

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Engineering „B.Eng.“

**Entwicklung von Abläufen für die Qualitätsbewertung und den
Qualitätsvergleich von kommerziellen Strontiumtitanat
Substraten**
(Development of routines for the quality assessment and quality
comparison of commercial SrTiO₃ substrates)

vorgelegt von

Stephan Esser
Matrikelnummer: 841303

eingereicht am: 07. Februar. 2014
Prüfer 1: Prof. Dr. rer. nat. Arnold Förster / FH Aachen
Prüfer 2: Dr. rer. nat. Alexander Weber / Forschungszentrum Jülich
Themenstellendes Institut: Jülich Centre for Neutron Science JCNS,
JCNS-2, PGI-4 Streumethoden
Forschungszentrum Jülich GmbH

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die im Quellenverzeichnis angegebenen Quellen benutzt habe. Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder noch nicht veröffentlichten Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Jülich, den 07. Februar 2014

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Grundlagen der Kristallographie	8
2.1. Kristallographie	8
2.2. Strontiumtitanat	11
2.2.1. Perowskitstruktur	11
2.2.2. Kristallaufbau	11
3. Oberflächenphysik	13
3.1. Grenzflächenreaktionen der Oberfläche	13
3.1.1. Adsorption	13
3.1.2. Thermische Desorption	13
3.1.3. Diffusion	14
3.2. Oberflächenterminierung	15
3.2.1. Abtragen von Netzebenen	15
3.2.2. Terminierung durch Ätzen	16
3.2.3. Terminierung durch Heizen	17
3.3. Wechselwirkungen	18
4. Grundlagen der experimentellen Methoden	20
4.1. Rasterkraftmikroskop	20
4.1.1. Überblick	20
4.1.2. Aufbau	21
4.2. Vier-Kreisdiffraktometer	29
4.2.1. Überblick	29
4.2.2. Beugung von Wellen am Kristall	31
4.3. Beugung niederenergetischer Elektronen	33
4.3.1. Oberflächenrekonstruktion	35
4.3.2. Beugung von Elektronen	35
5. Auswertung der Ergebnisse	37
5.1. Terminierung	37
5.2. LEED	49
5.3. Röntgendiffraktometrie	50
6. Fazit und Ausblick	54
Abbildungsverzeichnis	ii
Literaturverzeichnis	iv
A. Anhang	A
A.1. Auswertung der LEED-Aufnahmen	A
A.2. Auswertung der Diffraktometrie	B
A.3. AFM Messungen	C

1. Einleitung

Im Laufe der Zeit hat die Forschung enorme Fortschritte in den Materialwissenschaften erzielt, dennoch wird unaufhaltsam nach neuen Materialien geforscht, die bessere physikalische Eigenschaften aufweisen und die momentane Technologie ersetzen können. Hier hat der Einsatz dünner Schichten ein neues Gebiet für die Forschung eröffnet, da sie ein physikalisches Verhalten zeigen, die der Festkörper im Volumenmaterial nicht aufweist. Unter dünnen Schichten werden feste Stoffe verstanden, deren Schichtdicke im Nanometerbereich liegen. Die Anwendungsgebiete sind vielfältig, so werden dünne Schichten z.B. in der Oberflächenveredelung sowie der Mikroelektronik eingesetzt. Das Herstellen dünner Schichten erfordert hohe Präzision, da Fehler beim Wachstum die physikalischen Eigenschaften beeinflussen. Zum Auftragen der dünnen Schichten werden geeignete Substrate als Trägermaterial benötigt, da die dünne Schicht alleine mechanisch nicht stabil ist und durch äußere Einflüsse schnell beschädigt würde. Die Methode des Auftragens dünner Schichten wird als Dünnschichttechnologie bezeichnet, wobei sich die Molekularstrahlepitaxie (MBE, Molecular Beam Epitaxy) bei der Herstellung kristalliner Schichten etabliert hat, da sie es ermöglicht einzelne Atomlagen kontrolliert aufzutragen. In vielen Anwendungen hat sich das Mineral Strontiumtitanat, aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und seiner Gitterstruktur, als Substrat sowie auch im Bereich der dünnen Schichten bewährt, weshalb es Gegenstand der momentanen Forschung ist. Die Automobilbranche besitzt ein hohes Interesse an diesem Werkstoff, da er durch geeignete Dotierung, die momentan eingesetzte Zirkoniumoxidmembrane im Sauerstoffsensoren ersetzen könnte. Der Vorteil liegt in der Temperaturbeständigkeit, da der Zirkoniumoxidsensoren nur bei Temperaturen unterhalb von 600°C einwandfrei funktioniert. Durch die Umweltpolitik und den Wettbewerb ist die Industrie dazu angehalten, stetige Verbesserungen im Verbrauch und der Abgaswerte zu erreichen. Dazu müsste sich der Sensor entweder im Brennraum oder aber an jedem Zylinderauslass befinden, um auf Änderungen der Gasatmosphäre schneller reagieren zu können. Die Temperaturen dort, liegen deutlich über 600°C. Das Strontiumtitanat besitzt einen hohen Schmelzpunkt. Hinzu kommt, dass es durch geeignete Dotierung ein Mischleiter wird, dessen elektronische Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffpartialdruck des Abgases korreliert. Durch den Aufbau eines Dünnschichtensystems werden Reaktionszeiten im Millisekunden Bereich erzielt. Diese Aspekte wurden durch erste Tests auch bestätigt, doch nach wenigen Monaten entwickelten sich blinde Flecken auf der Oberfläche. Aufnahmen mit einem Elektronenmikroskop ergaben, dass es sich um Strontiumoxid-Inseln handele, die die Empfindlichkeit des Sensors herabsetzen. Die Entstehung dieser Inseln gilt es zu analysieren und durch entsprechende Variationen in der Zusammensetzung, Kristallorientierung oder dem Einfluss der Sauerstoffumgebung zu überprüfen, um die Langzeithaltbarkeit des Sensors zu ermöglichen [Bor03].

Am Forschungszentrum Jülich wird an perowskitischen Manganaten seit den 90er Jahren geforscht, nachdem es Peter Grünberg 1987/88 gelang, den Riesenmagnetowiderstand (GMR-Effekt) an Eisen-Chrom-Eisen Schichtsysteme zu demonstrieren. Der Effekt beruht auf der magnetischen Ausrichtung zweier Ferromagneten, die durch ein extern angelegtes Magnetfeld gesteuert werden können. Der GMR-Effekt wurde damals erstmals in Festplatten zum Auslesen der beschriebenen Daten verwendet und veranlasste die Forschung dazu, nach neuen innovativen Speichersystemen zu suchen, die ebenfalls auf dem Effekt der quantenmechanischen Kopplung der Elektronen-Spins beruhen. Nach der Entdeckung des GMR Effektes wurde der magnetische Tunnelwiderstand (TMR-Effekt) nachgewiesen, der in der MRAM-Technologie (Magnetoresistive Random Access Memory) eingesetzt wird. In der Abb 1 ist der TMR-Effekt mit den zwei möglichen Zuständen der Magnetisierung veranschaulicht.

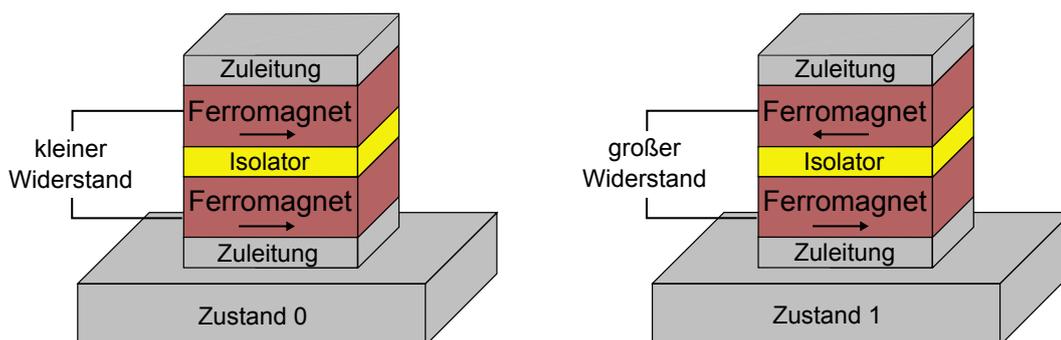


Abbildung 1.: Die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen durch die Isolatorschicht tunneln, ist abhängig von der Ausrichtung der Ferromagneten, die durch die Dicke der Schicht entweder parallel oder antiparallel gekoppelt sind. Bei antiparalleler Magnetisierung wird die Bewegung der Elektronen vermehrt durch Streuprozesse gestört, was sich als Widerstandserhöhung bemerkbar macht. Mithilfe eines externen Magnetfeldes kann zwischen beiden Magnetisierungen geschaltet werden, was die Speicherung von Datenbits ermöglicht.

Die Entwicklung der Speichertechnik begann bereits vor einigen Jahren, doch die Produktion solcher Speicher erfordert die kontrollierte Herstellung dünner Schichtsysteme mit definierter Struktur, die eine Massenproduktion zu erschwinglichen Preisen noch nicht zulässt, weshalb sie nur in der Industrie und dem Militär Verwendung findet. Im Institut Jülich Centre for Neutron Science (JCNS-2) werden die Grenzflächeneffekte an oxidischen Dünnschichtsystemen erforscht, die ebenfalls den Zustand zweier Schichten durch eine angelegte Spannung steuern möchten. Hier hat sich der Einsatz von oberflächenbehandelten Strontiumtitanat bewährt, da die Gitterkonstante zum aufzutragenden Material (z.B. LMO/SMO, BTO/LSMO) nahezu gleich ist, was die Verzerrungen an der Grenzfläche minimiert. Aus diesem Grund befasst sich die Bachelorarbeit mit dem Thema der Oberflächenbehandlung und der Charakterisierung vom Strontiumtitanat, um ein exakt charakterisiertes Substrat zu erhalten.

Motivation

Bei der Herstellung dünner Schichten ist es wichtig die Reinheit, Homogenität und Struktur der Substrate zu kennen, um homogene, fehlerfreie und reproduzierbare Schichten zu erhalten [Gö94]. Hier spielt die Beschaffenheit der Oberfläche eine wichtige Rolle, da sie den Untergrund für das Wachstum neuer Schichten bildet. Die Voraussetzung für ein ideales Wachstum, liegt in der geeigneten Wahl der aufzudampfenden Kristalle. Diese müssen eine ähnliche Gitterkonstante zum Strontiumtitanat aufweisen, da eine zu große Abweichung zu Verzerrungen und Spannungen an der Grenzfläche führt. Im Auslieferungszustand weisen die polierten Strontiumtitanat Substrate willkürliche Unebenheiten auf, woran sich die Keime der Schichtatome in beliebiger Richtung ausbilden. Dies führt zu einem uneinheitlichen Wachstum neuer aufgedampfter Atomlagen, die für die Erforschung der Grenzflächeneffekte keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung entwickelt, welches in einem Ätzprozess mit Flusssäure die Netzebenen der Oberfläche abträgt. Da die Substrate als Einkristall gezüchtet werden, müssen sie durch ein Trennverfahren separiert werden. Bedingt durch Toleranzen entsteht ein Fehlschnitt, der dazu führt, dass die Orientierung des Kristalls einen Winkel zur Oberflächennormalen aufweist. Die Abtragung der ersten Netzebenen führt zu einer periodisch gestuften Oberflächenstruktur, deren Stufenhöhe in der Größenordnung der Gitterkonstante des Substrates liegt. Der Einsatz der Flusssäure birgt viele Gefahren und muss unter Einhaltung hoher Sicherheitsvorkehrungen im Reinraum durchgeführt werden. In einem veröffentlichten Artikel wurde ein Verfahren beschrieben, bei dem die Behandlung der Oberfläche ohne der Säure erfolgt [Seo12]. Die präsentierten Ergebnisse zeigten, dass sich durch mehrmalige thermische Anregung unter der Luftatmosphäre mit anschließendem Spülvorgang in destilliertem Wasser Oberflächenterminierungen einstellen, die zudem Langzeitstabil sind. Die Hauptaufgabe dieser Bachelorarbeit besteht darin, die Ergebnisse des Artikels zu überprüfen. Sollte sich das Ergebnis bestätigen, so wird versucht der Einfluss der einzelnen Vorgänge messtechnisch zu erfassen, um dann durch Variieren der Parameter, eine mögliche Verbesserung der Oberflächenterminierung zu erzielen. In der Abb. 2 ist das Aufschichten von Fremdatomen, an der terminierten Oberfläche schematisch angedeutet.

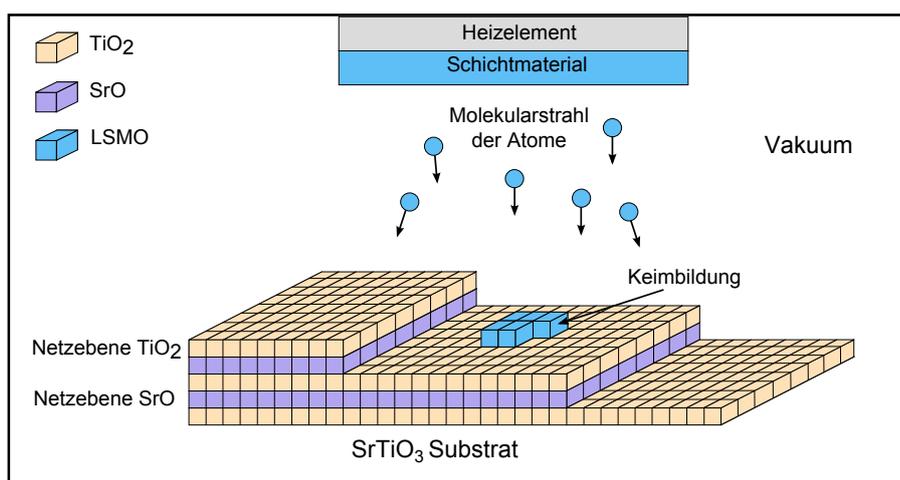


Abbildung 2.: Die Grafik zeigt ein terminiertes Substrat, in der die willkürliche Unebenheit der Oberfläche, durch einen gezieltes Abtragen der Netzebenen begradigt wurde. Zum Auftragen der Schichten befindet sich das Substrat im Innern einer Ultrahochvakuum-Kammer, in der ein Molekularstrahl aus Atomen zur Substratoberfläche gerichtet ist. Durch Wechselwirkungen adsorbieren die Atome an die Oberfläche und bilden einen Keim, der bei gleicher Gitterkonstante den Aufbau des Substratkristalls fortsetzt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Kristallqualität dreier Hersteller (Crystec, Mateck und SurfaceNet) durch Röntgendiffraktometrie überprüft. Bei den bisherigen Bedampfungsprozessen wurde die Crystec- den Mateck Substraten vorgezogen, da sie bessere Ergebnisse bei den Grenzflächenmessungen lieferte, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Mateck Substrate einen ungleichmäßigeren Kristallaufbau besitzen. Deshalb wurde ein dritter Hersteller SurfaceNet mit einbezogen, der einerseits eine bessere Interpretation der Ergebnisse ermöglicht und andererseits eine Alternative darstellen könnte.

2. Grundlagen der Kristallographie

Die Theorie beginnt mit den Grundlagen des Kristallaufbaus, da das vorliegende Substrat eine kubische Struktur besitzt und grundlegende Begriffe notwendig sind, um die Terminierung der Oberfläche und die Beugung von Wellen an einem Festkörper zu verstehen.

2.1. Kristallographie

Die Kristallographie befasst sich mit den Gesetzmäßigkeiten der festen Materie und betrachtet dabei hauptsächlich die Anordnung der Atome. Denn diese hat einen großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften [Kit06].

Kristall

Ein Kristall, zeichnet sich durch eine gleichmäßige Anordnung von Bausteinen aus, die in allen drei Raumrichtungen aneinander gereiht werden können und immer dasselbe Muster ergeben. Die Bausteine werden in der Kristallographie als Elementarzellen bezeichnet und bilden die kleinste Einheit, die den Kristall vollständig beschreibt. Sie wird durch die primitiven Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} beschrieben und mit den zugehörigen Winkeln α , β , γ aufgespannt.

Netzebene

Die Basis eines jeden Kristalls besteht aus den einzelnen Netzebenen, die später mit Atomen oder Ionen besetzt werden. Dies veranschaulicht die Abb. 3 durch die Darstellung einer Netzebene [BO08]. Eine wichtige Funktion für die Bewegung in einem Kristall beinhaltet die Gittertranslation, die zur Gruppe der Deckoperationen angehört. Nach der Festlegung des Nullpunktes eines beliebigen Gitterpunktes, lässt sich jeder andere Gitterpunkt durch eine Verschiebung eines ganzzahligen Vielfachen des Vektors \vec{a} oder \vec{b} erreichen. Diese Punkte werden als identisch oder translatorisch gleichwertig bezeichnet. Aus den Beträgen der jeweiligen Vektoren ergeben sich die planaren Gitterkonstanten a_0 und b_0 .

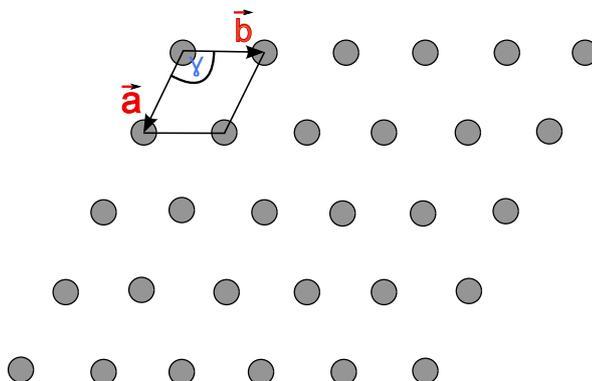


Abbildung 3.: Die Grafik zeigt ein ebenes Gitter mit der zugehörigen Elementarzelle in 2D.

Der folgende Abschnitt behandelt die drei elementaren Begriffe, die zur Bewegung, Orientierung und Indizierung von Netzebenen innerhalb des Kristalls benötigt werden.

Gitterpunkt

Im vorherigen Abschnitt wurde der Aufbau der Netzebene eingeführt. Für die vollständige Beschreibung einer Kristallstruktur, wird ein weiterer Vektor \vec{c} benötigt, der zu den Vektoren \vec{a} und \vec{b} nicht komplanar ausgerichtet sein darf. In der Kristallographie wird formal ein rechtshändiges Koordinatensystem verwendet. Der Daumen wird als der Vektor \vec{a} definiert, der Zeigefinger als Vektor \vec{b} und der Mittelfinger stellt den Vektor \vec{c} dar. Die Einhaltung der Konvention, führt zu der Festlegung des Nullpunktes am grün gekennzeichneten Gitterpunkt in der Abb.4. Die Translation innerhalb des Kristalls lässt sich wie folgt beschreiben,

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}. \quad (1)$$

Die Durchführung lässt sich anhand eines Beispiels in Abb. 4 veranschaulichen. Die Translation vom Nullpunkt zum rot markierten Gitterpunkt benötigt eine Verschiebung von drei Schritte in die \vec{a} -Richtung, zwei in \vec{b} -Richtung und zwei in \vec{c} -Richtung. Die Translation lautet: $\vec{T} = 3\vec{a} + 2\vec{b} + 2\vec{c}$.

Gittergerade [uvw]

Die Gittergerade beschreibt die Richtung des Kristalls und wird durch zwei Gitterpunkte gebildet. Startet die Gerade vom Nullpunkt und führt in Richtung des roten Gitterpunktes 322 so lautet die Gittergerade [322]. Um Vertauschungen mit Gitterpunkten oder Ebenen zu vermeiden, werden Richtungsangaben immer in eine eckige Klammer gesetzt.

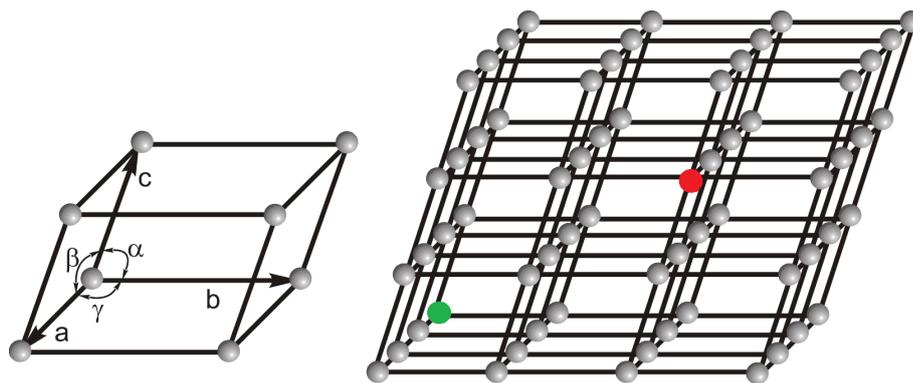


Abbildung 4.: An dem dargestellten monoklinen Kristall werden die Begriffe Gittergerade und Gitterpunkt erklärt [Int].

Netzebene (hkl)

Zur eindeutigen Bezeichnung von Ebenen im Kristall führte William Hallows Miller eine Methode zur Indizierung ein, die sogenannten (hkl)-Ebenen. Diese Ebenen wurden, ihm zu Ehren, als die Millerschen Indizes bezeichnet. Die Konstruktion dieser Indizes vollzieht sich in drei Schritten. Zu Beginn werden die Schnittpunkte der gesuchten Ebene am Koordinatensystem abgelesen. Die Netzebene II in der Abb. 5 schneidet die \vec{a} -Achse bei eins, die \vec{b} -Achse bei zwei und die \vec{c} -Achse wird ebenfalls bei zwei geschnitten. Die erfassten Punkte werden den Variablen m, n, p zugewiesen. Im zweiten Schritt werden die Schnittpunkte in reziproke Werte umgewandelt. Anschließend werden die Werte erweitert, sodass sie das kleinste ganzzahlige Vielfache bilden. Zum Abschluss werden die ganzzahligen Werte zu einem Tripel (hkl) zusammen gefasst. Die einzelnen Schritte zur Indizierung der Netzebenen I und II sind ebenfalls in Tabelle 1 dokumentiert.

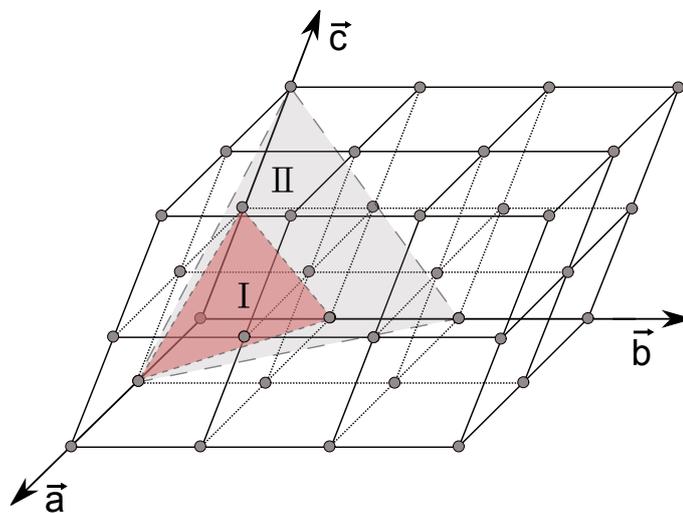


Abbildung 5.: In dem dargestellten Kristall sind zwei mögliche Netzebenen abgebildet [BO08].

Ebene	m	n	p	$\frac{1}{m}$	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{p}$	hkl
I	1	1	1	1	1	1	(111)
II	1	2	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	(211)

Tabelle 1.: Netzebene I, II

2.2. Strontiumtitanat

Die verfügbaren Strontiumtitanat Substrate stammen von den Herstellern Crystec, Mateck, Surfacenet. Sie sind einseitig poliert und besitzen eine Größe von 5 x 5 x 0,5 mm³ bzw. 10 x 10 x 0,5 mm³. Nach dem Polierverfahren sind die Oberflächen im sichtbaren Wellenlängenbereich optisch fehlerfrei, doch im atomaren Bereich verbleiben chemische Verunreinigungen an der Oberfläche. Deshalb ist es wichtig, die unbehandelten Substrate mit Aceton und Ethanol zu reinigen, bevor die Messungen der Oberfläche beginnen.

2.2.1. Perowskitstruktur

Das Strontiumtitanat gehört der Gruppe der Perowskite an. Als Perowskite werden alle Kristalle bezeichnet, die der Struktur des Calciumtitanats ähneln. Der charakteristische Aufbau der Perowskite lässt sich allgemein mit der chemischen Formel ABO₃ beschreiben. Dabei gilt allgemein, dass die ideale Struktur eigentlich in kubischer Form vorliegen sollte, wobei dies selbst beim Calciumtitanat nicht der Fall ist. Es treten bei den meisten Perowskiten geringe Verzerrungen im Gitter auf, die aufgrund der unterschiedlich großen Ionenradien entstehen. Diese Verzerrungen lassen den Kristall in orthorhombischen oder hexagonalen Strukturen kristallisieren, die auch als pseudokubische Systeme bezeichnet werden. Der Grad der Verzerrung lässt sich anhand des Goldschmidtschen Toleranzfaktors grob abschätzen,

$$T_G = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2} \cdot (r_b + r_o)}. \quad (2)$$

Die Indizes r_a, r_b, r_o deklarieren dabei die unterschiedlichen Ionenradien des Perowskites. In idealer kubischer Struktur, wie dem Strontiumtitanat, beträgt der Toleranzfaktor $T \approx 1$. Stärkere Verzerrungen erniedrigen den Faktor [Gol27].

2.2.2. Kristallaufbau

Das Strontiumtitanat ist eines der wenigen Perowskite, das bei Raumtemperatur nicht verzerrt. Es findet bis zum Schmelzpunkt nur ein Phasenübergang zweiter Ordnung statt. Dieser tritt bei einer Temperatur von 105 K auf [Sau10]. Unterhalb dieser Temperatur kommt es durch leichte Verkippungen der Sauerstoffatome zu Verzerrungen des Gitters. Der Winkel der Verkippung beträgt 1,12°. Diese Verzerrungen führen zu einer tetragonalen Kristallstruktur mit der Raumgruppe I4/mcm. Die drei Gitterkonstanten betragen in diesem System $a_0 = b_0 = 5,511 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,796 \text{ \AA}$ [Sau10]. Oberhalb des Phasenübergangs kristallisiert es in ein unverzerrtes kubisches System mit der Raumgruppe Pm $\bar{3}$ m. Die drei Gitterkonstanten betragen $a_0 = b_0 = c_0 = 3,905 \text{ \AA}$ [Sau10]. Der Aufbau des Kristalls bei Raumtemperatur lässt sich der Abb.6 entnehmen. Im Zentrum der kubischen Elementarzelle ist das Sr²⁺ Kation positioniert. Dabei sind die sechs O²⁻ Anionen um das Ti angeordnet und bilden ein dreidimensionales Netzwerk in Form eines TiO₆-Oktaeder.

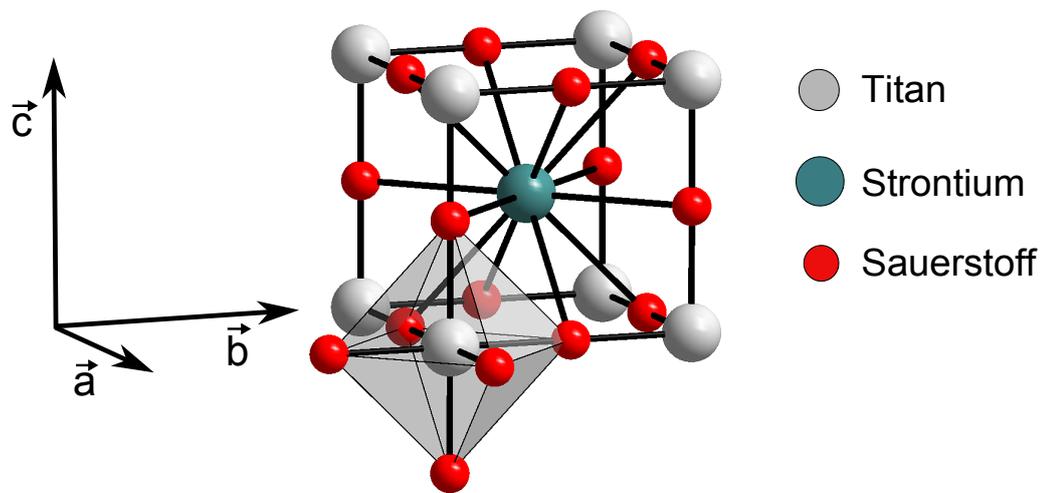


Abbildung 6.: Der Kristallaufbau des Strontiumtitanats in der kubischen Phase oberhalb von 105K [Sr].

3. Oberflächenphysik

Dieses Kapitel beginnt mit den Oberflächeneffekten des Festkörpers und behandelt anschließend die Prozesse der Adsorption, Desorption und Diffusion, die für das spätere Verständnis im Abschnitt 3.2, der Oberflächenterminierung, notwendig sind.

3.1. Grenzflächenreaktionen der Oberfläche

Soll ein Kristall vollständig charakterisiert werden, so genügt es nicht den Kristall auf das gesamte Volumen zu analysieren. Die Oberfläche muss unabhängig betrachtet werden, da sie die Grenzfläche zwischen dem Volumenmaterial und der äußeren Gasatmosphäre bildet. Zusätzlich fehlen den Oberflächenatomen ein Teil ihrer Bindungspartner, was die Ordnung der Oberfläche zum Volumenmaterial abweichen lässt. Wird die Ordnung der Oberfläche erst mal außen vorgelassen, so ist der Netzebenenabstand senkrecht zur Oberfläche geringer, als im restlichen Volumen, weshalb die Periodizität senkrecht zur Oberfläche nicht gegeben ist [Kit06]. Diese Grenzflächeneffekte können die physikalischen Eigenschaften des Kristalls beeinflussen [Gö94]. Hinzu kommt, dass die in der Gasatmosphäre befindlichen Atome, bei ausreichender Nähe, mit den Oberflächenatomen wechselwirken. Die möglichen Prozesse werden in der Abb. 7a dargestellt und lassen sich in die Begriffe Adsorption und Desorption einteilen. Die Oberfläche des Festkörpers wird formal als Adsorbens und die des Gases oder der Flüssigkeit als Adsorbat bezeichnet. Nähern sich die Adsorbate dem Adsorbens an, so treten anziehende Kräfte auf, die dafür sorgen, dass sich die Teilchen an der Oberfläche des Festkörpers festsetzen.

3.1.1. Adsorption

Die Adsorption lässt sich in zwei Gruppen unterteilen [Gö94]:

-Physikalische Adsorption (Physisorption) Die Physisorption wird durch die anziehenden van-der-Waals Wechselwirkungen hervorgerufen und tritt unabhängig vom Wechselwirkungspartner bei jeder Festkörper-Gas Grenzfläche auf. Diese Kräfte sind schwach und weisen Adsorptionenthalpien von maximal 40 kJ/mol auf, weshalb sich die Oberflächenordnung des Festkörpers kaum ändert. Die Adsorptionenthalpie ist ein Maß dafür, wie stark die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten und dem Adsorbens erfolgt.

-Chemische Adsorption (Chemisorption) Bei der chemischen Adsorption geht das Adsorbat eine chemische Bindung mit den Atomen des Adsorbens ein. Die Art und Stärke der Bindung hängt von den jeweiligen Wechselwirkungspartner ab. Ist die chemische Bindung erst einmal abgeschlossen, ist der Prozess oftmals irreversibel und führt zur Dissoziation der Moleküle an der Oberfläche [Gö94], was das Separieren der Adsorbate unmöglich macht. Ist das Bindungsgebilde reversibler Natur, so treten Adsorptionenthalpien von bis zu 600 kJ/mol auf, die überwunden werden müssen.

3.1.2. Thermische Desorption

Die Desorption beschreibt den Umkehrprozess der Adsorption. Im einfachsten Fall lässt sich der Prozess durch eine thermische Anregung des Festkörpers erreichen. Die zusätzlich zugeführte Wärmeenergie veranlasst die Atome dazu, stärker um ihren Gitterplatz zu schwingen. Ist die Amplitude der Oszillation groß genug, nimmt der Abstand zum Adsorbat zu und bricht die anziehende Bindung zum Adsorbens auf.

3.1.3. Diffusion

Die Diffusion beschreibt in der Festkörperphysik den Teilchenfluss von Atomen oder Ionen, die über die Gitterfehler der gestörten Kristallstruktur auftritt. In einem perfekten Kristall schwingen die Atome um ihre Gitterplätze, können ihren Platz aber nicht verlassen. In realen Festkörpern entstehen Fehler beim makroskopischen Aufbau, die den Raum für mögliche Platzwechsel begünstigen, da die Bindungskräfte an den gestörten Stellen abnehmen. Ein einfacher Fehler stellt eine Leerstelle in einem Kristall dar. Der Kristall weist dabei freie Gitterplätze auf, die im regulären Gitter besetzt wären. Der fehlerhafte Aufbau wird in der Abb. 7b schematisch an einem Kristall angedeutet, in dem zusätzlich die zwei verschiedenen Diffusionsprozesse veranschaulicht werden. Die interne Diffusion betrachtet den reinen Platzwechsel benachbarter Gitteratome. Während die Fremddiffusion über die Grenzfläche des Festkörpers erfolgt. Die Teilchen in nächster Umgebung adsorbieren an die Oberfläche und können über vorhandene Fehlstellen oder Zwischengitterstellen in den Festkörper diffundieren. Die Temperatur spielt in der Diffusion eine wichtige Rolle und lässt sich durch den Diffusionskoeffizienten D anhand eines Beispiels veranschaulichen, indem Sauerstoff in GaAs diffundiert. Schon eine Temperaturerhöhung auf 1000°C lässt den Diffusionskoeffizient um 16 Potenzen anwachsen, da die Gitterschwingungen im Kristall zunehmen und das Gitter auflockern. Er ist daher ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen im Kristall [Pro59],

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = 0.002 \cdot \exp\left(-\frac{1.1\text{eV}}{k_B \cdot 1273\text{K}}\right) = 8.8 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (3)$$

Die Aktionskonstante D_0 ist eine empirisch ermittelte Konstante, die besonders bei Mischkristallen, proportional zum Quadrat der Gitterkonstante a_0 des Festkörpers ist. Daher erfolgt die Diffusion umso leichter, je größer die Abstände des Gitters sind. Im Umkehrschluss erhöht eine Verringerung des Atomradius, der diffundierenden Teilchen, ebenfalls die Diffusion. Im Argument der Exponentialfunktion steht das E für die Aktivierungsenergie, die ein Teilchen überwinden muss, damit der Diffusionsprozess startet. Im Nenner befindet sich die Boltzmann-Konstante k_B und die absolute Temperatur T .

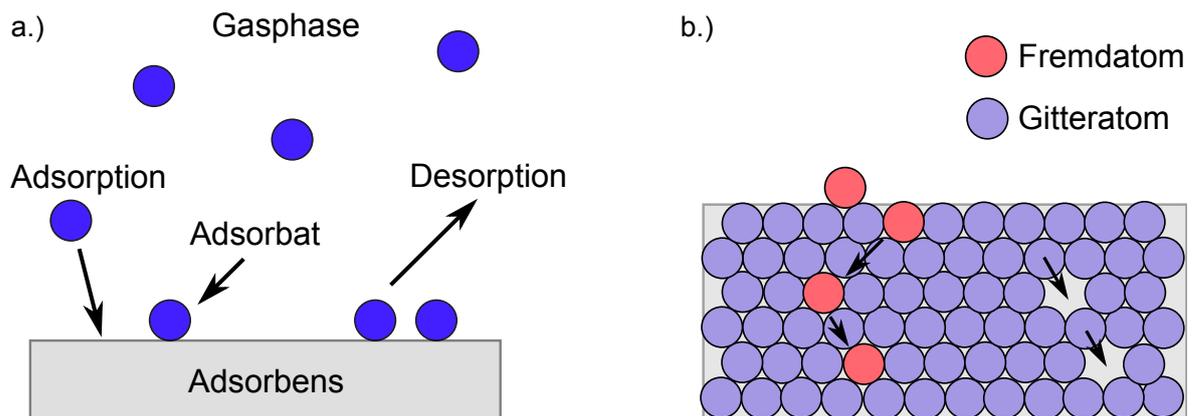


Abbildung 7.: Durch Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und Adsorbens, lagern sich die Teilchen aus der Gasphase an die Oberfläche ab. In einfachen Fällen lassen sich die adsorbierten Teilchen durch eine thermische Anregung wieder von der Oberfläche lösen, sofern die Bindungsarten es zulassen. Die rechte Abbildung zeigt den Prozess der Diffusion, die durch gittereigene Atome oder Fremdatome erfolgen kann. Voraussetzung dafür sind das Vorhandensein von Gitterfehlern im Kristallaufbau, die die Bindungskräfte in naher Umgebung schwächen.

3.2. Oberflächenterminierung

In diesem Abschnitt wird der Ablauf des chemischen Abtragens von Netzebenen an einer Festkörperoberfläche beschrieben, die notwendig zur Präparation des Substrates ist, bevor weitere Atomlagen aufgedampft werden können.

3.2.1. Abtragen von Netzebenen

Der Kristallaufbau des Strontiumtitanats lässt sie durch die Stapelung der Netzebenen in der Reihenfolge TiO^2 , SrO , TiO^2 ... anordnen. Durch das gezielte Abtragen der SrO Schichten entsteht eine neue Oberflächenanordnung, die terrassenförmig aufgebaut ist und aus TiO^2 bestehen sollte. Das Separieren des Strontiumtitanats in die einzelnen Netzebenen lässt sich wie folgt beschreiben,



Zum Abtragen der Netzebenen hat sich der chemische Einsatz von gepufferter Flusssäure¹ bewährt. Die chemische Summenformel der gepufferten Flusssäure ist in der folgenden Gleichung aufgeführt [Rin12],



Da das Titandioxid als chemisch inert und thermisch stabil gilt, reagiert es mit der verdünnten Flusssäure bei Raumtemperatur nur sehr träge, weshalb es beim Ätzprozess nicht weiter betrachtet wird. Nur bei hochprozentigen Lösungen und hohen Temperaturen lässt sich auch Titandioxid in der Säure lösen [Dre]. Die chemische Reaktionsgleichung für die Abscheidung vom Strontiumoxid in der Säure, lässt sich wie folgt beschreiben,



¹Der Unterschied zur normalen Flusssäure besteht in der Zugabe von Ammoniumfluorid. Dieser Zusatz lässt den Ätzprozess gleichmäßiger ablaufen, da sich der pH-Wert während des Ätzens geringfügig ändert.

Der folgende Abschnitt handelt vom Ablauf der Terminierung. Zum besseren Verständnis sind die einzelnen Abläufe des Ätzprozesses schematisch in der Abb. 8a dargestellt.

3.2.2. Terminierung durch Ätzen

Beim Eintauchen der Substrate in die gepufferte Lösung, lagern sich die HF-Moleküle an der Oberfläche ab. Ein Teil der Moleküle reagiert mit der Oberfläche, die restliche Lösung diffundiert mehrere Monolagen in den Festkörper. Dabei spielt die Eintauchzeit in der Lösung eine wichtige Rolle für die erfolgreiche Terminierung der Oberfläche. Wird sie zu groß gewählt, diffundieren die Moleküle tiefer in den Festkörper und erzeugen Gitterfehler im Volumenmaterial, was zu Verzerrungen und Spannungen im Kristall führt. Innerhalb der Probe laufen chemische Reaktionen ab, die Energien freisetzen, die ausreichen den chemischen Verbund des Strontiumoxides aufzubrechen. Nach Abschluss der Reaktion liegt das Strontium separiert vom Oxid vor. Es wird dabei vom Fluorid gebunden und diffundiert als Strontiumfluorid aus dem Festkörper. Der übrig gebliebene Sauerstoff bindet sich aufgrund der hohen Elektronen negativität an die Wasserstoffatome und reagiert dabei zu Wasser. Nachdem Ätzvorgang besitzt die Oberfläche eine erhöhte Rauigkeit. Diese Defekte lassen sich durch anschließendes Heizen, bei konstanter Temperatur, wieder ausheilen [Gö94]. Der Prozess der Oberflächenterminierung ist nach dem Heizvorgang abgeschlossen und es sind terrassenförmige Stufen auf der Oberfläche entstanden, die eine Stufenhöhe von vier Ångström aufweisen, welche in der Größenordnung der Einheitszelle des Strontiumtitanats liegt. Die Beschaffenheit der Oberfläche wird durch die Abb. 8b veranschaulicht. Der Nachweis der Terminierung wurde damals in einem Artikel erbracht, der sich ebenfalls mit dem Thema befasste [Koi94]. Dort wurde mittels der Ionenrückstreuungsspektroskopie die Zusammensetzung der Oberfläche überprüft. Die Messung ergab, dass die Zusammensetzung der Oberfläche aus Titandioxid besteht. Deshalb dient dieses Terminierungsverfahren als Referenzmethode für diese Bachelorarbeit.

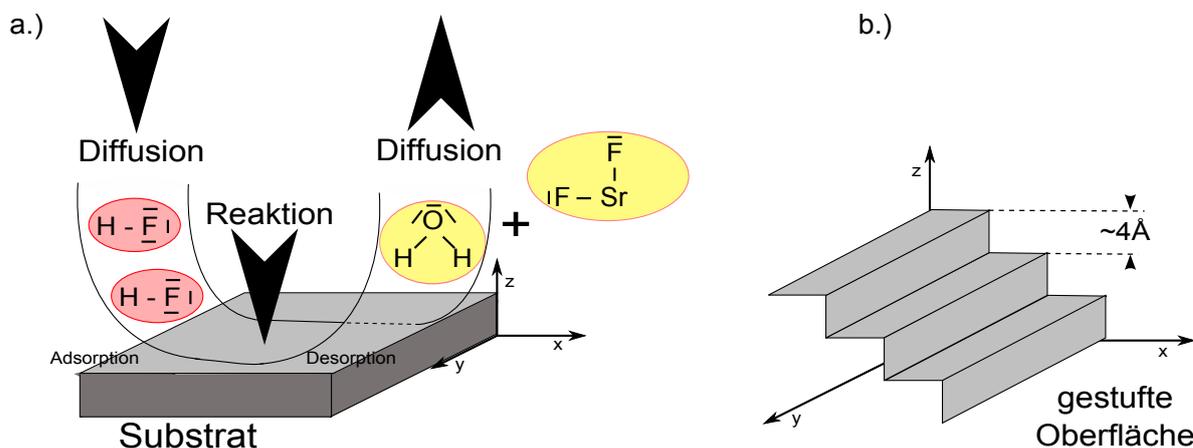


Abbildung 8.: Die linke Grafik zeigt die einzelnen Vorgänge, die beim HF-Prozess auftreten [Gö94]. Die Flusssäure diffundiert in den Festkörper und reagiert mit dem Substratmaterial. Da das Reaktionsverhalten des TiO_2 mit der Säure bei den gegebenen Bedingungen vernachlässigt werden kann, wird nur das Strontiumoxid aus dem Substrat entfernt. Die Abbildung rechts zeigt die Beschaffenheit der Oberfläche nach der Terminierung. Der Stufenabstand liegt in der Größenordnung der Elementarzelle des Strontiumtitanats ($a_0 = b_0 = c_0 = 3,905 \text{ \AA}$).

3.2.3. Terminierung durch Heizen

Im vorherigen Abschnitt wurde das konventionelle Terminierungsverfahren durch den Einsatz der Flusssäure aufgeführt. Das alternative Heizverfahren löst die Netzebenen durch mehrmalige thermische Anregung, die mit einem anschließenden Spülvorgang in destilliertem Wasser abgeschlossen werden. Die zugeführte Wärmeenergie veranlasst die Atome dazu, stärker um ihre Gitterplätze zu oszillieren. Ab einem gewissen Zeitpunkt wird die Bindungsenergie zwischen den Atomen überwunden, die zu einer Trennung einzelner Atomlagen führt. Der anschließende Spülvorgang deutet darauf hin, dass er zur Entfernung der gelösten Netzebenen dient.

3.3. Physikalisches Prinzip

In diesem Abschnitt werden die Wechselwirkungen beschrieben, die bei der Annäherung zweier Festkörper auftreten, die bei der Rasterkraftmikroskopie das physikalische Prinzip der Messung bildet. Innerhalb des Rasterkraftmikroskops nähert sich die Messspitze der Probenoberfläche an und erfährt anziehende oder abstoßende Kräfte.

Wechselwirkungen zwischen zwei Festkörpern

Nähert sich die Messspitze der Probenoberfläche an, so treten zu Beginn ausschließlich attraktive Wechselwirkungen auf, die im Wesentlichen die anziehenden van-der-Waals Kräfte hervorrufen. Die Bedeutung der Kräfte tritt bei Atomabständen von ungefähr fünf Nanometer [Pui13] auf und es werden dabei Kraftfelder induziert, die in der Größenordnung von mehreren 100 nN liegen. Die van-der-Waals Kräfte lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Wechselwirkungspartner in drei Gruppen unterteilen. Die stärkste Anziehungskraft besteht zwischen der permanenten Dipol-Dipol-Molekülwechselwirkung. Von einem permanenten Dipol wird immer dann gesprochen, wenn ein Molekül seine ungleiche Ladungsverteilung im zeitlichen Mittel nicht verliert. Wie stark der Dipolcharakter eines Moleküls wird, hängt von der Elektronendifferenz zweier Atome ab, die eine stabile Bindung miteinander eingehen können. Nähern sich zwei permanente Dipole aneinander an, so richten sie sich so aus, dass sich jeweils die Enden mit ungleicher Polarität anziehen. Zu der nächst schwächeren Gruppe zählen Wechselwirkungen die zwischen einem permanenten Dipolmolekül und einem unpolaren Molekül auftreten. Der permanente Dipol verschiebt bei Annäherung kurzzeitig das Elektronensystem des unpolaren Moleküls und induziert ein Dipolmoment. Die letzte Gruppe der van-der-Waals Wechselwirkungen beschreibt die Annäherung zwischen zwei unpolaren Atomen, die in der Abb. 9 veranschaulicht wird.

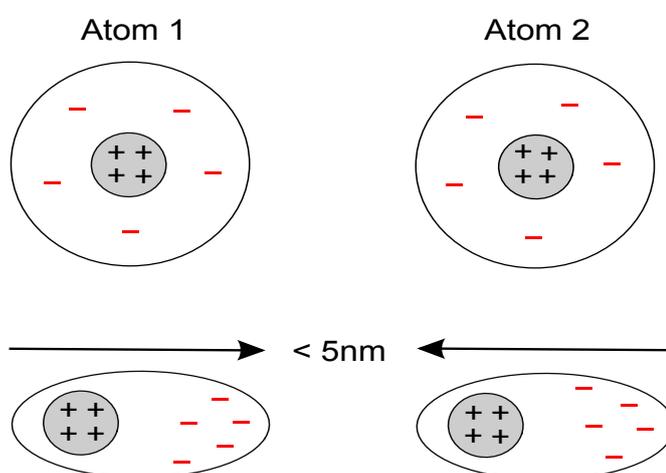


Abbildung 9.: Das Prinzip der van-der-Waals-Wechselwirkung wird in der Skizze durch die Annäherung zweier unpolaren Atome veranschaulicht. Durch kurzzeitig auftretende Fluktuationen entstehen im ersten Atom unsymmetrische Ladungsverteilungen, welches bei Annäherung an ein zweites Atom ein Dipolmoment induziert.

Die Ursache dieser Wechselwirkung lässt sich durch folgenden Umstand erklären. Die Elektronen haben immer das Bestreben den Atomkern optimal abzuschirmen. Es wird in diesem Idealfall von einer symmetrischen Ladungsverteilung gesprochen. Da sich die Elektronenwolken innerhalb des Atoms ständig in Bewegung befinden, kommt es durch kurzzeitig auftretende Fluktuationen zu unsymmetrischen Verteilungen der Ladungen. Dies ist ein wechselnder dynamischer Prozess, bei dem das Dipolmoment nur im zeitlichen Mittelwert verschwindet. Kommen diese temporären induzierten Dipole in die Nähe anderer unpolare Atome, so können diese ebenfalls induziert werden und sich gegenseitig anziehen.

In der Abb. 10 wird der Kräfteverlauf, der beim Annähern der Sonde zur Oberfläche auftritt, in Form des Lennard-Jones-Potential grafisch dargestellt. Bis zum Minimum dominieren ausschließlich die attraktiven Wechselwirkungen. Bewegt man die Sonde nun weiter in Richtung der Probenoberfläche, so überwiegen ab diesem Zeitpunkt die repulsiven Wechselwirkungen. Zu Beginn finden Umverteilungen der Elektronen auf atomarer Ebene statt. Dabei werden die Kerne nicht mehr optimal abgeschirmt und stoßen sich durch Coulombsche Wechselwirkungen ab. Bei noch kleineren Abständen von wenigen Ångström treten zusätzlich quantenmechanische Effekte auf. Dabei kommt es zwischen Sonden- und Oberflächenatomen zu Überlappungen der Elektronenorbitale. Gleichen sich Elektronen in allen ihren Quantenzahlen, so können sie aufgrund des Pauli Prinzips nicht denselben Zustand besitzen und müssen auf höhere Energieniveaus ausweichen. Beim Versuch die Spitze weiter anzunähern, kommt es zu einer sehr starken Abstoßung, die mit dem Faktor $\frac{1}{z^{12}}$ beschrieben wird. Die Gl.7 zeigt die mathematische Beschreibung des Lennard-Jones-Potential und betrachtet die Proportionalität des reziproken Abstandes,

$$V_{LJ} \propto \left\{ \left(\frac{1}{z} \right)^{12} - \left(\frac{1}{z} \right)^6 \right\}. \quad (7)$$

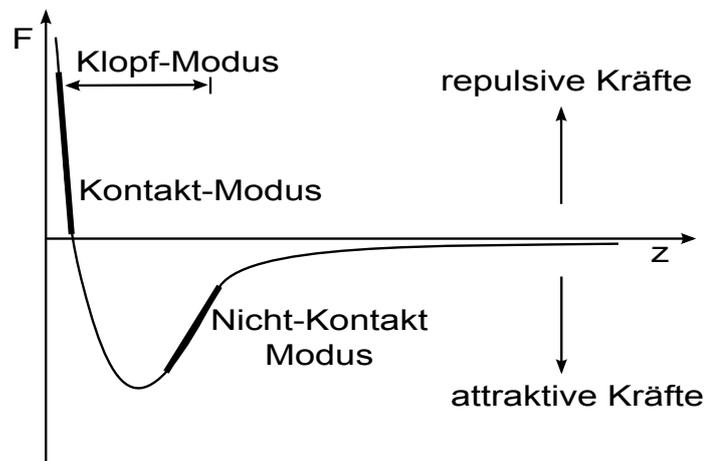


Abbildung 10.: Die Grafik zeigt das Lennard-Jones-Potential, die den Kräfteverlauf zwischen der Messspitze und Probenoberfläche in Abhängigkeit des Abstandes z beschreibt [Hep06].

4. Grundlagen der experimentellen Methoden

Das Rasterkraftmikroskop bildet den Anfang des vierten Kapitels, da es für die Charakterisierung der Probenoberfläche das Fundament bildet. Im Gegensatz zu den Streumethoden gibt dieses Verfahren Aufschluss über die Gegebenheiten der Oberfläche im Ortsraum. Diese Tatsache vereinfacht die Beobachtung der einzelnen Terminierungsschritte und ermöglicht so ein besseres Verständnis, um Optimierungen im Prozess vornehmen zu können. Zusätzlich lässt diese Messmethode erkennen, welche unbehandelten Substrate im Auslieferungszustand Oberflächenmängel erkennen lassen.

4.1. Rasterkraftmikroskop

4.1.1. Überblick

Das Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) gehört zu der Gruppe der Raster-sondenmikroskopen. Der Vorteil der Rasterkraftmikroskopie zum herkömmlichen Rastertunnelmikroskop liegt darin, dass die Probe nicht leitfähig sein muss, da zur Rasterung der Probe kein Tunnelstrom benötigt wird. In erster Linie liefert das AFM topographische Informationen über eine vorgegebene Probenfläche und erstellt dabei zweidimensionale Höhenbilder. Während der Messung rastert die Messsonde die Probe zeilenförmig ab und nimmt die Höhenänderung für jeden Bildpunkt auf. Die erhaltenen Höheninformationen werden in eine Farbskala umgerechnet. Die Darstellung eines Höhenbildes wird durch die Abb. 11 an einem Beispiel veranschaulicht. Dort wurde in einem Projekt die Rauigkeit einer Lackoberfläche an einem Automobil untersucht. Diese wies zu Beginn eine erhöhte Rauigkeit auf, welche der linken Grafik entnommen werden kann. Mithilfe eines Reinigungs- und Polierverfahrens wurde versucht die Oberflächen-güte wieder herzustellen. Nach der Behandlung wurde die Oberfläche erneut gerastert, um das Ergebnis der Glättung zu überprüfen. Die leichte Farbabstufung in der rechten Grafik macht deutlich, dass sich die Bildpunkte im selben Höhenbereich befinden. Bei der Annäherung der Messsonde an die Probenoberfläche treten eine Vielzahl an Wechselwirkungen auf, die ausgenutzt werden um Informationen über die Oberflächegegebenheit zu erhalten. In dieser Arbeit wird auf den Kontakt-Modus, Nicht-Kontakt-Modus und den Klopf-Modus eingegangen. Die laterale Auflösung liegt in der Luftatmosphäre im Nanometer-Bereich und kann durch entsprechende Anpassungen auch atomare Auflösung erreichen. Dies hängt davon ab, ob sich der Aufbau im Vakuum befindet und welcher Messmodus benutzt wird.

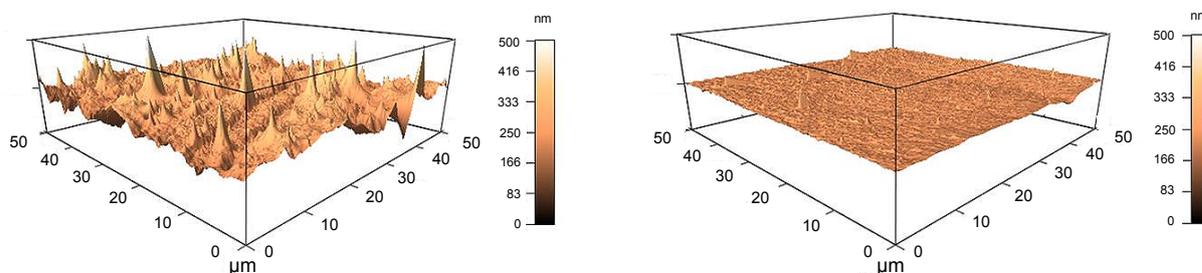


Abbildung 11.: In den dreidimensionalen Höhenbildern ist links die Lackoberfläche eines gebrauchten Automobils abgebildet. Vor dem Polierverfahren besaß der Lack eine erhöhte Rauigkeit. Nach der Oberflächenbehandlung wurde eine weitere Messung durchgeführt, die die Oberflächenglättung bestätigt [Sx].

4.1.2. Aufbau

Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Baugruppen des Rasterkraftmikroskops aufgelistet, um einen groben Überblick des internen Aufbaus zu erhalten. Die Abb.12 zeigt eine Fotoaufnahme des verwendeten AFM's. In der Grafik sind die Standorte der Baugruppen farblich gekennzeichnet, die zum Verständnis des Messprinzips notwendig sind. Der Aufbau befindet sich auf einer Marmorplatte, die durch vier Federn an der gedämmten Kammer befestigt ist, um äußere Einflüsse wie Vibrationen, Luftzirkulationen und akustische Wellen zu minimieren.

Rastereinheit Die Rastereinheit lässt sich durch eine Klemmvorrichtung vom AFM entfernen. Innerhalb dieses Systems befindet sich die Messsonde, das Piezostellelement, die Viersegment-Diode und der Laser. Zur optimalen Justierung des Lasersignals befinden sich am Detektor zwei silberne Stellschrauben, die den Detektor in x - und y - Richtung positionieren.

Videokamera Die Messsonde muss in regelmäßigen Zeiträumen bedingt durch Verschleißerscheinungen ausgetauscht werden. Zur unkomplizierten Justierung befindet sich oberhalb der Rastereinheit eine Videokamera, die über eine Schnittstelle zum Messrechner die Lage der erneuerten Sonde anzeigt. Dies ermöglicht eine grobe Positionierung der Sonde in den Laserstrahl. Die Feineinstellung erfolgt an einem Steuergerät, bei dem die Intensität des reflektierten Laserstrahls digital abgelesen wird.

Probenteller Der kreisförmige Probenteller lässt sich mit den zwei schwarzen Radschrauben in die x - und y - Richtung verfahren. Mit ihnen lässt sich die Probe unterhalb der Rastereinheit positionieren, bevor die Messsonde an die Probenoberfläche angenähert wird.



Abbildung 12.: Die dargestellte Aufnahme zeigt das verwendete AFM der Firma Agilent, Modell 5420. Der Aufbau befindet sich auf einer Marmorplatte, die im Innern der gedämmten Kammer an vier Federn befestigt ist, um äußere Störeinflüsse zu reduzieren.

Messprinzip

Das Messprinzip des AFM's ist in der Abb. 13 dargestellt. Innerhalb der Rastereinheit befindet sich eine Laserdiode, deren Licht auf die beschichtete Rückseite des Cantilevers auftrifft. Durch geeignete Linsensysteme wird der reflektierte Laserstrahl fokussiert und gelangt zur Viersegment-Fotodiode. Eine Viersegment-Diode ist eine Fotodiode, deren Detektorfläche in vier Quadranten eingeteilt wird. Diese ist elektronisch so geschaltet, dass wenn der Cantilever sich durch Unebenheiten verbiegt oder seine Amplitude ändert, der Detektor eine Änderung des Photostromes in den jeweiligen Quadranten erfasst. Daher ist es wichtig vor jeder Messung darauf zu achten, dass der Laserstrahl die Photodiode zentral trifft, damit alle Segmente den gleichen Photostrom liefern. Wird der Nicht-Kontakt-Modus für die Messung der Probenoberfläche verwendet, so muss der Cantilever durch einen Piezosignalgeber sinusförmig angeregt werden. Nähert sich die Sonde der Oberfläche an, so treten attraktive und repulsive Wechselwirkungen auf, die eine Änderung der Anfangsamplitude hervorrufen. Die dadurch entstandene Stromdifferenz ΔI , die zwischen den Quadranten $I(A+B)$ und $I(C+D)$ auftritt, wird vom Detektor erfasst und an dem Messwandler M weitergeleitet. Dieser besitzt die Aufgabe den Fotostrom I_P in eine Spannung umzuwandeln. Der Regelkreis R vergleicht die Spannung mit dem Sollwert und legt eine Spannung U_P an das z-Piezostellelement an. Diese korrigieren den Höhenunterschied in die z-Richtung, bis der Laserstrahl die Fotodiode wieder mittig trifft. Nach jeder Korrektur fährt das x-y-Piezostellelement zeilenförmig auf den nächsten Bildpunkt und rastert so die vorgegebene Oberfläche ab. Die angelegte Piezospannung ist daher ein indirektes Maß für die Beschaffenheit der Oberfläche. Im Kontakt-Modus treten zusätzlich Lateralkräfte auf, die eine horizontale Auslenkung und Torsion des Cantilvers bewirken.

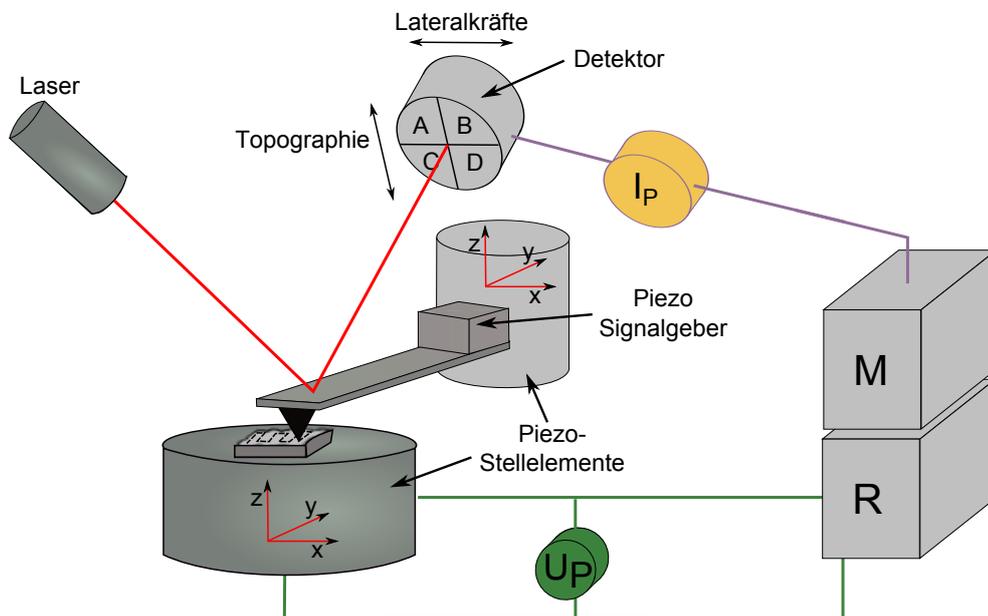


Abbildung 13.: Innerhalb des AFM's rastern x-y-Piezostellelemente die Oberfläche zeilenförmig ab. Im Nicht-Kontakt-Modus regt der Piezosignalgeber den Cantilever sinusförmig an. Treten Unebenheiten der Oberfläche auf, so wird die Amplitude des Cantilevers verändert. Der reflektierte Laserstrahl ändert seine Position am Detektor und liefert einen veränderten Fotostrom I_P . Dieser Fotostrom wird vom Messwandler M in eine Spannung umgewandelt und vom Regelkreis R überprüft. Die ausgegebene Spannung U_P wird an das z-Piezostellelement zum Höhenausgleich angelegt [Nab].

Funktionsprinzip der Komponenten

Nach der Auflistung der Baugruppen und des Messprinzips werden die Komponenten vorgestellt, die für die Messung wichtig sind. Es wird auf die Messsonde, sowie die Stellelemente und den Regelkreis eingegangen.

Messsonde

Der Cantilever, wird auch als Balkenfeder bezeichnet und bildet das Herzstück des AFM's. Am Ende des Cantilevers ist die eigentliche Messsonde integriert. Mit ihren Abmessungen ist die Auflösung der Apparatur bestimmt. Bei den meisten Messmoden tritt ein Kontakt zwischen der Sonde und der Probenoberfläche auf, die den Cantilever hohen mechanischen Belastungen aussetzt. Aus diesem Grund werden ausschließlich harte Materialien wie Si, SiO₂ oder Si₃N₄ zur Herstellung verwendet. Die Geometrie der Sonde wird in der Regel durch ein direktes oder indirektes Ätzverfahren realisiert. Zur Verbesserung der Auflösung werden die Sonden nach der Herstellung, je nach Anforderungsprofil geschärft. Zusätzlich wird die Oberseite des Cantilevers mit Gold, Platin oder Aluminium beschichtet und dient später als Spiegelfläche, die den Laserstrahl in Richtung des Detektors reflektiert [BO08].

Idealerweise sollte der Radius der Spitze in der Größenordnung von wenigen Atomen liegen, um selbst atomare Unebenheiten auf der Probe korrekt erfassen zu können. In der Praxis sind Sondenradien in einem Bereich von 2 nm bis 50 nm herstellbar. In der Abb. 14 ist die Elektronenmikroskopaufnahme eines Cantilevers abgebildet. Je nach Messmodus muss der Cantilever die Fähigkeit besitzen, sich mehr oder weniger stark zu verbiegen. Die Federkonstanten liegen in einem Bereich von 0,1 N/m bis 48 N/m.

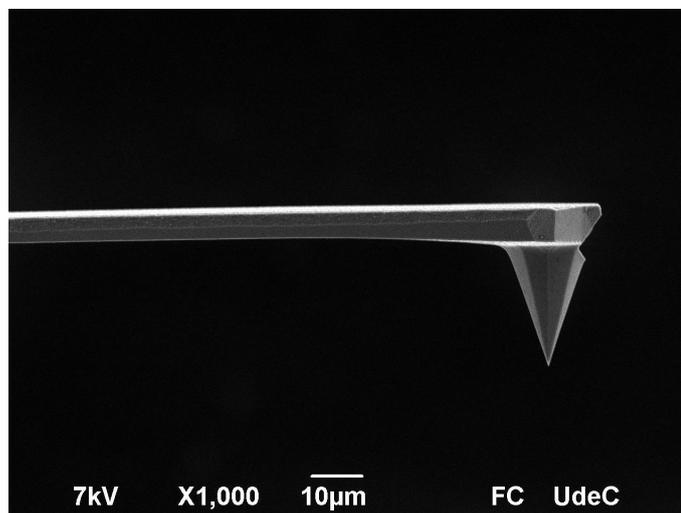


Abbildung 14.: Die Elektronenmikroskopaufnahme bildet einen Cantilever mit 10 nm Sondenradius ab [Udc].

Piezostellelemente

Um mit dem AFM in den Bereich atomarer Auflösung zu gelangen, benötigt man Stellelemente, die sehr geringe Schrittweiten besitzen, damit man die Probe in der x-y-Ebene, wie auch in der z-Richtung fein und wohldefiniert verfahren kann. Mechanische Stellmotoren können diese Anforderungen nicht erfüllen. Deshalb haben sich Keramiken aus Blei-Zirkonat-Titanat als Stellelemente etabliert, da sie eine Schrittweite im Nanometerbereich aufweisen und die Reaktionszeit im Mikrosekundenbereich liegt. Die Stellelemente sind zylinderförmig aufgebaut und nutzen zur Positionierung den inversen piezoelektrischen Effekt, der in der Abb. 15 erklärt wird. Die Empfindlichkeit einer solchen Keramik liegt im Bereich von einigen Nanometern pro Volt. Dies ermöglicht einen relativ großen Rasterbereich, bei moderat angelegten Spannungen. Trotz der vielen positiven physikalischen Eigenschaften, treten Effekte auf, die die Messung beeinflussen können.

-Hysterese Piezoelektrische Materialien, weisen bei zu hoch angelegten Spannungen Hystereseverhalten auf, d.h. vorausliegende Spannungen können nachfolgende Positionierungen der Rastereinheit verfälschen.

-Nachkriechen Der Piezokristall benötigt beim Anlegen einer Spannung eine gewisse Zeit, um die endgültige Deformation zu erreichen. Dieses Nachkriechen kann einige Minuten in Anspruch nehmen.

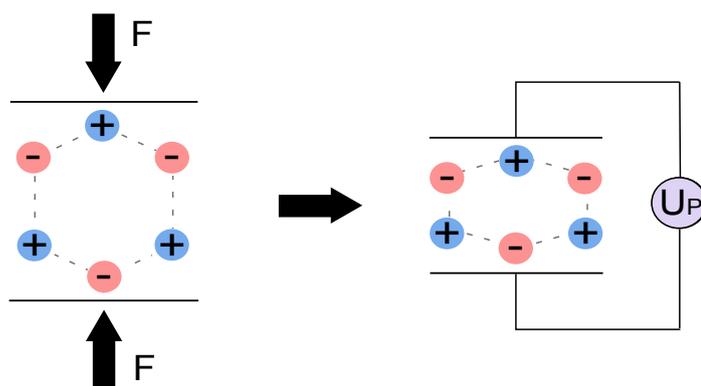


Abbildung 15.: Das Prinzip des piezoelektrischen Effektes wird in der Abbildung an einem Quarz demonstriert. Durch das Aufbringen zweier antiparalleler Kräfte wird der Kristall gestaucht. Innerhalb des Kristalls treten Polarisationen der Moleküle auf, die sich entlang der Kraftwirkung ausrichten. Die Summe aller Dipole ergibt eine Potentialdifferenz U_P , die an den Kristallwänden messbar ist. Die Stellelemente im AFM nutzen zur Positionierung die Umkehrung des piezoelektrischen Effektes, indem sie sich durch eine angelegte Spannung entlang des Feldes deformieren [Pe].

Das AFM nutzt zur Messung der Oberfläche eine Vielzahl an auftretenden Wechselwirkungen. In diesen Moden werden Regelgrößen wie die Amplitude des sinusförmig angeregten Cantilvers oder die Durchbiegung der Balkenfeder konstant gehalten. Um dies zu Erreichen, müssen die Piezostellelemente für jeden Bildpunkt eine Spannung erhalten, die den Höhenunterschied wieder ausgleicht. Diese Aufgabe übernimmt ein Regelkreis, der die Regelgröße in einer Schleifenfunktion ständig erfasst und bei Veränderung ausgleicht. Damit der Regelkreis optimal arbeitet ist der Anwender vor jeder Messung dazu angehalten, die Parameter des Regelkreises neu einzustellen, damit die Oberfläche möglichst genau abgebildet wird.

Blockschaltbild

Bevor auf den Regelkreis eingegangen wird, zeigt das Blockschaltbild in der Abb. 16 vereinfacht den Ablauf der PI-Regelung. Wird die Oberfläche der Probe gerastert, so sorgen Unebenheiten für eine Änderung der Durchbiegung des Cantilvers. Der Detektor erfasst diese Änderung und gibt einen Photostrom $i(t)$ an den Messwandler weiter. Der wiederum gibt eine Spannung $r(t)$ aus, die vom PI-Regler überprüft wird. Der Regler errechnet eine Ausgangsspannung $u(t)$, die das z-Piezostellelement so deformiert, dass der Cantilever seinen ursprünglichen Verbiegungsgrad einnimmt. Der Controller greift die Spannung ebenfalls ab und berechnet für den Bildpunkt die Höhe.

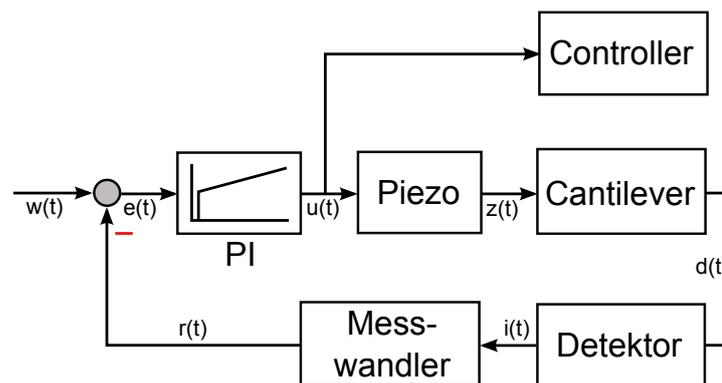


Abbildung 16.: Die Grafik zeigt das Blockschaltbild des AFM's mit integrierter PI-Regelung. Die Höhenänderung jedes Bildpunktes wird durch die Verbiegung des Cantilvers am Detektor erfasst und weiterverarbeitet. Der PI-Regler überprüft den Ist-Wert $r(t)$ mit dem Soll-Wert $w(t)$ und regelt die Höhe des Cantilvers mit dem z-Piezostellelement nach.

Regelkreis

Ein Regelkreis wird in einem abgeschlossenen System verwendet, wenn eine automatisierte Anpassung, an einer sich schnell ändernden physikalischen Regelgröße verlangt wird. Dabei wird dem Regelkreis ein Sollwert vorgegeben, die sogenannte Führungsgröße $w(t)$. Durch ständige Erfassung des Ist-Wertes $r(t)$ hält das Regelsystem die Regelabweichung $e(t)$ klein,

$$\text{Regelabweichung:} \quad e(t) = w(t) - r(t). \quad (8)$$

Im Falle der einfachen P-Regelung liegt proportionales Verhalten zwischen dem Ausgangssignal $u(t)$ und der Regelabweichung $e(t)$ vor,

$$\text{P-Regelung:} \quad u(t) = k_p[w(t) - r(t)]. \quad (9)$$

Die Bedeutung der richtigen Auswahl des Verstärkungsfaktors k_p wird in der Abb.17 durch zwei mögliche Sprungantworten verdeutlicht. Bei einem zu klein gewählten Verstärkungsfaktor k_p , kleiner eins, reagiert das System verzögert und der Regelkreis kommt den Veränderungen nicht rechtzeitig nach. Wird er dagegen zu hoch gewählt, treten bei Höhenänderungen Überschwinger auf, die sich langsam dem Sollwert annähern. Für Auflösungen im Nanometer-Bereich reicht eine einfache p-Regelung nicht aus. Aus diesem Grund ist im AFM eine Kombination aus proportionaler und integraler Regelung verbaut. Der proportionale Teil ist für die Regelung schnellerer Änderungen der Regelgröße zuständig. Der Integralteil beobachtet den Verlauf der Messung und integriert ihn über die Nachstellzeit T_1 . Dadurch lassen sich wiederholende Signale wie statistisches Rauschen reduzieren. Ebenso lassen sich flache Oberflächen schneller rastern. Die ausgegebene Spannung in einem PI-Regelkreis wird mit folgender Formel beschrieben,

$$\text{PI-Regelung:} \quad u(t) = k_p e(t) + k_i \frac{1}{T_i} \int_{t-T_i}^t e(t) dt. \quad (10)$$

Daher ist es für jede Messung unerlässlich die geeignete Wahl des Verstärkungsfaktor k_p und k_i durch Testmessungen zu ermitteln, um systematische Messfehler zu minimieren.

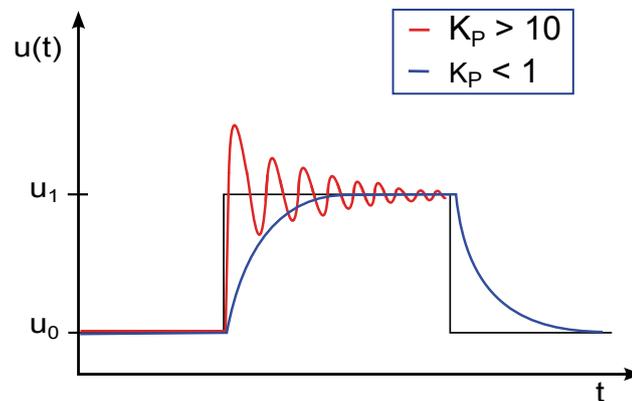


Abbildung 17.: Die Grafik zeigt den Einfluss eines falsch gewählten Verstärkungsfaktors k_p . Bei einem zu klein gewählten Verstärkungsfaktor k_p , kleiner eins, reagiert das System verzögert und der Regelkreis kommt den Änderungen der Oberfläche nicht rechtzeitig nach. Ein zu hoch gewählter Regelfaktor lässt das System bei jeder Unebenheit Überschwingen.

Messmoden

In den bisherigen Abschnitten wurden der Aufbau des AFM's, das Messprinzip und dessen interne Bauteile aufgeführt. Der Abschluss der Rasterkraftmikroskopie bilden die drei Messmoden.

Kontakt-Modus

Im Kontakt-Modus befindet sich die Sonde im direkten Kontakt mit der Oberfläche. Die stark abstossenden repulsiven Kräfte erhöhen die Empfindlichkeit der Messung, da schon geringe Unebenheiten der Probe, starke Verbiegungen der Balkenfeder bewirken. In der Abb.18 werden die auftretenden Normal- und Reibungskräfte dargestellt, die beim Rastern der Probe auftreten. Die Reibungskräfte sorgen zusätzlich für Scherkräfte, die ein Torsionsmoment induzieren und den Cantilever um die y-Achse verdrehen. Insgesamt lässt sich der Kontakt-Modus in zwei unterschiedliche Messverfahren unterteilen. Beim konstanten Höhenmodus wird die Spitze mit einem fest gehaltenen Abstand über die Probe bewegt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass der Regelkreis inaktiv ist. Ohne aktive Regelung sind höhere Rastergeschwindigkeiten möglich, was die Messzeit deutlich herabsetzt. Der Einsatz ist aber nur bei ebenen Proben empfehlenswert, da sich die Balkenfeder nur begrenzt verbiegt und bei hohen Hindernissen schnell beschädigt wird. Das häufiger verwendete Verfahren ist der konstante Kraft-Modus. In diesem Modus wird die Verbiegung der Balkenfeder konstant gehalten und mithilfe einer elektronischen negativen Rückkopplungsschleife nachgeregelt. Der Nachteil des Kontakt-Modus besteht in der beschränkten Anwendung. Weiche Proben sind für die Messung ungeeignet, da sich Teilchen von der Oberfläche lösen können und an der Sonde haften bleiben. Selbst auf harten Oberflächen befinden sich abgelagerte Adsorbate, die sich ebenfalls an der Spitze festsetzen können und die Messung stören. Die hohen mechanischen Belastungen sorgen zusätzlich für einen hohen Sondenverbrauch und beschädigen zudem die Probenoberfläche.

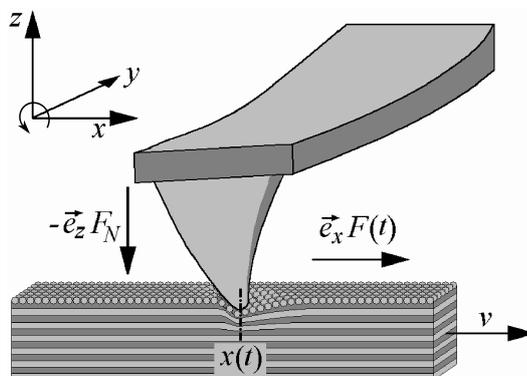


Abbildung 18.: Die Grafik zeigt die auftretenden Kräfte und Torsionen, die die Messsonde beim Kontakt mit der Oberfläche erfährt [Gne04].

Nicht-Kontakt-Modus

Im dynamischen Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever mit dem integrierten piezoelektrischen Signalgeber nahe seiner Resonanzfrequenz sinusförmig mit der Amplitude A_0 angeregt. Bevor die eigentliche Messung des AFM's beginnt, wird die Sonde zur Probenoberfläche nachgeführt, bis der Betrag der Anfangsamplitude A_0 nur noch 90 Prozent beträgt. Der Regelkreis legt die neue Amplitude $A_1 = 0.9 A_0$ als Sollwert fest. Beim Rastern einer unebenen Oberfläche entstehen zwischen der Spitze und der Probe Distanzänderungen, die eine Veränderung der Amplitude A_1 und der Phase bewirken, aus denen die Höheninformation gewonnen wird. Die

Dämpfung der Amplitude wird durch eine auftretende Stufe an der Oberfläche in der Abb. 19 dargestellt. Der Nachteil des Nicht-Kontakt-Modus besteht darin, dass sich bei Messungen unter der Luftatmosphäre Adsorbatschichten auf der Probe befinden. Die zusätzlich auftretenden Kapillarkräfte sind ebenfalls anziehend und verfälschen das Ergebnis der Messung.

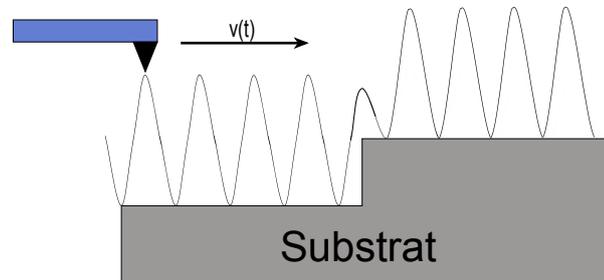


Abbildung 19.: In der Grafik ist ein vergrößerter Ausschnitt einer Stufe abgebildet. Die Messsonde rastert das Substrat mit der Geschwindigkeit $v(t)$ und der Amplitude A_1 ab. Die Stufe sorgt für die Dämpfung der Amplitude A_1 und veranlasst den Regler die Höhe nachzuregeln.

Klopfender-Modus

Auch beim klopfenden-Modus wird der Cantilever mit dem Signalgeber nahe seiner Resonanzfrequenz sinusförmig angeregt. Der Unterschied zum Nicht-Kontakt-Modus besteht darin, dass die Spitze am Ende des Schwingzyklus auf die Oberfläche der Probe aufsetzt und somit eine Phasenverschiebung entsteht, was die Abb. 20 mit dem Amplitudenbereich andeutet. Das AFM berechnet aus der Phasendifferenz den Einfluss der Adsorbatschicht und reduziert ihn für jeden Bildpunkt. Für Messungen unter der Luftatmosphäre hat sich deshalb der Klopf-Modus bewährt, da er die Einflüsse der Kapillarkräfte minimiert. Generell ist der Nicht-Kontakt-Modus und der Klopfende-Modus besonders für weiche Proben geeignet, da die mechanischen Belastungen gering sind. Auch raue Oberflächen lassen sich besser abtasten und das Risiko, dass sich Rückstände an der Spitze festsetzen, ist geringer.

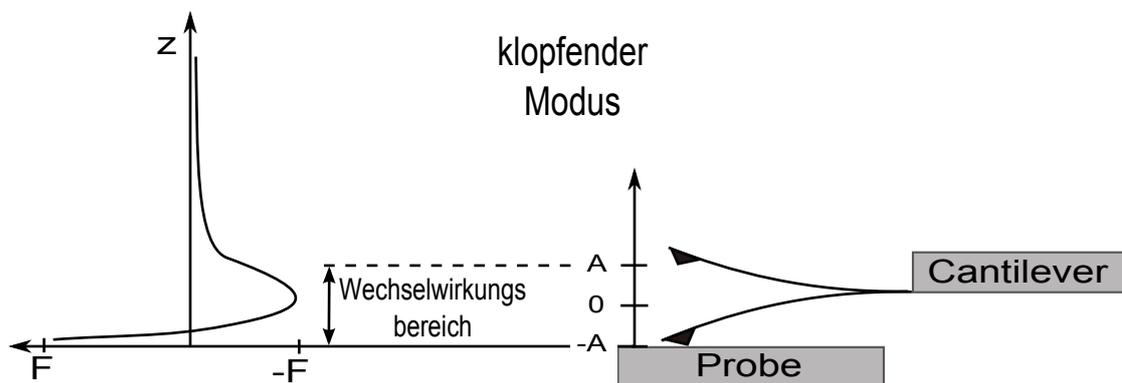


Abbildung 20.: Im Klopfmodus wird der Cantilever ebenfalls sinusförmig angeregt. Nach jedem Schwingzyklus berührt die Spitze die Probenoberfläche. Aus der resultierenden Phasenverschiebung berechnet das AFM den Einfluss der Adsorbatschicht und reduziert ihn für jeden Bildpunkt. Die linke Grafik deutet den Wechselwirkungsbereich des Klopf-Modus im Lennard-Jones-Potential an [Wey08].

4.2. Vier-Kreisdiffraktometer

4.2.1. Überblick

Eine wichtige Methode zur Beurteilung der Oberflächenqualität stellt das Röntgenreflektometer (XRR, X-Ray-Reflectometrie) dar, welches mit sehr kleinen Einfallswinkeln arbeitet, aus der die Schichtdicken und die Rauigkeit der Oberfläche ermittelt werden können. Zu Beginn der Arbeit wurde diese Messmethode eingeplant. Da sich auf dem Substrat aber keine Schicht befand, hat sich herausgestellt, dass die Messungen der Rauigkeit keinen sinnvollen Informationsgehalt ergaben, da die Substrate egal ob unbehandelt oder terminiert, immer eine gemittelte Rauigkeit von 4 \AA aufwiesen. Aus diesem Grund werden die Messreihen hier kurz erwähnt, aber in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Bei höheren Einfallswinkeln, wird das Volumenmaterial durch die Röntgendiffraktometrie (XRD, X-Ray-Diffraction) untersucht. Dies ermöglicht der größere Streuvektor, da die Strahlung tiefer in den Festkörper eindringt und das Beugungsverhalten Aufschluss über die kristalline Qualität gibt. Zusätzlich lässt sich aus der Winkelverteilung der Reflexe die Gitterkonstanten des Festkörpers bestimmen. Der Netzebenenabstand der senkrecht zur Oberfläche steht, wird als „out-of-plane“-Gitterkonstante bezeichnet. Netzebenen die sowohl h und k Werte besitzen, werden „partial-in-plane“-Gitterkonstante genannt. In der Abb. 21 ist der Aufbau des Diffraktometers dargestellt. Zur Orientierung des Kristalls besitzt die Anordnung vier variable Winkel θ , 2θ , χ und ϕ , mit der die unterschiedlichen Reflexe angesteuert werden. Zur Verbesserung der Auflösung befinden sich an der Röntgenquelle und vor dem Detektor horizontal und vertikal automatisch verstellbare Blenden. Bevor das gestreute Spektrum den Detektor erreicht, passiert der Strahl den Analysator, der nur eine bestimmte Wellenlänge passieren lässt. Eine wichtige Messung beinhaltet die x - y -Rasterung. Hier wird die Probe über eine vorgegebene Fläche gerastert und über die Intensitätsverteilung des gewählten Reflexes können Aussagen über die Gleichmäßigkeit des Kristallaufbaus getätigt werden.

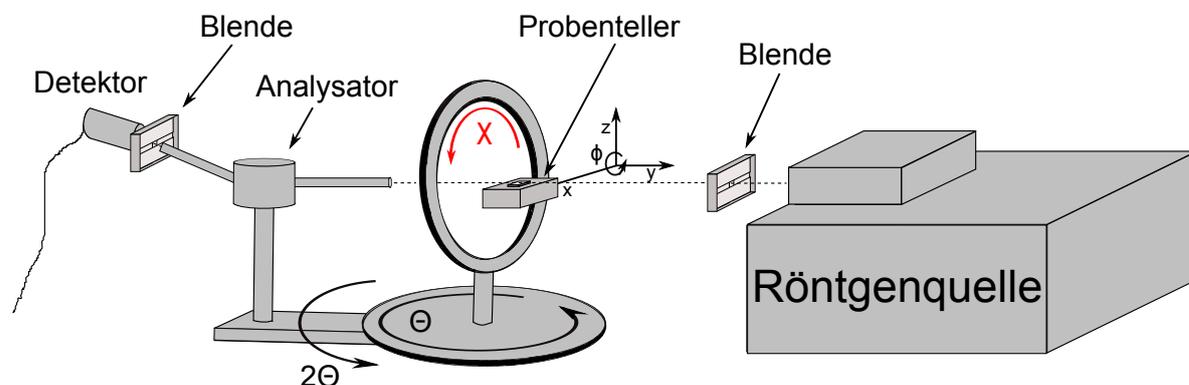


Abbildung 21.: Die Röntgenquelle erzeugt durch Elektronenbeschuss einer Kupferanode kontinuierliche- und charakteristische Strahlung. Zur Verbesserung der Auflösung befinden sich an der Röntgenquelle und vor dem Detektor horizontal und vertikal automatisch verstellbare Blenden. In der Mitte der Anordnung befindet sich die Probe, die durch vier variable Winkel auf beliebige Gitterebenen im Kristall untersucht werden kann. Bevor das gestreute Spektrum den Detektor erreicht, passiert der Strahl den Analysator, der nur die Wellenlänge der $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung passieren lässt.

Röntgenquelle

In einer Röntgenquelle werden die Elektronen durch eine thermische Ionisation in der Glühkathode freigesetzt und durch hohe Spannungen zur Kupferanode beschleunigt. Beim Aufschlag auf die Anode werden die Elektronen unterschiedlich stark abgebremst, weshalb Strahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen emittiert wird. Dieses Spektrum wird als kontinuierliche Strahlung bezeichnet, dessen Verlauf der Abb. 22a entnommen werden kann. Zu der vorhandenen kontinuierlichen Strahlung tritt zusätzlich ein elementspezifisches Spektrum auf, die sogenannte charakteristische Strahlung. Die Abb. 22b zeigt den vereinfachten Aufbau eines Atoms und bildet die möglichen Elektronenübergänge innerhalb des Schalenmodells ab. Besitzen die externen Elektronen genügend kinetische Energie, so können sie durch inelastische Stöße Elektronen aus den K , L , M Schalen herausschlagen. Wird ein Elektron aus der K -Schale ionisiert, so kann der unbesetzte Zustand wieder durch ein Elektron aus der L -Schale ausgeglichen werden. Beim Übergang auf die K -Schale entsteht ein Energieüberschuss, der in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert wird.

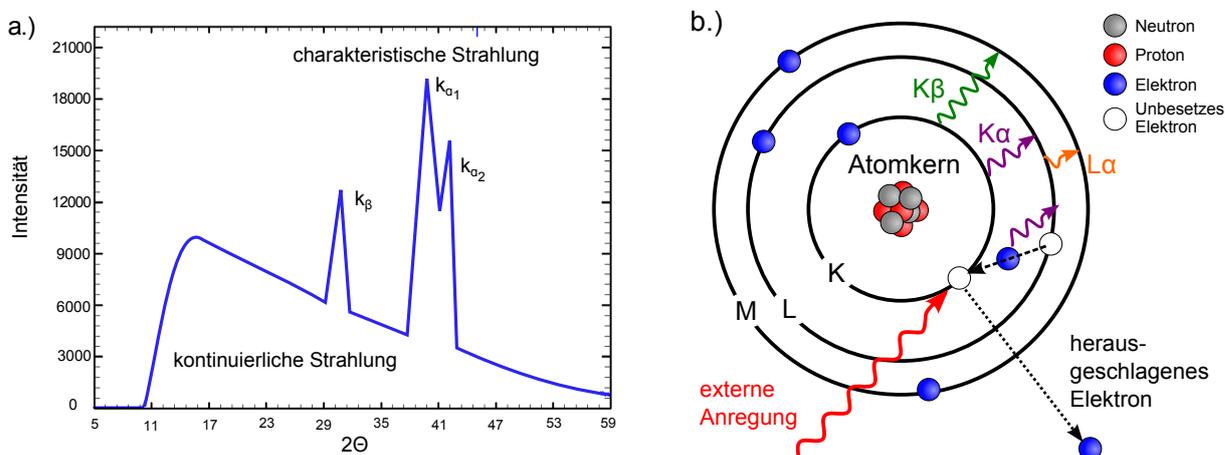


Abbildung 22.: Die linke Grafik zeigt das Spektrum einer Kupferanode. Die K_{α_1} -Linie besitzt die höchste Intensität, weshalb sie für die Untersuchungen des Kristalls benutzt wird. In der rechten Abbildung wird der Atomaufbau durch das Schalenmodell vereinfacht dargestellt. Besitzen die externen Elektronen genügend kinetische Energie, so können sie durch inelastische Stöße Elektronen aus den K , L , M Schalen herausschlagen. Unbesetzte Zustände werden durch Elektronen der äußeren Schale gefüllt und die Energiedifferenz wird in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert [Ss].

4.2.2. Beugung von Wellen am Kristall

Um die Strukturen eines Festkörpers erfassen zu können, muss die Wellenlänge in derselben Größenordnung der Gitterkonstante liegen. Deshalb werden in der Röntgendiffraktometrie die Übergänge der K und L Schale ausgenutzt, da die Energiedifferenz Strahlung von 1.54 \AA emittiert, die auch als Cu-K_α Strahlung bezeichnet wird.

Bragg Bedingung

Fallen ebene monochromatische Röntgenwellen, unter einem definierten Winkel θ auf den Kristall, so werden sie an den Elektronenhüllen elastisch gestreut. Die hohe Symmetrie des Kristalls macht es möglich, dass sich die gestreuten Wellen aus vielen Netzebenen konstruktiv überlagern und zu einem starken Streusignal führen. In einem perfekten Kristall können bis zu 10^5 Ebenen zur Amplitude beitragen, da nur ein Teil der Eingangsintensität an jeder Netzebene reflektiert wird [Kit06]. Dabei tritt zwischen den Wellen benachbarter Netzebenen ein Wegunterschied von $2d_{hkl} \sin \theta$ auf, die sich nur dann konstruktiv überlagern, wenn der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ entspricht. Das Überlagerungsprinzip wird in der Abb. 23 durch zwei einfallende Röntgenwellen an den benachbarten Netzebenen veranschaulicht. Bei Wegunterschieden von $(n\lambda + 1/2\lambda)$ löschen sich die Wellen komplett aus und es tritt destruktive Interferenz auf.

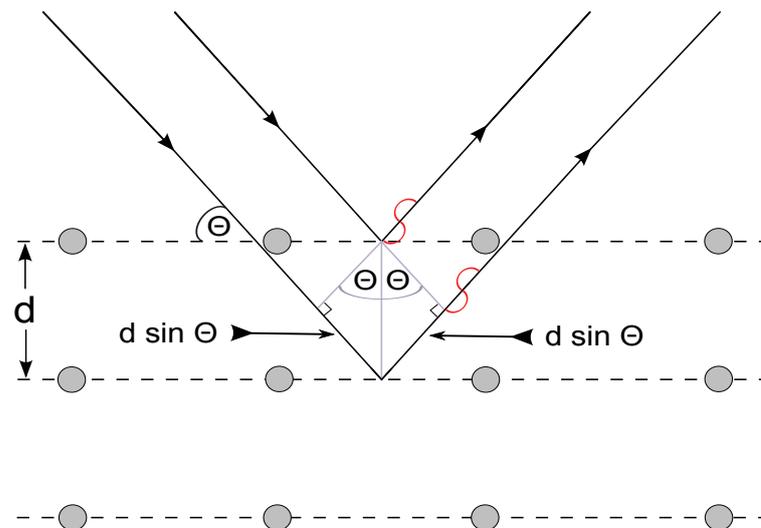


Abbildung 23.: Fallen monochromatische Röntgenwellen unter einem Winkel θ auf die Oberfläche des Festkörpers, so wird ein Teil der Strahlung an der ersten Netzebene gestreut. Die restliche Strahlung dringt tiefer in den Körper ein und es erfolgen weitere Streuprozesse. Dabei tritt zwischen Wellen benachbarter Netzebenen ein Wegunterschied von $2d_{hkl} \sin \theta$ auf, die sich nur dann konstruktiv überlagern, wenn der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ entspricht.

In einem kubischen System besteht aufgrund der hohen Symmetrie ein einfacher Zusammenhang zwischen den gemessenen hkl -Werten und dem Netzebenenabstand d_{hkl} ,

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}. \quad (11)$$

Die Bragg Bedingung macht eine klare Aussage über den Ort der auftreffenden Interferenz, nicht aber über deren Intensität. Um diese zu erhalten ist eine ausführlichere Analyse notwendig, da die Wellen nicht am Gitter, sondern an den Elektronenhüllen der Atome streuen. Dabei spielt die Verteilung der Elektronen innerhalb einer Gitterzelle eine wichtige Rolle. In einem Kristall ist jede physikalische Eigenschaft invariant gegenüber der Translation T . Diese Periodizität ist ideal um eine Fourier-Analyse durchzuführen. Hier wird die Annahme getroffen, dass die Wechselwirkung der Wellen mit den Atomen proportional zur Elektronendichte ist. Durch aufsummieren über alle Gittervektoren \vec{G} ergibt sich die Elektronendichte $n(\vec{r})$ [Kit06],

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}). \quad (12)$$

Nur Wellenzüge die eine Phasendifferenz von $\Delta\vec{k}$ aufweisen, tragen zur Amplitude bei. Wird diese Bedingung berücksichtigt und setzt die Fourier-Komponenten von $n(\vec{r})$ ein, so ergibt sich die Streuamplitude F durch die Integration über das Volumen einer Zelle mit,

$$F(G) = \sum_G \int_{V_Z} n_G \exp[i(\vec{G}-\Delta\mathbf{k})\cdot\vec{r}] dV. \quad (13)$$

Ist der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} , so verschwindet das Argument und die Streuamplitude ist gleich $F = Vn_G$. Unterscheidet sich der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ wesentlich vom Gittervektor \vec{G} , so ist die Streuamplitude F sehr gering [Kit06]. Die gestreute Intensität $I(G)$ ist proportional zum Quadrat des Betrages der Streuamplitude,

$$I(G) = |F(G)|^2 = F^*(G) \cdot F(G). \quad (14)$$

In der Praxis lässt sich aus den Messungen nur das Betragsquadrat des Strukturfaktors bestimmen, die Phaseninformation geht verloren, weshalb die Rücktransformation des Fourierintegrals zur Bestimmung der Elektronendichte $n(\vec{r})$ nicht möglich ist.

4.3. Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) ist eine etablierte Methode zur Analyse von Kristalloberflächen, die 1925 durch Clinton Davisson und Lester Germer in einem Experiment entdeckt wurde und damit die Wellennatur der Elektronen bestätigte. Innerhalb der Elektronenkanone werden Elektronen durch die Glühemission freigesetzt und anschließend durch ein elektrisches Feld zur Probe beschleunigt. Beim Aufprall auf die Probenoberfläche treten verschiedene Wechselwirkungen auf, wobei es im Normalfall ausreicht, nur die elastische Streuung mit der Elektronenhülle zu betrachten. Nach der Wechselwirkung streuen die Elektronen unter beliebige Winkel zurück und treffen teilweise auf dem Fluoreszenzschirm auf. Die Energie der gestreuten Elektronen reicht nicht aus um eine Fluoreszenz im Schirm auszulösen. Deshalb müssen sie auf dem Rückweg durch eine zusätzliche Spannung von 5 kV nachbeschleunigt werden. In der Abb. 24a ist der schematische Aufbau der LEED Apparatur zu sehen, in der zusätzlich ein Streuprozess unter einem Winkel θ abgebildet ist. Die Oberflächensensitivität dieses Verfahrens lässt sich durch den niedrigen Energiebereich der Elektronen begründen. Dieser liegt in einem effektiv nutzbaren Messbereich von 50-300 eV. Die Energie der Elektronen wird durch ein elektrisches Feld mit der Beschleunigungsspannung U_B geregelt,

$$E_{kin} = e \cdot U_B. \quad (15)$$

Bei diesen Energiebeträgen ist ein relativistischer Korrekturterm nicht notwendig, da die Geschwindigkeitsabweichung zur relativistischen Rechnung unter zehn Prozent liegt. Die Geschwindigkeit der Elektronen ist mit der folgenden Gleichung gegeben,

$$v_e = \sqrt{\frac{2eU_B}{m_e}}. \quad (16)$$

Den Elektronen, kann dank des von Louis de Broglie postulierten Welle-Teilchen Dualismus, eine Wellenlänge über deren Impuls zugeordnet werden, die im Größenbereich der interatomaren Abstände im Kristall liegt,

$$k_e = \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{2\pi \cdot m_e v_e}{h}. \quad (17)$$

Durch Einsetzen der Gl.16 in Gl.17 lässt sich die Wellenlänge der Elektronen bestimmen, die in der nachfolgenden Gleichung aufgeführt ist. Im nutzbaren Messbereich von 50-300 eV, liegen die Wellenlängen der Elektronen zwischen (0,71-1,73)Å,

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{m_e \cdot v_e} = \frac{12,264}{\sqrt{U_B}}; \quad \lambda_e \text{ in } [\text{Å}]. \quad (18)$$

Der zweite Grund für die Oberflächensensitivität liegt in der kleinen mittleren freien Weglänge der Elektronen innerhalb eines Festkörpers. Unter der mittleren freien Weglänge versteht man, den Weg, den ein Elektron in einem Festkörper zurücklegen kann, bevor es durch einen elastischen oder inelastischen Stoßprozess abgebremst oder gestreut wird. In der Abb. 24b lässt sich die Eindringtiefe der Elektronen durch die Universelle Kurve abschätzen. Im verwendeten Energiebereich des LEED 's liegt die Eindringtiefe der Elektronen unter zehn Monolagen, weshalb sich

der Aufbau im Ultrahochvakuum befinden muss, da schon wenige Schichten adsorbierter Teilchen die Messung stören. Im Falle eines kristallinen Festkörpers, in welchem die Atome einer strengen Ordnung unterliegen, lassen sich die Beugungsintensitäten durch Superposition der Wellenfunktionen aufsummieren. Maxima treten an Orten auf, bei denen die gestreuten Wellenfunktionen einen ganzzahligen Gangunterschied von $n\lambda_e$ haben. Die Ausbreitung der Elektronen müsste, exakt betrachtet, als Kugelwelle beschrieben werden. Die Lösungen solcher Wellengleichungen sind komplex und aus diesem Grund wird die Berechnung der Streumethoden vereinfacht, indem die Ausbreitung der Elektronen als eine ebene Welle angenommen wird. Hier setzt die Fraunhofersche Näherung an, die voraussetzt, dass der Abstand zwischen Schirm und Probe groß gegenüber den Kristalldimensionen ist, sodass die Wellenzüge im Unendlichen interferieren. Die zweite Vereinfachung wird durch die kinematische Näherung realisiert und beschränkt dabei die Art der Wechselwirkung. Es wird bei jedem Streuprozess angenommen, dass nur die elastische Einfachstreuung auftritt. Durch das zusätzlich angebrachte Metallgitter vor dem Schirm, werden die inelastisch gestreuten Elektronen durch ein Gegenfeld mit der Spannung U_G weitestgehend herausgefiltert, weshalb diese Näherung gut begründet ist. Beim senkrechten Einfall des Elektronenstrahls besteht deshalb ein einfacher geometrischer Zusammenhang zwischen dem beobachteten Beugungsbild im reziproken Raum und der planaren Gitterkonstante im realen Raum. In der Abb.24a wird dieser Zusammenhang an einem Reflex erster Ordnung demonstriert. Im ersten Schritt muss der Streuwinkel θ mit der folgenden Gleichung ermittelt werden,

$$\sin(\theta) = \frac{s}{r}. \quad (19)$$

Mit dem Streuwinkel θ lässt sich die planare Gitterkonstante über die Bragg Gleichung ermitteln. Die komplette Auswertung lässt sich im Anhang A.1 nachlesen. Die Variable s definiert den Abstand zwischen den Reflexen der nullten und der ersten Ordnung. Der Radius r kennzeichnet den Abstand zwischen der Probenoberfläche und dem Schirm.

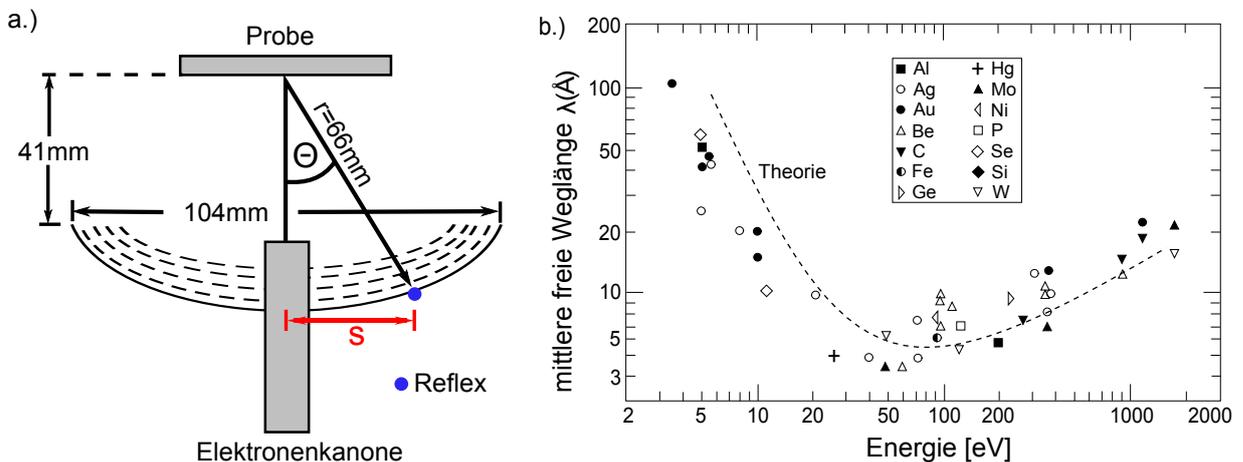


Abbildung 24.: Die linke Grafik zeigt den Aufbau eines LEED's. Die Elektronen werden auf die Oberfläche der Probe beschleunigt und wechselwirken miteinander. Nach dem Aufprall streuen die Elektronen beliebig. Aufgrund der hohen Ordnung innerhalb des Kristalls treten Überlagerungen der Wellenfunktionen auf, die am Fluoreszenzschirm als Reflex erscheinen. Die rechte Abbildung stellt die Universelle Kurve für die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper dar [DIF09].

4.3.1. Oberflächenrekonstruktion

Zur Oberfläche eines Festkörpers werden nur wenige Atomlagen gezählt. Sie unterscheiden sich vom restlichen Volumen des Festkörpers, da ihnen die Bindungspartner an der Oberfläche fehlen. Die Atome in der Grenzschicht haben deshalb das Bestreben sich den Nachbaratomen anzunähern, damit nicht genutzte Valenzelektronen Bindungen eingehen, um den niedrigsten Energiezustand zu erreichen. Diese Bindungen lassen die Gitterkonstante der Oberfläche größer erscheinen, weshalb man von einer rekonstruierten Oberfläche spricht [Gö94]. Ebenso können die ersten Atomlagen einen leichten Versatz zum Volumenmaterial aufweisen, weshalb im LEED weitere schwächere Reflexe auftauchen, die den Atomabstand scheinbar verringern [Kit06].

4.3.2. Beugung von Elektronen

Die Beugungsbedingung lässt sich anhand der Ewald Konstruktion erklären. In der Abb. 25 ist die Ewald Kugel in eine Ebene projiziert. Da die Periodizität senkrecht zur Probenoberfläche nicht gegeben ist, kann die dritte Laue Gleichung vernachlässigt werden. Aus diesem Grund können Stangen, die senkrecht zur Probenoberfläche angeordnet sind, eingezeichnet werden. Aufgrund der Tatsache, dass nur von elastischer Streuung ausgegangen wird, muss der Betrag des einfallenden Wellenvektors $|\vec{k}_i|$ gleich dem Betrag des Reflektierten $|\vec{k}_r|$ sein. Die Differenz der beiden Beträge ist als der Streuvektor $|\Delta\vec{k}|$ definiert, der die verursachte Änderung des Wellenvektors beschreibt.

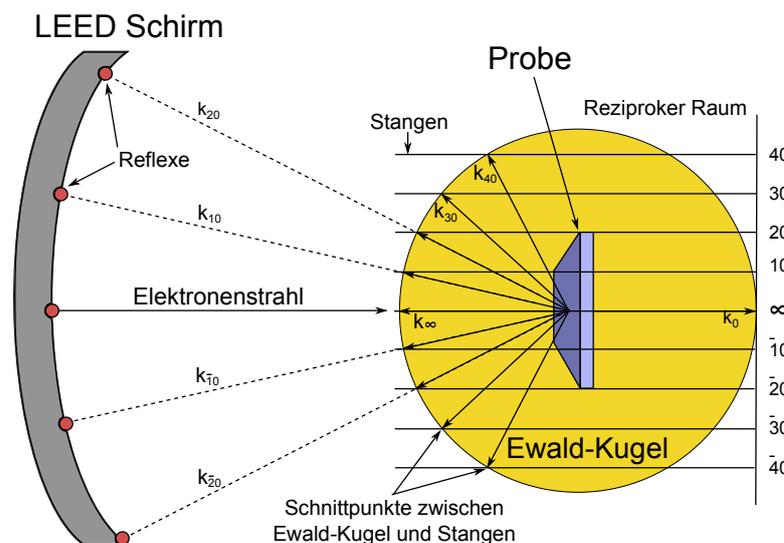


Abbildung 25.: In der Grafik wird die Beugungsbedingung für konstruktive Interferenz bei der LEED-Messung, durch die Ewald-Konstruktion veranschaulicht [Ew]. Daher tauchen auf dem Schirm nur Reflexe auf, wenn die Beträge der Gittervektoren \vec{G} gleich dem Streuwinkel $|\Delta\vec{k}|$ sind, die mit den Schnittpunkten der Ewald-Kugel und den eingezeichneten Stangen visualisiert sind.

Auftretende Reflexe werden im reziproken Raum durch den Gittervektor \vec{G}_{hkl} beschrieben,

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}. \quad (20)$$

Der Wellenvektor \vec{k}_r hat denselben Betrag wie \vec{k}_i aber die Richtung in die er streut ist variabel und so tritt nur dann konstruktive Interferenz auf, wenn der Streuvektor $|\Delta\vec{k}|$ gleich dem Gittervektor \vec{G} ist,

$$|\Delta\vec{k}| = |\vec{k}_i| - |\vec{k}_r| = \vec{G}. \quad (21)$$

Da $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r|$ ist, können die beiden Beträge zu einer Variable $|\vec{k}|$ zusammengefasst werden. Die Beugungsbedingung aus Gl.21 lässt sich wie folgt umformen,

$$(k + G)^2 = k^2. \quad (22)$$

Ist der Gittervektor \vec{G} senkrecht zu den parallelen Gitterebenen angeordnet, so besteht folgender Zusammenhang mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} und dem Gittervektor $|\vec{G}| = 2\pi n/d_{hkl}$,

$$2\left(\frac{2\pi}{\lambda_e}\right) \sin(\theta) = \frac{2\pi n}{d_{hkl}}. \quad (23)$$

Die Lösung der Herleitung ergibt die Bragg'sche Gleichung, die mit $n\lambda_e = 2d_{hkl} \sin(\theta)$ definiert ist. Da der Elektronenstrahl beim LEED senkrecht auf die Probe auftrifft, ist der Gangunterschied um den Faktor $d_{hk} \sin \theta$ verkürzt, weshalb in diesem Spezialfall die Bragggleichung wie folgt aussieht,

$$n\lambda_e = d_{hk} \sin \theta. \quad (24)$$

5. Auswertung der Ergebnisse

5.1. Terminierung

Die Auswertung beginnt mit den AFM Ergebnissen, in der ersten Messreihe die unbehandelten Substrate untersucht. Diese dienen nur einem ersten Eindruck für den Grundzustand der Oberfläche. Die zweite Messreihe vergleicht die Ergebnisse der Terminierung, die durch den HF-Prozess erfolgt ist, während die dritte Messreihe sich zusätzlich mit der Langzeitstabilität befasst. Zusätzlich werden die Fehlschnitte der drei Hersteller ermittelt, die durch das Trennverfahren entstehen. Der Heizprozess lässt sich in zwei Kategorien unterteilen. Die erste Messreihe beruht auf die vorgegeben Parameter des Artikels [Seo12] und dient zur Erfassung der einzelnen Schritte, während in der zweiten Messreihe eine Optimierung des Heizprozesses vorgenommen wurde. Die Substrate werden an zwei verschiedenen Flächen mit dem AFM gemessen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Sollten Terminierungen oder vorherige Messungen zweifelhafte Werte liefern, so wird zur Sicherheit eine dritte Messung vorgenommen. Zum Verständnis der Auswertung sind einige Höhenbilder der ersten und zweiten Messreihe aufgeführt, die restlichen Höhenbilder können dem Anhang A.3 AFM Messungen entnommen werden. Zum Nachweis der Terminierung wurde die Stufenhöhe an drei Stellen der Probe vermessen, die in den Höhenbildern gekennzeichnet sind. Aufgrund der niedrigen Rauigkeit gelangt das AFM an die Grenze seiner Auflösung, weshalb bei der Auswertung der Stufenhöhe ein Fehler von $\pm 0,5 \text{ \AA}$ aufgetreten ist. Fallen die gemittelten Stufen in die Größenordnung des Literaturwerts der Gitterkonstante vom Strontiumtitanat, ist die Terminierung erfolgt. Zum besseren Vergleich wird für jede gemittelte Stufe die relative Abweichung zum Literaturwert angegeben. Die Rauigkeit wurde bei jeder Probe über eine Messfläche von $1 \mu\text{m}^2$ gemittelt. Die erste Messung ergab, dass die gemittelte Rauigkeit mit einem Fehler von zehn Prozent behaftet ist, der für die restlichen Substrate übernommen wird. Zusätzlich werden maximale Löcher und Berge der Proben erfasst und miteinander verglichen. Zum Abschluss der Analyse wird die Anzahl an gravierenden Höhenunterschieden durch die Beobachtung der Höhenbilder grob abgeschätzt.

Erste Messreihe: Messung der unbehandelten Substrate

Die erste Messreihe untersucht die Oberfläche der zehn unbehandelten Substrate. In den Probenamen sind die Kürzel HF und WD enthalten, die später zur Unterscheidung des HF-Ätzprozesses und des Heizprozesses (WD = Water Deionizing) dienen. In diesem Abschnitt werden die Höhenbilder der drei Hersteller mit einem Höhenprofil abgebildet, welches für die Oberfläche als repräsentativ gilt. Der blaue Schnitt kennzeichnet im Höhenbild den Ort der Höhenmessung. Zusätzlich wird die Mateck HF.03 Probe dargestellt, da sie eine hohe Rauigkeit aufweist. Die Ergebnisse der anderen unbehandelten Substrate sind in der Tabelle 2 und 3 aufgelistet.

Probe: Mateck HF.02 unbehandelt

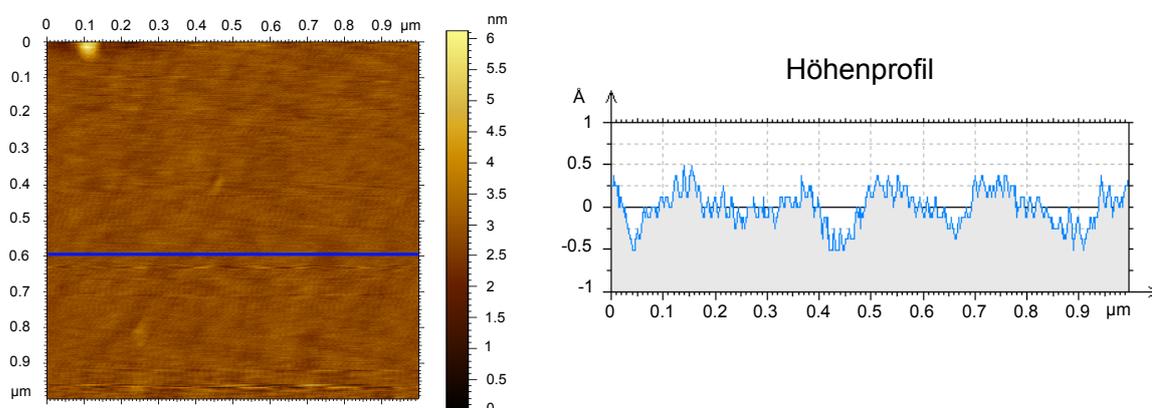


Abbildung 26.: Die Grafik zeigt die Topographie der unbehandelten Mateck M.HF.02 Probe. Die Oberfläche zeigt eine gleichmäßige geordnete Struktur, die für die restlichen Mateck Substrate, mit Ausnahme der M.HF.03 Probe, festgestellt wurde. Der Schnitt im Höhenbild stellt ein repräsentatives Höhenprofil für die Oberfläche dar, das im Mittel eine niedrige Rauigkeit erkennen lässt.

Probe: Crystec HF.01 unbehandelt

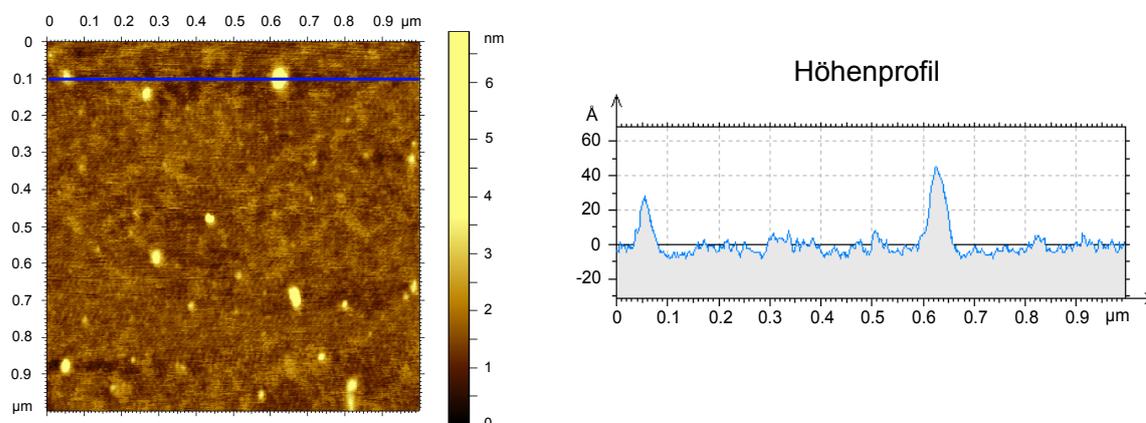


Abbildung 27.: Die Grafik zeigt die Topographie der unbehandelten Crystec C.HF.01 Probe. Die Oberfläche weist eine große Anzahl an Berge und Löcher auf. Das Höhenprofil zeigt zwei Berge. Der höchste Berg weist eine Größe von +50 Å auf.

Probe: SurfaceNet HF.01 unbehandelt

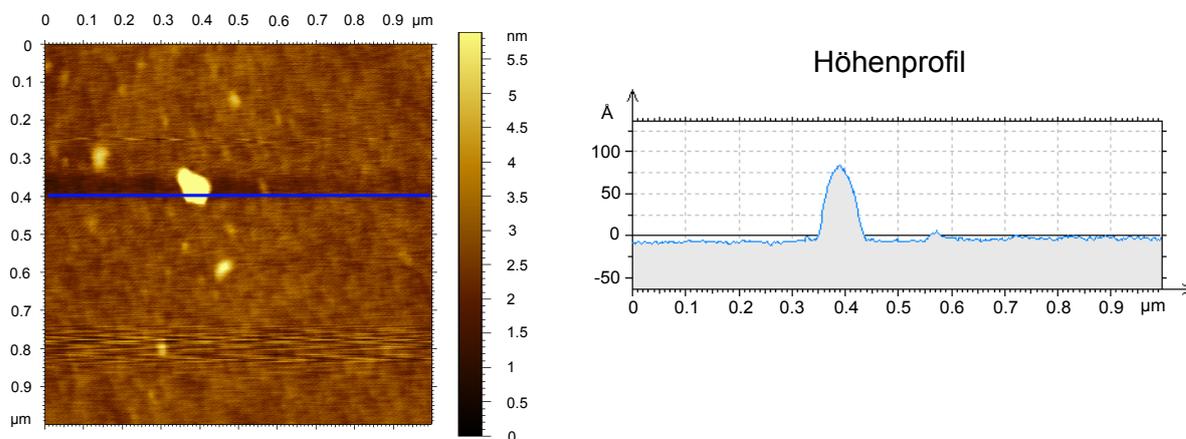


Abbildung 28.: Die Grafik zeigt die Topographie der unbehandelten SurfaceNet SN.HF.01 Probe. Das Höhenprofil zeigt die Abmessung des größten Berges, der über $+80 \text{ \AA}$ hoch ist. Die Anzahl an Berge und Löcher sind niedriger als bei der Crystec C.HF.01 Probe. Bei Betrachtung der Berge muss beachtet werden, dass die Messung nicht klären kann, ob es sich um Staubpartikel oder um Atome des Festkörpers handelt.

Probe: Mateck HF.03 unbehandelt

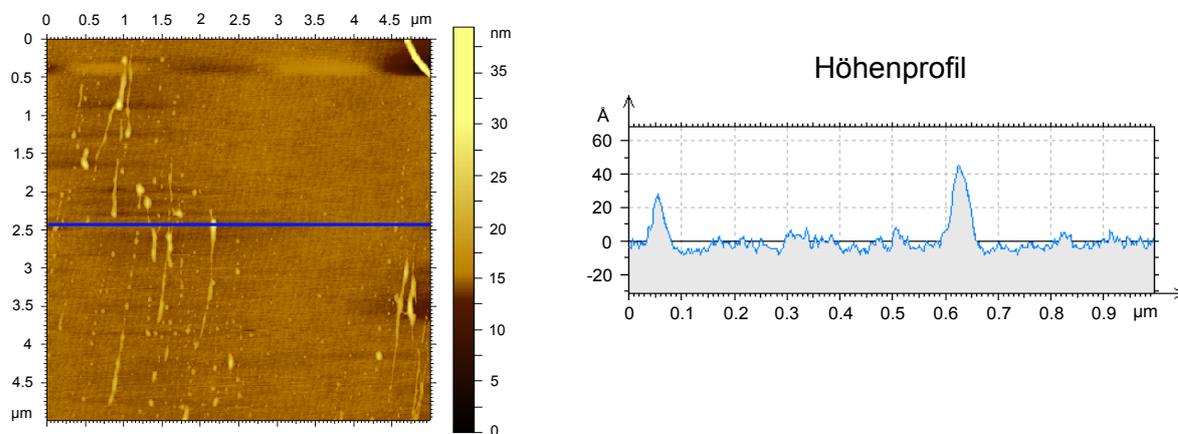


Abbildung 29.: Die Grafik zeigt die Topographie der unbehandelten Mateck M.HF.03 Probe. Diese besitzt im Gegensatz zu den anderen Proben eine erhöhte Rauigkeit, die um den Faktor 2,5 größer ist, was durch die hohe Anzahl an Bergen verursacht wird. Die Probe wurde nach der Messung erneut gereinigt, weshalb starke Verunreinigungen der Oberfläche unwahrscheinlich sind. Der Schnitt zeigt ein repräsentatives Höhenprofil für das Substrat und macht die Größe der Berge zur Oberfläche deutlich.

Tabelle 2.: Oberflächenbeschaffenheit der unbehandelten Substrate Teil 1

Probenbez.	M.HF.01	M.HF.02	M.HF.03	M.HF.04	M.HF.05
Anzahl Messung	2	2	2	2	2
allg. Beschaff.	eben	eben	eben	eben	eben
Rauigkeit ($\pm 10\%$)	4,4 Å	4,3 Å	10,1 Å	5,3 Å	4,7 Å
Loch _{max}	11,0 Å	32,9 Å	286,0 Å	29,1 Å	13,5 Å
Anzahl/ μm^2	< 5	< 5	< 5	< 5	< 10
Berg _{max}	20,3 Å	39,9 Å	325,0 Å	21,1 Å	17,7 Å
Anzahl/ μm^2	< 5	< 5	> 10	< 5	< 10

Tabelle 3.: Oberflächenbeschaffenheit der unbehandelten Substrate Teil 2

Probenbez.	C.HF.01	SN.HF.01	SN.WD.01	C.WD.01	M.WD.01
Anzahl Messung	2	2	2	2	2
allg. Beschaff.	uneben	eben	uneben	eben	eben
Rauigkeit ($\pm 10\%$)	6,6 Å	6,3 Å	10,9 Å	6,3 Å	5,2 Å
Loch _{max}	15,3 Å	39,0 Å	26,8 Å	26,8 Å	12,8 Å
Anzahl/ μm^2	< 5	< 5	< 5	< 5	< 10
Berg _{max}	53,6 Å	88,5 Å	99,5 Å	75,7 Å	34,5 Å
Anzahl/ μm^2	> 10	< 10	< 10	> 10	> 10

Der Tabelle 2 lässt sich entnehmen, dass die Mateck Substrate im Auslieferungszustand eine gute Oberflächenbeschaffenheit besitzen. Es befinden sich generell wenige Berge und Löcher auf der Oberfläche. Lediglich das Mateck M.HF.03 Substrat aus der Abb. 29 sticht mit einer erhöhten Rauigkeit aus den Messergebnissen heraus und wird als Ausreißer eingestuft. Die Mateck Proben besitzen eine Rauigkeit von 4-5,5 Å. Wie die Tabelle 3 zeigt, besitzen die SurfaceNet Substrate im Gegensatz zu den Crystec Substraten eine leicht bessere Oberflächenbeschaffenheit, die sich in der Anzahl an Bergen und Löchern festmachen lässt. Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Mateck Proben im Auslieferungszustand die niedrigste Rauigkeit aufweisen, gefolgt von Crystec und SurfaceNet.

Prozessablauf der Oberflächenbehandlung

Bevor die Ergebnisse der Oberflächenbehandlung präsentiert werden können, werden in diesem Abschnitt die verschiedenen Prozessabläufe eingeführt.

HF-Prozess¹

1. Reinigung im Ultraschallbad in Aceton und Ethanol für jeweils drei Minuten.
2. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.
3. Reinigung im Ultraschallbad in destilliertem Wasser für drei Minuten gereinigt.
4. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.
5. Substrate werden in der Flusssäure für drei Minuten und 45 Sekunden geätzt.
6. Abschluss der Terminierung durch einen Heizprozess unter Luftatmosphäre für zwei Stunden auf 950°C.

Heiz-Prozess nach [Seo12]

1. Reinigung im Ultraschallbad in Aceton und Ethanol für jeweils drei Minuten.
2. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.
3. Erster Heizprozess unter Luftatmosphäre für eine Stunde auf 1000°C.
4. Spülvorgang im Ultraschallbad in destilliertem Wasser für 30 Sekunden.
5. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.
6. Zweiter Heizprozess unter Luftatmosphäre für eine Stunde auf 1000°C.
7. Zweiter Spülvorgang im Ultraschallbad in destilliertem Wasser für 30 Sekunden schließt die Terminierung ab.
8. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.

optimierter Heiz-Prozess

1. Reinigung im Ultraschallbad in Aceton und Ethanol für jeweils drei Minuten.
2. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.
3. Erster Heizprozess unter Luftatmosphäre für eine Stunde auf 1000°C.
4. Spülvorgang im Ultraschallbad in destilliertem Wasser für 30 Sekunden.
5. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.
6. Zweiter Heizprozess unter Luftatmosphäre für zwei Stunden auf 950°C.
7. Zweiter Spülvorgang im Ultraschallbad in destilliertem Wasser für 30 Sekunden.
8. Substrate werden mit Stickstoff getrocknet.

¹Der Ätzprozess wurde von Markus Schmitz und Markus Waschk durchgeführt.

Bestimmen der Stufenhöhe

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Stufenhöhe an der Abb. 30 erklärt. Das Höhenbild der behandelten Mateck HF.03 Probe lässt eine einheitliche Stufenbildung über die gemessene Probenfläche erkennen. Zur Bestimmung der gemittelten Stufenhöhe werden drei unterschiedliche Übergänge gemessen. Die Höhenunterschiede lassen sich mit der Farbskala nicht unterscheiden, weshalb die Messdaten der Stufe eins und zwei in der Abb. 31 in einem Höhendigramm veranschaulicht werden.

Probe: Mateck HF.03 behandelt

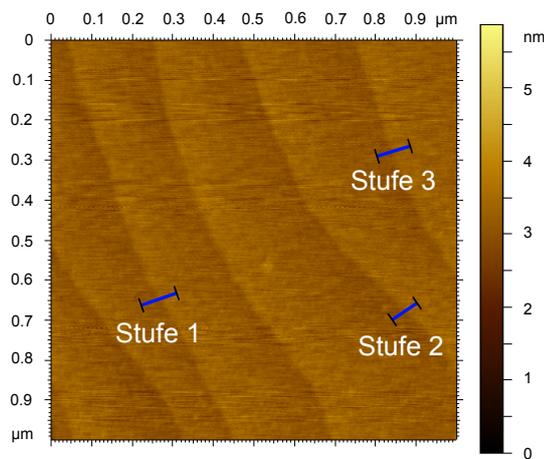


Abbildung 30.: Die Grafik zeigt die Topographie der terminierten Mateck M.HF.03 Probe. Das Höhenbild lässt eine einheitliche Stufenbildung über die gemessene Probenfläche erkennen. Zur Bestimmung der gemittelten Stufenhöhe werden drei unterschiedliche Übergänge gemessen. Die Höhenunterschiede lassen sich mit der Farbskala nicht unterscheiden, weshalb die Messdaten der Stufe eins und zwei in der Abb. 31 in einem Höhendigramm veranschaulicht werden.

Höhendiagramme

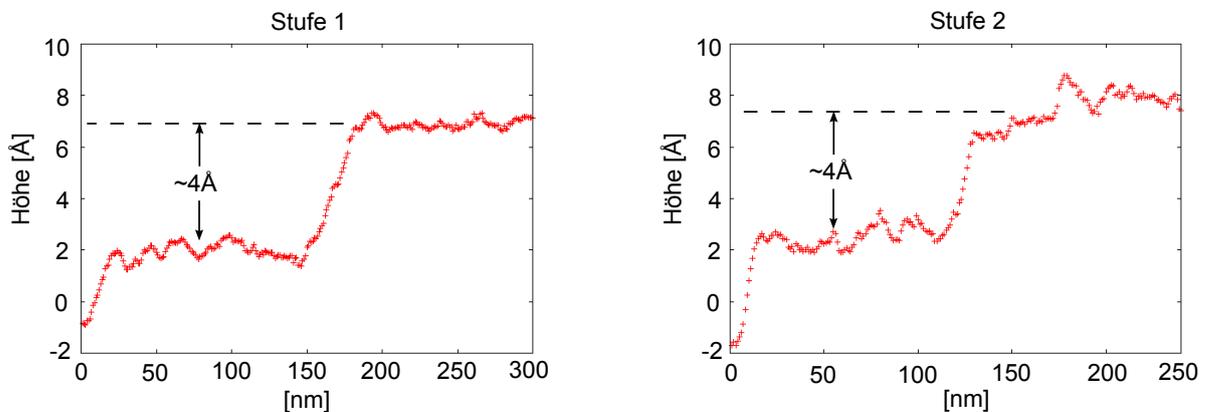


Abbildung 31.: Die Grafiken zeigen die Stufenhöhe der Stufe eins und zwei aus der Abb. 30. Der Höhenunterschied liegt in beiden Fällen bei vier Ångström.

HF-Terminierung: Zweite Messreihe

Die zweite Messreihe untersucht vier Mateck Substrate, nachdem die Oberfläche mit der Flusssäure behandelt wurde. Ein Vergleich zwischen den drei Herstellern war zu dem Zeitpunkt nicht möglich, da Crystec und SurfaceNet zu Beginn des ersten Ätzprozesses nicht verfügbar waren.

Tabelle 4.: Zweite Messreihe: Ätzverfahren

Probenbez.	M.HF.01	M.HF.02	M.HF.03	M.HF.04
Anzahl Messung	2	2	2	2
Stufe 1	2,7 Å	3,5 Å	3,4 Å	3,5 Å
Stufe 2	2,1 Å	3,1 Å	3,5 Å	3,5 Å
Stufe 3	2,5 Å	3,6 Å	3,7 Å	4,4 Å
gem. Stufe ($\pm 14\%$)	2,4 Å	3,6 Å	3,7 Å	3,8 Å
Literaturwert SrTiO ₃	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å
rel. Abweichung	38,0%	9,0%	6,5%	3,2%
Rauigkeit ($\pm 10\%$)	4,4 Å	4,2 Å	4,4 Å	4,4 Å
Verlauf	gleichm.	gleichm.	gleichm.	gleichm.
Terminierung	nein	ja	ja	ja
Loch _{max}	33,2 Å	17,9 Å	34,1 Å	16,6 Å
Anzahl/ μm^2	< 5	< 5	< 5	< 5
Berg _{max}	20,4 Å	21,7 Å	24,6 Å	19,1 Å
Anzahl/ μm^2	> 10	> 10	> 10	> 10

Die zweite Messreihe ergab an allen vier Mateck Proben einen regelmäßigen Verlauf der Stufenbildung, die sich über die gesamte Probenfläche erstreckt. Wie die Tabelle 4 zeigt, weist die Mateck M.HF.01 Probe eine Stufenhöhe auf, die um 38 % vom Literaturwert abweicht, weshalb keine vollständige Terminierung erfolgt ist. Die drei anderen Mateck Proben wurden einheitlich terminiert und weichen maximal um 9 % vom Literaturwert ab. Die gemittelten Rauigkeiten der vier Proben liegen zwischen 4-4,4 Å und weichen von den Rauigkeiten der unbehandelten Substrate, mit Ausnahme der Mateck M.HF.03 Probe, geringfügig ab. Das Ergebnis der Mateck M.HF.03 Probe nach der Oberflächenbehandlung lässt erkennen, dass auch Substrate die im Auslieferungszustand eine erhöhte Rauigkeiten aufweisen, für die Terminierung verwendet werden können. Abschließend lässt sich festhalten, dass drei der vier Substrate terminiert wurden, deren Oberflächengüte als gut eingeschätzt wird.

HF-Terminierung: Dritte Messreihe Langzeitstabilität

Die dritte Messreihe untersucht die Substrate der drei Hersteller nach der Oberflächenterminierung, die durch den HF-Prozess erfolgt ist. Eine weitere Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung überprüft die Langzeitstabilität der Terminierung.

Tabelle 5.: Dritte Messreihe: Ätzverfahren Langzeitstabilität

Probenbez.	M.HF.05		C.HF.01		SN.HF.01	
	sofort	nach 7 Tagen	sofort	nach 7 Tagen	sofort	nach 7 Tagen
Messzeitpunkt						
Anzahl Messung	2	2	2	3	2	2
Stufe 1	3,5 Å	4,2 Å	3,2 Å	3,8 Å	3,3 Å	4,3 Å
Stufe 2	4,1 Å	3,8 Å	3,5 Å	3,7 Å	4,1 Å	3,4 Å
Stufe 3	3,8 Å	3,5 Å	3,4 Å	4,6 Å	4,2 Å	3,5 Å
gem. Stufe ($\pm 14\%$)	3,8 Å	3,8 Å	3,6 Å	4,1 Å	3,8 Å	3,8 Å
Literaturwert SrTiO ₃	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å
rel. Abweichung	3,5 %	2,4 %	9,0 %	3,7 %	1,9 %	4,0 %
Rauigkeit ($\pm 10\%$)	5,6 Å	5,3 Å	4,1 Å	5,0 Å	4,7 Å	7,3 Å
Verlauf	gleichm.	gleichm.	ungleichm.	ungleichm.	gleichm.	gleichm.
Terminierung	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Langzeitstabil	-	ja	-	nein	-	ja
Loch _{max}	21,3 Å	28,10 Å	19,3 Å	13,8 Å	21,2 Å	21,3 Å
Anzahl/ μm^2	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Berg _{max}	18,1 Å	25,0 Å	16,3 Å	16,1 Å	24,7 Å	42,4 Å
Anzahl/ μm^2	> 10	< 10	> 10	< 10	> 10	> 10

Wie die Tabelle 5 erkennen lässt, weisen die Mateck M.HF.05 und SurfaceNet SN.HF.01 Substrate nach der Terminierung eine gleichmäßige Stufenbildung über die gesamte Probenfläche auf. Beim Crystec Substrat sind ebenfalls Stufen über die Probe verteilt, die aber weitaus weniger gleichmäßig angeordnet sind. Die Stufenhöhe der Mateck und SurfaceNet Proben liegen mit 3,5 % bzw. 1,9 % nahe am literarischen Wert der Gitterkonstante, wohingegen die Crystec Probe mit 9,0 % die höchste Abweichung aufweist. Alle drei Proben passen innerhalb ihrer Fehlergrenze zum Literaturwert, weshalb die Terminierung erfolgt ist. Sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung wurden die Substrate ein weiteres Mal überprüft, um festzustellen, ob sich die Oberfläche mit zunehmender Zeit unter dem Einfluss der Luftatmosphäre ändert. Die Mateck und SurfaceNet Proben behielten ihre gestufte Oberfläche vollständig bei, weshalb die Langzeitstabilität gegeben ist. Die Crystec Probe besitzt sieben Tage später eine ungeordnete Oberfläche, die in der Abb. 32 dem ersten Messergebnis gegenüber gestellt wird. Es treten einzelne Terrassen auf, die eine mittlere Stufenhöhe von 4,05 Å aufweisen. Die mittlere Stufenhöhe ist in den sieben Ta-

gen um $0,55 \text{ \AA}$ angestiegen, weshalb vermutet wird, dass unabhängig vom Hersteller bestimmte Proben nach dem Heizprozess eine reaktive Oberfläche aufweisen. Es lässt sich zum Abschluss festhalten, dass die Mateck M.HF.05 Probe das beste Gesamtergebnis liefert.

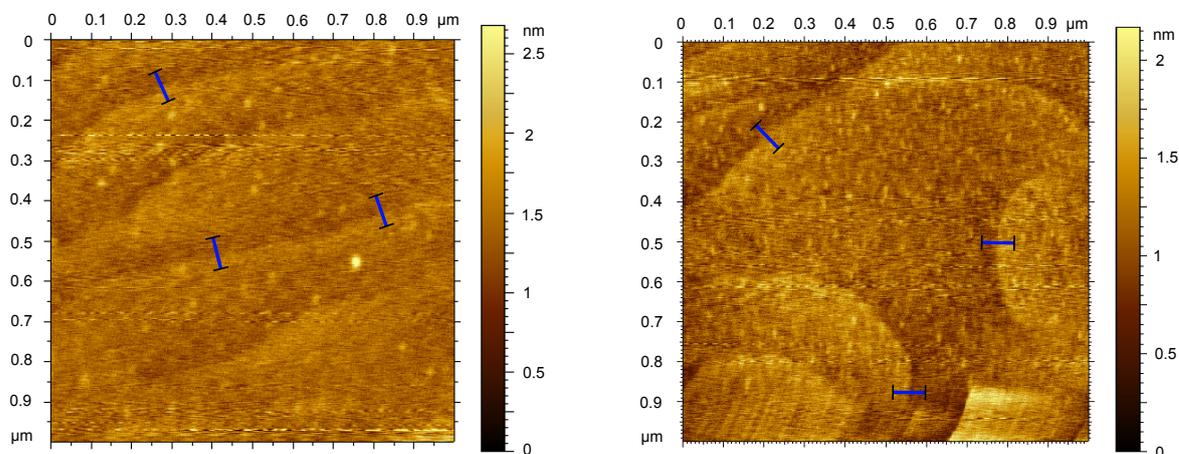


Abbildung 32.: Das linke Höhenbild zeigt die terminierte Oberfläche der Crystec C.HF.01 Probe unmittelbar nach dem HF-Prozess. Sieben Tage später wurde die Oberfläche ein weiteres Mal gemessen. Es treten einzelne Terrassen auf, die willkürlich angeordnet sind und eine mittlere Stufenhöhe von $4,05 \text{ \AA}$ aufweisen.

Fehlschnitt

In diesem Abschnitt werden die Fehlschnitte der drei Hersteller in der Tabelle 6 gegenübergestellt. Hierzu wurde der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet.

Tabelle 6.: Fehlschnitt der Substrate

Hersteller	Crystec	Mateck	SurfaceNet
$\bar{\alpha}_F$	$(0,01 \pm 0,01)^\circ$	$(0,03 \pm 0,01)^\circ$	$(0,04 \pm 0,02)^\circ$

Hier lässt sich festhalten, dass der Hersteller Crystec den kleinsten Fehlschnitt beim Trennungsvorgang erzeugt. Mateck und SurfaceNet liegen mit $0,3^\circ$ bzw. $0,4^\circ$ auf demselben Niveau.

Terminierung durch Heizen: Erste Messreihe

In der ersten Messreihe des Heizverfahrens wurden die Werte aus dem Artikel [Seo12] benutzt, um deren Aussagekraft zu überprüfen. Dabei wurde nach jedem Prozess eine Messung mit dem AFM vorgenommen, um die Einflüsse der einzelnen Schritte zu erfassen. Parallel dazu wurden die Oberflächen der Mateck M.WD.01 und SurfaceNet SN.WD.01 nach jedem Prozess überprüft. Im Anhang A.3 Abb. 55-60 wurden die einzelnen Schritte des Prozesses an der C.WD.01 Probe erfasst. Bis zum ersten Spülvorgang treten vereinzelt Terrassen auf, die willkürlich auf der Oberfläche angeordnet sind. Nach der zweiten Heizphase treten gleichförmige Stufen über die Probenfläche auf. Zusätzlich lässt sich eine erhöhte Anzahl an Berge auf der gestuften Oberfläche feststellen, die nach den zweiten Spülvorgang verschwinden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass das Strontiumoxid durch den Heizprozess an die Oberfläche diffundiert sich festsetzt und mit dem destillierten Wasser gelöst wird, was der Abb. 33 entnommen werden kann.

Probe: Crystec WD.01 nach zweiter Heizphase und finalen Spülvorgang

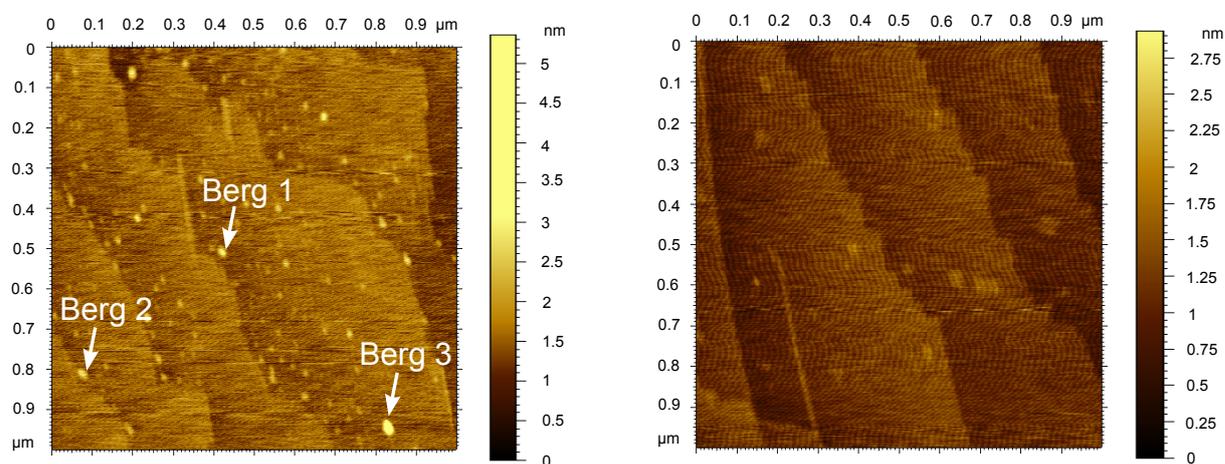


Abbildung 33.: Die Grafik links zeigt die Oberflächenbeschaffenheit nach der zweiten Heizphase. Es lassen sich viele Berge auf der Oberfläche erkennen, die nach dem Spülvorgang im destillierten Wasser verschwunden sind, was das Höhenbild rechts erkennen lässt. Deshalb wird davon ausgegangen, dass das Strontiumoxid durch den Heizprozess an die Oberfläche diffundiert sich festsetzt und mit dem destillierten Wasser gelöst wird.

Tabelle 7.: Erste Messreihe: Heizprozess nach [Seo12]

Probenbez.	C.WD.01		M.WD.01		SN.WD.01	
	sofort	nach 7 Tagen	sofort	nach 7 Tagen	sofort	nach 7 Tagen
Anzahl Messung	2	3	2	3	2	3
Stufe 1	3,8 Å	4,3 Å	3,1 Å	4,5 Å	3,9 Å	5,1 Å
Stufe 2	4,2 Å	3,7 Å	3,4 Å	5,0 Å	4,9 Å	4,8 Å
Stufe 3	3,5 Å	3,8 Å	3,6 Å	4,7 Å	5,1 Å	4,2 Å
gem. Stufe ($\pm 14\%$)	3,8 Å	4,0 Å	3,4 Å	4,7 Å	4,6 Å	4,7 Å
Literaturwert SrTiO ₃	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,9 Å	3,9 Å
rel. Abweichung	2,4 %	1,2 %	12,9 %	20,6 %	18,6 %	19,9 %
Rauigkeit ($\pm 10\%$)	4,9 Å	4,9 Å	4,7 Å	5,3 Å	5,8 Å	6,0 Å
Verlauf	gleichm.	ungleichm.	gleichm.	ungleichm.	gleichm.	ungleichm.
Terminierung	ja	nein	ja	nein	nein	nein
Langzeitstabil	-	nein	-	nein	-	nein
Loch _{max}	10,2 Å	11,3 Å	12,8 Å	17,9 Å	16,6 Å	28,1 Å
Anzahl/ μm^2	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Berg _{max}	19,1 Å	17,1 Å	31,0 Å	19,1 Å	49,8 Å	24,2 Å
Anzahl/ μm^2	> 10	< 5	< 5	< 5	< 5	> 10

Die Oberflächenbehandlung ergab bei der Crystec C.WD.01 und Mateck M.WD.01 Probe eine einheitliche Terminierung, deren Stufenhöhe innerhalb der Fehlergrenze zum Literaturwert der Gitterkonstante passen. Die Abweichung beträgt beim Crystec Substrat 2,4 %, während die Mateck Probe um 12,9 % abweicht. Die SurfaceNet SN.WD.01 Probe wies ebenfalls eine einheitliche Stufenbildung auf, die gleichmäßig über die Probenfläche verläuft, jedoch weicht die gemittelte Stufenhöhe mit 4,6 Å um 18,6 % vom Literaturwert ab und liegt außerhalb der Fehlergrenze, weshalb keine Terminierung erfolgt ist. Die Messung sieben Tage später ergab, dass sich die Oberfläche der drei Substrate relaxierte. Es sind einzelne Terrassen zu erkennen, die willkürlich angeordnet sind und zudem eine größere Stufenhöhe besitzen. Es ist außerdem ersichtlich, dass die Rauigkeit unabhängig vom Hersteller mit einem späteren Messzeitpunkt zunimmt.

Terminierung durch Heizen: Optimierung des Heizprozesses

In der zweiten Messreihe des Heizverfahrens wurden die Parameter der ersten Heizphase und die anschließenden Spülvorgänge beibehalten. Die Heizdauer und Temperatur wurden in der zweiten Heizphase verändert¹. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden zwei Mateck Substrate aus derselben Produktionsreihe verwendet. Eine weitere Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung überprüft die Langzeitstabilität der Terminierung.

Tabelle 8.: Zweite Messreihe: Optimierung des Heizprozesses

Probenbez.	M.WD.05		M.WD.06		M.WD.07
	sofort	nach 7 Tagen	sofort	nach 7 Tagen	sofort
Messzeitpunkt					
Anzahl Messung	2	2	2	2	3
Stufe 1	3,7 Å	4,3 Å	4,1 Å	3,6 Å	4,9 Å
Stufe 2	3,6 Å	4,1 Å	3,9 Å	3,6 Å	5,7 Å
Stufe 3	3,9 Å	3,7 Å	3,6 Å	3,7 Å	4,1 Å
gem. Stufe ($\pm 14\%$)	3,7 Å	4,0 Å	3,9 Å	3,6 Å	4,9 Å
Literaturwert SrTiO ₃	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å	3,90 Å
rel. Abweichung	4,7 %	3,2 %	0,6 %	6,8 %	24,9 %
Rauigkeit ($\pm 10\%$)	4,8 Å	5,6 Å	4,1 Å	4,7 Å	7,7 Å
Verlauf	gleichm.	gleichm.	gleichm.	gleichm.	ungleichm.
Terminierung	ja	ja	ja	ja	nein
Langzeitstabil	-	ja	-	ja	-
Loch _{max}	11,5 Å	35,7 Å	11,5 Å	16,6 Å	16,6 Å
Anzahl/Fläche	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Berg _{max}	30,6 Å	99,5 Å	24,2 Å	12,8 Å	54,9 Å
Anzahl/Fläche	< 5	> 10	< 5	< 5	< 5

Die Mateck M.WD.05 und M.WD.06 Substrate weisen nach der Oberflächenbehandlung eine eindeutige Terminierung auf. Die Tabelle 8 zeigt, dass der Verlauf der Stufen gleichmäßig über die Probenfläche verteilt ist und die Stufenhöhe mit einer Abweichung von 0,6 % bzw. 4,7 %, nahe an der Gitterkonstanten des Substrats liegt. Im Gegensatz zur ersten Messreihe ist die Terminierung auch sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung unverändert, weshalb die Langzeitstabilität gegeben ist. Im letzten Schritt wurde durch weitere Veränderungen im Prozess versucht, das Ergebnis der Terminierung ein weiteres Mal zu verbessern. Deshalb wurden die Parameter der ersten Heizphase ebenfalls auf 950°C für zwei Stunden festgelegt. Die Veränderung des Prozesses brachte an der Mateck M.WD.07 Probe keine Verbesserung der Oberflächengüte. Die Terminierung blieb vollständig aus, weshalb auf weitere Messungen für die Langzeitstabilität verzichtet wurde. Die gemittelte Rauigkeit beträgt 7,7 Å und die Stufenhöhe weicht um 25 % vom Literaturwert ab. Im Vergleich zur ersten Messreihe hat die erste Optimierung eine Verbesserung der Langzeitstabilität bewirkt, die zuvor nicht gegeben war. Die Abweichung der Stufenhöhe hat sich im Mittel geringfügig verbessert.

¹Temperatur: 1000°C → 950°C, Dauer: eine Stunde → zwei Stunden.

5.2. LEED¹

Die Aufnahme der Beugung niederenergetischer Elektronen ist in der Abb.34 dargestellt. Die willkürlichen Unebenheiten des unbehandelten Substrates sorgen in der linken LEED-Aufnahme für ein diffuses Streubild, weshalb sich nur die Reflexe der ersten Ordnung schwach erkennen lassen. Nach der Oberflächenbehandlung zeigt die rechte LEED-Aufnahme scharfe Reflexe, die regelmäßig angeordnet sind und eine hohe Intensität aufweisen. Da die Elektronen nur wenige Atomlagen in den Festkörper eindringen, muss sich die Ordnung der Oberfläche geändert haben, was eine qualitative Aussage für die Terminierung der Oberfläche zulässt. Insgesamt konnten drei Substrate vermessen werden, die nach der Oberflächenbehandlung scharfe Reflexe zeigten. Im nächsten Schritt wurde die planare Gitterkonstante bestimmt und in der Tabelle 9 gegenübergestellt.

Tabelle 9.: planare Gitterkonstante

Probenbez.	M.WD.01	SN.WD.01	C.WD.01
$a_0 = b_0$	$(3,502 \pm 0,531) \text{ \AA}$	$(3,450 \pm 0,682) \text{ \AA}$	$(3,503 \pm 0,462) \text{ \AA}$
Literaturw. SrTiO_3	3,905 Å	3,905 Å	3,905 Å
rel. Abweichung	11,51%	13,19%	11,48%

Die ermittelten Gitterkonstanten weichen über 10 % vom Literaturwert der Gitterkonstante ab. Die Ursache konnte nicht geklärt werden, da beim späteren Einschleusen mehrere Proben in der Vakuumkammer verloren gegangen sind, weshalb die Messmethode nicht weiter verwendet wurde. Beim Betrachten der relativen Abweichung muss ein systematischer Fehler vorliegen. Es wird davon ausgegangen, dass der Fokus nicht optimal eingestellt war. Die andere Möglichkeit besteht in einem Messfehler, der beim Bestimmen der Reflexabstände s aufgetreten sein könnte.

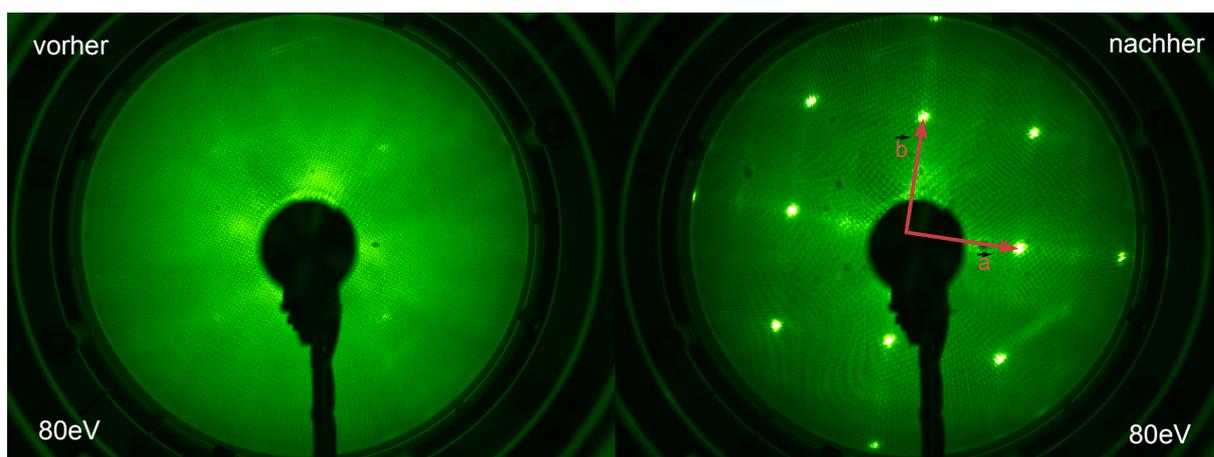


Abbildung 34.: Die linke Grafik zeigt die LEED-Aufnahme der unbehandelten Probe M.WD.01. Die willkürlichen Unebenheiten der Oberfläche sorgen für ein diffuses Streubild, weshalb nur die Reflexe der ersten Ordnung sichtbar sind. Nach der Oberflächenbehandlung wurde die Probe erneut gemessen. Die Messung rechts zeigt scharfe Reflexe, die regelmäßig angeordnet sind und zudem eine hohe Intensität aufweisen, die auf eine geordnete Oberflächenstruktur schließen lässt. Zwischen den Hauptreflexen lassen sich schwache Reflexe erkennen, die auf eine leichte Verschiebung der Oberflächenlage hindeuten.

¹Die Auswertung des LEED's lässt sich im Anhang A1 nachlesen.

5.3. Röntgendiffraktometrie

Der letzte Teil der Auswertung beschäftigt sich mit der Kristallqualität der Substrate. Zum Qualitätsvergleich wurden die Gitterkonstanten und die Halbwertsbreite der Reflexe ermittelt¹. Insgesamt wurden jeweils zwei Proben der drei Hersteller vermessen. Im ersten Teil wird die Qualität der unbehandelten Substrate untersucht. Nach der Messung wurden die Proben mit dem HF-Prozess terminiert, um zu sehen ob sich die Qualität des Kristalls nach der Behandlung verändert hat. Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse der geheizten Proben präsentiert und mit den geätzten verglichen. Der Abschluss bildet die xy-Messung, die die Intensitätsverteilung des gewählten Reflexes über die Probenfläche betrachtet. In der linken Abb. 35 ist die Messung eines (200) Reflexes dargestellt. Zur Ermittlung der Halbwertsbreite wird ein Schnitt durch den Reflex durchgeführt. Die Breite und Form des Reflexes ist ein Maß für die Ordnung im Kristall. Fehler im Aufbau führen zu einer Verbreiterung, der auch nur einzelne Richtungen betreffen kann, wie es die linke Grafik demonstriert. Durch eine Voigt-Anpassung lassen sich die notwendigen Parameter für die Halbwertsbreite bestimmen.

Probe: Crystec C.HF.01 Messung des hl200 Reflexes

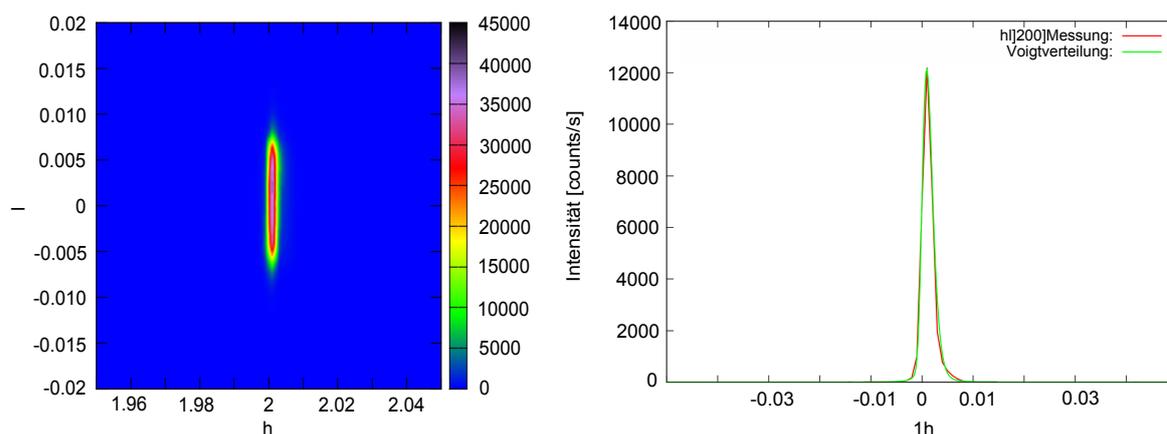


Abbildung 35.: Die linke Grafik zeigt den (200) Reflex, der Crystec C.HF.01 Probe, in die hl-Ebene projiziert. Zur Ermittlung der Halbwertsbreite wird ein Schnitt durch den Reflex durchgeführt. Die Breite und Form des Reflexes ist ein Maß für die Ordnung im Kristallinnern. Fehler im Aufbau führen zu einer Verbreiterung, der auch nur in einzelne Richtungen auftreten kann, wie es die linke Grafik demonstriert. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite werden die Reflexe in der rechten Grafik an eine Voigtverteilung angepasst.

Der abgebildete Reflex unterscheidet sich von allen anderen Messungen, da die Verbreiterung des Reflexes gleichförmiger erscheinen sollte. Die Ursache für die Verbreiterung kann durch eine Vielzahl unterschiedlicher Kristallfehler verursacht werden, die nachfolgend erwähnt werden. Eine mögliche Interpretation liegt in der Verzerrung des Kristalls in eine Richtung, der in die Gitterkonstante der c-Richtung abweicht. Im Allgemeinen sind nicht alle Flächen vollständig ausgebildet und die Größe der Kristallflächen können unterschiedlich sein. Verwachsungen oder Zwillingsbildungen führen zu einer Verfremdung der Morphologie und können ebenfalls eine Verbreiterung in eine Richtung verursachen. Trotz der unterschiedlichen Ausbildung kann die Orientierung einer Fläche erhalten bleiben und so könnte der Reflex nur in eine Richtung stark verbreitert erscheinen.

¹Die Auswertung der Diffraktometrie lässt sich im Anhang A.2 nachlesen.

Kristallqualität: unbehandelte/ behandelte Substrate

Tabelle 10.: Kristallqualität der unbehandelten Substrate

Probenbez.	C.HF.01	SN.HF.01	M.HF.01
d_{200}	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	0,5 ‰	0,5 ‰	0,5 ‰
FWHM_V	$29,67 \cdot 10^{-4}$	$39,93 \cdot 10^{-4}$	$48,39 \cdot 10^{-4}$
d_{002}	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	0,5 ‰	0,3 ‰	< 0,1 ‰
FWHM_V	$24,03 \cdot 10^{-4}$	$49,74 \cdot 10^{-4} \text{ A}$	$41,62 \cdot 10^{-4}$
d_{310}	$(3,94 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,97 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,96 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	9,1 ‰	16,8 ‰	16,5 ‰
FWHM_V	$57,66 \cdot 10^{-4}$	$66,41 \cdot 10^{-4}$	$51,83 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11.: Kristallqualität der behandelten Substrate Teil 1

Probenbez.	C.HF.01	SN.HF.01	M.HF.01
d_{200}	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	0,3 ‰	1,0 ‰	0,2 ‰
FWHM_V	$17,22 \cdot 10^{-4}$	$24,27 \cdot 10^{-4}$	$25,60 \cdot 10^{-4}$
d_{002}	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	0,5 ‰	0,3 ‰	0,2 ‰
FWHM_V	$22,74 \cdot 10^{-4}$	$17,63 \cdot 10^{-4}$	$27,21 \cdot 10^{-4}$
d_{310}	$(3,96 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,96 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,96 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	15,7 ‰	15,7 ‰	15,4 ‰
FWHM_V	$61,01 \cdot 10^{-4}$	$49,59 \cdot 10^{-4}$	$61,55 \cdot 10^{-4}$

Die Gitterkonstanten $a_0 = d_{200}$ und $b_0 = d_{002}$ wurde aus den (200) Reflexen ermittelt und weisen eine niedrige Abweichung zum Literaturwert der Gitterkonstante auf, die im Promillebereich liegt. Die Gitterkonstante $c_0 = d_{020}$ wurde aus den (310) Reflex ermittelt. Dieser weicht bei allen Substraten vom Literaturwert ab. Ein Qualitätsvergleich anhand der Gitterkonstante, macht keinen Sinn, da die Abweichungen zu gering sind. Beim Vergleich der Halbwertsbreiten lässt sich erkennen, dass Crystec die niedrigste Halbwertsbreite besitzt. Die Mateck und SurfaceNet Substrate unterscheiden sich im Mittel kaum und werden deshalb als gleichwertig eingestuft. Nach der Oberflächenbehandlung verbesserte sich die Halbwertsbreite aller Hersteller, was mit Vorsicht zu genießen ist, da der Fehler der Messung nicht bekannt ist.

Kristallqualität: geheizte Substrate

Tabelle 12.: Kristallqualität der behandelten Substrate Teil 2

Probenbez.	C.WD.01	SN.WD.01	M.WD.01
d_{200}	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	$< 0,1 \text{ ‰}$	$0,5 \text{ ‰}$	$0,3 \text{ ‰}$
FWHM_V	$17,22 \cdot 10^{-4}$	$26,14 \cdot 10^{-4}$	$41,02 \cdot 10^{-4}$
d_{002}	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$	$(3,90 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	$< 0,1 \text{ ‰}$	$< 0,1 \text{ ‰}$	$< 0,1 \text{ ‰}$
FWHM_V	$22,74 \cdot 10^{-4}$	$13,28 \cdot 10^{-4}$	$17,93 \cdot 10^{-4}$
d_{310}	$(3,98 \pm 0,05) \text{ \AA}$	-	$(3,97 \pm 0,05) \text{ \AA}$
rel. Abweichung	$19,7 \text{ ‰}$	-	$17,2 \text{ ‰}$
FWHM_V	$61,01 \cdot 10^{-4}$	-	$49,50 \cdot 10^{-4}$

In der Tabelle 12 sind die Ergebnisse der geheizten Proben aufgeführt. Auch hier weichen die ermittelten Gitterkonstanten a_0 und b_0 aus den (200) Reflexen geringfügig ab. Der Fehler der Gitterkonstanten aus den (310) Reflexen weist ebenfalls eine erhöhte Abweichung auf. Die Messung des (310) Reflexes bei SurfaceNet Probe ist missglückt und konnte aus Zeitgründen nicht wiederholt werden. Die Halbwertsbreite der Crystec und SurfaceNet weisen im Mittel dieselbe Verbreiterung der Reflexe auf. Das Mateck Probe besitzt im Vergleich zu Crystec und SurfaceNet eine doppelte Verbreiterung des Reflexes.

xy-Messung

In der nachfolgenden Grafik werden die Intensitätsverteilung des Crystec Substrates dem Mateck gegenübergestellt. Die Messung erfolgte am $hk(200)$ Reflex. Bei beiden Proben fällt die Intensität zum Rand ab, die sich aufgrund der mechanischen Einflüsse, die das Trennverfahren verursacht, erklären lässt. Dennoch ist erkennbar, dass die Crystec C.HF.01 Probe über einen größeren Bereich eine homogene Intensität aufweist, die ein hohes Maß an Ordnung im Kristall voraussetzt.

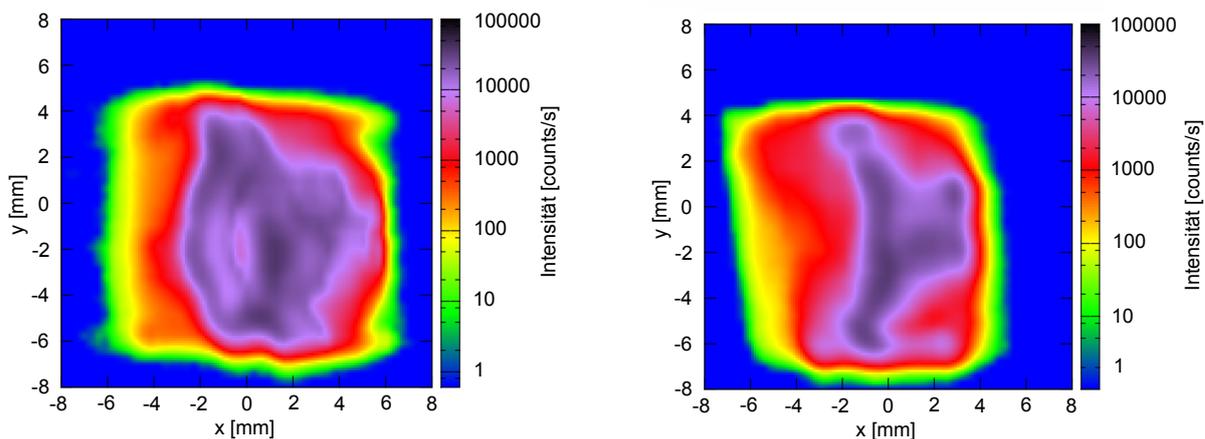


Abbildung 36.: In der Grafik ist die Intensitätsverteilungen der Crystec C.HF.01 und Mateck M.HF.01 Probe abgebildet. In beiden Fällen fällt die Intensität zum Rand ab. Dennoch lässt sich klar erkennen, dass Crystec über einen größeren Flächenbereich den besseren Kristallaufbau aufweist.

6. Fazit und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine alternative Möglichkeit zum ursprünglichen Terminierungsverfahren zu finden. Die Ergebnisse der Prozesse zeigten, dass die Oberfläche durch die Behandlung in beiden Fällen Stufen aufwies. Im HF-Prozess sind sechs von sieben Proben nach der Oberflächenbehandlung einheitlich terminiert. Die dritte Messreihe des HF-Prozesses ergab, dass zwei von drei Proben auch sieben Tage nach der Terminierung ihre gestufte Oberfläche beibehielten. Das alternative Heizverfahren erreichte mit den Parametern aus dem Artikel [Seo12] bei zwei von drei Proben eine einheitliche Terminierung. Die Langzeitstabilität war in dieser Versuchsreihe nicht gegeben. Die erste Optimierung im Heizverfahren erzielte bei zwei von zwei Proben eine Verbesserung der Terminierung. Die Stufenhöhe lag im Mittel näher an der Gitterkonstante und beide Substrate zeigten sieben Tage nach der Behandlung eine unveränderte Oberflächenstruktur. Trotz der stabilen Terminierung sollten die Substrate nachdem Prozess unverzüglich benutzt werden, da sich Atome aus der Gasatmosphäre auf die Oberfläche ablagern und adsorbieren. Diese Ablagerungen lassen sich durch einen Heizprozess wieder entfernen, doch die Wahrscheinlichkeit der Oberflächenrelaxation durch weitere thermische Anregungen ist hoch und sollte vermieden werden. Im zweiten Optimierungsversuch wurde zusätzlich die erste Heizphase verändert, was sich als Rückschritt erwies, da selbst nach drei Messungen der Oberfläche keine Stufenbildung beobachtet werden konnte. Zudem zeigten die Messungen, dass unabhängig vom Prozess, die Mateck Proben am besten auf die Oberflächenbehandlung reagierten. Die Messung des Fehlschnittes ergab, dass die Kristallorientierung bei den Crystec Substraten mit $0,1^\circ$ die niedrigste Abweichung zur Oberflächennormalen aufweist. Die Fehlschnitte von Mateck und SurfaceNet weisen einen höheren Grad der Misorientierung auf und liegen mit $0,3^\circ$ bzw. $0,4^\circ$ in derselben Größenordnung. Das LEED zeigte eindrucksvoll seine Oberflächensensitivität und kann durchaus als qualitativer Nachweis der Terminierung genutzt werden. Dennoch ist die Messung aufwändig, da die Proben ins Vakuum eingeschleust und über Nacht zur Entfernung der Adsorbate geheizt werden müssen. Die Bestimmung der planaren Gitterkonstante wich stark vom Literaturwert ab, lag aber innerhalb seiner Fehlergrenzen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigten, dass die Crystec Substrate, egal ob unbehandelt, geätzt oder geheizt, die niedrigste Verbreiterung der Reflexe aufweisen. Die Mateck und SurfaceNet Substrate sind qualitativ als gleichwertig einzustufen, weshalb der dritte Hersteller SurfaceNet keine Alternative zu Mateck bietet. Die xy-Messungen zeigten deutlich, dass die Intensität am Rand beider Proben stark abfällt, dennoch lässt sich festhalten dass die Crystec Substrate über einen größeren Flächenbereich eine konstante Intensität aufwies.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Heizmethode eine Alternative zum Ätzen darstellt. Der erste Optimierungsversuch, sollte durch eine Vielzahl an Proben überprüft werden. Generell sollte der Einfluss der Heizphase besser verstanden werden. Hier würde eine neue Anlage helfen, in der das AFM in einer UHV-Anlage aufgebaut ist und die Möglichkeit der Probenbeheizung bestünde. Mit einem Kamerasystem könnten die Einflüsse der Heizdauer und der Temperatur aufgezeichnet werden und hier durch eine bessere Kontrolle der Terminierung erlangen. Ebenfalls könnte die Ursache für die Änderung der Oberfläche mit der Zeit geklärt werden, da nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die Einflüsse der Gasatmosphäre beteiligt sind oder ob interne Prozesse innerhalb der Probe ablaufen.

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Arnold Förster und Herr Dr. rer. nat. Alexander Weber für die Betreuung meiner Bachelorarbeit bedanken. Sie haben mich gut durch das Projekt geleitet und standen mir bei jeglichen Fragestellungen immer zur Seite. Zudem möchte ich mich beim Leiter des Instituts Herr Prof. Dr. rer. nat. Thomas Brückel bedanken, mir die Möglichkeit gegeben zu haben, meine Abschlussarbeit im Institut JCNS-2 am Forschungszentrum Jülich absolvieren zu können. Desweiteren bedanke ich mich beim gesamten Institut JCNS-2 und PGI-4 für die freundliche Aufnahme, die mich bei Problemen jeglicher Art immer unterstützt haben. Mein letzter Dank gilt meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, egal was war. Abschließend zum Projekt möchte ich festhalten, dass der Einblick in den einzelnen Bereichen des Instituts, mein Verständnis für die Physik vertieft hat.

Abbildungsverzeichnis

1.	Magnetischer Tunnelwiderstand	5
2.	Molekularstrahlepitaxie	6
3.	Darstellung des ebenen Gitters	8
4.	Monoklines Kristallsystem	9
5.	Millerschen Indizes	10
6.	Kristallgitter Strontiumtitanat	12
7.	Adsorption, Desorption und Diffusion	14
8.	HF-Prozess	16
9.	Van-der-Waals-Wechselwirkung	18
10.	Lennard-Jones-Potential	19
11.	Höhenbild einer Lackoberfläche	20
12.	Rasterkraftmikroskop Agilent 5420	21
13.	Messanordnung des AFM´s	22
14.	Elektronenmikroskopaufnahme Cantilever	23
15.	Piezoelektrischer Effekt	24
16.	Blockschaltbild des Rasterkraftmikroskops	25
17.	Sprungantwort	26
18.	Kontakt-Modus	27
19.	Nicht-Kontakt-Modus	28
20.	Klopfender-Modus	28
21.	Vier-Kreisdiffraktometer	29
22.	Das Spektrum der Cu-Röntgenröhre und das Schalenmodell	30
23.	Braggbedingung	31
24.	LEED Aufbau und die Universelle Kurve	34
25.	Ewald-Konstruktion	35
26.	Erste Messreihe: M.HF.02.unbehandelt	38
27.	Erste Messreihe: C.HF.01.unbehandelt	38
28.	Erste Messreihe: SN.HF.01.unbehandelt	39
29.	Erste Messreihe: M.HF.03.unbehandelt	39
30.	Zweite HF-Reihe: M.HF.03.behandelt	42
31.	Terminierung: Stufenhöhe	42
32.	Dritte HF-Reihe: Langzeitstabilität	45
33.	Erste Heiz-Reihe: C.WD.01.behandelt	46
34.	LEED Aufnahme: unbehandeltes und terminiertes Substrat	49
35.	Diffraktometrie: Aufnahme (200) Reflex und Voigtverteilung	50
36.	Diffraktometrie: xy-Messung C.HF.01 und M.HF01	53
37.	Vier-Kreisdiffraktometer: Halbwertsbreite	B
38.	Erste HF-Reihe: M.HF.01.unbehandelt	C
39.	Erste HF-Reihe: M.HF.01.behandelt	C

40.	Erste HF-Reihe: M.HF.02.unbehandelt	D
41.	Erste HF-Reihe: M.HF.02.behandelt	D
42.	Erste HF-Reihe: M.HF.03.unbehandelt	E
43.	Erste HF-Reihe: M.HF.03.behandelt	E
44.	Erste HF-Reihe: M.HF.04.unbehandelt	F
45.	Erste HF-Reihe: M.HF.04.behandelt	F
46.	Zweite HF-Reihe: C.HF.01.unbehandelt	G
47.	Zweite HF-Reihe: C.HF.01.behandelt	G
48.	Zweite HF-Reihe: C.HF.01.behandelt sieben Tage später	H
49.	Zweite HF-Reihe: M.HF.05.unbehandelt	H
50.	Zweite HF-Reihe: M.HF.05.behandelt	I
51.	Zweite HF-Reihe: M.HF.05.behandelt sieben Tage später	I
52.	Zweite HF-Reihe: SN.HF.01.unbehandelt	J
53.	Zweite HF-Reihe: SN.HF.01.behandelt	J
54.	Zweite HF-Reihe: SN.HF.01.behandelt sieben Tage später	K
55.	Erste Heizreihe: C.WD.01 unbehandelt	K
56.	Erste Heizreihe: C.WD.01 erste Heizphase	L
57.	Erste Heizreihe: C.WD.01 erster Spülvorgang	L
58.	Erste Heizreihe: C.WD.01 zweiter Heizvorgang	M
59.	Erste Heizreihe: C.WD.01 zweiter Spülvorgang	M
60.	Erste Heizreihe: C.WD.01 sieben Tage später	N
61.	Zweite Heizreihe: M.WD.05 behandelt	N
62.	Zweite Heizreihe: M.WD.05 behandelt sieben Tage später	O
63.	Zweite Heizreihe: M.WD.06 behandelt	O
64.	Zweite Heizreihe: M.WD.06 behandelt sieben Tage später	P
65.	Dritte Heizreihe: M.WD.07 behandelt	P

Literatur

- [BO08] Dr. Walter Borchardt-Ott. *Borchardt-Ott Kristallographie*. 7.Auflage ISBN 978-3-540-78270-4. Springer-Verlag, 2008.
- [Bor03] Anissa Gunhold & Wolfgang Maus-Friedrichs & Karsten Gömann & Günter Borchardt. »Strontiumtitanat Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten als Sauerstoffsensoren«. In: (2003). URL: www.tu-clausthal.de/presse/tucontact/2003/Mai/tuc1/17b.pdf.
- [DIF09] Dipl.-Phys. Michel Kazempoor Dipl.-Ing. (FH). »Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf Au(111)-Oberflächen«. Magisterarb. Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch- Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, 2009. URL: <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus/volltexte/2009/2734/>.
- [Dre] Till Rehage & Mara Drechsler. »Titandioxid – Verwendung und Herstellung«. In: (). URL: https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/Ti02_TillRehage-MaraDrechsler_.pdf.
- [Ew] URL: <http://www.desy.de/~hasunihh/poster/LEED/LEED.gif>.
- [Gne04] Mykhaylo Evstigneev & Peter Reimann & Enrico Gnecco. »Friction phenomena on the nanometer scale«. In: (2004). URL: <http://www.physik.uni-bielefeld.de/theory/cm/research/projects/images/friction.gif>.
- [Gol27] V. M Goldschmidt. »Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII.« In: ((1927/1928)).
- [Gö94] M. Henzler & W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. ISBN 978-3-519-13047-5. Teubner Verlag, 1994.
- [Hep06] Maria Hepel. In: (2006). URL: http://www2.potsdam.edu/hepelmr/images/AFM_tip_forces2.jpg.
- [Int] *Kristallstruktur*. Techn. Ber. Uni Augsburg, 2013. URL: werkstoffe.e-learning.imb.uni-augsburg.de.
- [Kit06] Dr. Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14.Auflage ISBN 978-3-486-57723-5. Oldenbourg-Verlag, 2006.
- [Koi94] Masashi Kawasaki & Kazuhiro Takahashi & Tatsuhiro Maeda & Ryuta Tsuchiya & Makoto Shinohara & Osamu Ishiyama & Takuzo Yonezawa & Mamoru Yoshimoto & Hideomi Koinuma. »Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface«. In: (1994). URL: <http://lib.semi.ac.cn:8080/tsh/dzzy/wsqq/science/vol266/266-1540.pdf>.
- [Lon77] J.J. Olivero & R.L. Longbothum. »Empirical fits to the Voigt line width: A brief review«. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (1977).
- [Nab] PD Dr. A. Naber. *Fortgeschrittenen-Praktikum PIII Rasterkraftmikroskopie*. Techn. Ber. URL: http://www.physik.kit.edu/Studium/F-Praktika/Downloads/Rasterkraftmikroskop_Teil1.pdf.
- [Pe] URL: http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/piezo/direkter_longitudinaler_piezoeffekt.GIF.

- [Pro59] Prof. Dr. W. Schallreuter. *Grimsehl Physik Lehrbuch der Physik*. B.G. Teubner, 1959.
- [Pui13] Tibi Puiu. »Direct measurement of Van der Waals force made for the first time«. In: (2013). URL: <http://www.zmescience.com/science/physics/direct-measurement-of-van-der-waals-force-made-for-the-first-time/>.
- [Rin12] Dr.-Ing. Christian & Koch Dr.-Ing. Titus J. Rinke. »Herstellung Spezifikationen Ätzen von Si und SiO₂«. In: (2012). URL: www.microchemicals.de/pdf/silizium_wafer.pdf.
- [Sau10] Markus Sauer. »Elektrische Eigenschaften von LaAlO₃/SrTiO₃-Grenzschichten nach Bestrahlung mit He⁺-Ionen«. Magisterarb. Universität Wien, 2010.
- [Seo12] J. G. Connell & B. J. Isaac & G. B. Ekanayake & D. R. Strachan & S. S. A. Seo. »Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure«. In: (2012). URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/25/10.1063/1.4773052?ver=pdfcov>.
- [Sr] URL: <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/2595322>.
- [Ss] URL: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atom_model_for_EDX_DE.svg.
- [Sx] URL: http://www.csi.tu-darmstadt.de/media/csi/news_1/12_06_20_achema2012/artikelfotos/eip~1.jpg.
- [Udc] URL: <http://fejer.ucol.mx/meb/img/punta.JPG>.
- [Wey08] Dr. Jay Weymouth. *Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (FM-AFM)*. Techn. Ber. Universität Regensburg, 2008. URL: <http://www.physik.uni-regensburg.de/forschung/giessibl/neu/research/fm-afm.phtml>.

A. Anhang

In diesem Abschnitt wird die Qualitative Auswertung der LEED Aufnahmen und die Berechnung der planaren Gitterkonstante vorgestellt.

A.1. Auswertung der LEED-Aufnahmen

Qualitative Auswertung

Nachdem die Adsorbate durch einen Heizvorgang im Ultrahochvakuum von der Oberfläche entfernt wurden, kann die Messung mit dem LEED beginnen. Ein Indiz für eine geordnete Oberfläche ist die Begutachtung der Schärfe der LEED Aufnahmen. Ist die Oberfläche uneben oder verschmutzt, so entsteht ein diffuses Streuspektrum, was die Aufnahme des LEED's verwaschen lässt. Lassen sich Reflexe auf dem Schirm erkennen, so werden die Intensitäten der auftretenden Reflexe miteinander verglichen. Reflexe mit hoher Intensität deuten auf die Ordnung von Oberflächennahen Ebenen hin, schwächere Reflexe resultieren aus tieferen Netzebenen. Sollte das erwartete Reflexschema ausbleiben, so kann die Oberfläche rekonstruiert sein, was auf einen leichten Versatz der Oberflächenlage hindeutet. Eine weitere Methode zur Qualitätsbetrachtung liegt in der Bestimmung der Halbwertsbreiten, aus der ebenfalls Informationen zum Kristallaufbau der Oberfläche gewonnen werden.

Berechnung der planaren Gitterkonstante

Im Kapitel 4.3 wurde bereits der geometrische Zusammenhang des LEED's anhand der Abb. 24a veranschaulicht. Zur Bestimmung der planaren Gitterkonstante d_{hk} wird zu dem Streuvektor θ der Abstand s benötigt, der durch die Gl.25 definiert ist,

$$s = \frac{104 \text{ mm}}{c} \cdot \bar{x}. \quad (25)$$

Der Term $104 \text{ mm}/c$ stellt das Verhältnis zwischen der realen und der gemessenen Schirmabmessung dar, der beim Ermitteln der Reflexabstände miteinbezogen werden muss. Die Variable \bar{x} ist als Mittelwert der Reflexabstände definiert. Durch Einsetzen der Gl.18 und Gl.19 in Gl.26 lässt sich die planare Gitterkonstante d_{hk} ermitteln,

$$d_{hk} = \frac{n\lambda_e}{\sin \theta}. \quad (26)$$

Bei der Berechnung der Gitterkonstante treten zwei Unsicherheiten auf. Der erste Fehler entsteht durch Fluktuationen der Wellenlänge, der aus der Energieunschärfe der Quelle resultiert. Die größere Unsicherheit entsteht beim Ausmessen der Reflexabstände, der zu einem Fehler im Streuwinkel führt. Die Messunsicherheit lässt sich durch die quadratische Fehlerfortpflanzung ermitteln, die in der nachfolgenden Gleichung aufgeführt ist,

$$\Delta d_{300\text{eV}} = \sqrt{\left(\left|\frac{1}{\sin \theta}\right| \cdot \Delta \lambda_e\right)^2 + \left(\left|-n\lambda_e \cdot \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta}\right| \cdot \Delta \theta\right)^2} = 0,68 \text{ \AA}. \quad (27)$$

A.2. Auswertung der Diffraktometrie

Bestimmung der Gitterkonstante

Die Berechnung der Gitterkonstante d_{hkl} erfolgt aus der Abweichung x_0 der angepassten Voigt-Verteilung. Die veränderten hkl-Werte werden in die nachfolgende Gleichung eingesetzt und ergeben den Netzebenenabstand des gemessenen Reflexes,

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}. \quad (28)$$

Bestimmung der Halbwertsbreite

Die Halbwertsbreite der gemessenen Reflexe gibt Auskunft darüber, wie gleichmäßig ein Kristall im Volumen aufgebaut ist. Eine Verbreiterung der Reflexe deutet daher auf eine unregelmäßigen Kristallqualität hin. Um die Halbwertsbreite der einzelnen Reflexe bestimmen zu können, müssen die vorliegenden Graphen an eine Voigt-Verteilung angepasst werden. Unter einer Voigt-Verteilung versteht man die Faltung einer Gaußverteilung mit der eines Lorentz. Das Faltungsin-tegral wird mit den jeweiligen Verteilungsfunktionen $G(x)$ = Gauss, $L(x)$ = Lorentz in der Gl.29 abgebildet,

$$V(x) = (G \cdot L)x = \int G(\tau)L(x - \tau)d\tau. \quad (29)$$

Die Verläufe der Verteilungsfunktionen sind der Abb.37 zu entnehmen. Da es für das Faltungsintegral keine analytische Lösung gibt, können nur Abschätzungen darüber abgegeben werden, wie die Halbwertsbreiten eines Gausses mit der eines Lorentz verknüpft sind. Die Näherung von Olivero and Longbothum ist mit einer Genauigkeit von 0,02% angegeben und ist in der nachfolgenden Formel aufgeführt [Lon77],

$$\text{FWHM}_V \approx 0,5346f_L + \sqrt{0,2166f_L^2 + f_G^2}. \quad (30)$$

Die Halbwertsbreite des Gausses ist durch $f_G = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)}$ definiert, die des Lorentz durch $f_L = 2\gamma$.

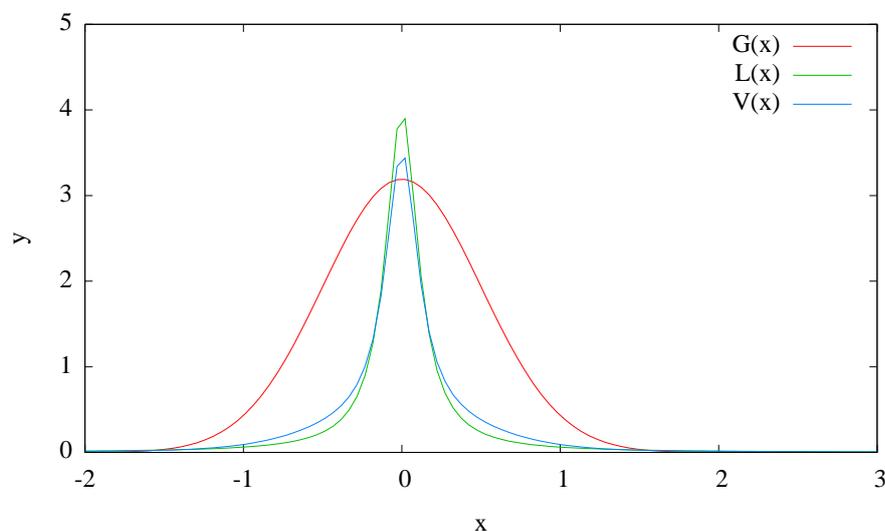


Abbildung 37.: Die Grafik zeigt die Voigt-, Gauss- und Lorentz-Verteilung.

A.3. AFM Messungen

HF-Terminierung: erste und zweite Messreihe

Die erste Messreihe besteht aus zehn Substraten, wobei ausschließlich Substrate vom Hersteller Mateck abgebildet sind, da Crystec und SurfaceNet zu Beginn der zweiten Messreihe nicht verfügbar waren.

Probe: Mateck HF.01

unbehandelte Oberfläche

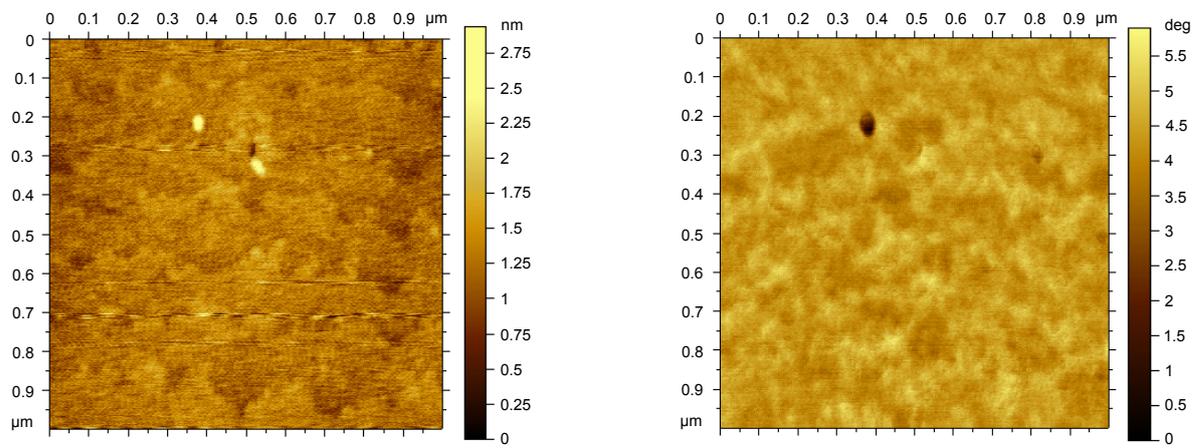


Abbildung 38.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Mateck M.HF.01 Probe.

terminierte Oberfläche

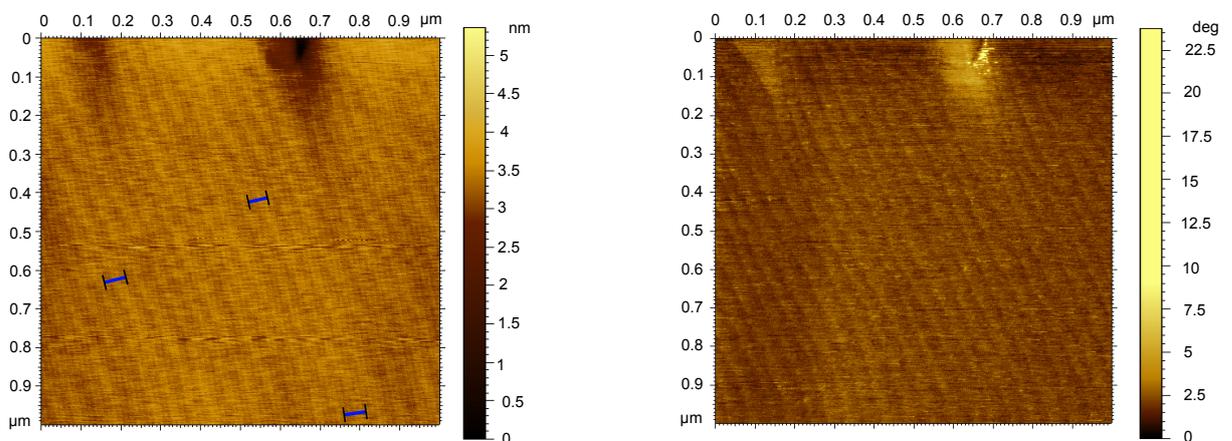


Abbildung 39.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.HF.01 Probe.

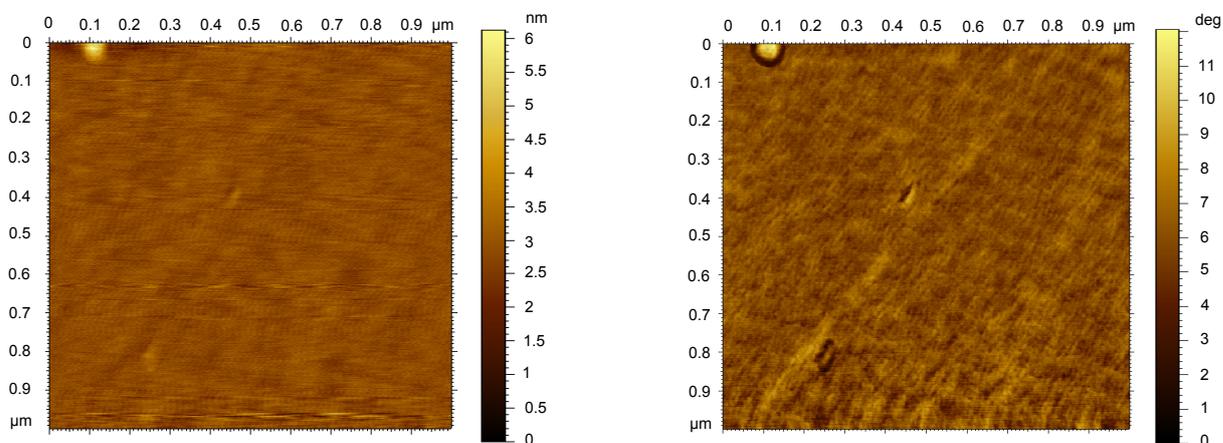
Probe: Mateck HF.02**unbehandelte Oberfläche**

Abbildung 40.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Mateck M.HF.02 Probe.

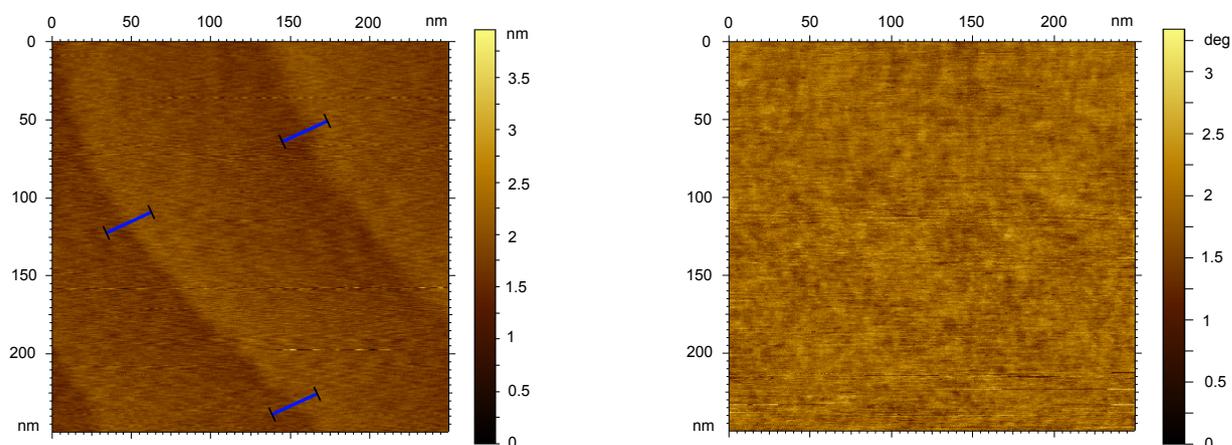
terminierte Oberfläche

Abbildung 41.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.HF.02 Probe.

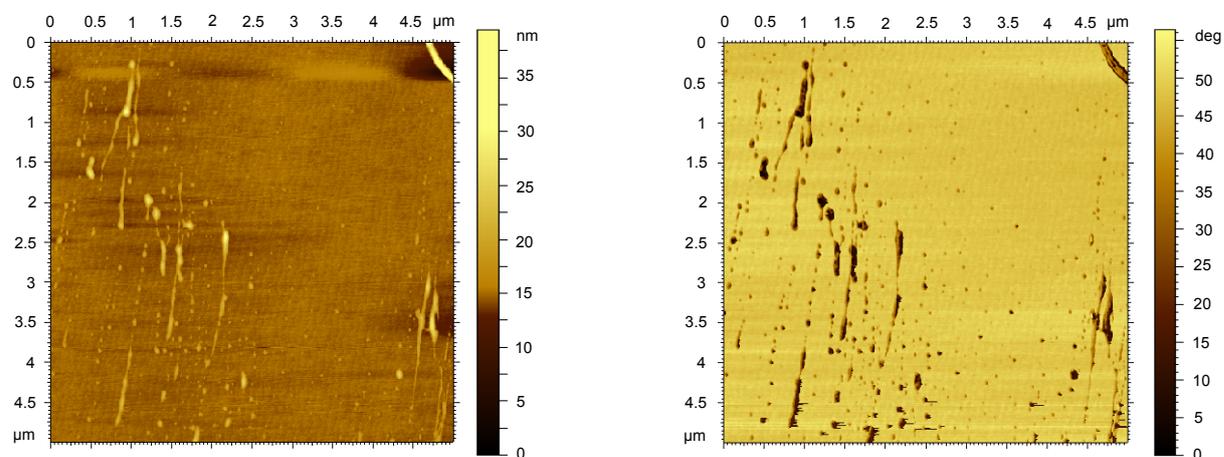
Probe: Mateck HF.03**unbehandelte Oberfläche**

Abbildung 42.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Mateck M.HF.03 Probe.

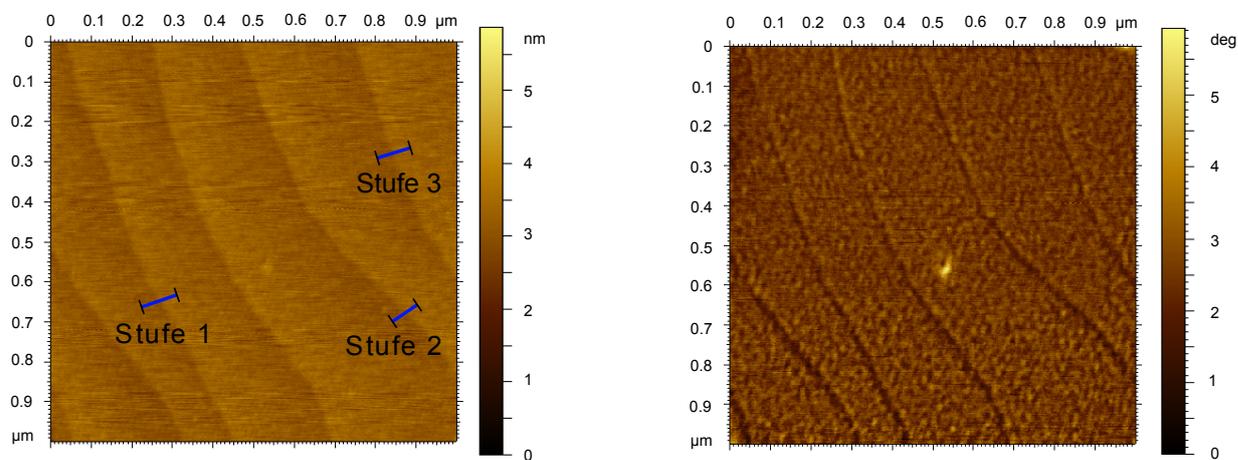
terminierte Oberfläche

Abbildung 43.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.HF.03 Probe.

Probe: Mateck HF.04
unbehandelte Oberfläche

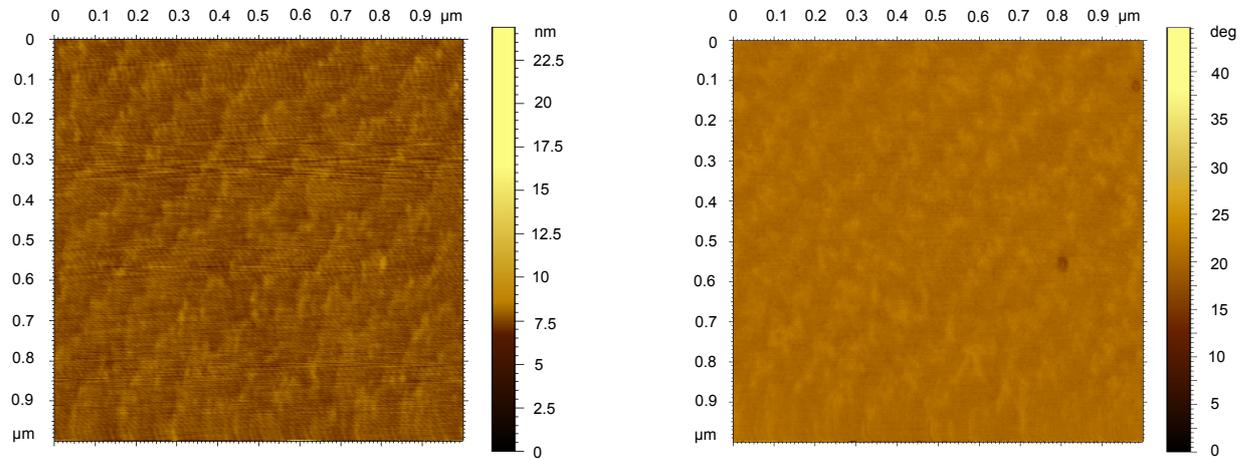


Abbildung 44.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Mateck M.HF.04 Probe.

terminierte Oberfläche

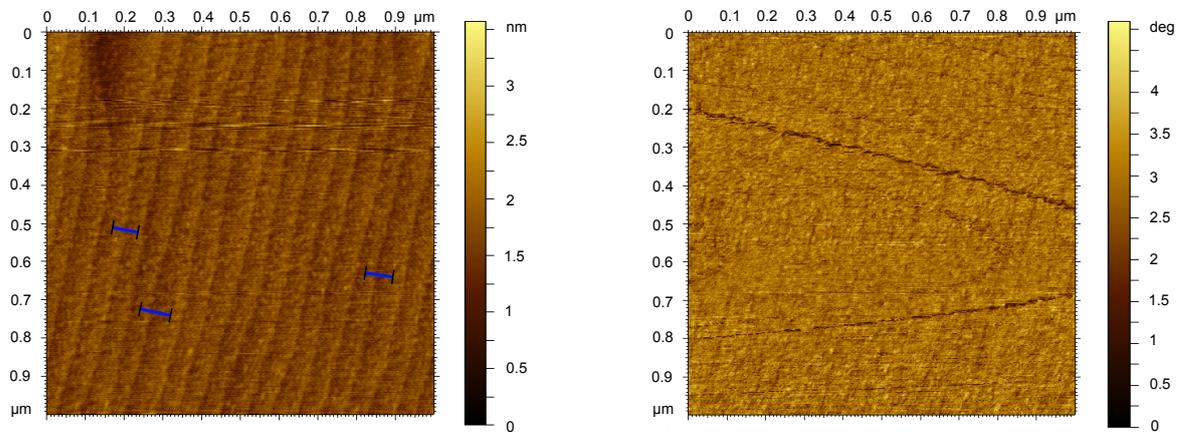


Abbildung 45.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.HF.04 Probe.

HF-Terminierung: dritte Messreihe Langzeitstabilität

Die dritte Messreihe untersucht die Substrate der drei Hersteller nach der Oberflächenterminierung, die durch den HF-Prozess erfolgt ist. Eine weitere Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung überprüft die Langzeitstabilität der Terminierung.

Probe: Crystec HF.01

unbehandelte Oberfläche

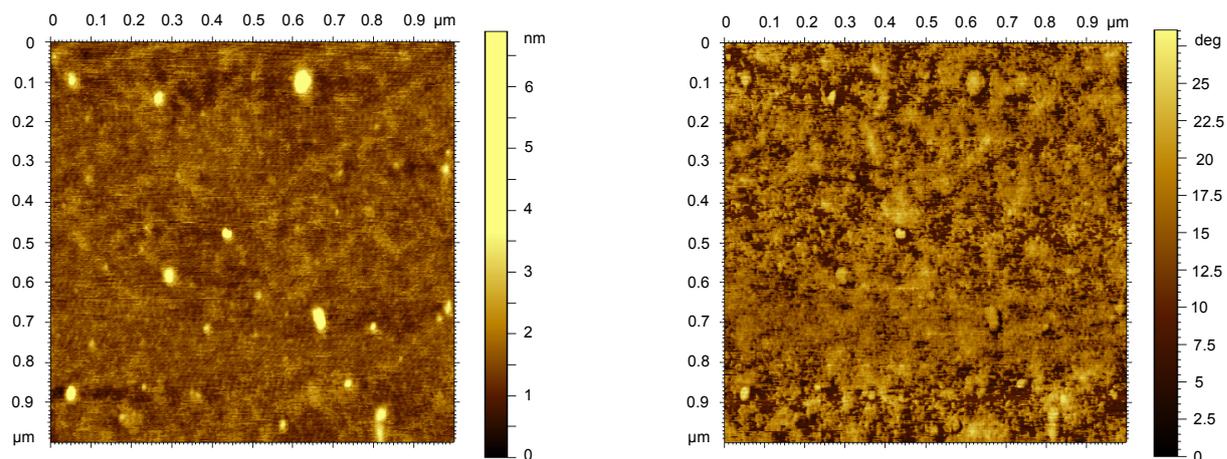


Abbildung 46.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Crystec C.HF.01 Probe.

terminierte Oberfläche

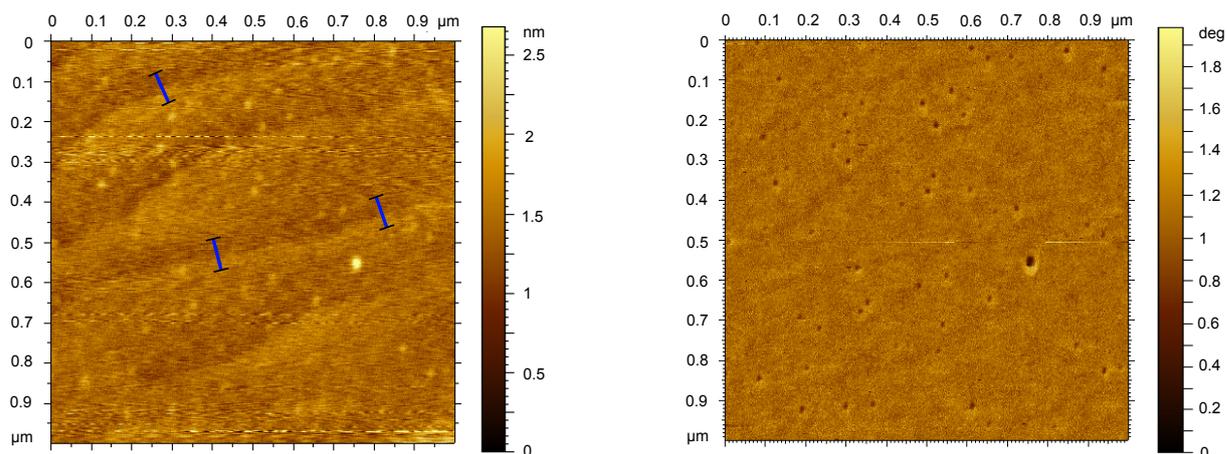


Abbildung 47.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Crystec C.HF.01 Probe.

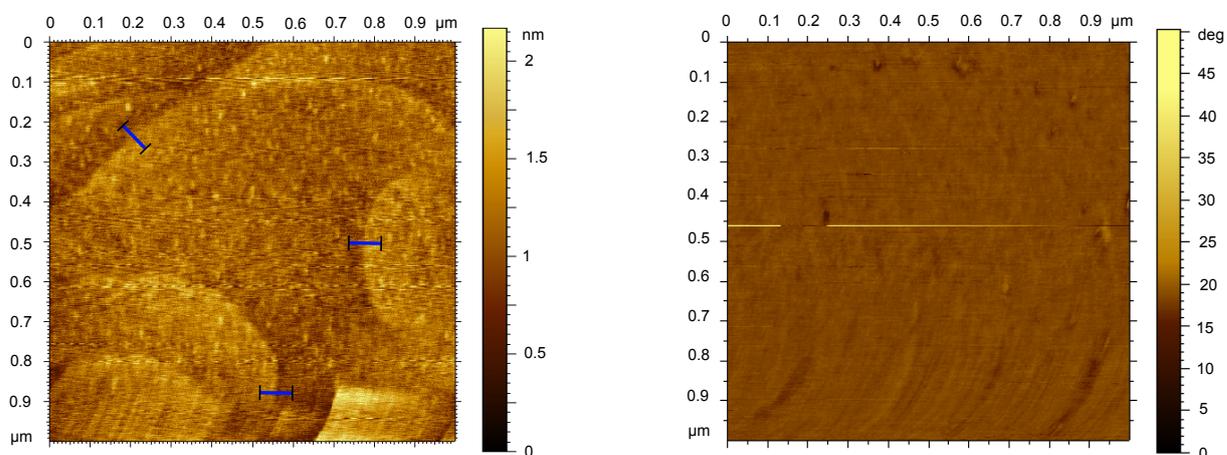
Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung**Relaxation der Oberfläche**

Abbildung 48.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Crystec C.HF.01 Probe, sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung.

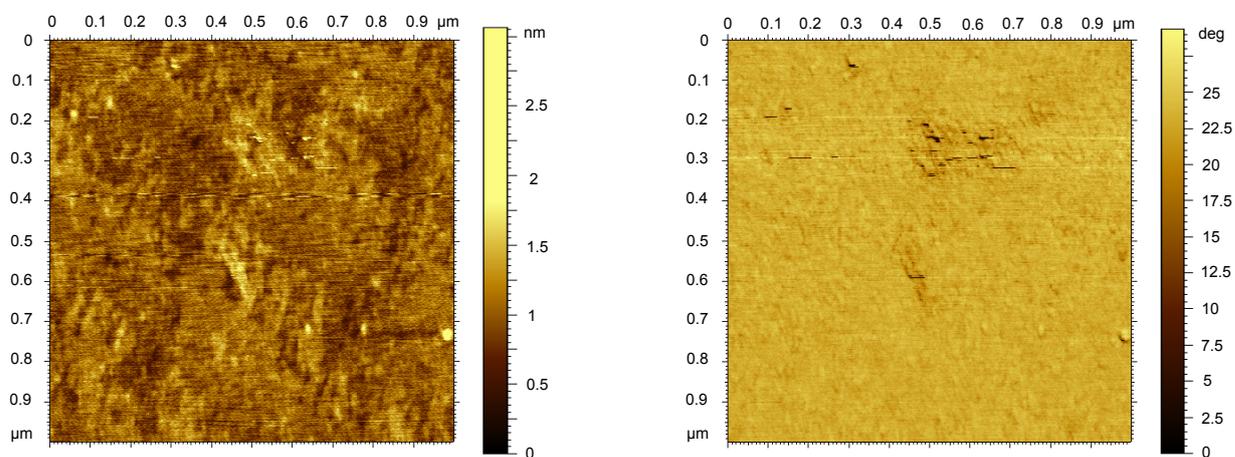
Probe: Mateck HF.05**unbehandelte Oberfläche**

Abbildung 49.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Mateck M.HF.05 Probe.

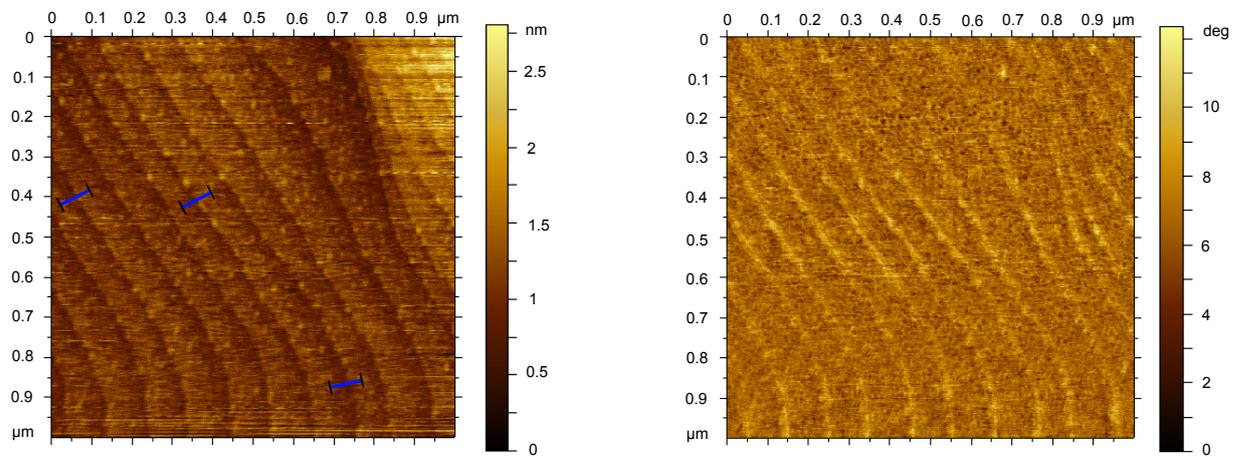
terminierte Oberfläche

Abbildung 50.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.HF.05 Probe.

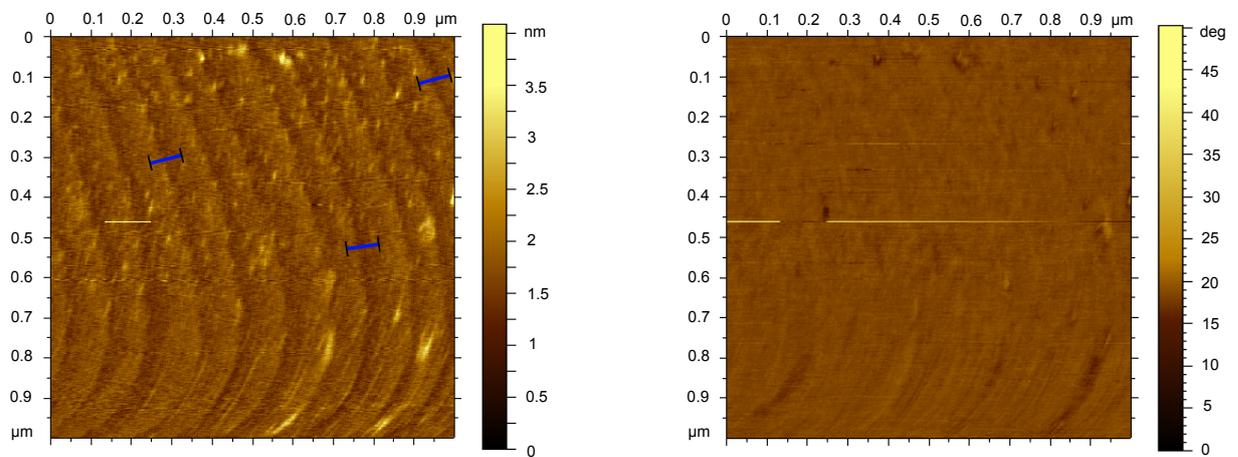
Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung**Langzeitstabil**

Abbildung 51.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.HF.05 Probe, sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung.

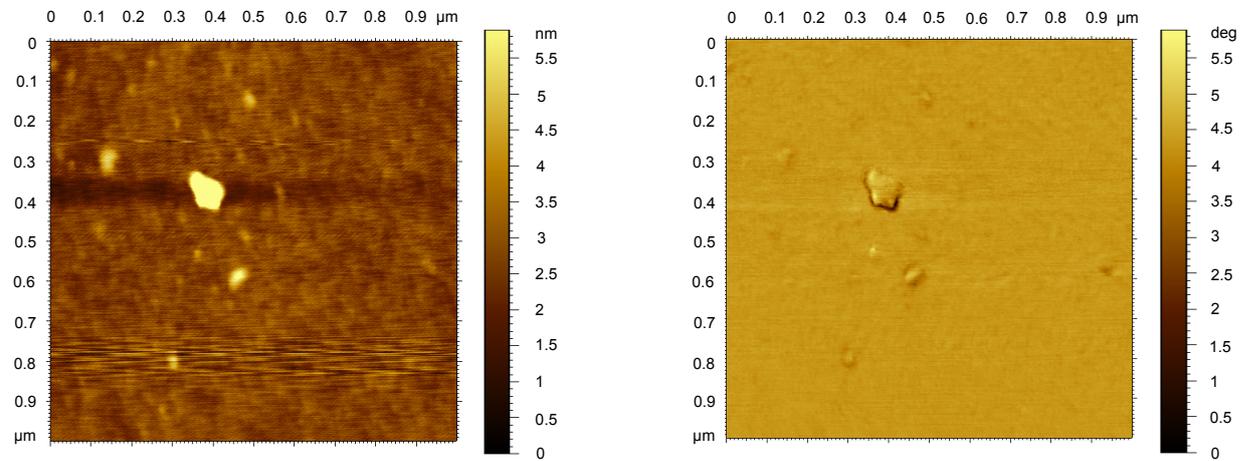
Probe: SurfaceNet HF.01**unbehandelte Oberfläche**

Abbildung 52.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten SurfaceNet SN.HF.01 Probe.

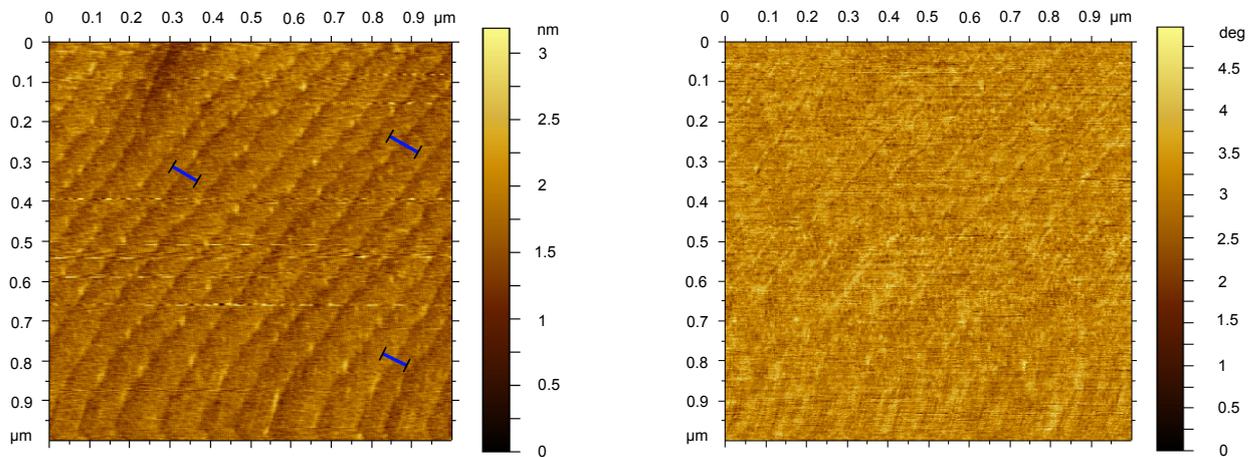
terminierte Oberfläche

Abbildung 53.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten SurfaceNet SN.HF.01 Probe.

Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung

Langzeitstabil

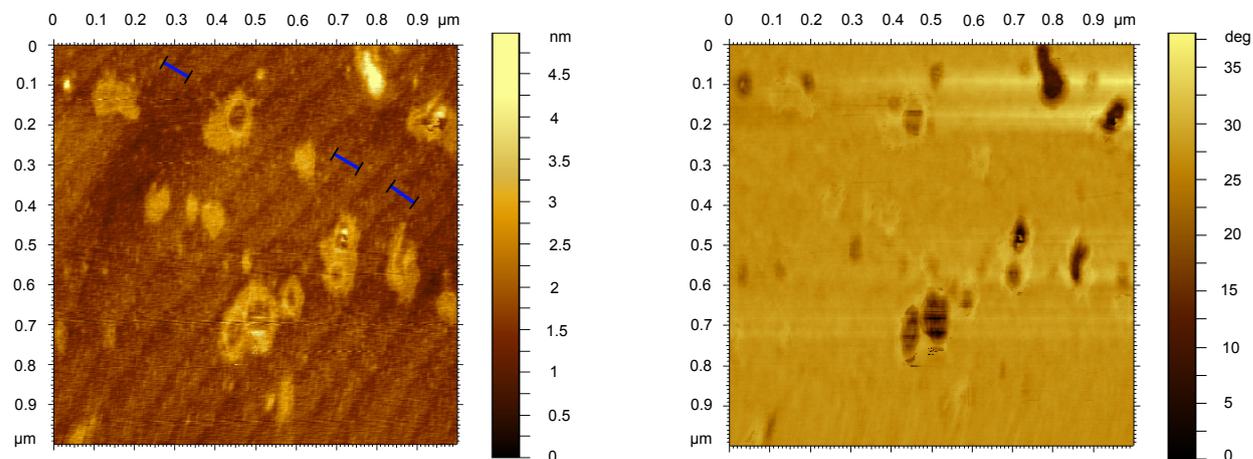


Abbildung 54.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten SurfaceNet SN.HF.01 Probe, sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung.

Terminierung durch Heizen: erste Messreihe

Probe: Crystec WD.01

In der ersten Messreihe des Heizverfahrens wurden die Werte aus dem Artikel [Seo12] benutzt, um deren Aussagekraft zu überprüfen. Dabei wurde nach jedem Prozess eine Messung mit dem AFM vorgenommen, um die Einflüsse der einzelnen Schritte zu erfassen.

unbehandelte Oberfläche

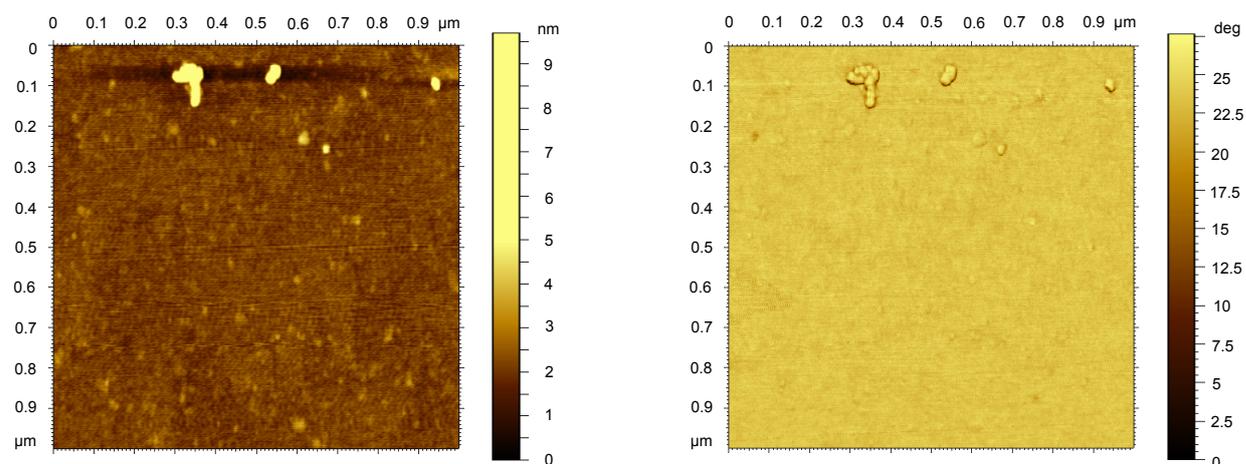


Abbildung 55.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der unbehandelten Crystec C.WD.01 Probe.

Erste Heizphase bei 1000°C für eine Stunde

Bis zum ersten Spülvorgang treten vereinzelt Terrassen auf, deren Stufenhöhe größer als die Gitterkonstante des Strontiumtitanats ist.

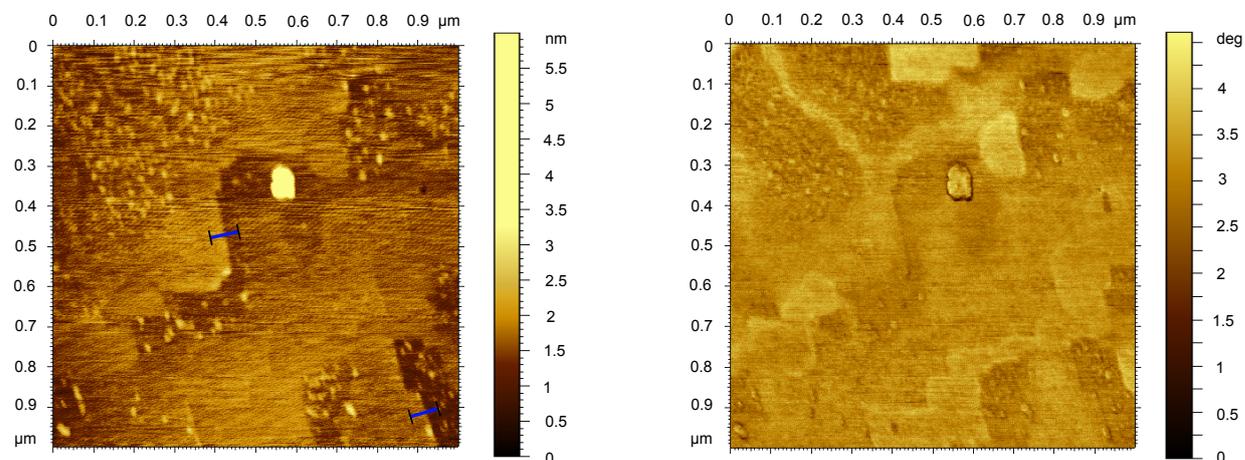


Abbildung 56.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der Crystec C.WD.01 Probe nach dem ersten Heizvorgang.

Erster Spülvorgang für 30s im Ultraschallbad

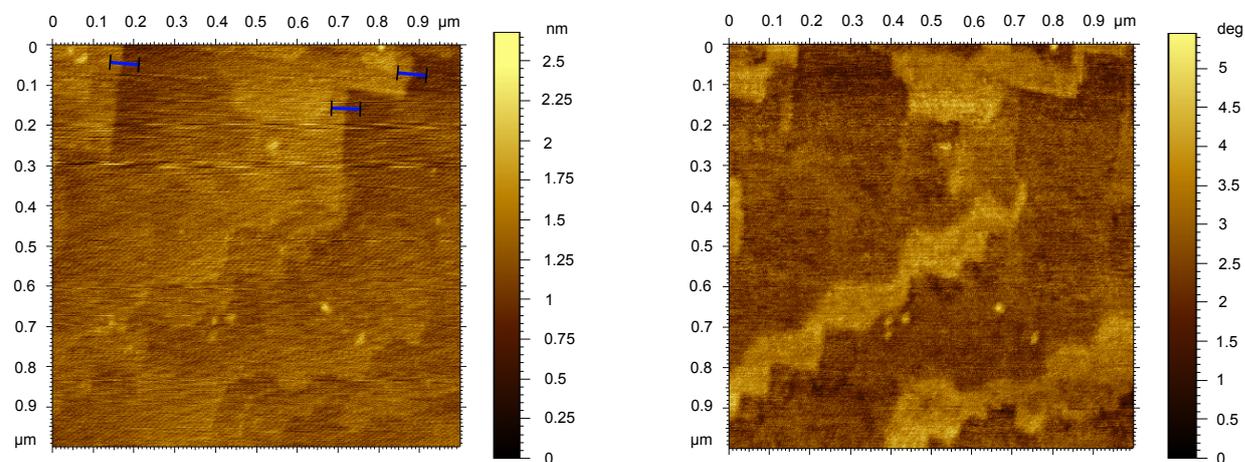


Abbildung 57.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der Crystec C.WD.01 Probe nach dem ersten Spülvorgang.

Zweite Heizphase bei 1000°C für eine Stunde

Nach der zweiten Heizphase treten gleichförmige Stufen über die Probenfläche auf. Zusätzlich lässt sich eine erhöhte Anzahl an Berge auf der gestuften Oberfläche feststellen, die nach den zweiten Spülvorgang verschwinden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass das Strontiumoxid durch den Heizprozess an die Oberfläche diffundiert sich festsetzt und mit dem destillierten Wasser gelöst wird.

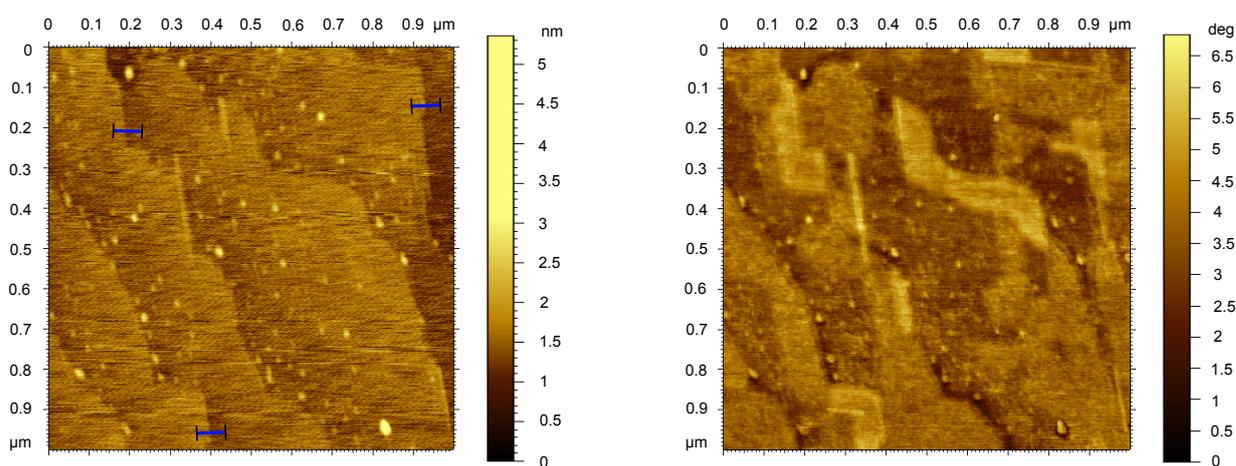


Abbildung 58.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der Crystec C.WD.01 Probe nach dem zweiten Heizvorgang.

Zweiter Spülvorgang für 30s im Ultraschallbad

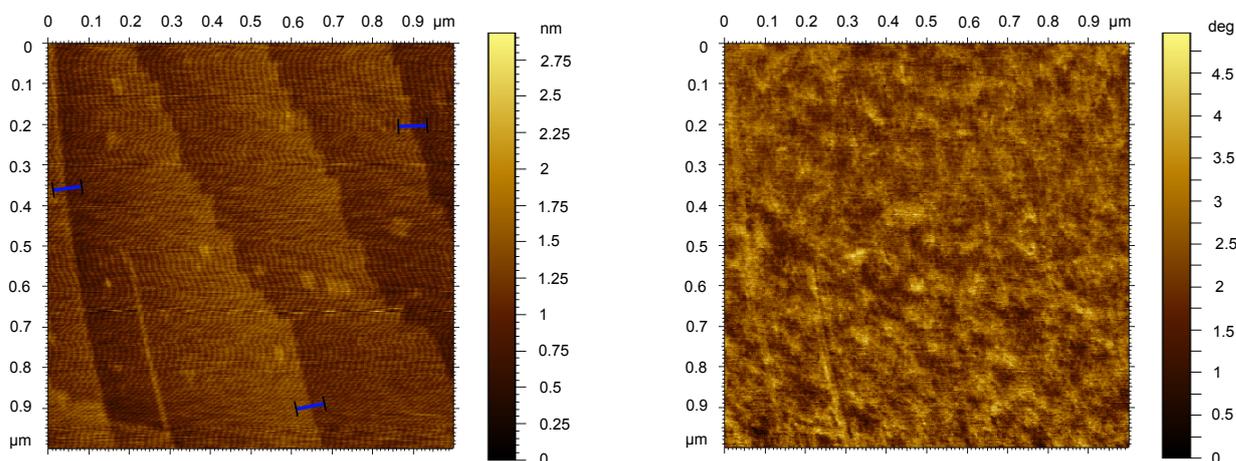


Abbildung 59.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der Crystec C.WD.01 Probe nach dem zweiten Spülvorgang.

Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung

Relaxation der Oberfläche

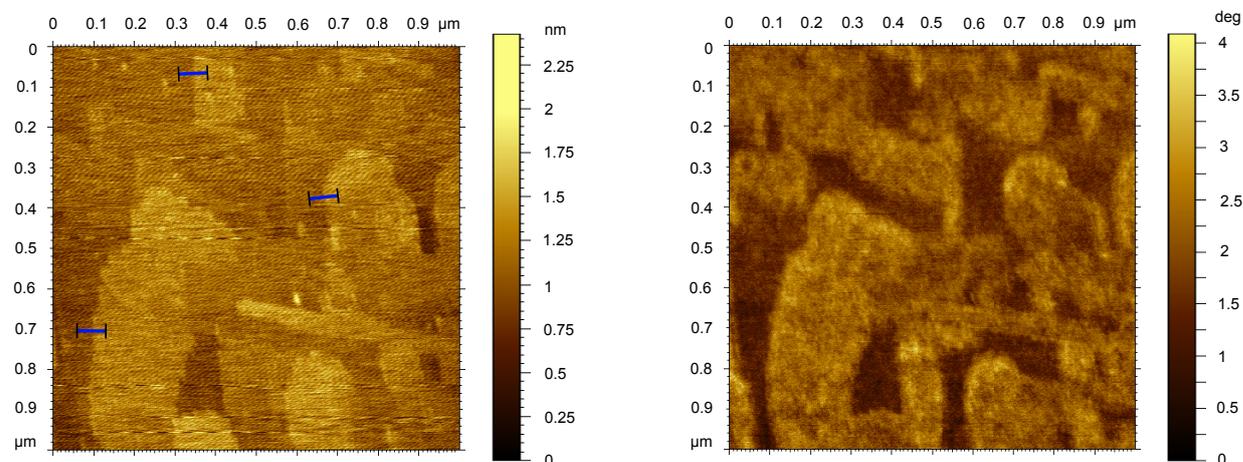


Abbildung 60.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der Crystec C.WD.01 Probe, sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung.

Terminierung durch Heizen: erster Verbesserungsversuch

In der zweiten Messreihe des Heizverfahrens wurden die Parameter der ersten Heizphase und die anschließenden Spülvorgänge beibehalten. Die Heizdauer und Temperatur wurden in der zweiten Heizphase verändert¹ Zur besseren Vergleichbarkeit wurden zwei Mateck Substrate aus derselben Produktionsreihe verwendet. Eine weitere Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung überprüft die Langzeitstabilität der Terminierung.

Probe: Mateck WD.05

terminierte Oberfläche

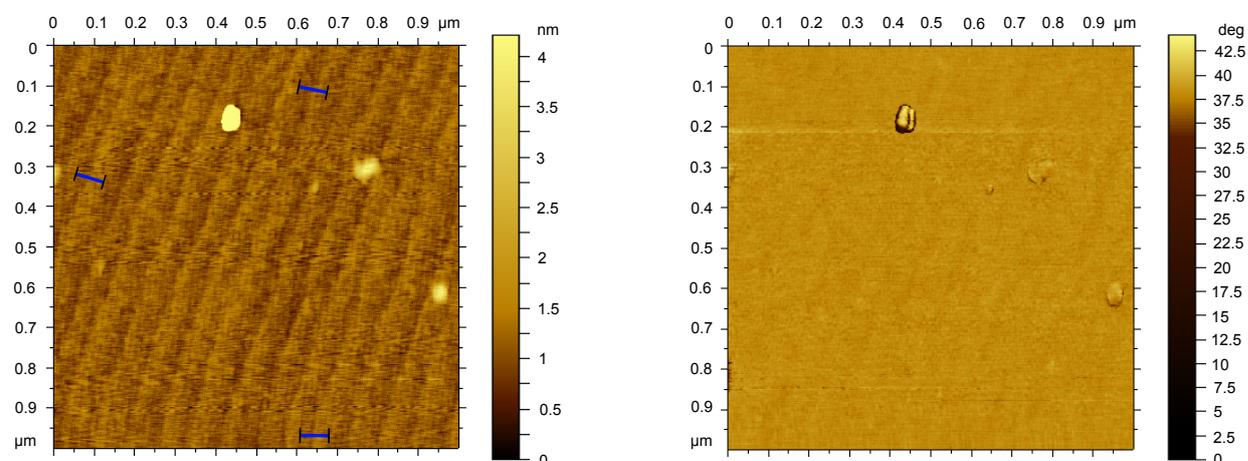


Abbildung 61.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.WD.05 Probe.

¹Temperatur: 1000°C → 950°C, Dauer: eine Stunde → zwei Stunden.

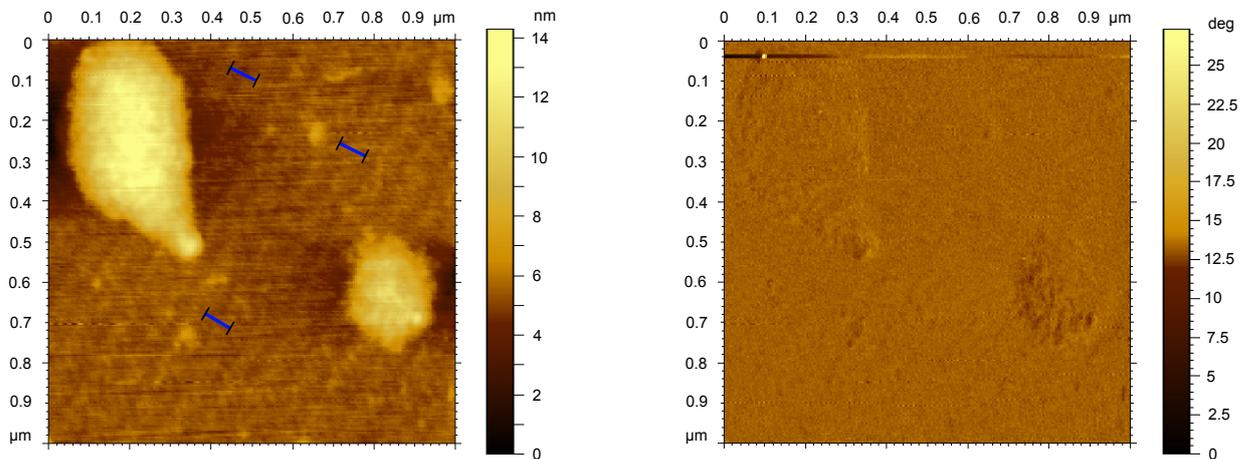
Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung**Langzeitstabil**

Abbildung 62.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.WD.05 Probe, sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung.

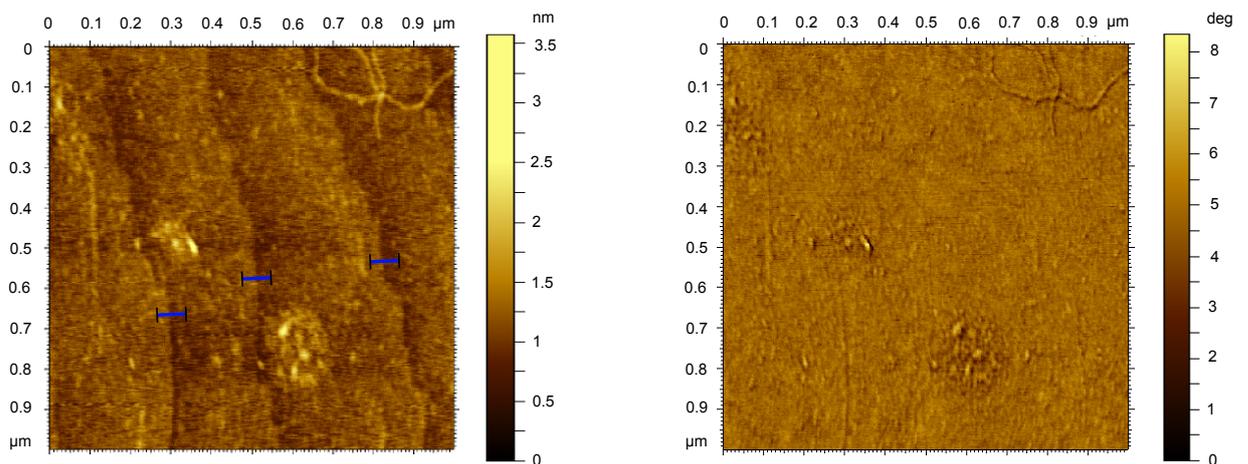
Probe: Mateck WD.06**terminierte Oberfläche**

Abbildung 63.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.WD.06 Probe.

Messung sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung

Langzeitstabil

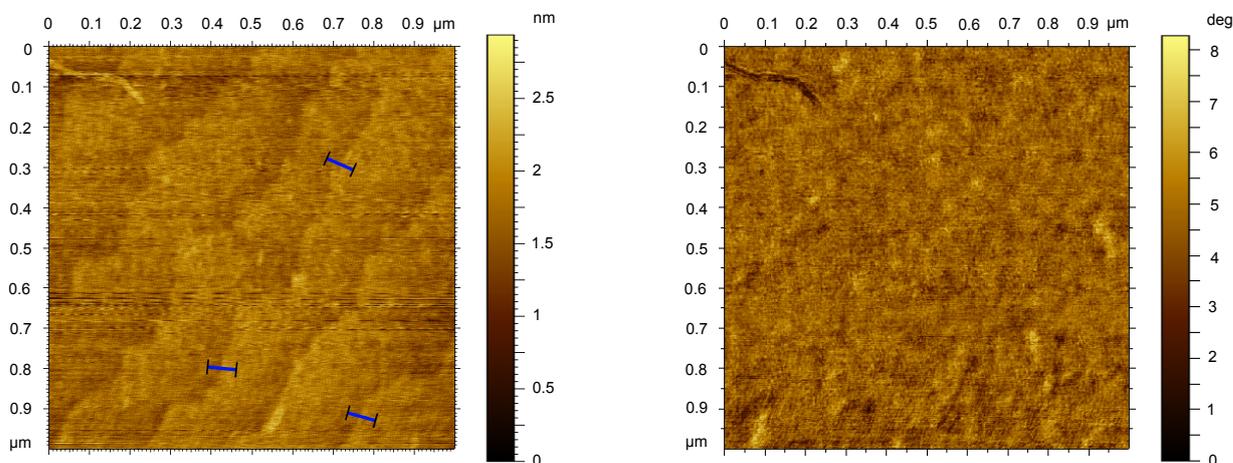


Abbildung 64.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.WD.06 Probe, sieben Tage nach der Oberflächenbehandlung.

Terminierung durch Heizen: Zweiter Verbesserungsversuch

Im zweiten Verbesserungsversuch wurde die erste Heizdauer ebenfalls auf zwei Stunden festgelegt, die Temperatur wurde auf 950°C gesenkt. Der Spülvorgang wurde wie im Referenzartikel beibehalten. Die Veränderung des Terminierungsprozesses brachte keine Verbesserung der Oberflächengüte. Die Terminierung blieb vollständig aus, weshalb auf weitere Messungen für die Langzeitstabilität verzichtet wurde.

Probe: Mateck WD.07

terminierte Oberfläche

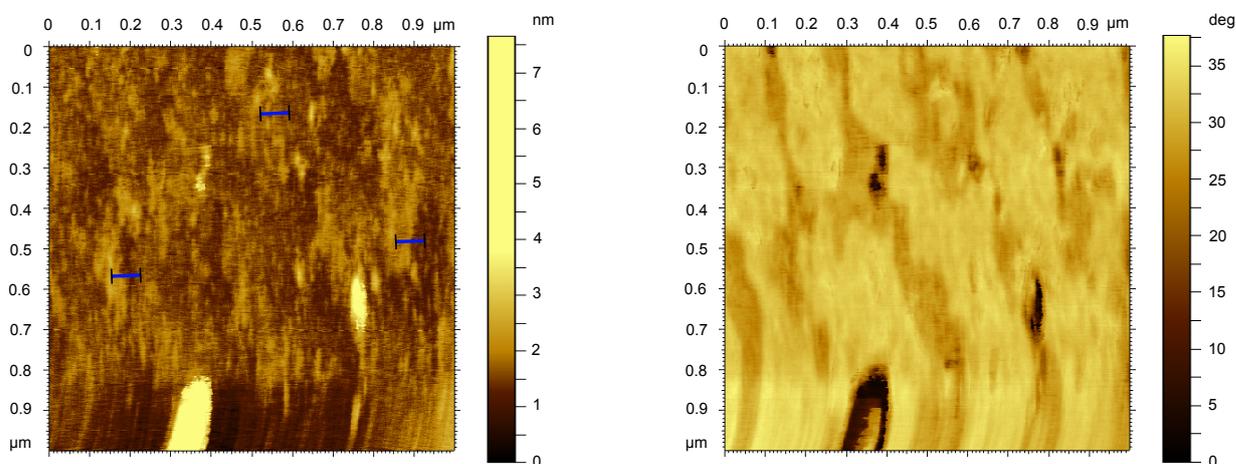


Abbildung 65.: Die Grafiken zeigen die Topographie und die Phase der terminierten Mateck M.WD.07 Probe.