UHV, sowie an Si(111) im UHV durchgeführt.

Die verwendeten Spitzen wurden aus Aluminium- und Golddraht (0.25mm Durchmesser; 5N bzw. 4N Reinheit) durch geschicktes Reißen unter spitzen Winkel bezüglich des Drahts mit einem Titan-Seitenschneider hergestellt. Beide Materialien finden sowohl in der Mikroelektronik als auch in der Mikrotechnik Verwendung [1,2] und sind für die Deposition aufgrund ihres, im Vergleich zu Wolfram, dem am häufigsten eingesetzten Spitzenmaterial, relativ niedrigen Schmelzpunktes $T_m = 933K$ bei Aluminium und $T_m = 1338K$ bei Gold [156] geeignet.

Zum Anlegen der Spannungspulse mit definierter Spannung und Dauer bei deaktivierter z-Rückkopplung (siehe Kapitel 2.1) wurde der sogenannte 'lithographic mode' der Steuerungssoftware [65] verwendet. Die HOPG Probe wurde wie üblich mittels eines Klebestreifens gespalten. Die Si(111) Probe wurde im UHV mehrfach auf $1250^\circ C$ geheizt bis eine klare 7×7 Überstruktur [55,157-160] im LEED-Beugungsbild sichtbar war. Die Beugung langsamer Elektronen (LEED-Beugung) ist in Kapitel 6.2 näher erläutert.

Nach der Herstellung der Spitzen wurden sie zuerst auf atomare Auflösung an HOPG hin getestet, bevor sie ins UHV transferiert wurden. In den meisten Fällen konnten stabile Tunnelbedingungen direkt nach der Annäherung der Spitze an die Probe erreicht werden.

Die atomar aufgelöste Struktur von HOPG beider Spitzentypen ist in Abbildung 5.1 dargestellt (siehe hierzu auch Kapitel 2.3). Das Bild der Messung mit der Al-Spitze zeigt über einen großen Bereich die atomare Struktur und zusätzlich im oberen Teil eine



a) Al-Spitze, $V_b = -60mV$, $I = 1.1nA$ b) Au-Spitze, $V_b = 35mV$, $I = 0.98nA$

Abbildung 5.1: STM Messungen an HOPG im UHV, die mit einem $12\mu m$ Scanner und Al- und Au-Spitzen durchgeführt wurden

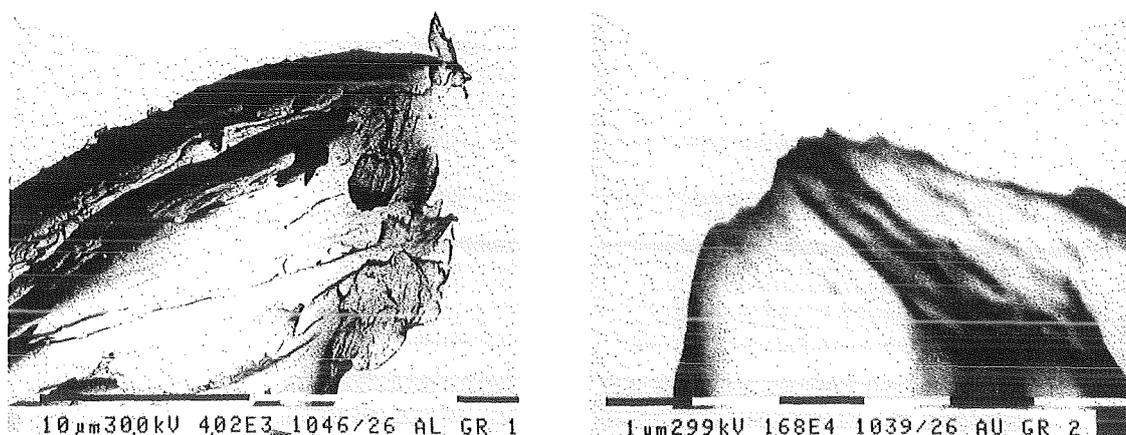
lokale Störung in der Größenordnung von ca. 3 Atomabständen. Dies demonstriert die sehr gute Auflösung dieser Spitze. Die Messung mit der Goldspitze hingegen zeigt ein deutliches Rauschen und ein leicht verzerrtes Gitter. Dies wird durch eine unregelmäßige Spitzenform und evt. durch vorhandene Adsorbatschichten verursacht.

Allgemein läßt sich feststellen, daß Al-Spitzen erheblich bessere Auflösung zeigten als Au-Spitzen. Dies kann der geringeren Härte der verwendeten Drähte von Al (HV 21–48) gegenüber Au (HV 20–60) [132] zugeschrieben werden. In SEM-Untersuchungen (siehe Abb. 5.2) findet man an Al-Spitzen im Gegensatz zu Au-Spitzen sehr kleine Vorsätze, die als sehr scharfe Tunnelspitzen arbeiten.

5.1.1 Modifikationen einer Graphitoberfläche (HOPG)

Die Herstellung von Löchern in der Oberfläche von HOPG wurde bereits von verschiedenen Gruppen untersucht [143,148,149]. Erstmals wurden jedoch Al-Spitzen für die Modifizierung eingesetzt:

Anlegen von Spannungspulsen V_p im Bereich von $\pm 3V$ bis $\pm 10V$ und mit Pulslängen von $0.1-1ms$ erzeugten teilweise kleine Erhebungen mit Dimensionen um $5 \times 5nm^2$. Aber unabhängig von der Polarität der Pulse war keine reproduzierbare Herstellung möglich. Die höchste Erfolgswahrscheinlichkeit lag bei 85% für $+7V$ Pulse unabhängig von der



a) Al-Spitze

b) Au-Spitze

Bilder sind invertiert dargestellt.

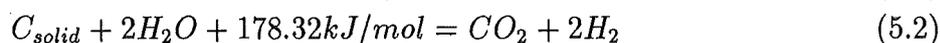
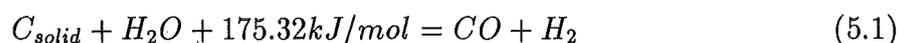
Abbildung 5.2: SEM Bild einer Al-Spitze und einer Au-Spitze

Zeitspanne. Wie erwartet zeigen Spitzen mit guter lokaler Auflösung auch eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Produktion von Hügeln. Dies unterstreicht die wichtige Rolle der Spitzenform bei diesen Prozessen.

Zum besseren Verständnis der Prozesse werden nun Au-Spitzen verwendet, hiermit lassen sich sowohl Hügel als auch Löcher wiederholbar produzieren. Bereits Pulse mit 3V sind für eine Wahrscheinlichkeit von $\approx 77\%$ für die Herstellung ausreichend. Erhöht man die Spannung auf 6V so erhält man eine nahezu 100% Wahrscheinlichkeit. Bei einer Polaritätsänderung der Spannungspulse muß die Spannung für gleiche Wahrscheinlichkeiten um ca. 1V niedriger gewählt werden.

In Abbildung 5.3 sind die von einer Goldspitze erzeugten kleinen Hügel und Löcher zu erkennen. Die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Hügeln ist praktisch identisch mit der für die Produktion von Löchern.

Eine Erklärung für die fast gleichen Wahrscheinlichkeiten ergibt sich, wenn man von einem chemisch dominierten Prozeß ausgeht [149]. Die Reaktionsgleichung für die Oxidation von Kohlenstoff lautet:



Damit nun immer die gleiche chemische Reaktion stattfinden kann, müssen die lokalen chemischen Bedingungen unverändert bleiben. Aber, ändert sich nun nach einem Spannungspuls, der vielleicht ein Loch durch die lokale Oxidation von HOPG erzeugt hat, auch die chemischen Eigenschaften an der Spitze oder der Probe, dann kann beim nächsten Puls eventuell ein anderer Prozeß, z.B. Feldevaporation stattfinden. Es würde in diesem Fall dann ein Hügel entstehen. Die Änderung der chemischen Eigenschaften könnte durch eine Dicken- oder Zusammensetzungsänderung der Adsorbatschicht entstehen.

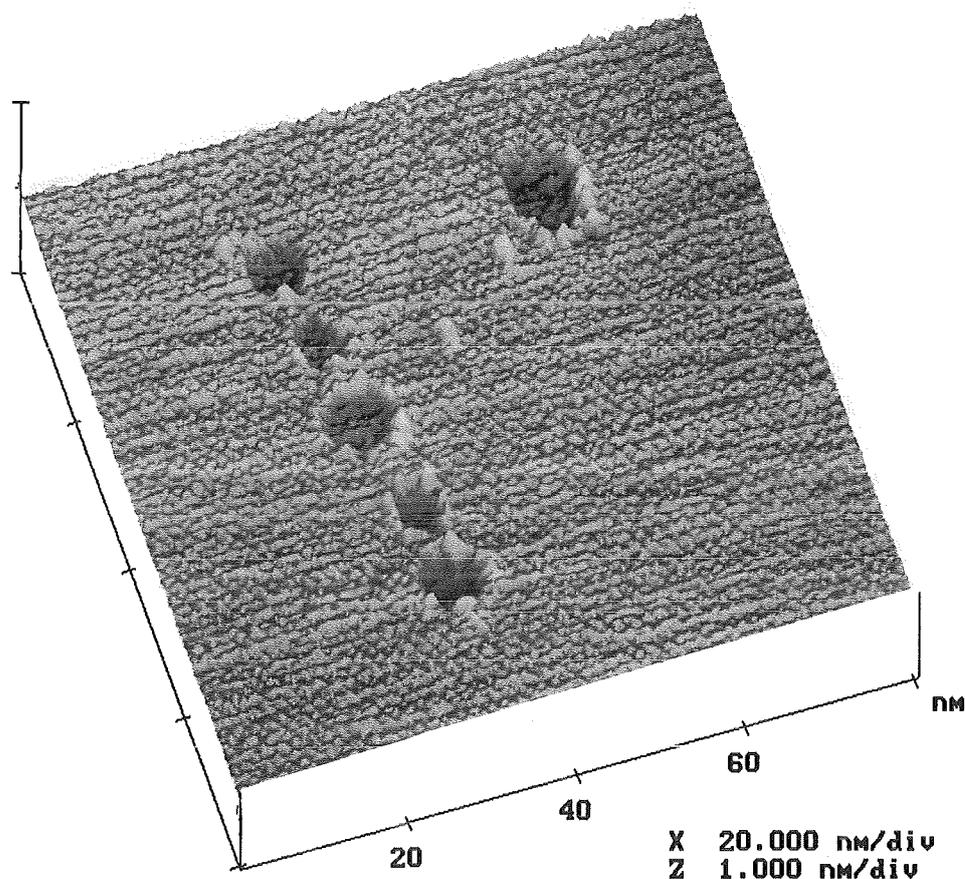


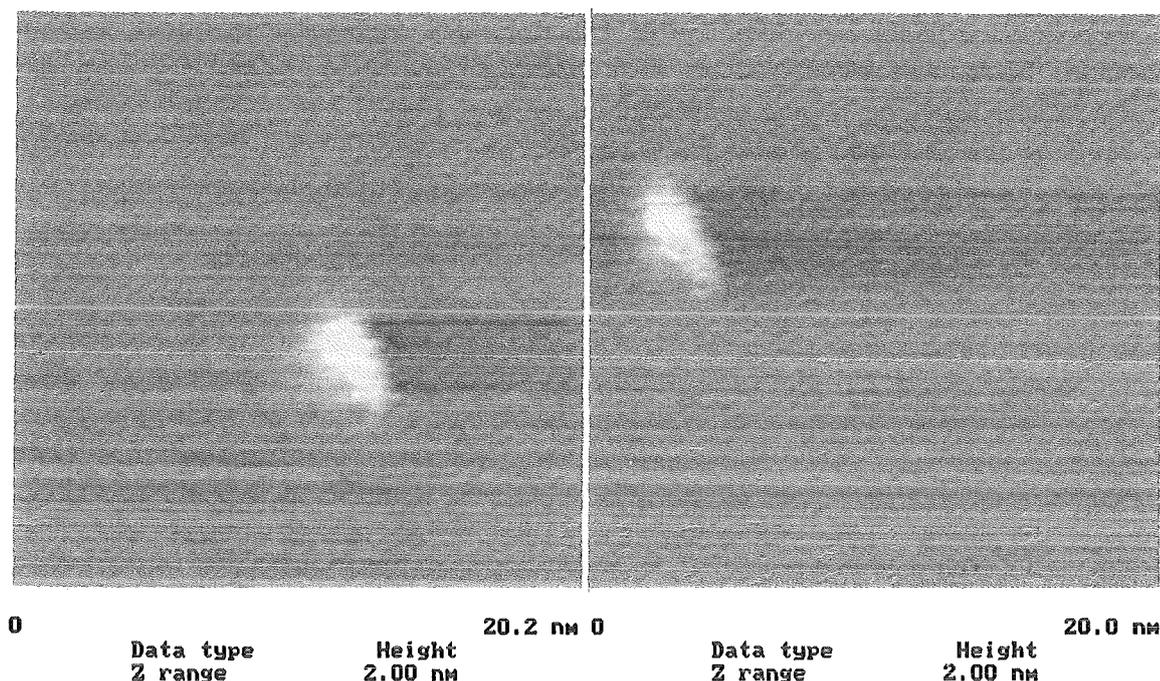
Abbildung 5.3: Oberflächenmodifikation an Luft von HOPG mit einer Au-Spitze

Ein besser definierter Zustand von Spitze und Probe liegt bei Untersuchungen im UHV vor, aus diesem Grunde wurden die Experimente unter UHV-Bedingungen wiederholt.

Abbildung 5.4.a zeigt eine Erhebung, die mit einer Al-Spitze im UHV erzeugt wurde. Eine zweite Messung wurde 2min später durchgeführt, die Position des Hügels hat sich in der Zwischenzeit, wie aus Abbildung 5.4.b ersichtlich ist, verändert.

Bei dieser Gelegenheit soll kurz demonstriert werden, wie sich die Strukturierungen auch sehr gut dazu eignen, Driftmessungen durchzuführen, die eine Aussage über die Qualität des STM und des kompletten Systems (siehe Kapitel 4.3) zuläßt. Aus dem Vergleich beider Messungen in Abbildung 5.4 läßt sich ein Drift von $\approx 5\text{nm}/\text{min}$ berechnen, der sich zum einem aus dem thermischen und zum anderen aus dem Drift des Piezo ('piezo creep') zusammensetzt.

Die Grenzspannungen für Modifikationen liegt im UHV für die Al-Spitze bei 5V. Die höchste Erzeugungswahrscheinlichkeit von 93% erhält man für $V_p = -7\text{V}$. Aus einem Vergleich dieses Ergebnisses mit denen der Experimente an Luft läßt sich schließen, daß der dominierende Prozeß bei der Strukturierung mit Al-Spitzen kein chemischer Prozeß



a) Hügel direkt nach der Herstellung b) Hügel 2min später
 Mit $V_b = -106mV$, $I = 1nA$ und $V_p = 5V$ für $0.1ms$.

Abbildung 5.4: Oberflächenmodifikation im UHV von HOPG mit einer Al-Spitze.

Umgebung	Grenzspannung		Max. Wahrscheinlichkeiten	
	Al	Au	Al	Au
Luft	5V	3V	85%	$\approx 100\%$
	-6V	-5V	für +7V	für -5V
UHV	5V	4V	93%	50%
	-6V	-4V	für -7V	für 5V

Tabelle 5.1: Die Grenzspannungen und die maximale Wahrscheinlichkeit für eine Strukturierung von HOPG mit Al- und Au-Spitzen

sondern, unterstützt durch den niedrigen Schmelzpunkt, ein Schmelz- und Verdampfungsprozeß ist. Bei einem dominierenden chemischen Prozeß müßten sich die Ergebnisse der Luft und UHV Untersuchungen deutlich unterscheiden! Mechanische Modifizierung kann ausgeschlossen werden, da HOPG ein sehr elastisches Verhalten [24] zeigt.

Setzt man nun Au-Spitzen zur Strukturierung von HOPG im UHV ein, dann lassen sich die Ergebnisse für die Modifikationen an Luft nicht reproduzieren. Eine Strukturierung ist noch möglich, allerdings mit einer Wahrscheinlichkeit kleiner 50% und die Strukturen sind sehr viel kleiner als die an Luft erzeugten. Senkt man die Spannung unter $-8V$,

so zerstört man an der Oberfläche eine große, dünne Schicht von HOPG, wie es auch von Roberts et al. [149] beschrieben wird. Die Rolle des chemischen Prozesses bei Au-Spitzen ist noch nicht genau geklärt, aber aus den Experimenten läßt sich schließen, daß die Wechselwirkung zwischen der Au-Spitze und HOPG hauptsächlich, so wie in Gleichung 5.1 beschrieben, chemischer Natur ist. Der verglichen zu Aluminium höhere Schmelzpunkt reduziert den Einfluß des Schmelzens und Verdampfens der Spitze.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse für die Grenzspannungen und die maximalen Wahrscheinlichkeiten für Modifikationen zusammengefaßt.

5.1.2 Materialdeposition auf Si(111)

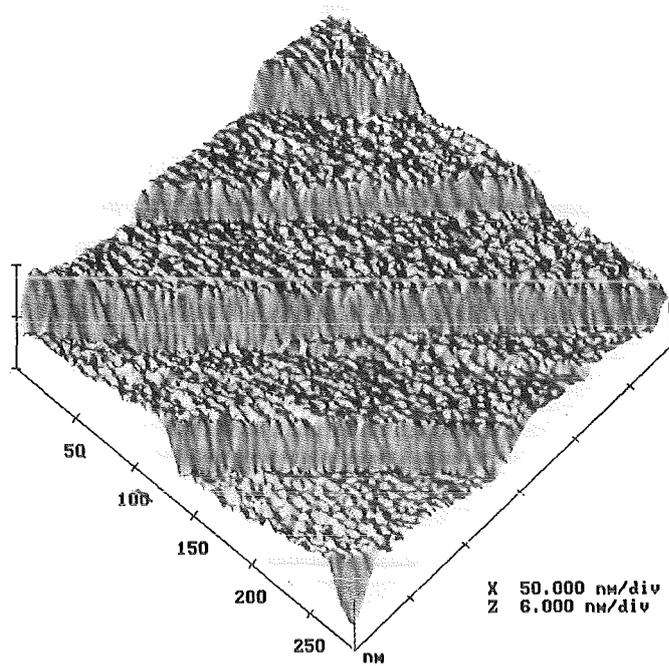
Ergänzend zu den Arbeiten an HOPG wurden auch Strukturierungen an der Si(111) Oberfläche produziert. Durch die Probenpräparation ist sichergestellt, daß die Oberfläche von Si(111) frei von Adsorbatschichten ist. Außerdem zeigt diese Oberfläche im Gegensatz zu HOPG keine Elastizität, so daß hier auch mechanischer Kontakt, bedingt durch die hohen Feldstärken, zu beobachten sein könnte.

Abbildung 5.5.a zeigt Terrassen der rekonstruierten Si(111)-Oberfläche, die mit einer Al-Spitze gemessen wurden. Diese Terrassen entstehen durch Abweichung der Schneidrichtung von der kristallographischen Richtung. Diese leichte Fehlorientierung wird durch die Ausbildung von Terrassen und Stufen ausgeglichen (siehe 'TLK' Modell in Kapitel 3.3). Die Terrassenbreite bei Si(111) beträgt ca. 100nm . Sie ist größer als die typischen Terrassenbreiten von Metalleinkristalloberflächen, die im Bereich von ca. $10\text{--}50\text{nm}$ liegen.

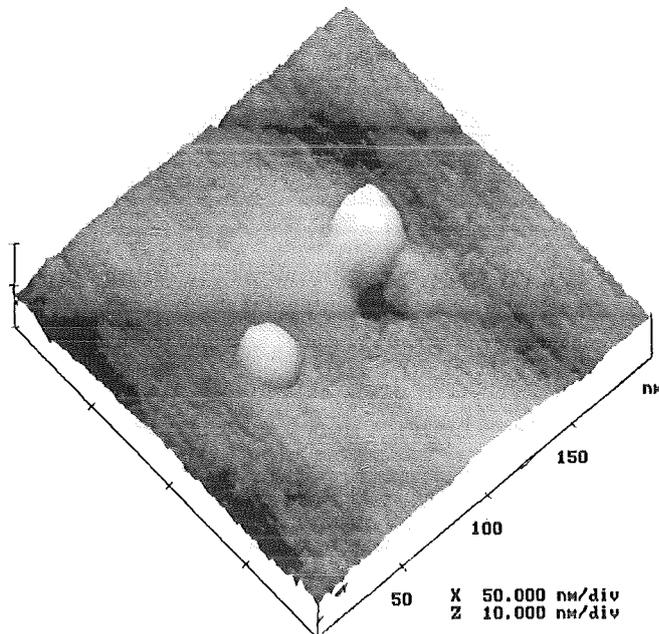
Mit Spannungspulsen von $V_p = 8\text{V}$ und 0.1ms Dauer lassen sich mit über 90% Wahrscheinlichkeit Al-Hügel auf der Oberfläche herstellen. In Abbildung 5.5.b sind zwei auf diese Weise hergestellte Hügel dargestellt. Bei Verwendung anderer Werte für die Pulse erhält man nur sehr kleine Wahrscheinlichkeiten ($<50\%$) für eine Modifikation.

Da es mit dem STM nicht möglich ist, zwischen Si und Al zu unterscheiden, mußte ein anderer Weg gefunden werden, um zu klären aus welchem Material diese Erhebungen bestehen. Aus diesem Grunde wurden sehr viele Hügel produziert, dabei konnte eine kontinuierliche Expansion des Piezos hin zur Oberfläche beobachtet werden. Dies ist ein eindeutiges Indiz für eine Verkürzung der Al-Spitze: Es wurde also tatsächlich Al von der Spitze auf der Oberfläche deponiert, im Einklang mit den Ergebnissen der HOPG Strukturierung. Auch dort war der dominante Prozeß ein Schmelzen und Verdampfen der Oberfläche.

Wie bereits ausgeführt, dominieren chemische Prozesse bei der Strukturierung von HOPG mit Au-Spitzen. Man erwartet dann also auch nicht, daß eine Modifikation von Si(111) im UHV mit Au-Spitzen Erfolg zeigt. Dies wird auch durch die Experimente bestätigt, man findet eine maximale Wahrscheinlichkeit von nur 50% und die erzeugten Hügel sind im Gegensatz zu den Modifikationen mit Al-Spitzen einander nicht ähnlich. Dies deutet daraufhin, daß die Hügel durch mechanische Berührung aufgrund der hohen Feldstärke



a) Mit einer Al-Spitze ($V_b = 2.7V$, $I = 0.27nA$) vermessene Terrassen und Stufen von Si(111).



b) Durch Spannungspulse erzeugt Al-Hügel auf Si(111) ($V_b = 3V$, $I = 0.3nA$ und für $V_p = 10V$ für $0.1ms$).

Abbildung 5.5: Terrassen und Al-Hügel auf der Si(111)-Oberfläche im UHV.

zwischen Probe und Spitze entstehen. Eine Klärung, ob dies tatsächlich der entscheidende Prozeß ist, ist mit dem STM nicht möglich, hierzu müßte man ein kombiniertes STM/SFM verwenden [161], mit dem es möglich ist simultan Tunnelstrom und Auslenkung der Spitze zu messen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Al- und Au-Spitzen zur Oberflächenmodifikation und auch zur Vermessung von Oberflächen geeignet sind. Al-Spitzen erlauben eine reproduzierbare Herstellung von Al-Hügeln auf Si(111) im UHV. Dies kann z.B. als Methode eingesetzt werden, um kleinste Leiterstrukturen aus Al herzustellen. Ein anderer Aspekt ist die Erzeugung solcher Al-Hügel auf einer Al-Oberfläche mit einer anschließenden zeit- und temperaturabhängigen Analyse der Hügel. Hieraus ließe sich die Diffusionskonstante bestimmen und ein direkter Vergleich mit vorliegenden molekulardynamischen Rechnungen [162–164] durchführen. Es konnte außerdem gezeigt werden, daß die stattfindenden Prozesse sehr stark vom verwendeten Spitzenmaterial, den Umgebungsbedingungen und nicht zuletzt von den Proben abhängen. Auch mehrere Prozesse können gleichzeitig bei der Strukturierung beteiligt sein, was z.B. die vorhandene aber niedrige Wahrscheinlichkeit für Hügel-Erzeugung mit Au-Spitzen auf Si(111) erklären kann.

5.2 Direkte Strukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop

Das SFM legt aufgrund seiner Meßmethode (siehe Kapitel 2.2) nahe, direkt die Oberfläche zu modifizieren. Erste Ergebnisse wurden zwei Jahre nach der Vorstellung des SFM (1986) [83] über die Strukturierung von Polymeren veröffentlicht [11]. Diese Art der Oberflächenmodifikation wurde schon an verschiedenen Materialien erprobt, wie z.B. die Erzeugung von Mustern und Buchstaben in MoO_3 Lagen, die auf MoS_2 aufgedampft wurden [13], oder für die Herstellung von Eindrücken, Linien und Buchstaben in Polymeroberflächen [14,15] und Eindrücke in Si(111)-Oberflächen zur Bestimmung der Härte, der sogenannten 'Nanohärte' [135]. Eine etwas abgewandelte Form der Strukturierung wurde mit leitfähigen Cantilevern durchgeführt, hier basiert die Strukturierung ähnlich wie beim STM auf Veränderungen bedingt durch hohe lokale Feldstärken. Mit dieser Methode wurde eine lokale Oxidation der Si(111)-Oberfläche [12] und die Modifizierung von organischen Filmen durchgeführt [165]. Letztgenannte Arbeit von Kaneko et al. wurde mit einem Nano-Profil-Meter durchgeführt, eine Art SFM, jedoch mit deutlich schlechterer Auflösung [166].

Über die Strukturierung von Metalloberflächen liegen jedoch erst in letzter Zeit Ergebnisse vor [16,17,167,168]. Es läßt sich aber schon absehen, daß die Strukturierung mit dem SFM besonders auch im Hinblick auf technologische Anwendungen ein großes Potential besitzt [12], zumal das SFM sowohl Leiter als auch Isolatoren modifizieren kann. Es bietet zusätzlich die Möglichkeit Oberflächeneigenschaften wie Härte [135], Oberflächendiffusion [168] und Reibungsverschleiß [16,169] auf kleinsten Bereichen zu untersuchen.

Da diese Methoden jedoch noch in ihren Anfängen stehen, gibt es kaum theoretische Arbeiten [24,86].

Im folgenden Unterkapitel wird nur die Strukturierung von Metallen und Metallfilmen dargestellt, wobei eine tribologische Beschreibung [36,37] des Strukturierungsprozesses gegeben wird. Im darauffolgenden Unterkapitel werden dann zwei Beispiele für die Strukturierung von nichtmetallischen Werkstoffen gegeben.

5.2.1 Bearbeitung von Metallen

Bei allen nachfolgend beschriebenen Experimenten wird das in Kapitel 4.4 vorgestellte 'Multimode-Nanoscope III AFM' [65] mit einem $125\mu\text{m}$ Piezoscanner benutzt. Die verwendeten Cantilever sind aus einkristallinem Si hergestellt und haben laut Datenblatt eine Federkonstante, die zwischen 22 und 75N/m liegt. Abbildung 4.10 zeigt einen Cantilever diesen Typs, der normalerweise für Messungen im 'Non-Contact Mode' vorgesehen ist.

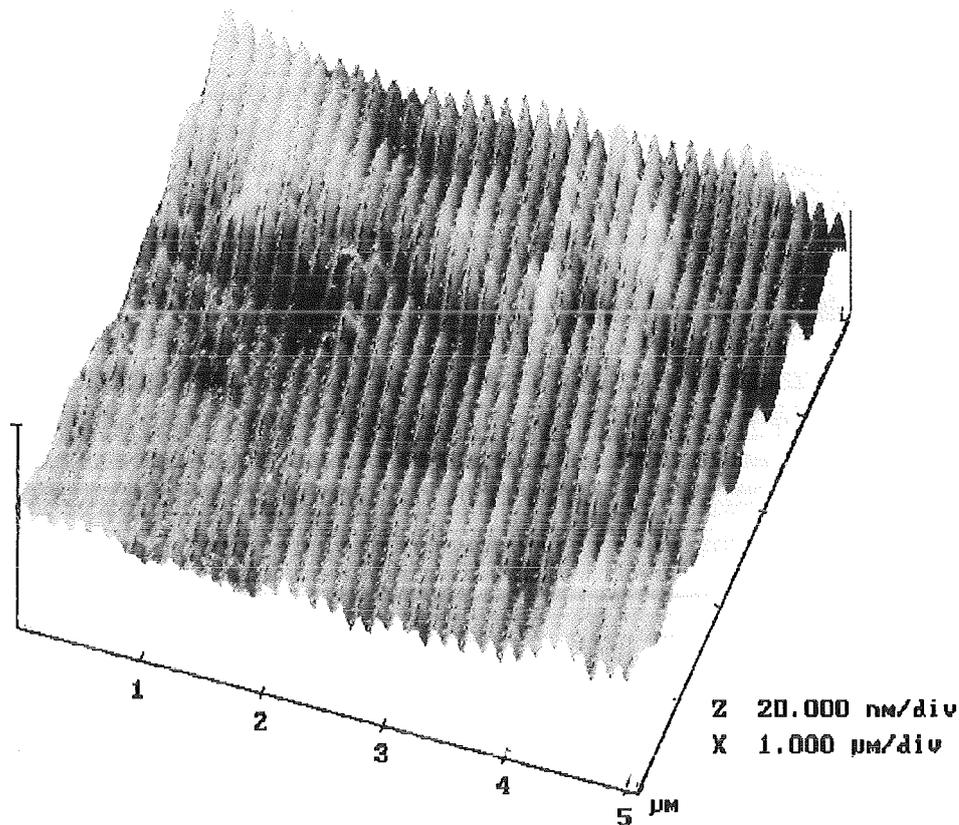
Im Hinblick auf Diffusionsuntersuchungen bietet die Oberflächenmodifikation von Metallen mit dem SFM die Möglichkeit, aufgrund der sehr kleinen Dimensionen die Diffusionskonstante auch bei relativ niedrigen Temperaturen zu bestimmen [103,113,167]. Eine Bedingung hierfür ist jedoch eine reproduzierbare und kontrollierbare Strukturierung, um den Einfluß der Messung auf die künstliche Oberflächenstruktur möglichst gering zu halten.

Abbildung 5.6 zeigt ein Beispiel für ein Gitter, das auf einer Goldoberfläche mit dem SFM erzeugt wurde. Die polykristalline Goldprobe mit 4N Reinheit wurde mechanisch poliert und obwohl die Probe auf dieser Größenskala rauh ist, erhält man ein weitgehend homogenes Gitter mit einer Wellenlänge von $\lambda = 150\text{nm}$ und einer Amplitude von ca. 5nm . Dieses Gitter wurde auf einem Bereich von $20 \times 20\mu\text{m}^2$ hergestellt. Stellt man nun ein solches Gitter auf einem $60 \times 60\mu\text{m}^2$ Bereich her, so ist diese Struktur auch im optischen Mikroskop des SFM bei geeignetem Lichteinfall sichtbar. So läßt sich die Struktur nach einer externen Behandlung, z.B. 'Tempern', mit dem SFM zur erneuten Vermessung wiederauffinden.

Dieses Gitter wurde nicht mittels des 'lithographic mode' der Software des SFM [65] hergestellt, sondern während einer normalen Messung mit aktiviertem z -Rückkopplungskreis, jedoch mit speziellen Parametern:

Der Meßbereich wurde lateral auf $20 \times 20\mu\text{m}^2$ mit einer Auflösung von 128 Linien pro Bild festgelegt. Die Geschwindigkeit der Spitze wurde auf 10s pro Linie, d.h. 10s pro $20\mu\text{m}$ reduziert. Am Anfang des Meßbereichs wurde nun der 'Setpoint', d.h. die Meßkraft so erhöht, daß die Spitze in die Oberfläche eindringt und sie modifiziert. Dieser entsprechende Wert des 'Setpoints' war bei vorangehenden Tests zu ermitteln. Er hängt ab von der tatsächlichen Federkonstante des Cantilevers, dem Spitzenradius und der Härte und Plastizität des Materials.

Nachdem die Spitze über den ganzen Bereich gerastert ist, werden die Meßparameter so verändert, daß eine Messung des erzeugten Gitters ohne dessen Beschädigung



Periodisches Profil mit einer Wellenlänge von 150nm und einer Amplitude von 5nm .

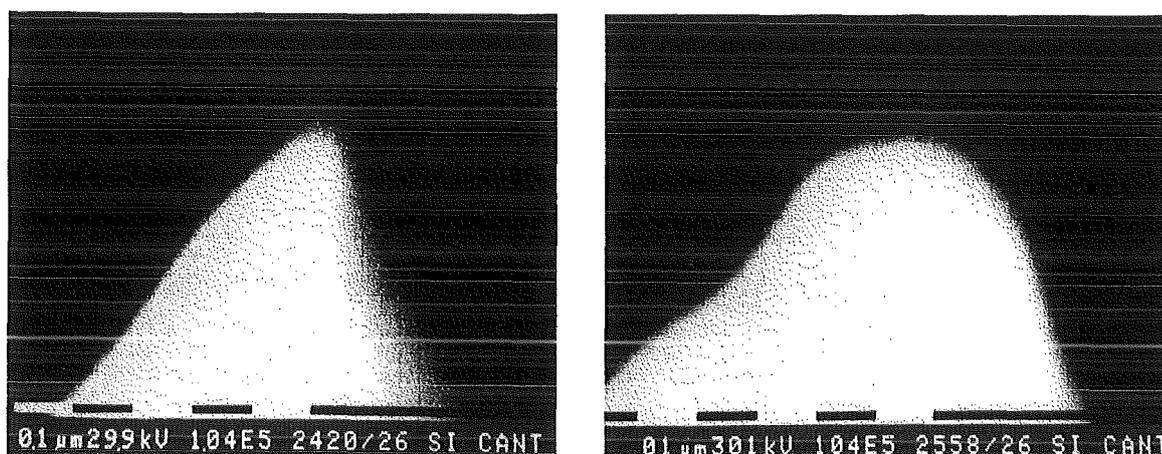
Abbildung 5.6: Mit dem SFM erzeugte periodische Struktur auf einer Goldoberfläche mit einer Kraft von $\approx 25\mu\text{N}$.

durchgeführt werden kann. Die Periode bzw. die Wellenlänge λ berechnet sich zu $20\mu\text{m}/128=156\text{nm}$, was dem aus der Messung ermittelten Wert von $\lambda = 150\text{nm}$ gleichkommt, wenn man den Meßfehler von $5\mu\text{m}/256$ Linien $\approx \pm 10\text{nm}$ berücksichtigt (siehe Abb. 5.6). Die Amplitude solcher Gitter läßt sich über die Meßkraft während der Strukturierung steuern, der bisher erreichte Maximalwert liegt bei ca. 40nm .

Erstmalig ist in dieser Arbeit die Abnutzung einer SFM Spitze durch die Strukturierung untersucht worden. Dies ist vor allem im Hinblick auf technische Fragestellung von großer Bedeutung, denn die Haltbarkeit des Werkzeugs bestimmt wesentlich das Anwendungspotential des Verfahrens.

Abbildung 5.7.a zeigt eine SEM Aufnahme des Spitzenendes eines Cantilevers vor dem Strukturierungsprozeß, der Spitzenradius ist kleiner als 50nm , der Auflösungsgrenze des SEM. Der Hersteller [65] garantiert sogar einen Radius kleiner als 10nm .

Nach der Erzeugung eines Gitters mit einer Periode von $\lambda = 500\text{nm}$ auf einem $60 \times 60\mu\text{m}^2$ großem Bereich und einer Kraft von ca. $25\mu\text{N}$ ist, wie in Abbildung 5.7.b dargestellt, das scharfe Ende der Spitze nicht mehr vorhanden. Die Strecke, die die Spitze bei der



- a) Das Spitzenende eines Cantilevers vor der Strukturierung
 b) Die Spitze des Cantilevers nach der Erzeugung eines $60 \times 60 \mu m^2$ Gitters.

Abbildung 5.7: Spitzenende eines Cantilevers vor und nach der Herstellung eines Gitters mit dem SFM.

Herstellung des Gitters zurückgelegt hat, beträgt immerhin ca. $15 mm$. Abbildung 5.7 macht deutlich, daß nicht nur das Gold einen Reibungsverschleiß in Form des Gitters zeigt, sondern daß auch das Werkzeug, die einkristalline Si-Spitze abgenutzt wird. An ihrem Ende befindet sich nur noch ein flacher Bereich mit einem Durchmesser von ungefähr $200 nm$. Die Abnutzung der Spitze, wie sie auch von Antonik et al. [170] bei der Untersuchung von Keramiken beobachtet wurde, hat auch eine direkte Auswirkung auf das hergestellte Gitter. Beträgt die Amplitude des Gitters zu Anfang des Prozesses noch $39 nm$, so ist sie am Ende auf einen Wert von $31 nm$ gefallen. Zusätzliche Untersuchungen haben gezeigt, daß je stärker die Abnutzung fortgeschritten ist, um so kleiner werden die Amplituden der erzeugten Strukturen. Eine Verringerung des Spitzenverschleiß ist nur möglich durch den Einsatz einer härteren Spitze, z.B. aus Diamant, wie es auch von Sumomogi et al. [16] demonstriert wurde.

Auf dem Weg hin zur Erzeugung komplexer Strukturen mit dem SFM ist es nötig die Spitze definiert zu bewegen. Als ersten Test hierfür wurden mit Hilfe des 'lithographic mode' Kratzer mit vorgegebener Länge und Position erzeugt. Abbildung 5.8 zeigt einen so produzierten Kratzer. Sowohl die Kraft als auch die Geschwindigkeit der Spitze für die Herstellung entspricht denen bei der Herstellung des Gitters. Durch die Analyse solcher Kratzer konnte die Diffusionskonstante für Gold bei Raumtemperatur bestimmt werden [18,167] (siehe auch Kapitel 6).

Durch einen Vergleich von Abb. 5.6 mit Abb. 5.8 wird deutlich, daß das Gitter durch sogenanntes Mikropflügen ('microploughing') produziert wurde, während der Kratzer durch Mikroschneiden ('microcutting') [36,37], erkennbar am Abraum am Ende des Kratzers, erzeugt wurde.

Bei den erzeugten Kratzern beobachtet man immer, daß die räumliche Anordnung des Abraums korreliert ist mit der Bewegung der Spitze nach der Produktion. Der Abraum

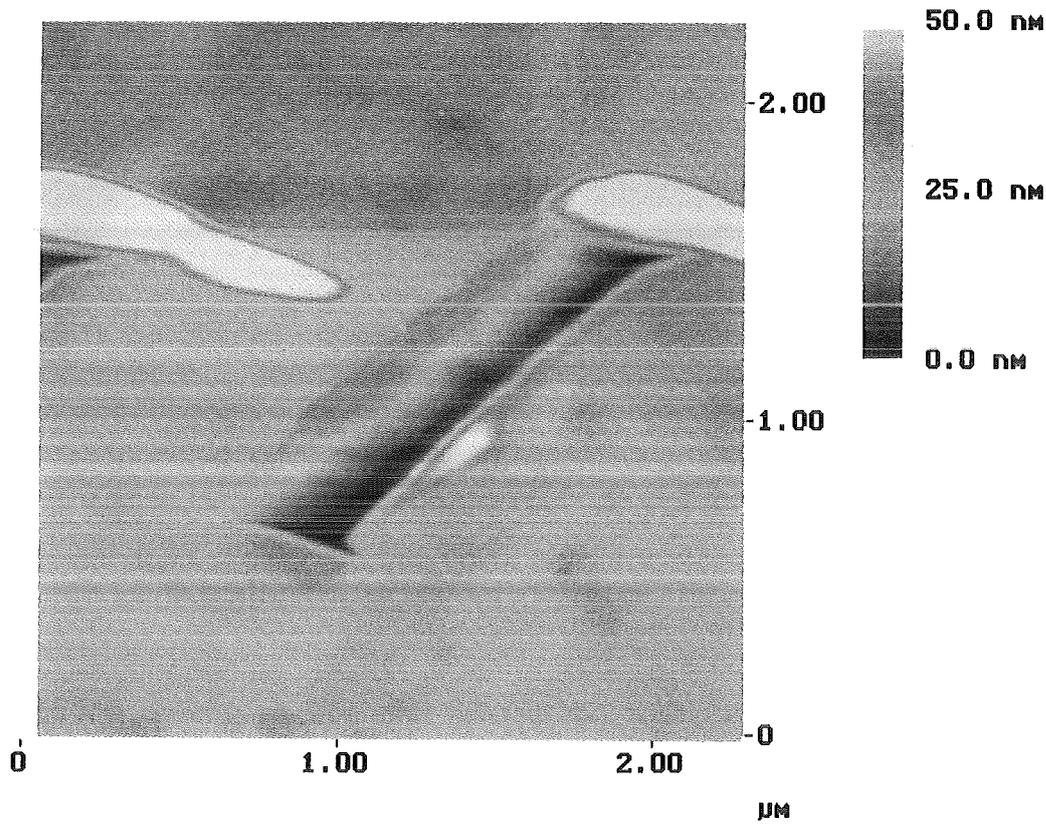


Abbildung 5.8: Mit dem SFM auf Gold erzeugter einzelner Kratzer mit 25nm Tiefe, 1.4μm Länge und 350nm Breite.

hängt also zuerst an der Spitze [15] fest und fällt nach dem Anheben der Spitze langsam ab. Eine energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX) im SEM der in Abb. 5.7.b gezeigten Spitze ergab keinerlei nachweisbare Goldkontaminationen.

Eine Kraftabhängigkeit der Abraumlagerung, den Delawski et al. bei der Strukturierung von Metallchalcogeniden [171] finden, kann man ausschließen, da bei einer großen Zahl mit unterschiedlichsten Kräften hergestellter Kratzer der Abraum immer in ähnlicher Weise arrangiert war.

Den unterschiedlichen Strukturierungsprozeß von Gitter und Kratzer kann man darauf zurückführen, daß das Gitter mit aktiviertem z-Rückkopplungskreis, d.h. mit konstanter Kraft produziert wurde. Die Spitze folgt in diesem Fall der Topographie der Probe. Bei der Kratzerherstellung hingegen war der Rückkopplungskreis deaktiviert. Die Spitze bewegte sich dabei auf einer konstanten Höhe, lediglich durch einen planaren Ausgleich durch die Steuersoftware korrigiert.

Können nun die zugrundeliegende Prozesse auf eine einfache mechanische Versetzung von Oberflächenmaterial zurückgeführt werden? Loubet et al. [169] haben zwar den lokalen Verschleiß unter einer SFM-Spitze untersucht, geben jedoch keinen Hinweis auf

die stattfindenden Prozesse. Eine Erzeugung von Abraum wird auch von Sumomogi et al. [16], die die Locherzeugung auf Ni, Cu, Au Oberflächen untersuchten, beschrieben. Da sie nur im Fall von Cu und Au einen Abraum fanden, führen sie dies auf die Adhäsion zwischen Abraum und Oberfläche zurück. Für Ni ist diese Adhäsion aufgrund einer größeren Oxydbelegung viel geringer. Die Autoren geben eine Abhängigkeit der Strukturierung von der Plastizität, den adhäsiven Eigenschaften und der Oxydbildung an, ohne jedoch eine genaue Beschreibung zu liefern. Theoretische Modelle liegen bisher erst für den Kontakt und die Bewegung von Spitze und Probe vor [24,86].

Die aus der Tribologie bekannte Veränderung der Oberfläche durch die Erzeugung von Rissen [37] kann für Gold wegen seiner geringen Härte ausgeschlossen werden. Überprüfen muß man jedoch die Beeinflussung der Modifikation durch die von der plastischen Deformation hervorgerufenen Temperaturänderung. Dies kann eine entscheidende Rolle spielen, da etwa 90% der aufgewendeten Energie in Wärme umgewandelt wird. Dieser Vorgang ist jedoch so schnell, daß die Zeit für einen wirkungsvollen Wärmeabtransport nicht ausreicht [37].

Für die Berechnung der lokalen Temperaturerhöhung ΔT_f werden die Ausführungen aus [37] verwendet. Die Temperatur berechnet sich für den hier vorliegenden Fall der plastischen Deformation zu:

$$\Delta T_f = \frac{\mu v \sqrt{\pi F_N H}}{8k} \quad (5.3)$$

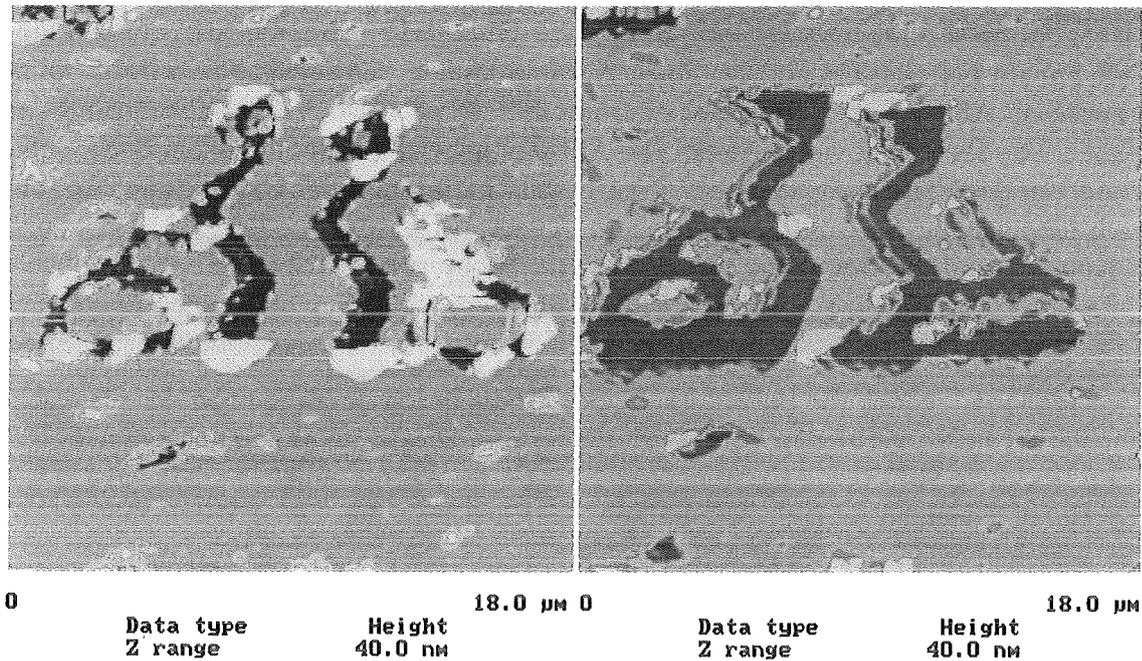
mit μ dem Reibungskoeffizienten, der sich hier mit 1.8 [36] abschätzen läßt, v der Geschwindigkeit der Spitze ($\approx 6\mu\text{m/s}$), k der thermischen Leitfähigkeit ($308 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ für Au), F_N der normal Kraft ($\approx 25\mu\text{N}$) und H der Härte ($\approx 245\text{N/mm}^2$).

Mit den oben angegebenen Werten erhält man für die Temperaturerhöhung $0.6\mu\text{K}$!

Diese geringe Temperaturerhöhung ist im Hinblick auf temperaturabhängige Materialeigenschaften vollständig vernachlässigbar! Selbst Variationen der Härtewerte und der Geschwindigkeit um mehrere Größenordnungen bringt keine für die Modifikation bedeutende Temperaturerhöhung. Ein temperaturabhängiger Prozeß kann also bei der Strukturierung mit dem SFM vernachlässigt werden. Zusätzliche Untersuchungen sind zum Verständnis notwendig, um den Einfluß makroskopischer Größen, z.B. Härte und Duktilität und auch mikroskopischer Größen, wie z.B. Bindungsenergien und Diffusionsbarrieren auf den Strukturierungsprozeß zu verstehen.

Im folgenden wird noch anhand zweier ausgewählter Beispiele die Möglichkeiten des SFM zur Metallstrukturierung aufgezeigt.

Abbildung 5.9.a zeigt eine komplexe Struktur, die durch Beseitigung eines 10nm dicken Goldfilms auf einem Glassubstrat produziert wurde. Das geräumte Material lagert sich hauptsächlich am Ende von geraden Kratzerstücken ab. Ein Beispiel für die Beseitigung des entstandenen Abraums durch geeignet gewählte Parameter aus dem Meßbereich heraus zeigt Abb. 5.9.b. Gut erkennbar ist die Entfernung des Abraums, aber auch eine leichte Beschädigung der Struktur durch eine etwas zu groß gewählte Kraft.



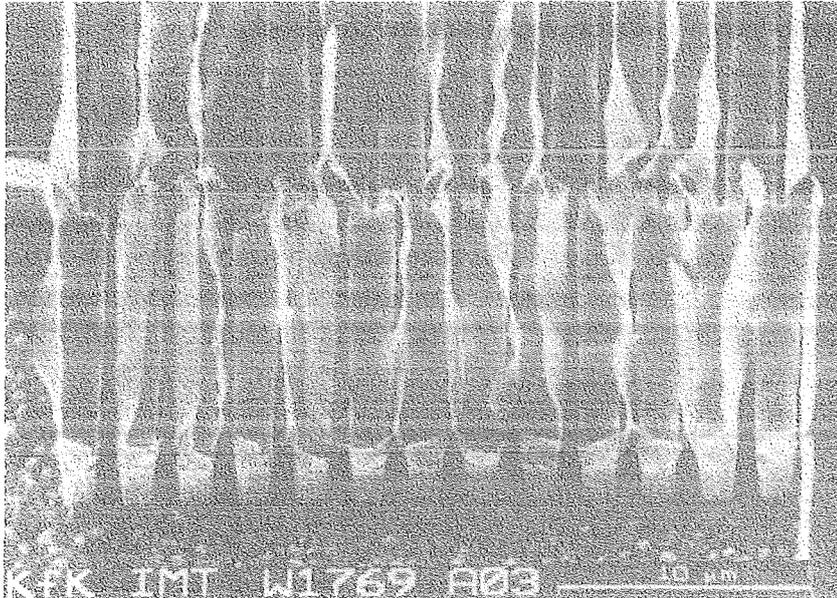
a) Struktur direkt nach der Herstellung b) Struktur nach der Nachbearbeitung

Abbildung 5.9: Eine komplexe Struktur in einem 10nm dicken Goldfilm auf einem Glassubstrat hergestellt und nachbearbeitet mit dem SFM.

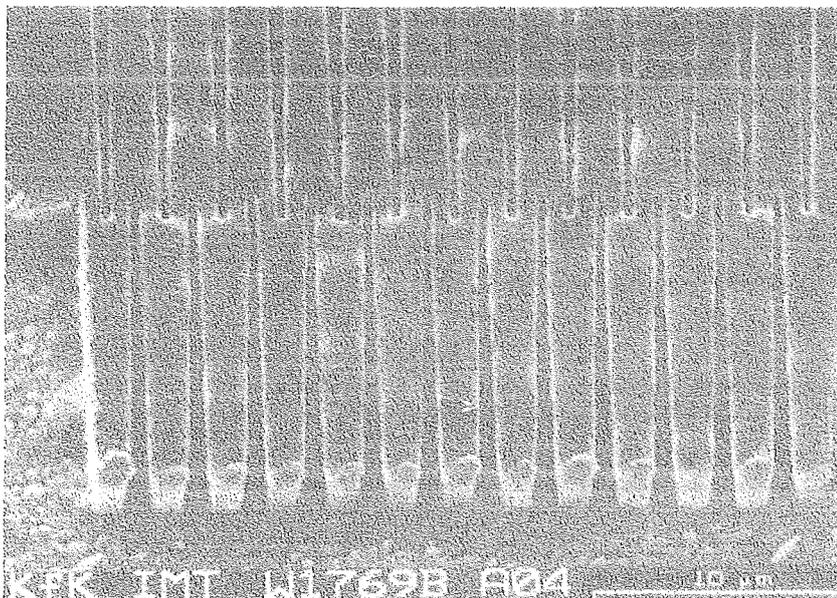
Dieses Beispiel zeigt, daß eine Nachbearbeitung schwierig ist, und es bedarf sehr viel Erfahrung geeignete Meßparameter zur Beseitigung des Abraums ohne Beschädigung der Struktur zu wählen. Erschwert wird dies durch die ungenau definierten Federkonstanten ($22\text{--}75\text{N/m}$) unterschiedlicher Cantilever, so müssen nach jedem Wechsel die Parameter wieder neu bestimmt werden. Die hier vorgestellte Entfernung einer Goldschicht vom Glassubstrat kann verwendet werden, um z.B. kleine Leiterbahnen zum Studium von Elektromigration oder um optische Beugungsgitter herzustellen. Auch die Produktion kleinster Strukturen zum Studium mesoskopischer Systeme und die Härtemessung [135] an diesen dünnen Schichten ist durchführbar.

Ein Beispiel für eine Modifikation ganz anderer Art zeigt die SEM Messung in Abbildung 5.10. Es handelt sich hierbei um eine mittels LIGA Verfahren [2] aus Gold hergestellte Mikrostruktur. Es ist ein Vorläufer eines Linearaktors. Abb. 5.10.a zeigt diese Struktur nach der Herstellung, deutlich sichtbar sind noch Reste des Resist am Ende der Kämmen. Bei den SFM Messungen waren diese Resist-Reste nicht nachweisbar, da mit einem harten Cantilever im 'Contact Mode' gemessen wurde und sich deshalb derart weiche und flexible Materialien nicht nachweisen lassen. Man ist mit den hier verwendeten Spitzen nicht in der Lage, die tiefen Gräben dieser LIGA-Struktur zu analysieren, da derartige große Aspektverhältnisse, wenn überhaupt, nur mit speziellen Spitzen untersucht werden können. Zur Entfernung des Resist an der Oberfläche wurde die Meßkraft so groß wie möglich gewählt, ohne dabei aber die LIGA-Struktur zu beschädigen. Abb. 5.10.b

zeigt ein anschließend aufgenommenes SEM-Bild dieser Struktur. Ein großer Teil des Resist konnte entfernt werden und befindet sich nun in Form kleiner Bruchstücke auf der Oberfläche.



a) Die LIGA-Struktur nach der Herstellung.



b) Die Struktur nach der Modifikation mit dem SFM.

Abbildung 5.10: SEM Aufnahmen einer LIGA-Struktur vor und nach der Modifikation mit dem SFM.

In diesem Unterkapitel wurde gezeigt, wie sich Metalloberflächen und -schichten gezielt, kontrolliert und reproduzierbar mit dem SFM strukturieren lassen. Im folgenden Kapitel werden Beispiele für die Modifikation nichtmetallischer Oberflächen gegeben.

5.2.2 Bearbeitung nichtmetallischer Werkstoffe

Ein bedeutender Vorteil des SFM gegenüber dem STM ist, daß auch nichtleitende Materialien analysierbar und damit auch gezielt strukturierbar sind. Es werden zwei Beispiele gegeben, die insbesondere im Hinblick auf technologische Anwendungen von Bedeutung sind. Es handelt sich hierbei um einen Resist³ und um einen Hochtemperatursupraleiter auf YBaCu-Basis.

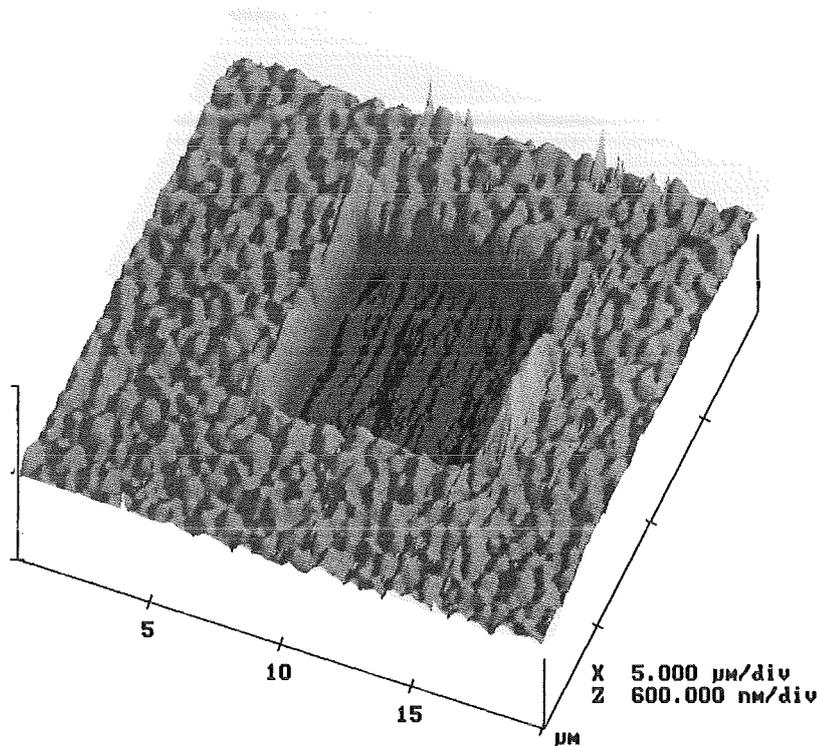


Abbildung 5.11: Ein SFM erzeugtes ungefähr 500nm tiefes Loch in einer Photoresistschicht auf Silizium.

Abbildung 5.11 zeigt einen ca. 500nm dicken Photoresist, der auf einer Si Unterlage aufgebracht ist. In der Mitte des Bildes sieht man ein mit dem SFM hergestelltes ca. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großes Loch. In diesem Bereich wurde der Resist bis auf die Unterlage entfernt. Der in Abbildung 5.12 dargestellte Schnitt durch das Loch zeigt zum einen die Dimensionen dieses Lochs und zum anderen eine relativ große Rauigkeit der Unterlage.

³AZ1350, Fa, Hoechst A.G.

Diese Rauigkeit kommt nicht durch die Si-Unterlage, sondern von der darauf aufgebracht Titanoxydschicht, die als Startschicht für die galvanische Abscheidung dient.

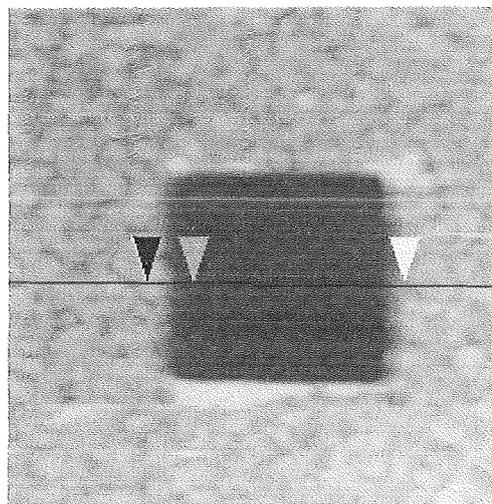
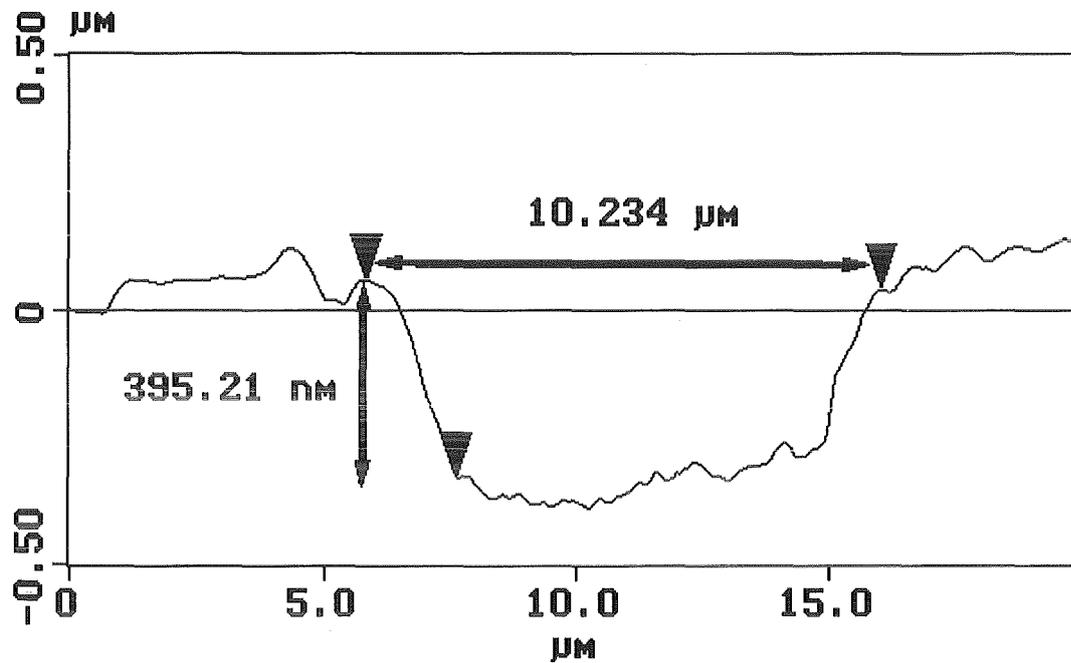


Abbildung 5.12: Schnitt durch das in einem Photoresist hergestellte Loch mit den zugehörigen Abmessungen.

Erstaunlicherweise sieht man in den Abbildungen 5.11 und 5.12 praktisch keinen Abraum von der Herstellung dieses großen Lochs. Es gibt hierfür drei mögliche Ursachen:

1. Durch die Bewegung des Cantilevers ist eine elektrostatische Aufladung des Resist möglich, der zur Abstoßung zwischen dem Abraum und der Oberfläche und damit

5. Oberflächenmodifizierung mit dem Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop

zur Entfernung des Abraums aus dem Meßbereich führt.

2. Der Energieübertrag während des Prozesses ist groß genug, um chemische Bindungen von Polymerketten zu lösen [15], so können diese als kleine Partikel die Oberfläche verlassen. Eine genau Bestimmung der zugeführten Energie nach der Arbeit von Boschung et al. [15] ist nur bei Eindruckversuchen mittels Kraft über Abstandskurven machbar. Hat man jedoch zusätzlich eine laterale Bewegung, so ist der Energieübertrag durch Reibung, Deformation und Adhäsion weitgehend unbestimmt.
3. Der tatsächlich entstandene Abraum wird bei der anschließenden Messung mit dem SFM aus dem Meßbereich herausgeschoben, wenn die Adhäsion zwischen Abraum und Oberfläche kleiner als die auftretenden Lateralkräfte [16] ist.

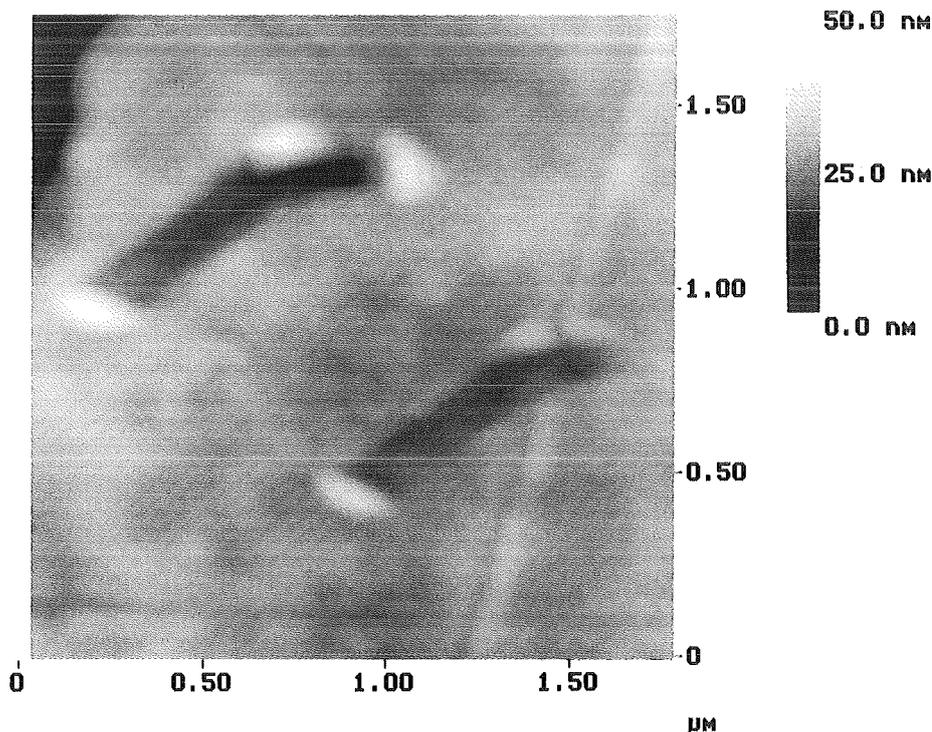


Abbildung 5.13: Mit dem SFM hergestellte Kratzer auf einem keramischen Hochtemperatursupraleiter.

Ein Verfahren, den Abraum, falls er sich noch in der Nähe der Struktur befindet, nachzuweisen, könnte durch eine Änderung des Meßmodus zu erreichen sein. Es sollte nicht der 'Contact Mode' sondern der 'Non Contact Mode' für die Messung verwendet werden. Jung et al. [14] verwenden diesen Meßmodus auch bei der Strukturierung einer kommerziellen Compact Disc auf Polycarbonat Basis. Dies soll die Torsion des Cantilevers während der Strukturierung verhindern und so die exakte Bewegung des Cantilevers

erlauben. Sie verwenden sogar zusätzlich zur z -Modulation des Tips noch eine Modulation in einer darauf senkrecht stehenden Richtung, um die durch Biegung und Torsion entstehenden Anisotropien zu beseitigen. Diese von Jung et al. beschriebenen Probleme bei der Strukturierung im 'Contact Mode' sind auch bei der Herstellung komplizierter Strukturen (siehe Abb. 5.9) nicht aufgetreten.

Die hier gezeigte Strukturierung eines Resist ließe sich z.B. für eine direkte Herstellung von Masken oder deren Nachbearbeitung für lithographische Prozesse einsetzen. Wichtig ist natürlich für eine hohe lokale Auflösung die Verwendung dünner Resistschichten, dabei sind Dicken um die 30nm [153] erreichbar.

Die letzte Demonstration der Strukturierungsmöglichkeiten mit dem SFM zeigt Abb. 5.13. Hier wurden in die Oberfläche eines Hochtemperatursupraleiter auf YBaCu-Basis zwei Kratzer geritzt. Sie haben eine Länge von 700nm , eine Breite von 150nm und sind ca. 11nm tief. Zur Erzeugung dieser Kratzer war eine Kraft von $\approx 50\mu\text{N}$ notwendig. Sie ist etwa doppelt so groß wie die bei der Strukturierung von Gold benötigten Kräfte.

Die in diesem Unterkapitel vorgestellten Beispiele sollten zeigen, wie interessant die Oberflächenmodifikation mit dem SFM im Hinblick auf technologische Anwendungen ist. Der große Nachteil dieser Methode, die geringe Schreibgeschwindigkeit, ließe sich bei der Verwendung sehr vieler gleichzeitig arbeitender Geräte beseitigen. Ein erster Ansatz hierzu ist die mikrotechnische Herstellung solcher Geräte, wie es von Albrecht et al. [172] für ein derart produziertes STM schon gezeigt wurde.

6. Diffusionsuntersuchungen mit der 'Single Surface Scratch' Methode

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Oberflächendiffusion und die Oberflächenmodifikation mit STM und SFM beschrieben wurde, ist es das Ziel dieses Kapitels zu zeigen, daß die Kombination von Rastersondenmikroskopen mit der 'Single Surface Scratch' ('SSS') Technik zu einer sehr leistungsfähigen Methode zur Bestimmung der Oberflächendiffusionskonstanten führt. Sie erlaubt aufgrund der hohen lateralen Auflösung von STM und SFM die Berechnung der Diffusionskonstanten aus Meßdaten schon bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen. Die direkte Strukturierung mit dem STM unter UHV-Bedingungen ermöglicht zudem Untersuchungen an sauberen Oberflächen. In Kombination mit der bereits vorgestellten Lichteizung lassen sich auch Diffusionsuntersuchungen bei höheren Temperaturen im UHV durchführen.

Die in diesem Kapitel speziell für Gold beschriebene Methodik ist auch auf andere Materialien übertragbar, wobei die Auswahl der Umgebungsbedingungen, UHV, Luft oder einem anderen Medium, eine Analyse unter technischer oder grundlagenorientierter Fragestellung erlaubt.

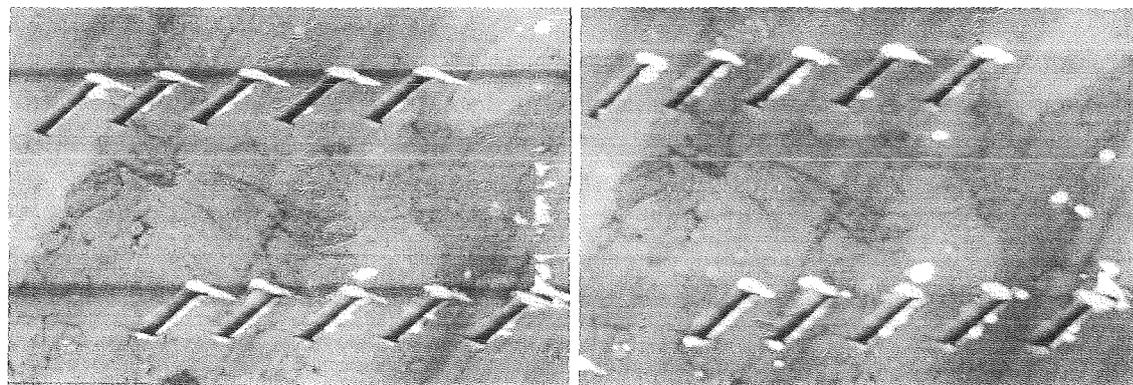
6.1 Untersuchungen an polykristallinen Goldproben mit dem Rasterkraftmikroskop

Die zu untersuchenden Kratzer sind mit dem in Kapitel 4.4 vorgestellten SFM hergestellt und analysiert worden. Ein Scanner mit einem $125\mu\text{m}$ großen Scanbereich und Cantilever aus einkristallinem Silizium (Abb. 4.10) mit einer Federkonstanten von $\approx 50\text{N/m}$ wurden zur Herstellung eingesetzt. Zur Analyse der Kratzer nach dem Tempern bei höheren Temperaturen fanden Cantilever aus Si_3Ni_4 mit einer sehr kleinen Federkonstanten (0.06N/m) Verwendung. So konnte der Einfluß der Messung auf die Analyse weiter verringert werden, denn je kleiner die Federkonstante ist, um so kleiner können die Meßkräfte gewählt werden. Eine massive polykristalline Goldprobe (99.99 % Reinheit) mit einer Höhe von 2mm und einem Durchmesser von 5mm , die mechanisch poliert und zum Erreichen eines spannungsfreien Gefüges $6h$ bei 300°C lagerte, diente als Probe für die Diffusionsuntersuchungen.

6.1.1 Probenvorbereitung

Die gezielte Herstellung von Oberflächenkratzern ist in Kapitel 5.2 beschrieben. Für die hier vorgestellten Studien wurden zehn identische Kratzer mit einer Länge von $1.4\mu\text{m}$ und einem typischen Abstand der Maxima von $w = 350\text{nm}$ und ein kleinerer Kratzer (Länge: 400nm , Breite: 230nm) produziert. Es handelt sich bei diesen Strukturen **nicht** um eine periodische Anordnung, d.h. eine sinusförmige Struktur (siehe hierzu Kapitel 7), sondern um einzelne Oberflächenkratzer ('SSS').

Bei einer Analyse der Kratzerbreite mit dem SFM muß eine Kontrolle des Einflusses der Messung auf die Kratzer erfolgen. Folgendes Verfahren bietet diese Kontrolle: Der gesamte Oberflächenbereich, der die zehn Kratzer enthält, wird mit einer bestimmten Anzahl von Messungen analysiert. Anschließend wird vor der Datenspeicherung mit der gleichen Anzahl von Messungen nur die obere Hälfte der Kratzer analysiert. Und schließlich wird noch ein einzelner Kratzer wieder mit der gleichen Anzahl von Messungen mit abschließender Datenspeicherung analysiert. Es liegen nun drei mit einer unterschiedlichen Anzahl von Messungen untersuchte Kratzerensembles vor. Falls es nun einen im Rahmen der Meßgenauigkeit bestimmbareren Einfluß der Messung auf die Kratzerbreite gibt, so wird sich dies in unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Zeit und der Temperatur der Kratzer der drei unterschiedlichen Ensembles äußern. Zusätzlich hierzu sollten natürlich die Meßkräfte möglichst minimiert werden.



0 11.5 μm 0 Data type Z range Height 100 nm 0 11.5 μm Data type Z range Height 100 nm

a) Kratzer direkt nach der Herstellung

b) Die Kratzer nach 15 Tagen bei Raumtemperatur

Abbildung 6.1: SFM Messungen von zehn Kratzern auf einer polykristallinen Goldprobe. Diese Kratzer wurden auch mit dem SFM hergestellt.

Die Berechnung der Diffusionskonstante aus der Grabenbreite basiert auf Gleichung 3.15 (s. Tabelle 3.1).

Bei der Analyse der Daten im Bereich der Raumtemperatur kann die Volumendiffusion vernachlässigt werden, da der Wert für diese Temperaturen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der Wert der Oberflächendiffusionskonstanten (siehe Tabelle 3.2). Die geforderte Bedingung der kleinen Steigungen $ka \ll 1$ [113] zur Anwendung von Gleichung 3.15 ist bei diesen Kratzern erfüllt. In erster Näherung können die Kratzer durch einen Teil einer Sinusfunktion angenähert werden, deren Steigung dann anhand der Kratzerdimension abzuschätzen ist. Bei einer Breite des Kratzers von 350nm und einer Tiefe von 30nm ergeben sich Steigungen im Bereich von 5° .

6.1.2 Messungen bei Raumtemperatur

Die Analyse der Grabenbreite begann direkt nach der Herstellung. Abbildung 6.1.a zeigt die zehn Kratzer. Auffallend ist deren große Ähnlichkeit und die bei allen gleiche Verteilung des verdrängten Materials, das nach dem Kratzen und dem anschließendem Anheben des Cantilevers wieder auf die Oberfläche zurückgefallen ist. Die rechte Seite des Bildes zeigt kleine Partikel, die durch den harten Cantilever dorthin bewegt wurden. Gut zu erkennen sind auch einige Korngrenzen.

Abbildung 6.1.b zeigt die gleichen Kratzer nach 15 Tagen bei Raumtemperatur. Die deutlichste Änderung zeigen die Hügel des Materialabbaus am oberen Ende der Kratzer. Die Kratzer selber scheinen unverändert geblieben zu sein. Eine detaillierte Analyse der Grabenbreite ist daher notwendig.

Hier stellt sich nun das Problem, bei jeder Messung einen Schnitt exakt an der gleichen Stelle des Kratzers zur Analyse seines Profils zu legen. Zur Umgehung dieses Problems wurde nicht ein einzelner Schnitt, sondern das über den kompletten Kratzer gemittelte Profil herangezogen. Diese Mittelung bietet außerdem den Vorteil, den Fehler bedingt durch die begrenzte laterale Auflösung zu minimieren. Eine Ausnahme von diesem Verfahren ist bei der Analyse des oberen rechten Kratzers (s. Abb. 6.1) gemacht worden. Dieser ist mit größtmöglicher Auflösung auf einem Bereich von nur $3\mu\text{m}$ vermessen worden. Zusätzlich gab es eine Stelle in der Nähe, die als Referenzstelle zum reproduzierbaren Schneiden des Kratzers an einer definierten Position diente.

Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis der Analyse der Kratzerbreite in Abhängigkeit von der Zeit. In diesem Schaubild ist w^4 gegen die Zeit t aufgetragen, aus der sich die erwartete lineare Beziehung ergibt. Die Abbildung macht deutlich, daß die Daten gut dem theoretisch erwarteten Verhalten folgen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden läßt sich nach Gleichung 3.15 die Diffusionskonstante berechnen. Da die kristallographische Orientierung der Oberfläche, auf der sich die Kratzer befinden, nicht definiert ist, da es sich um ein polykristallines Material handelt, wurde als Zahlenwert für die spezifische freie Oberflächenenergie $1.362\text{J}/\text{m}^2$ [122] (Tabelle 3.3) eingesetzt.

Die in Abb. 6.2 eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus der lateralen Auflösung der SFM Daten und entsprechen maximal 5% der Grabenbreite. Alle vier eingezeichneten Ausgleichsgeraden haben in etwa die gleiche Steigung. Dies demonstriert, daß die

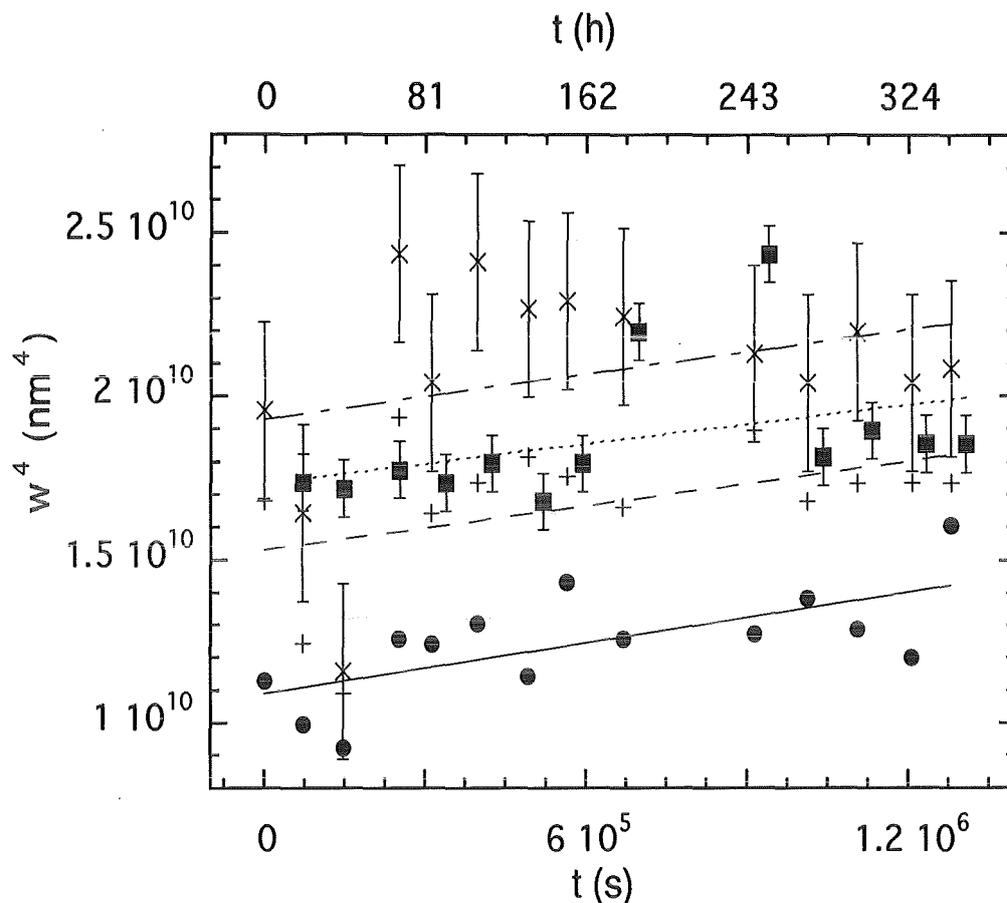


Abbildung 6.2: Die vierte Potenz der Breite von vier ausgewählten Kratzern mit unterschiedlicher Breite in Abhängigkeit von der Zeit. Zwei Kratzer +, x wurden mit einer definierten Anzahl, einer • mit der doppelten und einer ■ mit der dreifachen Anzahl von Messungen analysiert.

SFM Messung keinen meßbaren Einfluß auf die Grabenbreite hat. Die berechneten Diffusionskonstanten sind unabhängig von den drei unterschiedlichen Kratzertypen. Aus der Analyse der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich für Raumtemperatur der Mittelwert der Diffusionskonstanten zu:

$$D_s = 1.2 \pm 0.7 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$$

Der angegebene Fehler ist der statistische Fehler (Streuung) der Mittelwertbildung über elf Kratzer kombiniert mit dem Fehler der Steigung der Ausgleichsgeraden. Interessanterweise zeigen alle Kratzer eine Verringerung der Grabenbreite während der ersten beiden Tage, erst danach findet die erwartete Verbreiterung statt. Dies könnte die Folge des Abbaus von Spannungen sein, hervorgerufen von der plastischen Deformation durch die Strukturierung. Erst nach dieser Gefügeerholung ist der Einfluß der Oberflächendiffusion meßbar.

6.1.3 Analyse bei höheren Temperaturen

Nach Abschluß der Analyse bei Raumtemperatur ist der Bereich auf der Goldoberfläche mit dem SFM so markiert worden, daß er mit Hilfe eines optischen Mikroskops wieder auffindbar ist.

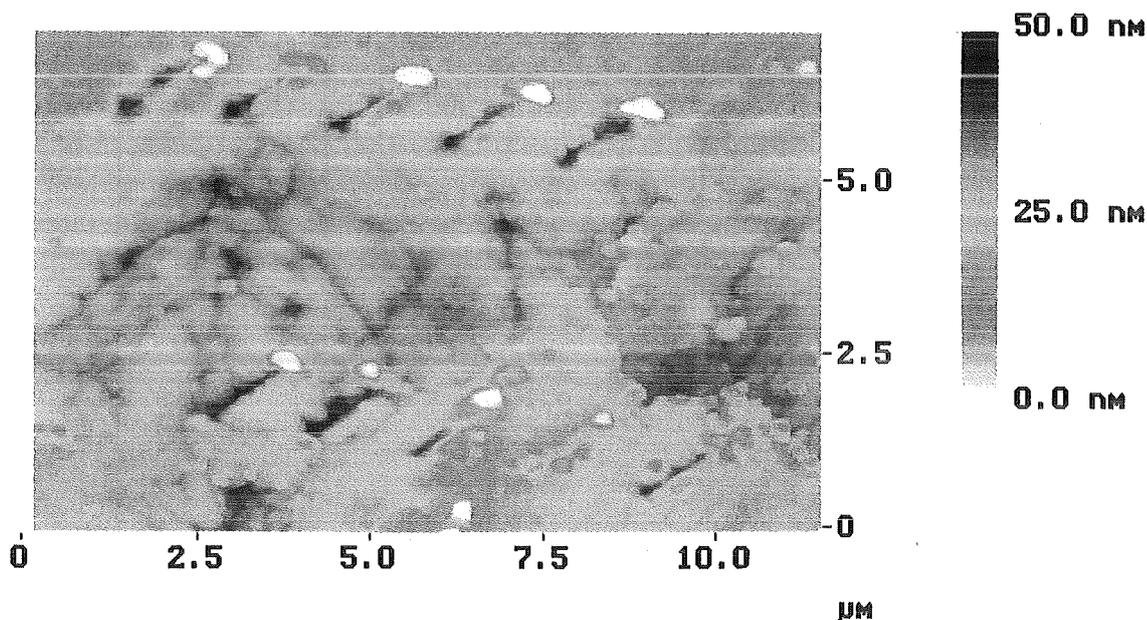


Abbildung 6.3: SFM Messungen der zehn Kratzern nach dem Tempern bei 573K für 24h und nachfolgend bei 773K für 12h.

Die Wärmebehandlung bei 573K wurde in einem konventionellen Muffelofen und bei 773K in einem Vakuumofen ($p \approx 10^{-6} \text{mbar}$) durchgeführt. Eine Unterbrechung der Wärmebehandlung alle 6h diente der Analyse der Kratzer.

Abbildung 6.3 zeigt den gleichen Bereich wie in Abb. 6.1 jedoch nach dem Tempern bei 573K für 24h und bei 773K für 12h. Es sind sehr große Veränderungen sowohl der Oberfläche als auch der Kratzer gegenüber Abb. 6.1 eingetreten. Gräben und Materialabraum zeigen deutliche Formänderungen; Versetzungsbänder an der Oberfläche sind sichtbar.

Die Verbreiterung der Kratzer durch die Wärmebehandlung ergibt, gemittelt über die Kratzer, folgende Werte für die Diffusionskonstante:

$$D_s = 1.9 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$$

für 573K, wobei die Einzelwerte in einem Bereich von $0.2\text{--}6.5 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ liegen. Für 773K ergibt sich:

$$D_s = 1.2 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$$

6.1. Untersuchungen an polykristallinen Goldproben mit dem Rasterkraftmikroskop

Die Werte liegen für diese Temperatur in einem Bereich von $0.2\text{--}3.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Der statistische Fehler der beiden Diffusionskonstanten berechnet sich zu ca. 90%.

Die Werte der Diffusionskonstanten sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Temperatur (K)	300	573	773
D_s (m^2/s)	1.2×10^{-18}	1.9×10^{-15}	1.2×10^{-14}
Relativer Fehler	58%	90%	90%

Tabelle 6.1: Werte der Oberflächendiffusionskonstante von Gold für verschiedene Temperaturen aus der Analyse von Oberflächenkratzern.

Abbildung 6.4 verdeutlicht die Veränderung eines ausgewählten Kratzers. Dargestellt ist das entlang des Kratzers gemittelte Profil zu verschiedenen Zeiten. Das linke Bild zeigt das Profil direkt nach der Herstellung mit dem SFM. Das Bild in der Mitte ist das Profil des gleichen Kratzers direkt nach 15 Tagen gelagert bei Raumtemperatur. In dieser Zeit vergrößerte sich der Graben von 351 nm auf 366 nm . Die Tiefe des Grabens zeigt keine signifikante Änderung in diesem Zeitraum. Eine Ursache hierfür könnten nicht optimale Meßparameter sein, was dazu führen kann, daß die Spitze des Cantilever nicht bis zum tiefsten Punkt des Kratzers vordringt.

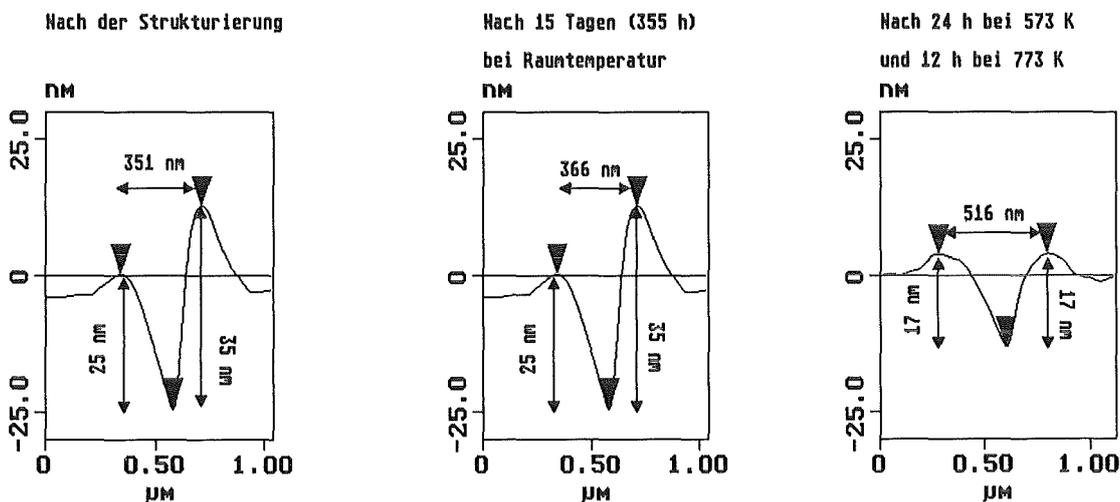


Abbildung 6.4: Gemitteltes Profil eines Oberflächenkratzers nach verschiedenen Wärmebehandlungen.

Das rechte Bild aus Abb. 6.4 zeigt das Profil nach dem Tempern bei den höheren Temperaturen. Die Breite beträgt jetzt 516 nm und die Tiefe hat sich nahezu halbiert. Außerdem ist die Form des Profils nun fast symmetrisch.

6.1.4 Diskussion

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten berechnet sich der exponentielle Vorfaktor und die Aktivierungsenergie (siehe Gleichung 3.17) zu

$$D_s(T) = 5 \times 10^{-12} \exp[-0.4eV/k_bT] m^2/s$$

Abbildung 6.5 zeigt einen Vergleich der gemessenen Diffusionskonstanten (■) mit der angepaßten Exponentialfunktion und der in Kapitel 3.3 erläuterten allgemeinen Gleichung 3.19 (gestrichelt) für die Beschreibung von $D_s(T)$ kubisch-flächenzentrierter Metalle.

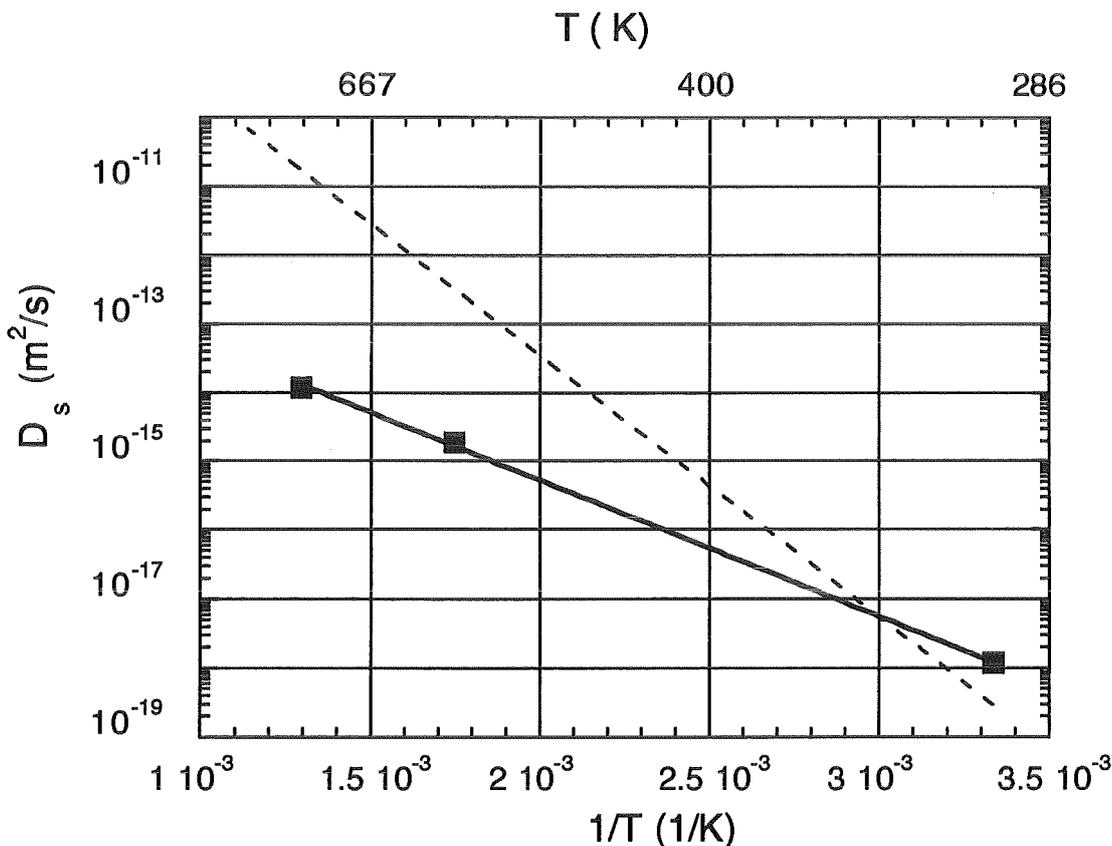


Abbildung 6.5: Vergleich von Diffusionskonstanten berechnet nach der allgemeinen Gleichung 3.19 (gestrichelt) und den Werten aus der Analyse von Kratzern (■).

Bei der allgemeinen Gleichung liegt die Aktivierungsenergie bei $0.75eV$. Dieser Wert ist deutlich größer als der aus der Anpassung gewonnene Wert von $0.4eV$. Diese Abweichung kann daher kommen, daß die experimentellen Daten dieser Arbeit bei sehr niedrigen Temperaturen gewonnen wurden. Die Berechnung der Diffusionskonstanten nach der allgemeinen Gleichung ist, wie bereits erwähnt, eine Extrapolation zu niedrigen Temperaturen, da die allgemeine Gleichung nur auf Daten von höheren Temperaturen beruht.

Die große Abweichung der Vorfaktoren, $5 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ der Messung zu $1.4 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$, läßt sich durch die Fehler der Meßdaten, der bei 60–90% liegt erklären, denn eine geringe Änderung der Werte bei diesen niedrigen Temperaturen, hat aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit einen enormen Einfluß auf den Vorfaktor [116].

Bei den Messungen kann auch ein Einfluß der Versetzungen nicht ganz ausgeschlossen werden. Auf die Messung bei Raumtemperatur hat dies keinen Einfluß, da die Messungen keine Veränderung der Versetzungsbänder zeigen. Die Analyse der Daten der höheren Temperaturen kann jedoch vom Wandern und Ausheilen von Versetzungen beeinflusst sein, da auch einige Kratzer Störungen durch Versetzungen (s. Abb. 6.3) aufweisen. Dies ist auch mit ein Grund für die großen Fehler der Diffusionskonstanten bei 573K und 773K.

Zu berücksichtigen ist bei diesen Messungen unter Umgebungsbedingungen auch der Einfluß von Oberflächenverunreinigungen [46,102,117,173]. Eine AES Analyse der Probe nach diesen Studien zeigt nur eine normale Adsorbatschicht bestehend aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Wie bereits diskutiert können Kohlenstoff und Sauerstoff die Diffusion [46] verringern. Es gibt jedoch auch experimentelle Hinweise aus neuerer Zeit [173], daß solche Adsorbatschichten die benötigte Energie zur Erzeugung von Adatomen verringern, was zu einer Erhöhung der Diffusion führt. Neuere Modellrechnungen [117] widersprechen diesen Experimenten. Sie zeigen, daß Adsorbate und Oberflächendefekte zu einer Verringerung der Oberflächendiffusion führen, da durch sie die Beweglichkeit von Atomen reduziert wird. Eine konkrete Aussage, inwieweit die Diffusion durch diese Adsorbatschicht beeinflusst wird, läßt sich an dieser Stelle noch nicht machen. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente zeigen jedoch, daß die Selbstdiffusion dann keinen Einfluß von der Adsorbatschicht zeigt, wenn die Temperschritte an Luft durchgeführt werden. Auf den Einfluß starker Kohlenstoffverunreinigungen wird in Kapitel 7.1 eingegangen.

Im Hinblick auf technische Fragestellungen ist die Kenntnis des Einflusses der Adsorbatschicht auf die Diffusion nicht notwendig, da reale Strukturen durch Kontakt mit Luft immer mit Adsorbatschichten bedeckt sind.

Einen ausführlichen Vergleich dieser Meßdaten mit Literaturwerten und anderen Meßergebnissen wird in Kapitel 8 durchgeführt.

6.2 Studien mit dem Rastertunnelmikroskop an Kratzern auf Au(110) im UHV

Für diese Untersuchungen im UHV wurde ein Goldeinkristall mit (110) Oberfläche verwendet, der auf dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Probenträger zum Einsatz der Lichtheizung montiert war.

Die Probenpräparation im UHV geschah durch zyklisches Sputtern mit 2.5kV Argonionen und anschließendem Tempern bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C. Eine Kontrolle der Oberfläche wurde mittels der Beugung langsamer Elektronen durchgeführt.

Die Beugung langsamer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction: LEED) ist eine Untersuchungsmethode mit sehr hoher Oberflächensensitivität aufgrund der niedrigen Elektronenenergie von 10–1000eV. Die Informationstiefe dieser Beugungsmethode beträgt etwa 2–3 Atomlagen [32,98].

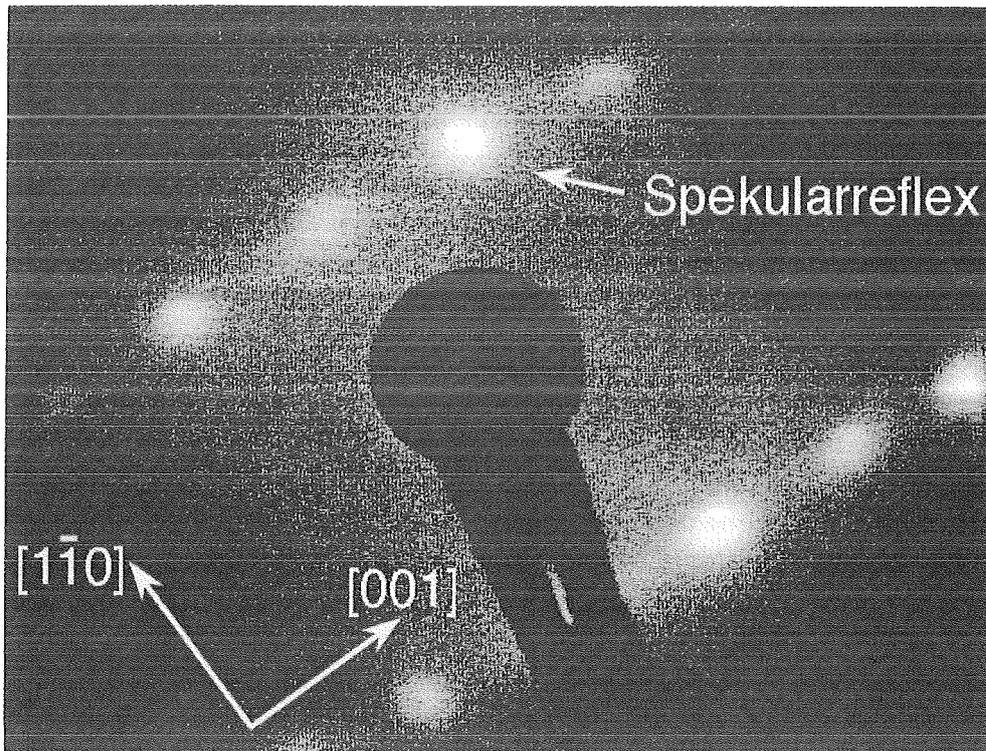


Abbildung 6.6: LEED–Beugungsreflexe einer Au(110) Oberfläche bei einer Elektronenenergie von 73eV und einem Einfallswinkel von 6° bezüglich der Oberflächennormalen.

Die Beugung der Elektronen an der Oberfläche beschreibt man im einfachsten Fall mit einem zweidimensionalen reziproken Raum (Ewald–Konstruktion), wobei die Basisvektoren des reziproken Raums mit den Basisvektoren der Oberfläche und nicht mit denen des Kristalls verknüpft sind. So werden die Basisvektoren z.B. einer Au(110) Oberfläche durch Vektoren in die $[1\bar{1}0]$ und die $[001]$ Richtung gebildet. Bezogen auf ein solches Oberflächengitter spricht man von einer rekonstruierten Oberfläche [33,124,174,175], wenn die Elementarzelle nicht mit der einer ideal terminierten Oberfläche übereinstimmt. So zeigt Au(110) eine 2×1 Rekonstruktion [126,176,177], d.h. der Basisvektor in $[001]$ Richtung ist doppelt so groß wie bei einer idealen (110) Oberfläche eines kubisch–flächenzentrierten Kristalls. Diese Rekonstruktion kommt durch das Fehlen jeder zweiten Atomreihe in der $[1\bar{1}0]$ Richtung zustande. Es ist eine 'missing row'–Rekonstruktion. Eine detaillierte Beschreibung der LEED–Beugungstheorie liefern [32,98,178], eine Vertiefung wird an dieser Stelle nicht durchgeführt, da keine quantitativen LEED Untersuchungen gemacht wurden. LEED Messungen dienen aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit nur

zur Überprüfung der Struktur der Au(110) Oberfläche.

Nachdem die Beugungsreflexe, die aus der Literatur bekannten Oberflächenstruktur auf der gesamten Probenoberfläche sichtbar waren, wurde die Präparation beendet. Es ist nun davon auszugehen, daß die Oberfläche weitgehend sauber ist. Eine quantitative Analyse ist aber mit LEED Untersuchungen nicht möglich. Es könnten noch sehr geringe Verunreinigungen vorhanden sein, die zwar keine Auswirkung auf das LEED Beugungsbild aber auf die Oberflächenselbstdiffusion haben.

Abbildung 6.6 zeigt das Beugungsbild der Au(110) Oberfläche bei einer Elektronenenergie von 73eV . In der Mitte ist der Umriß der Elektronenkanone mit entsprechenden Zuleitungen zu erkennen. Der Reflex direkt über der Kanone ist der Spekularreflex, der durch die direkte Reflexion der Elektronen, d.h. ohne Impulsübertrag parallel zur Oberfläche, entsteht. Der kürzere Reflexabstand liegt in $[001]$ Richtung der (110) Oberfläche und entspricht einer Gitterkonstanten der Flächenelementarzelle von 0.816nm . Das ist der doppelte Wert der Gitterkonstanten. Diese Verdoppelung wird durch die bereits erwähnte 'Missing-Row' Rekonstruktion verursacht. Der größere Abstand der Beugungsreflexe in Abb. 6.6 gehört zur $[1\bar{1}0]$ Richtung und entspricht einem Abstand im Realraum von 0.2885nm .

Diese LEED-Untersuchungen zeigen aufgrund der sehr hohen Oberflächenempfindlichkeit, daß keine Störung der Oberflächenstruktur vorliegt. Eine ungestörte Oberflächenstruktur ist jedoch nur dann möglich, wenn praktisch keine Oberflächenverunreinigungen vorhanden sind.

Nach dieser Überprüfung der Oberflächenreinheit wurde die Probe in das UHV-STM transferiert und mit der Lichtheizung auf eine Temperatur von ca. 230°C aufgeheizt.

Die Strukturierung der Oberfläche kann 'in situ' mit dem STM ausgeführt werden. Da eine im Vergleich zu Gold sehr viel härtere Spitze aus Wolfram zur Messung diente, ließ sich eine Modifikation durch das mechanische Eindringen der Spitze erreichen. Die Herstellung eines Kratzers ließ sich durch geeignete Wahl der Meßparameter erreichen. Abbildung 6.7 zeigt einen auf diese Art produzierten Kratzer bei 230°C .

Dieser Kratzer wurde anschließend über einen Zeitraum von $4\text{h}23\text{min}$ vermessen. Zur Verringerung des Einflusses der STM Messung auf die Diffusionsuntersuchungen [179], sind die Messungen nur alle 30min erfolgt. Während der übrigen Zeit war die STM-Spitze zwar im Tunnelkontakt mit der Probe, jedoch in einer größeren Entfernung zum Kratzer. Eine Auswirkung der STM Messung auf die Bestimmung der Diffusionskonstanten kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die Diffusion und daher auch die Beweglichkeit der Atome bei dieser Temperatur schon recht hoch ist und starke elektrische Felder ($1\text{V}/1\text{nm}=10^9\text{V/m}$) anliegen. Experimente an Bleioberflächen [180] ergaben, daß die Kräfte zwischen Spitze und Probe ausreichen, um die Oberfläche so zu verformen, daß sich eine Verbindung zwischen Spitze und Probe ausbildet. Die Übereinstimmung der aus diesen Messungen bestimmten Diffusionskonstanten mit den Ergebnissen der anderen Experimenten zeigt, daß der Einfluß der STM Messung in diesem Experiment vernachlässigbar ist.

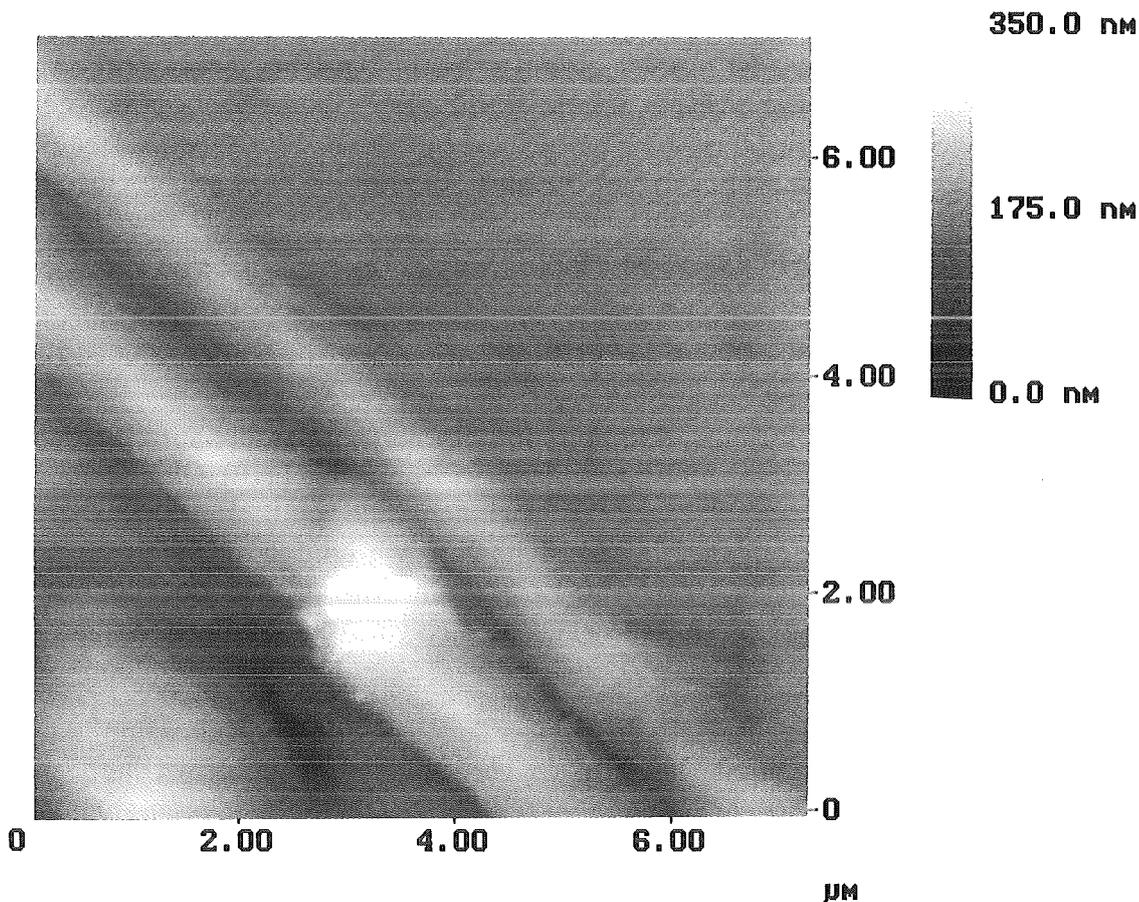


Abbildung 6.7: STM Bild eines durch das STM bei 230°C produzierten und vermessenen Kratzers auf Au(110).

Die Berechnung der Diffusionskonstanten aus der Verbreiterung des Kratzers ist analog dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Verfahren. Abbildung 6.8 zeigt die Auftragung von w^4 gegen die Zeit t . Die gezeigten Fehlerbalken resultieren wieder aus der begrenzten Anzahl von Meßpunkten. Aus der Steigung der angepaßten Geraden ergibt sich die Diffusionskonstante für $T=503\text{K}$ zu:

$$7.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s} \pm 35\%$$

Dieser Wert entspricht im Rahmen der Fehler in etwa dem Wert der Diffusionskonstanten von $1.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ für $T=573\text{K}$ aus der Analyse von Kratzern unter Umgebungsbedingungen. Eine eindeutige Aussage, ob die an Luft vorliegende Adsorbatschichten die Diffusion vermindern, ist aufgrund der Meßfehler nicht machbar. Dieser Unterschied könnte auch von den eingesetzten unterschiedlichen Oberflächen herrühren. Für die Studien an Luft wurde polykristallines Gold und im UHV eine Goldeinkristalloberfläche verwendet. Dies ergibt schon einen Unterschied für die freie Oberflächenenergie, der bis zu 15% (siehe Tabelle 3.3) betragen kann. Da alle Berechnungen mit dem gleichen Zahlenwert für

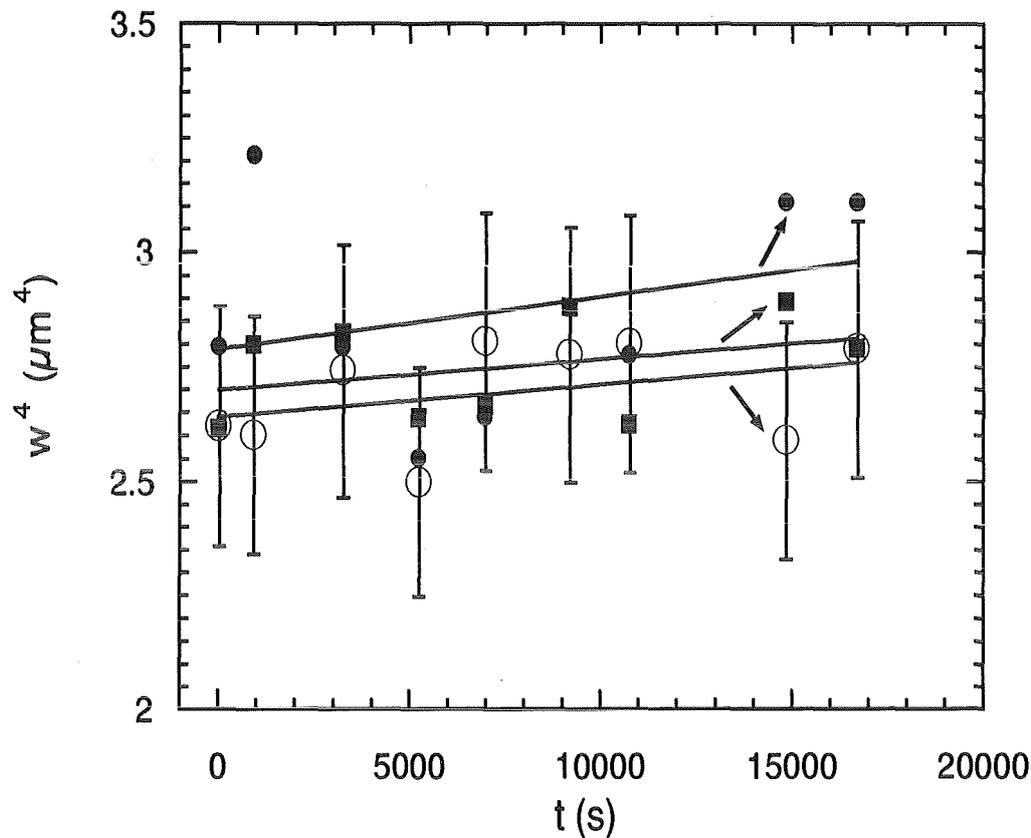


Abbildung 6.8: Die vierte Potenz der gemittelten Grabenbreite des Kratzers auf Au(110) in Abhängigkeit von der Zeit bei $T=503K$. Die verschiedenen Symbole entsprechen Mittelungen an drei unterschiedlichen Stellen.

γ ausgeführt wurden, schlägt sich eine Änderung aufgrund der Oberflächeneigenschaften des γ -Werts direkt in eine Änderung des Zahlenwerts von D_s nieder.

Eine Abweichung des Verhaltens des Kratzers auf Au(110) vom theoretischen Modell aufgrund einer Anisotropie oder eines 'cusp' von γ konnte wegen der schlechten lokalen Auflösung der Spitze nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund floß diese Anisotropie von γ [42] nicht in die Auswertung ein.

7. Untersuchung von periodischen Profilen

In diesem Kapitel werden Diffusionsuntersuchungen an eindimensionalen periodischen Oberflächenstrukturen ('Sinusoidal Profile Decay': 'SPD') diskutiert. Dabei handelt es sich sowohl um lithographisch als auch mit dem SFM hergestellte Strukturen. Die Temperaturen, für die die Oberflächendiffusionskonstante ermittelt wurden, reichen von $573K$ bis $1073K$, da die Gewinnung von Daten bei höheren Temperaturen im Vordergrund stand. Aufgrund eines in dieser Arbeit speziell entwickelten Auswerteverfahrens für periodische Oberflächenprofile ist eine höhere Genauigkeit als bei der 'SSS'-Methode erreichbar. So läßt sich der Einfluß von Kohlenstoff und Silizium auf die Oberflächendiffusion nachweisen. Auch eine Richtungsabhängigkeit der Änderung von Profilen auf einer Au(110)-Oberfläche sowie Terrassenbildung ist meßbar.

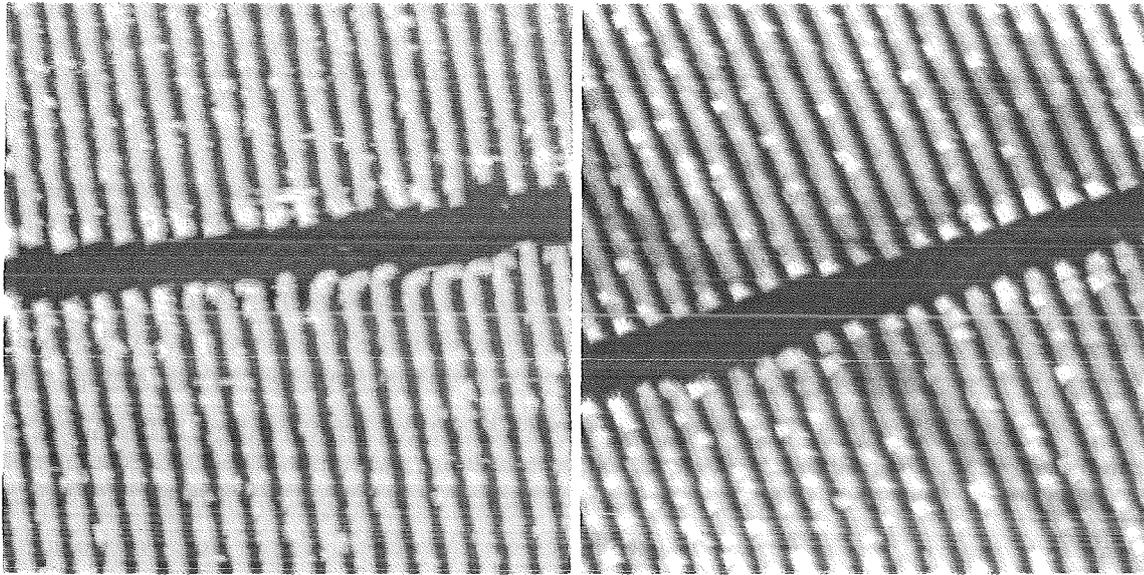
Anhand eines Beispiels wird gezeigt, daß die mit dem SFM erzeugten Profile auch als Markierung eingesetzt werden können. So läßt sich reproduzierbar an polykristallinen Oberflächen eine Korngrenze und deren Veränderung nach einer Temperaturbehandlung vermessen. Aus der Verbreiterung der Korngrenze kann auf die Oberflächendiffusionskonstante geschlossen werden (s. Tabelle 3.1).

7.1 Lithographisch hergestellte periodische Oberflächenstrukturen

Für die im folgenden vorgestellten Experimente wurde ein kommerzielles¹ mittels lithographischer Verfahren hergestelltes Profil verwendet. Zur Herstellung dieser Struktur wurde die mit einem Resist versehene Oberfläche mit einem Elektronenstrahlschreiber belichtet. Nach der Entfernung des belichteten Anteils wurde Gold aufgedampft und danach der verbliebene Resist entfernt. Die so erzeugte periodische Struktur hat eine Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$ und eine Amplitude von ca. $100nm$ und kommt der Form einer Rechteckstruktur nahe. Sowohl die Stege als auch das Substrat bestehen aus kristallinem Gold.

Abbildung 7.1.a zeigt eine SFM Messung dieser Struktur.

¹Hergestellt von Nanofab Cambridge Ltd.; 69a, Lensfield Road; Cambridge CB2 1EN



0 Data type Height 20.0 μm 0 Data type Height 20.0 μm
 Z range 800 nm Z range 800 nm

a) Periodische Struktur nach der Herstellung. b) Die Struktur nach 17h bei 773K und nachfolgend 36h bei 993K.

Abbildung 7.1: Ein mit lithographischen Verfahren hergestelltes periodisches Profil auf einer polykristallinen Goldoberfläche. Die Stege sind unterbrochen, da die verwendete Maske an dieser Stelle eine stabilisierende Verstrebung hat.

Nach der genauen Analyse der Struktur bei Raumtemperatur mit dem SFM sind Temperaturbehandlungen in einem Vakuumofen durchgeführt worden. Selbst nach dem Tempern für 17h bei 773K und 36h bei 973K zeigt die Struktur praktisch keine Änderung. Abbildung 7.1.b zeigt eine SFM Messung der Oberfläche nach dieser Behandlung. Es ist offensichtlich kein Unterschied zwischen der ursprünglichen Struktur in Abb. 7.1.a und der getemperten Probe in Abb. 7.1.b erkennbar. Nimmt man die im letzten Kapitel bestimmten Diffusionskonstanten und die in Kapitel 3.4 beschriebenen Simulationen als Grundlage, so sollte die Struktur eine deutliche Änderung, insbesondere eine Abrundung, zeigen.

Aufschluß über die Ursache dieses Verhaltens der Probe gab eine AES-Analyse der Oberfläche. Die Analysen ergaben, daß die Oberfläche nicht mit einer üblichen Adsorbatschicht belegt war, sondern große Mengen Kohlenstoff ($\approx 90\%$) und etwas Sauerstoff ($\approx 9.5\%$) vorhanden war. Ein Signal des Goldsubstrats war nicht zu messen. Selbst nach dem Abtragen einer oberflächenschicht von ca. 20nm Dicke ließ sich noch ein Kohlenstoffanteil von ca. 58% gegenüber 42% Gold nachweisen.

Diese enorme Konzentration an Kohlenstoff unterdrückt in einem hohem Maße die Oberflächendiffusion. Durch Anlagerung des Kohlenstoffs an Adatome und Leerstellen wird

7. Untersuchung von periodischen Profilen

deren Beweglichkeit stark vermindert und so die Selbstdiffusion verkleinert. Dies deckt sich mit den Literaturangaben [46], die in Kapitel 3.3 diskutiert sind und die ebenfalls eine starke Verminderung der Oberflächendiffusion durch Kohlenstoffverunreinigungen um bis zu zwei Größenordnungen und mehr beschreiben.

Dieser hohe Kohlenstoffgehalt der Probe ist auf den Herstellungsprozeß zurückzuführen. Zum einen enthält der Resist große Mengen Kohlenstoff in Form organischer Verbindungen. Zum anderen ist das Aufdampfen nicht im UHV, sondern unter Vakuumbedingungen eines Elektronenstrahlschreibers durchgeführt worden. In dem vorhandenen Restgas befindet sich noch ein Anteil von Kohlenstoffverbindungen organischer und anorganischer Natur, der von Pumpenölen und Dichtungen sowie sonstiger Verunreinigungen stammt.

Eine weitere Temperaturbehandlung der mit Kohlenstoff verunreinigten Probe wurde nicht in einem Vakuumofen, sondern in einem konventionellen Muffelofen durchgeführt. Die Idee war, daß das Lagern der Probe bei hohen Temperaturen (773K und 873K) in Luft zu einer Oxidation des Kohlenstoffs an der Oberfläche durch den Luftsauerstoff führt. Der Kohlenstoff würde so entfernt und eine Oxidation des Golds kann aufgrund der Edelmetalleigenschaften ausgeschlossen werden.

Abbildung 7.2 stellt die Zeit und Temperaturabhängigkeit der Amplituden der vorhandenen Wellenlängen und des Rauheitswerts R_a dar. R_a berechnet sich zu [65]:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy$$

mit $f(x, y)$ der Oberfläche relativ zu einer Ausgleichsebene und L_x und L_y der Ausdehnung der Oberfläche in den beiden Raumrichtungen. Auf die genaue Auswertung der Amplituden wird detailliert erst im nächsten Kapitel eingegangen. An dieser Stelle sei nur erwähnt, daß eine Mittelung der Struktur durchgeführt wird und die Amplituden der vorhandenen Wellenlängen aus dem zugehörigen Fourierspektrum entnommen werden.

Wie man es von einer nahezu rechteckigen Struktur erwartet, ergeben sich zusätzlich zur Hauptwellenlänge $\lambda = 1\mu m$ noch weitere kleinere Wellenlängen, deren Verhältnisse zur Hauptwellenlänge etwa ganzen Zahlen entsprechen.

Die Änderung der Struktur nach dem ersten Tempersschritt bei 773K für 1h an Luft ist verglichen mit den Änderungen durch das Tempern im Vakuum dramatisch. Diese kurze Erwärmung reicht aus, um eine deutliche Abnahme der Amplituden aller meßbaren Wellenlänge sowie der Rauigkeit zu bewirken. Ein darauffolgender Tempersschritt bei einer 100K höheren Tempertemperatur an Luft bringt jedoch nicht den erwarteten weiteren Abfall der Amplituden mit sich, sondern im Gegenteil einen leichten Anstieg. Dies ist allerdings kein signifikanter Anstieg, da er im Bereich der Meßfehler liegt.

Abbildung 7.3 zeigt die periodische Struktur nach allen Temperaturbehandlungen. Die teilweise Zerstörung sowie die starke Abrundung der Struktur ist gut zu erkennen.

Weshalb aber bleibt die Amplitude trotz der 100K höheren Temperatur nahezu konstant? Eine AES-Analyse brachte auch hier die Antwort. Zusätzlich zur normalen Adsorbatschicht bestehend aus Kohlenstoff (20%) und Sauerstoff (3.5%) war noch Silizium

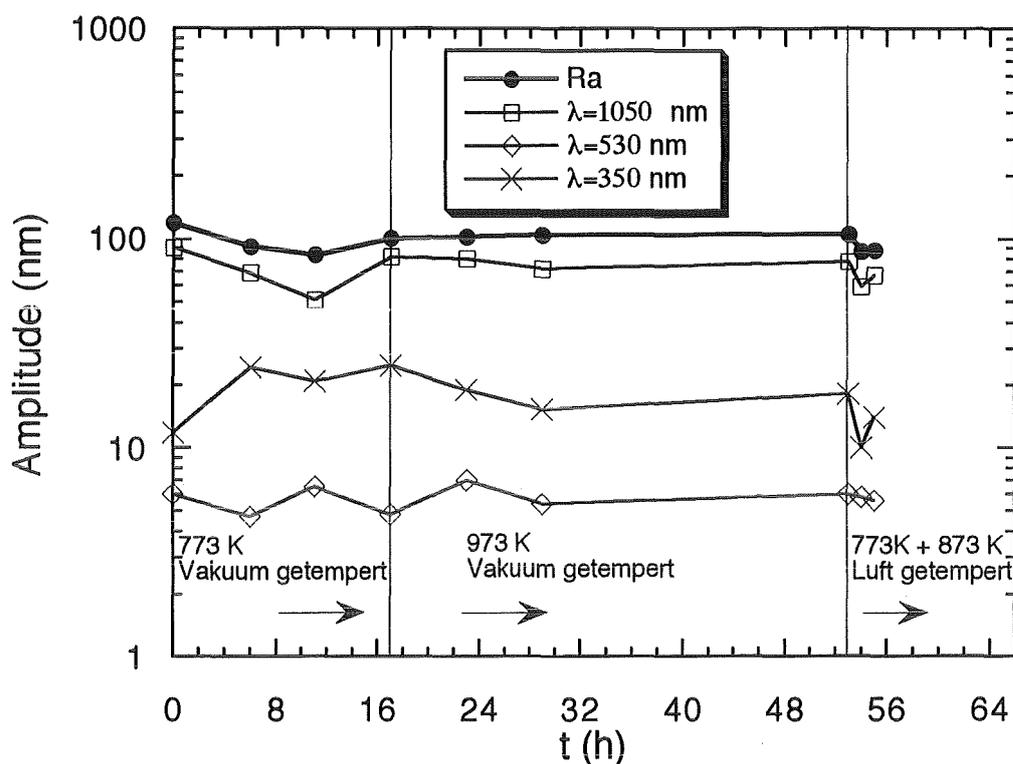


Abbildung 7.2: Die zeitliche Abhängigkeiten der Amplituden und der Rauigkeit R_a der lithographisch hergestellten Probe in halblogarithmischer Darstellung bei verschiedenen Temperaturbehandlungen.

(30.5%) auf der Oberfläche nachweisbar. Es handelt sich jedoch um eine sehr dünne Adsorbatschicht, bereits nach dem Abtragen einer 1nm dicken Lage ist nur noch Gold nachweisbar.

Eine Verunreinigung von Goldoberflächen mit Si, das aus der Ofenauskleidung und dem keramischen Probenträger stammen könnte, führt ebenso wie Kohlenstoffverunreinigungen zu einer starken Abnahme der Oberflächendiffusion. Diese Messungen decken sich mit der bereits erwähnten Vorstellung [46], daß Adsorbate mit einem höherem Schmelzpunkt als das Substrat zu einer geringeren Oberflächendiffusion führen. Silizium Verunreinigungen führen dabei zu einer erheblich stärkeren Verminderung der Oberflächenselbstdiffusion als Kohlenstoffbelegungen.

Eine quantitative Auswertung der in Abb. 7.2 gezeigten Daten ergibt folgende Diffusionskonstanten, die nochmals in Tabelle 7.1 zusammen gefaßt sind. Eine Diffusionskonstante für die Si verunreinigte Oberfläche konnte aufgrund der Meßfehler, die größer als der Diffusionseffekt sind, nicht berechnet werden. Für die kohlenstoffbelegte Goldoberfläche ergibt sich für $T=773\text{K}$ ein Wert zu $D_s = 4 \times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$ und für die höhere Temperatur $T=973\text{K}$ ein kleinerer Wert von $D_s = 1 \times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$. Diese Werte sind als eine obere Grenze für die Diffusion bei Kohlenstoffverunreinigungen anzusehen.

Für die Temperaturbehandlung bei 773K für 1h in Luft bestimmt sich D_s zu $2 \times$

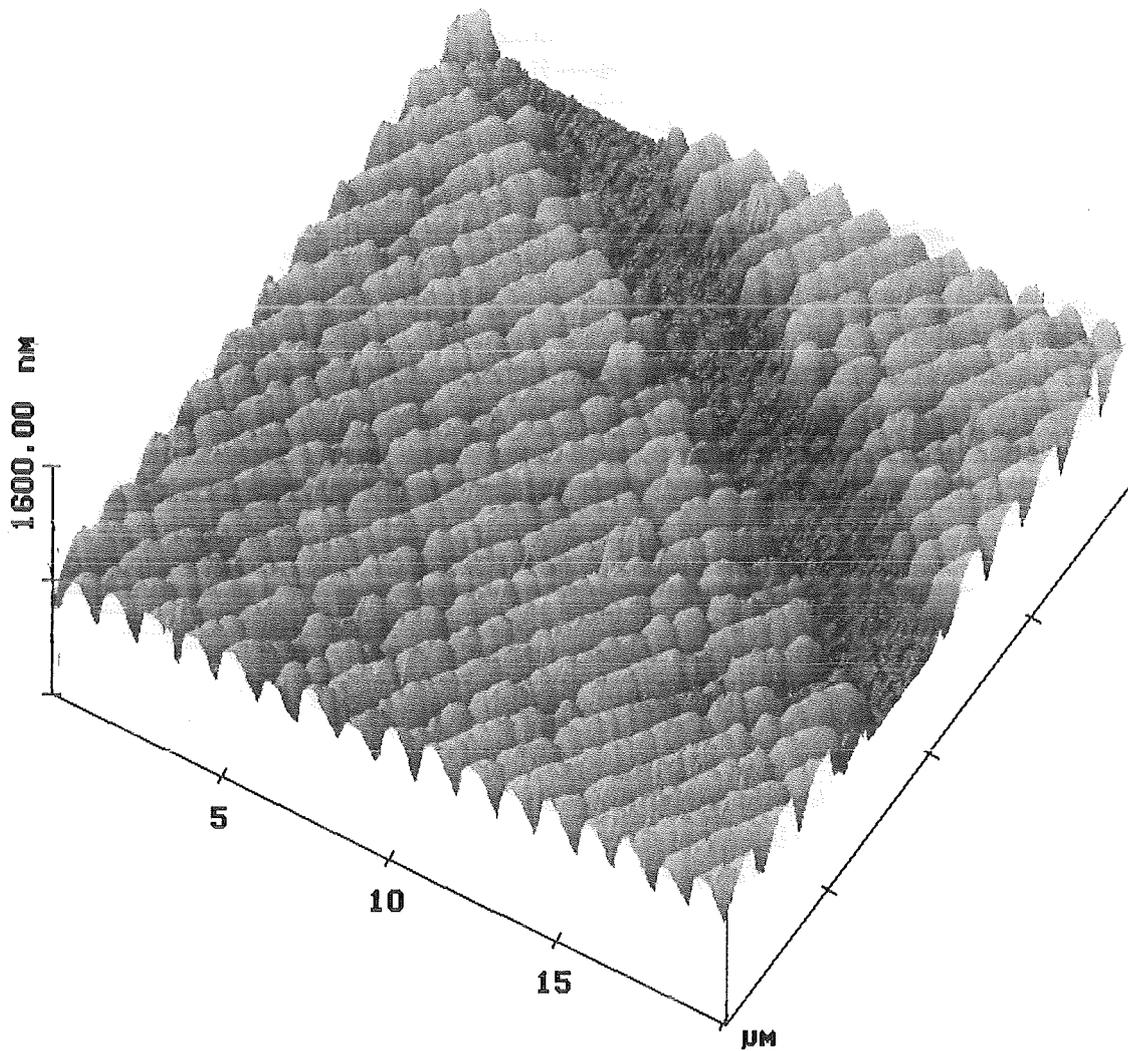


Abbildung 7.3: Das lithographisch hergestellte periodische Profil nach den verschiedenen Temperaturbehandlungen.

Temperatur (K)	D_s (m^2/s)	Verunreinigung
773	4×10^{-15}	Kohlenstoff
973	1×10^{-15}	Kohlenstoff
773	2×10^{-13}	Beschädigung der Probe

Tabelle 7.1: Die aus den Amplituden der lithographisch hergestellten Gold-Struktur berechnete Diffusionskonstanten.

$10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$. Dies ist eine Größenordnung größer als der in Kapitel 6.1 mit der 'SSS' Methode bestimmte Wert von $1.2 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$.

Diese starke Überhöhung ist darauf zurückzuführen, daß nicht nur der Kohlenstoff an der Oberfläche oxidiert, sondern auch der Kohlenstoff in der Struktur und der Probe beseitigt wurde. Dies führt zu größeren Defekten und einer teilweisen Zerstörung der periodischen Struktur, was beim eingesetzten Auswerteverfahren zu einer zusätzlichen Verminderung der Amplituden führt. Diese Verminderung schlägt sich dann bei der Berechnung der Diffusionskonstante in einer Erhöhung des Wertes nieder.

7.2 Untersuchung von mit dem Rasterkraftmikroskop erzeugten periodischen Profilen

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Analyse einer lithographisch hergestellten eindimensional periodischen Oberflächenstruktur beschrieben. In diesem Kapitel wird detailliert ein neues Verfahren erläutert, das es erlaubt, mit hoher Genauigkeit die Diffusionskonstante der Oberflächendiffusion zu ermitteln.

Für die Untersuchungen werden eindimensionale periodische Oberflächenstrukturen verwendet, wie sie mit dem SFM herstellbar (siehe Kapitel 5) sind. Diese Strukturen bieten folgende Vorteile:

1. Die Wellenlänge der Struktur läßt sich in einem großem Bereich variieren. Bei der Strukturierung von Goldoberflächen reichten die Wellenlängen von 150nm bis zu 550nm .
Die untere Grenze der erreichbaren Wellenlänge wird durch die Breite eines Grabens vorgegeben. Die Obergrenze, die sich noch weit über 550nm ausdehnen läßt, wird lediglich durch den maximalen lateralen Meßbereich begrenzt.
Die Herstellung von Strukturen mit solch kleiner Wellenlänge ist mit konventionellen lithographischen Verfahren nicht möglich. Aber gerade bei Diffusionsuntersuchungen geht der Meßeffect mit $1/\lambda^4$, so daß Untersuchung auch bei niedrigen Temperaturen möglich sind.
2. Da die Strukturierung mit dem SFM ohne Chemikalien durchgeführt wird, ist die Gefahr einer Oberflächenverunreinigung gering.
3. Sowohl die Herstellung der Struktur als auch die Analyse mit dem SFM kann im eigenem Labor mit einem einzigen Gerät ausgeführt werden. Das Verfahren ist daher sehr gut zu handhaben.

Die Goldoberflächen sind analog zu dem im Kapitel 6.1 beschriebenen Verfahren vor der Strukturierung präpariert worden. Für die Diffusionsuntersuchung sind typischerweise auf den Goldoberflächen drei periodische Gitter mit unterschiedlichen Hauptwellenlängen erzeugt worden. Die Hauptwellenlänge ist die theoretische Wellenlänge, die sich aus dem

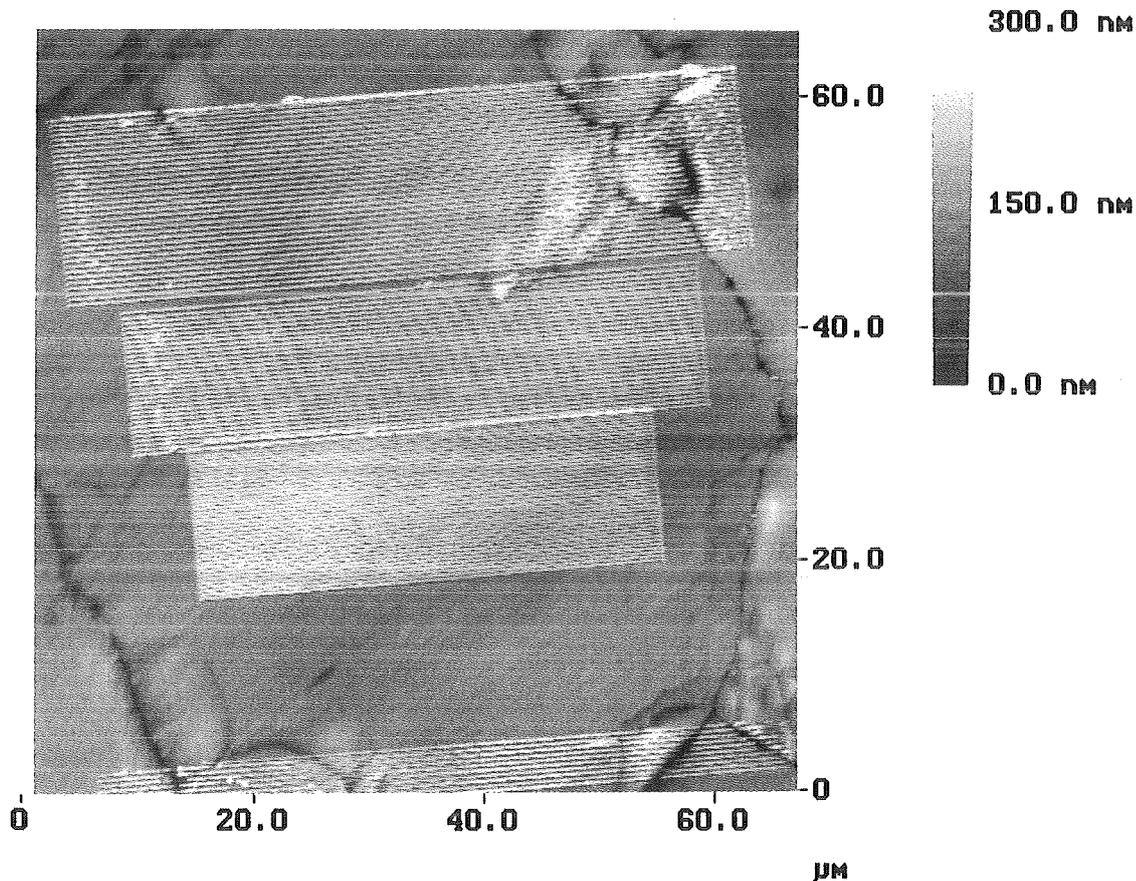


Abbildung 7.4: Drei mit dem SFM hergestellte Profile unterschiedlicher Periodizität. Die Wellenlängen betragen für die Strukturen (von oben nach unten) $\lambda = 470\text{nm}$, $\lambda = 390\text{nm}$ und $\lambda = 310\text{nm}$. Die Korngrenzen sind deutlich sichtbar.

vorgegebenen Abstand von zwei Gräben ergibt. Da bei der Erzeugung kein wirkliches sinusförmiges Profil entsteht, liegen noch zusätzliche kürzere Wellenlängen vor.

Abbildung 7.4 zeigt eine Übersichtsaufnahme von drei periodischen Gitter, wie sie zur Analyse verwendet werden. Das Bild zeigt auch deutlich die Korngrenzen der polykristallinen Probe, auf die später noch eingegangen wird.

Diese Gitter sind im optischen Mikroskop sichtbar, so daß sie vor einer Temperaturbehandlung mit einer Marke versehen werden können die ein Auffinden der Struktur auch nach einer Temperaturbehandlung erlauben.

Die Proben wurden anschließend nicht in einem Vakuumofen getempert, denn wie die Experimente an den lithographisch hergestellten Strukturen zeigten, bleibt der Kohlenstoff auf der Oberfläche, falls ein Vakuumofen eingesetzt wird. Zur Vermeidung von Verunreinigungen der Oberfläche mit Si ist ein Ofen mit Aluminiumoxydauskleidung eingesetzt

7.2. Untersuchung von mit dem Rasterkraftmikroskop erzeugten periodischen Profilen

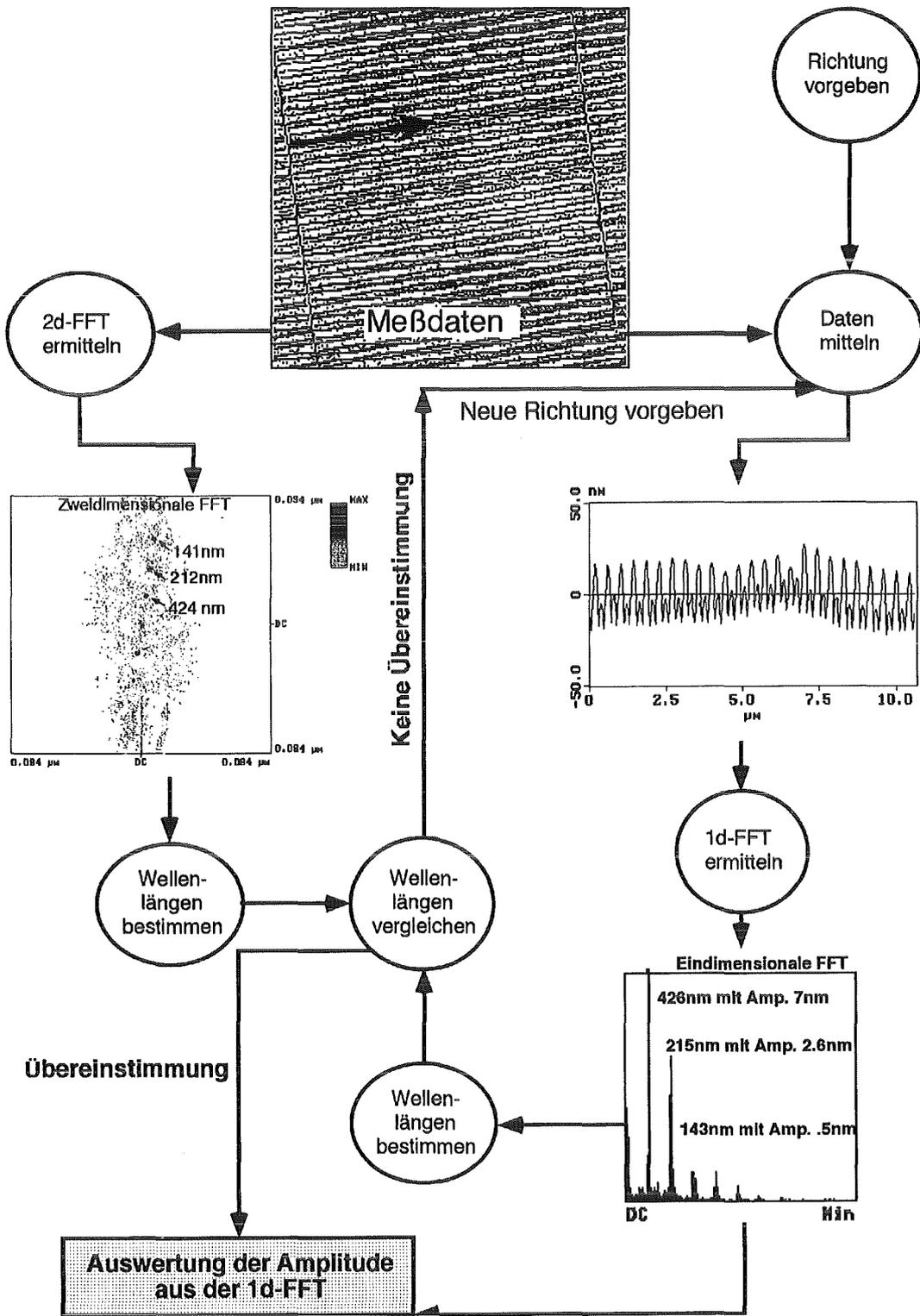


Abbildung 7.5: Visualisierung des Datenflusses und des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens zur Bestimmung der Amplituden und Wellenlängen eines periodischen Profils.

worden.

Da die bei diesen Proben eingesetzten Temperaturen über 573K lagen, kann davon ausgegangen werden, daß analog zum Verhalten der lithographischen Struktur der vorhandene Kohlenstoff der Adsorbatschicht mit dem Sauerstoff der Luft reagiert. So ist sichergestellt, daß während des Temperns nur sehr geringe Oberflächenverunreinigungen vorliegen und die Diffusion weitgehend ungestört bleibt.

Anschließende AES-Untersuchung ergeben nur sehr geringe Adsorbate, gebildet durch die Arbeiten an Luft, so daß nicht mal Sauerstoff nachweisbar ist. Nur sehr geringe Mengen Kohlenstoff waren nachweisbar und die Adsorbatschicht war erheblich dünner als bei nicht getemperten Proben.

Für die Auswertung der Profile mußte ein reproduzierbares Verfahren entwickelt werden. Ähnlich den Kratzern ist es auch bei den periodischen Profilen nicht möglich immer an exakt der gleichen Position einen Schnitt durch die Struktur zu legen. Eine Mittelung über das Profil ist auch hier notwendig. Bei den periodischen Profilen kann im Gegensatz zu Kratzern eine Überprüfung stattfinden, ob die Mittelung auch wirklich entlang der Gräben durchgeführt wurde. Das in dieser Arbeit eigens entwickelte Verfahren ermöglicht eine quantitative Analyse und läßt sich in folgende Schritte aufteilen:

1. Aus der zweidimensionalen Fouriertransformierten (2d-FFT) der Daten lassen sich die Wellenlängen der Struktur mit hoher Genauigkeit bestimmen. Die absoluten Amplituden der jeweiligen Wellenlängen sind aber bei der verwendeten Software [65] nicht zugänglich. Nur relative Amplituden werden berechnet. Aus diesem Grunde muß zur eindimensionalen Fouriertransformation eines Profils (siehe Erläuterungen bei Abb. 2.11) übergegangen werden.
2. Zuerst wird aber eine Mittelung des Profils über die ganze Struktur durchgeführt. Die Richtung, in der die Mittelung des Profils erfolgt (siehe Pfeil in den Meßdaten von Abb. 7.5) wird manuell vorgegeben. Aus der eindimensionalen Fouriertransformierten (1d-FFT) des gemittelten Profils entnimmt man ebenfalls die Wellenlänge der Struktur.
3. Stimmen die Wellenlängen aus der 2D-Fouriertransformierten mit denen in der Fouriertransformierten des gemittelten Profils überein, so war die bei der Datenmittelung vorgegebene Richtung tatsächlich parallel zu den Gräben. Es werden dann die zu den entsprechenden Wellenlängen gehörenden Amplituden der 1d-FFT zur Auswertung verwendet. Ist dies nicht der Fall, so wird Punkt 2 mit einer neuen Richtung für die Datenmittelung wiederholt.

Dieses Verfahren ist in Abbildung 7.5 visualisiert. Zu jedem entsprechenden Bearbeitungsabschnitt sind die dabei verwendeten Daten gezeigt. So wird deutlich wie das Verfahren funktioniert und wie die Auswertung mit Hilfe der zweidimensionalen Fouriertransformation kontrolliert und somit auch reproduzierbar wird.

Ein Hauptfehler dieser Auswertemethode liegt im Untergrund unter den Amplituden im Fourierspektrum, der von der Rauigkeit und von Verunreinigungen erzeugt wird.

Dieser Fehler spielt bei der Hauptwellenlänge, d.h. dem langwelligsten Anteil nur eine untergeordnete Rolle, da hier die Amplituden des Profils sehr viel größer als die zu dieser Wellenlänge zugehörigen Amplitude des Untergrunds ist. Die kurzwelligen Anteile zeigen aufgrund ihrer erheblich kleineren Amplitude einen größeren Einfluß des Untergrunds. Dies sei anhand folgender Abschätzung erklärt:

Zur Berechnung der Diffusionskonstanten wird der Quotient aus der Amplitude a_0 vor und a_1 nach der Temperaturbehandlung verwendet. Dieser Quotient a_0/a_1 ändert sich durch einen Untergrund Δa der sich diesen Werten überlagert zu

$$\frac{a_0 + \Delta a}{a_1 + \Delta a} = \frac{a_0}{a_1} \left(\frac{1 + \Delta a/a_0}{1 + \Delta a/a_1} \right)$$

Der Term $\frac{1+\Delta a/a_1}{1+\Delta a/a_0}$ beschreibt den relativen Fehler durch den Untergrund. Dieser Fehler wird um so größer, je kleiner die Amplituden mit $a_0 > a_1$ werden. Aus diesem Grund wird bei den folgenden Auswertungen nur die Diffusionskonstante aus der Hauptwellenlänge und, falls die Amplitude deutlich über dem Rauschen liegt, der nächst kleineren Wellenlänge berechnet.

Der mögliche Fehler durch die Nichtberücksichtigung der Volumendiffusion ist sehr klein, denn aufgrund der kleinen Wellenlängen (max. 550nm) und den relativ niedrigen Temperaturen der Temperschnitte ist die Oberflächendiffusion der dominierende Effekt.

7.2.1 Studien an polykristallinen Goldoberflächen

'Grain Boundary Grooving'

In diesem ersten Teil des Kapitels wird exemplarisch gezeigt, wie die Strukturierung von Oberflächen mit dem SFM verwendet werden kann, um die Oberflächendiffusionskonstante auch mit Hilfe des 'Grain Boundary Grooving' zu bestimmen. Bei der temperaturabhängigen Vermessung von Korngrenzen mit dem SFM stellen sich folgende Probleme:

1. Wiederauffinden der Korngrenze nach dem Tempern.
2. Die Bestimmung des Profils der Korngrenze an immer exakt der gleichen Position.

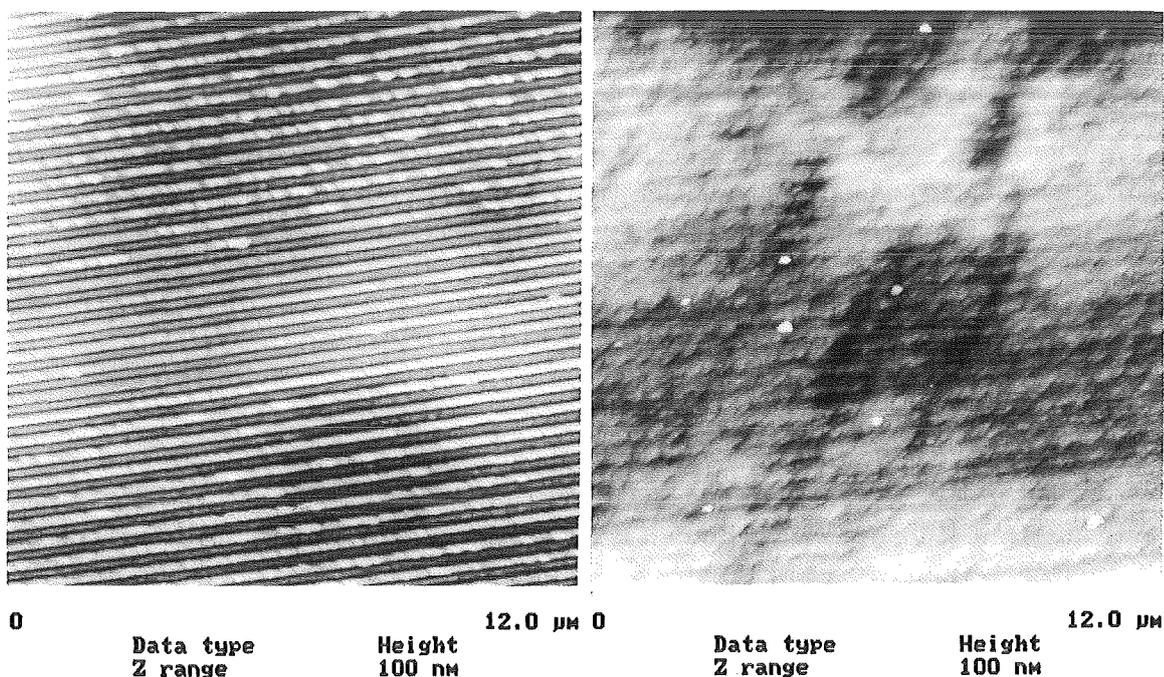
Eine Lösung dieser Probleme ist mit der Oberflächenmodifikation mittels des SFM zu erreichen. Denn eine mit dem SFM erzeugte periodische Struktur ist im optischen Mikroskop sichtbar, so daß sich eine bestimmte Korngrenze wiederauffinden läßt. Betrachtet man nun den oberen Teil von Abb. 7.4, so wird klar, wie sich ein definierter Schnitt durch die Korngrenzen ziehen läßt. Der z.B. erste Graben eines Gitters dient als Markierung und gibt zusätzlich die Richtung des Schnittes durch die Korngrenze vor. Mittels solcher periodischer Strukturen können Korngrenzen an definierten Positionen vor und nach Temperschnitten untersucht werden. Als Beispiel hierzu wurde die in Abb. 7.4 im oberen rechten Teil sichtbare Korngrenze vermessen. Die ermittelte Diffusionskonstante für $T=873K$ ist

$$D_s = 1.6 \times 10^{-13} m^2/s \pm 95\%.$$

Dieses Beispiel soll verdeutlichen, wie die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren auch zur Bestimmung der Veränderung von Korngrenzen verwendet werden können. Nicht zuletzt lassen sich bei bekannten Orientierungen der Körner auch Aussagen über das Verhältnis der freien Oberflächenenergie zur Korngrenzenenergie machen [181] (s. Tabelle 3.1).

'Sinusoidal Profile Decay'

Nachdem das Verfahren zur reproduzierbaren und genauen Auswertung von periodischen sinusförmigen Profilen (siehe Abb. 7.5) vollständig ausgearbeitet war, wurden zahlreiche Experimente bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Temperzeiten durchgeführt. Anhand eines Oberflächenprofils wird gezeigt, wie sich die Temperaturbehandlungen auf die Profilform und die Amplituden auswirkt und welche Daten für die Bestimmung der Diffusionskonstanten verwendet werden



a)

Struktur nach der Herstellung

b)

Die Struktur nach 6h bei 773K

Abbildung 7.6: Eine mit dem SFM hergestellte und analysierte periodische Oberflächenstruktur direkt nach der Herstellung und nach 6h bei 773K.

Abbildung 7.6.a zeigt eine periodische Struktur auf einer polykristallinen Goldoberfläche direkt nach der Produktion mit dem SFM. Diese Messung zeigt ein nahezu perfektes Gitter, lediglich gestört durch einige Verunreinigungen. Zu erkennen ist auch, daß nicht nur Gräben, die zur Hauptwellenlänge λ gehören, vorliegen, sondern, besonders deutlich am linken Rand des Bildes, auch Gräben, die eine Wellenlänge von $\lambda/2$ erzeugen, vorhanden sind. Die Ursache für die auftretenden unterschiedlichen Abstände liegt im Strukturierungsprozeß, dem 'microplooughing'. Durch diesen Prozeß wird zum einen das verdrängte

7.2. Untersuchung von mit dem Rasterkraftmikroskop erzeugten periodischen Profilen

Material nicht symmetrisch nach beiden Seiten bewegt und zum anderen füllt das Material nicht den gesamten Zwischenraum bis zum nächsten Kratzer gleichmäßig auf. Eine Simulationsrechnung, die genau diesen Fall der Überlagerung zweier sinusförmiger Profile mit Wellenlängen λ und $\lambda/2$ beschreibt, zeigt Graphik 3.5.

Temperatur (K)	D_s (m^2/s)	Rel. Fehler (%)
573	1.9×10^{-16}	48
773	4.2×10^{-15}	46
773	5.1×10^{-15}	80
873	1.7×10^{-14}	20
873	5.7×10^{-14}	55
973	1.5×10^{-13}	45
1073	1.3×10^{-12}	10
1073	9.7×10^{-13}	64
'GBG'		
873	1.6×10^{-13}	95

Tabelle 7.2: Die mit der 'Sinusoidal Profil Decay' Methode gewonnenen Oberflächendiffusionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen für eine polykristalline Goldoberfläche; ergänzt durch einen Wert ermittelt mit der 'GBG' Methode.

Der rechte Teil von Abbildung 7.6 zeigt den gleichen Bereich des Oberflächenprofils nach 6h Tempern im Muffelofen bei 773K. Schwach erkennbar ist noch das ursprüngliche periodische Profil. Dominierend erscheinen Oberflächenverunreinigungen, entstanden durch die Handhabung an Luft und die Änderungen aufgrund der Gefügeänderungen der Probe. Das Bild macht den Einfluß von Verunreinigungen auf das Auswerteverfahren deutlich.

Die Daten werden nun nach dem in Graphik 7.5 gezeigten Verfahren ausgewertet. Abbildung 7.7 zeigt das aus der Datenmittelung entstandene Profil zusammen mit der zugehörigen Fouriertransformierten.

In Abb. 7.7.a ist das Profil direkt nach der Herstellung gezeigt. Die Marker im Profil zeigen die Größenordnung der Höhe des Profils. Im rechts davon abgebildeten Fourierpektrum sieht man die verschiedenen Wellenlängenbestandteile des Profils. Die größte Amplitude mit ca. 7nm hat die Hauptwellenlänge λ , gefolgt von ca. 3nm für die Wellenlänge mit $\lambda/2$. Diese Werte der Amplituden dienen als Berechnungsgrundlage für die Diffusionskonstante.

Abbildung 7.7.b zeigt die äquivalenten Bilder des Profils nach dem Tempern für 6h bei 773K im Muffelofen. Zwei Marker im Profil zeigen die Größenordnung der Höhe an, sie hat sich gegenüber dem Ursprungsgitter sehr stark verringert.

Ein Vergleich beider Profile macht den großen Einfluß der Oberflächendiffusion auf solche künstlichen Profile klar.

7. Untersuchung von periodischen Profilen

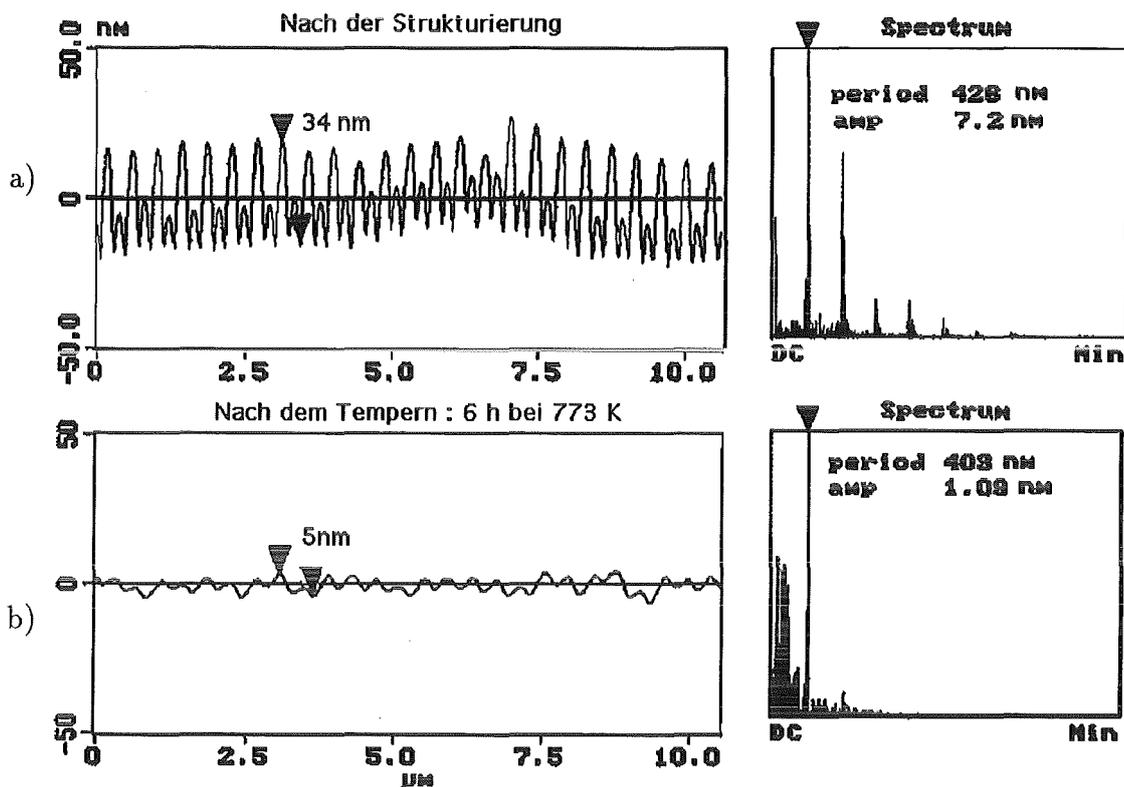


Abbildung 7.7: Gemitteltetes Profil einer periodischen Oberflächenstruktur zusammen mit der zugehörigen Fouriertransformierten nach der Strukturierung und dem Tempern.

Das zugehörige Fourierpektrum zeigt zum einen einen recht hohen langwelligen Untergrund und nur noch zwei Wellenlängenbestandteile des Profils. Der Wert der Hauptwellenlänge liegt nun bei 404nm mit einer Amplitude von ca. 1nm . Die Differenz dieser Wellenlänge von ca. 23nm zur Wellenlänge des Profils vor dem Tempern ist nicht signifikant, da sie aufgrund der endlichen Abtastung im Fehlerbereich von $\pm 12\text{nm}$ liegt!

Das Spektrum macht deutlich daß praktisch alle kurzwelligen Anteile verschwunden sind. Selbst die Wellenlänge bei $\lambda/2 = 202\text{nm}$ hat nur noch eine Amplitude von 0.2nm . Dieser Wert liegt bereits im Bereich der Amplitude des Rauschens.

Solche kleine Amplituden führen bei der Berechnung der Diffusionskonstanten generell zu deutlich kleineren Werten als die aus den Hauptwellenlängen bestimmten Werten. Speziell für die hier besprochenen Daten berechnet sich eine Diffusionskonstante nach Gleichung 3.10 zu

$$D_s = 6 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$$

Da jedoch hier, wie auch bei allen anderen Experimenten mehrere Profile mit unterschiedlichen Wellenlängen erzeugt und analysiert wurden, ergibt sich der Mittelwert aus insgesamt sechs unterschiedlichen Werten der Diffusionskonstante für die Temperatur von 773K zu

$$D_s = 5.1 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s} \pm 80\%$$

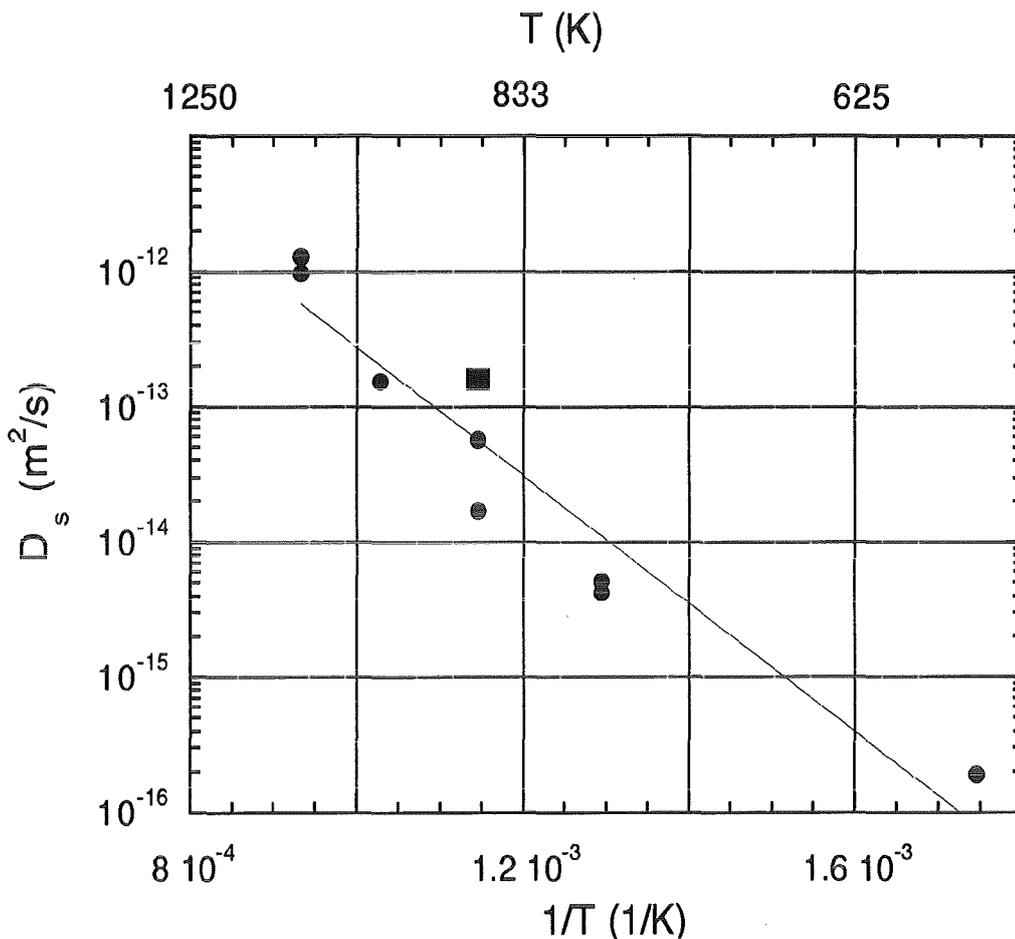


Abbildung 7.8: Diffusionskonstanten ermittelt aus der Analyse von periodischen Oberflächenprofilen zusammen mit einem Wert aus der 'GBG' Methode ■.

Es fand eine Wiederholung dieses Experimentes für verschiedene Temperaturen und Temperzeiten statt. Eine Aufstellung der hieraus ermittelten Werte für die Oberflächendiffusionskonstanten zusammen mit dem aus den 'GBG' ermittelten Wert ist in Tabelle 7.2 gegeben.

Die in Tabelle 7.2 angegebenen Werte sind in Abbildung 7.8 graphisch dargestellt. Die Daten zeigen in der Auftragung $\log D_s$ vs. $1/T$ das erwartete lineare Verhalten. Eine Anpassung einer Exponentialfunktion nach Gleichung 3.17 an die Daten liefert für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten $D_s(T)$:

$$D_s = 1.5 \times 10^{-8} \exp \left[-\frac{0.94 \text{ eV}}{k_b T} \right] \text{ m}^2/\text{s}$$

Für den hier untersuchten Temperaturbereich gilt $T \leq 0.77T_m$ und erlaubt so einen Vergleich mit der allgemeinen Gleichung 3.18 und den Ergebnissen der 'SSS'-Methode aus Kapitel 6. Der hier bestimmte Vorfaktor von $1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ stimmt sehr gut mit dem Wert $1.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ der allgemeinen Gleichung überein. Wie bereits diskutiert, zeigen die experimentell bestimmten Vorfaktoren aufgrund des experimentellen Verhalten eine

sehr starke Abhängigkeit von den Meßfehlern. Aus diesem Grund ist eine Abweichung von nur 2 Größenordnungen im Vergleich zu 6 Größenordnungen bei der 'SSS'-Methode sehr gering.

Diese recht gute Übereinstimmung kann zum einen auf die höhere Genauigkeit der Meßmethode und zum anderen auf den untersuchten Temperaturbereich zurückgeführt werden. Denn der Fehler bei der Extrapolation zur Bestimmung der Vorfaktoren wird umso kleiner, je höher der untersuchte Temperaturbereich liegt.

Ein Vergleich der Aktivierungsenergien zeigt ein etwas anderes Verhalten. Der bestimmte Wert von 0.94eV liegt über dem Wert von 0.75eV der allgemeinen Gleichung. Dieser wiederum liegt über dem Wert von 0.4eV der mit der 'SSS'-Methode bestimmt wurde. An dieser Stelle soll keine abschließende Diskussion durchgeführt werden, jedoch legen es diese Werte nahe, den Temperaturbereich $< 0.77T_m$ mit einer einzigen Aktivierungsenergie zu beschreiben wie in der allgemeinen Gleichung, sondern eine Zweiteilung des Temperaturbereichs mit jeweils verschiedenen Aktivierungsenergien durchzuführen.

7.3 Studien an Au (110)-Oberflächen

Das entwickelte Auswerteverfahren wurde auch für die Experimente an periodischen Strukturen an Au(110) angewendet.

Um sicherzustellen, daß die von der mechanischen Politur verursachte starke Verformung einer Oberflächenschicht die Messungen nicht beeinflusst, wurde die Probe vor jeder Messung elektrolytisch poliert. Dieses Verfahren stellt sicher, daß die Oberfläche der erwarteten Struktur von Au(110) entspricht.

Bei den ersten Experimenten erfolgten die Temperaturbehandlungen bei 973K in einem Vakuumofen. Die bereits geschilderten Versuche haben ergeben, daß das Tempern im Vakuum keine Beseitigung der Adsorbatschicht ermöglicht und so im wesentlichen der vorhandene Kohlenstoff die Diffusion stark vermindert. Die ermittelte Diffusionskonstante für die Au(110)-Oberfläche bei 973K von $1.5 \times 10^{-15} \pm 40\%$ liegt auch weit unterhalb der Werte von an Luft getemperten ($\approx 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$) Proben.

Auch dieses Experiment bestätigt wieder die starke Unterdrückung der Diffusion durch die Belegung der Oberfläche mit Kohlenstoff. Zur Vermeidung einer Kohlenstoffverunreinigung erfolgte ein weiteres Experiment, bei dem die Probe bei 973K für 8min im Muffelofen getempert wurde. Zum Studium der Richtungsabhängigkeit der Oberflächeneigenschaften von Au(110) sind zwei zueinander senkrechte Gitter produziert worden.

Die Gräben des einen Gitters laufen parallel zu $[001]$ Richtung. Hier sollte ein normales Verhalten vorliegen, da γ bzgl. dieser Richtung keine Anisotropie oder einen 'cusp' zeigt [43].

Die Gräben des zweiten Gitters laufen senkrecht zur $[001]$, in die $[\bar{1}10]$ -Richtung. Hier sollte ein deutlicher Effekt sichtbar sein, denn Au hat für die (111)-Oberfläche einen 'cusp'.

7. Untersuchung von periodischen Profilen

Ränder der Facetten macht zugleich deutlich, daß die erzeugten Gräben nicht exakt \parallel und \perp zur $[001]$ -Richtung laufen. Diese Fehlorientierung war aufgrund der nur optisch anhand einer Richtungsmarkierung an der Unterseite des Kristalls vorgenommenen Ausrichtung auch zu erwarten.

Ein weiteres Indiz für die Zuordnung der Erhebungen zu einer Facettenbildung lieferte die Analyse des nicht strukturierten Bereichs. Hier finden sich **keine** Erhebungen wie im Bereich der Gitter.

Dieses Experiment macht den starken Einfluß der freien Oberflächenenergie, d.h. von $\gamma + \gamma''$, insbesondere auf einkristallinen Oberflächen, auf die thermisch bedingte Oberflächenänderung deutlich.

D_s (m^2/s)	rel. Fehler (%)	Bemerkung
1.5×10^{-15}	40	Kohlenstoffbelegung
3×10^{-13}	90	Gräben $\parallel [001]$
6×10^{-13}	80	Gräben $\perp [001]$

Tabelle 7.3: Diffusionskonstanten von Au(110) bei $T = 973K$ für verschiedene Fälle.

Die Berechnung der Diffusionskonstanten aus den in Abbildung 7.9 gezeigten Daten ist durch den nicht genau bekannten Unterschied der freien Oberflächenenergie in $[001]$ und $[1\bar{1}0]$ Richtung erschwert. Ein γ -Wert wird für die Berechnung für beide Richtungen eingesetzt. Die Diffusionskonstante berechnet sich dann zu

$$D_s = 3 \times 10^{-13} m^2/s \pm 90\%$$

für Gräben $\parallel [001]$ und

$$D_s = 6 \times 10^{-13} m^2/s \pm 80\%$$

für Gräben $\perp [001]$.

Diese Werte und der Wert der kohlenstoffbelegten Oberfläche sind in Tabelle 7.3 zusammengefaßt. Der hohe Fehler rührt von der Berücksichtigung nicht nur der Hauptwellenlänge, sondern auch der nächstkleineren Wellenlänge her.

Berücksichtigt man nur die Hauptwellenlänge, so ändern sich die Zahlenwerte etwas, der Unterschied zwischen beiden Werten beträgt aber immer noch etwa einen Faktor zwei. Der Unterschied zwischen den beiden Diffusionskonstanten ist signifikant, und selbst bei Berücksichtigung einer Anisotropie von γ ist ein Unterschied um den Faktor zwei nicht zu erklären. Einen Einfluß auf die Auswertung könnte auch die unterschiedliche Dichte der Erhebungen bei den beiden verschiedenen Orientierungen haben. Dieser Einfluß schlägt sich aber bereits stark im statistischen Fehler der Daten nieder. Denn durch die Berücksichtigung der nächst kleineren Wellenlänge bei der Auswertung fließt der Fehler durch den Untergrund, wie bereits diskutiert, in die Meßdaten in Form eines statistischen

Fehlers ein. Es liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine richtungsabhängige Diffusion an der Au(110)-Oberfläche vor.

Zur genauen Klärung des Sachverhaltes sind jedoch noch zusätzliche Messungen auch in Abhängigkeit der Zeit notwendig, so daß die Meßfehler deutlich gesenkt werden können. Nur dies erlaubt eine eindeutige Zuordnung der freien Oberflächenenergie oder der Diffusion als Ursache für das anisotrope Verhalten.

8. Diskussion aller Ergebnisse der Oberflächendiffusionsuntersuchungen

In dieser Arbeit sind erstmals in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1073K die Oberflächenselbstdiffusionskonstanten von Gold mit drei unterschiedlichen Methoden unter Verwendung von Rastersondenmikroskopen bestimmt worden. Dieses Kapitel dient der Zusammenfassung und Diskussion aller Werte der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten aus den Kapiteln 6 und 7. Einerseits werden die verschiedenen Einflüsse auf die Bestimmung der Diffusionskonstanten besprochen. Andererseits findet ein ausführlicher Vergleich der experimentellen Daten und der daraus berechneten Aktivierungsenergien mit Literaturwerten statt.

8.1 Zusammenstellung aller Ergebnisse und Vergleich der eingesetzten unterschiedlichen Methoden

Abbildung 8.1 zeigt die Zusammenstellung der in dieser Arbeit abgeleiteten Diffusionskonstanten, einschließlich der Daten von verunreinigten Probenoberflächen. So ist der Einfluß von Verunreinigungen gut deutlich zu machen. In Abb. 8.1 sind alle Daten, die nicht mit der 'SPD' Methode bestimmt wurden, entsprechend der Methode gekennzeichnet.

Auch die Diffusionskonstanten der (110)-Oberfläche von Gold sind dargestellt, was zeigt, daß diese Werte immer größer als die Werte der polykristallinen Proben sind. Dies ist ein Hinweis auf eine signifikant höhere Diffusionskonstante auf der Au(110)-Oberfläche, da sich die Erhöhung nicht allein auf eine Orientierungsabhängigkeit von γ zurückführen läßt. Die Variation von γ liegt nur im Bereich von $\pm 15\%$ (siehe Tabelle 3.3). Die Überhöhung ist auch unabhängig davon, ob die Untersuchungen an Luft mit dem SFM oder im UHV mit dem STM durchgeführt wurden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß beim Tempern an Luft bei hohen Temperaturen die verbleibende Adsorbatschicht keinen meßbaren Einfluß auf die Diffusion ausübt.

Die in Abb. 8.1 dargestellten Daten zeigen eine relativ große Streuung. Die Ursache liegt einerseits darin, daß sowohl die Ergebnisse von verunreinigten Oberflächen, von Au(110) und von polykristallinem Gold miteinfließen. Andererseits ist der relative Fehler der gemessenen Diffusionskonstanten im Bereich von 50–90% recht hoch und die Daten basieren

8.1. Zusammenstellung aller Ergebnisse und Vergleich der eingesetzten unterschiedlichen Methode

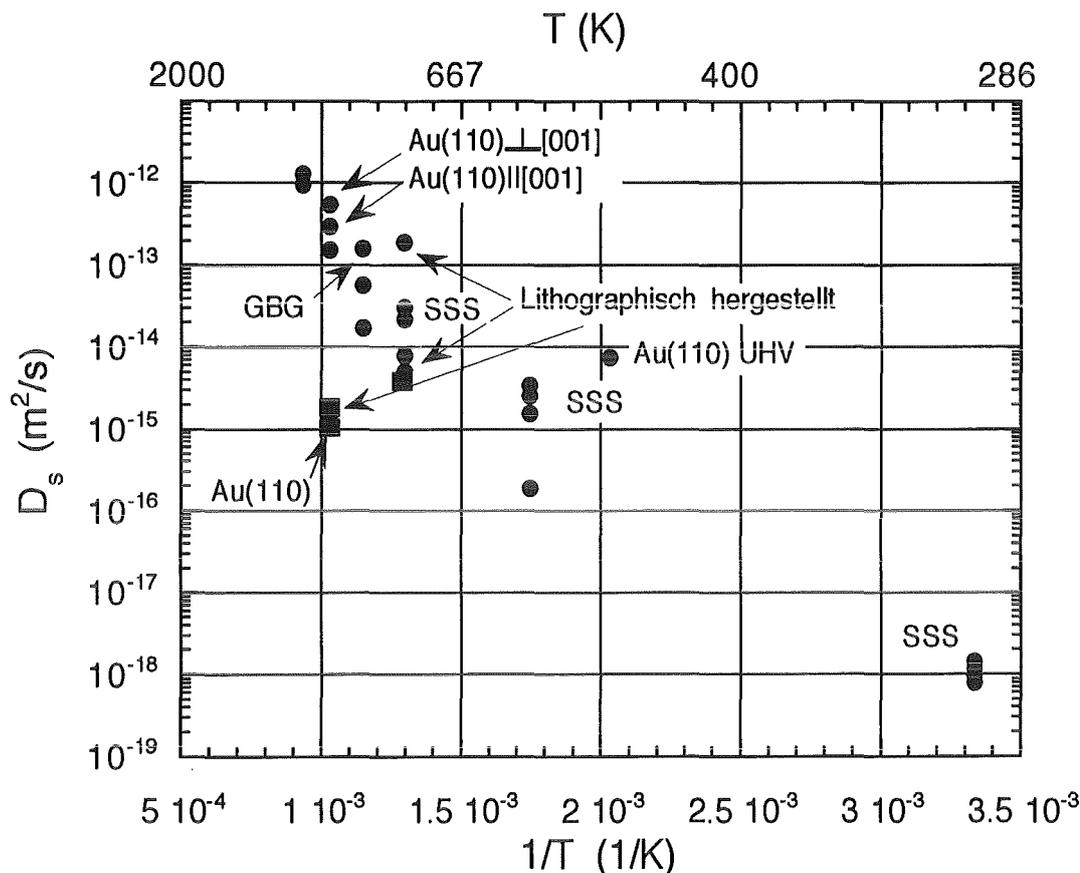


Abbildung 8.1: Zusammenstellung der in dieser Arbeit bestimmten Oberflächenselbstdiffusionskonstanten von Gold. Alle nicht gekennzeichneten Punkte wurden mittels der 'SPD' Methode gewonnen. Werte von verunreinigten Oberflächen sind als ■ dargestellt.

auf verschiedenen Meß- und Auswertemethoden. Werden nur die Daten von nicht verunreinigten Oberflächen berücksichtigt, so ist die Streuung hinsichtlich der Änderung von D_s um ca. sechs Größenordnungen im untersuchten Temperaturbereich gering.

An dieser Stelle ist ein Vergleich der verschiedenen eingesetzten Methoden ('SSS', 'SPD', 'GBG') notwendig:

1. Die am besten geeignete und genaueste Methode bei der Verwendung von Rastersondenmikroskopen ist die 'SPD' Methode. Die benötigten periodischen Profile lassen sich sehr einfach und mit verschiedenen Wellenlängen mit dem SFM herstellen. Wie bereits diskutiert, ist aufgrund der begrenzten Auflösung immer eine Datenmittelung nötig. Die 'SPD' Methode bietet als einzige Methode eine Kontrolle der Mittelung durch Einbeziehung der zweidimensionalen Fouriertransformierten (siehe Abb. 7.5). Diese Kontrolle ergibt eine reproduzierbare Auswertung der Daten mit, bei diesem Verfahren, höchster möglicher Genauigkeit.

Außerdem erlaubt die Methode einen sehr einfachen Vergleich von experimentellen

Daten und Simulationsrechnungen, so daß jederzeit die Modellannahmen überprüft werden können. Auch existieren zahlreiche theoretische Modellrechnungen und auch Experimente neuerer Zeit für Temperaturen oberhalb und unterhalb des 'roughening' Übergangs [106,108–112] und für ein anisotropes γ [42,44,107] mit und ohne 'cusp'. Nur durch die Untersuchung periodischer Strukturen sind diese Einflüsse zu bestimmen! Die zahlreichen neuen theoretischen Arbeiten zeigen die zunehmende Bedeutung dieser Methode. Die Kombination der 'SPD' Methode mit der Rastersondenmikroskopie erhöht das Potential der Methode noch zusätzlich.

Eine weitere Steigerung der Genauigkeit der Methode ist durch eine größere Anzahl von Daten für eine Temperatur zu erreichen. Das bedeutet ergänzend zu den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten die zeitabhängige Auswertung der Amplitude einer periodischen Struktur bei einer festen Temperatur.

2. Mit der 'SSS' Methode ist nicht die Genauigkeit der 'SPD' Methode zu erreichen, da eine Kontrolle der Datenmittelung nicht möglich ist. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten ist die Genauigkeit der Auswertung durch mehrfache Mittelungen mit anschließender Mittelwertbildung gesteigert worden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist der erheblich geringere Platzbedarf von Oberflächenkratzern gegenüber periodischen Profilen. Hierdurch ist es möglich, z.B. auf heterogenen Oberflächen lokale Unterschiede der Oberflächendiffusion zu messen. Der kleinste in dieser Arbeit untersuchte Kratzer hat eine Länge von ca. 400nm bei einer Breite von ca. 200nm . Eine weitere Reduktion der Kratzergröße durch Optimierung der Strukturierungsparameter ist denkbar. So ist es möglich auf Oberflächenbereichen mit einer Größe von $500 \times 500\text{nm}^2$ und kleiner die Diffusionskonstante zu bestimmen. Lokale Studien an Nano-/Mikrostrukturen oder kleinster Oberflächenausschnitte sind mit dieser Methode durchführbar. Die Ausdehnung solcher Bereiche hängt letztlich nur von der herstellbaren Strukturgröße ab.
3. Beim Einsatz der 'GBG' Methode stellen sich ähnliche Probleme bei der Datenanalyse wie bei der 'SSS' Methode. In dieser Arbeit ist in Kapitel 7.2 ein Verfahren vorgestellt, das diese Probleme der Auswertung löst. Die 'GBG' Methode hat den Vorteil, daß nicht nur Eigenschaften der Oberfläche, sondern auch die der Korngrenze zugänglich sind. Bei definierten Korngrenzen, z.B. bei Bikristallen, kann bei bekannter Oberflächenenergie die Korngrenzenenergie aus dem Furchungswinkel berechnet werden. Denkbar ist auch die Vermessung von Korngrenzen nanokristalliner Materialien zur Bestimmung der Oberflächendiffusion und zur Klassifizierung der Korngrenzen.

8.2 Einflüsse auf die Berechnung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten

Nach diesem Vergleich der Methoden ist eine Diskussion der verschiedenen Einflüsse auf die Berechnung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten sinnvoll, um so die Fehlerquellen der Methode zu visualisieren.

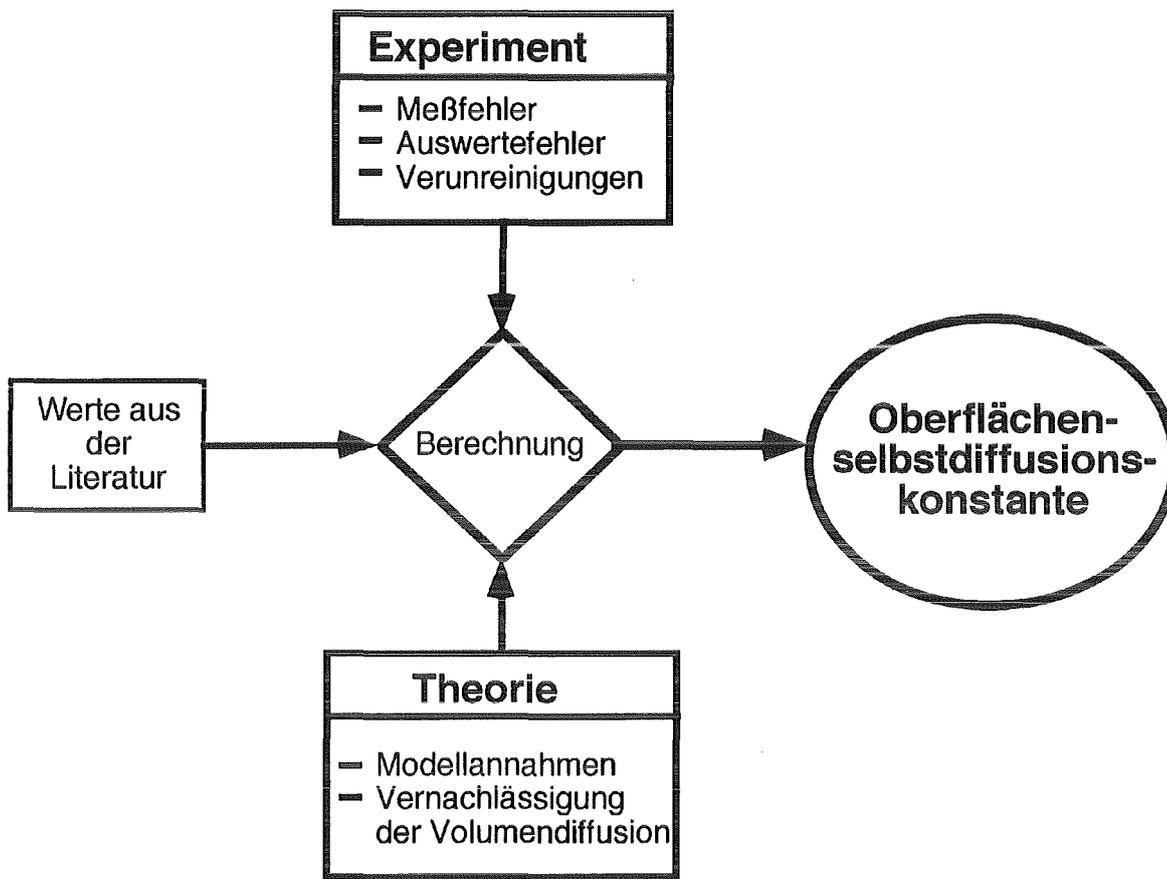


Abbildung 8.2: Darstellung der verschiedenen Einflüsse auf die Berechnung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten.

Graphik 8.2 zeigt die verschiedenen Einflüsse die berücksichtigt werden müssen und die im folgenden detailliert diskutiert werden:

1. Sind die Modellannahmen richtig?

Molekulardynamische Rechnungen und frühere Experimente zeigen, daß mit der in dieser Arbeit beschriebenen phänomenologischen Theorie die Amplitudenabnahme eines periodischen Profils mit gewissen Einschränkungen berechnet werden kann. Diese Einschränkungen, die sich auf 'kleine' Zeiten und Temperaturen unterhalb des 'roughening' Übergangs bei Einkristalloberflächen beziehen, spielen bei einem Großteil der hier vorgestellten Experimenten keine Rolle. Nur die Messungen an Au(110) könnten davon beeinflusst sein, aber die schlechte lokale Auflösung bei der UHV-Messung ließ keine Aussage hinsichtlich dieser Einschränkungen zu. Der Einfluß eines 'cusp' von γ auf die Strukturen auf der Au(110)-Oberfläche beim Tempern an Luft ist ausführlich dargestellt worden.

Die hier durchgeführten Experimente bestätigten die Anwendbarkeit der Theorie. Zum einen zeigen die Grabenbreiten der in Kapitel 6 beschriebenen Kratzer im Rahmen der Fehlergrenzen das erwartete Verhalten von $w^4 \propto t$. Zum anderen ergibt ein Vergleich der Amplitude aus der Simulation in Abb. 3.5 mit der Amplitude aus dem in Abb. 7.7 gezeigten Experiment eine sehr gute Übereinstimmung.

2. Einfluß von Verunreinigungen

Die Problematik von Verunreinigungen ist in den einzelnen Kapiteln diskutiert, wo Meßergebnisse durch Verunreinigungen beeinflusst wurden. Aus diesem Grunde fließen in die Berechnung von $D_s(T)$ nur Daten aus Experimenten ein, bei denen die Temperaturbehandlung der Proben im Muffelofen an Luft oder aber mit Oberflächenreinigung im UHV stattfanden. Denn nur hier kann von einer weitgehend sauberen Oberfläche während der Temperschlritte und damit von einer 'ungestörten' Diffusion ausgegangen werden. Dies ist belegt durch die Experimente an der lithographisch hergestellten Struktur. Tempern im Vakuumofen führt nicht zu einer Beseitigung der Adsorbatschicht, die dann zu einer deutlichen Verminderung der Diffusion führt.

3. Meßfehler

Der Einfluß von systematischen Meßfehlern ist sehr schwer zu überprüfen. Einerseits fließen Meßartefakte der Spitzen (siehe Rechnungen in Kapitel 2.1) und andererseits nicht optimale Meßparameter mit ein. Diese beiden Faktoren wirken sich besonders bei der Analyse von Strukturturen, z.B. der Grabentiefe aus. Deshalb fand keine Auswertung der Zeitabhängigkeit der Grabentiefe statt. Die Grabenbreite sollte nur gering von beiden Faktoren beeinflusst sein. Inwieweit die Analyse der Amplituden bei der 'SPD' Methode von diesen Faktoren beeinträchtigt wird, ist nicht zu spezifizieren. Für eine grobe Abschätzung müßten die Strukturen mehrfach mit verschiedenen Spitzen vermessen werden. Es besteht aber so die Gefahr einer Beeinflussung der Struktur durch die Messung an sich, so daß eine Abtrennung der Meßfehler nicht eindeutig ist.

4. Fehler bei der Auswertung

Ein Fehler der Auswertung, der unumgänglich ist, hat seine Ursache in der endlichen Meßpunkteanzahl des STM und SFM. Die Fehler der Mittelung des Kratzers lassen sich durch eine statistische Auswertung vermindern. Die 'SPD' Methode erlaubt eine Kontrolle der Mittelung, so daß dieser Fehler erheblich kleiner als bei der 'SSS' Methode bleibt. Der dominante Fehler kommt jedoch nicht von der Mittelung, sondern durch die begrenzte Meßpunkteanzahl. Dies zeigt sich besonders deutlich an den Fehlerbalken der Kratzerbreiten in Abb. 6.1 und äußert sich eventuell bei den Werten aus der 'SPD' Methode in dem hohen statistischen Fehler aufgrund der Auswertung dreier unterschiedlicher Gitter.

5. Volumendiffusion

Ein Einfluß der Volumendiffusion auf die Berechnung der Diffusionskonstanten kann aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden:

- (a) Im untersuchten Temperaturbereich ist die Volumendiffusion sehr viel kleiner als die Oberflächendiffusion. Ein Einfluß würde sich erst bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von Gold bemerkbar machen [30].
- (b) Der Einfluß der Oberflächendiffusion skaliert mit $1/\lambda^4$ und ist deshalb bei diesen Strukturen mit $\lambda < 550nm$ der dominierende Transportprozeß [30,31, 103].

- (c) Ein Vergleich zwischen Simulationsrechnungen und den Experimenten zeigte keinen Anteil, der von Volumendiffusion herrührt.

Aus diesen Erläuterungen folgt, daß die wesentlichen Einflüsse bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten von den Meßfehlern (siehe Einfluß 3) und der begrenzten Meßpunkteanzahl herrühren. Dies schlägt sich im wesentlichen in den relativ hohen Fehlern der Diffusionskonstanten von 50–95% nieder. Diese Fehler sind jedoch im Vergleich zu der Variation der Diffusionskonstanten um viele Größenordnungen, wie aus Tabelle 3.2 ersichtlich ist, vernachlässigbar¹.

8.3 Vergleich mit Literaturwerten

Zum Abschluß der Diskussion wird ein Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten, die in Tabelle 3.2 zusammengefaßt sind, durchgeführt und die Temperaturabhängigkeit von $D_s(T)$ berechnet.

Abb. 8.3 zeigt den Vergleich zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Oberflächenselbstdiffusionskonstanten und Literaturwerten

Zur Kalkulation der Temperaturabhängigkeit von $D_s(T)$ wird die Unterteilung des Temperaturbereichs analog zu den allgemeinen Gleichungen 3.18 und 3.19 vorgenommen. Alle Daten für $T < 0.77T_m$ sollten mit einer Aktivierungsenergie zu beschreiben sein. Die vorliegenden Daten liegen in einem Bereich von 300K bis 1073K, die höchste Temperatur entspricht $0.8T_m$, es sollte also für die Anpassung eine Aktivierungsenergie genügen. Für die Anpassung einer Gleichung der Form $D_s = D_0 \exp(-\Delta E/(k_b T))$ wurden alle Daten mit Ausnahme der Daten von verunreinigten Oberflächen miteinbezogen. Die Werte von Au(110) liegen zwar höher als die der polykristallinen Oberfläche, ihre Einbeziehung führt aber zu keiner wesentlichen Änderung der Kurve.

Als ersten Ansatz zur Anpassung einer Kurve an die Daten wird für den ganzen Temperaturbereich nur eine Aktivierungsenergie angesetzt. $D_s(T)$ berechnet sich für den kompletten Temperaturbereich zu

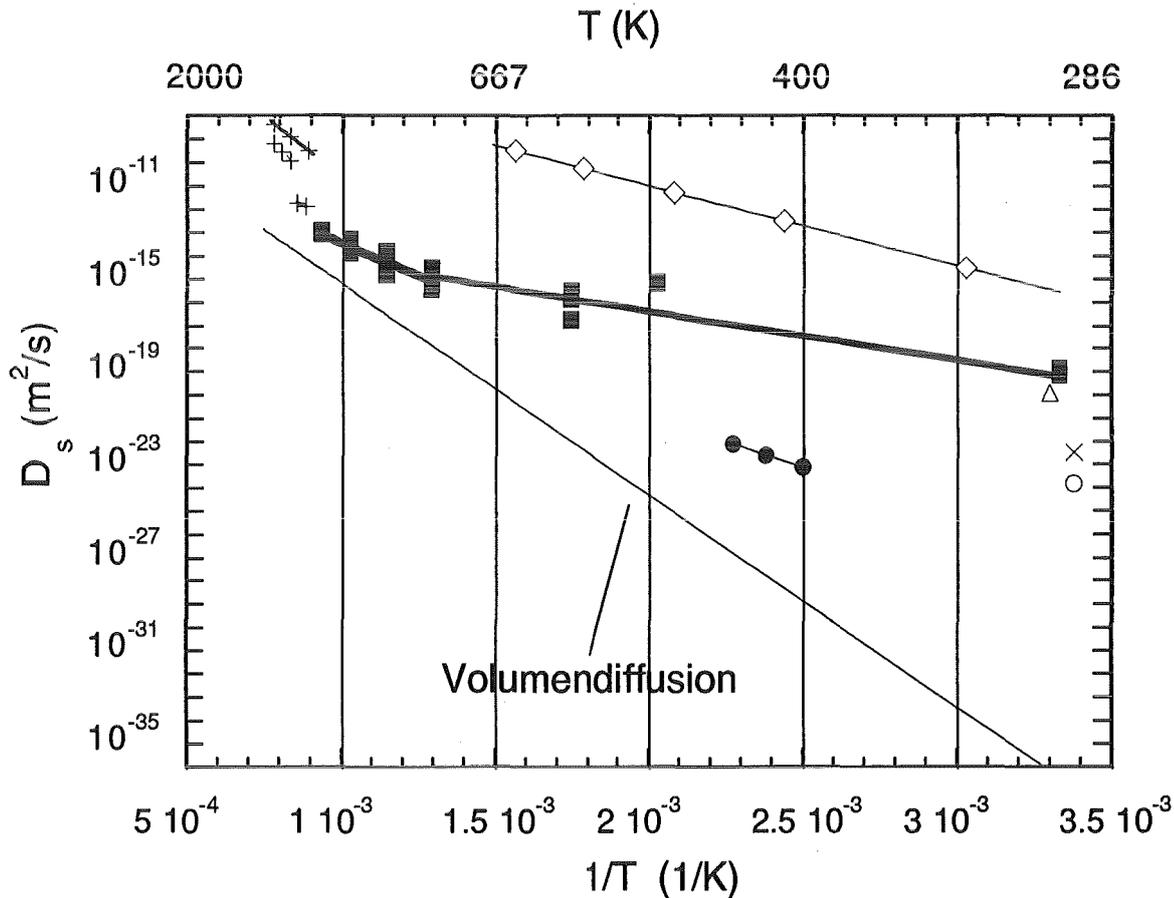
$$D_s = 3.2 \times 10^{-11} \exp \left[-\frac{0.45 \text{ eV}}{k_b T} \right] \text{ m}^2/\text{s}$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.89. Ein Vergleich dieser Gleichung mit der aus der 'SSS' Analyse berechneten in Kapitel 6 macht deutlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten im wesentlichen durch die Daten bei tiefen Temperaturen geprägt ist, was durch die exponentielle $1/T$ Abhängigkeit zu erklären ist. Die Aktivierungsenergie der allgemeinen Gleichung liegt bei 0.75 eV , was größer ist als die hier bestimmten 0.45 eV . Angesprochen wurde bereits die Ursache dieser Abweichung. Sie liegt darin, daß bei der Berechnung der allgemeinen Gleichung nur Werte für Temperaturen

¹ D_0 reicht von 10^{-11} bis $10^3 \text{ m}^2/\text{s}$ und ΔE von ca. 0.43 bis 3 eV

8. Diskussion aller Ergebnisse der Oberflächendiffusionsuntersuchungen

$T > T_m/1.8$ (ca. 743K für Gold) vorlagen! Eine Extrapolation hin zu tiefen Temperaturen, d.h. Raumtemperatur ist aus diesem Grund sehr fragwürdig, da nicht geklärt ist, ob bei Raumtemperatur andere Diffusionsprozesse zugrunde liegen. Eine qualitativ gute Übereinstimmung der berechneten Aktivierungsenergie ergibt sich mit theoretischen Werten für Au(110) [116,123], die je nach Prozeß zwischen 0.1 und 0.6eV liegen.



Die Symbole entsprechen folgenden Literaturdaten (siehe Tabelle 3.2):

+ - +, \diamond - \diamond : [100]; \bullet - \bullet : [121]; \times , \bullet : [120]; \triangle : [20].

Abbildung 8.3: Darstellung der Literaturdaten zusammen mit allen in dieser Arbeit bestimmten Oberflächenselbstdiffusionskonstanten (\blacksquare).

Die unterschiedliche Aktivierungsenergie für lokalisierte und nicht lokalisierte Diffusion läßt eine Abweichung von $D_s(T)$ für hohe Temperaturen vom Arrheniusverhalten, wie auch im obigen Ansatz verwendet, erwarten. Eine Aufteilung des Temperaturbereichs in zwei Bereiche ist deshalb notwendig. Die allgemeinen Gleichungen 3.18 und 3.19 geben einen Hinweis darauf, daß die Grenze der Temperaturbereiche bei $\approx 0.77T_m$ liegt. Da diese Gleichungen aber nur eine grobe Approximation darstellen, muß diese Grenze für die in dieser Arbeit bestimmten Diffusionskonstanten noch gefunden werden. Rechnungen für unterschiedlichste Temperaturbereiche zeigen, daß eine optimale Anpassung (Kurve

durch die Diffusionskonstanten in Abb. 8.3) für die zwei folgenden Bereiche erzielt wird:

$$D_s = 7.7 \times 10^{-12} \exp \left[-\frac{0.4eV}{k_b T} \right] m^2/s$$

für

$$0.22 < T/T_m < 0.58 \text{ oder } 300K < T < 773K$$

mit einem Korrelationskoeffizient von 0.85 und

$$D_s = 1.4 \times 10^{-7} \exp \left[-\frac{1.1eV}{k_b T} \right] m^2/s$$

für

$$0.58 < T/T_m < 0.8 \text{ oder } 773K < T < 1073K$$

mit einem Korrelationskoeffizient von 0.98.

Die Kurvenanpassung an die Daten für $T < 773K$ ist deutlich schlechter (Korrelationskoeffizient: 0.85) als an die Hochtemperaturdaten. Eine Ursache für die schlechtere Anpassung ist die geringe Anzahl von Meßpunkten mit relativ großen Schwankungen. Eine Verbesserung der Anpassung ohne wesentliche Änderung der Aktivierungsenergie ist durch das Weglassen der Daten von UHV-Messungen an Au(110) zu erreichen (Korrelationskoeffizient: 0.89).

Die Aktivierungsenergie von $0.4eV$ deckt sich sehr gut mit den bereits angesprochenen theoretischen Werten. Die Änderung von ΔE von $0.4eV$ auf $1.1eV$ für hohe Temperaturen ist auf eine Änderungen des Prozesses von lokalisierter hin zur nicht lokalisierter Diffusion zurückzuführen [29,38,182,183]. Wie bereits in Kapitel 3.3 diskutiert, liegt gerade bei niedrigen Temperaturen vor allem lokalisierte Diffusion vor, da die Aktivierungsenergien für diesen Fall deutlich kleiner sind als für die nicht lokalisierte Diffusion. Bei nicht lokalisierter Diffusion ist die Energie der Adatome so groß, daß diese sich quasi frei über die Oberfläche bewegen und Atomverbände mit anderen Adatomen bilden können. Dieses Bild deckt sich auch mit den Werten der exponentiellen Vorfaktoren der angepaßten Gleichungen, denn man erwartet einen erheblich größeren Vorfaktor bei nicht lokalisierter Diffusion, also bei hohen Temperaturen gegenüber lokalisierter Diffusion bei niedrigeren Temperaturen. Der aus der Anpassung gewonnene Vorfaktor für den Hochtemperaturbereich $1.4 \times 10^{-7} m^2/s$ zeigt die erwartete deutliche Überhöhung gegenüber dem Wert $7.7 \times 10^{-12} m^2/s$ des niedrigeren Temperaturbereichs. Die eigenen Ergebnisse sind also konsistent mit dem Modell der lokalisierten und nicht lokalisierten Diffusion auf einer Oberfläche nach dem 'TLK' Modell.

Auch die berechneten Aktivierungsenergien $1.1eV$ für $T > 773K$ und $0.4eV$ für $T < 773K$ sind, wie es dieses Oberflächenmodell erwarten läßt, kleiner als die Aktivierungsenergie für Volumendiffusion von $1.8eV$ [102]. Diese Forderung wird aber nicht von der allgemeinen Gleichung mit $\Delta E = 1.96eV$ erfüllt, was die nur unzureichende Beschreibung der Oberflächendiffusion durch diese Gleichung klarstellt. Die aus den Meßdaten bestimmte Temperaturgrenze von $T = 0.58T_m$ steht in sehr guter Übereinstimmung mit

dem Wert von $T = 0.6T_m$ aus [48], der ebenfalls auf der Basis der unterschiedlichen Diffusionsmechanismen (lokalisierte und nicht lokalisierte Diffusion) erklärt wird.

Nach dieser ausführlichen Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Diffusion und auch der Aktivierungsenergie, schließt sich nun zum Abschluß ein Vergleich mit Literaturdaten, wie in Abb. 8.3 dargestellt, an.

Alle Hochtemperaturmessungen (+ - +), d.h. Messungen in der Nähe des Schmelzpunktes, in der Graphik haben Aktivierungsenergien die deutlich ($2eV$ und mehr) über dem Wert der Volumendiffusion liegen. Diese überhöhten Werte könnten von Meßungenauigkeiten bei zu wenig Daten in einem kleinen Temperaturbereich oder auch von vorhandenen Oberflächenverunreinigungen aufgrund schlechter Vakuumverhältnisse herrühren. Diese Werte unterstreichen aber die Bedeutung von mit höherer Genauigkeit bestimmter Oberflächendiffusionskonstanten.

Die eigenen Meßdaten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [121] ($\bullet - \bullet$, mit $\Delta E = 0.9eV$) und Werten aus [100] ($\diamond - \diamond$, mit $\Delta E = 0.68eV$), obwohl die Differenz zwischen den einzelnen Kurven noch mehrere Größenordnungen beträgt! Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt könnten die Werte aus [121] durch die an dünnen Schichten durchgeführten Messungen, die ein anderes Diffusionsverhalten zeigen, und das vereinfachte Auswerteverfahren verfälscht sein.

Bei den Diffusionskonstanten für Raumtemperatur zeigt sich auf jeden Fall eine gute Übereinstimmung mit Daten aus STM Analysen von [120] (\times, \bullet) und [20] (Δ). Daß diese Werte alle etwas kleiner als die eigenen Ergebnisse sind, kann daran liegen, daß die Messungen an Au(111) ausgeführt wurden. Die (111) Ebene ist die dichtest gepackte Ebene eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls, die Oberflächendiffusion und auch die freie Oberflächenenergie ist hier im Vergleich zu allen anderen Ebenen am geringsten. Dieses Verhalten wird auch durch die vorgestellten Experimente an Au(110), die deutlich höhere Diffusionskonstanten als für polykristalline Proben ergeben, bestätigt. Da bei der Untersuchung von polykristallinen Proben die Oberflächen nicht definiert sind und alle Orientierungen vorliegen können, ist eine Einordnung der Diffusionskonstanten oberhalb des Wertes von Au(111) und unterhalb des Wertes von Au(110) sinnvoll.

Diese Diskussion in bezug auf die wenigen Literaturwerten macht deutlich, wie wichtig die Bestimmung der Diffusionskonstanten in einem großen Temperaturintervall durch eine Verbesserung der Methodik ist und zeigt die Bedeutung und die Qualität der in dieser Arbeit präsentierten Diffusionskonstanten.

8.4 Ausblick

Zum Abschluß dieses Kapitels soll noch kurz auf die offenen und noch zu untersuchenden Fragestellungen eingegangen werden.

Die Rastersondenmikroskopie entwickelt sich zunehmend, wie auch durch diese Arbeit demonstriert wurde, von einer abbildenden zu einer quantitativen Methode. Der hier geleistete Beitrag zu dieser Entwicklung ist die Einführung der Rasterkraftmikroskopie zur

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenselbstdiffusion von Gold mit extrem hoher Empfindlichkeit selbst bei niedrigen Temperaturen. Voraussetzung hierfür war die Herstellung definierter Nanostrukturen mit dem Rastersondenmikroskop und die Entwicklung geeigneter Auswerteverfahren. Mit dieser neuartigen Methode können alle Materialien untersucht werden, die sich mit dem SFM oder auch dem STM modifizieren lassen. Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, daß mit Rastersondenmikroskopen eine definierte Strukturierung von metallischen Oberflächen, von dünnen Metallfilmen, von Polymerschichten und von Hochtemperatursupraleitern möglich ist. Die bisher kleinsten Strukturen haben eine laterale Ausdehnung im Bereich von 100nm . Die Strukturtiefe reicht von ca. 10nm an Goldoberflächen bis ca. 400nm bei Polymerschichten. Eine weitere Minimierung der Struktur kann gegebenenfalls durch eine Optimierung der verwendeten Spitzenformen und eine geeignete Auswahl des Spitzenmaterials erreicht werden. Eine andere Möglichkeit zur Strukturierung im Nanometerbereich ist durch lokale chemische Reaktionen, wie z.B. lokale Polymerisierung, lokale Oxidation, lokales Ätzen und lokales CVD mittels der Rastersondenmikroskopie gegeben. Diese Methoden der lokalen Strukturierung sind daraufhin zu testen, inwieweit sie als Konkurrenz oder aber als Ergänzung zu konventionellen Verfahren anzusehen sind.

Ein weiteres hochaktuelles Thema ist die lokale Materialdeposition auf ein Substrat. Der Beitrag dieser Arbeit dazu ist die Verwendung von Al als Spitzenmaterial für das STM. Damit ist es erstmals gelungen mit dem STM im UHV gezielt Al auf Si(111)-Oberflächen zu deponieren, wodurch eine Möglichkeit eröffnet wurde, mit dem STM Al-Nanostrukturen u.a. zur Klärung von elektronischen Quanteneffekten und deren zeitliche und thermische Stabilität herzustellen. Das Ziel ist nun eine Weiterentwicklung des Verfahrens zur reproduzierbaren Herstellung von Strukturen, deren Geometrie durch geeignete Wahl der Depositionsparameter variiert werden kann. So könnte die Erzeugung komplexerer Strukturen, z.B. die Verbindung mehrerer Hügel zu einer linienförmigen Struktur, die als Leiterbahn eingesetzt werden kann, möglich werden. Eine detaillierte Untersuchung und theoretische Beschreibung der der Deposition zugrunde liegenden Prozesse ist dabei noch durchzuführen. Auch mit dem AFM sollte die lokale Materialdeposition untersucht werden.

9. Zusammenfassung

Grundlegend für die Fragestellung der thermischen Stabilität von Nano-/Mikrostrukturen ist die genaue Kenntnis der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten, denn Oberflächeneigenschaften, im besonderen die Oberflächenselbstdiffusion, die gegenüber der Volumendiffusion stark überhöht ist, spielen für immer kleiner werdende Strukturen eine dominantere Rolle.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten wurden drei unterschiedliche Methoden; die Analyse der Profile eines einzelnen Oberflächenkratzers ('SSS'), einer Korngrenze ('GBG') und eines periodischen, sinusförmigen Profils ('SPD') als Funktion der Zeit eingesetzt. Hierzu wurde an Luft ein Rasterkraftmikroskop (SFM) und für Messungen im UHV ein Rastertunnelmikroskop (STM) verwendet. Zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe beim SFM wurde eine kompakte und klare Zusammenfassung der wirkenden Kräfte in Abhängigkeit vom Spitzenradius erarbeitet und zusätzliche Simulationsrechnungen zu verschiedenen möglichen Artefakten im Meßsignal durchgeführt. Dieses Verständnis ist notwendig, um bereits bei der Messung die Parameter so zu wählen, daß sowohl Meßartefakte als auch Beschädigungen der Proben vermieden werden können.

Zur Diffusionsmessung mit den vorgestellten Methoden mußten diese zur Anwendung mit Rastersondenmikroskopen angepaßt werden, wozu u.a. die Herstellung von künstlichen Oberflächenstrukturen und die Entwicklung spezieller Auswerteverfahren gehören.

In dieser Arbeit wurde einerseits eine Materialdeposition und -entfernung durch Spannungspulse definierter Länge und Höhe mit dem STM unter Umgebungsbedingungen und im UHV durchgeführt. Es lassen sich unter Verwendung von Goldspitzen mit dem STM an Luft mit hoher Wahrscheinlichkeit und somit reproduzierbar Löcher und z.T. auch Erhebungen auf einer Graphitoberfläche erzeugen. Analoge Versuche im UHV ergaben eine erheblich geringere Wahrscheinlichkeit für eine Strukturierung, was zeigt, daß der zugrundeliegende Prozeß chemischer Natur ist. Bei Verwendung von Al als Spitzenmaterial ist es möglich, gezielt und mit hoher Wahrscheinlichkeit Al auf einer Si(111)-Oberfläche im UHV zu deponieren. In diesem Fall wird die Modifizierung durch Schmelzen und eventuell durch Feldverdampfen erreicht. Die Erzeugung und die Analyse solch kleiner Strukturen im Bereich von 5–50nm könnten eine wichtige Grundlage für die Nano-/Mikrotechnik bilden.

Auf der anderen Seite konnte erstmals gezeigt werden, daß sich das SFM einsetzen ließ, um Metalloberflächen, in dieser Arbeit Au und Cu, direkt durch hohe Kräfte im Bereich

von $25\mu N$ zu strukturieren. Es konnten neben einfachen Oberflächenkratzern und periodischen Profilen auch definierte, komplexere Strukturen erzeugt und sogar mit dem SFM nachbearbeitet werden! Diese Methode der direkten Oberflächenmodifikation konnte auf dünne Goldfilme, auf $400nm$ dicke Resistschichten (Polymerschichten) und auf Hochtemperatursupraleiter erfolgreich angewendet werden. Die stattfindenden Prozesse, wie z.B. die Abnutzung der Spitze und die Form der erzeugten Gräben, wurden unter tribologischen Gesichtspunkten diskutiert.

Ergänzend zur Messung von Mikrostrukturen auf polykristallinem Gold und auf Au(110) sind spezielle Auswerteverfahren entwickelt worden. Sie erlauben es auch STM und SFM Daten, deren typische laterale Auflösung hier im Bereich von wenigen Nanometern lag und bis zu atomarer Auflösung reichen kann, quantitativ zu analysieren. Mittels Messungen mit hoher Auflösung und diesen Auswerteverfahren läßt sich die Grabenbreite von Kratzern und Korngrenzen sowie die Amplitude von periodischen Profilen reproduzierbar bestimmen.

Die Kombination der Strukturierung mit dem SFM und STM zusammen mit ihrer hohen lokalen Auflösung und den speziellen Auswerteverfahren zur Bestimmung der Flächenselbstdiffusionskonstanten führt zu einer so hohen Genauigkeit, daß sich die Diffusionskonstante von Gold beginnend bei Raumtemperatur bis zu $1073K$ bestimmen ließ. Diese Genauigkeit war so hoch, daß der Nachweis der sehr starken Verminderung der Diffusion durch Verunreinigungen mit Kohlenstoff oder Silizium und der Nachweis einer Richtungsabhängigkeit der Diffusion auf Au(110) gelang. Basierend auf diesen Messungen ist ein ausführlicher Vergleich der drei unterschiedlichen Verfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit und ihrer Einsatzgebiete gemacht worden.

Zusätzlich zu den Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen fanden Untersuchungen im UHV mit dem STM statt. Zum 'in situ' Studium der Veränderung von künstlichen Strukturen auf Au(110) im UHV-STM wurde eine kontaktlos arbeitende Lichtheizung und ein spezieller Probenenträger entworfen und aufgebaut. Sie erlauben atomare Auflösung bis $390^\circ C$ mit dem STM; es ist eines der wenigen UHV-STM, die eine temperaturabhängige Untersuchung von Oberflächen mit atomarer Auflösung in einem Bereich von Raumtemperatur bis $390^\circ C$ gestatten! Mit diesem Aufbau konnte die Diffusionskonstante einer sauberen Au(110)-Oberfläche bestimmt werden.

Die Diffusionsbestimmung in einem großen Temperaturbereich zusammen mit den für Diffusionskonstanten geringen Fehlern erlaubten neben der Kalkulation der Temperaturabhängigkeit der Konstanten $D_s(T)$ auch die Bestimmung zweier unterschiedlicher Aktivierungsenergien und damit auch unterschiedlicher Diffusionsmechanismen, jeweils für einen bestimmten Temperaturbereich. Erstmals ist so für Gold der Nachweis der Existenz unterschiedlicher Aktivierungsenergien in zwei verschiedenen Temperaturintervallen im Bereich von $300K-1073K$ gelungen. Für den Temperaturbereich $0.22 < T/T_m < 0.58$ oder $300K < T < 773K$ ergab sich eine Aktivierungsenergie von $0.4eV$. Dieser Wert zeigt, daß in diesem Temperaturbereich die lokalisierte Diffusion, also der direkt Wechsel der Atome zwischen einzelnen Gitterplätzen der dominierende Prozeß ist. Für den Temperaturbereich $0.58 < T/T_m < 0.8$ oder $773K < T < 1073K$ berechnet sich die Aktivierungsenergie zu $1.1eV$. Dieser gegenüber $0.4eV$ erheblich größere

Wert der Aktivierungsenergie macht eine Änderung des Diffusionsprozesses von lokalisierter hin zu nicht lokalisierter Diffusion der Atome der Oberfläche deutlich. Diese Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten ebenso wie ihr absoluter Wert stehen in Übereinstimmung mit theoretischen und experimentellen Ergebnissen aus der Literatur.

Diese Ergebnisse bilden zusammen mit den in dieser Arbeit entwickelten numerischen Verfahren zur Berechnung der Veränderung von Oberflächenprofilen die Basis für die genaue Vorhersage der thermischen und zeitlichen Stabilität von beliebigen künstlichen Strukturen aus Gold.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Eindimensionale Potentialbarriere zwischen einer Spitze und einer Probe	5
2.2	Eindimensionales Potentialschema bei einer angelegten Bias-Spannung U zwischen der Spitze und der Probe.	6
2.3	Fowler-Nordheim Tunneln von Elektronen(e^-) aus der Spitze aufgrund des angelegten elektrischen Feldes.	7
2.4	Schematischer Aufbau des STM mit den zwei Betriebsmodi.	10
2.5	Simulation des berechneten Meßsignals des STM beim Abtasten einer Stufe unter Verwendung unterschiedlicher Spitzen für beliebige x -Einheiten.	12
2.6	Die Kraft $F(d)$ auf eine als Kugel approximierte Spitze für verschiedene Spitzenradien R	16
2.7	Prinzipielle Darstellung der Abhängigkeit der Kraft auf einen Cantilever von der Probenhöhe.	17
2.8	Experimentell gemessene Kurven der Abhängigkeit der Cantilever-Auslenkung von der Höhe einer Goldprobe für zwei unterschiedliche Federkonstanten. Bild oben $k = 0.06N/m$ und Bild unten $k \approx 40N/m$	18
2.9	Schematischer Aufbau eines nach dem 'Deflection'-Prinzip arbeitenden SFM.	21
2.10	Vereinfachte eindimensionale Darstellung der Messung einer periodischen Struktur mit Störung mit verschiedenen Spitzenprofilen (linke Reihe) mit den berechneten zugehörigen Meßsignalen (rechte Reihe).	24
2.11	Mit dem STM atomar aufgelöste HOPG Oberfläche mit einem Schnitt durch eine Atomreihe und dem zugehörigen Fourierspektrum.	25
2.12	Topographie- (links) und Reibungsmessung (rechts) einer nanokristallinen Keramik aus Al_2O_3 mit dem SFM.	26
2.13	Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenstrahlen und Augerelektronen bei ionisierten Atomen.	27
3.1	Sinusförmiges Oberflächenprofil zur Berechnung der eindimensionalen Oberflächendiffusion (Symbole werden im Text erklärt).	30
3.2	Wulff-Konstruktion für ein zweidimensionales, quadratisches Gitter. $\gamma(\vec{n})$ ist die freie Oberflächenenergie für Oberflächen mit normalen Vektor \vec{n} . .	36

3.3	Schematische Darstellung des TLK ('Terrace-Ledge-Kink') Oberflächenmodells mit den für die Bewegung von Atomen an verschiedenen Positionen typischen Aktivierungsenergien.	40
3.4	Berechnete Fouriertransformierte der ursprünglichen und der Struktur nach 1h bei 773K.	45
3.5	Berechnete Veränderung eines Oberflächenprofils für zwei Temperschritte bei 773K für jeweils 1h.	46
3.6	Darstellung des berechneten zeitlichen Verhaltens einer rauhen Rechteckstruktur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$ bei $T = 773K$. Die Zeitschritte entsprechen jeweils einer halben Stunde.	47
3.7	Darstellung des berechneten zeitlichen Verhaltens einer rauhen Rechteckstruktur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1\mu m$ bei $T = 300K$. Die Zeitschritte entsprechen jeweils 60h.	48
3.8	Darstellung des berechneten zeitlichen Verhaltens eines Oberflächenkratzers mit einem Abstand der Maxima von $w = 0.4\mu m$ bei $T = 573K$. Die Zeitschritte entsprechen jeweils 3h.	49
4.1	Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur.	52
4.2	Schematische Skizze des Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskop.	53
4.3	UHV-STM Messung der 7x7 rekonstruierten Si(111)-Oberfläche.	55
4.4	Skizze der Lichteizung mit den verwendeten optischen Bauelementen.	56
4.5	Aufbau des UHV-Probenhalters für STM-Messungen bei hohen Temperaturen.	57
4.6	Charakteristische Temperaturen und Temperaturverläufe an verschiedenen Positionen im STM beim Einsatz der Lichteizung.	59
4.7	STM Messung an der HOPG Oberfläche bei Raumtemperatur und durch den Einsatz der Lichteizung bei 390°C im Hochvakuum.	60
4.8	Fouriertransformierte von Meßdaten der HOPG Oberfläche mit den aus den Maxima ermittelten Atomabständen.	61
4.9	Skizze des Aufbaus des in dieser Arbeit verwendeten SFM der Firma Digital Instruments [65].	63
4.10	SEM Aufnahme eines Cantilevers aus einkristallinem Silizium.	64
5.1	STM Messungen an HOPG im UHV, die mit einem 12 μm Scanner und Al- und Au-Spitzen durchgeführt wurden	68
5.2	SEM Bild einer Al-Spitze und einer Au-Spitze	69
5.3	Oberflächenmodifikation an Luft von HOPG mit einer Au-Spitze	70
5.4	Oberflächenmodifikation im UHV von HOPG mit einer Al-Spitze.	71
5.5	Terrassen und Al-Hügel auf der Si(111)-Oberfläche im UHV.	73

5.6	Mit dem SFM erzeugte periodische Struktur auf einer Goldoberfläche mit einer Kraft von $\approx 25\mu N$.	76
5.7	Spitzenende eines Cantilevers vor und nach der Herstellung eines Gitters mit dem SFM.	77
5.8	Mit dem SFM auf Gold erzeugter einzelner Kratzer mit $25nm$ Tiefe, $1.4\mu m$ Länge und $350nm$ Breite.	78
5.9	Eine komplexe Struktur in einem $10nm$ dicken Goldfilm auf einem Glassubstrat hergestellt und nachbearbeitet mit dem SFM.	80
5.10	SEM Aufnahmen einer LIGA-Struktur vor und nach der Modifikation mit dem SFM.	81
5.11	Ein SFM erzeugtes ungefähr $500nm$ tiefes Loch in einer Photoresistschicht auf Silizium.	82
5.12	Schnitt durch das in einem Photoresist hergestellte Loch mit den zugehörigen Abmessungen.	83
5.13	Mit dem SFM hergestellte Kratzer auf einem keramischen Hochtemperatursupraleiter.	84
6.1	SFM Messungen von zehn Kratzern auf einer polykristallinen Goldprobe. Diese Kratzer wurden auch mit dem SFM hergestellt.	87
6.2	Die vierte Potenz der Breite von vier ausgewählten Kratzern in Abhängigkeit von der Zeit.	89
6.3	SFM Messungen der zehn Kratzern nach dem Tempern bei $573K$ für $24h$ und nachfolgend bei $773K$ für $12h$.	90
6.4	Gemittelttes Profil eines Oberflächenkratzers nach verschiedenen Wärmebehandlungen.	91
6.5	Vergleich von Diffusionskonstanten berechnet nach einer allgemeinen Gleichung und den Werten aus der Analyse von Kratzern.	92
6.6	LEED-Beugungsreflexe einer Au(110) Oberfläche bei einer Elektronenenergie von $73eV$ und einem Einfallswinkel von 6° bezüglich der flächennormalen.	94
6.7	STM Bild eines durch das STM bei $230^\circ C$ produzierten und vermessenen Kratzers auf Au(110).	96
6.8	Die vierte Potenz der gemittelten Grabenbreite des Kratzers auf Au(110) in Abhängigkeit von der Zeit bei $T=503K$. Die verschiedenen Symbole entsprechen Mittelungen an drei unterschiedlichen Stellen.	97
7.1	Ein mit lithographischen Verfahren hergestelltes periodisches Profil auf einer polykristallinen Goldoberfläche.	99
7.2	Die zeitliche Abhängigkeiten der Amplituden und der Rauigkeit R_a der lithographisch hergestellten Probe in halblogarithmischer Darstellung bei verschiedenen Temperaturbehandlungen.	101

7.3	Das lithographisch hergestellte periodische Profil nach den verschiedenen Temperaturbehandlungen.	102
7.4	Drei mit dem SFM hergestellte Profile unterschiedlicher Periodizität. . .	104
7.5	Visualisierung des Datenflusses und des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens zur Bestimmung der Amplituden und Wellenlängen eines periodischen Profils.	105
7.6	Eine mit dem SFM hergestellte und analysierte periodische Oberflächenstruktur direkt nach der Herstellung und nach 6h bei 773K.	108
7.7	Gemittelttes Profil einer periodischen Oberflächenstruktur zusammen mit der zugehörigen Fouriertransformierten nach der Strukturierung und dem Tempern.	110
7.8	Diffusionskonstanten ermittelt aus der Analyse von periodischen Oberflächenprofilen zusammen mit einem Wert aus der 'GBG' Methode. . . .	111
7.9	Zwei zueinander senkrechte Profile auf Au(110) nach 8min bei 973K. . .	113
8.1	Zusammenstellung der in dieser Arbeit bestimmten Oberflächenselbstdiffusionskonstanten von Gold.	117
8.2	Darstellung der verschiedenen Einflüsse auf die Berechnung der Oberflächenselbstdiffusionskonstanten.	119
8.3	Darstellung der Literaturdaten zusammen mit allen in dieser Arbeit bestimmten Oberflächenselbstdiffusionskonstanten.	122

Tabellenverzeichnis

3.1	Oberflächenkratzer und Korngrenzengräben und ihre Zeitabhängigkeiten für die Grenzfälle von Oberflächendiffusion und Volumendiffusion.	38
3.2	Experimentelle Werte für die Oberflächenselbstdiffusionskonstante und die Aktivierungsenergie von Gold.	43
3.3	Werte für die freie Oberflächenenergie von Gold.	45
4.1	Scannertypen für das UHV–STM.	54
5.1	Die Grenzspannungen und die maximale Wahrscheinlichkeit für eine Strukturierung von HOPG mit Al–und Au–Spitzen	71
6.1	Werte der Oberflächendiffusionskonstante von Gold für verschiedene Temperaturen aus der Analyse von Oberflächenkratzern.	91
7.1	Die aus den Amplituden der lithographisch hergestellten Gold–Struktur berechnete Diffusionskonstanten.	102
7.2	Die mit der 'Sinusoidal Profil Decay' Methode gewonnenen Oberflächendiffusionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen für eine polykristalline Goldoberfläche; ergänzt durch einen Wert ermittelt mit der 'GBG' Methode.	109
7.3	Diffusionskonstanten von Au(110) bei $T = 973K$ für verschiedene Fälle.	114

Literaturverzeichnis

- [1] A. Heuberger, Red., *Mikromechanik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York: 1991.
- [2] W. Menz und P. Bley, *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. VCH Weinheim: 1993.
- [3] P. Sudraud, G. Ben Assayag und M. Bon, *Focused-ion-beam milling, scanning-electron microscopy, and focused droplet deposition in a single microcircuit surgery tool*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 6** (1), 234: 1988.
- [4] J. Orloff, *Focused Ion Beams*. *Scientific American*, S. 74: October 1991.
- [5] R. Kubena, J. Ward, F. Stratton, R. Joyce und G. Atkinson, *A low magnification focused ion beam system with 8nm spot size*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **B9** (6), 3079: 1991.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Vacuum Tunneling*. *Physica*, North-Holland Publishing Company, **109 & 110B**, 2075: 1982.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57: 1982.
- [8] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*. Oxford Series on Optical Sciences, Oxford University Press, New York Oxford: 1991.
- [9] G. Binnig und D. Smith, *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*. *Rev.Sci.Instrum.*, **57(8)**, 1688: 1986.
- [10] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. Albrecht und C. Quate, *Atomic resolution with atomic force microscope*. *Europhysics Letter*, **3** , 1281: 1987.
- [11] T. Albrecht, M. Dovek, C. Lanf, P. Grütter, C. Quate, S. Kuan, C. Frank und R. Pease, *Imaging and modification of polymers by scanning tunneling and atomic force microscopy*. *Journal of Applied Physics*, **64** , 1178: 1988.
- [12] T. Hattori, Y. Ejiri und K. Saito, *Fabrication of nanometer-scale structures using atomic force microscope with conducting probe*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 12** (4), 2586: 1994.
- [13] Y. Kim und C. Lieber, *Machining oxide thin films with an Atomic Force Microscope: Pattern and object formation on the nanometer scale*. *Science*, **257** , 375: 17 July 1992.

- [14] T. Jung, A. Moser, H. Hug, D. Brodbeck, R. Hofer, H. Hidber und U. Schwarz, *The atomic force microscope used as a powerful tool for machining surfaces. Ultramicroscopy*, **42–44**, 1446: 1992.
- [15] E. Boschung, M. Heuberger und G. Dietler, *Energy dissipation during nanoscale indentation of polymers with an atomic force microscope. Applied Physics Letter*, **64** (26), 3566: 1994.
- [16] T. Sumomogi, T. Endo, K. Kuwahara, R. Kaneko und T. Miyamoto, *Micromachining of metal surfaces by scanning probe microscope. Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 12** (3), 1876: 1994.
- [17] H. Göbel und P. von Blanckenhagen, *A study of surface diffusion with an AFM. Surf. Sci.*, **in print**, 00: 1995.
- [18] H. Göbel und P. von Blanckenhagen, *The AFM as a tool for metal surface modification. Journal of Vacuum Science and Technology*, **in print**, 00: 1995.
- [19] H. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. Guenther und D. Rugar, *Gold deposition from Scanning Tunneling Microscope tip. Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 9** (2), 1398: 1991.
- [20] R. Jaklevic und L. Elie, *Scanning–Tunneling Microscope Observation of Surface Diffusion on an Atomic Scale: Au on Au(111). Phys. Rev. Lett.*, **60** (2), 120: 1988.
- [21] C. Quate, *Switch to atom control. Nature*, **352**, 571: 1991.
- [22] A. Sato und Y. Tsukamoto, *Nanometer-Scale reversible recording using STM. Advanced materials*, **6** (1), 79: 1994.
- [23] R. Wiesendanger, *Contributions of scanning probe microscopy and spectroscopy to the investigation and fabrication of nanometer-scale structures. Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 12** (2), 515: 1994.
- [24] R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, Red., *Scanning Tunneling Microscopy III*, Bd. **29** von *Springer Series in Surface Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York: 1993.
- [25] H. Göbel, P. von Blanckenhagen und K. Ehrlich, *Surface structure analysis and nano-scale surface modification with Al and Au tips*. In: *NANO II*, Moskau: 2.–6.8 1993.
- [26] H. Göbel, B. Kling und P. von Blanckenhagen, *Nano-scale surface modification with a scanning tunneling microscope using Al- and Au-tips. to be published*, **0**, 0: 1995.
- [27] D. Eigler und E. Schweizer. *Nature*, **344**, 524: 1990.
- [28] G. Rhead, *Atomic mobility at solid surfaces. International Materials Reviews*, **34** (6), 261: 1989.
- [29] H. Bonzel, *Transport of Matter at Surfaces*. In: *Surface Physics of materials*, Red. J. Blakely, Bd. **2** von *Materials Science and Technology*, Kap. 6, S. 280, Academic press New York: 1975.

- [30] N. Gjostein, *Surface Self-Diffusion*. In: *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, S. 99. American Society for Metals: 1963.
- [31] W. Mullins, *Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity*. *Journal of Applied Physics*, **30**(1), 77: 1959.
- [32] H. Göbel und P. v. Blanckenhagen, *Temperature dependence of interlayer spacings and mean vibrational amplitudes at the Al (110) surface*. *Phys. Rev. B*, **47**, 2378: 1993.
- [33] H. Zimmermann, M. Nold, U. Romahn, H. Göbel, P. v. Blanckenhagen und W. Schommers, *Steps, point defects and thermal expansion at the Au (110) surface*. *Surf. Sci.*, **287/288**, 876: 1993.
- [34] U. Romahn, H. Zimmermann, N. Nold, A. Hoss, H. Göbel, P. von Blanckenhagen und W. Schommers, *Roughening Phenomena at the Au(110) Surface*. *Surf. Sci.*, **251/252**, 656: 1991.
- [35] P. von Blanckenhagen, *Phase transitions at Al and Au surfaces: Deconstruction, Roughening and Premelting*. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98** (3), 312: 1994.
- [36] K.-H. Zum Gahr, *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Adenauer Allee 21, 6370 Oberursel: 1986.
- [37] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*. Tribology Series, Elsevier: 1987.
- [38] J. Whitten und R. Gomer, *Surface diffusion measurements by digitized autocorrelation of field emission current fluctuations*. *Review of Scientific Instrumentation*, **65** (12), 3707: 1994.
- [39] G. Ehrlich, *Direct observations of the surface diffusion of atoms and clusters*. *Surf. Sci.*, **246**, 1: 1990.
- [40] E. Müller und T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy Principles and Applications (1969)*. American Elsevier Publishing Company, Inc: 1969.
- [41] E. W. Müller, *Das Feldionenmikroskop*. *Zeitschrift für Physik*, **131**, 136: 1951.
- [42] U. Breuer und H. Bonzel, *Morphology of periodic profiles on Au single crystals and the anisotropy of the surface free energy of Au*. *Surf. Sci.*, **273**, 219: 1992.
- [43] U. Breuer, *Temperaturabhängige Eigenschaften von Festkörperoberflächen: Oberflächenstruktur und Anisotropie der Oberflächenenergie*. Doktorarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik: Jül-2480 1991.
- [44] E. Preuss, N. Freyer und H. Bonzel, *Surface Self-Diffusion on Pt (110): Directional Dependence and Influence of Surface-Energy Anisotropy*. *Applied Physics A*, **A 41**, 137: 1986.

- [45] H. Bonzel, N. Freyer und E. Preuss, *Evidence for a Relationship between the Anisotropy of Surface Energy and Surface Reconstruction: Comparison of Pt(110) and Cu(110)*. *Phys. Rev. Lett.*, **57**(8), 1024: 1986.
- [46] H. Bonzel und E. Latta, *Surface self diffusion on Ni(110): Temperature dependence and directional anisotropy*. *Surf. Sci.*, **76**, 275: 1978.
- [47] P. Shewmon, *Diffusion in solids*. Material Science and Engineering, McGraw-Hill Book Company, Inc.: 1963.
- [48] V. T. Binh, Red., *Surface Mobilities on Solid Materials*. NATO Advanced Science Institutes Series, Plenum Press New York and London: 1983.
- [49] M. Tolan, *Röntgenstreuung an strukturierten Oberflächen – Experiment & Theorie*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: 1993.
- [50] P. van der Slui, J. Binsma und T. van Dongen, *High resolution x-ray diffraction of periodic surface gratings*. *Applied Physics Letter*, **62** (24), 3186: 1993.
- [51] M. Keefe, C. Umbach und J. Blackely, *Surface self-diffusion on Si from the evolution of periodic atomic step arrays*. *J. Phys. Chem. Solids*, **55** (10), 965: 1994.
- [52] J. Frenken, R. Hamers und J. Demuth, *Thermal roughening studied by scanning tunneling microscopy*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (1), 293: 1990.
- [53] M. Watanabe, K. Tanaka und A. Sakai, *High-temperature scanning tunneling microscope*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (1), 327: 1990.
- [54] S. Kitamura und T. Sato, *Observation of surface reconstruction on silicon above 800°C using STM*. *Nature*, **351**, 215: 16 may 1991.
- [55] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki und T. Fukuda, *Real-time observation of the Si(111): (7x7)-(1x1) phase transition by scanning tunneling microscopy*. *Ultramicroscopy*, **42-44**, 851: 1992.
- [56] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons: 1970.
- [57] C. Hamann und M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Akademie Verlag GmbH, Berlin: 1991.
- [58] N. Ashcroft und N. Mermin, *Solid state Physics*. Saunders College, Philadelphia: 1976.
- [59] P. Hansma und J. Tersoff, *Scanning tunneling microscopy*. *Journal of Applied Physics*, **61** (2), 1: 1987.
- [60] D. A. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*. VCH Publishers, Inc, New York: 1993.
- [61] B. Kling, *Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von Tunnelspitzen*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe: Februar 1995.

- [62] J. Halbritter, *On Tunneling through inhomogeneous potential barriers showing resonances exemplified for Nb₂O₅ barriers*. *Surf. Sci.*, **1159**, 509: 1985.
- [63] G. Repphun und J. Halbritter, *Tunnel channels, distance- and Voltage spectroscopy and imaging mechanisms in STM: W-Tips*. *Phys. Rev. B*, **to be published** (00), 00: 1995.
- [64] R. Berthe und J. Halbritter, *Coulomb barriers and adsorbate effects in scanning tunneling microscopy*. *Phys. Rev. B*, **43**(9), 6880: 1991.
- [65] *NanoScopeIII, Instruction Manual, Multimode Scanning Probe Microscope, Manual Version 1.3, Multimode SPM Manual*. Digital Instruments, Co. Santa Barbara: 1993.
- [66] *Instruction Manual Model 301 Nanoscope STM*. Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie Minnesota 55344: 1992.
- [67] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, Red., *Scanning Tunneling Microscopy I*, Bd. **20** von *Springer Series in Surface Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York: 1992.
- [68] R. Colton, S. Baker, J. Driscoll, M. Youngquist, J. Baldeschwieler und W. Kaiser, *Imaging graphite in air by scanning tunneling microscopy: Role of the tip*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A6**(2), 349: 1988.
- [69] T. Tiedje, J. Varon, H. Deckman und J. Stokes, *Tip contamination effects in ambient pressure scanning tunneling microscopy imaging of graphite*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 6** (2), 372: 1988.
- [70] H.-W. Fink, *Mono-atomic tips for scanning tunneling microscopy*. *IBM J. Res. Develop.*, **30**(5), 460: 1986.
- [71] D. Biegelsen, F. Ponce und J. Tramontana, *Ion milled tips for scanning tunneling microscopy*. *Applied Physics Letters*, **50** (11), 696: 1987.
- [72] D. Biegelsen, F. Ponce und J. Tramontana, *Simple ion milling preparation of < 111 > tungsten tips*. *Applied Physics Letters*, **54**(13), 1223: 1989.
- [73] H. Wengelnik und H. Neddermeyer, *Oxygen-induced sharpening process of W(111) tips for scanning tunneling microscope use*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A8**(1), 438: 1990.
- [74] R. Nicolaides, Y. Liang, W. Packard, Z.-W. Fu, H. Blackstead, K. Chin, J. Dow, J. Furdyna, W. Hu, R. Jaklevic, W. Kaiser, A. Pelton, M. Zeller und J. Bellina, *Scanning tunneling microscope tip structures*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **6**,2, 445: 1988.
- [75] R. Fainchtein und P. Zarriello, *A computer-controlled technique for electrochemical STM tip fabrication*. *Ultramicroscopy*, **42-44**, 1533: 1992.
- [76] L. Hockett und E. Creager, *A convenient method for removing surface oxides from tungsten STM tips*. *Rev. Sci. Instrum.*, **64** (1), 263: 1993.

- [77] J. Ibe, P. J. Bey, S. Brandow, R. Brizzolara, N. Burnham, D. DiLella, K. Lee, C. Marrian und R. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (4), 3570: 1990.
- [78] H. Göbel, B. Kling, P. Schloßmacher und P. von Blanckenhagen, *Herstellung und Charakterisierung von Tunnelspitzen*. In: *Verhandl. DPG (VI) 29, O 22.48*. Deutsche Physikalische Gesellschaft E. V.: 1994.
- [79] J. Pelz und R. Koch, *Tip-related artifacts in scanning tunneling potentiometry. Phys. Rev. B*, **41** (2), 1212: 1990.
- [80] U. Geyer, *Rastertunnelmikroskopie an $YBa_2Cu_3O_7$ -Schichten: Interpretation der Bilder und der spektroskopischen Ergebnisse*. Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen: 1992.
- [81] J. Vetrone und Y.-W. Chung, *Changes in tip structure measured during STM lithography. Applied Surface Science*, **78**, 331: 1994.
- [82] F. Atamny und A. Baiker, *Direct imaging of the tip shape by AFM. Surf. Sci. Letters*, **323**, L314: 1995.
- [83] G. Binnig, C. Quate und C. Gerber, *Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930: 1986.
- [84] D. Sarid und V. Elings, *Review of scanning force microscopy. Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 9** (2), 431: 1991.
- [85] R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, Red., *Scanning Tunneling Microscopy II*, Bd. **28** von *Springer Series in Surface Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York: 1992.
- [86] U. Landman und W. Luedke, *Nanomechanics and dynamics of tip-substrate interactions. Journal of Vacuum Science and Technology*, **B9** (2), 414: 1991.
- [87] T. Thundat, R. Warmack, G. Chen und D. Allison, *Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers. Applied Physics Letters*, **64** (21), 2894: 1994.
- [88] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscope. Surf. Sci. Letters*, **290**, L688: 1993.
- [89] J. Giessibl, *Atomic resolution of the Silicon (111)-(7 × 7) surface by Atomic Force Microscopy. Science*, **267**, 68: 1995.
- [90] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti und C. Chen, *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite. Phys. Rev. B*, **31** (4), 2602: 1985.
- [91] J. Schneir, R. Sonnenfeld, P. Hansma und J. Tersoff, *Tunneling microscopy study of the graphite surface in air and water. Phys. Rev. B*, **34** (8), 4979: 1986.

- [92] J. Tersoff, *Anomalous corrugation in Scanning Tunneling Microscopy: imaging of individual states*. *Phys. Rev. Lett.*, **57**(4), 440: 1986.
- [93] J. Tersoff und N. Lang, *Tip-dependent corrugation of Graphite in Scanning Tunneling Microscopy*. *Phys. Rev. Lett.*, **65**(9), 1132: 1990.
- [94] C. Quate, *The AFM as a tool for surface imaging*. *Surf. Sci.*, **299/300**, 980: 1994.
- [95] M. Seah, *Quantification of AES and XPS*. In: *Partical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Red. D. Briggs, Kap. 5, S. 181, John Wiley & Sons: 1983.
- [96] D. Briggs und J. Rivière, *Spectral Interpretation*. In: *Partical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Red. D. Briggs, Kap. 3, S. 87, John Wiley & Sons: 1983.
- [97] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach und R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*. Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie Minnesota 55343: 1976.
- [98] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B.G. Teubner Stuttgart: 1991.
- [99] J. Rivière, *Instrumentation*. In: *Partical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Red. D. Briggs, Kap. 2, S. 17, John Wiley & Sons: 1983.
- [100] G. Neumann und G. Neumann, *Surface Self-Diffusion of Metals*, Bd. 1 von *Diffusion Monograph Series*. Diffusion Information Center Solothurn, Switzerland: 1972.
- [101] W. Mullins, *Solid Surface Morphologies Governed by Capillarity*. In: *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, S. 17. American Society for Metals: 1963.
- [102] W. Gust und I. Kaur, *Handbook of grain and interphase boundary diffusion data*, Bd. 1,2 . Ziegler Press, Stuttgart (1989): 1989.
- [103] W. Mullins, *Theory of Thermal Grooving*. *Journal of Applied Physics*, **28**(3), 333: 1957.
- [104] E. Hering, *Physik für Ingenieure*. VDI-Verlag GmbH, vierte Aufl.: 1992.
- [105] D. Wolf, *Correlation between energy, surface tension and structure of free surfaces in fcc metals*. *Surf. Sci.*, **226**, 389: 1990.
- [106] W. Schommers und P. von Blanckenhagen, Red., *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Bd. 43 von *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York: 1987.
- [107] A. Brailsford und N. Gjostein, *Influence of surface energy anisotropy on morphological changes occuring by surface diffusion*. *Journal of Applied Physics*, **46** (6), 2390: 1975.

- [108] W. Selke und J. Oitmaa, *The Roughening Transition and the Flattening of Periodic Steps. Surf. Sci.*, **198**, L346: 1988.
- [109] W. Selke und T. Bieker, *Morphological changes of periodic surface profiles. Surf. Sci.*, **281**, 163: 1993.
- [110] W. Selke und P. Duxbury, *Surface profile evolution above roughening. Zeitschrift für Physik B*, **94**, 311: 1994.
- [111] M. Dubson und G. Jeffers, *Profile decay by surface diffusion at low temperature. Phys. Rev. B*, **49** (12), 8347: 1994.
- [112] J. Cahn und J. Taylor, *Surface Motion by surface diffusion. Acta Metallurgica et Materialia*, **42** (4), 1045: 1994.
- [113] R. King und W. Mullins, *Theory of the decay of a surface scratch to flatness. Acta Metallurgica et Materialia*, **10**, 601: 1962.
- [114] P. Stoltze, *Simulations of surface defects. J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 9495: 1994.
- [115] C.-L. Liu und J. Adams, *Diffusion mechanisms on Ni surfaces. Surf. Sci.*, **265**, 262: 1992.
- [116] C. Liu, J. Cohen, J. Adams und A. Voter, *EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt. Surf. Sci.*, **253**, 334: 1991.
- [117] P. Blandine und P. Ballone, *Diffusion of metal adatom on compact metal surfaces in the presence of defects and impurities. In: 14th European Conference on Surface Science, TuE-P081: 19th–23rd September, 1994.*
- [118] F. Delamare und G. Rhead, *Increase in the surface self-diffusion of Copper due to the chemisorption of Halogens. Surf. Sci.*, **28**, 267: 1971.
- [119] H. Mamin, P. Guenther und D. Rugar, *Atomic emission from a Gold Scanning Tunneling Microscope tip. Phys. Rev. Lett.*, **65** (19), 2418: 1990.
- [120] H. Hagan, P. Campbell, K. Smith, R. Turner und D. Walmsley, *Temporal behaviour of nanofeatures on Au. Ultramicroscopy*, **42–44**, 587: 1992.
- [121] T.-S. Lin und Y.-W. Chung, *Measurement of the activation energy for surface diffusion in gold by scanning tunneling microscopy. Surf. Sci.*, **207**, 539: 1989.
- [122] B. Pluis, D. Frenkel und J. van der Veen, *Surface induced melting and freezing. II. A semi-empirical Landau-type model. Surf. Sci.*, **239**, 282: 1990.
- [123] L. Roelofs, J. Martin und R. Sheth, *Competition between direct and concerted movements in surface diffusion with application to the Au(110) surface. Surf. Sci.*, **250**, 17: 1991.
- [124] L. Roelofs, S. Foiles, M. Daw und M. Baskes, *The (1x2) missing-row phase of Au(110): Energetics determined from a extended embedded atom method. Surf. Sci.*, **234**, 63: 1990.

- [125] G. Ehrlich, *Adsorption and Surface Structure*. In: *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, S. 221. American Society for Metals: 1963.
- [126] K.-M. Ho und K. Bohnen, *Determination of the geometry of the reconstructed Au(110) surface with first principles total-energy calculations*. *Europhysics Letter*, **4**(3), 345: 1987.
- [127] I. Bronstein und K. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*. BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 24. Aufl.: 1989.
- [128] S. Wolfram, *Mathematica*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., zweite Aufl.: 1991.
- [129] M. Wutz, H. Adam und W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig Wiesbaden: 1986.
- [130] O. Züger und U. Dürig, *STM investigation of gallium single-crystal surfaces close to bulk melting*. *Ultramicroscopy*, **42-44**, 520: 1992.
- [131] R. Feenstra, A. Slavin, G. Held und M. Lutz, *Surface Diffusion and phase transition on the Ge(111) surface studied by scanning tunneling microscopy*. *Phys. Rev. Lett.*, **66** (25), 3257: 1991.
- [132] Goodfellow, *Katalog der Firma Goodfellow, Metalle, Legierungen, Verbindungen, Keramiken, Polymere....* Postfach 1343, D-61213 Bad Nauheim, Tel.06032/4034: 1994.
- [133] K. Lee, D. Abraham, F. Secord und L. Landstein, *Submicron Si trench profiling with an electron-beam fabricated atomic force microscope tip*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 9** (6), 3562: 1991.
- [134] E. Givargizov, A. Kiselev, L. Obolenskaya und A. Stepanova, *Nanometric tips for scanning probe devices*. *Applied Surf. Sci.*, **67**, 73: 1993.
- [135] B. Bhushan und V. Koinkar, *Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy*. *Applied Physics Letters*, **64** (13), 1653: 1994.
- [136] Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung E.V., *RM in Mikro- und Nanotechnologie*, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin: 13.-15. April 1994.
- [137] P. Schloßmacher, H. Göbel, E. Materna-Morris, P. Graf, H. Zimmermann, W. Schneider und K. Ehrlich, *Methoden in der Materialforschung für die Mikrosystemtechnik*. *SZQ Nachrichten, Fachzeitschrift für internationales Qualitätsmanagement*, **1**, 2: 1995.
- [138] U. Stauer, *Surface Modification with a Scanning Proximity Probe Microscopy*. In: *Scanning Tunneling Microscopy II*, Red. R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, Bd. **28** von *Springer Series in Surface Sciences*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York: 1992.
- [139] E. van Loenen, D. Dijkkamp, A. Hoeven, J. Lenssinck und J. Dieleman, *Nanometer scale structuring of silicon by direct indentation*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A8** (1), 574: 1990.

- [140] C. Quate, *Surface modification with the STM and the AFM*. In: *Scanning Tunneling Microscopy and related methods*, Red. R. Behm et. al, S. 281, Kluwer Academic Publishers: 1990.
- [141] J. Soler, A. Baro und N. Garcia, *Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface*. *Phys. Rev. Lett.*, **57**(4), 444: 1986.
- [142] M. McCord und R. Pease, *Scanning tunneling microscope as a micromechanical tool*. *Applied Physics Letter*, **50**(10), 569: 1987.
- [143] C. Quate, *Surface Modification with the SXM's*. In: *Low-Dimensional Electronic Systems New Concepts*, Red. G. Bauer, F. Kuchar und H. Heinrich, Springer Series in Solid-State Sciences 111, Springer Verlag, New York: 1992.
- [144] S. Parikh und J. Virtanen, *Motion of nano holes on the surface of gold at room temperature*. *Nanotechnology*, **4** ; 159: 1993.
- [145] Y. Li, L. Vazquez, R. Piner, R. Andres und R. Reifengerger, *Writing nanometer-scale symbols in gold using the scanning tunneling microscope*. *Applied Physics Letter*, **54** (15), 1424: 1989.
- [146] N. Yokoi, S. Ueda, S. Namba und M. Takai, *Change in Scanning Tunneling Microscope (STM) Tip Shape during Nanofabrication*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** , L129: 1993.
- [147] A. Kobayashi, F. Grey, R. Williams und M. Aono, *Formation of nanometer-scale grooves in silicon with a scanning tunneling microscope*. *Science*, **259** , 1724: 1993.
- [148] T. Albrecht, M. Dovek, M. Kirk, C. Lang, C. Quate und D. Smith, *Nanometer-scale hole formation on graphite using a Scanning Tunneling Microscope*. *Applied Physics Letter*, **55** (17), 1727: 1989.
- [149] C. Roberts, M. Davies, D. Jackson, S. Tendler und P. Williams, *Controlled nanometer-scale line and symbol formation on graphite in air using a scanning tunneling microscope*. *J. Phys.*, **3** , 7213: 1991.
- [150] R. Feenstra, *Scanning tunneling spectroscopy*. *Surf. Sci.*, **299/300** , 365: 1994.
- [151] K. Terashima, M. Kondoh und Y. T., *Fabrication of nucleation sites for nanometer size selective deposition by scanning tunneling microscope*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (1), 581: 1990.
- [152] H. Zhang, L. Hordon, S. Kuan, P. Maccagno und R. Pease, *Exposure of ultrathin polymer resists with the scanning tunneling microscope*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **B 7**(6), 1717: 1989.
- [153] E. Dobisz und C. Marrian, *Scanning tunneling microscope lithography: A solution to electron scattering*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **B9**(6), 3024: 1991.

- [154] M. Enachescu, E. Hartmann und F. Koch, *Writing electronic nanometer structures into porous Si films by scanning tunneling microscopy*. *Applied Physics Letter*, **64** (17), 2253: 1994.
- [155] E. Ehrichs und A. de Lozanne, *Etching of silicon (111) with the scanning tunneling microscope*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (1), 571: 1990.
- [156] D. Lide, Red., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton Ann Arbor Boston: 1991.
- [157] T. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermayer und S. Tosch, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy on 7×7 reconstructed Si(111) surfaces containing defects*. *Surf. Sci.*, **193**, 235: 1988.
- [158] R. Hamers, R. Tromp und J. Demuth, *Surface electronic structure of Si(111)- 7×7 resolved in real space*. *Phys. Rev. Lett.*, **56** (18), 1972: 1986.
- [159] G. Binnig, H. Rohrer, F. Salvan, C. Gerber und A. Baro, *Revisiting the 7×7 reconstruction of Si(111)*. *Surf. Sci.*, **157**, L373: 1985.
- [160] H. Göbel, C. Mayer, C. Setzer, B. Kling, P. von Blanckenhagen und W. Schommers, *A temperature dependent LEED study of the Si(111) surface*. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98** (3), 326: 1994.
- [161] P. Bryant, R. Miller, R. Deeken, R. Yang und Y. Zheng, *Scanning tunneling and atomic force microscopy performed with the same probe*. *Journal of Microscopy*, **152** (Pt 3), 871: 1988.
- [162] W. Schommers, C. Mayer, H. Göbel und P. von Blanckenhagen, *Disorder-Effects at the Al(110) surface*. In: *41st national Symposium*. American Vacuum Society: October 24-28 1994, SS-MoP24.
- [163] W. Schommers, C. Mayer, H. Göbel und P. von Blanckenhagen, *Disorder-Effects at the Al(110) surface*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **accepted for publication**, 000: 1995.
- [164] N. Lang, *Bias-induced transfer of an aluminum atom in the scanning tunneling microscope*. *Phys. Rev. B*, **49** (3), 2067: 1994.
- [165] R. Kaneko und E. Hamada, *Local modification of organic dye materials by dielectric breakdown*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (1), 577: 1990.
- [166] E. Hornbogen, L. Kahlen und H. Nöcker, *Eine mechanische Mikrosonde*. In: *Rastermikroskopie in der Materialprüfung*, S. 101, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin: 13.-15. April 1994, Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung E.V.
- [167] H. Göbel und P. von Blanckenhagen, *A study of surface diffusion with an AFM*. In: *14th European Conference on Surface Science*, TuE-P080: 19th-23rd September, 1994.
- [168] H. Göbel und P. von Blanckenhagen, *The AFM as a tool for metal surface modification*. In: *NANO 3: Third International Conference on Nanometer-Scale science and technology*, NS-WeP13: 24-28 October 1994.

- [169] J. Loubet, M. Belin, R. Durand und H. Pascal, *Triboscopic description of local wear phenomena under an AFM tip. Thin solid films*, **253**, 194: 1994.
- [170] M. Antonik und R. Lad, *Faceting, reconstruction, and defect microstructure at ceramic surfaces revealed by atomic force microscopy. Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 10** (4), 669: 1992.
- [171] E. Delawski und B. Parkinson, *Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the Atomic Force Microscope. J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1661: 1992.
- [172] T. Albrecht, S. Akamine, M. Zdeblick und C. Quate, *Microfabrication of integrated scanning tunneling microscope. Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 8** (1), 317: 1990.
- [173] D. Peale und B. Cooper, *Adsorbate-promoted mass flow on the gold(111) surface observed by scanning tunneling microscopy. Journal of Vacuum Science and Technology*, **A 10** (4), 2210: 1992.
- [174] U. Romahn, P. von Blanckenhagen, C. Kroll und W. Göpel, *Step-induced deconstruction and step-height evolution of the Au(110) surface. Phys. Rev. B*, **47** (19), 12840: 1993.
- [175] S. Speller, S. Molitor, Röthig, Bömermann und W. Heiland, *Surface mobility on the Au(110) surface observed with scanning tunneling microscopy. Surf. Sci.*, **312**, L748: 1994.
- [176] E. Vlieg, I. Robinson und K. Kern, *Relaxations in the missing-row structure of the (2x1) reconstructed surfaces of Au(110) and Pt(110). Surf. Sci.*, **233**, 248: 1990.
- [177] W. Moritz und D. Wolf, *Multilayer distortion in the reconstructed (110) surface of Au. Surf. Sci.*, **163**, L655: 1985.
- [178] M. V. Hove, W. Weinberg und C. Chan, Red., *Low-Energy-Electron-Diffraction*. Springer Verlag: 1986.
- [179] Y. Mo, *Scanning tunneling microscopy determination of surface diffusion by direct measurement of displacement distribution. Modern Physics Letters*, **8** (3), 137: 1994.
- [180] J. Frenken, L. Kuipers und M. Hoogeman, *Surface Diffusion: an STM View. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 307: 1994.
- [181] A. Tsoga und N. P., *Groove Angles and Surface Mass Transport in Polycrystalline Alumina. J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (4), 954: 1994.
- [182] D. Fuks, J. Pelleg, S. Dorfman und S. Rashkeev, *Temperature Dependence of Self-Diffusion Coefficients: Application to Cs. Solid State Communication*, **87** (5), 405: 1993.
- [183] H. Gleiter, *Diffusion in Nanostructured Metals. phys. stat. sol. (b)*, **172**, 41: 1992.