

**Entwicklung, Aufbau und Automatisierung
einer UHV-Aufdampfanlage
sowie
Untersuchungen zur Morphologie und
Reaktivität dünner Schichten**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Kim Andreas Lukoschus

Kiel
2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Aspekte der Oberflächentechnologie	4
1.2	Reaktivität in der klassischen Volumen-Festkörpersynthese	5
1.3	Reaktivität von Schichten	5
1.4	Zielsetzung	8
2	Entwicklung und Aufbau der Aufdampfanlage	9
2.1	Anforderungen	9
2.2	Realisierung	11
2.2.1	Kammerdesign	11
2.2.2	Manipulator	11
2.2.3	Probenkarussell	14
2.2.4	Heizflansch	14
2.2.5	Substrathalter für den Heizflansch	17
2.2.6	Kühlflansch	17
2.2.7	Substrathalter für den Kühlflansch	19
2.2.8	Verdampferzellen	20
2.3	Exemplarischer Ablauf einer Beschichtung	23
2.3.1	Substratvorbereitung	23
2.3.2	Einschleusung	25
2.3.3	Vorbereitung der Verdampferzellen	25
2.3.4	Probentransfer	26
2.3.5	Probentransfer nach der Bedampfung	28
3	Automatisierung der Bedampfungsanlage	29
3.1	Anforderungen	29
3.2	Aufzählung der Prozeßdaten	30
3.3	Programmbeschreibung	30
3.3.1	Systemanforderungen	30
3.3.2	Verwendete Hardware	31
3.3.3	Verwendete Programmiersprache	31
3.3.4	Programmstart	31
3.3.5	Das Hauptfenster	31

3.3.6	Prozeßdaten	34
3.3.7	Einstellungen	35
3.3.8	Manuelle Bedampfung	41
3.3.9	Automatisierte Bedampfung	41
3.3.10	Konfiguration	42
4	Meßverfahren	43
4.1	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	43
4.1.1	Probenpräparation für DSC-Untersuchungen	43
4.2	Reflektometrie	44
4.2.1	Technische Daten des Diffraktometers D8	47
4.2.2	Kontrolle der Gerätejustage für die Reflektometriemessung	47
4.2.3	Bestimmung des Strahlzentrums	49
4.2.4	Kontrolle am Glasspalt	49
4.2.5	Gerätegrobjustage am Glasspalt	50
4.2.6	Gerätefeinjustage am Si-Wafer	52
4.2.7	Probenjustage	53
4.3	Röntgenbeugung	56
4.3.1	Probenpräparation zur Optimierung der Nachweisgrenze	56
4.4	Atomic Force Microscope (AFM)	57
4.4.1	Schichtdickenbestimmung mit einem AFM	58
4.5	Scanning Electron Microscope (SEM) / Energy Dispersive X-ray analysis (EDX)	59
4.5.1	Schichtstöchiometriebestimmung mittels EDX	59
5	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Einfluß des Substrates auf die Schichtgüte	61
5.2	Einfluß der Temperatur auf die Schichtgüte	65
5.3	Reaktivität	66
5.3.1	DSC-Untersuchung eines Chrom-Tellur-Films und einer vergleichbaren Volumen-Probe	66
5.3.2	Temperaturaufgelöste Reaktivität eines Chrom-Tellur-Films	68
6	Zusammenfassung	73
7	Ausblick	76
	Danksagungen	77
	Abbildungsverzeichnis	78
	Literaturverzeichnis	81

1 Einleitung

1.1 Aspekte der Oberflächentechnologie

Die Oberflächentechnologie beschäftigt sich mit der Präparation und Charakterisierung von Schichten im weitesten Sinne. Schichten können einphasig, aus verschiedenen Phasen in alternierenden Schichten (Multischichtsysteme) [1] oder als Gemenge verschiedener Phasen vorliegen. Diese Phasen können amorph, polykristallin, monokristallin oder flüssig sein. Die Schichtdicke variiert zwischen wenigen adsorbierten Atomen bis hin zu einigen hundert Mikrometern. Wesentliche Eigenschaften dieser Schichten, die Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind, sind z. B. mechanische, magnetische [2], elektronische Wechselwirkungen mit dem Substrat, mit angrenzenden Schichten und innerhalb der Schichten [3]. Außerdem sind chemische, physikalische und biologische Wechselwirkungen mit der Umgebung, sowie die Reaktivität von Schichten bezüglich Interdiffusion und Nukleation zu nennen. Wie die Bezeichnung „Schichtpräparation“ andeutet, wird die Oberfläche eines meist flachen Substrates wie z. B. Siliziumwafer, Glasplättchen oder Flüssigkeitsoberfläche mit einer Schicht überzogen. Die Schicht-Schicht- und Schicht-Substrat-Wechselwirkungen bestimmen dabei die Art des Schichtwachstums [4]. Diese Wechselwirkungen lassen sich durch Prozeßparameter wie z. B. Beschichtungsverfahren, Substrattemperatur oder Substratbeschaffenheit beeinflussen. Eine große Bedeutung hat die Oberflächentechnologie in der Chipherstellung, in der sequentiell durch Beschichtungs-, Belichtungs- und Ätzprozesse Strukturen im Submikrometerbereich erzeugt werden [5]. Eines der herausragenden Merkmale der Schichtpräparation besteht darin, daß sich die Schichtdicke durch die Menge an aufgetragener Substanz steuern läßt. Wichtige physikalische Schichteigenschaften lassen sich durch Variation der Schichtdicke einstellen [6, 7]. Nur mit der Schichtpräparation ist eine räumliche Trennung von Phasen wie z. B. die Trennung von Selen und Tellur durch die Schichtabfolge Cr-Te-Cr-Se möglich. Dies ermöglicht die Synthese von Materialien, die aus alternierenden dünnen Schichten mit stark unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften – z. B. Antiferromagnetismus/Paramagnetismus – bestehen, und durch gegenseitige Wechselwirkungen möglicherweise neue Eigenschaften hervorbringen.

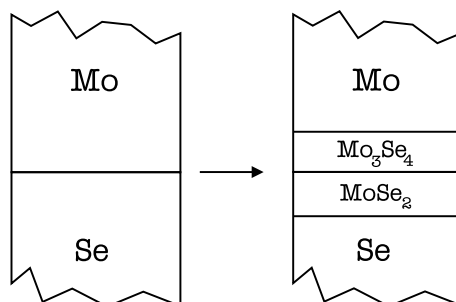


Abb. 1.1: Schematischer Ablauf einer Volumen-Diffusionspaar-Reaktion (Mo / Se)

1.2 Reaktivität in der klassischen Volumen-Festkörpersynthese

In der klassischen Festkörpersynthese werden die Reaktanden für mehrere Tage bis Wochen bei hohen Temperaturen von typischerweise $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ getempert, da der Stofftransport durch Diffusion im Festkörper viel Energie und Zeit benötigt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion. Nach dem Zusammentreffen zweier Reaktanden an einer Grenzschicht (Interface) setzt die Reaktion und Nukleation ein. Dabei wird die Nukleationsbarriere bei den vorherrschenden hohen Temperaturen leicht überwunden. Unter diesen Bedingungen entstehen meistens die thermodynamisch stabilsten Produkte. Studien an Volumen-Diffusionspaaren, wie z. B. in dem System Mo-Se (siehe Abb. 1.1) haben gezeigt, daß das Wachstum der kristallinen Produkte schnell durch die Diffusion der Reaktanden durch die bereits entstandene Produktschicht begrenzt wird. In diesem diffusionsbegrenzten System wurden alle stabilen Phasen aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm als Intermediate auf dem Weg zum Endprodukt gefunden [8]. Der Anteil jeder Phase ist abhängig von den relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der Teilchen durch die verschiedenen intermediären Verbindungen. Aus den Ergebnissen dieser Volumen-Diffusionspaar-Reaktionen folgt, daß nur die thermodynamisch stabilsten Endprodukte hergestellt werden können.

1.3 Reaktivität von Schichten

Im Gegensatz zu den Volumen-Diffusionspaaren wurde bei Dünnschicht-Diffusionspaaren, bei denen die sequentiell abgeschiedenen Elemente eine Schichtdicke von nur einigen zehn Nanometern hatten, auch eine kinetische Entwicklung beobachtet [8]. Wenn diese Diffusionspaare erhitzt werden, setzt die Nukleation am Interface ein und die kristalline Phase wächst bis einer der Reaktanden verarmt [9]. Anschließend wird die Bildung einer zweiten Phase beobachtet, die sich an der Grenzschicht zwischen der vorher ge-

bildeten Verbindung und dem Element bildet [10]. Diese Verbindung wächst bis der Verbindungs- oder Elementnachschub ausbleibt. Dieser Prozeß wiederholt sich, bis entweder eine Gleichgewichtsmischung erreicht ist oder die Temperung aus Zeitgründen abgebrochen wird. Die Reihenfolge der auf diesem Weg gebildeten Produkte hängt von den relativen Nukleationsenergien der verschiedenen Verbindungen ab. Daraus folgt auch, daß nicht alle in einem Gleichgewichtsdiagramm beobachteten Phasen auftreten müssen. Phasen mit zu hoher Nukleationsenergie werden dann nicht beobachtet. Die Reaktion wird wechselseitig von Diffusion und Nukleation begrenzt [11].

Es existiert eine kritische Dicke der Ausgangsschichten, bei der die Effekte des Dünnschicht-Diffusionspaares auftreten. Diese Dicke hängt von den Diffusionsgeschwindigkeiten durch die intermediären Schichten und den notwendigen Aktivierungsenergien zur Nukleation der Produkte an den Interfaces ab. Dieses Verhalten wurde an Metall-Metall und Metall-Metalloidsystemen untersucht und es wurde ein Reaktionsmechanismus gefunden, der neben einem diffusionskontrollierten Anteil für die Reaktionsgeschwindigkeit auch einen deutlich kinetisch kontrollierten Anteil aufwies [12, 13].

Eine Festkörperreaktion kann im Prinzip in zwei fundamentale Schritte zerlegt werden: Die Interdiffusion der Reaktanden und die Nukleation sowie Kristallisation der Produkte. Um einen vollständig kinetisch kontrollierten Reaktionsweg zu erhalten, muß verhindert werden, daß die Diffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Dann bleibt nur noch die Nukleation – ein kinetisches Phänomen – als Reaktionsbarriere und geschwindigkeitsbestimmender Schritt übrig.

Eine homogene amorphe Legierung ist das ideale Edukt für die kinetisch kontrollierte Herstellung von Festkörpern. Bei der Bildung einer amorphen Legierung ist die Diffusion über einen weiten Bereich abgeschlossen, womit nur noch die Nukleation als geschwindigkeitsbestimmender Schritt übrig bleibt. Die Nukleation kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden, z. B. durch Verunreinigungen zur Bildung von Nukleationskeimen, Verwendung kristalliner Substrate als Unterlage für die Nukleation (Epitaxie) und durch einfache chemische Parameter wie die Zusammensetzung der Legierung.

Die Isolierung einer amorphen Zwischenstufe kann problematisch sein. Um amorphe Legierungen (Glaslegierungen, Metglas) herzustellen, werden in der Literatur [14] das schnelle Abkühlen (10^6 – 10^7 K/s) von geschmolzenen Legierungen („splat cooling“, „melt spinning“), die Co-Deposition geeigneter Elemente und die Niedertemperatur-Interdiffusion von Multischicht-Verbindungen angegeben. Alle diese Methoden haben verschiedene Nachteile. Die Bildung amorpher Phasen durch rasches Abkühlen (Quenchen) heißer Flüssigkeiten (Schmelzen) wird durch die eingeschränkte Parameterkontrolle wie z. B. die Abkühlgeschwindigkeit kompliziert. Außerdem ist das Verfahren auf Systeme, die homogene Schmelzen bilden, beschränkt.

Das Verfahren der Co-Deposition wird durch die Abscheidengeschwindigkeit, die Substrattemperatur und durch die Abscheidemethode beeinflusst. Einschränkungen in dem Verfahren der Niedertemperatur-Interdiffusion können sich aus unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktanden ergeben. Der Einsatz dieser Techniken wird durch

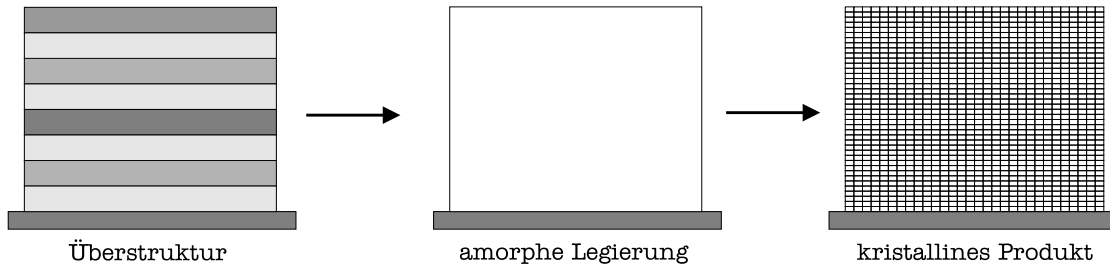


Abb. 1.2: Schematischer Reaktionsmechanismus für ultradünne Überstruktur-Materialien.

präparativ mögliche Stöchiometrien eingeschränkt und wurde bisher nur an Metall-Metall- und Metall-Metalloid-Systemen durchgeführt [15]. D. C. Johnson et al. [12] untersuchten zum ersten Mal bei ultradünnen Schichten mit Schichtdicken unter 10 Nanometern den Einfluß der Schichtdicke als Parameter in der Niedertemperatur-Interdiffusion von Multischichten. Diese Schichtdicken beeinflussen zwei Parameter zur Bildung amorpher Legierungen: Die Zeit, die für die vollständige Interdiffusion nötig ist, sowie die Temperatur, die diese Diffusionszeit ermöglicht. Die benötigte Zeit kann durch das Fick'sche Diffusionsgesetz, nach dem die Zeit proportional zur Wurzel der Diffusionsstrecke ist, bestimmt werden. Die Temperatur, die zu einer bestimmten Diffusionsgeschwindigkeit nötig ist, hängt von der lokalen Struktur dieser Multischichten ab. Diese Abhängigkeit zeigt sich im Experiment als Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionszeit [17].

Johnson et al. fanden heraus, daß Schichtdicken in der Größenordnung von einigen Nanometern die besten Ergebnisse bei der Bildung amorpher Legierungen ergeben [13]. Die Untersuchungen basierten auf der Annahme, daß Diffusion und Nukleation in der Festkörperreaktion miteinander konkurrieren. Durch Reduktion der Schichtdicke werden Bedingungen geschaffen, die es erlauben, daß die Diffusion abgeschlossen ist, bevor die Nukleation des Produktes einsetzt. Die Verwendung ultradünner Überstruktur-Materialien¹ als Startreaktanden liefert auch noch andere Vorteile, denn die Schichtabfolge der Startkomponenten kann so gestaltet werden, daß der gewünschte Reaktionsweg bevorzugt wird.

Bei diesem Reaktionsweg (s. Abb. 1.2) findet zuerst die Diffusion statt, ohne daß die Nukleation einsetzt, und es bildet sich eine homogene amorphe Zwischenphase. Diese kann dann direkt in die gewünschte kristalline Verbindung überführt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei diesem Reaktionsweg ist die Nukleation.

¹Überstrukturen (superlattice, superstructure) sind periodische Multischichten von zwei oder mehr Komponenten, bei denen nur ein Minimum an Interdiffusion zwischen den Schichten stattgefunden hat. Die Schichtfolge wird periodisch wiederholt, damit für Untersuchungen (z. B. DSC) genügend Probenmasse zur Verfügung steht.

Über die frühen Stadien einer Festkörperreaktion ist nur wenig bekannt, z. B. über die Diffusion vor der Bildung des kristallinen Produktes an der Grenzschicht [16]. Das reagierende Interface eines Volumen-Diffusionspaares ist experimentell schwer zu untersuchen. Bei der Verwendung von Reaktionspaaren in Form sehr dünner Schichten kann ein experimenteller Zugang zum Interface geschaffen werden. Die Röntgendiffraktogramme solcher „modulierter Überstrukturen“ enthalten Informationen über die Struktur des Grenzbereichs zwischen den einzelnen Komponenten. Die im Diffraktogramm während der Interdiffusion auftretenden Veränderungen ermöglichen Rückschlüsse auf die stattfindenden Änderungen am Interface [17]. Johnson et al. haben ihre Untersuchungen an unterschiedlichen Systemen durchgeführt (Eisen-Silizium)[12], (Molybdän-Selen)[8, 18, 25], (Niob-Selen)[13], (Indium-Selen)[19], (Indium-Niob-Selen)[20], (Niob,Titan-Selen)[21], (Vanadium-Selen)[22], (Eisen-Antimon, Lanthanide-Eisen-Antimon)[23, 24], (Molybdän-Silizium)[26], ((Nickel, Zink, Zinn, Indium bzw. Kupfer)-Molybdän-Selen[27]).

Durch den Aufbau und die Automatisierung einer Bedampfungsanlage und der Etablierung geeigneter Meßmethoden sollen vergleichbare Multischichten präpariert und umfassend charakterisiert werden. Chrom-, Titan- und Niobtelluride bzw. -selenide stehen dabei zunächst im Mittelpunkt der Untersuchungen, die möglicherweise interessante elektrische und magnetische Eigenschaften aufweisen könnten.

1.4 Zielsetzung

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich wie folgt formulieren:

1. Entwicklung und Aufbau einer Aufdampfanlage zur Präparation von Metall-Chalkogen-Multischichten.
2. Automatisierung des Beschichtungsvorgangs und Protokollierung der Prozeßdaten mittels eines Computerprogramms.
3. Auswahl und Optimierung geeigneter Meßverfahren zur Charakterisierung von Güte und Reaktivität der Schichten.
4. Erste Untersuchungen von Schichten und Multischichten hinsichtlich Schichtgüte und Reaktivität.

2 Entwicklung und Aufbau der Aufdampfanlage

Die Aufdampfanlage wurde unter der Mitwirkung von Dipl.-Chem. Sven Kraschinski entwickelt und aufgebaut [28].

2.1 Anforderungen

1. Je nach Erfordernis müssen innerhalb einer Beschichtung entweder mehrere kleine Substratplättchen bedampft werden können, damit für unterschiedliche z.T. zerstörende Meßverfahren identische Proben vorliegen, oder ein großes Plättchen, um für DSC-Messungen möglichst viel Probenmasse zu erzeugen.
2. Eine möglichst homogene Schichtbeschaffenheit muß durch eine Drehbarkeit des Substrates und durch eine geeignete Wahl der Verdampferzellen gewährleistet werden.
3. Die Substrattemperatur sollte für die Bedampfung variierbar sein, um diese Einflüsse auf das Schichtwachstum untersuchen zu können.
4. Die Beschichtung muß bei einem Druck von kleiner 10^{-7} mbar stattfinden, um den Grad der Verunreinigung durch Fremdatome möglichst klein zu halten.
5. Es müssen mehrere unterschiedliche Materialien abwechselnd oder gleichzeitig verdampfbar sein.
6. Zur Kontrolle der Aufdampfraten sollten diese in-situ meßbar sein.
7. Die Aufdampfanlage sollte eine Schleusenkammer enthalten, um bei einer Probenneubestückung nur die kleinere und damit schneller evakuierbare Schleusenkammer zu fluten. Dies garantiert, daß durch das permanente Vakuum in der Bedampfungskammer die darin enthalten Verdampfungsmaterialien vor Verunreinigung geschützt werden.
8. Die Schleusenkammer soll mit mehreren Substrathaltern bestückbar sein, um die Belüftungs- und Evakuierungsprozedur nur beim gesammelten Austausch aller Substrathalter notwendig werden zu lassen.
9. Die Schleusenkammer ist mit einer Probenheizung für Temperungsstudien im Vakuum zu versehen.

10. Für spätere Erweiterungen sind Reserveflansche vorzusehen.
11. Für oberflächensensitive Messung wie z. B. XPS/UPS sollte an die Schleuse eine Glovebox zur Probenentnahme anschließbar sein.
12. Für eine bessere Reproduzierbarkeit der Schichtzusammensetzung ist der Aufdampfprozeß und die Prozeßdatenerfassung mittels Computersteuerung zu automatisieren (siehe Kap. 3).
13. Der Aufbau der Aufdampfanlage sollte möglichst preiswert sein. Daher sollte der größtmögliche Teil in der Institutswerkstatt gefertigt werden können.

2.2 Realisierung

2.2.1 Kammerdesign

Als Rohmaterial für die Bedampfungskammer und die Schleusenkammer wurden Stahlrohre mit einem Durchmesser von 100 mm gewählt. Im oberen Bereich der Bedampfungskammer wurden vier kreuzförmig angeordnete DN 40 CF-Flansche für Sichtfenster (Fa. VG), Manipulator, Quarzmonitor und für das Schieberventil der Fa. VAT zur Schleusenkammer angeschweißt. Der untere Teil der Bedampfungskammer wurde mit einem DN 40 CF- und einem DN 16 CF-Flansch versehen. Diese Flansche erlauben den Anschluß der Turbopumpe TMU 261 für die Bedampfungskammer sowie einer Pirani TPR 261 Meßröhre. Den unteren Abschluß der Bedampfungskammer bildet ein DN 100 CF-Flansch für den Anschluß eines Abschlußstückes mit drei DN 40 CF-Flanschen zur Aufnahme von drei Verdampferzellen. Als oberer Abschluß der Bedampfungskammer dient ein DN 100 CF-Flansch für den Anschluß des Heiz- oder des Kühlflansches, welche bei der Bedampfung den Substrathalter aufnehmen und dabei ein Heizen bzw. Kühlen des Substrates ermöglichen. Die Schleusenkammer ist über ein Schieberventil mit der Bedampfungskammer verbunden und ist ebenfalls mit vier kreuzförmig angeordneten DN 40-Flanschen ausgestattet: ein Flansch in KF-Ausführung ermöglicht den Anschluß des Meßstückes, an welches ein Pirani APG-M-NW16, ein Penning AIM-S-NW25 für die Druckmessung und die Edwards EXT70 Turbopumpe für die Vakuumerzeugung angeschlossen ist. Die verbleibenden Flansche (CF-Ausführung) sind für den Anschluß des Schieberventils zur Bedampfungskammer und für den Anschluß zum Schieberventil der Be- und Entnahmeöffnung vorgesehen. Der dritte DN 40 CF-Flansch ist noch frei für zukünftige Erweiterungen der Schleusenkammer. Der Boden der Schleusenkammer ist aus einem DN 100 CF-Blindflansch gefertigt und enthält ein Probenkarussell mit einer Kapazität von vier Substrathaltern sowie eine Strahlungsheizung (s. Abb. 2.1, 2.2, 2.3).

2.2.2 Manipulator

Der Probentransport zwischen Schleusenkammer und Bedampfungskammer erfolgt mit Hilfe eines Manipulators. Der Bauplan für die Konstruktion des Manipulatorarms wurde von der Arbeitsgruppe Kipp aus der Experimentalphysik der Universität Kiel zur Verfügung gestellt. Dieser Manipulator ermöglicht die Übertragung von Rotations- und Translationsbewegungen auf das Kammerinnere mittels magnetischer Kopplung (s. Abb. 2.4). Hierfür wurde ein Schlitten in dem Manipulatorrohr mit 36 radial angeordneten Co-Sm Magneten der Fa. IBS bestückt, die mit jeweils gegenüber stehenden Magneten im äußeren Schlitten auf dem Manipulatorarm wechselwirken. Dadurch folgt der innere Schlitten jeder Rotations- und Translationsbewegung des äußeren Schlittens und ermöglicht so mittels einer am inneren Schlitten befestigten Manipulatorstange den Probentransport der Substrathalter von der Schleuse in die Bedampfungskammer und umgekehrt. Am Ende der Manipulatorstange sind zwei Manipulatorfinger angebracht, die

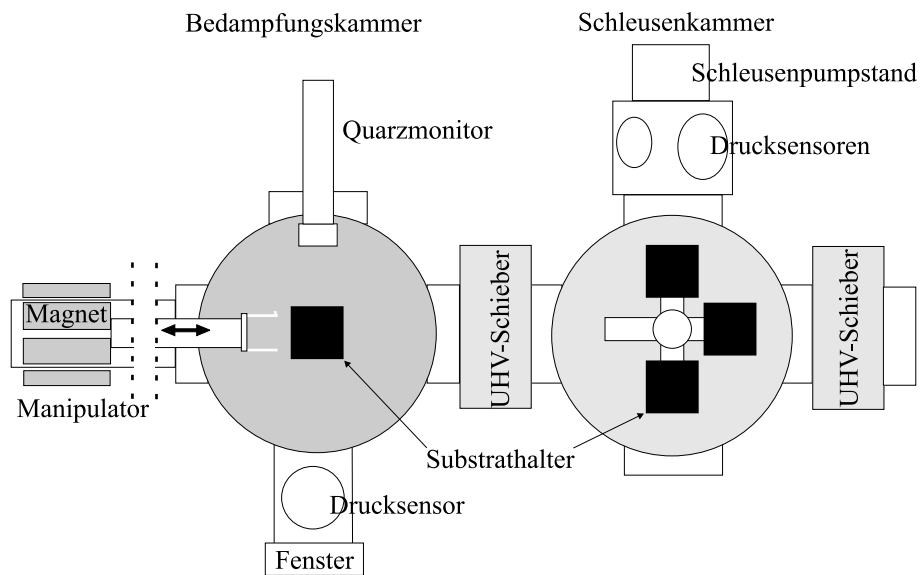


Abb. 2.1: Anlagenskizze: Ansicht der Aufdampfanlage von oben.

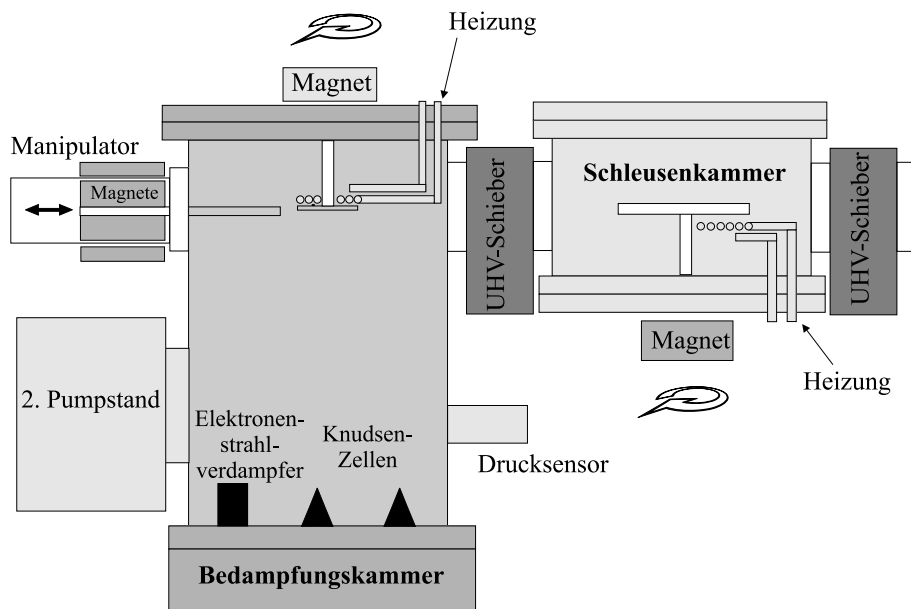


Abb. 2.2: Anlagenskizze: Seitenansicht der Aufdampfanlage.

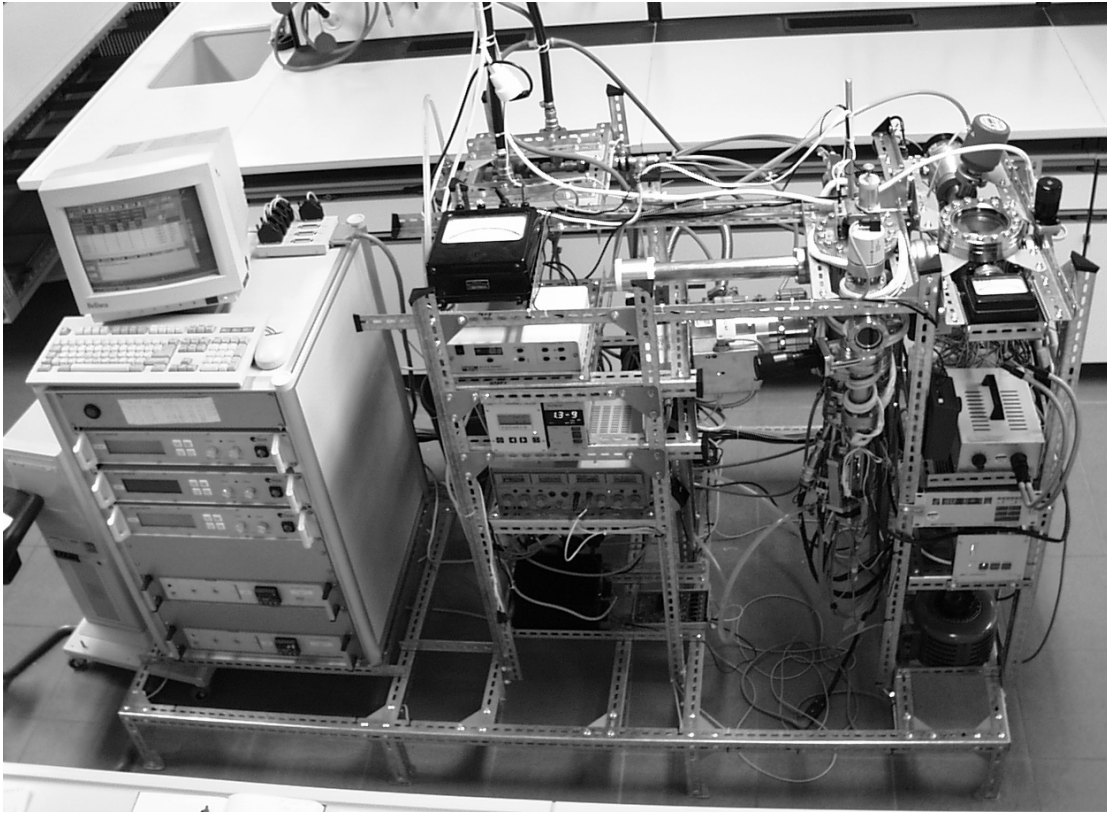


Abb. 2.3: Die Aufdampfanlage in der endgültigen Konfiguration.

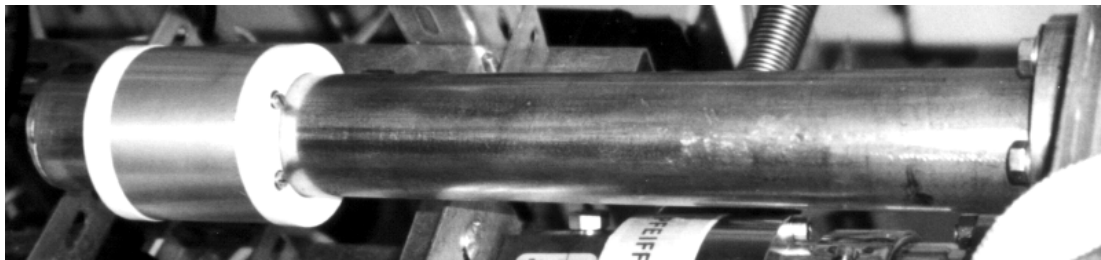
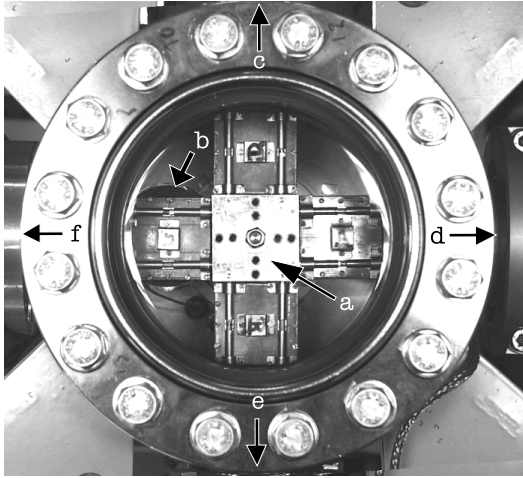


Abb. 2.4: Der Manipulator.

zur Aufnahme der Substrathalter dienen. Das Prinzip der Kraftübertragung mittels magnetischer Kopplung durch die Kammerwand hat sich als effektiv, wartungsfrei, robust, leckfrei und preiswert erwiesen.

2.2.3 Probenkarussell



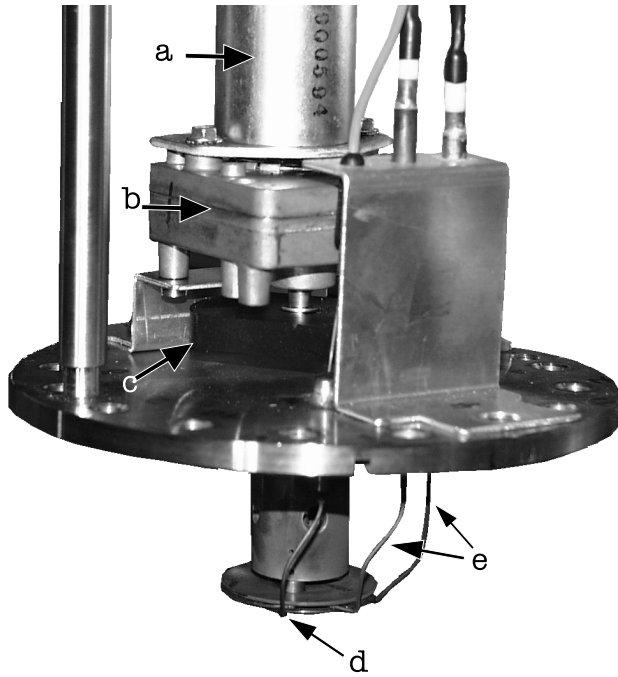
a	Probenkarussell
b	Heizung
c	zur Bedampfungskammer
d	zum Schleusen-Pumpstand
e	zur Be-/Entladeöffnung
f	Reserveflansch

Abb. 2.5: Das Probenkarussell in der Schleusenkammer.

Das Probenkarussell dient der „Vorratshaltung“ von Substrathaltern in der Schleuse und hilft, die Zahl der Belüftungs- und Evakuierungssequenzen zu reduzieren (s. Abb. 2.5). Als oberer Abschluß der Schleuse dient ein DN 100 CF-Sichtfenster der Fa. VG, so daß Be- und Entladungen des Probenkarussells mit Substrathaltern stets unter Sicht erfolgen können. Die Achse des Karussells ist kugelgelagert, das untere Ende wurde mit einem Co-Sm-Magneten (Fa. IBS Magnet) versehen. Ein ebenfalls drehbar gelagerter Magnet an der Außenseite des Bodenflansches der Schleusenkammer ermöglicht mittels magnetischer Kopplung die Drehung des inneren Magneten einschließlich des Karussells in der Schleusenkammer. Die vier Karussellfingerpaare, auf welche die Substrathalter gesteckt werden, sind in Abstimmung mit den Manipulatorfingern so gefertigt, daß durch einfache Dreh- und Schiebebewegungen des Manipulators ein Substrathalter sicher von den Manipulatorfingern auf die Karussellfinger und umgekehrt transportiert werden kann.

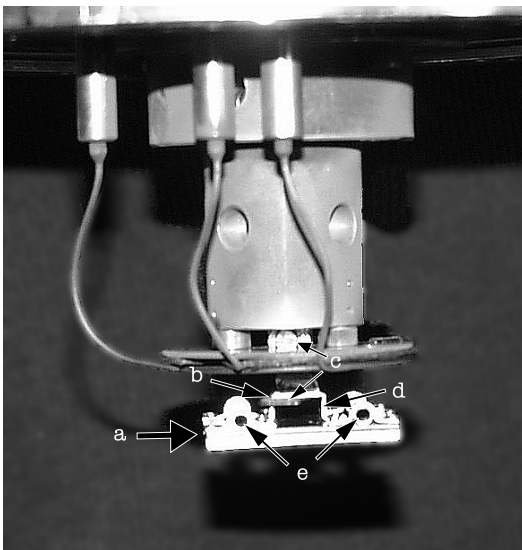
2.2.4 Heizflansch

Der Heizflansch (s. Abb. 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 und 2.10) wurde für die Bedampfung von Substraten bei Substrattemperaturen von 300 bis 800 K unter kontinuierlicher Rotation entwickelt. Die Heizung erfolgt mit einem Strahlungsheizer der Fa. Thermocoax, welcher



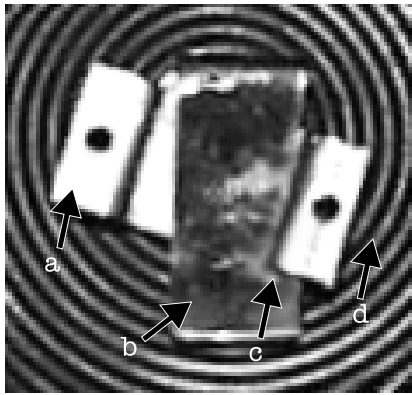
a	Elektromotor für Probenrotation
b	Getriebe
c	Außen-Magnet
d	Thermoelement
e	Heizung

Abb. 2.6: Der Heizflansch.



a	Substrathalter
b	Substrathalter am Flanschhaken eingerastet
c	Flanschhaken
d	Lasche des Substrathalters
e	Röhrchen für Haltefinger

Abb. 2.7: Substrathalter am Heizflanschhaken arretiert, Seitenansicht.



a	Substrathalter-Lasche (der Rest des Substrathalters wurde zur besseren Sicht weggelassen)
b	Flanschhaken
c	Flanschhaken an der Substrathalterlasche eingerastet
d	Heizung

Abb. 2.8: Substrathalter (-Lasche) am Heizflanschhaken arretiert, Sicht von unten.

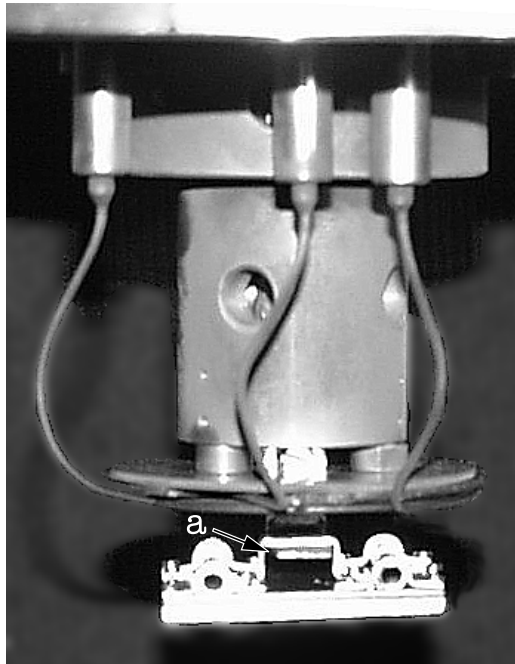


Abb. 2.9: Arretierung Substrathalter – Heizflanschhaken gelöst (a), Seitenansicht.

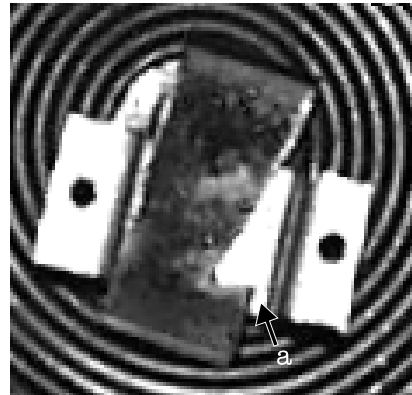
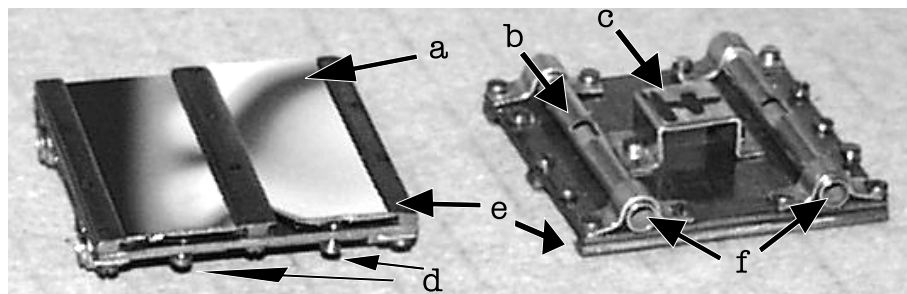


Abb. 2.10: Arretierung Substrathalter (-Lasche) – Heizflanschhaken gelöst (a), Sicht von unten.



a	Substratplättchen
b	Arretierlöcher
c	Lasche für Heizflanschhaken
d	Arretierungsschrauben
e	Halteschiene
f	Röhrchen für Haltefinger

Abb. 2.11: Substrathalter für den Heizflansch.

zusammen mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement in den Heizflansch eingelötet wurde. Die Rotation erfolgt analog wie bei dem Probenkarussell der Schleusenkammer. Ein äußerer Magnet kann durch magnetische Kopplung einen inneren Magneten mitdrehen. Dieser ist an der drehbaren Achse des Flanschwakens befestigt, der durch seine spezielle Form (s. Abb. 2.10) mit dem Manipulator mit Substrathaltern be- und entladen werden kann.

2.2.5 Substrathalter für den Heizflansch

Der Substrathalter (s. Abb. 2.11) für den Heizflansch ist aus einer $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ Kupferplatte gefertigt, an der auf der Oberseite zwei Röhrchen für die Manipulatorfinger bzw. für die Karussellfinger angebracht sind. Zur Arretierbarkeit an den Haltefingern sind die Röhrchen auf halber Länge angebohrt. Zusätzlich ist auf der Kupferplatte zentral eine Lasche montiert, an welcher der Substrathalter auf dem Haken des Heizflansches aufgehängt wird. Die Unterseite des Substrathalters ist je nach Bedarf mit drei bzw. zwei Schienen versehen, in die 12 mm bzw. 28 mm breite und bis zu 30 mm lange Substratplättchen (z. B. Si, Glas) eingeschoben und mit Arretierungsschrauben fixiert werden können.

2.2.6 Kühlflansch

Der Kühlflansch (s. Abb. 2.12 u. 2.13) wurde für die Bedampfung von Substraten bei Substrattemperaturen von 100 bis 300 K gefertigt. Die Kühlung basiert auf dem Prinzip der „kalten Wand“: in dem Kühlflansch ist eine „Wanne“ mit einem planen Boden eingearbeitet, die mit beliebigen Kühlflüssigkeiten bzw. Kältemischungen (z. B. flüssiger Stickstoff,

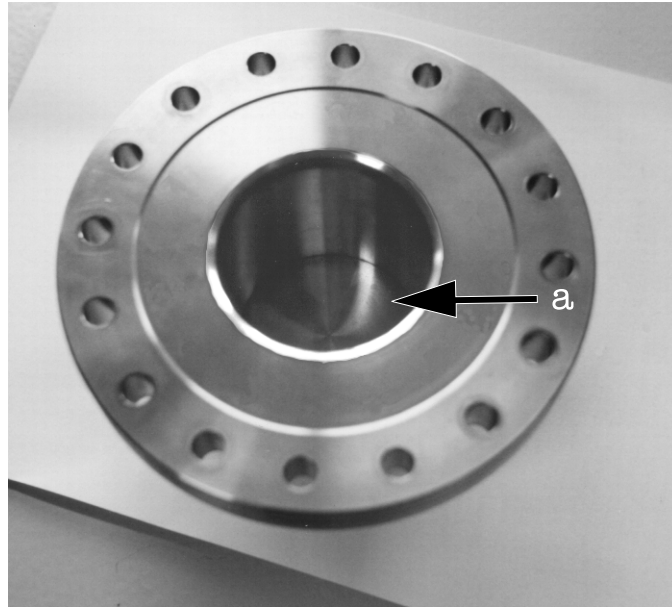


Abb. 2.12: Der Kühlflansch, Oberseite (a = Kühlmittel-Wanne).

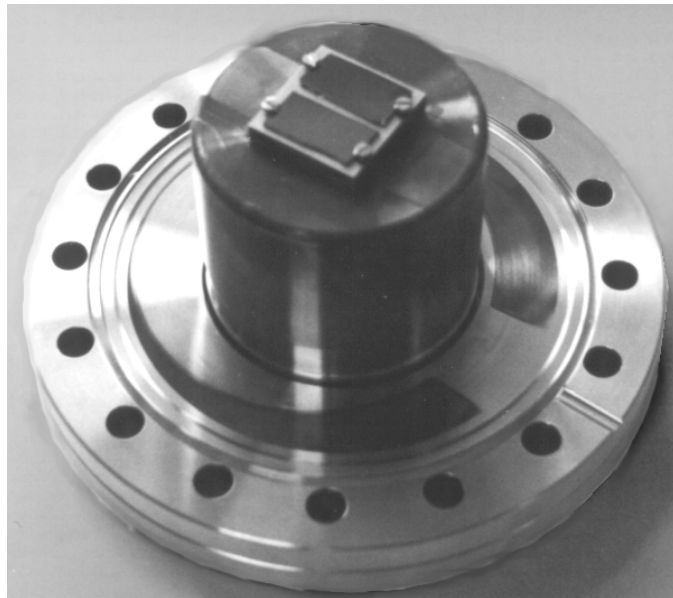
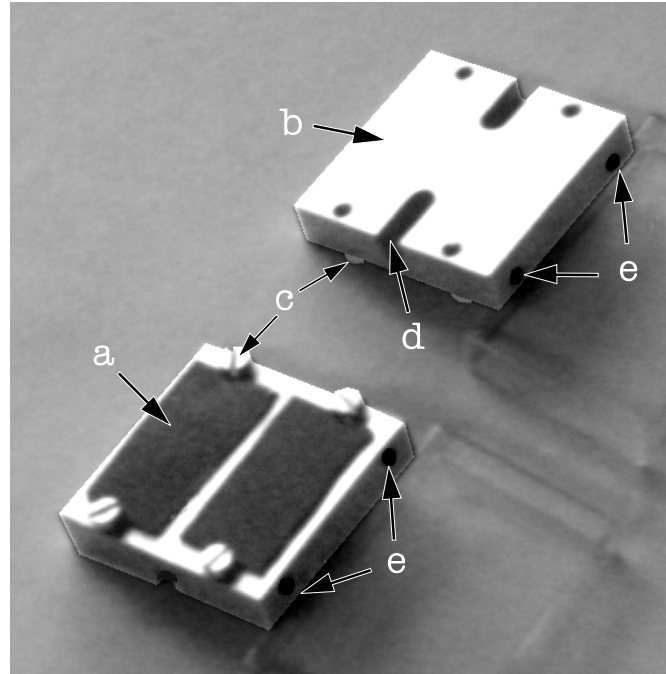


Abb. 2.13: Der Kühlflansch, Unterseite mit Substrathalter.



a	Substratplättchen
b	Kontaktfläche Substrathalter – Kühlflansch
c	Befestigungsschrauben für Substratplättchen
d	Arretierungskerbe für Haltefingerhäkchen
e	Kanäle für Haltefinger

Abb. 2.14: Kühlflansch-Substrathalter.

Aceton/Trockeneis, etc.) aufgefüllt werden kann. Zum Anpressen des Substrathalters an diese kalte Wand muß lediglich ein Magnet in die Wanne gelegt werden, welcher den Substrathalter mittels Magnetwirkung anzieht. Dadurch wird ein guter thermischer Kontakt sicher gewährleistet.

2.2.7 Substrathalter für den Kühlflansch

Der Substrathalter (s. Abb. 2.14) für den Kühlflansch ist aus einer 30 mm × 30 mm × 4 mm Eisenplatte (magnetisch) gefertigt, in die zwei Kanäle für die Manipulatorfinger bzw. für die Karussellfinger gebohrt wurden. Zur besseren Arretierbarkeit sind auch hier die Kanäle auf halber Länge aufgebohrt. Die Substratplättchen werden mit Schrauben an der Substrathalterunterseite fixiert.

2.2.8 Verdampferzellen

Als Beschichtungsverfahren wurde die Physikalische Dampfphasen-Abscheidung (engl.: PVD = Physical Vapor Deposition) ausgewählt, da dieses Verfahren im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden [29] bei einem besseren Vakuum, d.h. geringere Verunreinigungen in der Gasatmosphäre, stattfindet und das Beschichtungsmaterial mit nur geringer Energie (ca. 0.1 bis 1 eV) auf das Substrat auftrifft. Dadurch werden Reaktionen während des Aufdampfprozesses minimiert. Als Verdampferzellen für den Niedertemperaturbereich bis 1000°C kommen zwei Knudsenzellen der Fa. Oxford Instruments zum Einsatz. Diese Zellen sind sowohl mit einem integrierten Shutter, als auch mit einer Wasserkühlung ausgestattet. Die Stromversorgung und Steuerung erfolgt mit Knudsen-Zellen-Controllern vom Typ CAL 9900 der Fa. Oxford Instruments [30]. Das Prinzip der Verdampfung mit Knudsenzellen ist in [29] ausführlich beschrieben. In den ersten Testläufen der Knudsenzellen erwies sich der Schließmechanismus der Shutter als mangelhaft, da die kalten Shutterdeckel im geschlossenen Zustand der Effusionsöffnung der Verdampfungstiegel zu nahe kamen. Dadurch wuchsen die Effusionsöffnungen bei geschlossenem Shutter mit fortschreitender Betriebsdauer mit dem Verdampfungsgut zu, so daß die Verdampfungsrate mit der Zeit immer geringer wurde (s. Abb. 2.15, 2.16).

Eine Neugestaltung des Shutterdeckels samt Halterung vergrößerte den Abstand von Shutterdeckel und Effusionsöffnung, ohne die notwendige abschattende Wirkung eines geschlossenen Shutterdeckels zu beeinträchtigen (s. Abb. 2.17, 2.18). Ein Zuwachsen der Effusionsöffnung konnte seitdem nicht mehr beobachtet werden. Für die Verdampfung von Elementen im Hochtemperaturbereich oberhalb von 1000°C (z. B. Cr, Ti, Nb) wird ein Elektronenstrahlverdampfer vom Typ EFM3T der Fa. Omicron eingesetzt [31]. Dieser kann bis zu drei verschiedene Materialien unabhängig voneinander gleichzeitig oder nacheinander verdampfen. Die Stromversorgung und Steuerung erfolgt mit Controllern vom Typ EVC300 der Fa. FOCUS [32]. Diese Controller erlauben eine automatische Kontrolle und Regelung der Verdampfungsrate. Das Verdampfungsgut kann wahlweise in Draht- oder in Pulverform eingesetzt werden. Zusätzlich ist durch eine RS232-Schnittstelle eine Steuerung mittels eines angeschlossenen Computers möglich (siehe Kap. 3). Der Elektronenstrahlverdampfer ist ebenfalls wassergekühlt und mit einem gemeinsamen, drehbaren Shutter ausgestattet.

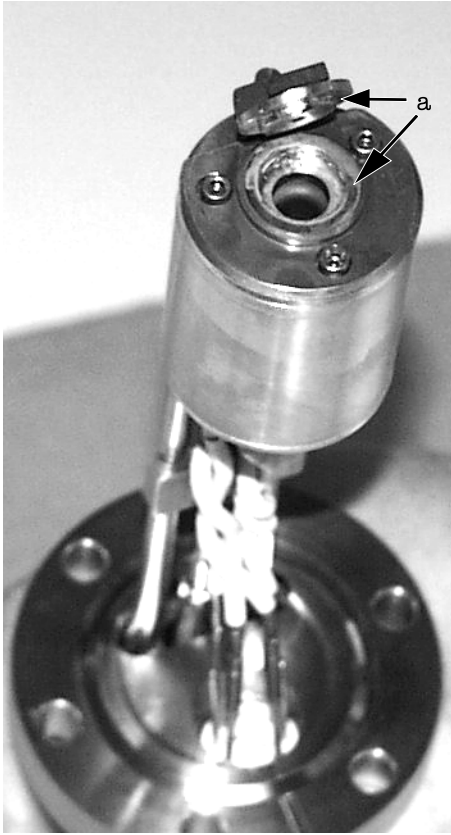


Abb. 2.15: Die Knudsenzelle im Originalzustand (a = ursprünglicher Schließmechanismus), offen.



Abb. 2.16: Die Knudsenzelle im Originalzustand (a = unzureichender Shutter-Zellen-Abstand), geschlossen.

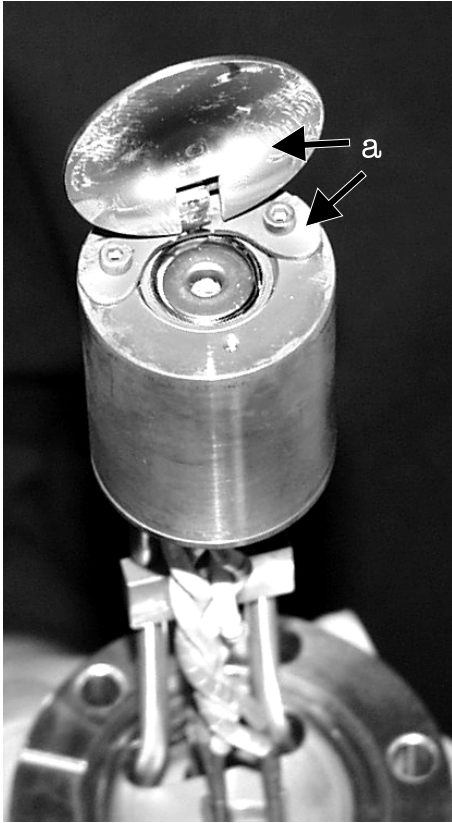


Abb. 2.17: Die modifizierte Knudsenzelle (a = modifizierter Schließmechanismus), offen.

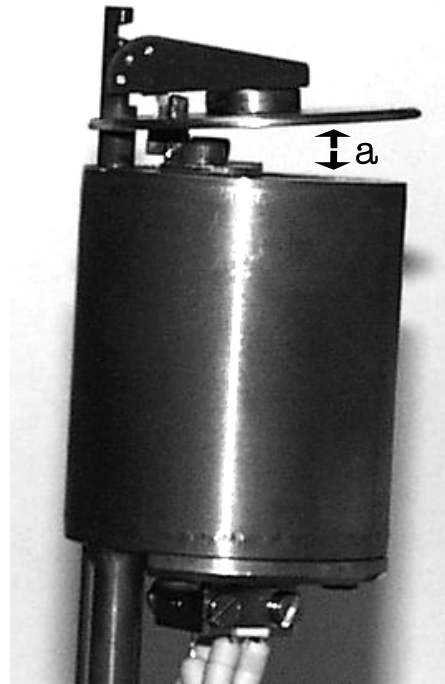


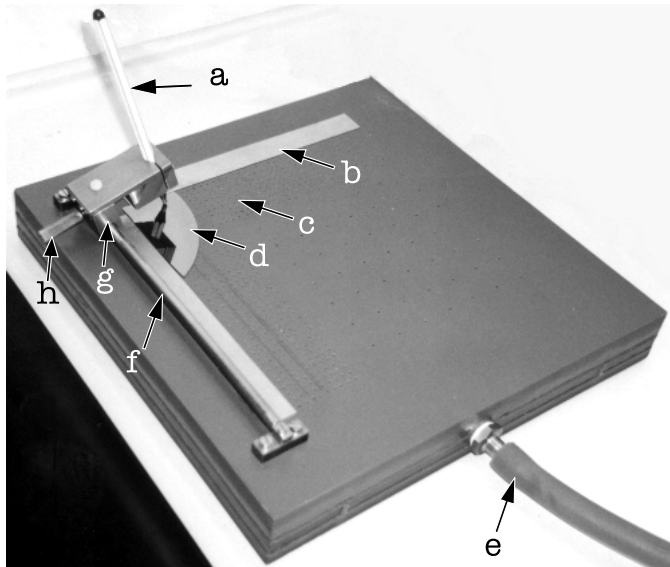
Abb. 2.18: Die modifizierte Knudsenzelle (a = verbesserter Shutterzellen-Abstand), geschlossen.

2.3 Exemplarischer Ablauf einer Beschichtung

Im folgenden soll exemplarisch ein detaillierter Ablauf einer Beschichtung vorgestellt werden:

2.3.1 Substratvorbereitung

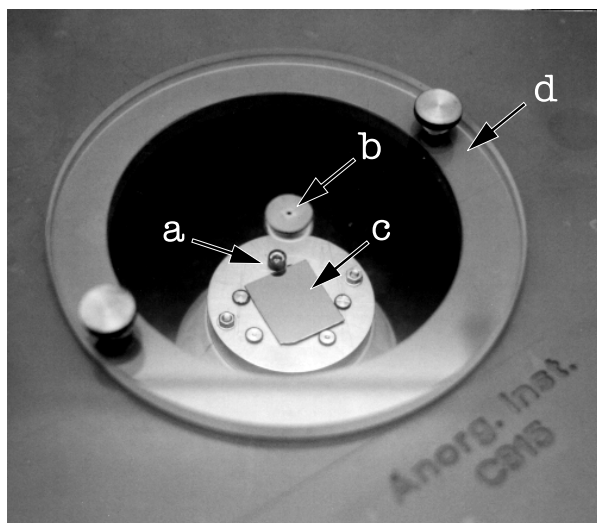
Das Substratmaterial liegt in Form von Silizium-Wafern oder Glas-Objektträgern vor. Dieses muß zunächst in die benötigte Größe gebrochen werden, ohne die zu beschichtende Oberfläche zu zerkratzen.



a	Glasschneider
b	Anlegekante
c	Ansaugfläche
d	Silzium-Wafer
e	Vakuumschluß
f	Gleitschiene
g	Führungsschlitten
h	Einstellschraube

Abb. 2.19: Der Wafer-Schneidetisch.

Hierfür wird der eigens dafür gefertigte Wafer-Schneidetisch eingesetzt (s. Abb. 2.19): mit einem Unterdruck wird das Substratmaterial auf dem Tisch fixiert. Durch das Substrat nicht abgedeckte Löcher können durch Overheadfolien verdeckt werden, um die Ansaugkraft zu optimieren. Eine Anlegekante erleichtert die Positionierung. Mit Hilfe eines Glasschneiders der Fa. Plano, der auf einem Führungsschlitten angebracht ist, kann nun das Substratmaterial auf ganzer Länge angeritzt werden. Mit einer Einstellschraube am Führungsschlitten können die benötigten Abmessungen der Substratplättchen sicher eingestellt werden. Die angeritzten Plättchen werden entlang der Sollbruchstelle auf ein Gummiband gelegt und durch leichten Druck auf die Plättchenränder gebrochen. Durch einen kräftigen Strahl destillierten Wassers lassen sich Staub und Krümel vom Anritzen und wasserlösliche Verunreinigungen entfernen, durch anschließendes Spülen



a	Substratplättchen-Arretierungsschraube
b	PMMA-Lösungs-Einspritzöffnung
c	Substratplättchen
d	Staubschutzdeckel

Abb. 2.20: Der Spincoater.

mit destilliertem Aceton und Abwischen mit einem weichen, fusselreien Tuch ist die Substratoberfläche „bedampfungsbereit“.

Für DSC-Untersuchungen, für die die Schichten nach der Bedampfung vom Substrat ablösbar sein müssen, werden die Substratplättchen in einer hierfür speziell umgerüsteten Zentrifuge (s. Abb. 2.20) eingespannt und unter Rotation mit 1 ml einer 3 %igen Polymethylmetacrylat (PMMA)-Chlorbenzollösung benetzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ist ein blau-schimmernder glatter PMMA-Film entstanden. Dieser Film kann nach der Bedampfung in Aceton aufgelöst werden und ermöglicht so die Ablösung der Schicht vom Substrat. Für eine Bedampfung bei Substrattemperaturen zwischen 100 und 300 K werden die Substratplättchen an den Substrathaltern für den Kühlflansch (s. Abb. 2.14), bei höheren Substrattemperaturen an Substrathaltern für den Heizflansch (s. Abb. 2.11) befestigt.

2.3.2 Einschleusung

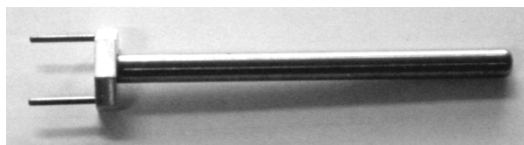
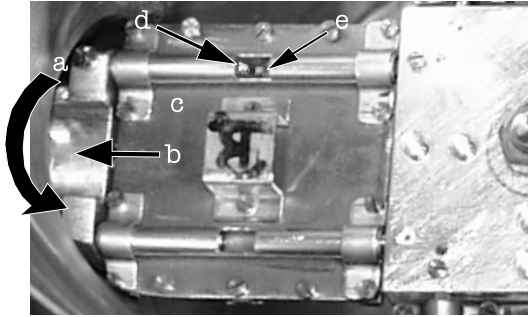


Abb. 2.21: Der Be-/Entladegriff.

Der mit dem Substrat bestückte Substrathalter wird auf den Be-/Entladegriff gesteckt (siehe Abb. 2.21). Jetzt wird eine freie Position des Schleusenkarussells zur Be-/Entladeöffnung gedreht und der Substrathalter auf die Karussellfinger gesteckt. Da jeweils der linke der beiden Karussellfinger—Blickrichtung von der Be-/Entladeöffnung zum Karussell; Karussellfinger weisen auf einen zu—einen kleinen Haken besitzt, kann durch eine kleine Drehung des Be-/Entladegriffs gegen den Uhrzeigersinn der Substrathalter am Karussell eingerastet werden, so daß nun der Griff ohne Mitnahme des Substrathalters zurückgezogen werden kann. Es empfiehlt sich, alle vier Positionen des Schleusenkarussells zu bestücken, um die Anzahl der Belüftungs- und Evakuierungszyklen der Schleusenkommer zu minimieren. Nun kann das Schieberventil der Be-/Entladeöffnung geschlossen werden, um die Schleusenkommer zu evakuieren. Vor der Evakuierung sollte die Kühlwasserversorgung der beiden Turbopumpen überprüft werden. Die Evakuierung dauert ca. 24 Stunden und es wird typischerweise ein Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Wenn die Bedampfungskammer auch geflutet war, wird dessen Evakuierung bzw. Ausheizung jetzt ebenfalls gestartet, und die Evakuierung dauert ca. 72 Stunden. Nach dem Ausheizen von Kammerwand und Verdampfereinheiten kann ein Basisdruck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar erhalten werden. Nach dem Ausheizen der Bedampfungskammer sollte das Kühlwasser für Quarzmonitor, Knudsenzellen und Elektronenstrahlverdampfer angestellt werden.

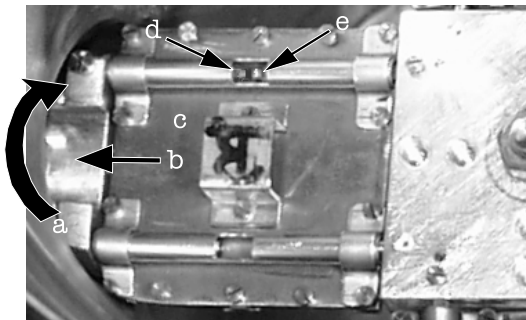
2.3.3 Vorbereitung der Verdampferzellen

Die Controller der benötigten Knudsenzellen werden auf die jeweilige Temperatur eingestellt. Beispielsweise wird bei einer Tellurverdampfung bei 400°C eine Aufdampftrate von ca. 0.3 nm/min erzielt und bei einer Selen-Verdampfung bei 300°C eine Aufdampftrate von 4.3 nm/min. Eine stabile Aufdampftrate stellt sich ca. 15 Minuten nach Erreichen der Zieltemperatur ein. Bei den Elektronenstrahlverdampfern muß ebenfalls eine stabile Flußrate eingestellt werden. Bei der Chromverdampfung wird dafür zunächst die Beschleunigungsspannung auf ca. 900 Volt erhöht und dann der Filamentstrom auf 2 Ampere geregelt. Es sollte sich ein Strom (Flux) von ca. 1 Mikroampere einstellen. Nach ca. 10 Minuten sollte sich der Fluß stabilisiert haben, und die automatische Flußregelung kann am Controller aktiviert werden.



a	Dreht man den ...
b	Manipulatorarm gegen den Uhrzeigersinn ...
c	... arretiert der Substrathalter...
d	am Manipulatorhäkchen ...
e	... und es löst sich die Arretierung am Karussellfingerhäkchen.

Abb. 2.22: Das Arretieren des Substrathalters am Manipulator.



a	Dreht man den ...
b	Manipulatorarm im Uhrzeigersinn ...
c	... löst sich die Arretierung des Substrathalters vom ...
d	Manipulatorhäkchen ...
e	... und der Substrathalter arretiert am Karussellfingerhäkchen.

Abb. 2.23: Das Arretieren des Substrathalters am Schleusenkarussell.

2.3.4 Proben transfer

Wenn die Verdampfeinheiten eine konstante Verdampfungsrate erreicht haben, kann die Bedampfung beginnen. Um eine Bedampfung während des Transfers zu vermeiden, sind die Shutter der Verdampfeinheiten zu schließen. Nun wird das Schieberventil zwischen Bedampfungskammer und Schleusenkommer geöffnet, um mit dem Manipulatorarm in die Schleusenkommer „hineingreifen“ zu können. Das Schleusenkarussell wird so gedreht, daß der gewünschte Substrathalter für den Manipulator zugänglich wird. Jetzt lassen sich die Manipulatorfinger in die Kanäle bzw. Röhrchen des Substrathalters einschieben. Da der rechte der beiden Manipulatorfinger—Blickrichtung von der Be-/Entladeöffnung zum Manipulatorarm—einen kleinen Haken besitzt, kann durch eine kleine Drehung des Manipulators gegen den Uhrzeigersinn der Substrathalter am Manipulator eingerastet werden. Der Haken des Karussellfingers wird dabei automatisch vom Substrathalter gelöst (s. Abb. 2.22), so daß der Manipulator, der mit dem Substrathalter beladen ist, in die Bedampfungskammer gezogen werden kann.

Weitere Vorgehensweise bei installiertem Heizflansch

Der Substrathalter wird durch das Zurückziehen des Manipulators auf den Haken des Heizflansches gezogen. Der rechte Manipulatorfinger ist dabei immer noch am Substrathalter eingehakt, um ein ungewolltes Abstreifen des Substrathalters zu verhindern. Durch eine Drehung des Heizflanschkakens gegen den Uhrzeigersinn (Blickrichtung von unten auf den Haken) wird der Substrathalter zusätzlich zur Arretierung am Manipulator auch am Heizflanschkaken eingerastet (s. Abb. 2.7, 2.8). Aufgrund dieser „doppelten“ Befestigung ist der Substrathalter während des gesamten Transfers stets an mindestens einer Komponente sicher eingerastet. Dadurch wird zu jedem Zeitpunkt ein unkontrolliertes Abrutschen des Substrathalters effektiv verhindert. Wenn sich der Substrathalter auf dem Heizflanschkaken befindet, kann dieser durch eine leichte Manipulatorendrehung im Uhrzeigersinn vom Manipulator gelöst werden. Nun können die Manipulatorfinger durch vollständiges Zurückziehen des Manipulators aus dem Substrathalter gezogen werden. Nach dem Einschalten der Substratrotation und der Substratheizung sind die Substratplättchen bereit zur Bedampfung.

Die Bedampfung besteht in dem abwechselnden Öffnen und Schließen der jeweiligen Verdampferzellenschutter. Nach Beendigung der Bedampfung ist zunächst die Substratrotation auszuschalten und der Flanschkaken mit dem Substrathalter in die Ausgangsstellung zu drehen, wobei die Öffnung des Hakens zur Schleusenkammer weist. Durch vorsichtiges Verschieben des Manipulators können die Manipulatorfinger in die Substrathalterröhrchen gesteckt werden. Gegebenenfalls kann zwischendurch die Arretierungsdrehung am Flanschkaken wiederholt werden. Jetzt kann durch eine Drehung des Heizflanschkakens im Uhrzeigersinn der Substrathalter vom Haken gelöst (s. Abb. 2.9, 2.10) und mit dem Manipulator in die Schleusenkammer geschoben werden.

Weitere Vorgehensweise bei alternativ installiertem Kühlflansch

Das gewünschte Kühlmittel, z. B. flüssiger Stickstoff, wird in die Wanne des Kühlflansches gegossen. Nun wird der Manipulator so weit zurückgezogen, bis sich der Substrathalter in der Mitte unter der Kühlflanschwanne befindet. Durch das Einsetzen des Haltemagneten in die Wanne wird der Substrathalter durch magnetische Kopplung direkt an die kalte Wand angepreßt. Nach einer Wartezeit von ca. 10 Minuten für die Temperatureinstellung sind die Substratplättchen bereit zur Bedampfung. Der Manipulatorarm kann während der Bedampfung in dieser Position verbleiben. Nach der Bedampfung ist lediglich der Haltemagnet aus der Wanne zu nehmen und der Substrathalter kann in die Schleusenkammer geschoben werden.

2.3.5 Proben transfer nach der Bedampfung

Zur Wiederablage des Substrathalters im Schleusenkarussell wird der Substrathalter mit dem Manipulator soweit in die Schleusenkammer geschoben, bis die Haltefinger des Schleusenkarussells vollständig in die Kanäle bzw. Röhrchen des Substrathalters greifen. Durch eine leichte Drehung des Manipulators im Uhrzeigersinn, bei Blickrichtung von der Be-/Entladeöffnung zum Manipulatorarm, wird der Substrathalter vom Manipulatorfingerhäkchen gelöst, und gleichzeitig arretiert das Häkchen am Karussellfinger den Substrathalter am Karussell (s. Abb. 2.23). Jetzt kann der Manipulator zurückgezogen werden, um entweder die Drehung des Karussells zur Neubestückung des Manipulators mit einem unbedampften Substrathalter zu ermöglichen oder um das Schieberventil zur Bedampfungskammer schließen zu können, damit die Schleusenkammer belüftet werden kann. Durch Heiz- bzw. Kühlflansch aufgeheizte bzw. abgekühlte Substrate sollten in der Schleusenkammer nicht sofort belüftet werden, um Reaktionen bzw. Kondensation mit Bestandteilen der Luft zu vermeiden.

3 Automatisierung der Bedampfungsanlage

Die Abscheidung von Multischichtsystemen verlangt, abhängig von gewünschter Schichtdicke und Aufdampfrate, in genauen Zeitintervallen das Öffnen und Schließen der entsprechenden Shutter, um die Schichtsysteme aufzutragen. Zeitlich exakt definierte Bedampfungsabfolgen mit einer ständigen Protokollierung der Prozeßparameter sind für eine reproduzierbare Schichtgüte unerlässlich. Wenn eine Abscheideanlage im Bedampfungsprozeß ausschließlich manuell gesteuert wird, ist dies bei der Präparation von Multischichtsystemen eine zeitraubende und fehlerträchtige Vorgehensweise. Diese Überlegungen führten zu dem Entschluß, den Prozeß der Schichtpräparation zu automatisieren.

3.1 Anforderungen

1. Das Programm muß leicht bedienbar und fehlertolerant sein, und es soll den Benutzer nicht einschränken, sondern entlasten.
2. Alle verfügbaren Prozeßdaten sind periodisch zu registrieren und mit einer Zeitkennung zu speichern.
3. Die Prozeßdaten sollten aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einzeln oder in beliebiger Kombination graphisch darstellbar sein.
4. Zur Automatisierung dürfen nur solche Umbauten an den Verdampfeinheiten vorgenommen werden, die bestehende Garantieansprüche nicht gefährden.
5. Die Adressierung und Konfigurierung der angeschlossenen Geräte wie Sensoren, Controller und Motoren muß jederzeit änderbar sein.
6. Die Bedampfungsabfolge sollte für optimale Übersichtlichkeit im Klartext zu formulieren sein.
7. Die Shutterbewegung sollte sowohl zeit- als auch aufdampfpratengesteuert erfolgen können.
8. Die Beschichtungssteuerung sollte jederzeit unterbrochen werden können, um sie z. B. manuell fortzusetzen.
9. Die Elektronenstrahlverdampfer sollten automatisch abschaltbar sein, wenn das Vakuum in der Bedampfungskammer zu schlecht wird und das Filament gefährdet.

10. Die Automatisierung der Aufdampfanlage sollte möglichst preiswert sein. Daher sollte der größtmögliche Teil in der Institutswerkstatt gefertigt werden können.

3.2 Aufzählung der Prozeßdaten

1. Die Flußraten der Elektronenstrahlverdampfer werden in den Controllern der Elektronenstrahlverdampfer gemessen und dort angezeigt. Über jeweils eine serielle Schnittstelle (RS232) werden die Flußraten vom Computer registriert [32].
2. Die Aufdampfzeiten der Knudsenzellen werden von einem gemeinsamen Schwingquarz bestimmt und im Quarzmonitor angezeigt [33]. Ein Analogausgang des Quarzmonitors liefert dem Computer diese Meßwerte, die mittels A/D-Wandlers digital erfaßt werden. Der Analogausgang liefert nur das untere Viertel des im Quarzmonitor angezeigten Meßbereiches (0–250 nm statt 0–999 nm).
3. Die jeweiligen Expositionszeiten werden ebenfalls erfaßt, da die Shutter ausschließlich von den Schrittmotoren geöffnet und geschlossen werden [34] [35].
4. Die Drucksensoren der Bedampfungs- und der Schleusenkammer, jeweils ein Pirani- und ein Pennig-Sensor, werden über serielle Schnittstellen (RS232) abgefragt [36, 37, 38]. Die Registrierung des Druckverlaufs kann Hinweise auf reale und virtuelle Lecks, die Leistungsfähigkeit der Pumpensysteme und über das Ausheizverhalten geben.
5. An den Controllern der Knudsenzellen ist kein Ausgang für die Temperatur des Verdampfungsgutes vorgesehen, so daß dieser Meßwert nur manuell registriert werden kann [30].

3.3 Programmbeschreibung

3.3.1 Systemanforderungen

1. Betriebssystem: Microsoft Windows 95/98[®]
2. Bildschirmauflösung mindestens 640*480 Punkte
3. mindestens 32 MB Hauptspeicher
4. mindestens 100 MHz Prozessortakt

3.3.2 Verwendete Hardware

1. Pentium[®]-kompatibler PC
2. 12 Bit ISA A/D Wandlerkarte der Fa. Decision-Computer.
3. 8-fach serielle Schnittstellenkarte der Fa. Decision-Computer.
4. Schrittmotorkarte SMC 800 der Fa. Emis [34, 35].

3.3.3 Verwendete Programmiersprache

Borland[®] Delphi 4.0 Professional

3.3.4 Programmstart

Als erstes ist der Steuercomputer einzuschalten. Dabei schalten sich Monitor und Stromversorgung der Schrittmotoren automatisch ein. Das Steuerprogramm ist auf dem Desktop abgelegt und kann mit Doppelklick gestartet werden. Das sollte spätestens vor der Verdampferzellenvorbereitung (s. Kap. 2.3.3) geschehen, um das Erreichen der gleichmäßigen Aufdampfraten übersichtlich numerisch erfassen zu können. Es erscheint das Hauptfenster (s. Kap. 3.3.5). In den folgenden Kapiteln werden alle Menüpunkte einschließlich der Nebenfenster erläutert.

3.3.5 Das Hauptfenster

Das Hauptfenster ist in sechs Blöcke unterteilt (s. Abb. 3.1):

1. Die **Menüzeile** besteht aus den Punkten: „Prozeßdaten“ , „Einstellungen“, „Automatisierte Bedampfung“, „Manuelle Bedampfung“ und „Konfiguration“
2. Der **Statusblock** (s. Abb. 3.2) ist der zentrale Bereich des Programms, in dem die aktuellen Werte der wichtigsten Prozeßdaten angezeigt werden:
 - a) Shutterposition aller Verdampfereinheiten
 - b) Flußraten der Elektronenstrahlverdampfer
 - c) Aufdampfraten der Knudsenzellen
 - d) Drücke in der Bedampfungskammer („BK“) und in der Schleusenkammer („SK“)

Voraussetzung für die korrekte, aktuelle Anzeige dieser Parameter ist die erfolgreiche Initialisierung der jeweiligen Komponenten (s. Kap. 3.3.7). Durch Anklicken einer Shutterposition wie z. B. „Titan auf “ öffnet der entsprechende Schrittmotor dann sofort die Verdampferzelle.

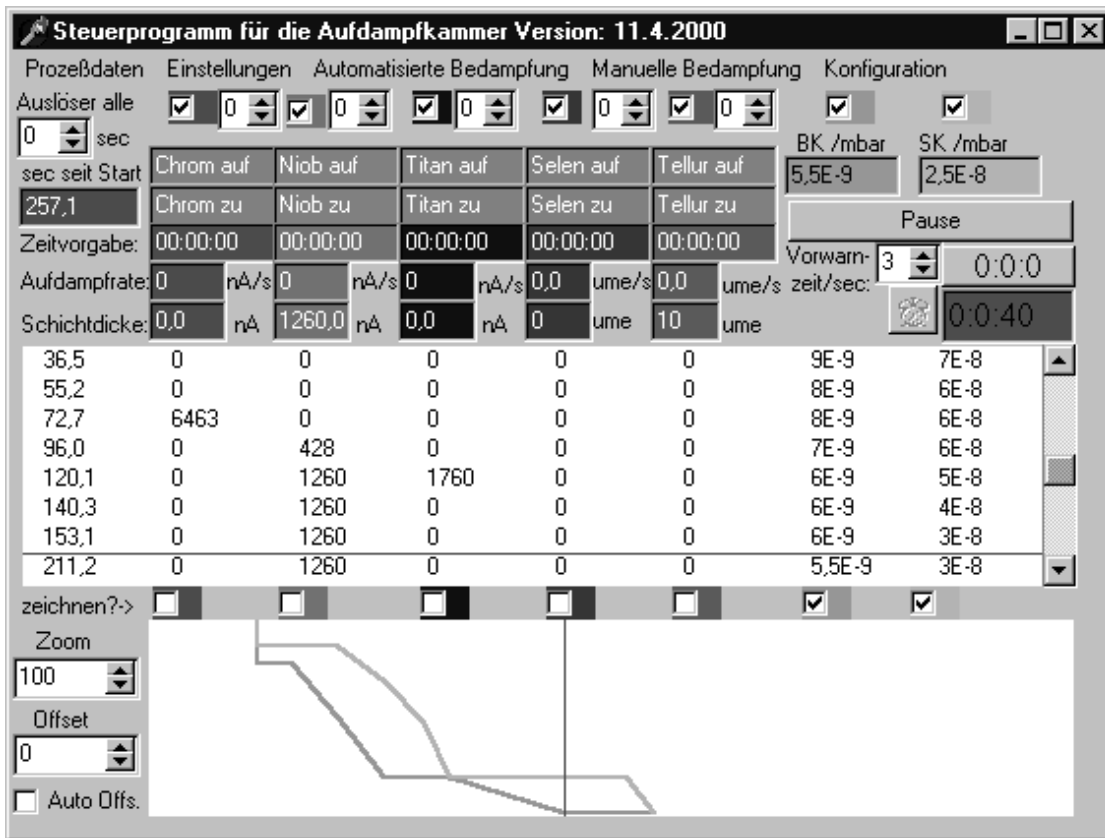


Abb. 3.1: Das Hauptfenster des Programms zur **Prozeßdatenaufnahme** und **Automatisierung** der Aufdampfanlage (ProAut).



Abb. 3.2: Der Statusblock des Programms ProAut.

36,5	0	0	0	0	0	9E-9	7E-8
55,2	0	0	0	0	0	8E-9	6E-8
72,7	6463	0	0	0	0	8E-9	6E-8
96,0	0	428	0	0	0	7E-9	6E-8
120,1	0	1260	1760	0	0	6E-9	5E-8
140,3	0	1260	0	0	0	6E-9	4E-8
153,1	0	1260	0	0	0	6E-9	3E-8
211,2	0	1260	0	0	0	5,5E-9	3E-8

Abb. 3.3: Der Datenblock des Programms ProAut.



Abb. 3.4: Der Auslöserblock des Programms ProAut.

3. In dem **Datenblock** (s. Abb. 3.3) wird ein Ausschnitt der protokollierten Prozeßdaten angezeigt. Daten werden nur gespeichert, wenn entweder eine manuelle oder automatisierte Bedampfung gestartet wurde (s. Kap. Manuelle Bedampfung bzw. Kap. Automatisierte Bedampfung).
4. Im **Auslöserblock** (s. Abb. 3.4) kann eingestellt werden, zu welchem Zeitpunkt ein Vorgang der Prozeßdatenarchivierung aus dem Statusblock in den Datenblock „ausgelöst“ wird. Wird das Kontrollkästchen über „BK /mbar“ aktiviert, so werden immer bei einer Veränderung des Druckes in der Bedampfungskammer die aktuellen Prozeßdaten archiviert. Werden alle Kontrollkästchen aktiviert, so werden immer, wenn sich irgendein Meßwert ändert, die aktuellen Prozeßdaten gespeichert. Dadurch entgeht dem Programm zwar keine Veränderung, jedoch kann die Menge an Prozeßdaten schnell sehr groß werden, wenn schwankende Meßwerte praktisch ständig eine Archivierung auslösen. Alternativ oder in Kombination zur Strategie der „Archivierung bei Wertänderung“ besteht die Möglichkeit, durch Angabe einer Zeit in dem Kästchen „Auslösung mind. alle ... sec“ eine zeitlich konstante periodische Datenarchivierung zu etablieren.
5. Im **Grafikblock** (s. Abb. 3.5) können die Meßwerte im zeitlichen Verlauf dargestellt werden. Der Ausschnitt ist durch die Kästchen: „Offset“ und „Zoom“ frei wählbar. Die dünne Linie im Datenblock und im Grafikblock markiert zur Orientierung den gleichen Datensatz. Durch die Kontrollkästchen im oberen Bereich des Grafikblocks lassen sich einzelne Kurven ein- bzw. ausblenden. Um eine möglichst hohe Zeitauflösung für die Datenaufnahme zu gewährleisten, wird der Grafikblock nur bei Bedarf durch Anklicken aktualisiert.

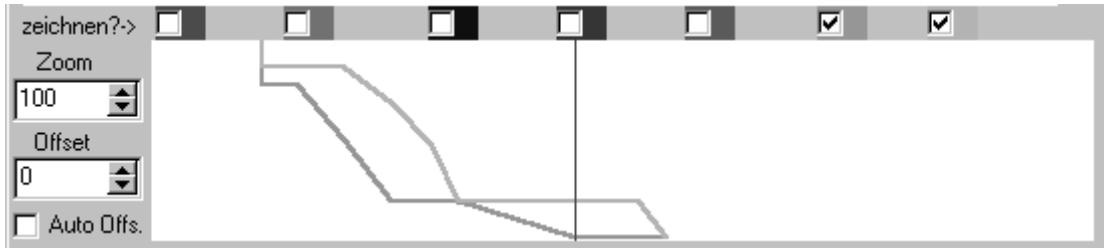


Abb. 3.5: Der Grafikblock des Programms ProAut.



Abb. 3.6: Der Zeitmeßblock des Programms ProAut.

- Der **Zeitmeßblock** (s. Abb. 3.6) zeigt die vergangene Zeit seit der letzten Verdampferzellen-Öffnung an. Durch eine Zeitangabe in der jeweiligen Verdampferzellen-Spalte im Statusblock kann ein Zeitraum definiert werden, der eine akustische Warnung auslöst, wenn dieser Zeitraum im Zeitmeßblock überschritten wird. Optional kann eine Vorwarnzeit eingestellt werden, um im manuellen Betrieb den richtigen Zeitpunkt für das Schließen der Verdampferzelle nicht zu verpassen. Durch Anklicken des „Wecker“-Knopfes kann der Vorwarnton ausgeschaltet werden. Der Zeitmeßblock erspart dem Anwender im manuellen Betrieb die Stoppuhr. Im automatisierten Betrieb läßt sich der Zeitpunkt der nächsten Automatikfunktion ablesen.

3.3.6 Prozeßdaten

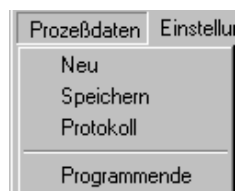


Abb. 3.7: Der Menüpunkt Prozeßdaten des Programms ProAut.

- Neu:** Sind bereits Daten gesammelt worden, besteht jetzt noch die Möglichkeit, diese zu speichern, bevor sie gelöscht werden. Es erscheint ein Dialogfenster, in dem ein Dateiname für die anfallenden Prozeßdaten eingegeben werden kann. Dieser Dateiname erscheint nach beendetem Dialog in der Titelzeile des Hauptfensters.

2. **Speichern:** Sicherung der Prozeßdaten auf Datenträger in lesbarem ASCII-Format. Die Daten sind in Spalten angeordnet und jeweils durch ein Tabulator-Zeichen getrennt, so daß eine Importierung und Auswertung in herkömmlichen Texteditoren oder Tabellenkalkulationsprogrammen problemlos möglich ist.
3. **Protokoll:** Es erscheint das Protokoll-Nebenfenster. Hier werden prozeßrelevante Daten, wie z. B. Datum und Uhrzeit des Beginns der Datenaufnahme, verwendete Bedampfungspläne, Fehlermeldungen etc. automatisch eingefügt. Alle Eintragungen sind frei veränderbar, und es können auch eigene Kommentare eingegeben werden wie z. B. die Arbeitstemperatur der Knudsenzellen. Durch Betätigung des Knopfes „Timestamp“ wird an der Cursorposition die aktuelle Zeitkennung in Sekunden seit Start der Datenaufnahme eingefügt. Alle Nebenfenster können auf dem Bildschirm frei positioniert und auch geschlossen werden. Das Wiederanzeigen geschlossener Nebenfenster erfolgt durch erneute Anwahl des jeweiligen Menüpunktes.
4. **Programmende:** Durch Anwählen dieses Menüpunktes bzw. durch Schließen des Hauptfensters, kann das Programm beendet werden. Wenn sich noch ungespeicherte Meßdaten im Speicher befinden, besteht jetzt noch die Gelegenheit, diese auf einem Datenträger zu sichern. Danach kann man bei Bedarf noch die Programmkonfiguration speichern (s. Kap. 3.3.10), bevor das Programm endgültig beendet wird.

3.3.7 Einstellungen

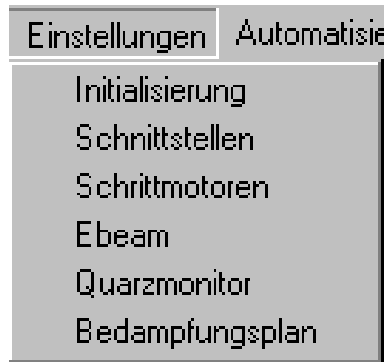


Abb. 3.8: Der Menüpunkt Einstellungen des Programms ProAut.

1. **Schrittmotoren** (s. Abb. 3.9): Wenn an den Verdampfereinheiten keine Veränderungen wie z. B. Aus- oder Einbauten, Umpositionierung von Endschaltern, vor-



Abb. 3.9: Schrittmotor-Einstellungen des Programms ProAut.

genommen wurden, ist ein Aufruf dieses Menüpunktes nicht notwendig. In diesem Nebenfenster können alle Einstellungen an der Steuerung der drei Schrittmotoren vorgenommen werden. Anhand des Feldes „Schrittmotor Nr.“ lässt sich jeweils einer der drei Motoren anwählen. Jedem Motor sind eigene Betriebsparameter „Schrittweite“ und „Wartezeit“ zugeordnet. Eine Erhöhung der Schrittweite bzw. eine Verringerung der Wartezeit, die nach jedem Motorschritt eingehalten wird, beschleunigt die Motor-Shutterbewegung. Bei einer zu schnellen Bewegung werden jedoch nicht alle Schritte ausgeführt,¹ wodurch eine ungenaue Positionierung resultieren kann. Eine Änderung dieser voreingestellten Parameter ist jedoch nur notwendig, wenn die Geometrie der Shutterbewegung verändert wurde. Das Feld „links/rechts“ ermöglicht die schrittweise Bewegung des aktuellen Schrittmotors. Dabei dreht sich der Motor durch Drücken des linken Mausknopfes so weit linksherum, bis der linke Endschalter erreicht wird. Durch Drücken des rechten Mausknopfes bewegt sich der Motor bis zum rechten Endschalter. Es empfiehlt sich, nach Ein- oder Ausbauten der entsprechenden Verdampferinheit zu überprüfen, ob die ungehinderte Bewegung der gesamten Shuttermechanik innerhalb der Endschalter möglich ist. Gegebenenfalls sind die Positionen der Endschalter zu korrigieren. Für jeden Schrittmotor lassen sich bis zu acht verschiedene Drehpositionen definieren. Dazu wird der Motor mit Hilfe des „links/rechts“-Feldes in die gewünschte Position gedreht und dann ein „:=!“-Feld angeklickt². Rechts neben diesem Feld kann für diese Position ein aussagekräftiger Name eingegeben werden, z. B. „Titan auf“. Beim Anklicken des „Gehe zu“ Feldes wird die jeweilige Position

¹Die Mechanik kann nicht beliebig schnell allen Steuersignalen folgen.

²Da die Shuttermechanik der Elektronenstrahlverdampfer herstellerbedingt eine leichte Hysterese aufweist, empfiehlt es sich, diesen Shutter stets von rechts durch eine Bewegung nach links an die Soll-Position heranzuführen.

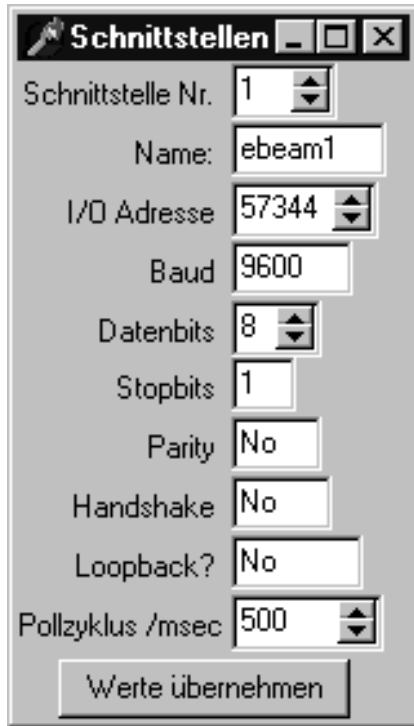


Abb. 3.10: Serielle Schnittstellen des Programms ProAut.

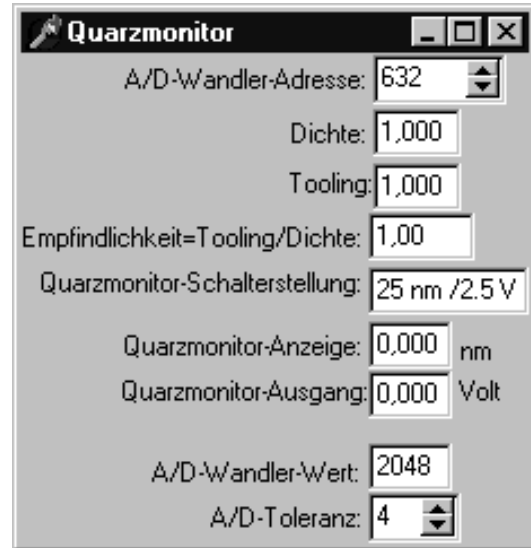


Abb. 3.11: Der Quarzmonitor des Programms ProAut.

analog wie im Statusblock des Hauptfensters angefahren. Um Mißverständnisse auszuschließen, müssen alle Positionsbezeichnungen unterschiedlich sein. Die ersten sechs bzw. die ersten beiden Positionsbezeichnungen werden automatisch im Statusblock des Hauptfensters eingetragen, wobei Motor 1 den Elektronenstrahlverdampfern zugeordnet ist, Motor 2 und 3 öffnen und schließen die Knudsenzellen.

2. **Schnittstellen** (s. Abb. 3.10): In diesem Nebenfenster können die Übertragungsparameter der seriellen Schnittstellen verändert werden. Eine Änderung in diesem Fenster ist nur notwendig, wenn:
 - a) Die I/O-Adresse der 8-fach Seriell-Schnittstellenkarte geändert wurde,
 - b) Ersatzweise andere serielle Schnittstellen verwendet werden sollen,
 - c) Die Abfragehäufigkeit der jeweiligen Schnittstelle durch Verringerung bzw. Erhöhung des Parameters: „Pollzyklus“ gesteigert bzw. verringert werden soll,
 - d) oder Datenübertragungsfehler eine Reduzierung der Übertragungsrate notwendig machen. Achtung: Beim jeweiligen angeschlossenen Endgerät sind dann ebenfalls die gleichen Parameter einzustellen!

3. **Quarzmonitor** (s. Abb. 3.11): Die Einstellungen des Quarzmonitors bezüglich Dichte, Tooling³ und die Ausgangsspannungsumsetzung des Schiebeschalters auf der Rückseite des Gerätes „...nm/...Volt“ müssen in diesem Nebenfenster eingegeben werden, damit die Ausgangsspannung des Quarzmonitors, die der Menge an abgesetzter Masse proportional ist, korrekt umgerechnet werden kann. Es wurde die Einheit „ume“ = unkalibrierte Masseeinheiten eingeführt, da der Schwingquarz primär eine Massezunahme mißt und diese Meßgröße für die Präparation definierter Schichtstöchiometrien maßgeblich ist. Eine Umrechnung in Schichtdicken kann später erfolgen.
4. **Elektronenstrahlverdampfer**: Das Filament der verwendeten Elektronenstrahlverdampfer nimmt im laufenden Betrieb Schaden, wenn das Vakuum schlechter als $5 \cdot 10^{-6}$ mbar ist [31]. Daher läßt sich hier die Option aktivieren, alle Elektronenstrahlverdampfer abzuschalten, indem der Filamentstrom und die Beschleunigungsspannung jedes Elektronenstrahlverdampfers auf Null zurückgesetzt wird, wenn der Kammerdruck einen einstellbaren Wert überschreitet. Nach dieser Notabschaltung, die automatisch im Protokoll vermerkt wird, oder nach der Deaktivierung des Bedampfungskammer-Drucksensors, welcher essentiell für diesen Sicherheitscheck ist, wird diese Option deaktiviert.

Die Controller der Elektronenstrahlverdampfer besitzen jeweils einen „Shutter-Open/Close“-Knopf. Dieser ist normalerweise funktionslos, da die Controller keine direkte Steuerleitung zum Schrittmotor Nummer 1 besitzen. Durch Aktivierung der Option „ebeam-shutter-Support“ wird der Zustand dieser Knöpfe in regelmäßigen Abständen (s. Abb. 3.10: Pollzyklus) abgefragt und bei einer Zustandsänderung sofort in entsprechende Schrittmotor-Positionierungsbefehle umgesetzt. Dabei werden dem Controller, der an serieller Schnittstelle Nr. 1 angeschlossen ist, die Motorpositionen eins (Zelle auf) und zwei (Zelle zu) des Schrittmotors Nr. 1 zugeordnet. Dem Controller an der seriellen Schnittstelle Nr. 2 sind analog die Positionen drei und vier, dem dritten Controller die Position fünf und sechs des gleichen Schrittmotors zugeordnet.

5. **Initialisierung** (s. Abb. 3.12): Dieses Fenster muß grundsätzlich nach einem Programmstart und vor einer Bedampfung durchlaufen werden. Daher läßt sich in der untersten Zeile die Option, dieses Fenster nach Programmstart sofort in den Vordergrund einzublenden, aktivieren. Hier wird die fehlerfreie Kommunikation mit sämtlichen zu nutzenden externen Geräten wie Elektronenstrahlverdampfer, Drucksensoren, Quarzmonitor und Schrittmotoren überprüft. In der linken Kontrollkästchen-Spalte werden diejenigen Geräte durch ein Häkchen ausgewählt, die im weiteren Programmverlauf verwendet werden sollen. Durch Anklicken des Feldes „Starten“ beginnt die Initialisierung. Ein Pfeil in der rechten Kontrollkästchen-

³Tooling: Geometriefaktor, der Abstand und Winkel von Probe und Meßkopf berücksichtigt.

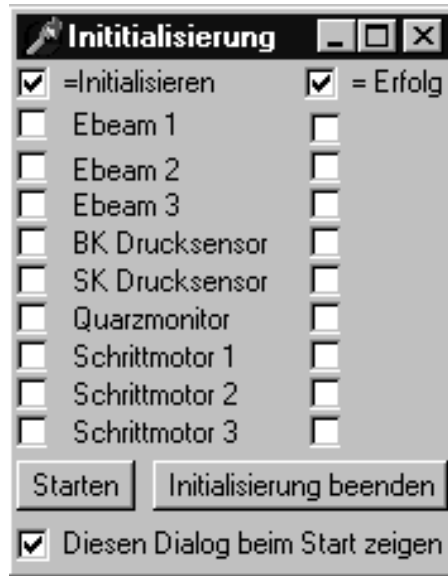


Abb. 3.12: Die Initialisierung des Programms ProAut.

Spalte zeigt den Fortschritt der Initialisierung an. Erfolgreich initialisierte Geräte werden dort mit einem Häkchen gekennzeichnet und fortan für die Prozeßdatenaufnahme bzw. Shuttersteuerung genutzt. Durch „Wegklicken“ der Häkchen-Symbole in der rechten Spalte kann die Nutzung erfolgreich initialisierter Geräte gestoppt werden. Dieses kann sinnvoll sein, wenn Geräte für die Wartung o. ä. dem Prozeß nicht zur Verfügung stehen und auf deren Nutzung in dem beabsichtigten Beschichtungsprozeß verzichtet werden kann. Das Programm bleibt weiterhin im Rahmen der Möglichkeiten funktionsfähig, d. h. nicht abfragbare Sensordaten werden durch konstant bleibende Defaultwerte ersetzt. Nicht ansteuerbare Schrittmotoren können die zugeordneten Verdampferzellen nicht öffnen bzw. schließen.

6. **Bedampfungsplan** (s. Abb. 3.13): Dieses Nebenfenster ist in einen linken und einen rechten Bereich gegliedert. Im linken Bereich wird der Bedampfungsplan erstellt, im rechten Bereich sind alle gültigen Befehle aufgeführt, die während einer automatisierten Bedampfung abgearbeitet werden können. Es finden sich alle Positionsbezeichnungen der Schrittmotoren, die im „Schrittmotor“-Nebenfenster definiert wurden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, innerhalb von geschweiften Klammern {} Kommentarzeilen in den Bedampfungsplan einzugeben. Die jeweiligen Bedampfungsintervalle können entweder zeitgesteuert (z. B. „warte 30 Sekunden“) oder aufdampfratengesteuert (z. B. „warte_ebeam1 1000 nA⁴“) erfolgen. Die

⁴nA = Nanoampere, die verwendete Meßgröße der Flußmonitore

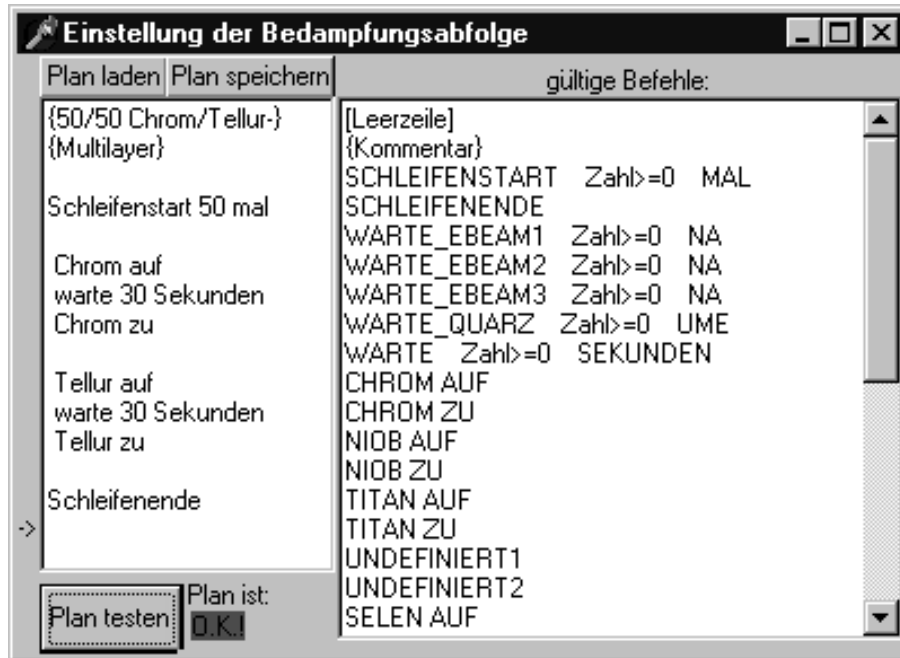


Abb. 3.13: Der Bedampfungsplan des Programms ProAut.

Präparation von periodisch wiederholten Schichtabfolgen wird durch die Möglichkeit, Programmschleifen festzulegen, unterstützt. Ein Bedampfungsplan zur Erzeugung eines 50 Lagen Chrom / 50 Lagen Tellur-Multilayers kann daher wie in Abb. 3.13 aussehen. Schleifen innerhalb von Schleifen sind in nahezu beliebiger Verschachtelungstiefe möglich⁵. Darüber hinaus kann ein Bedampfungsplan gespeichert bzw. ein bereits gespeicherter Plan geladen werden. Das Anklicken des Feldes „Plan testen“ startet einen Probelauf, um die Befehlssequenzen auf Schreibfehler zu überprüfen. Bei einem Testlauf werden jedoch keine Shutterbewegungen ausgeführt, um nicht versehentlich bei laufenden Verdampfern das Substrat schon zu beschichten. Bei erfolgreichem Testlauf erscheint neben diesem Feld : „Plan ist: O.K.!“. Grundsätzlich wird intern vor dem Start jeder automatisierten Bedampfung (s. Kap. 3.3.9) ein Testlauf durchgeführt.

⁵Die Länge eines Bedampfungsplanes ist auf 50 Zeilen beschränkt.



Abb. 3.14: Der Menüpunkt Manuelle Bedampfung.



Abb. 3.15: Der Menüpunkt Automatisierte Bedampfung.

3.3.8 Manuelle Bedampfung

Die manuelle Bedampfung (s. Abb. 3.14):

1. **Start:** Die Prozeßdatenaufnahme wird ermöglicht. Diese wird immer dann ausgelöst, wenn sich ein Meßwert ändert, dessen „Auslöser-Kontrollkästchen“ aktiviert ist, oder wenn eine periodische Datenaufnahme eingestellt wurde (vgl. Kap. Hauptfenster → Auslöserblock).
2. **Anhalten:** Die Prozeßdatenaufnahme wird unterbrochen, bis der Menüpunkt:
3. **Fortsetzen** angewählt wurde.
4. **Beenden:** Die Prozeßdatenaufnahme wird beendet.

3.3.9 Automatisierte Bedampfung

Die Prozeßdatenaufnahme erfolgt wie bei der manuellen Bedampfung. Darüber hinaus bewirken die aufgeführten Menüpunkte folgendes Programmverhalten (s. Abb. 3.15):

1. **Start:** Der Bedampfungsplan wird zunächst durch einen Testlauf auf Fehler geprüft und dann Punkt für Punkt abgearbeitet. Im Nebenfenster „Bedampfungsplan“ zeigt ein kleiner Pfeil am linken Rand den momentan ausgeführten Programmschritt an.
2. **Anhalten:** Es werden solange keine weiteren Punkte des Bedampfungsplanes ausgeführt, bis der Menüpunkt:
3. **Fortsetzen** angewählt wird.
4. **Beenden:** Die automatisierte Bedampfung wird abgebrochen.

3.3.10 Konfiguration

In diesem Menüpunkt besteht die Möglichkeit, alle Einstellungen, die im Programm veränderbar sind, zu:

1. **Speichern** bzw. zu:
2. **Laden**. Es wird übrigens beim Programmstart die Konfigurationsdatei: „default.cfg“ geladen, die alle Grundeinstellungen enthält. Alle Daten sind in lesbarem ASCII-Format gespeichert und können auch mit externen Editoren verändert werden. Es empfiehlt sich, eine Sicherheitskopie dieser Datei zu erstellen, damit man stets auf bewährte Einstellungen zurückgreifen kann.

4 Meßverfahren

In diesem Kapitel werden die einzelnen Meßverfahren zur Charakterisierung der Schichten und die Kontroll- und Justageprozeduren, die für den Umgang mit den Meßgeräten essentiell sind, vorgestellt. Auf eine Ausführung des allgemeinen theoretischen Hintergrundes wird zugunsten der Nennung der Fachliteratur und der Handbücher verzichtet.

4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) können reversible und irreversible endotherme und exotherme Vorgänge in einer Probe mittels eines kontrollierten Temperaturprogrammes untersucht werden. Weitere Informationen finden sich hierzu in [50]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein DSC Typ 204 der Fa. Netzsch verwendet. Die Qualität des Nutzsignales ist u. a. stark von der zur Verfügung stehenden Probenmasse abhängig. Je kleiner die Probenmasse, desto schwächer ist das Nutzsignal bei gleichbleibenden Störgrößen wie z. B. Signalrauschen oder Signaldrift. DSC-Untersuchungen von dünnen Schichten sind präparative Herausforderungen, da bei Schichten, die nur einige hundert Å dick sind und auf einer Fläche von ca. 3 cm × 2 cm abgeschieden werden, viele periodische Schichten übereinander abgeschieden werden müssen,¹ um genügend Probenmasse zu erzeugen.

4.1.1 Probenpräparation für DSC-Untersuchungen

Vor der Bedampfung ist das Substratplättchen mit einer Polymethylmethacrylat-Schicht (PMMA) zu überziehen (s. Kap. 2.3.1). Der fertige Multilayer läßt sich nun mit Aceton ablösen, wobei sich der Film üblicherweise in kleinen Stückchen ablöst, die sich z. T. aufrollen. Diese Methode der Filmablösung wurde von [12] übernommen. Anschließend werden die Filmstückchen durch mehrmaliges Zentrifugieren, Dekantieren und Aufschwemmen mit sauberem Aceton von anhaftenden PMMA-Resten befreit. Danach werden die Filmstückchen in wenig Aceton langsam in ein vorher gewogenes Aluminium-DSC-Tiegelchen pipettiert. Damit das Aceton schneller verdunstet, steht das Tiegelchen dabei auf einer handwarmen Heizplatte. Die Heizplatte darf nicht zu heiß sein,

¹Eine Chrom-Tellur Schichtabfolge (im Verhältnis 2:3; zusammen 100 Å dick) muß bei einer Grundfläche von 6 cm² 50 mal wiederholt werden, um ca. 2 mg Probenmasse zu produzieren.

um nicht frühzeitig temperaturinduzierte Reaktionen in der Probe zu starten. Nachdem das Aceton restlos verdampft ist, kann das Tiegelchen verschlossen werden. Der Deckel des Tiegels muß ein kleines Loch enthalten, da sich der Tiegel bei Erwärmung durch den Druckaufbau des eingeschlossenen Gases ausbeulen würde. Das hätte einen nicht-reproduzierbaren Einfluß auf den Wärmekontakt mit der Heizung und dem Thermoelement, d. h. Verschlechterung des Nutzsignals. Nach dem Verschließen wird der Tiegel erneut gewogen, um aus der Gewichts Differenz die einpipettierte Probenmenge zu bestimmen. Jetzt kann der Tiegel einer DSC-Messung unterzogen werden.

4.2 Reflektometrie

Die Röntgenreflektometrie erlaubt die zerstörungsfreie Bestimmung der integralen Rauigkeit, (Elektronen-)Dichte und Schichtdicke von Schichten oder Schichtsystemen.

Zur Veranschaulichung der Einflüsse von Dichte, Dicke und Rauigkeit auf Reflektometrie-Messungen werden im folgenden einige Simulationen vorgestellt.

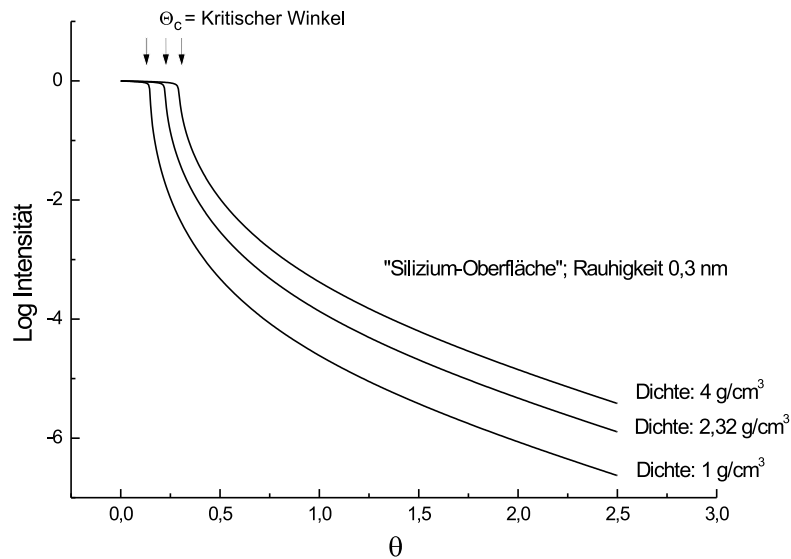


Abb. 4.1: Der Einfluß der Dichte auf Reflektometrie-Messungen.

In Abbildung 4.1 ist der Einfluß unterschiedlicher Dichten dargestellt: Je höher die Dichte, desto weiter ist der kritische Winkel, an dem die Totalreflexion des Röntgenstrahls endet, zu höheren Winkeln verschoben. Eine unzureichende Geräte- bzw. Pro-

benjustage verschiebt die gesamte Reflektometrieaufnahme zu höheren oder niedrigeren Winkeln, so daß dadurch Messergebnisse merklich² oder unmerklich³ verfälscht werden.

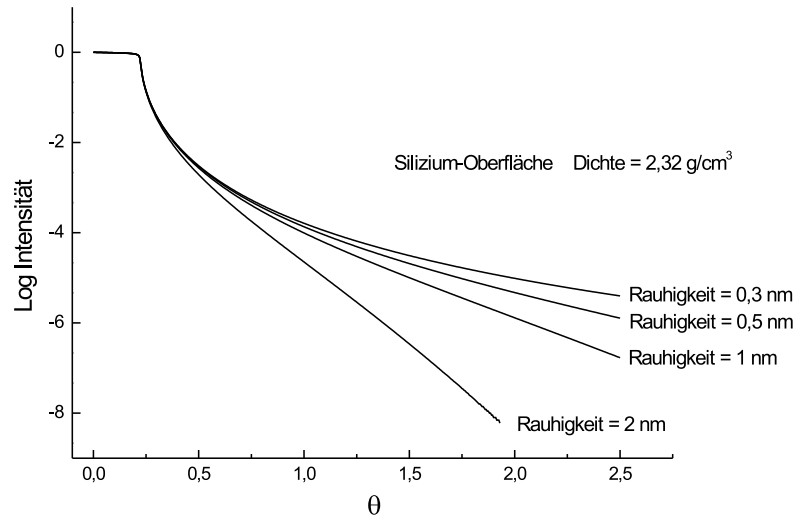


Abb. 4.2: Der Einfluß der Rauigkeit auf das Reflektogramm.

In Abbildung 4.2 wird der Einfluß unterschiedlicher Rauigkeiten deutlich: Je höher die Rauigkeit, desto stärker der Intensitätsabfall. In Abbildung 4.3 wird der Einfluß unterschiedlicher Schichtdicken deutlich: Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Oszillationsfrequenz. Daraus läßt sich der meßbare Schichtdickenbereich ableiten: Bei kleinen Schichtdicken können nur wenige Oszillationen gemessen werden, bis die Oszillationen bei höheren Winkeln in der diffusen Streuung verschwinden. Je weniger Oszillationen der Auswertung zu Verfügung stehen, desto unsicherer ist die Schichtdickenbestimmung. Bei zu großen Schichtdicken werden die Oszillationen so hochfrequent, daß diese vom Diffraktometer nicht mehr aufgelöst werden können. Durch den Einsatz von zusätzlichen Monochromatoren oder durch Vergrößerung der Meßkreise ließe sich die Geräteauflösung steigern.

Der Einfluß unterschiedlicher Schichtdicken bei einem 2-Schicht-System ist in Abbildung 4.4 dargestellt: Die Schichtoszillationen der einzelnen Schichten addieren sich.

In [39] werden Anwendungen der Reflektometrie vorgestellt. Die theoretische Hintergrund zur Reflektometrie wird in [40, 41] ausführlich beschrieben.

²Wenn bei Reflektometriemessungen höhere Dichten als beim Volumenmaterial gefunden werden.

³Gefundene niedrigere Dichten sind in gewissen Grenzen plausibel, da Schichten je nach Präparationsbedingungen aufgrund von Clusterbildung weniger dicht gepackt sind.

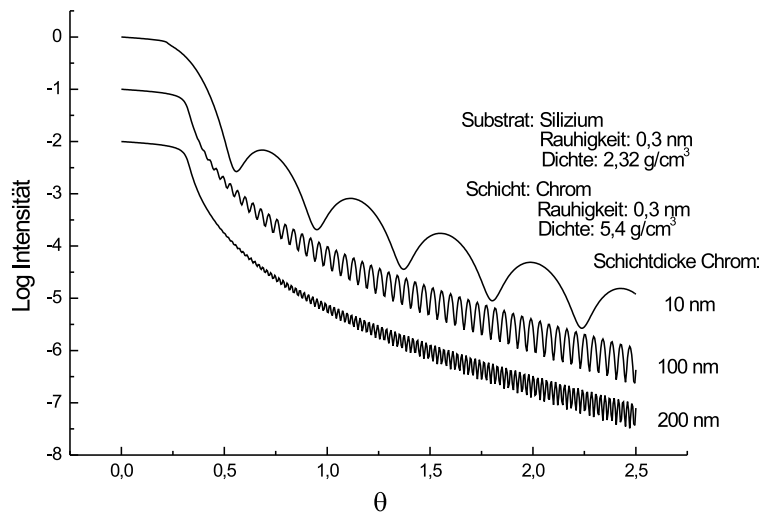


Abb. 4.3: Der Einfluß der Schichtdicke auf die Reflektogramme. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

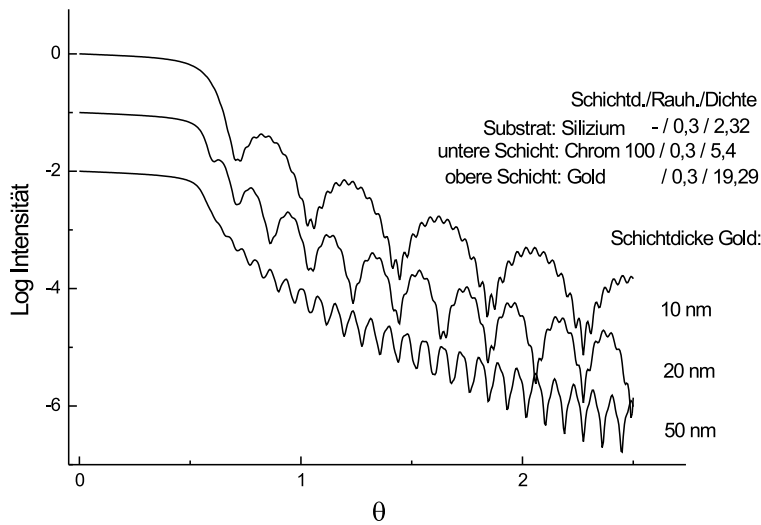


Abb. 4.4: Der Einfluß der Schichtdicke eines 2-Schicht-Systems auf die Reflektogramme. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Für Reflektometriemessungen ist eine genaue Justage sehr wichtig, da die Messungen sonst leicht zu falschen Ergebnissen führen und damit wertlos sind. Daher wird im folgenden die korrekte Justage ausführlich erläutert.

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Röntgenmessungen wurden mit einem Theta-Theta-Diffraktometer vom Typ D8 der Fa. Bruker Analytical X-Ray Systems GmbH aufgenommen [42] (s. Abb. 4.5).

4.2.1 Technische Daten des Diffraktometers D8

Als Röntgenquelle dient eine 2.2 kW Röntgenröhre. Ein Göbelspiegel parallelisiert den Röntgenstrahl und optimiert die Intensität. Ein Szintillations-Zähler gestattet die Messung von Nutzintensitäten von bis zu einer Million counts/s. Durch Verwendung eines computergesteuerten Kupfer-Absorbers liegt der Dynamikumfang je nach Probenqualität bei einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 10^6 bis 10^8 . Der Reflektometrie-Tisch ist mit Mikrometerschrauben zur Justierung der Schneidblendenhöhe, der Probenhöhe und der Probenverkipfung ausgestattet. Die Auswertung der Reflektometriemessungen erfolgte mit dem Programm REFSIM der Fa. Bruker Analytical X-Ray Systems GmbH [41].

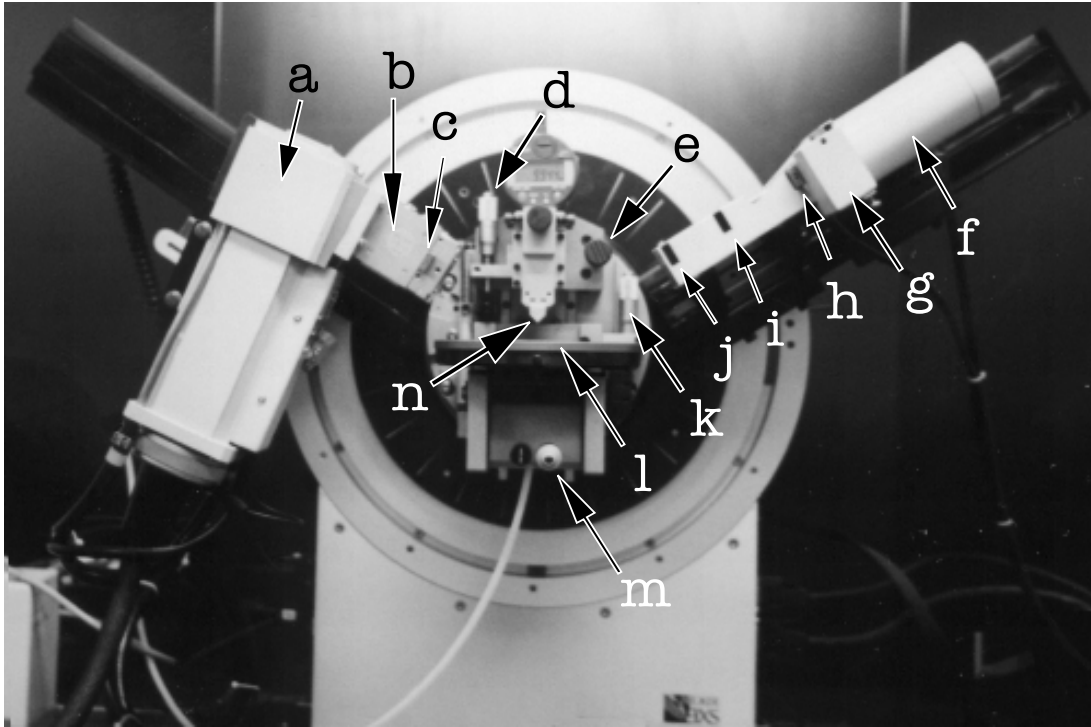
4.2.2 Kontrolle der Gerätejustage für die Reflektometriemessung

Das Diffraktometer ist genau dann optimal justiert, wenn Primärstrahl und Detektor auf den Goniometermittelpunkt gerichtet sind. Dabei beeinflussen Abweichungen von einigen Mikrometern merklich die Meßergebnisse. Besonders die Schichtdichtenbestimmung erfordert eine gute Gerätejustage. Die Steuerung des Diffraktometers geschieht mit dem Programm „Immediate Measurement“ [43]. Zur Überprüfung der korrekten Justage wird zuerst die Röntgenröhre auf die benötigte Leistung eingestellt und zum Anwärmen eine halbe Stunde so belassen. Dann wird die Intensität des Primärstrahls gemessen, indem folgende Konfiguration eingestellt wird:

Bestimmung der nicht abgeschatteten Strahlintensität

1. Konfiguration: Ausgangsblende 1 mm; Reflektometrie-Tisch runtergefahren und Schneidblende hochgefahren, damit der Strahl ungehindert in den Detektor eintreten kann; „slit in“⁴; Kupferabsorber und 0.1 mm Detektorblende.
2. Nun wird ein Detektorscan von -1 bis $1^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0.05^\circ 2\theta$ bei einer Röhrenposition von $0^\circ 2\theta$ durchgeführt.

⁴ „slit in“ bedeutet, daß der computergesteuerte Kupferabsorber in den Strahlengang gefahren wird. Dieses geschieht innerhalb des Steuerprogramms „Immediate Measurement“



a	Röntgenröhre
b	Göbelspiegel
c	Ausgangsblende
d	Mikrometerschraube Schneidblenden-Höhe
e	Schnellverstellung Schneidblenden-Höhe
f	Detektor
g	Computergesteuerter Kupfer-Absorber
h	Detektorblende
i	Absorberblende
j	Streustrahlblende
k	Mikrometerschraube Probestisch-Höhe
l	Probestisch
m	Mikrometerschraube Probestisch-Verkipfung
n	Schneidblende

Abb. 4.5: Das Diffraktometer D8 Theta-Theta.

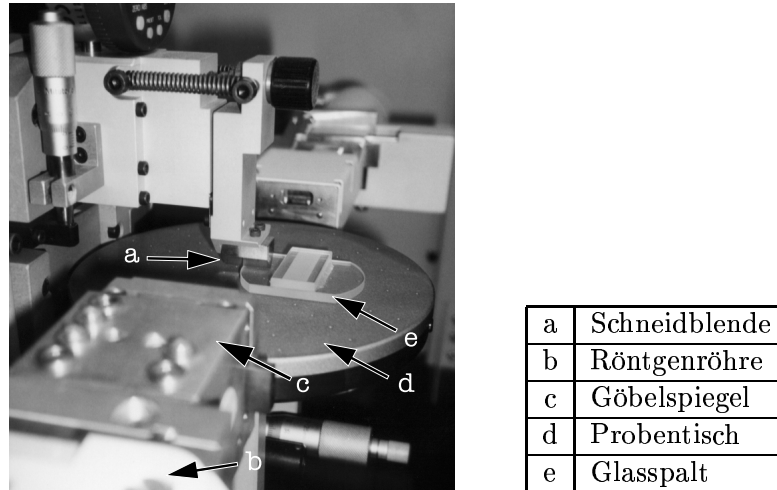


Abb. 4.6: Annäherung des Glasspalt es an die Schneidblende.

3. Das Maximum sollte um $0^\circ 2\theta$ liegen. Es kennzeichnet das Intensitätsmaximum und liegt bei ca. 50000 counts/sec.
4. 2 mm \times 10 mm Streustrahlblende einsetzen und Messung wiederholen. Das in dieser Konfiguration erhaltene Intensitätsmaximum wird als Richtwert bei kleinen Proben benötigt. Mit dieser Blende werden die Anteile des Primärstrahls, die nicht die Probe getroffen haben, ausgeblendet.

4.2.3 Bestimmung des Strahlzentrums

Schneidblende herunterfahren, den Detektorscan wiederholen, und die Schneidblendenhöhe so lange optimieren bis ein abschließender Detektorscan die halbe Intensität ± 500 counts des Intensitätsmaximums des ungehinderten Strahls zeigt. Nun befindet sich die Schneidblende im Strahlzentrum und schattet die Hälfte des Strahls ab. Es empfiehlt sich, die Schneidblenden-Mikrometeruhr durch Druck auf „Zero“ zu nullen, um diese Position zu kennzeichnen.

4.2.4 Kontrolle am Glasspalt

1. Jetzt wird der „Glasspalt“ auf den Reflektometrietisch gelegt und der Tisch mit der Mikrometerschraube so hoch gefahren, bis die Schneidkante fast die untere Glasfläche berührt (s. Abb. 4.6). Danach wird die Schneidblende ganz hoch gefahren und der Glasspalt mittig auf dem Tisch so positioniert, daß der Strahl von der Röhre durch den Glasspalt in den Detektor eintreten kann.

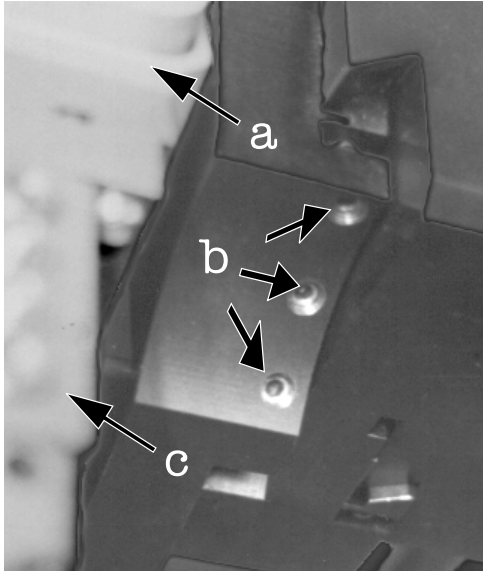
2. Nun wird mit den Meßparametern „slit in“, keine Absorber-Blende und Detektorposition auf $0^\circ 2\theta$ ein Tubescan von -0.2 bis $0.2^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0.004^\circ 2\theta$ durchgeführt.
3. Wenn das Peakmaximum nicht bei $0^\circ 2\theta$ liegen sollte, wird der ZI-Wert⁵ der Röhre dahingehend eingestellt (siehe Handbuch: [43]). Nach jeder ZI-Wert-Änderung empfiehlt es sich, den Erfolg durch einen Kontrollscan sicherzustellen und ggf. die ZI-Änderung zu wiederholen.
4. Danach wird mit der Röhrenposition auf $0^\circ 2\theta$ ein Detektorscan mit ansonsten gleichbleibenden Meßparametern ausgeführt.
5. Wenn das Peakmaximum nicht bei $0^\circ 2\theta$ liegt, wird der ZI-Wert des Detektors ebenfalls auf Null gestellt. Die Intensität der Peaks sollte ca. 200000 cps⁶ betragen. Ist dieses nicht der Fall, muß die Höhe des Glasspalt es mittels Höheneinstellung des Probenstisches optimiert und Schritt 2. bis 5. wiederholt werden.
6. Bei einem abschließenden Detektorscan sollte der Peak bei $0^\circ 2\theta$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0.002^\circ 2\theta$ liegen.
7. Jetzt kann der Glasspalt entfernt, ein Kupferabsorber eingeschoben und der Detektorscan wiederholt werden. Wenn die Peaklage sich um weniger als $0.01^\circ 2\theta$ verschoben hat, ist das Diffraktometer korrekt grob justiert. Wenn die Abweichung größer ist, muß eine Grobjustage und eine anschließende Feinjustage vorgenommen werden, da sonst die Schichtdichtenbestimmung zu unsicher wird.

4.2.5 Gerätegrobjustage am Glasspalt

1. Die Justage sollte praktischerweise direkt einer Justagekontrolle angeschlossen werden, da dann schon die notwendigen Vorarbeiten wie Intensitätsmessung, Schneidblenden- und Tischhöheneinstellung erledigt sind. Vor der Röhrenverkipfung müssen zunächst die drei Konterschrauben (s. Abb. 4.7) gelöst werden, d.h. ganz locker wieder anziehen, um zuviel Spiel zu vermeiden. Jetzt kann die Röhrenverkippschraube (s. Abb. 4.8) vorsichtig gedreht werden (ca. $1-2^\circ$), bevor die drei Konterschrauben wieder angezogen werden. Da das Festziehen der Konterschrauben die Röhre auch ein wenig verkippt, sollte die Reihenfolge des Festziehens stets gleich bleiben, um so die Reproduzierbarkeit zu optimieren.

⁵ZI = Zero Initial: beide Goniometerkreise besitzen jeweils einen Referenzschalter bei einer Position von ca. 30° . Die ZI-Werte beschreiben den Winkel, um den sich der jeweilige Goniometerarm bewegen muß, um die 0° -Position, d.h. Röntgenstrahl bzw. Detektor sind parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet, zu erreichen. Da beispielsweise eine Probe verkippt sein kann oder die Röhrenhalterung zur Justage verkippt werden kann, besteht die Möglichkeit, durch Anpassung des ZI-Wertes die 0° -Position neu zu definieren.

⁶cps = counts per second

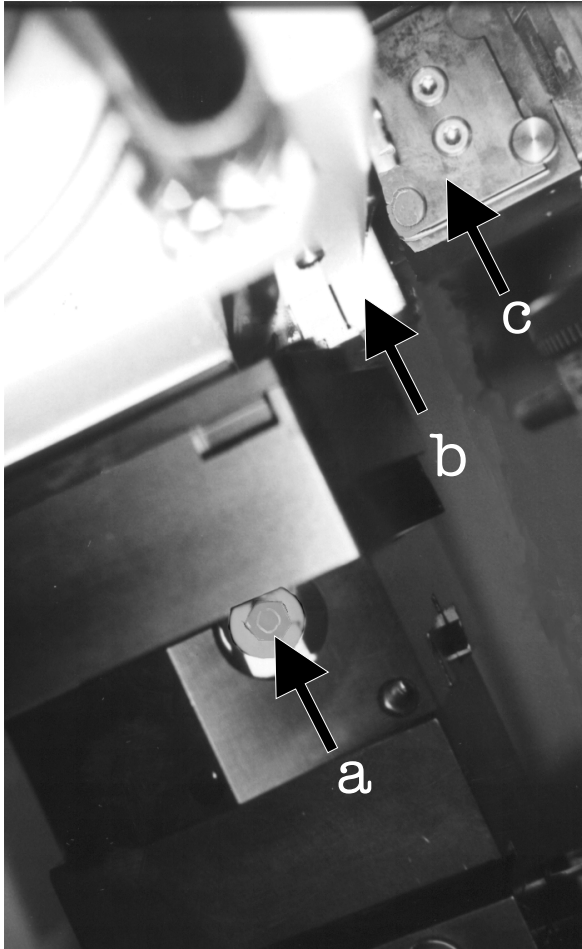


a	Röntgenröhre von oben
b	Konterschrauben
c	Göbelspiegel von oben

Abb. 4.7: Die Konterschrauben.

2. Das Ausmaß der Verkippung kann mit den Meßparametern „slit in“, Absorber-Blende, kein Glasspalt, Röhrenposition auf $0^\circ 2\theta$ und einem Detectorscan von -0.2 bis $0.2^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0.004^\circ 2\theta$ kontrolliert werden.
3. Dieser Zyklus aus Kippen und Messen wird solange wiederholt, bis der Peak bei $\pm 0.01^\circ 2\theta$ liegt.
4. Als Abschluß ist die „Kontrolle am Glasspalt“ erneut auszuführen.
5. Nach Beendigung der Justage sollten die Intensität des nicht-abgeschatteten Strahls mit und ohne $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ Blende (s. Kap. 4.2.2) und die ZI-Werte nach der Justage am Glasspalt notiert werden, da diese Referenzdaten für die kommenden Probenjustagen benötigt werden.
6. Nach Abschluß der Justage sollte ein Silizium-Wafer als Referenzprobe eingelegt und justiert werden (s. Kap. 4.2.7) und eine Reflektometriemessung von 0 bis $1^\circ 2\theta$ vorgenommen werden.

Bei einer optimalen Justage sollte die Intensität bei Silizium relativ zur Intensität des Totalreflexionsplateaus bei einem Winkel von $0.45^\circ 2\theta$ auf die Hälfte abgesunken sein. Nur dann können beliebige Schichtdichten korrekt bestimmt werden. Wenn die Justage mittels Glasspalt diesen Winkel nicht genau genug trifft, so muß die Feinjustage durch folgenden Optimierungszyklus erfolgen:



a	Röhren-Verkippungsschraube
b	Röntgenröhre von unten
c	Göbelspiegel von unten

Abb. 4.8: Die Röhrenverkippungsschraube.

4.2.6 Gerätefeinjustage am Si-Wafer

1. Röhre kippen. Nur noch ganz wenig; evtl. nur noch Konterschrauben lösen und wieder anziehen, da das Optimum durch die Justage am Glasspalt schon recht nahe ist
2. Probenjustage mit einem Silizium-Wafer als Probe
3. Reflektometriemessung zur Aufnahme des Winkels bei halber Intensität
4. Bei Bedarf diesen Zyklus wiederholen

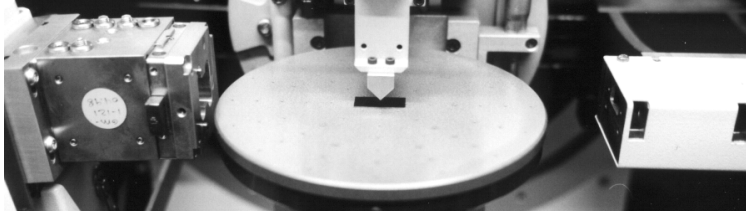


Abb. 4.9: Die korrekte Probenpositionierung.

4.2.7 Probenjustage

1. Die Leistung der Röhre hochfahren und Schneidblende hochstellen
2. Probe mittig einlegen, so daß die längere Kante parallel zur Strahlrichtung verläuft (s. Abb. 4.9)
3. Wenn die Probenbreite weniger als 2 cm beträgt, sollte die 2 mm × 10 mm Streustrahlblende eingesetzt werden und für die gesamte Dauer der Justage und Messung dort belassen werden. Bei größeren Proben bleibt diese Streustrahlblendenposition leer.
4. Referenz-ZI-Werte mittels *Direct-Command* (siehe Handbuch) eingeben; danach Kreise initialisieren (z. B. `zi1,35.0234 [return] zi2,30.034 [return] in [return]`)
5. Probenhöhenscan durchführen:
 - a) 1 mm Ausgangsblende und evtl. 2 mm × 10 mm Streustrahlblende / Cu-Absorber / 0.1 mm Detektorblende, „slit in“
 - b) Scantyp: Rockingscan; von -2 bis $2^\circ 2\theta$; Schrittweite $0.01^\circ 2\theta$; Soll-Wert-Detektor: $0^\circ 2\theta$
6. Wenn die Spitze des Abschattungsdreiecks der halben Referenzintensität ± 500 counts entspricht, ist die Probenhöhe korrekt.
7. Wenn die gemessene Intensität die halbe Referenzintensität ± 500 counts übersteigt, d.h. die Spitze des Abschattungsdreiecks ist evtl. abgeflacht, ist die Probe zu tief; Probentisch etwas hochdrehen und Probenhöhenscan wiederholen.
8. Wenn die gemessene Intensität nicht die halbe Referenzintensität ± 500 counts erreicht, ist die Probe zu hoch, Probentisch etwas herumdrehen und Probenhöhenscan wiederholen.
9. Nach der Einstellung der Probenhöhe wird als nächstes die Probenverkipfung kompensiert.

10. Beim vorsichtigen Herablassen der Schneidblende mittels Schnellverstellung ist darauf zu achten, keinesfalls die Probe mit der Schneidblende zu berühren, da dieser Probenbereich der wichtigste für die Messung ist und durch Berührung beschädigt werden kann. Zur Sicherheit sollte die Schneidblende vor dem Herablassen stets mit einigen Umdrehungen an der Schneidblenden-Mikrometerschraube hochgeschraubt werden.
11. Die Schneidblende sollte der Probe so dicht angenähert werden, bis zwischen Probe und Schneidblende nur noch ein schmaler Lichtspalt verbleibt. Wenn der Lichtspalt keilförmig aussieht, so ist die Probe relativ zur Schneidblende verkippt. Diese Verkipfung muß durch die Verkipplings-Mikrometerschraube des Reflektometrisches kompensiert werden.
12. Als letzten Abschnitt der Probenjustierung wird die Probenverkipfung senkrecht zur vorigen Verkipfung durch eine Anpassung der ZI-Werte beider Goniometerkreise vorgenommen:
 - a) Kupferabsorber herausziehen,
 - b) Rockingscan von 0 bis $0.4^\circ 2\theta$, Schrittweite $0.002^\circ 2\theta$ und Soll-Wert-Detektor $0.4^\circ 2\theta$.
 - c) Es sollte ein Peak um $0.2^\circ 2\theta$ erscheinen. Wenn die Intensität größer als eine Million counts ist, sollte der Kupferabsorber wieder eingeschoben und die Messung wiederholt werden.
 - d) Doppelklick auf das Peakmaximum; der Winkel des Maximums wird dadurch als Soll-Wert-Tube eingetragen. Dieser Scan dient als erste Näherung für die korrekte Röhren-Nullposition.
 - e) Detectorscan von 0.2 bis $0.6^\circ 2\theta$, Schrittweite: $0.002^\circ 2\theta$ und Detektor-Position: $0.4^\circ 2\theta$.
 - f) Der Peak sollte bei $0.4 \pm 0.002^\circ 2\theta$ liegen. Wenn der Peak außerhalb dieses Limits liegt, ist der ZI-Wert des Detektors durch Anklicken des „ZI-Button“ und durch Eintragen des Wertes: 0.4 in das Feld „Theoretical ZI-Value“ zu korrigieren. Schritt e) und f) sind noch mindestens zweimal zu wiederholen, um eine Konvergenz von Soll und Ist sicherzustellen.
 - g) Nach Anpassung des Detektorkreises wird jetzt analog der Röhrenkreis durch einen Tubescan von 0 bis $0.4^\circ 2\theta$, Schrittweite: $0.002^\circ 2\theta$ und Soll-Wert-Detektor: $0.2^\circ 2\theta$ angepaßt.
 - h) Der Peak sollte bei $0.2 \pm 0.002^\circ 2\theta$ liegen. Wenn der Peak außerhalb dieses Limits liegt, ist der ZI-Wert der Röhre durch Anklicken des „ZI-Button“ und durch Eintragen des Wertes 0.2 in das Feld „Theoretical ZI-Value“ zu korrigieren. Schritt g) und h) sind noch mindestens zweimal zu wiederholen, um eine Konvergenz von Soll und Ist sicherzustellen.

- i) Der Peak eines abschließenden Rockingscans (s. Schritt b) ist letztlich bei $0.2 \pm 0.002^\circ 2\theta$ zu finden.
- j) Nun kann eine erste Übersichts-Reflektometriemessung durch einen locked-coupled-scan von 0 bis $1^\circ 2\theta$, Schrittweite: $0.01^\circ 2\theta$ mit „slit in“ vorgenommen werden.
- k) Für die eigentliche Messung muß aus dieser Übersichtsmessung der 2θ -Wert abgelesen werden, ab dem bei größeren Winkeln keine Meßpunkte mit einer Intensität höher als 10000 counts auftreten. Ab diesem Winkel braucht der automatische Kupferabsorber den Röntgenstrahl nicht mehr um den Faktor 100 abzdämpfen, da für den Rest der Messung die Intensität nicht mehr über eine Million counts steigen wird.

4.3 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung ermöglicht bei der Untersuchung dünner Schichten den Nachweis und die Identifizierung kristalliner Anteile bzw. Produkte. Dieses Verfahren ist besonders gut geeignet, um innerhalb von Temperreihen das Entstehen neuer Phasen bzw. den Abbau vorhandener Phasen zerstörungsfrei zu verfolgen.

Da diese Messung bis zu einem Winkel von $65^\circ 2\theta$ auf dem Reflektometrieprobenthalter in dem D8 vorgenommen werden kann, empfiehlt es sich, diese Messung unmittelbar der Reflektometriemessung anzuschließen. Dieser Meßbereich reicht normalerweise für eine Identifizierung aus. Für diese Röntgenmessung muß lediglich die Schneidblende ganz nach oben gefahren und die 0.1 mm Detektorblende gegen die 0.6 mm-Blende ausgetauscht werden. Darüber hinaus sind im direkten Anschluß an eine Reflektometriemessung keine weiteren Probenjustagen notwendig. Aufgrund des Miscuts der verwendeten Siliziumsubstrate erscheinen je nach Orientierung auf dem Reflektometrietisch unterschiedlich viele Substratpeaks in den Diffraktogrammen. Daher ist darauf zu achten, daß die Substratplättchen innerhalb von Reihenuntersuchungen immer in der Orientierung liegen, in der bei der Röntgenbeugung die wenigsten, möglicherweise Schicht-Peak überlagernde, Substratpeaks auftreten. Die Grundlagen zur Röntgenbeugung finden sich in verschiedenen Lehrbüchern [44, 45].

Aufgrund der geringen Probenmassen der untersuchten dünnen Schichten im Vergleich zu „konventionellen“ Pulvermessungen, sind die Reflexe jedoch teilweise sehr schwach und erfordern allein zur qualitativen Identifizierung mehrere Stunden Meßzeit. Daher wurde folgendes Präparationsverfahren angewendet, um die untere Nachweisgrenze für kristalline Schichtanteile herabzusetzen:

4.3.1 Probenpräparation zur Optimierung der Nachweisgrenze

Für dieses Verfahren wird wie bei der Probenpräparation für DSC-Untersuchungen (s. Kap. 4.1.1) ein mit Polymethylmethacrylat (PMMA) beschichtetes Substrat zur Bedampfung verwendet. Der Film wird in gleicher Weise abgelöst, gewaschen und zentrifugiert, mit etwas Aceton aufgeschwemmt und dann auf einen Röntgen-Silizium-Einkristallträger auf eine möglichst kleine Fläche (ca. 2 mm \times 2 mm) pipettiert. Das sollte langsam geschehen damit das Aceton zwischendurch genügend Zeit zum verdampfen hat. Durch diese „Konzentration“ der Probe auf einen kleinen Bereich wird die gesamte Probenmenge der Röntgenmessung zugänglich. Bei einer „beleuchteten“ Fläche von ca. 2 mm \times 12 mm (Strichfokus) und einer vorher (ca. 12 mm \times 30 mm) großen Probenfläche entspricht das einer um den Faktor 15 erhöhten, „beleuchteten“ Probenmenge. Nur durch dieses Präparationsverfahren war der Nachweis der Chromreflexe in der kubisch-primitiven Modifikation mittels Röntgenbeugung (s. Abb. 5.13, S. 69) möglich. Ohne dieses Präparationsverfahren wurden diese Reflexe bei einem in etwa vergleichbaren Film nicht gefunden (s. Abb. 5.14, S. 69). Als Nachteil ist anzumerken, daß durch dieses Präparationsverfahren Messungen wie z. B. Rastersondenmikroskopie und Reflektometrie an dieser Probe nicht mehr möglich sind.

4.4 Atomic Force Microscope (AFM)

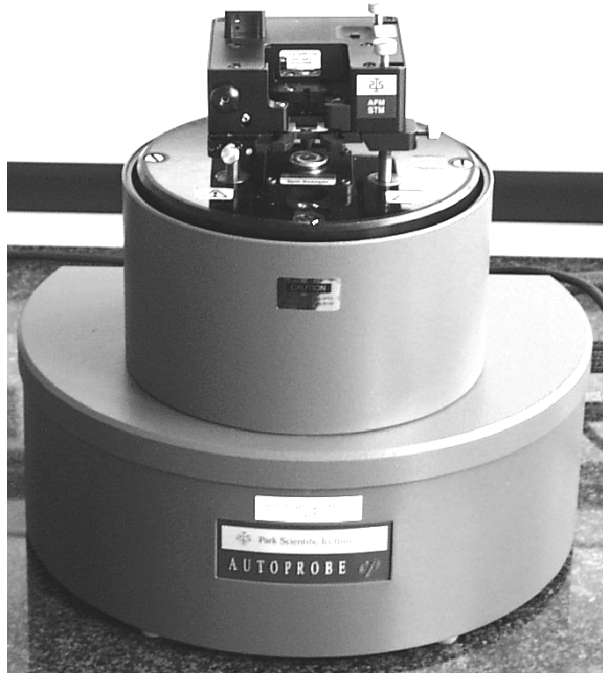


Abb. 4.10: Das Rastersondenmikroskop Autoprobe CP.

Mit dem Atomic Force Microscope (AFM) läßt sich die Morphologie der Schichtoberfläche durch eine rasterförmige Abtastung mit einer feinen, mechanischen Sonde untersuchen. Dabei werden abstoßende (Contact-AFM) bzw. anziehende (Non-Contact-AFM) Kräfte zwischen Sonde und Probenoberfläche genutzt, um eine lateral aufgelöste Oberflächenstruktur zu erhalten. Das Non-contact-Verfahren hat sich bei der Charakterisierung von dünnen Schichten besser bewährt, da dieser berührungslose Meß-Modus empfindliche Strukturen nicht beschädigt. Die AFM-Messungen ermöglichen direkte Abbildungen der Schichtoberfläche und ermöglichen so die Charakterisierung des Schichtwachstums in Abhängigkeit von verschiedenen Präparationsbedingungen wie z. B. Depositionstemperatur oder Substratoberfläche. Die Grundlagen zu dieser Mikroskopie-Technik sind ausführlich in [46, 47] beschrieben. Die AFM-Messungen wurden auf dem Rastersondenmikroskop Autoprobe CP der Firma Park Scientific Instruments, welches mit einem 5 μ -Scanner ausgestattet ist, durchgeführt (s. Abb. 4.10). Die Proben werden zur Messung auf eine Metallscheibe geklebt, die wiederum magnetisch am Scanner haftet.

Durch folgendes Präparationsverfahren läßt sich dieses Mikroskop auch zur Messung der Gesamtschichtdicke einer Probe nutzen:

4.4.1 Schichtdickenbestimmung mit einem AFM

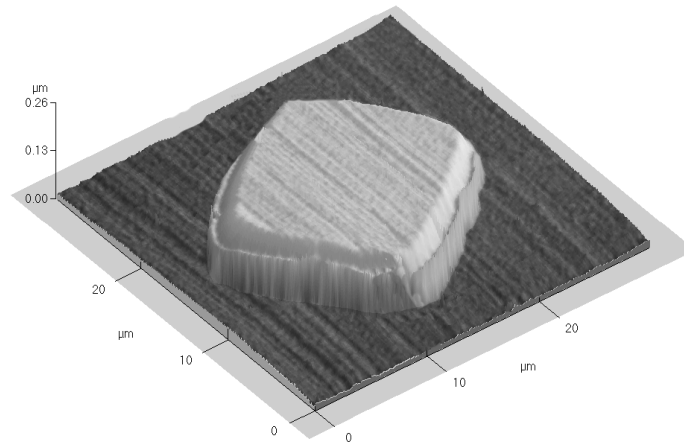


Abb. 4.11: Durch Abschattung präparierte Inselstruktur (diese Messung erfolgte mit einem 100µm-Scanner).

1. Als abschließende Ergänzung zur Substratvorbereitung (s. Kap. 2.3.1) wird ein 2000 mesh⁷ TEM-Grid⁸ mit kleinen Klebstoffpunkten auf der zu bedampfenden Substratoberfläche befestigt.
2. Während der Bedampfung schützt das TEM-Grid mit den Stegen Teile des Substrates vor der Bedampfung, durch die Löcher des TEM-Grids findet ungehinderte Bedampfung statt.
3. Nach der Bedampfung kann das Grid abgezogen werden. Im AFM werden „Schichtinseln“ gefunden, die jeweils von unbedampften Substratbereichen umgeben sind, die durch die TEM-Grid-Stege abgeschattet waren (s. Abb. 4.11). Die Vermessung der Höhendifferenz von Substratoberfläche und Schichtinsel ermöglicht die Bestimmung der Schichtdicke.

Dieses Verfahren ist als Ergänzung der Schichtdickenbestimmung mittels Reflektometrie anzusehen, da hier Gesamtschichtdicken von wenigen Atomlagen bis zu einem

⁷mesh = Maschen pro inch

⁸TEM-Grid: Kleines Metallnetz mit einem Durchmesser von ca. 3 mm, wird vorwiegend in Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als Probenhalter eingesetzt.

Mikrometer⁹ meßbar sind. Darüber hinaus läßt sich mittels AFM durch Plazierung mehrerer TEM-Grids auf dem Substrat der Schichtdickenverlauf über die gesamte Probe bestimmen. Dieses Meßverfahren ist jedoch bei einem 5 μ m-Scanner nur eingeschränkt nutzbar, da die Flanken der Schichtinseln einige μ m breit sind, wodurch Schichtinsel und unbedampfte Fläche nur schlecht zusammen in einer Messung zu erfassen sind.

4.5 Scanning Electron Microscope (SEM) / Energy Dispersive X-ray analysis (EDX)

Zur Bildgebung rastert das Scanning Electron Microscope die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl ab. Die Intensität der Sekundärelektronen bzw. der rückgestreuten Elektronen wird für jeden abgerasterten Punkt der Probenoberfläche erfaßt und in ein Bild umgesetzt. Die Grundlagen dazu werden in [48, 49] beschrieben. Dieses Verfahren ist nur bedingt zerstörungsfrei, da der Elektronenstrahl bei hoher Beschleunigungsspannung die Probe erhitzen und damit verändern kann. Für die Messungen stand das Philips XL30 ESEM zur Verfügung. Dieses Gerät erlaubt neben dem üblichen Meßverfahren im Hochvakuum im sog. Environmental Scanning Electron Microscope-Modus (ESEM) Wasserdampfdrücke von bis zu 13 mbar im Probenraum. Dadurch können auch Nichtleiter ohne weitere Vorbehandlung vermessen werden, die für den konventionellen SEM-Modus aufgrund von Aufladungseffekten nicht geeignet sind. Der EDX-Detektor (ESEM XL30 Fa. EDAX) ermöglicht die Erfassung von Energien ab ca. 0.2 keV und ist somit geeignet, alle Elemente ab dem Element Kohlenstoff nachzuweisen. Eine morphologische Charakterisierung der Schichtoberflächen ist mit einem SEM nur bei ausgeprägten Schichtoberflächenstrukturen möglich, aufgrund der geringen Probentopographie konnte die Topographie der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Filme nicht aufgelöst werden. Im SEM erscheinen die Filme als völlig glatt. Durch die Möglichkeit der energiedispersiven Analyse der erzeugten Röntgenstrahlung mit dem EDX-System ist das SEM jedoch ein wichtiges Werkzeug, um die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichtsysteme zu überprüfen. Eine direkte EDX-Messung der Schicht auf dem Substrat ist jedoch unzureichend, da die Schicht so dünn ist, daß über 99.9999% der Anregungsenergie diese Schicht durchdringt und ein so hohes Untergrundsignal produziert, daß sich das Nutzsignal der Schicht quantitativen Auswertungen entzieht. Durch folgendes Präparationsverfahren können quantitativ auswertbare EDX-Analysen der Schichten angefertigt werden:

4.5.1 Schichtstöchiometriebestimmung mittels EDX

1. Vor der Bedampfung wird das Substrat mit einer PMMA-Schicht überzogen (s. Kap. 2.3.1).

⁹maximaler Verfahrensweg in z-Richtung des Scanners im AFM

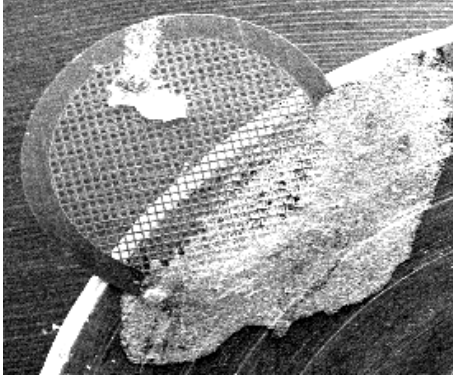


Abb. 4.12: Ein TEM-Grid mit Filmstückchen, auf SEM-Proben-träger aufgeklebt.

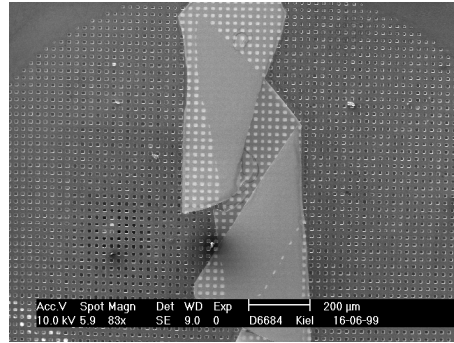


Abb. 4.13: Der Film auf dem TEM-Grid.

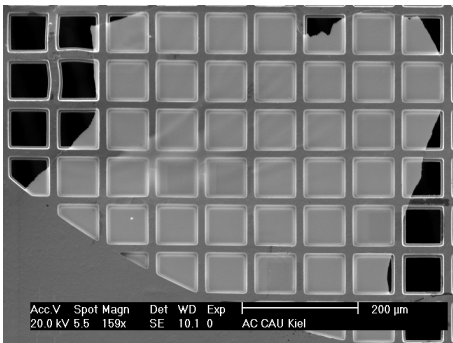


Abb. 4.14: Über den Maschen ist der Film ohne Untergrund.

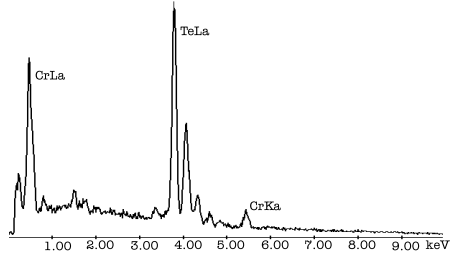


Abb. 4.15: Ein EDX-Spektrum ohne Substrat-Untergrund.

2. Nach der Bedampfung wird die Schicht mit Aceton abgelöst, ein kleines Filmstückchen auf einem TEM-Grid mit etwas Leitsilber an einer Ecke fixiert.
3. Jetzt kann das Grid mit Leitsilber auf einen EDX-Proben-träger geklebt werden (s. Abb. 4.12, 4.13).
4. Im SEM läßt sich gut erkennen, daß der Film über den Maschen des Grids völlig ohne „Untergrund“ ist (s. Abb. 4.14) und daher an dieser Stelle im EDX-Spektrum nur noch Peaks der Filmbestandteile enthält (s. Abb. 4.15). Aus diesem Spektrum kann mit einer Genauigkeit¹⁰ von 1–2 % die Schichtzusammensetzung bestimmt werden.

¹⁰Die Kalibrierung des EDX-Systems wurde an Chromtellurid-Kristallen mit bekannter Zusammensetzung, die mit einer Volumenreaktion hergestellt wurden, überprüft. Es wurde eine Fehlerstreuung von 1–2 % um den Soll-Wert gefunden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Film Nr.	Substrat	Schichtdicke Cr/Te /Å	Schichtanzahl Cr/Te	T_{dep} /K	Aufdampftrate Cr/Te /Å/min	EDX Analyse/at%
F1	Si	580/110	50/50	300	2/3.3	–
F2	Si+PMMA	580/50	50/50	300	2/1.5	91/9
F3	Si+PMMA	580/40	50/50	300	2/1.2	93/7
F4	Si	2/40	50/50	300	2/5	–
F5	Si	–/500	–/1	300	–/5	–
F6	Si	–/80	–/1	100	–/5	–
F7	Si	–/80	–/1	300	–/5	–
F8	Si	450/–	1/–	100	2/–	–
F9	Si	60/85	2/1	300	2/20	–
F10	Si	90/170	3/2	300	2/20	–
F11	Si	120/255	4/3	300	2/20	–

Tabelle 5.1: Experimentelle Daten zu ausgewählten Chrom-Tellur-Filmen. Die angegebene Schichtdicke entspricht der Gesamtdicke.

In Tabelle 5.1 sind die experimentellen Daten einiger ausgewählter Schichten und Multischichten aufgeführt. Diese Schichten wurden mit den in Kap. 4 vorgestellten Methoden hinsichtlich Morphologie und Reaktivität untersucht.

5.1 Einfluß des Substrates auf die Schichtgüte

Wird Tellur bei 300 K auf einem (100)-Si-Substrat abgeschieden, bilden sich sowohl inselartige als auch nadelförmige Tellurkristalle aus. Mit AFM-Untersuchungen wurden die Bedeckung und Rauigkeit erfaßt.

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind ein typisches AFM-Bild sowie ein Line-Scan für einen dünnen Tellurfilm (Film F7) gezeigt. Die deutlich erkennbaren clusterartigen Anhäufungen haben eine Breite von etwa 700–900 Å, die einzelnen Cluster sind bis zu 300 Å hoch. Die einzelnen Nadeln sind zwischen 1500 Å und 2500 Å lang und etwa 80–200 Å hoch. Die Rauigkeit „peak-to-valley“ beträgt ca. 60 Å.

In den Abbildungen 5.3, 5.4 sind die AFM-Aufnahmen und der Line-Scan für einen 500 Å dicken Tellurfilm auf Si-Substrat dargestellt. Wieder sind clusterartige Abscheidungen zu erkennen. Diese sind 350–750 Å breit und 250–300 Å hoch. Die Nadeln sind

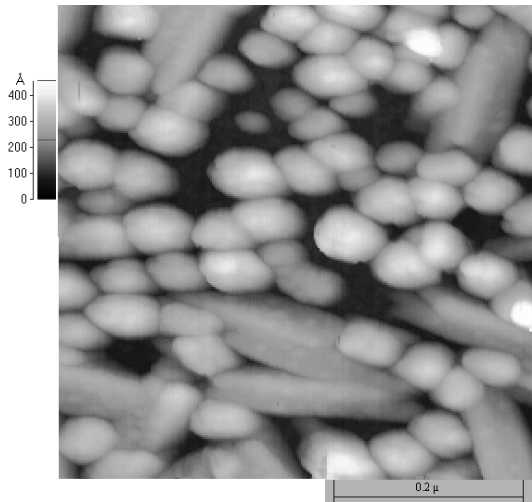


Abb. 5.1: AFM-Bild des Films F7 (80 Å Te auf Si), $T_{dep} = 300$ K.

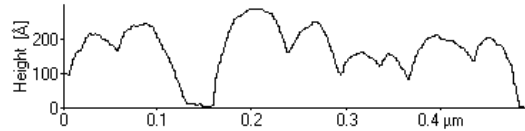


Abb. 5.2: Line-Scan über Film F7.

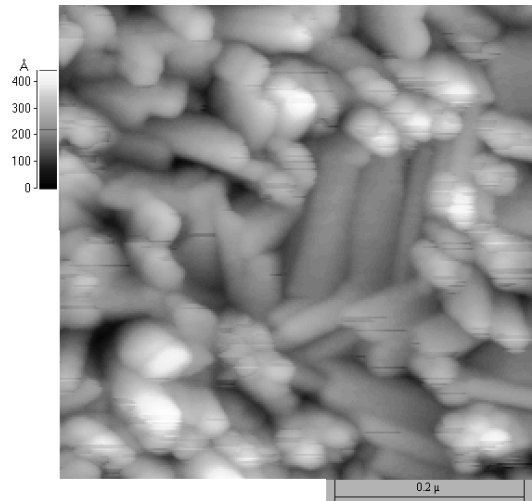


Abb. 5.3: AFM-Bild des Films F5 (500 Å Te auf Si), $T_{dep} = 300$ K.

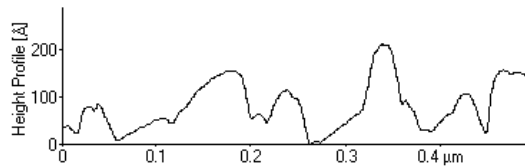


Abb. 5.4: Line-Scan über Film F5.

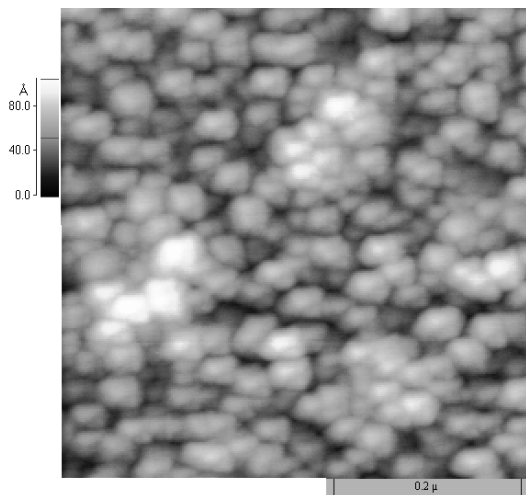


Abb. 5.5: AFM-Bild des Films F4
(40 Å Te auf Si+Cr), $T_{dep} = 300$ K.

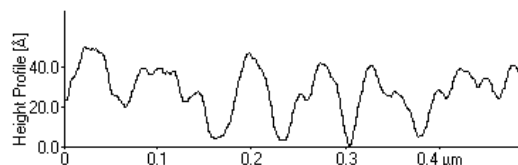


Abb. 5.6: Line-Scan über Film F4.

1000–1500 Å lang und 70–100 Å hoch. Die Rauigkeit beträgt für diesen Film etwa 48 Å. Die ausgeprägte Rauigkeit wird sowohl auf gereinigtem als auch auf anoxidiertem Substrat gefunden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen entsprechen den Literaturangaben [51]. Die Abscheidung von Tellur auf verschiedenen Substraten wurde im Mono- und Submonolagenbereich, aber auch für sehr hohe Bedeckungen intensiv untersucht, da Tellur als sogenanntes „Surfactant“ für das epitaktische Wachsen von Germanium auf Silizium benutzt wird. Alle Untersuchungen haben unabhängig vom verwendeten Substrat gezeigt, daß Tellur nach dem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus aufwächst. Dieses Verhalten wird oft in der Heteroepitaxie gefunden: Zunächst erzwingen starke Wechselwirkungen mit dem Substrat das Schichtwachstum, durch die zunehmende Abschirmung des Substrats verschwindet dieser Einfluß, und das Inselwachstum kann energetisch günstiger werden [4, 52].

Bei einer Substrattemperatur von 300 K wird eine gleichmäßige Bedeckung erst bei einer nominellen Schichtdicke von 300 Å erreicht. Deutlich weniger raue Tellurfilme werden erhalten, wenn auf das Substrat zuerst eine sehr dünne Chromschicht aufgebracht wird (s. Abb. 5.5, 5.6). Die Rauigkeit solcher Filme beträgt etwa 12 Å, was im Vergleich zu den auf Si-Oberflächen abgeschiedenen Filmen einer Verringerung um den Faktor 5 entspricht. Zusätzlich wird die sonst auftretende Nadelbildung unterdrückt. Vermutlich ist die verringerte Rauigkeit auf die im Vergleich zu den Silizium–Tellur-Wechselwirkungen stärkeren Chrom–Tellur-Wechselwirkungen zurückzuführen.

An diesen Filmen konnten Reflektometrieuntersuchungen durchgeführt werden (siehe Abb. 5.7). Die Anpassung der Schichtdicke war nicht exakt möglich, da der Film zu

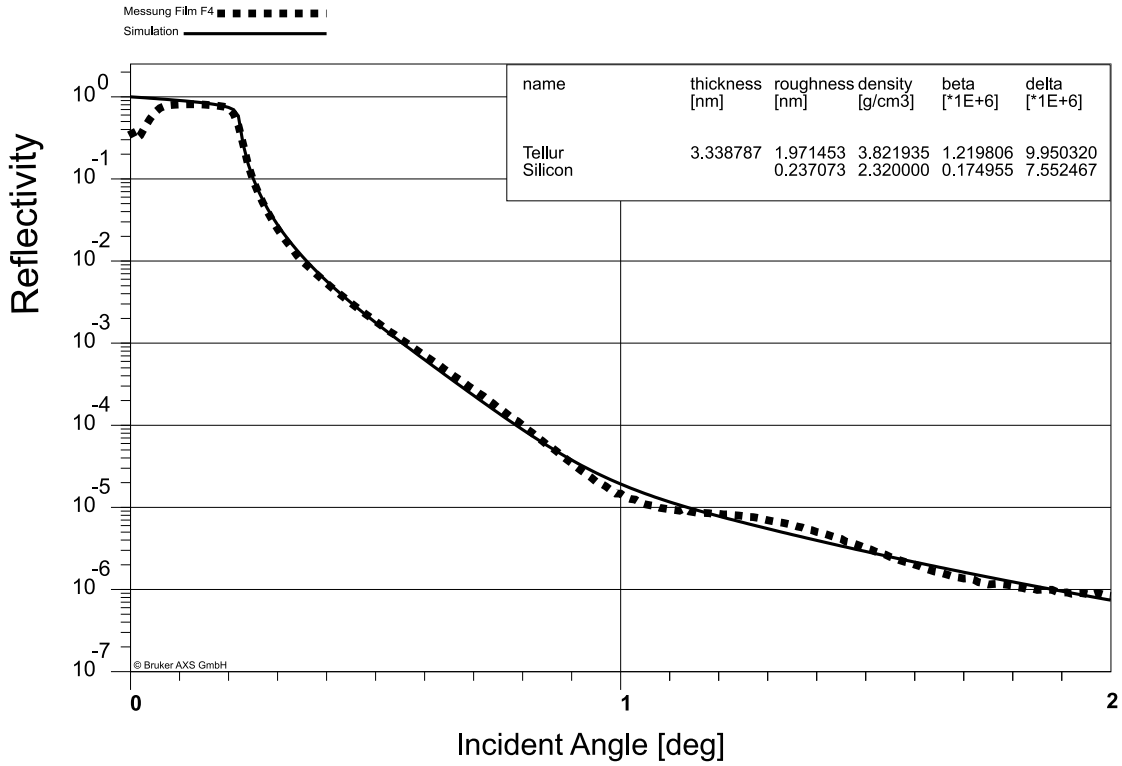


Abb. 5.7: Reflektometrie-Messung des Films F4 mit Anpassungskurve.

dünn ist. Nach Anpassung mit dem Programm REFSIM wird eine Dichte $3.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Volumendichte: $6.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und eine Rauigkeit von 20 \AA erhalten. Da der obere Schichtbereich immer noch eine Clusterstruktur aufweist, ist die gefundene niedrige Dichte als Mittelwert von Vakuum und Clusterdichte zu interpretieren. Die Rauigkeit stimmt mit der AFM-Rauigkeit im Rahmen der Vergleichbarkeit der Methoden gut überein.

5.2 Einfluß der Temperatur auf die Schichtgüte

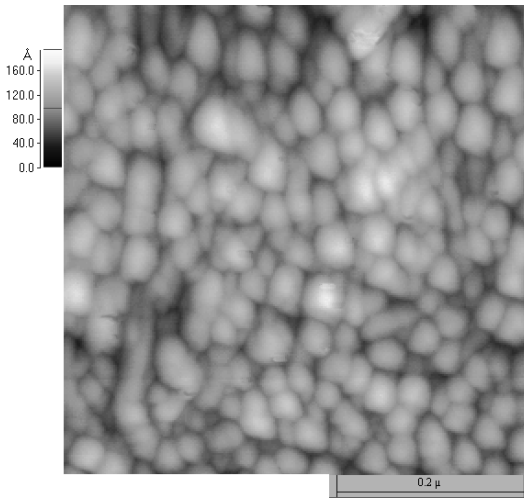


Abb. 5.8: AFM-Bild des Films F6
(80 Å Te auf Si), $T_{dep} = 100$ K.

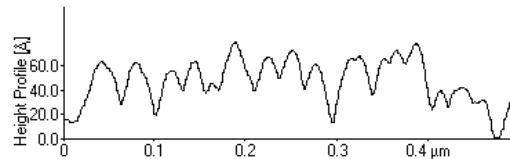


Abb. 5.9: Line-Scan über Film F6.

Wird die Substrattemperatur auf etwa 100 K gesenkt, so wird bei Verwendung von Si als Substrat eine durchgehende Tellurbedeckung bereits ab 80 Å erreicht (s. Abb. 5.8 und 5.9). Im AFM-Bild sind Cluster mit einer Breite von ca. 250–500 Å und einer Höhe von 25–70 Å zu erkennen. Die Rauigkeit beträgt etwa 17 Å. Im Gegensatz zu den bei 300 K erzeugten Filmen werden keine nadelförmigen Kristalle gebildet. Die Kühlung des Substrates auf 100 K führt zu einer Verringerung der Rauigkeit um ca. den Faktor vier (ca. 75 %) sowie zu einer deutlich homogeneren Morphologie.

5.3 Reaktivität

5.3.1 DSC-Untersuchung eines Chrom-Tellur-Films und einer vergleichbaren Volumen-Probe

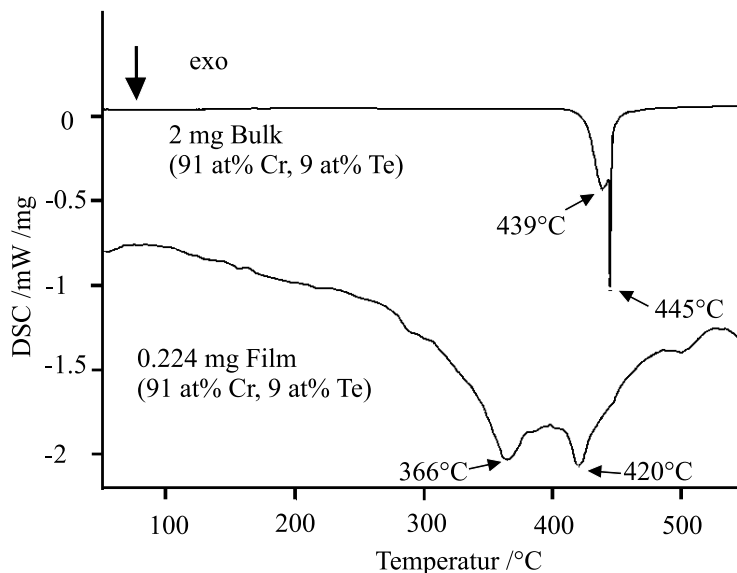


Abb. 5.10: DSC-Kurven des Films F2 und einer Chrom-Tellur-Volumenmischung mit jeweils 9 ± 3 at% Te und 91 ± 3 at% Cr.

Der Chrom-Tellur-Multifilm F2, der nominell eine Gesamtschichtdicke von 630 Å hatte und aus 50 Chrom und 50 Tellur-Schichten bestand, wurde vom Substrat abgelöst (siehe Kap. 2.3.1) und mit einer DSC-Untersuchung charakterisiert. Eine EDX-Analyse (s. Kap. 4.5) ergab einen Tellur-Anteil von 9 ± 3 at%. Der zu geringe Anteil an Tellur (für Cr_2Te_3 : 60 at % Te) wird durch das in Kap. 2.2.8 beschriebene Zuwachsen der Tellur-Zelle verursacht. In Abb. 5.10 ist die DSC-Kurve abgebildet, welche von dem Film aufgenommen wurde. Das Gewicht betrug nur 0,224 mg. Trotz dieser geringen Probenmenge ist deutlich zu erkennen, daß während der Aufheizphase zwei exotherme Ereignisse bei etwa 366°C und bei 420°C stattfinden. Beim Abkühlen werden keine weiteren Ereignisse beobachtet. Es konnte nicht geklärt werden, ob die Abweichung des DSC-Signals von der Nulllinie unterhalb von 300°C möglicherweise schon auf exotherme Prozesse wie die Durchmischung des Reaktanden in der Probe, oder auf eine Signaldrift des Meßsignales zurückzuführen ist. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts müssen vergleichende Messungen mit verschiedenen Probenmassen durchgeführt werden. Im Vergleich dazu weist die DSC-Kurve der Chrom-Tellur-Volumenmischung in diesem Temperaturbereich keine nennenswerte Abweichung von der Nulllinie auf: entweder finden hier aufgrund der

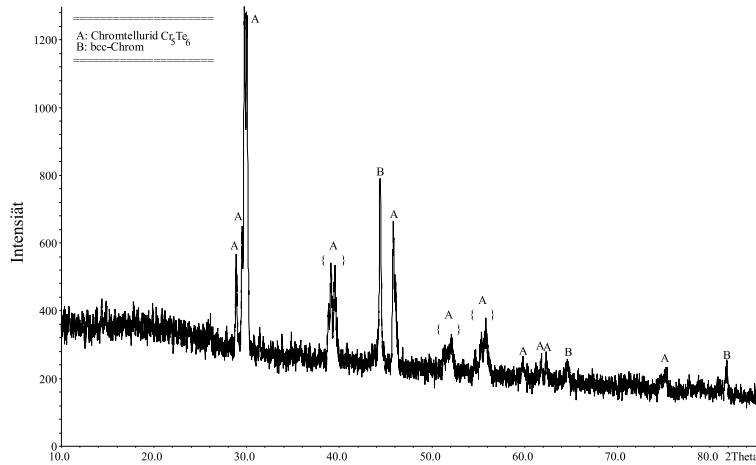


Abb. 5.11: Röntgenographische Untersuchung der Chrom-Tellur-Volumenmischung nach der DSC-Temperaturbehandlung.

deutlich größeren Diffusionsstrecken noch keine Reaktionen statt, oder eine Signaldrift macht sich durch die viel größere Probenmasse (2 mg) nicht bemerkbar. Auch bei dieser Probe treten zwei exotherme Ereignisse auf: Bei 439°C und bei 445°C. Im Vergleich zur Filmprobe sind die Ereignisse um etwa 70°C zu höheren Temperaturen verschoben. Es kann angenommen werden, daß die deutliche Temperaturniedrigung im Vergleich zur Volumenmischung auf die kurzen Diffusionsstrecken zurückzuführen ist.

Die röntgenographische Untersuchung des thermisch behandelten Volumenmaterials zeigt die Bildung von Cr_5Te_6 , und neben elementarem Chrom kann keine weitere Phase nachgewiesen werden (s. Abb. 5.11)¹.

¹Die entstandene Cr_5Te_6 -Phase und der verbleibende Chrom-Rest ist durch das Chrom:Tellur-(Miß)verhältnis von 9:91 zu erklären

5.3.2 Temperaturaufgelöste Reaktivität eines Chrom-Tellur-Films

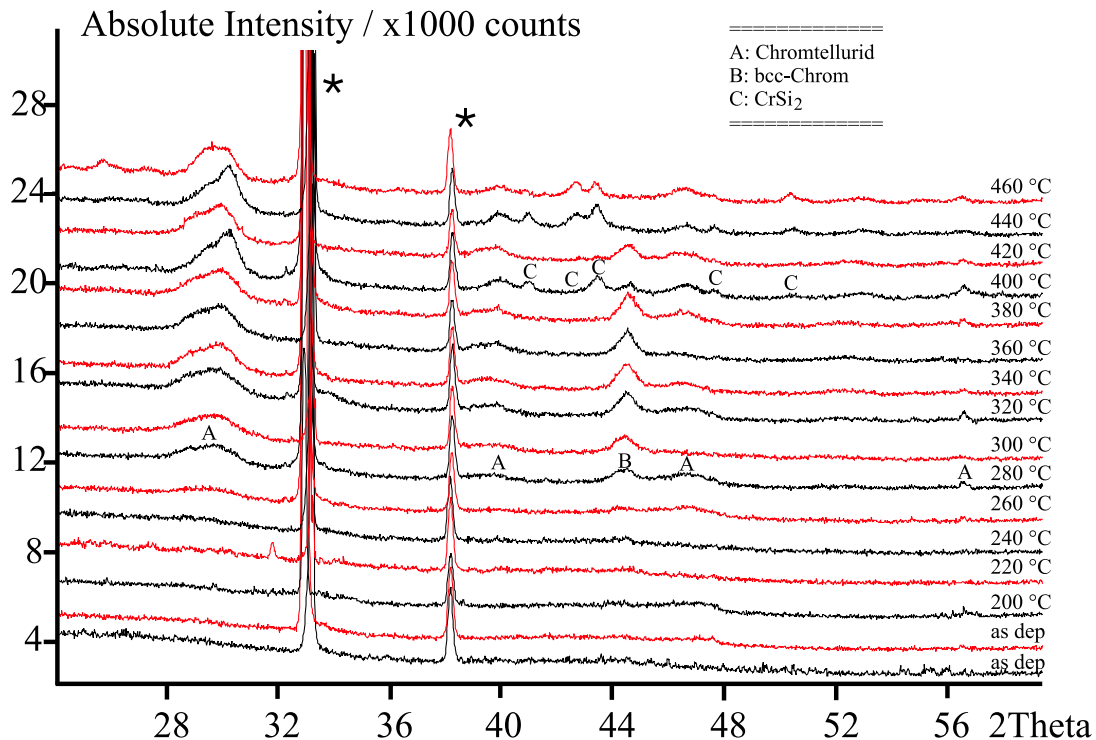


Abb. 5.12: Temperaturaufgelöste Röntgenbeugung an dem Chrom-Tellur-Multifilm F1. *=Substratpeak.

Für diese Untersuchung wurden zwei Silizium-Plättchen mit den Abmessungen 30 mm \times 12 mm mit 50 alternierenden Chrom- und Tellurschichten bedampft (Film F1). Beide Proben wurden zunächst im „as deposited“-Zustand mit Reflektometrie und anschließend mit Röntgenbeugung charakterisiert. Anschließend wurden die Proben in einer Argon-Atmosphäre bei einer konstanten Temperatur für 24 h getempert². Anschließend wurden die Proben erneut vermessen. Die Temperatur der jeweils nachfolgenden Temperung wurde um 40 °C erhöht. Da die Temperreihe der ersten Probe bei 200 °C und die der zweiten Probe bei 220 °C begann, konnte der Reaktionsverlauf in 20 °C Schritten verfolgt werden (s. Abb. 5.12). Die mit „*“ gekennzeichneten Reflexe stammen vom Siliziumplättchen.

Chrom wächst bei der Verdampfung im Vakuum in einer kubisch primitiven Modifikation auf [53]. Dies zeigt auch die röntgenographische Untersuchung des Films F3 im „as deposited“-Zustand (s. Abb. 5.13): es werden keine Reflexe der bcc-Modifikation

²Die Aufheizrate betrug jeweils 50 °C/h, die Abkühlrate 20 °C/h.

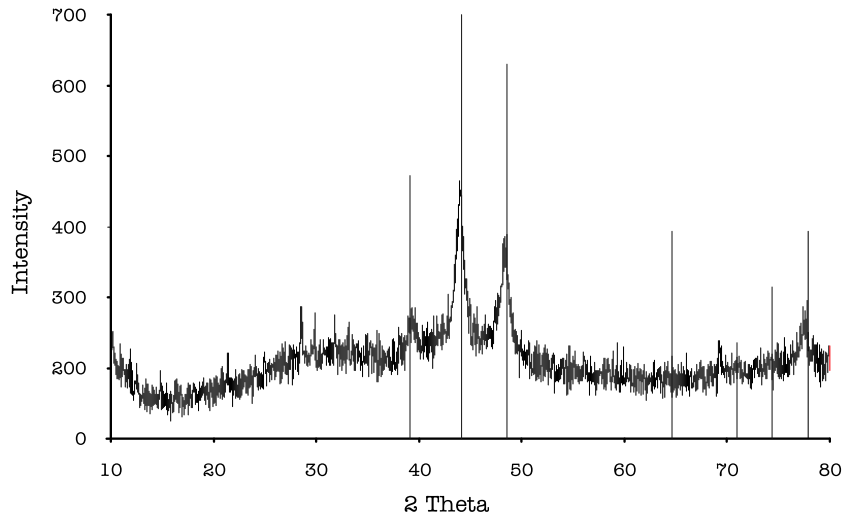


Abb. 5.13: Röntgenographische Untersuchung des Films F3 im „as deposited“- Zustand. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Reflexlagen der kubisch primitiven Cr-Modifikation.

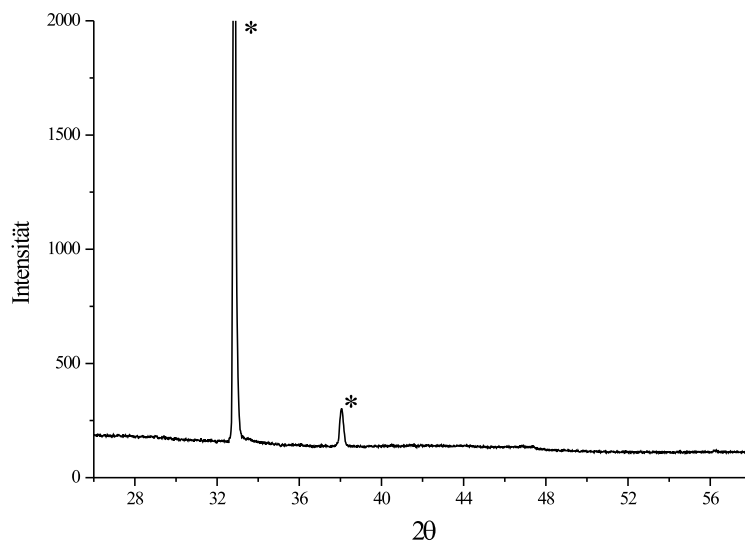


Abb. 5.14: Röntgenographische Untersuchung an dem Chrom-Tellur-Multifilm F1 im „as-deposited“-Zustand. *=Substratpeak.

gefunden, sondern nur Reflexe der kubisch primitiven Modifikation. Der wellige Untergrund deutet auf röntgenamorphe Chrom- und/oder Telluranteile hin. Nur mit der in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Präparationsmethode können geringe Anteile an Chromkristalliten in der kubisch primitiven Modifikation nachgewiesen werden. Darauf wurde in der Temperreihe jedoch verzichtet, um die Proben für die Reflektometriemessung weiterhin zugänglich zu lassen.

Im „as deposited“-Zustand werden daher keine meßbaren Anteile an kristallinen Phasen beobachtet, das Beugungsdiagramm ist nur sehr leicht moduliert (s. Abb. 5.14). Mit steigender Temperatur bildet sich ab 280°C zunächst nur ein schwacher Peak bei $2\theta = 44.4^\circ$ aus, der bcc-Chrom zugeordnet werden kann, dessen Intensität bis 380°C nahezu kontinuierlich ansteigt. Offenbar nimmt mit steigender Temperatur der Anteil an kristallinem bcc-Chrom zu. Zusätzlich wird ab 280°C die Bildung von Chromtellurid beobachtet, wobei nicht entschieden werden kann, ob sich Cr_2Te_3 oder Cr_3Te_4 oder ein Gemisch der beiden bildet (s. Abb. 5.15).

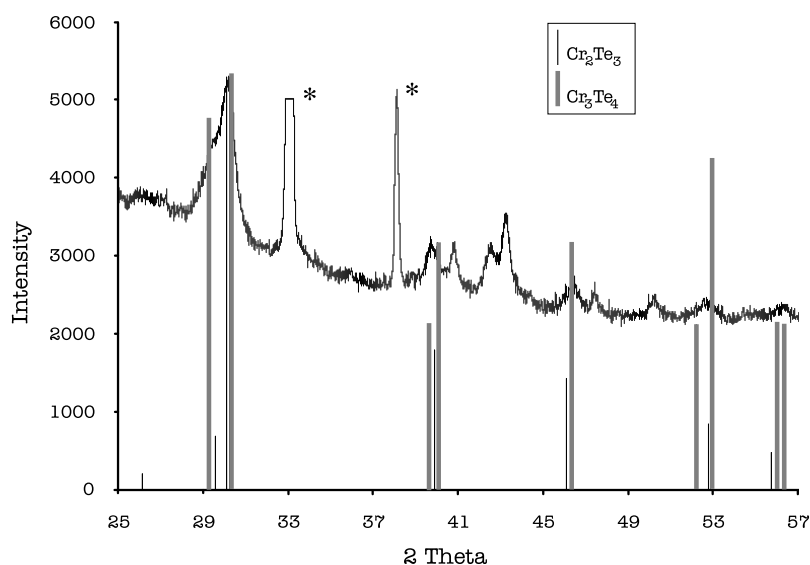


Abb. 5.15: Die Phasen Cr_2Te_3 und Cr_3Te_4 in dem Beugungsdiagramm des Chrom-Tellur-Multifilms F1, getempert bei 440°C. * = Substratpeaks, CrSi_2 -Peaks siehe Abb. 5.16.

Ab 400°C reagiert Chrom mit dem Substratmaterial unter Bildung von CrSi_2 (siehe Abbildung 5.16). Diese niedrige Temperatur überrascht, da bei der Volumenreaktion sehr hohe Temperaturen von etwa 1500°C notwendig sind [54]. Mit der Entstehung von CrSi_2 sinkt der nachweisbare Chromanteil stark ab. Bei 440°C verschwindet der Reflex von elementarem Chrom bei $2\theta = 44.4^\circ$ vollständig.

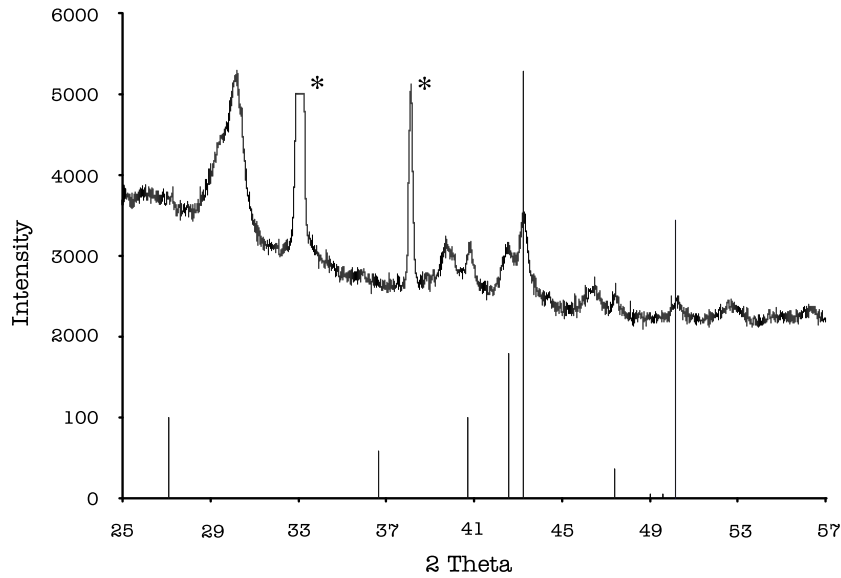


Abb. 5.16: Die Phase CrSi_2 in dem Beugungsdiagramm des Chrom-Tellur-Multifilms F1, getempert bei 440°C . * = Substratpeaks, der obere Bereich wurde abgeschnitten.

Die Abbildung 5.17 zeigt drei Reflektometrieaufnahmen der Temperreihe. Im „as deposited“ Zustand werden nur Oszillationen mit einer hohen Frequenz beobachtet, die auf eine einzige dicke Schicht von ca. 650 \AA hinweist. Ab 280°C tritt eine schwach ausgeprägte niederfrequente Oszillation auf, welche durch eine dünne Chromtellurid-Schicht von ca. 30 \AA verursacht wird. Die hochfrequenten Oszillationen sind nur noch abgeschwächt zu erkennen (Schichtdicke ca. 610 \AA), da sie durch die Rauigkeit der entstandenen Phase gedämpft werden. Bei 320°C sind die hochfrequenten Oszillationen fast völlig verschwunden, während durch das Wachstum der Chromtellurid-Schicht auf eine Dicke von ca. 40 \AA dessen zugehörige Frequenz steigt.

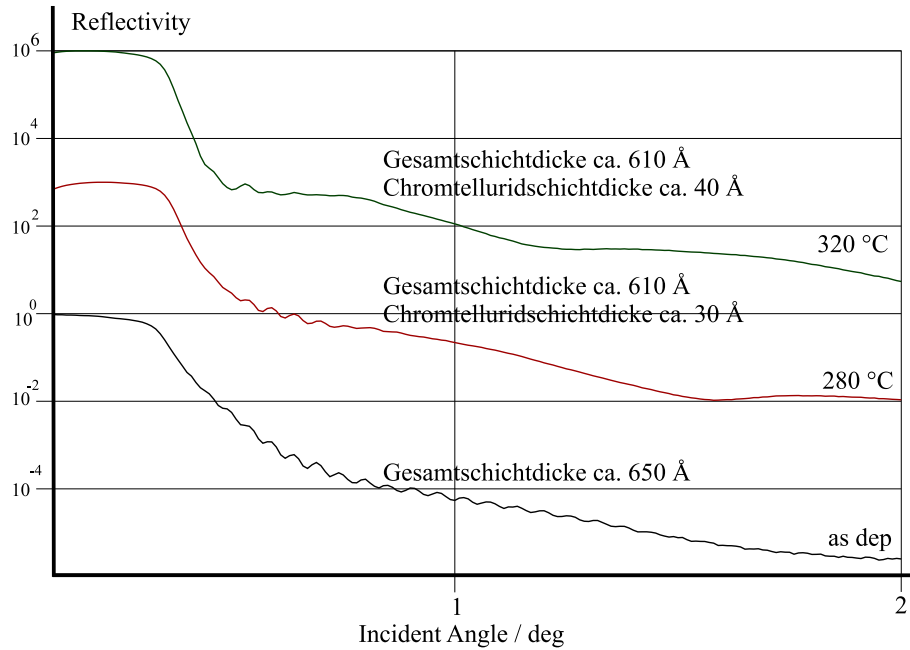


Abb. 5.17: Reflektometriaufnahmen des Films F1 nach verschiedenen Temperaturbehandlungen.

6 Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse des Bedampfungsanlagen-Aufbaus, der Automatisierung, der Meßmethoden und der Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Die Anlage ist voll funktionsfähig! Durch die besondere Konstruktion der Schleusenkammer mit dem integrierten Probenkarussell kann die Anzahl und Dauer der Evakuierungszyklen drastisch verringert werden. Ein zusätzlicher, sehr wichtiger Vorteil der Schleusenkammer liegt darin, daß die Belüftung der separaten Bedampfkammer für den Probenwechsel entfällt, wodurch eine Kontamination des Verdampfungsgutes signifikant vermieden werden kann. Der Probenhalter wurde so konstruiert, daß dieser entweder ein Substrat mit den Abmessungen von 28 mm × 30 mm, zwei Substrate mit jeweils 12 mm × 30 mm oder vier Substrate mit jeweils 12 mm × 15 mm aufnehmen kann. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt darin, daß entweder ein großflächiges Substrat bedampft werden kann, um genügend Masse für thermoanalytische oder magnetische Untersuchungen zu erhalten, oder daß kleinere Substrate für verschiedene Untersuchungen wie Reflektometrie, Temperung, Rastersondenmikroskopie etc. zur Verfügung stehen. Durch die gleichzeitige Bedampfung von mehreren Substraten wird sichergestellt, daß die z. T. destruktiven Untersuchungen an identischen Präparaten durchgeführt werden. Die Substrate können bei der Bedampfung entweder bis auf 100 Kelvin abgekühlt oder bis 800 Kelvin geheizt werden. Der Transportmechanismus für die Proben hat sich als sicher und wartungsfrei erwiesen, die Konstruktion der Haltevorrichtungen ermöglicht in Kombination mit den Sichtfenstern eine einfache und kontrollierte Probenübergabe unter Sicht. Es können unabhängig voneinander bis zu fünf verschiedene Materialien verdampft werden. Dazu stehen für die niedrigschmelzenden Elemente zwei Knudsenzellen zur Verfügung, die höherschmelzenden Elemente werden mittels Elektronenstrahlverdampfer abgeschieden. Ein Quarzmonitor bzw. Flußmonitore ermöglichen die Anzeige der aktuellen Verdampfungsrate. Die Anlage ist mit Stromausfallflutern ausgestattet, die ein sicheres, autonomes „Herunterfahren“ der gesamten Anlage gewährleisten. Wird der Strom wieder eingeschaltet, bleibt die Anlage in diesem stabilen Zustand und kann durch einen Knopfdruck reaktiviert werden.

Ein speziell für diese Aufdampfanlage entwickeltes Programm ermöglicht die fortlaufende zentrale Erfassung und Archivierung aller verfügbaren Prozeßdaten wie z. B. Aufdampfraten, Kammerdrücke und Shutterpositionen. Die aktuellen Prozeßdaten werden am Bildschirm ständig aktualisiert, und es kann deren zeitlicher Verlauf als Grafik

angezeigt werden. Zusätzlich kann mit diesem Programm der Beschichtungsprozeß durch die selbst entwickelte Motorisierung der verschiedenen Verdampferzellen-Shutter automatisch gesteuert werden. Die gewünschte Bedampfungsabfolge kann im Klartext eingegeben und während der Bedampfung am Bildschirm verfolgt werden. Selbst die manuelle Bedampfung wird vereinfacht, indem alle Shutter durch einfaches Anklicken am Bildschirm betätigt werden können. Der Bedampfungskammerdruck kann vom Programm laufend überwacht werden, um durch automatische Abschaltung der Elektronenstrahlverdampfer deren Filamente vor zu schlechtem Vakuum zu schützen. Die Automatisierung und die Prozeßdatenerfassung reduzieren den Arbeitsaufwand für die Präparation von Multischichtsystemen beträchtlich und verbessern gleichzeitig als positiver Nebeneffekt die Reproduzierbarkeit.

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals in der Arbeitsgruppe angewendet und die Anwendungsmöglichkeiten ausgelotet. An verschiedenen Filmen konnten die Oberflächenstrukturen untersucht und ausgemessen werden. Durch die Mittelung der Höheninformationen sind Aussagen über die Rauigkeit der Oberfläche möglich, lokal auftretende Oberflächenmerkmale können mit hoher Auflösung abgebildet werden. Der Non-Contact-AFM-Modus läßt die Oberflächenstruktur weitestgehend unbeeinflußt und erlaubt so zerstörungsfreie Messungen.

Auch die Röntgenreflektometrie wurde im Laufe dieser Arbeit neu in der Arbeitsgruppe etabliert. Mit dieser nicht destruktiven Untersuchungsmethode wurden für die Charakterisierung dünner Filme wichtige Informationen wie Dichte, Dicke und Rauigkeit erhalten. Die exakte Justage des Röntgendiffraktometers erwies sich als essentielle Voraussetzung für aussagekräftige Reflektometriemessungen, so daß eine effektive Schritt-für-Schritt Justage- und Kontrollprozedur ausgearbeitet wurde. Die Reflektometrie hat sich in Kombination mit der konventionellen Röntgenbeugung zum Nachweis kristalliner Schichtbestandteile als wirksame Untersuchungsmethode für die Charakterisierung von dünnen Filmen und für die Verfolgung des Auf- und Abbaus von Phasen und Schichten innerhalb von Temperereihen erwiesen.

Es wurde ein Präparationsverfahren entwickelt, welches das störende Untergrundsignal des Substrates bei SEM/EDX-Messungen komplett eliminiert und so eine quantitative Bestimmung von Schichtstöchiometrien dünner und dünnster Multischichten ermöglicht.

Die thermische Charakterisierung dünner Schichten und Multischichten gibt die wesentlichen Informationen über die Reaktionstemperatur, den Wärmefluß, der damit verbunden ist, sowie Auskunft über die Vollständigkeit und Reversibilität der Reaktion. Mit DSC-Messungen ist selbst bei sehr geringen Probenmassen, wie sie bei der Schichtpräparation auftreten, die Verfolgung endo- und exothermer Vorgänge im Schichtsystem beim Durchlaufen eines Temperaturprogrammes möglich. Durch Vergleichsmessungen konnte gezeigt werden, daß Reaktionen bei Multischichtsystemen schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei vergleichbaren Volumen-Proben auftreten.

In dieser Arbeit konnte das Entstehen einer neuen Schicht innerhalb einer Temper-

reihe nachgewiesen werden. Für diese Untersuchung wurden zwei Probenplättchen mit jeweils 50 alternierenden Chrom–Tellur Schichten bedampft. Diese Multischichten wurden unter Schutzgas getempert, wobei jeweils nach 24 Stunden die Temperung beendet und die Probe mittels Reflektometrie und Röntgenbeugung vermessen wurde. Bei der anschließenden Temperung wurde die Temperatur um 40°C erhöht. Dieser Temper- und Meßzyklus wurde bis zum Erreichen einer Temperatur von 460°C wiederholt.

Die auf (100)-Si bei 300 K abgeschiedenen Tellurfilme sind sehr rau und folgen dem Stranski-Krastanov Wachstumsmechanismus. Es bildeten sich bei der Bedampfung ca. 800 Å breite, und bis zu 300 Å hohe Tellurcluster aus. Zusätzlich entstehen Tellurnadeln mit einer Länge von ca. 2000 Å und einer Höhe von 80–200 Å. Die Rauigkeit „peak-to-valley“ beträgt ca. 60 Å. Eine Verringerung der Rauigkeit um den Faktor fünf wird erreicht, wenn Tellur auf eine sehr dünne Chromschicht abgeschieden wird. Die Kühlung des Substrates von 300 K auf 100 K führt ebenfalls zur Verringerung der Rauigkeit. Die Cluster sind dann nur noch ca. 300 Å breit und etwa 50 Å hoch. Zusätzlich wird die Nadelbildung unterdrückt.

Bei dünnen Chrom-Tellur-Multifilmen setzt die Bildung von Chromtelluriden bereits bei 280°C ein, also deutlich niedriger als bei der „klassischen“ Volumensynthese. Im „as deposited“-Zustand sind die Schichten bis auf schwache Chromkristallit-Reflexe, die auf eine kubisch primitiven Modifikation hinweisen, röntgenamorph. Bei 280°C bildet sich eine dünne Chromtellurid-Schicht aus, die in den Reflektogrammen deutlich zu erkennen ist. In den Bragg-Beugungsdiagrammen kann keine eindeutige Zuordnung des gebildeten Tellurids getroffen werden, da die Beugungsmuster der verschiedenen Chromtelluride sehr ähnlich sind. Bei dieser Temperatur wandelt sich das in der kubisch primitiven Modifikation vorliegende Chrom in bcc-Chrom um. Oberhalb von 400°C findet eine Reaktion mit dem Silizium-Substrat statt, d.h. es wird CrSi₂ gebildet. Da bei analogen Volumenreaktionen Temperaturen von weit über 1000°C zur Bildung von CrSi₂ nötig sind, zeigt sich auch hier die gesteigerte Reaktivität von dünnen und dünnsten Schichten gegenüber der Volumenreaktion.

7 Ausblick

In weiteren Arbeiten ist geplant, diese ersten erfolgreichen Untersuchungen an folgenden Systemen fortzuführen:

Dünne und dicke Chrom-Chalkogenmultifilme mit verschiedenen Zusammensetzungen sollen thermoanalytisch, mit Röntgenbeugungsmethoden, mit Kraftmikroskopie, Elektronenmikroskopie sowie elektrisch und magnetisch untersucht und umfassend charakterisiert werden. Bei den dünnen Multischichten sollen die Schichtdicken von 10 - 40 Å je Chrom- und Chalkogenschicht betragen, bei den dicken Filmen ca. 200 Å pro Schicht. Durch diese Auswahl sollen die wesentlichen Unterschiede zwischen volumenähnlicher Reaktivität und der Reaktivität dünner Filme erfaßt werden. Die bei den niedrigen Temperaturen intermediär auftretenden Zwischenstufen sollen abgefangen und mit den bereits erwähnten Methoden charakterisiert werden.

Einen breiten Umfang sollen temperatur- und zeitaufgelöste in-situ Röntgenbeugungs- und Reflektometrieexperimente mit einer für das Röntgendiffraktometer D8 beantragten Hochtemperaturkammer einnehmen. Mit diesen Experimenten soll die Bildung einer intermediären Phase, die Umwandlung in ein kristallines Produkt sowie dessen thermische Stabilität erfaßt werden. Begleitende thermoanalytische Untersuchungen sollen die mit den verschiedenen Reaktionsschritten verbundenen Wärmetönungen quantitativ messen.

Es kann erwartet werden, daß die intermediär auftretenden Phasen völlig andere Eigenschaften aufweisen, als auf konventionellem Wege hergestelltes Volumenmaterial. Da die Kristallinität der Produkte über das Temperatur-Zeit-Programm weitestgehend gesteuert wird, können die Änderungen der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Kristallperfektion untersucht und erfaßt werden.

Multischichten der Abfolgen $[\text{Cr-Se}]_n$ - $[\text{Cr-Te}]_m$ ($m \neq n$ oder $m = n$) sollen abgeschlossen und mit einer Temperung gezielt zur Kristallisation gebracht werden. Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser nanostrukturieren Systeme sollen untersucht werden.

Von besonderem Interesse sind die Titan- und Niobselenide bzw. -telluride. Diese Verbindungen sollen einerseits über Transportreaktionen (s. [55, 56]) und andererseits als Multischichtsystem mit der Aufdampfanlage präpariert werden. An diesen Verbindungen sollen durch chemische Interkalation die auftretenden Änderungen der strukturellen und physikalischen Eigenschaften verfolgt werden.

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1997 bis Mai 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts- Universität zu Kiel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Bensch durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die mich in der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Bensch für die spannende Aufgabenstellung, die Betreuung und die vielen Gelegenheiten, meine Ideen in die Tat umsetzen zu dürfen.

Der gesamten Arbeitsgruppe einschließlich der ehemaligen Mitarbeiter danke ich für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Besonders meinen „Dünnpilms“-Kollegen Sabine Herzog, Sven Kraschinski und Oliver Riemenschneider danke ich für die tolle Zusammenarbeit; die gemeinsame Zeit wird mir deutlich in Erinnerung bleiben. Sven, danke für Deine wertvolle Hilfe bei der Planung und Realisierung der Aufdampfanlage.

Weiteren Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. R. Schlögl und den Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts in Berlin für die freundliche Unterstützung bei meinen dortigen mehrwöchigen Aufenthalten.

Großer Dank gilt ebenfalls den Damen von Sekretariat und Bibliothek, den technischen Mitarbeitern und nicht zuletzt der Werkstatt, die die Realisierung der Aufdampfanlage mit allem Drum und Dran erst möglich gemacht hat.

Ein großes Dankeschön geht an Katja Wienck, die mir nicht nur in organisatorischen Dingen stets hilfreich zur Seite steht. Ich möchte Katja Wienck, Sabine Herzog, Sven Kraschinski und Christoph Börensen für das Korrekturlesen und meinen Brüdern Jan und Ben für die technische Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit danken.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Ablauf einer Volumen-Diffusionspaar-Reaktion (Mo / Se)	5
1.2	Schematischer Reaktionsmechanismus für ultradünne Überstruktur-Materialien.	7
2.1	Anlagenskizze: Ansicht der Aufdampfanlage von oben.	12
2.2	Anlagenskizze: Seitenansicht der Aufdampfanlage.	12
2.3	Die Aufdampfanlage in der endgültigen Konfiguration.	13
2.4	Der Manipulator.	13
2.5	Das Probenkarussell in der Schleusenkammer.	14
2.6	Der Heizflansch.	15
2.7	Substrathalter am Heizflanschknoten arretiert, Seitenansicht.	15
2.8	Substrathalter (-Lasche) am Heizflanschknoten arretiert, Sicht von unten.	16
2.9	Arretierung Substrathalter – Heizflanschknoten gelöst, Seitenansicht.	16
2.10	Arretierung Substrathalter (-Lasche) – Heizflanschknoten gelöst, Sicht von unten.	16
2.11	Substrathalter für den Heizflansch.	17
2.12	Der Kühlflansch, Oberseite.	18
2.13	Der Kühlflansch, Unterseite mit Substrathalter.	18
2.14	Kühlflansch-Substrathalter.	19
2.15	Die Knudsenzelle im Originalzustand, offen.	21
2.16	Die Knudsenzelle im Originalzustand, geschlossen.	21
2.17	Die modifizierte Knudsenzelle, offen.	22
2.18	Die modifizierte Knudsenzelle, geschlossen.	22
2.19	Der Wafer-Schneidetisch.	23
2.20	Der Spincoater.	24
2.21	Der Be-/Entladegriff.	25
2.22	Das Arretieren des Substrathalters am Manipulator.	26
2.23	Das Arretieren des Substrathalters am Schleusenkarussell.	26
3.1	Das Hauptfenster des Programms zur Prozeßdatenaufnahme und Automatisierung der Aufdampfanlage (ProAut).	32
3.2	Der Statusblock des Programms ProAut.	32
3.3	Der Datenblock des Programms ProAut.	33

3.4	Der Auslöserblock des Programms ProAut.	33
3.5	Der Grafkblock des Programms ProAut.	34
3.6	Der Zeitmeßblock des Programms ProAut.	34
3.7	Der Menüpunkt Prozeßdaten des Programms ProAut.	34
3.8	Der Menüpunkt Einstellungen des Programms ProAut.	35
3.9	Schrittmotor-Einstellungen des Programms ProAut.	36
3.10	Serielle Schnittstellen des Programms ProAut.	37
3.11	Der Quarzmonitor des Programms ProAut.	37
3.12	Die Initialisierung des Programms ProAut.	39
3.13	Der Bedampfungsplan des Programms ProAut.	40
3.14	Der Menüpunkt Manuelle Bedampfung.	41
3.15	Der Menüpunkt Automatisierte Bedampfung.	41
4.1	Der Einfluß der Dichte auf Reflektometrie-Messungen.	44
4.2	Der Einfluß der Rauigkeit auf das Reflektogramm.	45
4.3	Der Einfluß der Schichtdicke auf die Reflektogramme.	46
4.4	Der Einfluß der Schichtdicke bei zwei Schichten.	46
4.5	Das Diffraktometer D8 Theta-Theta.	48
4.6	Annäherung des Glasspaltes an die Schneidblende.	49
4.7	Die Konterschrauben.	51
4.8	Die Röhrenverkippungsschraube.	52
4.9	Die korrekte Probenpositionierung.	53
4.10	Das Rastersondenmikroskop Autoprobe CP SPM.	57
4.11	Durch Abschattung präparierte Inselstruktur.	58
4.12	Ein TEM-Grid mit Filmstückchen, auf SEM-Probenträger aufgeklebt.	60
4.13	Der Film auf dem TEM-Grid.	60
4.14	Über den Maschen ist der Film ohne Untergrund.	60
4.15	Ein EDX-Spektrum ohne Substrat-Untergrund.	60
5.1	AFM-Bild des Films F7 (80 Å Te auf Si), $T_{dep} = 300$ K.	62
5.2	Line-Scan über Film F7.	62
5.3	AFM-Bild des Films F5 (500 Å Te auf Si), $T_{dep} = 300$ K.	62
5.4	Line-Scan über Film F5.	62
5.5	AFM-Bild des Films F4 (40 Å Te auf Si+Cr), $T_{dep} = 300$ K.	63
5.6	Line-Scan über Film F4.	63
5.7	Reflektometrie-Messung des Films F4 mit Anpassungskurve.	64
5.8	AFM-Bild des Films F6 (80 Å Te auf Si), $T_{dep} = 100$ K.	65
5.9	Line-Scan über Film F6.	65
5.10	DSC-Kurven des Films F2 und einer Chrom-Tellur-Volumenmischung.	66
5.11	Röntgenographische Untersuchung der Chrom-Tellur-Volumenmischung nach der DSC-Temperaturbehandlung.	67

5.12	Temperaturaufgelöste Röntgenbeugung an dem Chrom-Tellur-Multifilm F1.	68
5.13	Röntgenographische Untersuchung des Films F3 im „as deposited“- Zustand.	69
5.14	Röntgenographische Untersuchung an dem Chrom-Tellur-Multifilm F1 im „as-deposited“-Zustand.	69
5.15	Die Phasen Cr_2Te_3 und Cr_3Te_4 in dem Beugungsdiagramm des Chrom-Tellur-Multifilms F1, getempert bei 440°C	70
5.16	Die Phase CrSi_2 in dem Beugungsdiagramm des Chrom-Tellur-Multifilms F1 getempert bei 440°C	71
5.17	Reflektometrieaufnahmen des Films F1 nach verschiedenen Temperaturbehandlungen.	72

Literaturverzeichnis

- [1] S. A. Stepanov, E. A. Kondrashkina, R. Köhler, D. V. Novikov, G. Materlik, S. M. Durbin, *Physical Review B*, **1998**, *57*, 4829–4841.
- [2] A. B. Klautau, S. B. Legoas, R. B. Muniz, S. Frota-Pessôa, *Physical Review B*, **1999**, *60*, 3421–3427.
- [3] A. M. N. Niklasson, B. Johansson, L. Nordström, *Physical Review Letters*, **1999**, *82*, 4544–4547.
- [4] L. Steinke, *Diplomarbeit*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **1999**.
- [5] U. Flohr, *Liebling, ich habe den Chip geschrumpft!*, NZZ-Folio, Zürich, **1999**, *2*.
- [6] Y. J. Park, H. S. Youn, S. Banerjee, D. R. Lee, H. M. Baik, K.-B. Lee, K. J. Kim, D. W. Moon, *J. Synchrotron Rad.*, **1998**, *5*, 705–707.
- [7] H. Takenaka, H. Ito, T. Haga, T. Kawamura, *J. Synchrotron Rad.*, **1998**, *5*, 708–710.
- [8] L. Fister, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4639–4644.
- [9] R. M. Walser, R. W. Benè, *Appl. Phys. Rev. Lett.*, **1976**, *28*, 624–625.
- [10] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **1981**, *38*, 922–924.
- [11] U. Gösele, K. N. Tu *J. Appl. Phys.*, **1989**, *66*, 2619–26.
- [12] T. Novet, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3398–3403.
- [13] M. Fukuto, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9136–9140.
- [14] O. A. Neumüller, *Römpps Chemielexikon*, 8. Aufl., Franckh Stuttgart, **1981**.
- [15] N. Saunders, A. P. Miodownik, *J. Mater. Res*, **1986**, *1*, 38–46.
- [16] J. W. Mayer, J. M. Poate, K. N. Tu, *Science*, **1975**, *190*, 228–234.

- [17] T. Novet, J. M. McConnell, D. C. Johnson, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 473–478.
- [18] M. Noh, C. D. Johnson, M. D. Hornbostel, J. Thiel, D. C. Johnson, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1625–1635.
- [19] O. Oyelaran, T. Novet, C. D. Johnson, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2422–2426.
- [20] M. D. Hornbostel, M. Fukuto, D. C. Johnson, *J. Solid State Chem.*, **1995**, *117*, 290–293.
- [21] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science*, **1995**, *270*, 1181–1184.
- [22] M. Overbay, T. Novet, D. C. Johnson, *J. Solid State Chem.*, **1996**, *123*, 337–343.
- [23] M. D. Hornbostel, E. J. Hyer, J. T. Thiel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2665–2668.
- [24] M. D. Hornbostel, E. J. Hyer, J. H. Edvalson, D. C. Johnson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4270–4274.
- [25] R. Schneidmiller, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5894–5899.
- [26] C. D. Johnson, K. Anderson, A. D. Gromko, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5226–5232.
- [27] R. Schneidmiller, A. Bentley, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3142–3149.
- [28] S. Kraschinski, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1998**.
- [29] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Teil 1, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1987**.
- [30] Oxford Instruments, *K-cell Manual*, **1997**.
- [31] Omicron Vakuumphysik / Focus GmbH, *Instruction Manual UHV Evaporator EFM3/4 Triple Evaporator EFM3T Version 2.2*, Taunusstein, **1999**.
- [32] Omicron Vakuumphysik / Focus GmbH, *Instruction Manual Evaporator power supply EVC300 Version 1.0*, Taunusstein, **1999**.
- [33] tectra GmbH Physikalische Instrumente, *Bedienungsanleitung MTM-10*.

- [34] Fa. Emis, *Technisches Handbuch Schrittmotorsteuerkarte SMC800/SMC1500*.
- [35] F. Prautzsch, *Schrittmotorantriebe*, 3. Aufl., Franzis-Verlag GmbH, Feldkirchen, **1996**.
- [36] Pfeiffer Vacuum, *Operation manual, BG 803 096 BE*, **1999**.
- [37] Pfeiffer Vacuum, *Communication protocol, BG 803 098 BE*, **1999**.
- [38] Edwards, *Instruction Manual, D386-52-880*.
- [39] E. Bontempi, L. E. Depero, *Philosophical Magazine B*, **2000**, 80, 623–633.
- [40] J. Stettner, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **1995**.
- [41] Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., *Diffrac^{plus} REFSIM VERSION 1.2 USER'S MANUAL*, Karlsruhe, **1998**.
- [42] Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., *D8 Advance Röntgendiffraktometer Handbuch*, Karlsruhe, **1998**.
- [43] Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., *Diffrac^{plus} BASIC Version 3.0 HANDBUCH*, Karlsruhe.
- [44] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, **1994**, 114, 4639–4644.
- [45] T. Wieder, *Habilitation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [46] R. Howland, L. Benatar, *A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale/CA, **1996**.
- [47] R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, W. M. Heckl, B. Parkinson, *Procedures in Scanning Probe Microscopies*, John Wiley & Sons Ltd, England, **1998**.
- [48] R. H. Lange, J. Blödorn, *Das Elektronenmikroskop TEM+REM*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1981**.
- [49] P. Hahn-Weinheim, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden*, Vieweg Braunschweig, Wiesbaden, **1995**.
- [50] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, **1989**.
- [51] S. A. Yoshikawa, J. Nogami, C. F. Quate, P. Pianetta, *Surf. Sci.*, **1994**, 321.

- [52] S. Higuchi, Y. Nakanishi, *Surf. Sci.*, **1991**, *254*, L456–L468.
- [53] K. Kimoto, I. Nishida, *J. Phys. Soc. Japan*, **1967**, *22*, 744.
- [54] *Gmelins Handbuch anorg. Chem.*, 8. Aufl. Chrom, Teil B, Verlag Chemie GmbH, **1962**.
- [55] S. Taudien, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2000**.
- [56] T. Will, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1999**.

Referent/in:

Koreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,