

Untersuchung von Oberflächeninhomogenitäten  
im System Ti/TiO<sub>2</sub> mittels  
in- und ex-situ SPM-Methoden

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Oliver Voigt**  
aus Bielefeld

Düsseldorf 2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. J. W. Schultze

Korreferent: PD Dr. G. Staikov

Tag der mündlichen Prüfung: 10.02.2003

## Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. J.W. Schultze angefertigt. Sie wurde finanziell unterstützt durch das Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung und die Anleitung zum selbstständigen Arbeiten. Darüber hinaus danke ich für die Möglichkeit, die Ergebnisse dieser Arbeit auf diversen nationalen und internationalen Tagungen darstellen zu können.

Herrn PD Dr. G. Staikov danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und viele hilfreiche Gespräche

Des weiteren möchte ich mich bedanken bei den Mitgliedern der „Nanogruppe“ Dr. R. Krumm, Dr. H. Bloëß und R. Tölle, sowie allen Institutsangehörigen für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin und meinen Eltern für ihre unbegrenzte Geduld und Ausdauer beim Anfertigen dieser Arbeit.

## Veröffentlichungen

### Eigene Vorträge:

O. Voigt, C. Kobusch, J. W. Schultze:

„SPM-Untersuchungen an  $TiO_2$ -Oberflächen“

Digital Instruments Workshop „Elektrochemie“, Karlsruhe 14.03.1996

O. Voigt, C. Kobusch, J.W. Schultze:

„Untersuchung der Texturabhängigkeit Mechanischer und Elektronischer Eigenschaften von Polykristallinem, Oxidbedecktem Titan“

SXM 2, Wien, Österreich 18.10.1996

C. Kobusch, E. Klusmann, O. Voigt, K. Buchholz, J.W. Schultze:

„Microanalysis of Corrosion Protection Layers with SXM and SEM/EDX“

Eurocorr'96, Nizza, Frankreich 24.10.1996

O. Voigt, C. Kobusch, E. Klusmann, K. Buchholz, U. König, J.W. Schultze:

„Mikroanalyse von Korrosionsschutzschichten mittels AFM“

InCom'97, Düsseldorf 17.03.1997

O. Voigt, R. Krumm, J.W. Schultze:

„Kraftmikroskopische Untersuchungen an technischen Titan- und Stahloberflächen“

InCom'98, Düsseldorf 25.03.1998

O. Voigt, J. W. Schultze:

„Microstructures and Microstructuring of Titanium Surfaces“

The 2<sup>nd</sup> International Symposium on EMT, Tokyo, Japan 10.09.1998

O. Voigt, J.W. Schultze:

„Topography and Elasticity of Oxide Films on Single Grains and Grain Boundaries of Titanium and Zirconium“

49<sup>th</sup> Annual Meeting of ISE, Kita-kyushu, Japan 15.09.1998

Koautor bei weiteren, nicht aufgeführten Vorträgen

### Paper:

O. Voigt, B. Davepon, G. Staikov, and J. W. Schultze:

„Localized Electrochemical Deposition and Dissolution of Cu on Microstructured Ti Surfaces“

Electrochimica Acta 44 (1999) 3731

### Poster:

O. Voigt, J. W. Schultze:

„Microstructures and Microstructuring of Titanium Surfaces“

The 2<sup>nd</sup> International Symposium on EMT, Tokyo, Japan 09.09-11.09.1998

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Rastersondenmethoden</b> .....	<b>3</b>
2.1.1	Rastertunnelmikroskopie (STM) und verwandte Methoden.....	3
2.1.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM) und verwandte Methoden.....	7
<b>2.2</b>	<b>Eigenschaften des Systems Ti/TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Bestimmung der kristallographischen Orientierung auf polykristallinem Titan</b> .....	<b>19</b>
2.3.1	Anisotropie Mikroellipsometrie (AME).....	19
2.3.2	Electron Backscattering Diffraction (EBSD).....	21
<b>2.4</b>	<b>Spitzeninduzierte Oxidation</b> .....	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Probenpräparation</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Bestimmung der kristallographischen Orientierung</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>STM/AFM</b> .....	<b>29</b>
3.3.1	Topometrix – Discoverer TMX2000 STM/AFM.....	29
3.3.2	Sonden.....	30
3.3.3	Schwingungsdämpfung.....	32
<b>3.4</b>	<b>Mikrostrukturierung durch lokalisierte N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Implantation</b> .....	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Sicherheit</b> .....	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>Oberflächenanalytik</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Einfluss der Probenpräparation</b> .....	<b>36</b>
4.1.1	Mechanische Politur.....	36
4.1.2	Elektropolitur.....	38
4.1.3	Texturspezifische Oberflächenstrukturen.....	43
4.1.4	Verteilung der Kornorientierung.....	45
4.1.5	Topographie der Korngrenzen.....	48
<b>4.2</b>	<b>Mechanische Eigenschaften der oxidbedeckten Oberfläche</b> .....	<b>52</b>
4.2.1	Kalibrierung dF/ds.....	53
4.2.2	Verlauf der mechanischen Eigenschaften entlang der Korngrenze.....	59
4.2.3	Härte-Unterschiede der Oxidschicht.....	61
4.2.4	Einfluß der Oxidschichtdicke.....	62
<b>5</b>	<b>Oberflächenmodifizierungen</b> .....	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Lokalisierte kathodische Modifizierung</b> .....	<b>67</b>
5.1.1	Lokalisierte Metallabscheidung auf TiN-Mikroelektroden.....	67
<b>5.2</b>	<b>Lokalisierte, spitzeninduzierte anodische Modifizierung</b> .....	<b>72</b>
5.2.1	Oxidbedecktes Titan.....	72
5.2.2	Titannitrid.....	74
5.2.3	Silizium.....	76
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>Liste verwendeter Symbole und Gleichungen</b> .....	<b>81</b>
<b>7.1</b>	<b>Verwendete Symbole</b> .....	<b>81</b>
<b>7.2</b>	<b>Verwendete Gleichungen</b> .....	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>85</b>
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>89</b>



## 1 Einleitung und Problemstellung

Als 1982 zwei Forscher aus den Forschungslaboratorien von IBM in Rüslikon, Schweiz, G. BINNIG und H. ROHRER, der Öffentlichkeit ein neuartiges Mikroskop, das *Rastertunnelmikroskop* (Scanning Tunneling Microscope, STM) präsentierten /Binnig 82/, war der Erfolg dieser neuen Messmethode leicht vorhersehbar: zum ersten mal konnten metallische oder halbleitende Oberflächen mit höchster Auflösung auf atomarer Ebene bei geringem apparativem Aufwand im realen Raum abgebildet werden. Bis dahin war die Auflösung von optischen Untersuchungsmethoden durch die Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung begrenzt (z.B. Lichtmikroskop, SEM) oder die Methode verlangte ein auf atomarer Ebene, sorgfältigst präpariertes, hochsymmetrisches Substrat (z.B. LEED). Andere Verfahren erlaubten lediglich das Vermessen einer wenige Atome großen Fläche (z.B. FIM).

In den ersten Jahren wurden mit dieser neuartigen Methode überwiegend Strukturuntersuchungen auf Modellsubstraten im Ultrahochvakuum durchgeführt /Binnig 84/. Kurze Zeit später wurden geeignete Oberflächen, vor allem Edelmetall-Einkristalloberflächen, auch an atmosphärischer Luft bzw, in den ersten elektrochemischen Rastertunnelmikroskopen untersucht /Gomez 1986/, /Sonnenfeld 1986/. Damit bot sich ein einfacher Zugang zu einer Modifikation der Probenoberfläche bei gleichzeitiger Abbildung dieser Oberfläche auf atomarer Ebene, wie zum Beispiel der Ausbildung von Überstrukturen nach Unterpotentialabscheidungen von Kupfer auf Gold /Magnussen 1993/, deren Struktur zwar zuvor aufgrund von Zyklovoltammogrammen und den dazugehörigen Ladungskurven vermutet wurde, jedoch nicht direkt beobachtet werden konnte /Schultze 1976/.

Zeitgleich wurde beginnend mit dem Rasterkraftmikroskop eine ganze Reihe von verwandten Methoden entwickelt, sodass man nun allgemeiner von *Rastersondenmethoden* (Scanning Probe Microscopy, SXM oder SPM) spricht. Insbesondere das Rasterkraftmikroskop (AFM) erweiterte das Spektrum an geeigneten Oberflächen, da die Limitierung des STMs auf leitende oder halbleitende Substrate hinfällig wurde. Technische Oberflächen und deren Modifizierung wurden nun hinsichtlich ihrer natürlichen Mikro- und Nanostrukturierung untersucht, wie es in dieser Arbeit am Beispiel oxidbedeckter, polykristalliner Titanoberflächen demonstriert werden soll.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Rastersondenmethoden

Alle der inzwischen zahlreichen Rastersondenmethoden beruhen auf der Detektion der Wechselwirkung einer zu untersuchenden Oberfläche mit einer geeigneten Sonde im Nahfeld (0,1 – 10 nm) mit höchster Ortsauflösung im realen Raum. Die Wechselwirkungen können unterschiedlichster Natur sein, wie z.B. der Tunneleffekt in der *Rastertunnelmikroskopie (STM)*, der intramolekularen Kräfte in der *Rasterkraftmikroskopie (AFM)* oder der Magnetismus in der *Magnetischen Rasterkraftmikroskopie*. Dementsprechend sind je nach Art der Wechselwirkung die Anforderungen an das Substrat, die Sonde und die Art der Detektion zu stellen. So erfordert das STM metallisch- oder halbleitende Substrate im Gegensatz zum AFM, während für die *Chemische Kraftmikroskopie* eine chemisch modifizierte Sonde verwendet wird. Diese Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten verbunden mit höchster Ortsauflösung macht die Rastersondenmethoden innerhalb weniger Jahre zu einem wertvollen Instrument in der Oberflächenanalytik.

#### 2.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM) und verwandte Methoden

Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem Tunneleffekt, wie ihn die Quantenmechanik aufgrund der Stetigkeitsbedingung für die Wellenfunktion  $\Psi$  und deren Ableitung  $d\Psi/dx$  fordert. Werden zwei potentialfreie Räume durch eine Potentialbarriere getrennt, so darf nach der klassischen Mechanik ein Teilchen (z.B. Elektron) mit geringerer potentieller Energie als die der Barrierenhöhe sich zwar beiderseits der Barriere aufhalten, kann die Barriere selbst jedoch nicht überqueren. In der Quantenmechanik dagegen muss der Wert und die Steigung der Wellenfunktion, die dieses Teilchen beschreibt, immer, also auch an der Grenze dieses Potentialwalls, stetig verlaufen. Außerhalb der Barriere besitzt  $\psi$  reelle Werte, innerhalb der Barriere einen komplexen Wert.  $|\psi|^2$ , die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, besitzt daher einen endlichen, von Null verschiedenen Wert auch innerhalb dieser Barriere. Somit kann das Teilchen diese Barriere mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit durchdringen, diese hängt sowohl von der potentiellen Energie des Teilchens, als auch von der Höhe und Breite der Barriere ab.

Der Tunneleffekt steht daher im krassen Gegensatz zur klassischen Mechanik, denn es besteht immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit für Teilchen, den Potentialwall zu durchdringen, auch wenn sie ihn klassisch nicht überwinden können. Eine detailliertere Darstellung findet sich in der Literatur /Wiesendanger 96/, /Bonnell 93/, /Barrow 84/.

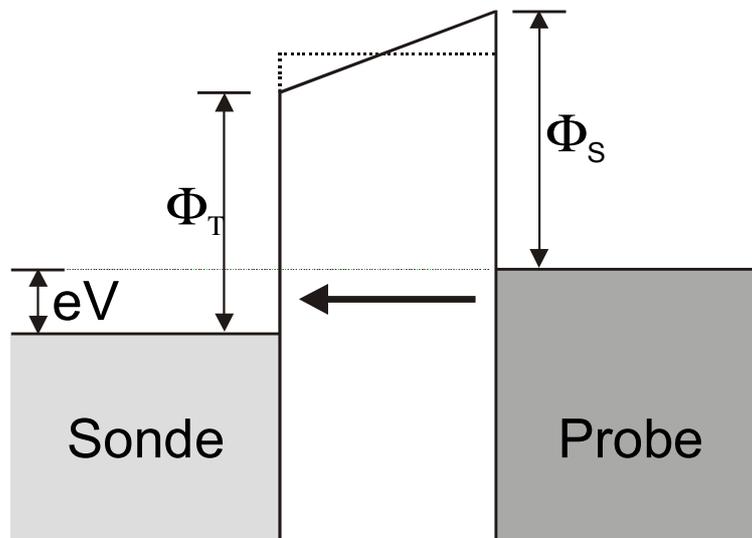


Abbildung 2-1: schematische Darstellung des Tunnelkontaktes bei negativ polarisierter Probe mit der Tunnelspannung  $eV$  und den Austrittsarbeiten für Sonde  $\Phi_T$  und Probe  $\Phi_S$ . Die gemittelte Barrierenhöhe ist gestrichelt eingezeichnet.

Abbildung 2-1 zeigt eine schematische Abbildung eines solchen Tunnelkontaktes bestehend aus Sonde und Probe. Ohne das Anlegen einer äußeren Spannung wird sich beim Annähern der Metalle zunächst ein elektronisches Gleichgewicht einstellen, d.h. bei Metallen mit unterschiedlichen Fermienergien wird solange ein Nettotunnelstrom von dem Metall mit der höheren Fermienergie zum anderen auftreten, bis die Fermienergien angeglichen sind. Beim Anlegen einer äußeren Spannung, der Tunnelspannung, kommt es, wie in Abbildung 2-1 durch den Pfeil zwischen Sonde und Probe dargestellt, zu einem Stromfluss, dem Tunnelstrom.

#### Theorie von Gamov:

Eine vereinfachte Darstellung des Tunnelstroms bietet die von der GAMOV-Formel /Schultze 87/ abgeleitete Gleichung 1:

$$I_T \propto eV \exp\left(-\frac{\sqrt{4m(\Phi_s + \Phi_t)}}{\hbar} Z\right) \quad \text{Gleichung 1}$$

mit:

- eV : Tunnelspannung  
 m : effektive Ruhemasse der Elektronen an der Bandkante  
 $\Phi_i$  : Austrittsarbeit der Sonde ( $\zeta_t$ ), bzw der Probe ( $\zeta_s$ )  
 $\hbar$  : Planck'sches Wirkungsquantum  
 Z : Abstand Sonde-Probe

Hier wird zur Vereinfachung die Barriere als rechteckig angenommen, d.h. eine nicht konstant verlaufende Barriere wird, wie in Abbildung 2-1 gestrichelt dargestellt, geometrisch gemittelt. Zudem werden Spiegelladungen und die daraus resultierenden Bildkräfte vernachlässigt, ebenso wie die lokale Zustandsdichte (LDOS, local density of states).

#### Theorie von Tersoff-Hamann:

Eine detailliertere Betrachtung erlaubt die Theorie von TERSOFF und HAMANN /Tersoff 83/, /Tersoff 85/. Sie berechnen den Tunnelstrom mit Hilfe der Störungsrechnung, angewandt auf die entsprechenden Wellenfunktionen von Probe und Spitze. Eine Vereinfachung bietet hierbei die Beschränkung auf kleine Tunnelspannungen ( $\sim 10$  meV) bei Metall-Metall-Tunnelkontakten, da hier als Näherung von einem identischen Ferminiveau für beide Metalle ausgegangen werden kann, auf die Verwendung der Fermifunktion, und damit der Zustandsdichte, wird verzichtet. Lediglich die Bestimmung des Tunnelmatrixelementes ist bei dieser Theorie von entscheidender Bedeutung. Ausgehend von einer in der Tunnelbarriere exponentiell stark abfallenden Wellenfunktion  $\psi$  kommt der Oberflächenstruktur eine besondere Bedeutung zu. Diese ist für die Tunnelspitze im Allgemeinen unbekannt und wird durch eine Kugel mit bekannten Radius R angenähert. Für die Probenoberfläche muss dagegen die, durch das Kristallgitter hervorgerufene, Oberflächenrauigkeit berücksichtigt werden. Diese Theorie liefert für Untersuchungen an metallischen Einkristallproben ausreichende Übereinstimmung von Simulation und Experiment, kann jedoch aufgrund der gewählten Einschränkung auf sehr kleine Tunnelspannungen nicht für Halbleiteroberflächen angewendet werden.

WKB-Näherung:

Noch einmal wesentlich detaillierter ist die Betrachtung nach der WKB-Näherung. Sie berücksichtigt die Lokale Zustandsdichte (LDOS) in Abhängigkeit des Ortes auf der Probe und der Energie. Sie ergibt daher für Tunnelprozesse auf Halbleiter-Materialien, bei denen in der Regel hohe Tunnelspannungen ( $> 500$  mV) benötigt werden, deutlich realistischere Ergebnisse verglichen mit der Theorie von TERSOFF und HAMANN, die auf kleine Tunnelspannungen von ca. 10 mV beschränkt ist /Güntherodt 94/.

$$I = \int_0^{eV} \zeta_s(r, E) \zeta_t(r, -eV + E) T(E, eV, r) dE \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\text{mit } T(E, eV) = \exp\left(-\frac{2Z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad \text{Gleichung 3}$$

mit:

- $\zeta_i$  : Zustandsdichte der Sonde ( $\zeta_t$ ), bzw der Probe ( $\zeta_s$ )
- $r$  : laterale Position der Sonde über der Probe
- $E$  : elektrisches Potential
- $eV$  : Tunnelspannung
- $T(E, eV)$  : Tunnelwahrscheinlichkeit
- $Z$  : Abstand Sonde-Probe
- $m$  : effektive Ruhemasse der Elektronen an der Bandkante
- $\Phi_i$  : Austrittsarbeit der Sonde ( $\zeta_t$ ), bzw der Probe ( $\zeta_s$ )

All diese bisher aufgeführten Betrachtungen gelten für Tunnelprozesse auf unbedeckten, sauberen Metall- oder Halbleiteroberflächen. Solche Bedingungen sind in der Regel jedoch nur für Untersuchungen im Ultrahochvakuum zutreffend. Bei Untersuchungen in anderen Medien (feuchte Laborluft, Elektrolyt, etc.) muss von einer adsorbatbedeckten Oberfläche ausgegangen werden. Deren elektronische Eigenschaften werden die Tunnelbarriere in unterschiedlichster Weise verändern, z.B. Veränderung der Tunnelbarrierenhöhe oder der Barrierenbreite. In diesem einfachen Fall würden die elektronischen Zustände des Adsorbats nicht am eigentlichen Tunnelprozess teilnehmen. Besitzt das Adsorbat jedoch geeignete elektronische Zustände, die von ihrer energetischen Lage her am Tunnelprozess teilnehmen

können, so kann es zu Resonanztunnelprozessen über diese Zustände kommen. Möglich ist auch ein schneller Ladungstransport zwischen Probe bzw. Sonde und dem Adsorbat, so dass der geschwindigkeitsbestimmende Tunnelprozess zwischen zwei Adsorbatschichten, bzw. einer Adsorbatschicht und Sonde oder Probe stattfindet. Für eine quantitative Behandlung der Tunnelwahrscheinlichkeit ist in diesem Fall die Kenntnis der lokalen Zustandsdichte der Adsorbatschicht unabdingbar. Abbildung 2-2 veranschaulicht einen Tunnelkontakt mit einseitiger Adsorbatbedeckung der Probe.

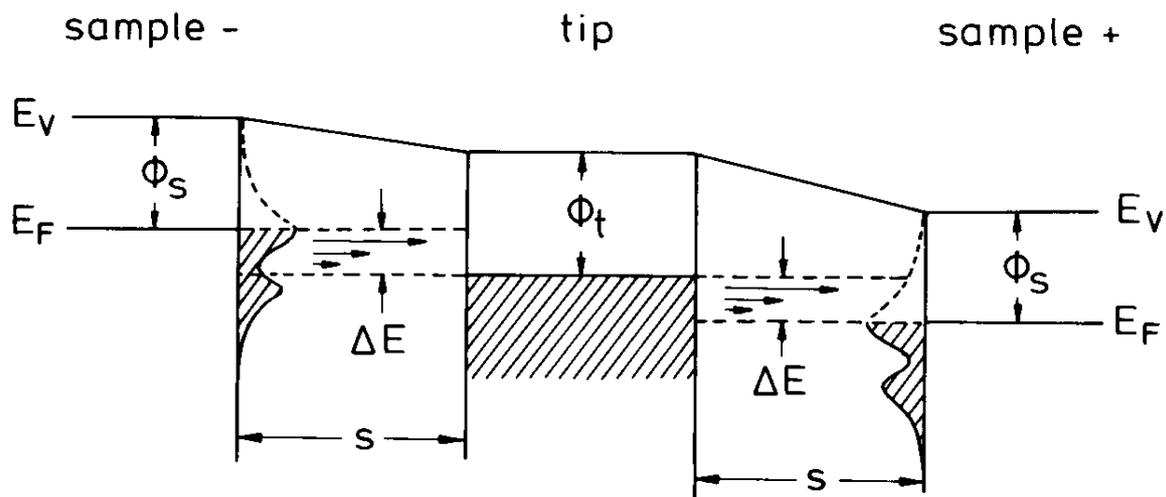


Abbildung 2-2: Bandschema für Tunnelkontakt zwischen metallischer Sonde und adsorbatbedeckter Metalloberfläche bei negativer (links), bzw. positiv (rechts) polarisierter Probe /Wintterlin 94/

### 2.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) und verwandte Methoden

Eine Weiterentwicklung des STMs stellt das Rasterkraftmikroskop (AFM) dar /Binnig 86/. Analog zum STM wird eine abstandsabhängige Wechselwirkung indirekt als Messgröße genutzt: die interatomaren, bzw. intermolekularen Kräfte. Die Limitierung des STMs auf leitende oder halbleitende Oberflächen wurde damit hinfällig und auch nichtleitende Oberflächen können mit höchster Auflösung im realen Raum abgebildet werden. In der Regel bestehen die Sonden aus einem Hartstoff, wie z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder B-dotiertem Diamant, aber auch Sonden aus Silizium finden Verwendung. Die Sonde hat einen Spitzendurchmesser von 2-50 nm und befindet sich unterhalb der Spitze eines schwingungsfähigen Federarms (Cantilever). Die Auslenkung dieses Cantilevers dient als Messgröße für die Wechselwirkung Sonde-Probe. BINNIG et. al. /Binnig 86/ maßen diese Auslenkung über den Tunnelstrom

zwischen einer Tunnelspitze und dem Cantilever, heute sind jedoch optische Systeme üblich (siehe Kapitel 3.3). Nähert man die Sonde der Oberfläche, so kommt es in Abhängigkeit vom Abstand zu unterschiedlichen Arten von Wechselwirkung, die eine theoretische Behandlung der Gesamtwechselwirkung erschweren.

Eine einfache Betrachtung der Wechselwirkung ist mit dem Modell von LENNARD-JONES möglich. Es beschreibt die potentielle Energie zwischen zwei polarisierbaren Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen /Barrow 84/:

$$V(r) = -D \left[ 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad \text{Gleichung 4}$$

mit:

$r_0$ : Gleichgewichtsabstand der Moleküle

$D$ : Bindungsenergie bei  $r_0$

Die Potential-Abstandskurve besitzt ein Minimum bei dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$  und damit einen anziehenden Bereich für  $r > r_0$ , einen abstoßenden für  $r < r_0$ .

Für den Fall des AFMs beschreibt dieses Modell die Wirklichkeit jedoch nur sehr unvollständig. Eine genauere Betrachtung der Wechselwirkung erfordert die Berücksichtigung aller zwischen Sonde und Oberfläche wirkenden Kräfte.

### Van der Waalskräfte

Die van-der-Waalskräfte entsprechen dem anziehenden  $r^6$ -Term des Lennard-Jones-Potentials und setzen sich aus drei unterschiedlichen Anteilen zusammen /Barrow 84/:

$$V_{vdW}(r) = V_{pol}(r) + V_{ind}(r) + V_{London}(r) \quad \text{Gleichung 5}$$

- der Dipol-Dipol-Wechselwirkung  $V_{pol}$  zwischen Molekülen mit permanentem Dipol

$$V_{pol}(r) = - \frac{2|\mu_i|^2 |\mu_j|^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 3kTr_{ij}^6} \quad \text{Gleichung 6}$$

- der Dipol-Dipol-Wechselwirkung  $V_{\text{ind}}$  zwischen permanenten und induzierten Dipolen

$$V_{\text{ind}}(r) = -\frac{2\alpha\mu_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^6} \quad \text{Gleichung 7}$$

- der Londonschen Dispersionenergie  $V_{\text{London}}$

$$V_{\text{London}} = -\frac{3I_i I_j \alpha_i \alpha_j}{2(I_i + I_j) r_{i,j}^6} \quad \text{Gleichung 8}$$

mit:

- $\mu_{i,j}$ : permanentes Dipolmoment
- $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante des Vakuums
- $k$ : Boltzmannkonstante
- $T$ : absolute Temperatur
- $r_{i,j}$ : Molekülabstand
- $\alpha_{i,j}$ : Polarisierbarkeit des Moleküls
- $I_{i,j}$ : Ionisierungsenergie des Moleküls

### Abstoßung

Bei weiterer Annäherung über den Gleichgewichtsabstand hinaus, überwiegen die abstoßenden Kräfte. Sie wirken lediglich über einen sehr kurzen Bereich ( $\approx 0,25$  nm) und können durch

$$F_{\text{repulsiv}} = \text{const}/r^n \quad \text{mit } n \geq 8 \quad \text{Gleichung 9}$$

beschrieben werden /Wiesendanger 95/. Die Abstoßung besteht aus zwei Anteilen: der Coulombwechselwirkung und der Abstoßung aufgrund des Pauliverbotes. Die Coulombwechselwirkung rührt von dem teilweisen Durchdringen der Elektronenhüllen und der damit verbundenen unvollständigen Abschirmung der positiven Kernladung her. Nach dem Pauliverbot können Elektronen (oder andere Fermionen), die in ihren Quantenzahlen übereinstimmen, sich nicht am gleichen Ort befinden. Daher kommt es zu einer starken Abstoßung bei beginnender Überlappung der entsprechenden Wellenfunktionen.

Coulombwechselwirkung

Im AFM kann es zu einer statischen Aufladung von Sonde und Probe kommen, dementsprechend muss auch die Coulombwechselwirkung als weitreichende Wechselwirkung betrachtet werden:

$$F_{Coulomb} = q_1 q_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Gleichung 10}$$

mit:

$q_i$  : Ladungen auf Sonde bzw. Probe (als Punktladung)

$r$  : Abstand der Punktladungen

$\epsilon_0$  : Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $\epsilon_0 = 10^7 / 4\pi c^2 \text{ Fm}^{-1}$ )

Kapillarkräfte

AFM-Untersuchungen werden in der Regel ohne exakte Umgebungskontrolle, d.h. an feuchter Laborluft durchgeführt. Bei typischen Luftfeuchtigkeiten von 50-70% relativer Feuchte, muß man von der Existenz von Wasserfilmen auf allen Oberflächen ausgehen /Bonnell 93/. Bei der Annäherung einer AFM-Sonde an die Probenoberfläche wird die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsfilms zunächst ein Eintauchen der Sonde in den Film verhindern. Dabei kommt es zu einem Verbiegen des Cantilevers, bis die dadurch erzeugte Federkraft und die van-der-Waals-Kräfte die Sonde schlagartig in den Film hineinziehen („jump-to-contact“). Der Effekt des sich verbiegenden Cantilevers tritt zwar auch auf trockenen Oberflächen auf, jedoch in erheblich geringerem Umfang /Bonnell 93/. Nach dem jump-to-contact befindet sich die Sonde nahe dem Gleichgewichtsabstand, so dass es bei weiterer Annäherung zu abstoßenden Kräften kommt. Entfernt man nun die Sonde wieder von der Oberfläche, bildet sich ein Meniskus zwischen Wasserfilm und Sonde aus. Dadurch wird die Sonde über eine weitere Strecke stärker angezogen, als dies nach der theoretischen Betrachtung der van-der-Waals-Kräfte der Fall sein sollte. Entsprechende experimentelle Kraft-Abstandsspektren sind in Abbildung 2-3 dargestellt. Eine einfache Abschätzung der Kapillarkräfte erlaubt Gleichung 11 /Israelachvili 85/:

$$F = \frac{4\pi R \gamma \cos \Theta}{1 + Z/(R(1 - \cos \Phi))}$$

Gleichung 11

mit:

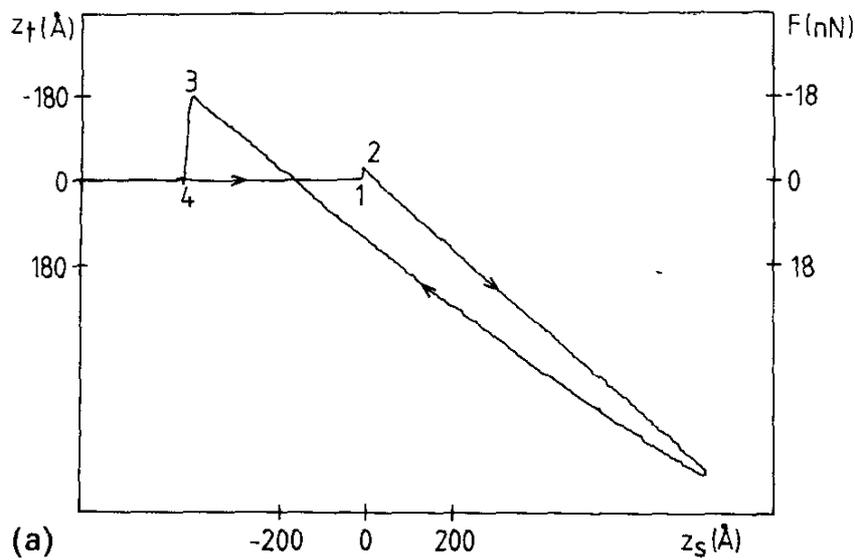
R : allgemeine Gaskonstante

$\gamma$  : Oberflächenspannung

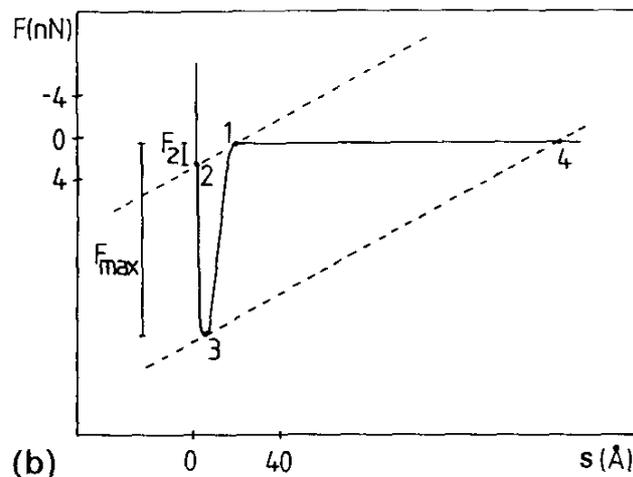
$\Theta$  : Kontaktwinkel

Z : Abstand Sonde - Probe

$\Phi$  : Winkel des Meniskus



(a)



(b)

Abbildung 2-3: experimentelle Kraft-Abstandskurven bei Annähern und Entfernen der AFM-Sonde auf H<sub>2</sub>O-bedeckter Probe. a) zeigt die Höhenveränderung des Cantilevers b) zeigt die wirkenden Kräfte zwischen Sonde und Probe /Meyer 95/

### Elastizität der Probenoberfläche

Bei Betrachtung der elastischen Deformation einer Oberfläche durch die AFM-Sonde müssen zusätzlich zu den oben aufgeführten Kräften die elastischen Eigenschaften, also die Kompressibilität (normal zur Oberfläche), sowie Biege- und Drucksteifigkeit sowohl der Probe, als auch der Sonde berücksichtigt werden /Overney 92/, /Overney 96/. Für einen quantitativen Ansatz benutzt OVERNEY eine ab-initio-Kalkulation, bei der er von einer unelastischen, zylindrischen Sonde ausgeht, die periodisch über der Probe mit Schichtstruktur (Graphit, Mica, MoS<sub>2</sub>, usw.) angeordnet ist und eine konstante Kraft auf diese ausübt. Die Kraft wird hierbei nur auf die oberste Ebene der Schicht ausgeübt, alle tieferliegenden Schichten werden ausschließlich durch die Wechselwirkung mit der unmittelbar darüber liegenden Schicht deformiert (Abbildung 2-4).

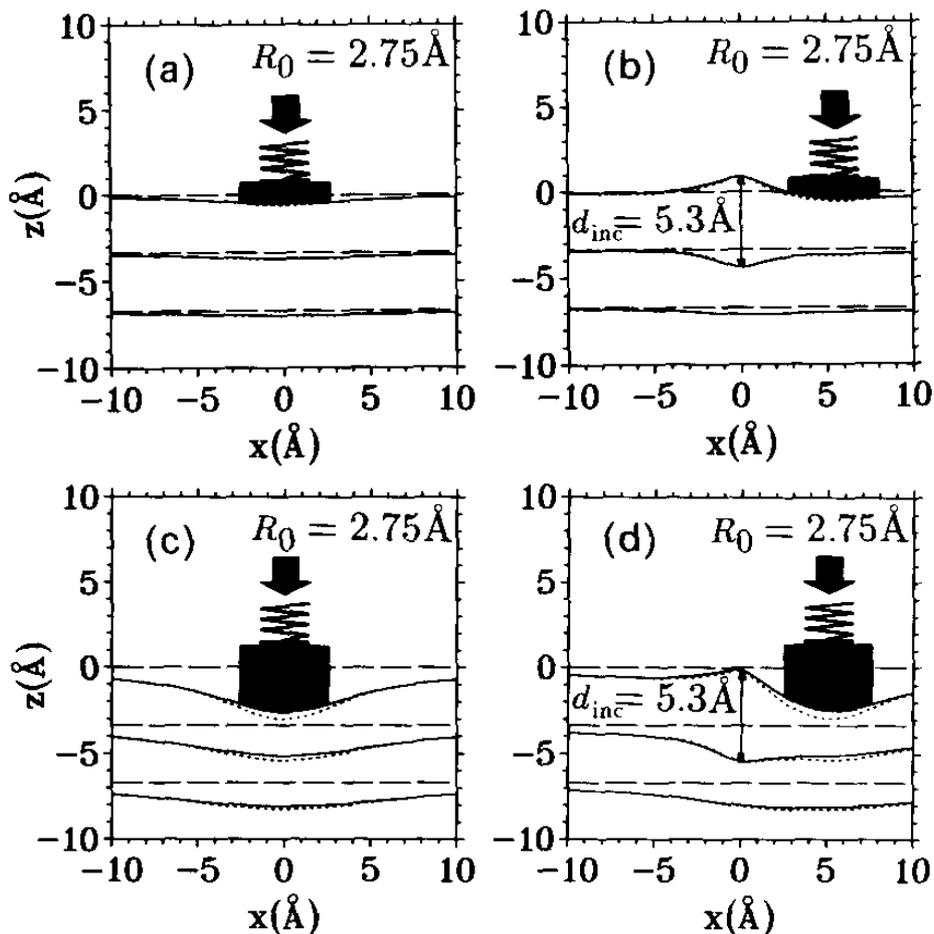


Abbildung 2-4: Simulation der elastischen Deformation von Graphit durch die Auflagekraft einer AFM-Sonde /Overney 96/

Aus den gewählten Randbedingungen werden die Einschränkungen dieses Modells leicht ersichtlich: die periodische Anordnung von Sonden über der Probe ist als mathematischer Kunstgriff zu verstehen, um durch diese periodische Randbedingung die aus dem Modell resultierenden Differentialgleichungen analytisch lösen zu können. Die Bedingung einer unelastischen, nicht deformierbaren Sonde ist nur für weiche Proben hinreichend erfüllt, da auch sie naturgemäß nur eine endliche Härte besitzt. Auf Materialien ähnlicher Härte (verglichen mit den Sondenmaterial), z.B. SiN-Sonde auf TiN-Substrat, versagt das Modell, ebenso wie auf anderen Kristallstrukturen als Schichtsystemen. Zudem ist eine ausschließliche Wechselwirkung der Sonde mit der obersten Kristallebene unrealistisch, da der Schichtabstand verglichen mit der Reichweite der anziehenden van-der-Waals-Kräfte sehr klein ist.

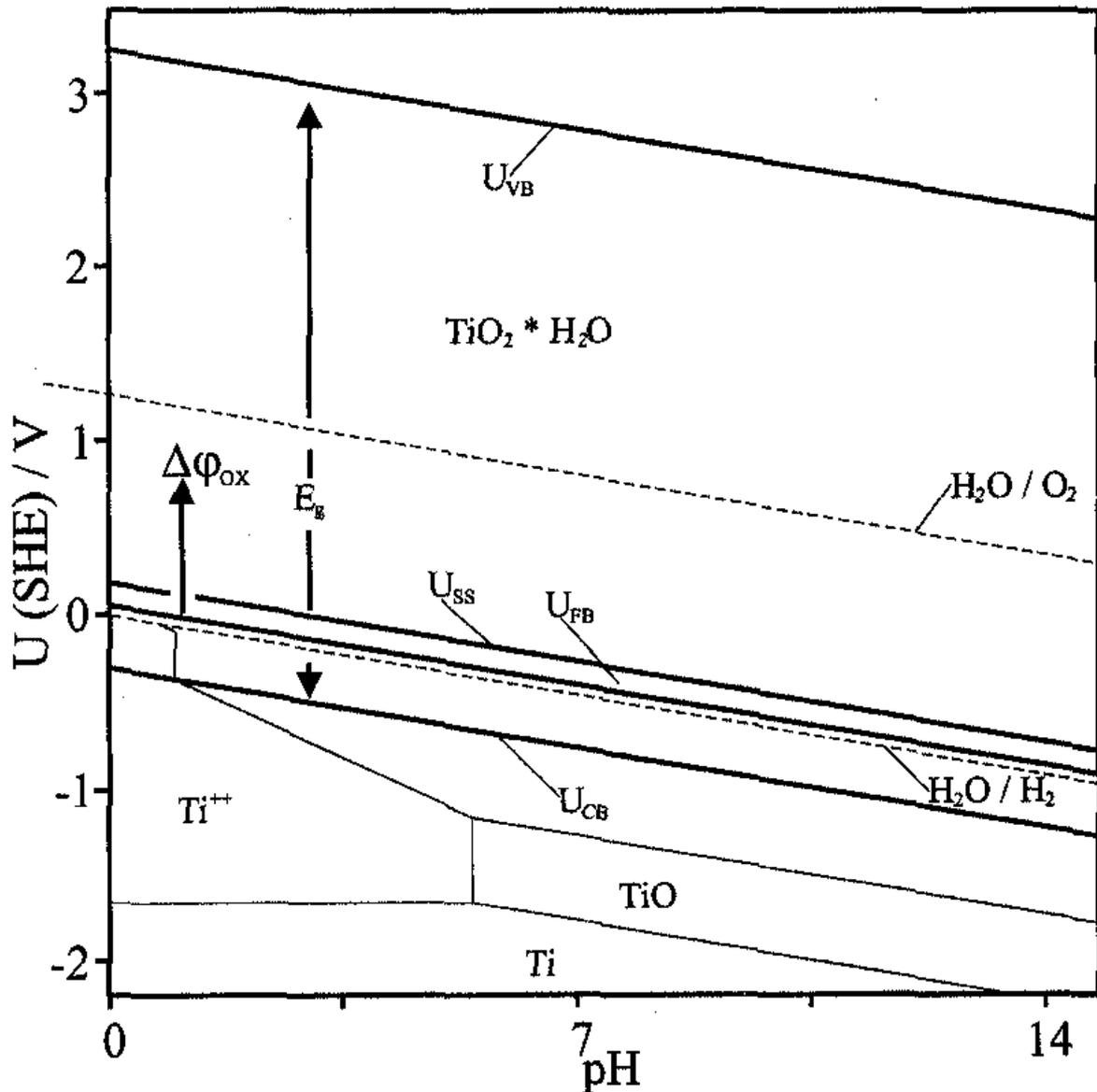
Von praktischer Bedeutung ist die Forderung nach einer konstanten Auflagekraft der Sonde. Diese ist bei realen AFM-Messungen auf technischen Proben nicht zu erfüllen, da zwar zu Beginn der Messung eine definierte Auflagekraft eingeregelt werden kann, jedoch im weiteren Verlauf der Messung (im contact-Modus) entlang eines konstanten *Kraftgradienten* gemessen wird. Auf einem technischen Substrat mit unterschiedlichen Kristallorientierungen oder Materialien werden Bereiche unterschiedlicher Wechselwirkungen und damit unterschiedlicher Potential-Abstands-Funktionen existieren. Im Lauf des Abrasterns der Probe wird sich zur Aufrechterhaltung eines konstanten Kraftgradienten die Auflagekraft und der Abstand der Sonde zur Oberfläche ändern. Zudem wird es an Unebenheiten auf der Probe zu anderen als normal zur Oberfläche gerichteten Kräften kommen. Daher ist bei realen AFM-Aufnahmen, insbesondere auf technischen Proben, eine absolute Angabe der Elastizität der Probe nicht möglich. Lediglich eine vergleichende Beschreibung der mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Bereiche auf einer solchen Oberfläche sind möglich.

## 2.2 Eigenschaften des Systems Ti/TiO<sub>2</sub>

Titan ist ein silbrig glänzendes Metall, das von W. GREGOR im Mineral *Ilmenit* entdeckt, von J.J. BERZELIUS 1825 zum ersten mal in verunreinigter Form, von M.A. HUNTER 1910 in hochreiner Form dargestellt wurde /Greenwood/. Es besitzt wegen seiner geringen Dichte ( $\rho_{25^\circ\text{C}} = 4,507 \text{ g/cm}^3$ ), der hohen Festigkeit und guter Korrosionsbeständigkeit eine weite Verbreitung in der Luft- und Raumfahrtindustrie, in der Schiffstechnik, im chemischen Apparatebau und in der Medizintechnik (Weltproduktion ca.  $10^5$  to/p.a. in 1990 /Greenwood/). Seine Legierungen mit Aluminium und Zinn besitzen das höchste Festigkeit/Gewicht-Verhältnis aller bekannten Baumaterialien.

Wie aus Abbildung 2-5 hervorgeht, ist Titan in Gegenwart von H<sub>2</sub>O im pH-Bereich von 0 bis 14 thermodynamisch instabil, das einzig stabile Oxid ist das vierwertige TiO<sub>2</sub>. Andere Oxidationszahlen des Titans sind nur bei pH-Werten < 0 in reduzierender Umgebung oder organischen Elektrolyten thermodynamisch stabil. Das mit einem Normalpotential von  $E_{00} = -1,37 \text{ V}$  für  $\text{Ti} + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ti} / \text{CRC 91}/$  sehr unedle Metall verdankt seine außerordentliche Korrosionsstabilität dem Vorhandensein einer dichten, porenfreien Passivschicht aus TiO<sub>2</sub>.

Anhand der thermodynamischen Stabilitäten der Oxide TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> in aufsteigender Reihenfolge könnte man eine schrittweise Oxidation des Titans, und damit das Vorhandensein von Suboxiden mit Oxidationszahlen des Titans < 4 vermuten, XPS-Untersuchungen von Passivschichten ergaben jedoch nur einen sehr geringen Anteil der Suboxide am Aufbau der gesamten Passivschicht /Wolff 92/. Titan kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung hcp (Niedertemperaturform) und wandelt sich bei 882,5°C in ein kubisch raumzentriertes Gitter (Hochtemperaturform) um. Kristallines TiO<sub>2</sub> liegt in den Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit vor /Gmelin/. Struktur und Stöchiometrie anodisch gebildeter Passivschichten auf Titan hängen sehr stark von den Bildungsbedingungen und Untersuchungsmethoden ab und werden in der Literatur mal als amorph, häufig aber auch als nanokristallin in Rutil- oder Anatas-Form /Delplancke 88/, /Delplancke 88a/, /Wiesler 92/, /Wiesler 94/, /Pankuch 93/, /Kozlowski 88/, /McCartney 91/.

Abbildung 2-5: Pourbaix-Diagramm für das System Ti/H<sub>2</sub>O /Schultze 00/

Das Phasendiagramm des Systems Ti/O<sub>2</sub> zeigt zahlreiche Sauerstoff-reiche Phasen (Magnelli-Phasen), die teilweise eine metallische Leitfähigkeit besitzen. Nichtstöchiometrische, anodisch gebildete Passivschichten zeigen ein ausgeprägtes n-halbleitendes Verhalten, wobei die Sauerstoffionen das Valenz- und Titanionen das Leitungsband mit einer Bandlücke von 3,2 eV bilden. Sauerstoff-Fehlstellen führen zum Vorhandensein von bis zu  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Ti}3d^1$ -Donatorentermen unterhalb des  $Ti3d^0$ -Leitungsbandes führt /Leitner 86/.

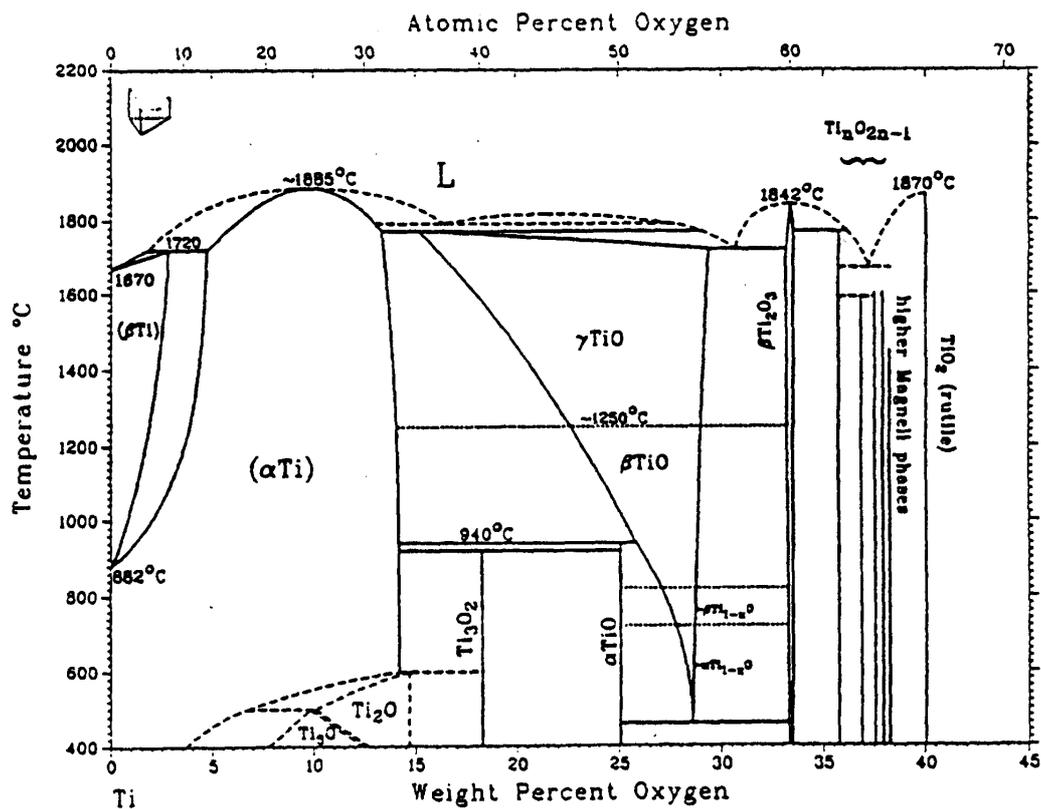


Abbildung 2-6: Phasendiagramm des Systems Titan/Sauerstoff/Wahlbeck 66/

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, auf polykristallinem Titan potentiodynamisch ( $dU/dt = 20 \text{ mV/min}$ ) gebildeten,  $\text{TiO}_2$ -Schichten sind röntgenamorph. Trotzdem zeigen ihre elektrochemischen Eigenschaften eine deutliche Abhängigkeit von der darunterliegenden Textur. Ebenso konnte KOBUSCH mittels Rastersondenmethoden die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Textur aufzeigen. Tabelle 1 listet einige der in der Literatur beschriebenen Abhängigkeiten auf, die in Abbildung 2-7 auch schematisch verdeutlicht sind.

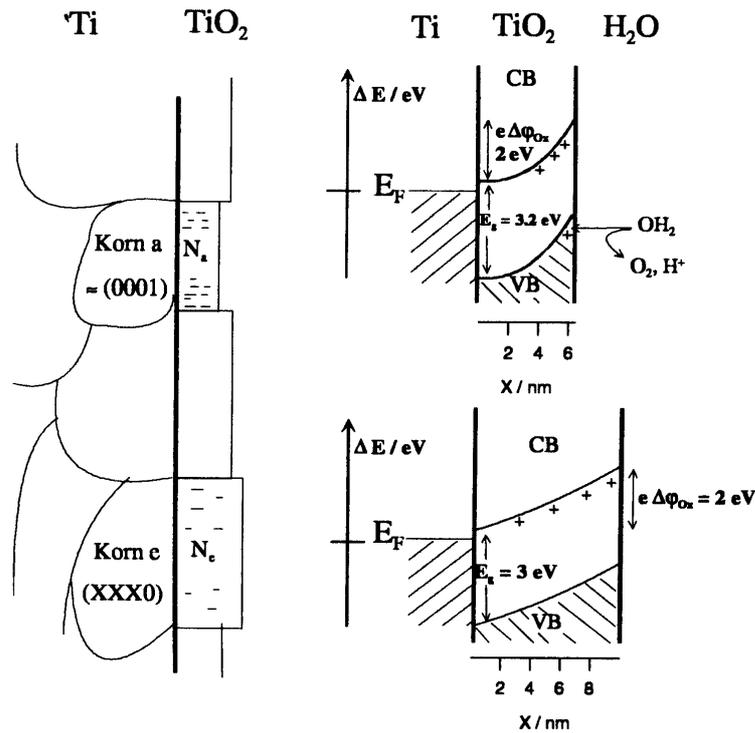


Abbildung 2-7: schematisches Modell der elektronischen Eigenschaften von Oxiden auf unterschiedlichen Kornorientierungen (aus /Kudelka 95/)

Tabelle 1: Texturabhängigkeit ausgewählter Eigenschaften von TiO<sub>2</sub>-Passivschichten /Kudelka 95/, /Kobusch 98/

	0001	xxx0
Eulerwinkel	0°	90°
Packungsdichte	1,154 a <sup>2</sup> dichte Packung	0,63-0,73 a <sup>2</sup> lose Packung
Donordichte (bei 5V)	1*10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	4*10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Bandverbiegung / Dicke der RRS	stark / dünn	schwach / dick
Ladung bei Bildung	8 mCcm <sup>-2</sup>	12 mCcm <sup>-2</sup>
Oxidschichtdicke (bei 5V)	6,5 nm	10 nm
ETR-Mechanismus	i <sub>+</sub> , i <sub>-</sub> , Resonanz, LB	direkt, nur kath., LB
Härte der Oxidschicht	hart	weich
Laterale Reibungskräfte	gering	hoch

Die angegebenen Werte gelten für Oxidschichten mit einem Schichtbildungspotential von  $U_{\text{SHE}} = 5 \text{ V}$ . Auf (0001)-orientierten Körnern beobachtete Kudelka jedoch eine Änderung des Schichtbildungsfaktors, der Donatorenkonzentration und der Dielektrizitätszahl ab einem Schichtbildungspotential von 4 V. (xxx0)-orientierte Körner dagegen wiesen konstante Werte auf /Kudelka 95/.

Oxidbedeckte Titanoberflächen wurden bisher nur wenig mit SXM-Methoden untersucht. Stabile STM-Aufnahmen konnten bisher nur auf (Wasserstoff-)reduzierten /Fan 90/, /Gilbert 90/, /Gilbert 91/, /Sakamaki 89/, /Sakamaki 90/ oder frisch präparierten, nahezu oxidfreien Proben /Gilbert 88/, /Jobin 91/ erhalten werden. Auf anodischen Deckschichten /Tilmanns 94/ oder thermischen Oxiden /Olin 92/ konnten bisher noch keine stabilen, reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Bei 500°C im UHV konnte von ROHRER et. al. atomare Auflösung auf  $\text{TiO}_2$ -Einkristallen nach aufwendiger Präparation incl. Ar-Sputtern und  $\text{O}_2$ -Tempern erreicht werden.

Bei den wenigen, in der Literatur beschriebenen AFM-Messungen an technischen Titanproben standen die Korngrenzen und das Oxidwachstum im Mittelpunkt der Untersuchungen /Brown 92/, /Kobusch 96/, dennoch konnten die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Korngrenzen nicht geklärt werden. Zwar konnten mittels Kraftmodulation ( $dF/ds$ ) härtere Bereiche in der Nähe der Korngrenze gefunden werden, jedoch ließen mit Höhenunterschieden an Korngrenzen verbundene Topographie-Artefakte keine definitive Aussage zu /Kobusch 96/, /Garfias-Mesias 99/.

## 2.3 Bestimmung der kristallographischen Orientierung auf polykristallinem Titan

### 2.3.1 Anisotropie Mikroellipsometrie (AME)

Die Ellipsometrie beruht auf der Änderung des Polarisierungszustandes zirkular polarisierten Laserlichtes nach Reflexion an der zu untersuchenden Probe. Das Polarisationsverhältnis wird dabei durch den Quotienten der orthogonalen Feldkomponenten  $E_p$  und  $E_s$  oder durch die beiden ellipsometrischen Messgrößen  $\Delta$  (Phasenverschiebung) und  $\Psi$  (Amplitudenänderung) beschrieben:

$$p = \frac{E_p}{E_s} = \frac{|E_p|}{|E_s|} \exp[i(\varepsilon_p - \varepsilon_s)] = \tan \Psi \exp[i\Delta] \quad \text{Gleichung 12}$$

Der allgemeine Aufbau eines Ellipsometers mit Polarisator, abbildender Optik, Probe und rotierendem Analysator ist in Abbildung 2-8 dargestellt. Die für die Probe eingezeichnete Rotation um den Winkel  $\alpha$  ist zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung nötig.

Die Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Oberfläche einzelner Körner der polykristallinen Titanproben wurde mittels *Anisotropie-Mikroellipsometrie* (AME) durchgeführt. Diese Methode, von A. MICHAELIS entwickelt [Michaelis 94], [Michaelis 96], beruht auf der Anisotropie des Brechungsindex hexagonaler Kristallsysteme. Sie wird nach dem Drude-Modell durch Proportionalität zwischen dem komplexen Brechungsindex und der Elektronendichte, die im Fall des hexagonalen, optisch anisotropen Titans orientierungsabhängig ist, hervorgerufen. Der Brechungsindex parallel zur kristallographischen Hauptachse (c-Achse in Abbildung 2-9) unterscheidet sich von den orthogonal dazu stehenden (in der durch  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  definierten Ebene in Abbildung 2-9),  $n_\alpha = n_\beta \neq n_\gamma$ .

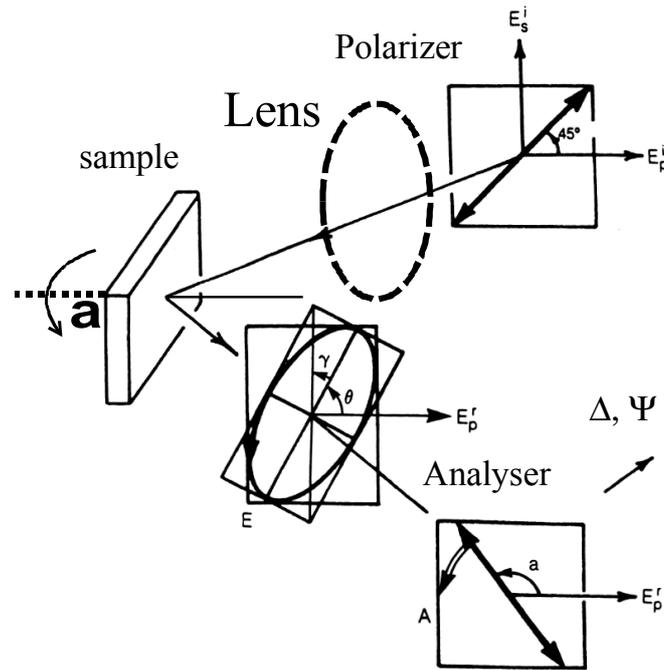


Abbildung 2-8: allgemeiner Aufbau eines Ellipsometers, entnommen aus /Kudelka 97/

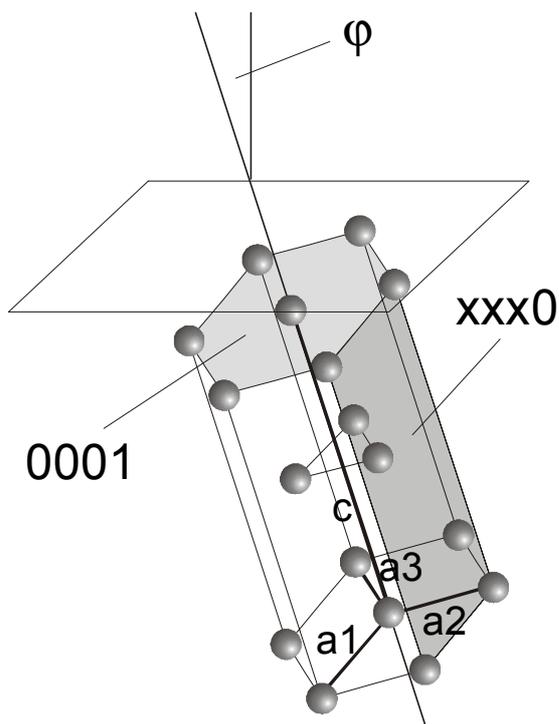


Abbildung 2-9: Elementarzelle Titan (hexagonaldichteste Kugelpackung, hcp) mit eingezeichneten Achsen nach BRAVAIS-MILLER und exemplarischer Fläche (0001) und der dazu orthogonalen, nicht exakt definierten Fläche (xxx0), sowie der Winkel  $\phi$  zwischen der Hauptachse c und der Oberflächennormalen

Bei der Bestimmung der ellipsometrischen Parametern  $\Delta$  und  $\Psi$  wird daher bei beliebigen einkristallinen Bereichen (Einkristall oder einzelnes Korn auf polykristalliner Probe) die Lage der optischen Achse relativ zur Polarisierung des eingestrahlten Lichtes einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Bei Rotation der Probe um die Oberflächennormalen werden sich beim Vorhandensein einer optischen Anisotropie für unterschiedliche Rotationswinkel auch unterschiedliche optische Eigenschaften, und damit Werte für  $\Delta$  und  $\Psi$  ergeben.  $\Delta$  und  $\Psi$  werden sich sinoidal mit dem Rotationswinkel ändern. Lediglich für den Fall einer (0001)-orientierten Oberfläche, wenn die optische Achse mit der Oberflächennormalen zusammenfällt, zeigt sich keine Abhängigkeit von der Rotation. Eine maximale Variation der Werte ergibt sich für (xxx0)-Orientierung mit einem Eulerwinkel von  $90^\circ$ . Anhand der Größe der Amplitudenvariation von  $\Delta$  und  $\Psi$  kann man auf diese Weise den Eulerwinkel und damit die kristallographische Orientierung der Oberfläche bestimmen. Eine detailliertere Beschreibung der Meßmethode kann in der Literatur entnommen werden /Michaelis 94/, /Michaelis 96/.

### 2.3.2 Electron Backscattering Diffraction (EBSD)

Eine exaktere Bestimmung der Oberflächenorientierung ist mit EBSD (electron backscattering diffraction) möglich. Hierbei wird der Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops an den unterschiedlichen Netzebenen der kristallinen Probe gestreut (Abbildung 2-10 a)), und das dabei material- sowie orientierungsspezifisch entstehende Beugungsmuster (Kikushi-Linien) ausgewertet (Abbildung 2-10 b)). Bei Kenntnis des zugrunde liegenden Kristallsystems und der zugehörigen Gitterkonstanten kann eine Zuordnung der kristallographischen Flächen unter Angabe aller drei Eulerwinkel erfolgen. Die Auflösung bei dieser Methode ist besser als  $1\ \mu\text{m}$ , durch Abrastern der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl lässt sich die kristallographische Verteilung der Flächen bestimmen und darstellen.

Diese Methode stand jedoch erst gegen Ende der experimentellen Arbeiten zur Verfügung und konnte daher nur in begrenztem Umfang genutzt werden. Eine ausführlichere Beschreibung der Methode und dessen Anwendung auf polykristallines Titan findet sich unter /König 01/.

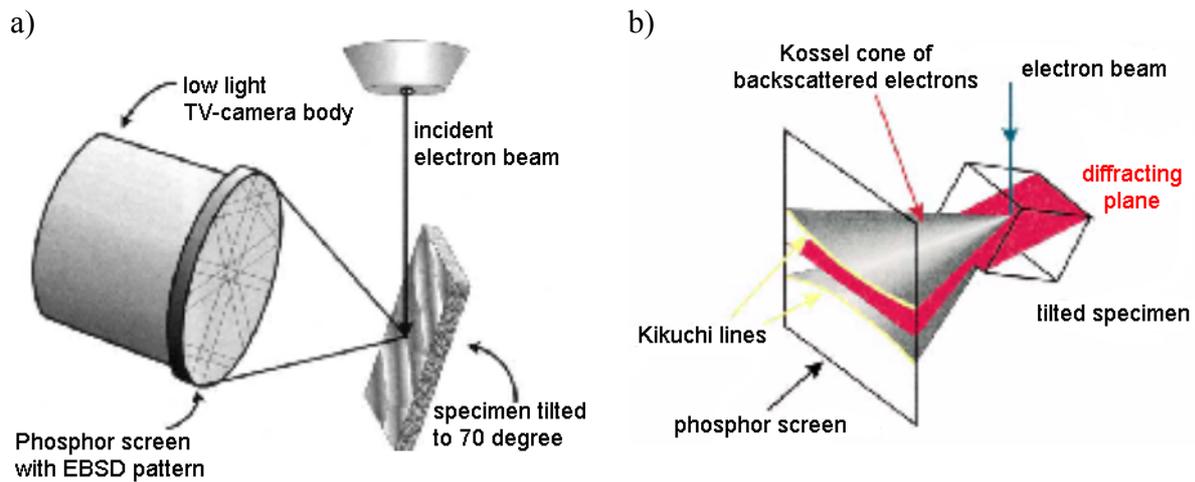


Abbildung 2-10: a) schematischer Aufbau einer EBSD-Messapparatur innerhalb eines Rasterelektronenmikroskops b) Skizze des entstehenden Beugungskegels und dessen Abbildung (entnommen aus /König 01/).

## 2.4 Spitzeninduzierte Oxidation

Aus der Sicht des Elektrochemikers bilden Sonde und Probe im STM ein Elektrodenpaar (Anode und Kathode), an dem in Anwesenheit eines geeigneten Elektrolyten durch die angelegte Tunnelspannung elektrochemische Reaktionen ablaufen können. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 (Kapillarkräfte) ausgeführt, muss bei SXM-Untersuchungen in Laboratmosphäre von einem Wasserfilm auf der Proben- und Sondenoberfläche ausgegangen werden, die eine elektrochemische Zwei-Elektroden-Nanozelle bilden. Während bei der reinen Abbildung der Probenoberfläche die Tunnelspannung in der Regel so gewählt wird, dass es zu keiner spannungsinduzierten Veränderung kommt, kann durch das Anlegen von Spannungspulsen die Probenoberfläche beispielsweise lokal oxidiert werden, wie DAGATA et. al. dies zuerst auf Silizium zeigten. /Dagata 90/. Detaillierter untersuchte BLOEB am System Si/SiO<sub>2</sub> das Oxidwachstum, den Einfluß der Luftfeuchtigkeit, sowie den Stofftransport unterhalb einer leitfähigen AFM-Sonde /Bloeb 01/.

SUGIMURA berichtete als erster über die spitzeninduzierte Oxidation dünner Titanfilme auf Mica und konnte eine Abhängigkeit der Strukturbreite von der herrschenden Luftfeuchtigkeit nachweisen /Sugimura 93/, /Sugimura 93a/, /Sugimura 94/. HOFMANN nutzte diese Technik zur Herstellung von Einzelelektronentransistoren (Single Electron Transistor, SET), bei denen durch lokalisierte, spitzeninduzierte Oxidation eine leitfähige Insel aus Titan umgeben von TiO<sub>2</sub> im Gate des Transistors erzeugt wurde /Hofmann 01/.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Probenpräparation

Alle Experimente wurden auf drei Arten von Titansubstraten durchgeführt: Feinkorn- und Grobkorn titan, sowie einem (0001) Ti-Einkristall mit einem fehlorientierten Bereich. Tabelle 3-1 gibt die Eigenschaften dieser Substrate und eines verwendeten Siliziumwafers wieder:

Tabelle 2: Verwendete Substrate

Substrat	Gefüge	Reinheit	Umformung	Hersteller
Ti-Feinkorn	polykristallin, 10-20 $\mu\text{m}$ Korngröße	Technisch: 99,6% ASTM Grade 2	gegossen, Stange $\varnothing$ 10mm	Goodfellow
Ti-Grobkorn	polykristallin, 100-300 $\mu\text{m}$ Korngröße	Technisch: 99,6% ASTM Grade 2	gegossen, Stange $\varnothing$ 40mm, getempert (140 h bei 880°C /Michaelis 94/)	Gießerei E&S Lohaus, Mayen
Ti-Einkristall	einkristallin (0001)	99.9%	$\varnothing$ 13mm, 1mm Höhe mit umlaufender Nut	Matek, Jülich
n-Si	einkristallin (100)	p-dotiert $5 \cdot 10^{-14} \text{cm}^{-3}$	einseitig poliert, Dicke 380 $\mu\text{m}$	WackerChemie

Auf Grund der hohen Ortsauflösung der verwendeten Methoden kommt der Probenpräparation eine entscheidende Bedeutung zu, da diese die Oberflächeneigenschaften maßgeblich bestimmt. Daher wurde in dieser Arbeit eine Präparationsprozedur entwickelt, die eine reproduzierbare Oberflächengüte mit minimaler Rauigkeit erlaubt.

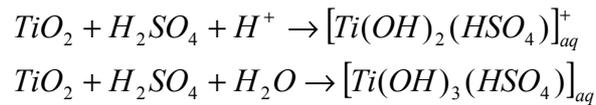
Hierzu wurden die Titanproben in Varidur20 (Methylmetacrylat) der Firma Wirtz Bühler eingeharzt. Zur mechanischen Politur wurden die Proben auf einer Schleifmaschine (Phoenix Beta mit Vector LC Power Head der Firma Wirtz Buehler) bei 300 U/min. und 20 N

Anpressdruck mit SiC-Naßschleifpapier unterschiedlicher Körnung poliert. Stetige Wasserzugabe verhinderte ein Überhitzen des Schleifpapiers und band zusätzlich den beim Polieren entstehenden Metall- und SiC-Staub. Polykristalline Proben wurden für jeweils 10 min. mit Papier der Körnung 600, 1200, 2400 und 4000 (ASTM-Nomenklatur) behandelt, der Ti-Einkristall lediglich mit 4000er Schleifpapier. Zum Abschluss der mechanischen Politur wurden die Proben für 10 min. auf Endpoliertüchern (Poliertuch F) der Firma Wirtz Bühler mit einer Korund-Suspension ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25nm Kristallgröße) bei 10 N Anpressdruck poliert. Das Methylmetacrylat wurde durch Einlegen der Probe in Methylendichlorid wieder aufgelöst. Anschließend wurde die Probe in 2-Propanol und Aceton gereinigt.

Da nach mechanischer Behandlung die Kristallstruktur der Oberfläche bis in einige  $\mu\text{m}$  Tiefe zerstört ist (Beilby-Schicht), wurden die Titanproben nach Arsov /Arsov 85/ anschließend elektropoliert. Zu diesem Zweck wurde die Probe in einem Elektrolyten bestehend aus 7%<sub>vol</sub> HClO<sub>4</sub>, 52%<sub>vol</sub> Methanol und 41%<sub>vol</sub> Ethylenglykolmonobutylether bei 0.3 A/cm<sup>2</sup> für 120 s bis 300 s anodisch polarisiert. Optimale Ergebnisse bezüglich der zu erzielenden Planarität ließen sich bei einer Temperatur von ca. -30°C erzielen. Nach 120 s Elektropolitur ist eine Verringerung der Rauigkeit nicht mehr zu beobachten, durch längere Polierzeiten lassen sich jedoch gezielt die topographischen Eigenschaften der einzelnen Körner einstellen. Wie bereits bei KOBUSCH /Kobusch 96/ erwähnt, lassen sich durch entsprechende Wahl der Elektropolierzeiten gezielte Topographien an den Korngrenzen einstellen: flache Topographien wurden nach 120 s Politur erhalten, größere Höhenunterschiede an den Korngrenzen (100-300nm) traten nach ca. 300 s auf.

Zu beachten sind weiterhin eine parallele Ausrichtung von Probe und Gegenelektrode mit wenigen Millimetern Abstand um eine möglichst homogene Stromdichte-Verteilung zu gewährleisten, sowie ein starkes Rühren des Elektrolyten. Durch das Rühren wird zum einen die durch den ohmschen Widerstand des organischen Elektrolyten entstehende Wärme abgeführt. Zum anderen müssen entstehende Gasblasen von der Oberfläche abgeführt werden, da es sonst durch Abschattungseffekte zu einem inhomogenen Materialabtrag kommt.

Die elektropolierten Proben sind von 2 – 3 nm dicken Oxidschicht bedeckt. Für STM Messungen muss diese Oxidschicht gedünnt werden, da sie den elektrischen Strom nur schlecht leitet. Dazu wurde die Titanprobe für 12 h in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelegt und anschließend mit H<sub>2</sub>O (millipore) gespült. Dabei wird das unlösliche TiO<sub>2</sub> in wasserlösliches Titanylsulfat überführt /Holleman 85/.



Gleichung 13

Anodische Oxidschichten wurden durch potentiodynamische Oxidation in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzeugt. Als Bezugs­elektrode wurde eine Mercur­o(I)-Sulfat-Elektrode in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (E<sub>00</sub>=0.682V /Ives 61/). Die Gegen­elektrode stellte ein Goldblech (99.999% Reinheit) dar. Die Vorschub­geschwindigkeit bei der Oxid­bildung betrug dU/dt = 40 mV/s. Die dabei verwendeten elektrochemischen Meß­apparaturen sind institut­eigene Entwicklungen von M. SCHRAMM. Bis zu einem Schicht­bildungspotential von U<sub>ox</sub> ≤ 8 V (SHE) wurde ein konventioneller Potentiostat (Modell AGEF II) verwendet, bei U<sub>ox</sub> ≥ 8 V (SHE) ein spezieller Hochspannungspotentiostat mit einer maximalen Ausgangsspannung von ± 200 V<sub>DC</sub>.

Die zur Bestimmung der Kristallorientierung (vgl. Kapitel 3.2) bei U<sub>ox</sub> = 18 V (SHE) auf­gebrachte Oxidschicht wurde in einer Lösung aus 5% HF und 10% HNO<sub>3</sub> in Glycerin bei -15° C chemisch entfernt. Die hohe Viskosität der Lösung erlaubt einen langsamen und gleichmäßigen Abtrag der Oxidschicht, sodass ein Angriff auf das drunter liegende Metall verhindert werden konnte. Eine Wasserstoffversprödung des Titans, hervorgerufen durch Wasserstoffentwicklung bei der Titanauflösung, kann daher ausgeschlossen werden.

## Ablaufdiagramm - Probenpräparation

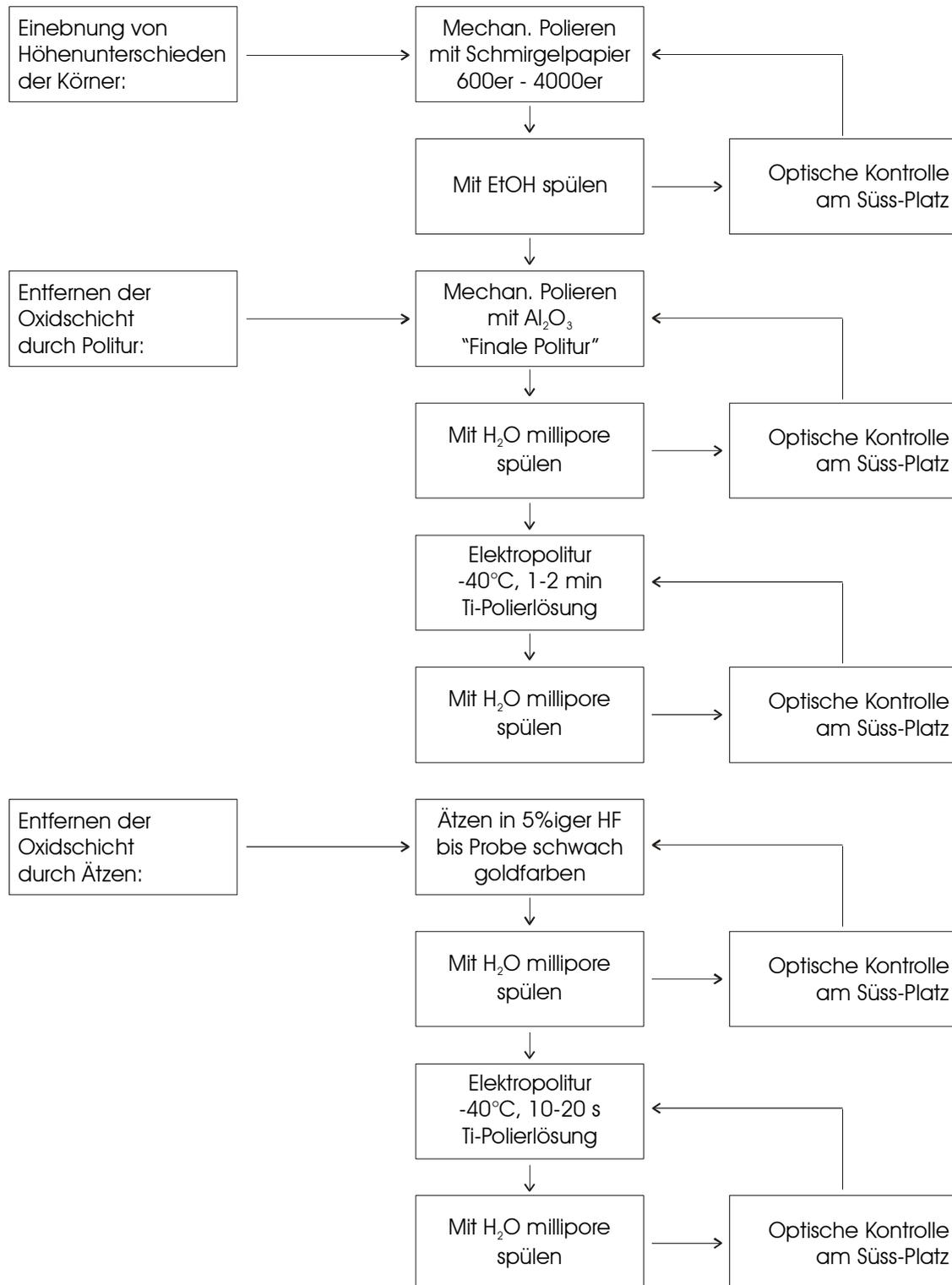


Abbildung 3-1: Ablaufdiagramm der Probenpräparation

### 3.2 Bestimmung der kristallographischen Orientierung

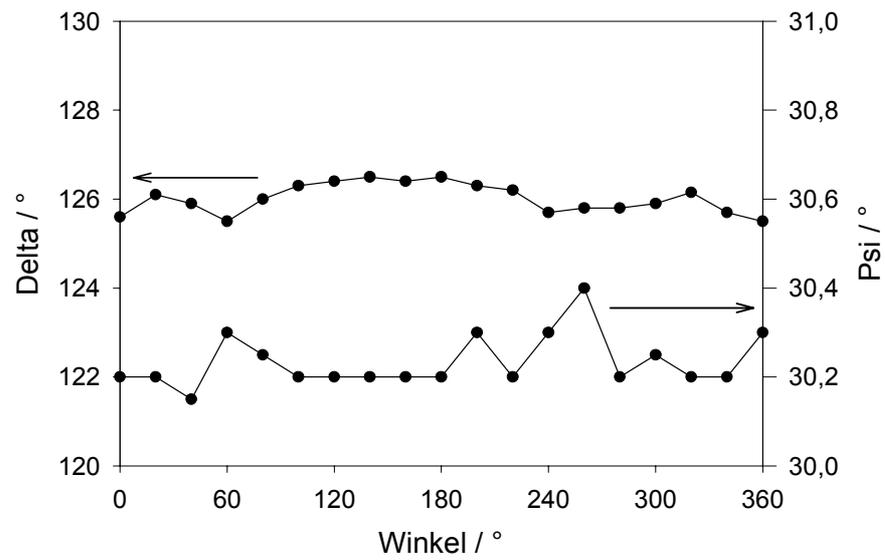
Bei orts aufgelösten Messungen spielen die lokalen Eigenschaften des Substrates eine entscheidende Rolle. Im Falle von polykristallinen Proben werden diese maßgeblich durch die kristallographische Orientierung der Oberfläche bestimmt. Die Bestimmung der Kristallflächen wurde durch die von MICHAELIS /Michaelis 93/ entwickelte Anisotropie Mikroellipsometrie (AME) realisiert. Allerdings ist diese Methode auf Korngrößen größer 50  $\mu\text{m}$  beschränkt. Daher ist die Anwendung der AME bei Feinkornproben mit einem mittleren Korndurchmesser von 10-20  $\mu\text{m}$  nicht ohne weiteres möglich. Um trotzdem eine kristallographische Zuordnung der Flächen treffen zu können, wurden die Interferenzfarben einer potentiodynamisch gebildeten Schicht bei 18V zwischen Grob- und Feinkornproben verglichen und die Orientierung von Körnern identischer Farbe der Grobkornprobe mit AME bestimmt. Unter diesen Präparationsbedingungen besitzen z.B. (0001) orientierte Flächen eine nahezu weiße Farbe, (xxx0)-Flächen sind dagegen tief violett.

Die Experimente wurden mit einem Sentech AFE 101 durchgeführt, dessen experimenteller Aufbau ausführlich in /Michaelis 96/ dargestellt ist. Die Meßunsicherheit betrug unter optimalen Verhältnissen  $\pm 3^\circ$ , in der Regel jedoch  $\pm 5^\circ$ . Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, treten jedoch nur wenige diskrete Winkel auf der Probenoberfläche auf, die trotz der Messunsicherheit entsprechenden Flächen sicher zugeordnet werden können.

Die Orientierung der von der Firma Matek hergestellten (0001) Titan-Einkristalls wurde durch AME- und Laue-Experimente überprüft. Wie in der AME-Messung in Abbildung 3-2 a) zu sehen ist, tritt ein nahezu konstanter Verlauf, keinesfalls eine sinus-förmige Varianz der  $\Delta$ - und  $\Psi$ -Werte auf, es handelt sich also um eine (0001) orientierte Oberfläche.

Abbildung 3-2 b) zeigt eine Laue-Aufnahme des Einkristalls. Hier ist die 6-zählige Drehachse des hexagonalen Kristallsystems deutlich zu erkennen.

a)



b)

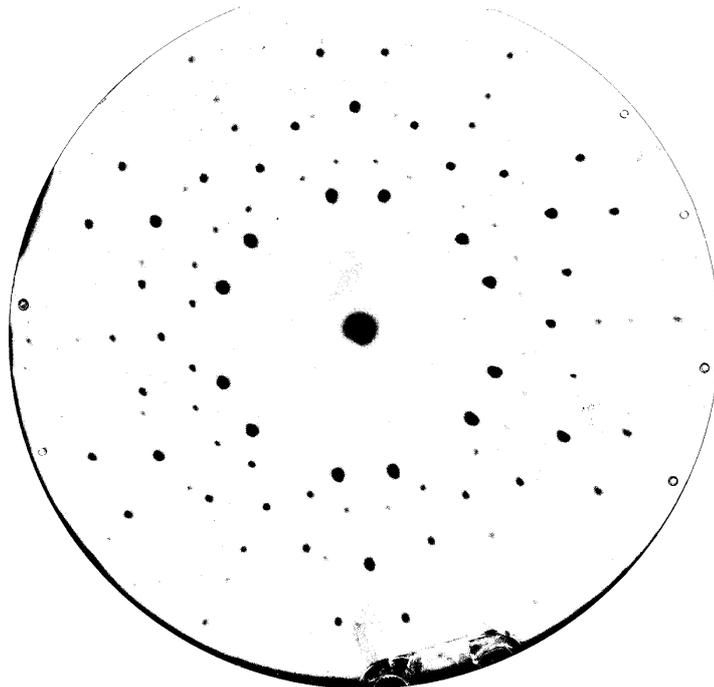


Abbildung 3-2: a) AME Messung von (0001) Ti-Einkristall, 70° Einfallswinkel b) Laue-Aufnahme von (0001) Ti-Einkristall

### 3.3 STM/AFM

#### 3.3.1 Topometrix – Discoverer TMX2000 STM/AFM

Die präsentierten SXM-Messungen wurden überwiegend auf einem Topometrix Discoverer TMX2000 STM/AFM durchgeführt. Die wesentlichen Komponenten bestehen aus dem eigentlichen Messgerät („Stage“) und der Steuereinheit, basierend auf einem Personal Computer 486 DX2/66

Das verwendete STM/AFM TMX2000 Discoverer der Fa. Topometrix besteht aus den folgenden wesentlichen Komponenten: dem eigentlichen Meßgerät (Topometrix), der Steuereinheit mit 486er PC und einer von C. KOBUSCH entwickelten und gebauten Schwingungsdämpfung.

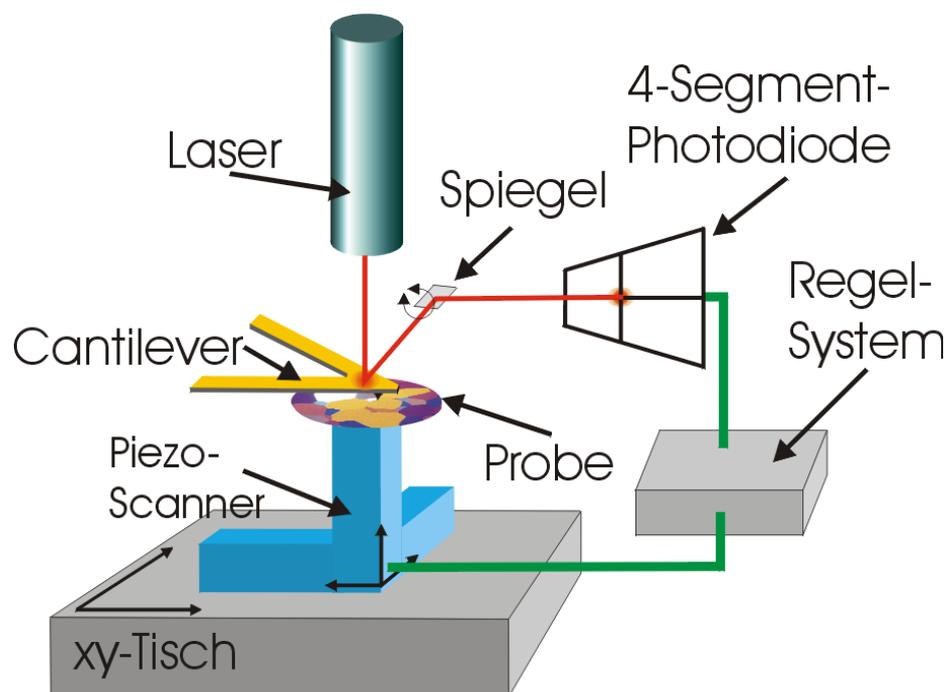


Abbildung 3-3: schematischer Aufbau des verwendeten Topometrix TMX2000 Discoverer

Abbildung 3-3 zeigt schematisch den Aufbau des Topometrix für AFM-Untersuchungen. Ein xy-Tisch bildet die Grundlage. Er erlaubt Bewegungen der Probe in einem Bereich von 7x7mm mit 100nm Schrittweite. Auf dem xy-Tisch befindet sich ein Piezoscanner an dessen oberem Ende ein Magnet befestigt ist. Mit Hilfe dieses Magneten wird die Probe oder die elektrochemische STM-Zelle, die die Probe enthält, gehalten. Darüber befindet sich in einem Abstand von 1-10nm die Sonde, gehalten von dem Meßkopf mit xyz-Piezo-Scanner

(1x1x1 $\mu\text{m}$  Scanbereich), der im Falle von AFM-Messungen lediglich als Befestigung für die Sonde dient und nicht mit dem Regelsystem verbunden ist. Um bestimmte Stellen auf der Probenoberfläche mittels des xy-Tisches ansteuern zu können und zur optischen Kontrolle des Scanvorganges ist eine Videokamera mit bis zu 300-facher Vergrößerung in das Gerät integriert. Anstelle dieses Aufbaus ist auch die Verwendung eines Tripod-Scanners mit 75x75 $\mu\text{m}$  Scanbereich möglich. Für STM-Untersuchungen wird der auf dem xy-Tisch montierte Scanner durch einen Standfuß ersetzt und der Piezoscanner im Messkopf mit dem Regelsystem verbunden.

Folgende Scanner stehen zur Verfügung:

- 1x1x1  $\mu\text{m}$  (Tube) im STM-Scan-Kopf eingebaut
- 75x75x10  $\mu\text{m}$  (Tripod) für STM/AFM,
- 1x1x1  $\mu\text{m}$  (Tube) für AFM.

Die Steuereinheit des TMX2000 besteht aus der ECU (Electronic Control Unit), dem Bipotentiostaten für elektrochemische Untersuchungen und dem Lock-In-Verstärker für non-contact AFM. Gesteuert wird das gesamte System über einen PC 486 DX2/66 VLB mit 8MB Systemspeicher.

### 3.3.2 Sonden

#### AFM-Sonden:

Es wurden ausschließlich kommerziell erhältliche AFM-Sonden der Firma *Topometrix* verwendet. Die verschiedenen Typen sind in Abbildung 3-4 dargestellt.

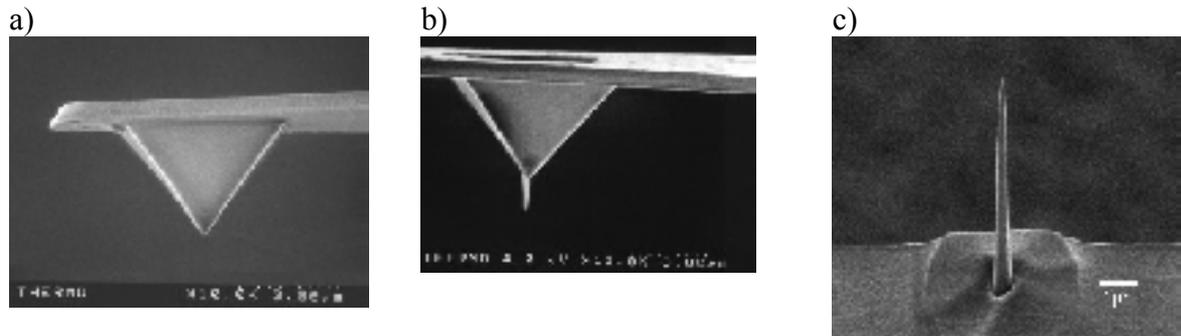


Abbildung 3-4: verwendete AFM-Sonden der Firma Topometrix a) Standard-Sonde, b) Supertip<sup>®</sup> c) Focussed-Ion-Beam-Milled Sonde (FIB milled)

Die Grundform der AFM-Sonden ist in Abbildung 3-4 a) dargestellt, sie besteht aus einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pyramide mit quadratischer Grundfläche bei einer Höhe von  $4\ \mu\text{m}$  und einem Öffnungswinkel von  $26,5^\circ$ . Die eigentliche Sonde ist unter einem vergoldeten Federarm mit Federkonstanten im Bereich von  $0,03\ \text{N/m}$  bis  $0,4\ \text{N/m}$  befestigt und wird vor allem auf technischen, nicht übermäßig rauen Substraten verwendet, wenn höchste Auflösung (im unteren nm-Bereich) nicht erforderlich ist.

Deutlich bessere Auflösung erzielt die SuperTip<sup>®</sup>, bei der auf das vorderste Ende der Standardsonde ein ca.  $2\ \mu\text{m}$  langer Dorn aus Kohlenstoff aufgewachsen wurde. Diese Sonde mit einem Spitzenradius von  $< 20\ \text{nm}$  eignet sich vor allem für Strukturen mit hohem Aspektverhältnis (1:10), bei denen auch steile Kanten und Stufen auf harten Materialien noch detailgetreu abgebildet werden sollen (Abbildung 3-4 b)).

Höchste Auflösung, auch auf rauen Oberflächen, erlaubt die FIB (focused ion beam) milled Sonde (Abbildung 3-4 c)). Dabei handelt es sich um eine Siliziumsonde, deren Kantensteilheit durch Ionensputtern des Kegels vergrößert wurde. Bei einem Spitzenradius von  $< 20\ \text{nm}$  und einem Öffnungswinkel von nur  $15^\circ$  ist diese Sonde optimal für Messungen an polierten, technischen Proben geeignet. Die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Messungen von Korngrenzen wurden ausschließlich mit FIB milled Tips durchgeführt.

Tabelle 3: Übersicht über Eigenschaften verwendeter AFM-Sonden der Firma Topometrix

	Standard-Sonde	Supertip <sup>®</sup>	FIB milled Sonde
Material	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C auf Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si
Öffnungswinkel	26,5°	unbekannt	15°
Spitzenradius	< 50 nm	≈ 20 nm	< 20 nm
Federkonstante	0,03 - 0,4 N/m	0,03 N/m	17 N/m
Einsatzbereich	Standardsonde für gute Auflösung bei ebenen Flächen	höchste Auflösung auf harten, unebenen Oberflächen mit hohem Aspektverhältnis	höchste Auflösung auf unebenen Materialien mit hohem Aspektverhältnis

STM-Sonden:

Die verwendeten STM-Sonden wurden durch Abschneiden eines ca. 7 mm langen Drahtes (Wolfram oder PtIr 80/20, Ø 250 µm) mit einem Seitenschneider hergestellt. Diese Art der Präparation ergibt für glatte Oberflächen, wie z.B. Si-Wafer oder polierte Ti-Einkristalle die besten Resultate /Melmed 91/, /Voigt 94/.

### 3.3.3 Schwingungsdämpfung

Die mit Abstand bedeutendste Störquelle in der Rastersondenmikroskopie sind Schwingungen. Hier kann man im Wesentlichen zwischen Gebäudeschwingungen (1-100Hz) und Schallwellen/Trittschall (16-20.000Hz) unterscheiden. Um diese Störungen zu eliminieren, wurde von C. Kobusch eine wirkungsvolle Schwingungsdämpfung angefertigt. Das Rastersondenmikroskop ruht auf einer 30kg schweren Aluminiumplatte, die mit 8 Expanderschnüren an 4 Vierkantrohren (ca. 2 m Höhe) aufgehängt ist (die Expander sind spätestens alle 6 Monate aufgrund von Materialermüdung auszutauschen). Die Vierkantrohren sind in quadratischer Anordnung am Boden in Zement eingegossen, am oberen Ende

untereinander mit Querstreben verbunden und mit Sand in unterschiedlichen Füllhöhen befüllt (Abbildung 3-5).



Abbildung 3-5: Eigenbau-Schwingungsdämpfung für das verwendete SPM

Neben dieser passiven Schwingungsdämpfung wurde auch ein aktives Schwingungsdämpfungssystem MOD-1 der Firma Halcyonics GmbH, Göttingen verwendet, das mittels Aktoren von außen einwirkende Schwingungen  $180^\circ$  phasenverschoben ausglich und somit eine schwingungsfreie Arbeitsfläche von ca.  $60 \times 40 \text{ cm}^2$  besaß, auf der das Rastersondenmikroskop positioniert war.

### 3.4 Mikrostrukturierung durch lokalisierte $N_2^+$ -Implantation

Zur mikrostrukturierten  $N_2^+$ -Implantation wurden Photolack-Mikroelektroden nach KUDELKA /Kudelka 95/ präpariert. Ein  $1,3\ \mu\text{m}$  dicker Positiv-Photoresist (Shipley S-1813 SP15) wurde durch Spincoating aufgebracht und durch Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  für 1 min. (Prebake) teilweise gehärtet. Die Belichtung erfolgte durch eine Gold-Blende mit 10, 50 und  $100\ \mu\text{m}$  Apertur. Anschließend wurden die belichteten Bereiche durch den Entwickler (Shipley MF-3113) herausgelöst und der verbleibende Photolack erneut bei  $100^\circ\text{C}$  für 1 min. endgültig ausgehärtet (Postbake).

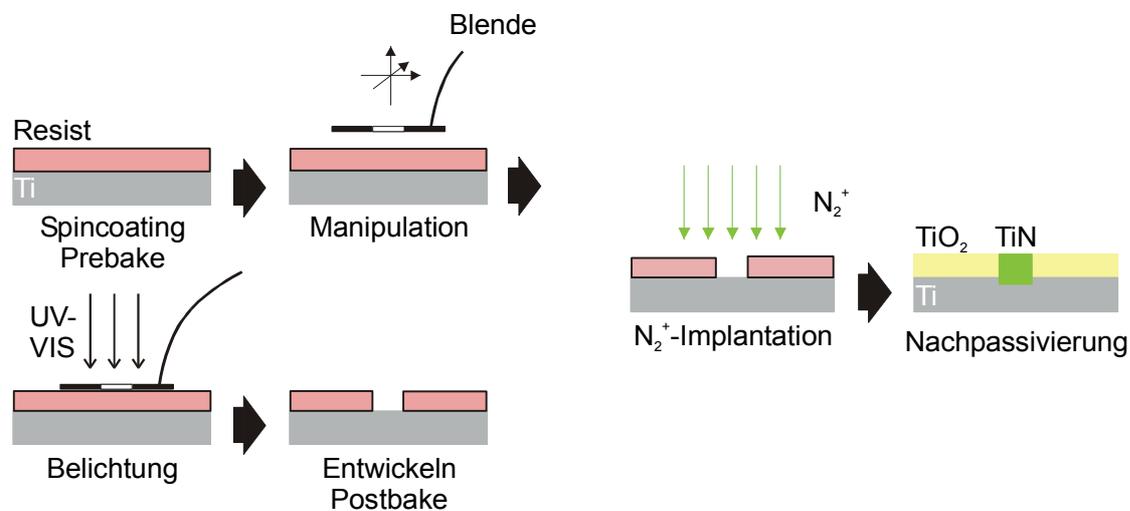


Abbildung 3-6: schematische Darstellung der Präparation von TiN-Mikroelektroden durch Photolithographie und Ionenimplantation (aus /Voigt 99/)

Der Übertrag der Struktur auf die Oberfläche erfolgte durch Implantation von  $3\text{keV } N_2^+$ -Ionen mit einer Dosis von  $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ . Nach SIEMENSMEYER /Siemensmeyer 91/ entsteht hierbei stöchiometrisches, metallisch leitfähiges TiN. Nach Entfernung des Photolacks (Remover Shipley 1112a) wurde die nicht modifizierte Fläche durch potentiodynamische Oxidation bis  $U(\text{SHE}) = 1,2\ \text{V}$  bei  $50\ \text{mV/s}$  in  $1\text{M } H_2SO_4$  nachpassiviert, ohne die erhaltene TiN-Schicht zu oxidieren.

### 3.5 Sicherheit

Tabelle 4: Sicherheitsaspekte der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Gefahrstoff-symbol	Gefahrenhinweise (R-Sätze)	Sicherheitsratschläge (S-Sätze)
Aceton	F	R11	S9-16-23.2-33
Ethanol	F	R11	S7-16
Ethylenglykolmono-butylether	Xn	R20/21/22-37	S24/25
Flusssäure	T+, C	R26/27/28-3	S7/9-26-28.1-36/37/39-45
Isopropanol	F	R11	S7-16
Kaliumzyanid	T+	R26/27/28-32	S1/2-7-28-29-45
Kupfersulfat	Xn	R22-36/38	S22
Methanol	T, F	R11-23/25	S2-7-16-24
Methylendichlorid	Xn	R40	S23.2-24/25-36/37
Perchlorsäure	C, O	R5-8-35	S23.2-26-36/37/39-45
Quecksilber	T	R23-33	S7-44
Quecksilber(I)sulfat	T+	R26/27/28-33	S2-26-30
Salpetersäure	C	R35	S32.2-26-36/37/38-45
Schwefelsäure	C	R35	S26-30-45
Toluol	F, Xn	R11-20	S16-25-29-33
Wasserstoffperoxyd	C, O	R8-34	S3-28-36/39-45

## 4 Oberflächenanalytik

### 4.1 Einfluss der Probenpräparation

Bei Topographie-abbildenden Methoden, wie der Rastersondenmikroskopie, kommt der Präparation der Oberflächen eine erhebliche Bedeutung zu, da diese die Topographie der Probe wesentlich prägen. Eine Bewertung erhaltener Messergebnisse ist somit nur bei Kenntnis, der durch die Präparation erzeugten Oberflächenstrukturen möglich. Um den Einfluss der Vorbehandlung auf die Topographie zu dokumentieren, wurden nach verschiedenen Schritten, wie sie in Kapitel 3.1 beschrieben sind, die Oberflächenrauigkeit mittels Laserprofilometrie und Rasterkraftmikroskopie bestimmt.

#### 4.1.1 Mechanische Politur

Die nachfolgende Charakterisierung der Probenpräparation wurde an einer Feinkorn-Titanprobe durchgeführt.

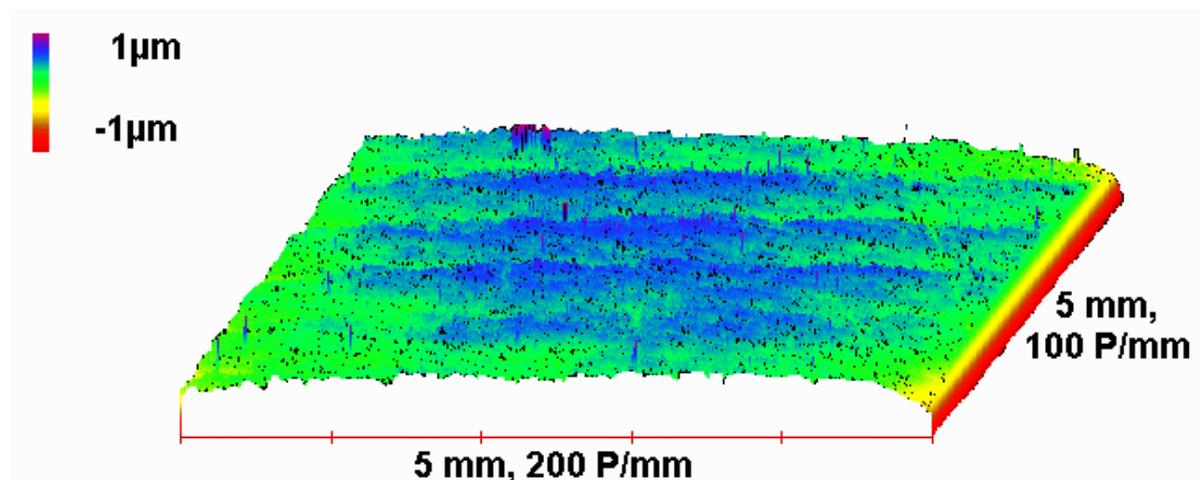


Abbildung 4-1: Laserprofilometrische Aufnahme einer mechanisch polierten polykristallinen Titanprobe. 5 x 5 mm<sup>2</sup>

Abbildung 4-1 zeigt, dass bereits nach der abschließenden mechanischen Politur mit 0,25 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Rauigkeit der Probe nur wenige nm beträgt. Das Laserprofilometer zeigt einen 5x5 mm<sup>2</sup> großen Bereich, weitestgehend frei von Polierriefen oder ähnlichen Defekten. Die Rauigkeit liegt unterhalb der Auflösungsgrenze des Laserprofilometers von wenigen 10 nm.

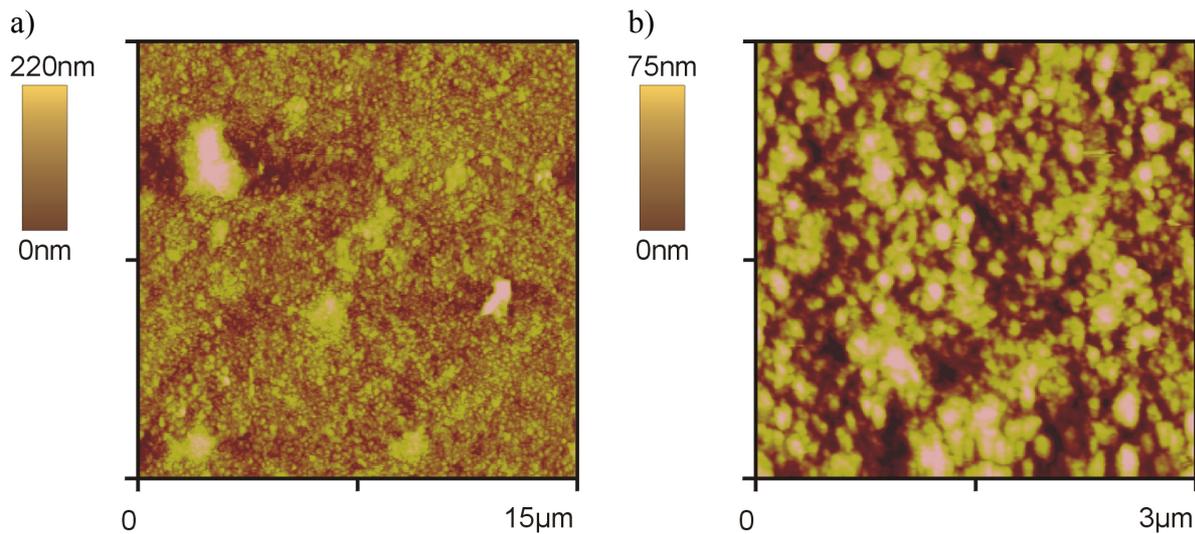


Abbildung 4-2: AFM-Aufnahme von mechanisch polierter Feinkorn-Titan-Probe, a) 15 X 15  $\mu\text{m}^2$ , Höhe 220 nm, b) 3 x 3  $\mu\text{m}^2$ , Höhe 75 nm

Eine erheblich bessere Auflösung bietet das AFM. In einem Bereich von 15x15  $\mu\text{m}^2$  beträgt die mittlere Rauigkeit  $R_a$  nur 10,9 nm, auf 3x3  $\mu\text{m}^2$  ergibt sich ein Wert von 8,3nm. Trotz großer Unterschiede in der untersuchten Fläche ergeben sich nahezu identische Werte für die Rauigkeit, was auf eine sehr gleichmäßige Verteilung der Rauigkeit über die gesamte Oberfläche hindeutet. Die lateralen Dimensionen der zu beobachtenden Cluster sind mit bis 300 nm mit der Partikelgröße der Polieremulsion (0,25  $\mu\text{m}$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) vergleichbar. Die Höhe dieser Cluster beträgt ca. 50 nm. Allerdings wird bei Strukturen in diesem Größenbereich bereits die Auflösung durch die endliche Ausdehnung der Messsonde beeinflusst. Selbst bei Verwendung der Sonde mit dem geringsten Spitzenradius und Öffnungswinkel, den FIB-milled Sonden der Fa. Topometrix, ist eine teilweise Abbildung der Sonde an den Kanten der Cluster nicht auszuschließen. Dies hat zur Folge, dass die Cluster breiter und niedriger erscheinen.

Eine weitere Strukturierung der Oberfläche ist nicht zu erkennen. Durch die mechanische Politur ist die Oberfläche in den obersten Mikrometern in ihrem Gefüge stark beschädigt. Sie ist weitgehend amorph mit geschlossenen Korngrenzen, eine Oberflächentextur ist nicht zu erkennen (Beilby-Schicht).

### 4.1.2 Elektropolitur

Der Abtrag der Beilby-Schicht erfolgte durch Elektropolitur nach ARSOV /Arsov 85/ und wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben. Dazu wurde die mechanisch polierte Feinkorn-Titanprobe auf der Rückseite mit einem Lack isoliert. Mit dem gleichen Lack wurde auf der Vorderseite ein Punkt von ca. 2 mm Durchmesser bedeckt. Ziel der Bedeckung war die Bestimmung des Materialabtrages durch einen Vergleich des Höhenunterschiedes zwischen bedeckten und unbedeckten Bereichen durch Laserprofilometrie. Abbildung 4-3 zeigt die mit Lack bedeckte Probe vor der Elektropolitur.

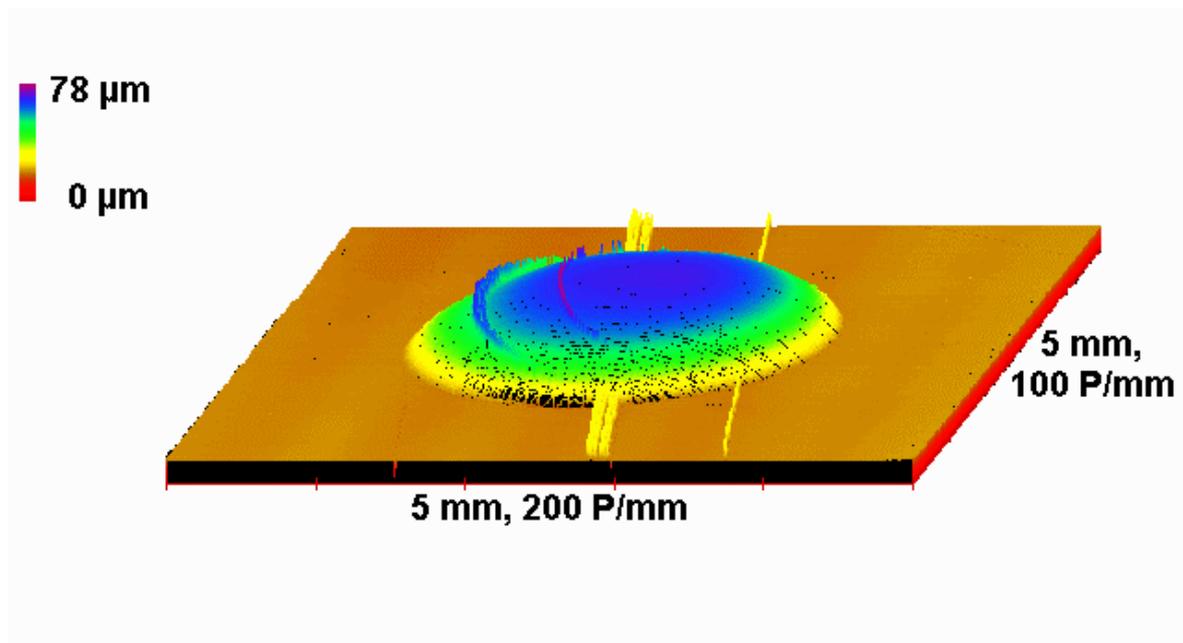


Abbildung 4-3: Laserprofilometrische Aufnahme einer belackten Probe vor Elektropolitur. 5 x 5 mm<sup>2</sup>

Die nun folgende Elektropolitur wurde entsprechend Kapitel 3.1 bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bei einer Stromdichte von  $i = 0,3 \text{ A/cm}^2$  für 120 s durchgeführt. Laserprofilometrische Messungen nach Entfernen des Lackes ergaben einen Höhenunterschied von  $15 \mu\text{m}$ . Wie Abbildung 4-4 zeigt, wurden durch den Lacktropfen jedoch die Strömungsverhältnisse derart geändert, dass es auf der, der Strömung abgewandten, Seite zu einer turbulenten Strömung mit einer verringerten Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht kommt. Dies hat zur Folge, dass dort ein erhöhter Materialabtrag stattfindet, zu dem es unter normalen Bedingungen, d.h. ohne Abdeckung durch Lack auf der Vorderseite der Probe, nicht kommt.

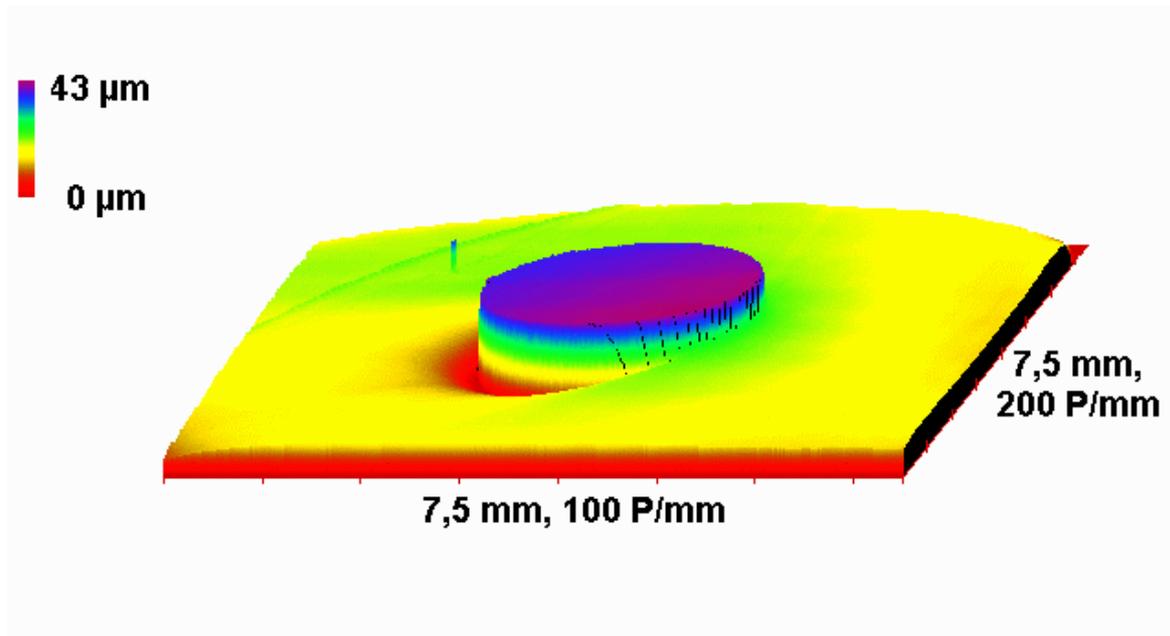


Abbildung 4-4: Laserprofilometrische Aufnahme nach Elektropolitur,  $i = 0,3 \text{ A/cm}^2$  für 120 s,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $5 \times 5 \text{ mm}^2$

Die zum Materialabtrag nötige Ladung lässt sich mit dem Faradayschen Gesetz berechnen:

$$Q_{\text{Abtrag}} = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F = \frac{A \cdot \Delta h \cdot \rho_{\text{Ti}}}{M_{\text{Ti}}} \cdot z \cdot F$$

Gleichung 14

mit

$A=0,73 \text{ cm}^2$  (Probenfläche)

$\Delta h=15 \text{ μm}$  (Abtrag)

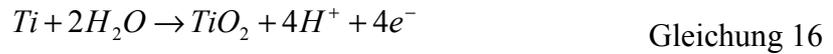
$\rho_{\text{Ti}}=4,5 \text{ g/cm}^3$  (Dichte)

$M_{\text{Ti}}=47,9 \text{ g/mol}$  (Molmasse)

$z=3$  (Ladungszahl)

$F=96494 \text{ As}$  (Faraday-Konstante)

Mit  $z=3$  /Arsov 85/ ergibt sich eine Ladungsausbeute von 96,7%. Die Elektropolitur wurde an feuchter Laboratmosphäre durchgeführt. Durch den Kontakt der  $-30^\circ\text{C}$  kalten Polierlösung mit der feuchten Umgebungsluft kommt es zu Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$  an der Phasengrenze Polierlösung/Luft und somit zu einem Eintrag von  $\text{H}_2\text{O}$  in die Lösung, welches die Ladungsausbeute der anodischen Reaktion verringert. Zum einen kann es zu einer Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von  $\text{O}_2$  als Anodenreaktion kommen, zum anderen besteht die Möglichkeit einer Oxidation des Ti zu  $\text{TiO}_2$  mit  $z=4$ .



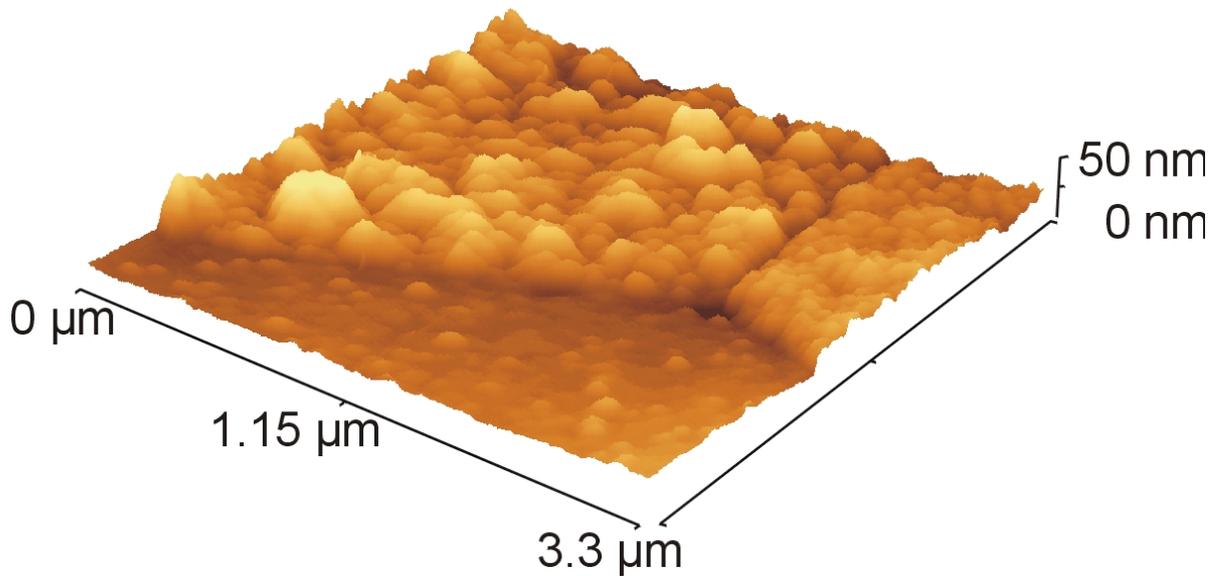
Neben dem systematischen Fehler durch Wassereintrag, der die Ladungsausbeute verringert, ist auch die Messungenauigkeit bei der Flächenbestimmung zu berücksichtigen. Unter idealen, d. h. wasserfreien Bedingungen, kann eine Ladungsausbeute von annähernd 100% für die Ti-Auflösung vermutet werden.

Anders als nach der mechanischen Politur tritt nach erfolgter Elektropolitur die Textur der Probe deutlich hervor. Neben unterschiedlich stark abgetragenen Körnern mit unterschiedlichen Rauigkeiten, sind Korngrenzen deutlich zu erkennen. Abbildung 4-5 zeigt eine solche Oberfläche nach kurzer Elektropolitur (ca. 120 s).

Die optische Kontrolle der Sonde-Probe-Geometrie des Topometrix mittels einer Videokamera erlaubt die Korrelation erhaltener Daten mit anderen Meßmethoden, wie z.B. der optischen Lichtmikroskopie. Dazu wird die Probe an der zu untersuchenden Stelle mit einem Mikrokratzer markiert und diese Stelle unter optischer Kontrolle mit Hilfe des xy-Tisches unter der AFM-Sonde positioniert.

Auf der Oberfläche finden sich Cluster im Größenbereich von wenigen 10 nm bis hin zu 300 nm mit einer Höhe von bis zu 50 nm. Die Rauigkeit der Probe konnte gegenüber der mechanischen Politur nur unwesentlich verbessert werden. Jedoch zeigen die topographischen Eigenschaften, wie Höhenunterschiede zwischen einzelnen Körnern sowie die Rauigkeit der Oberfläche, eine Abhängigkeit von der Textur des Korns. Abbildung 4-6 zeigt die AFM-Aufnahme benachbarter (0001) und (xxx0) Körner, sowie den dazugehörigen Linescan. Zum einen wird der Höhenunterschied der Körner durch den unterschiedlichen Abtrag bei der Elektropolitur deutlich. Er beträgt unter den gewählten Bedingungen beim Elektropolieren (120 s, 0,3 A/cm<sup>2</sup>, -30° C) ca. 20 nm. KOBUSCH /Kobusch 96/ erzielte durch längeres Polieren bei höheren Temperaturen Höhenunterschiede von bis zu mehreren hundert nm. Für eine Untersuchung der Korngrenzen, wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben, ist jedoch eine möglichst glatte Oberfläche, sowohl auf, wie auch zwischen den Körnern, unerlässlich.

a)



b)

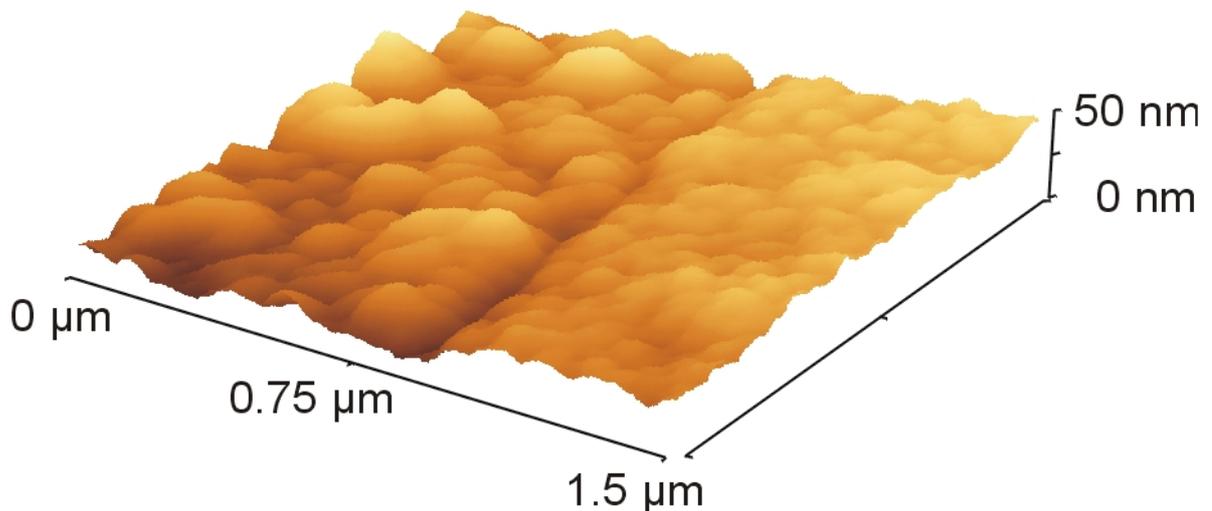


Abbildung 4-5: AFM von kurz elektroplierter Probe (technisches, polykristallines Ti, Kornorientierungen: 0001 bzw. xxx0, elektropliert: 120 s, 0,3 A/cm<sup>2</sup>, -30° C). a) 3,3 x 3,3 μm<sup>2</sup>, Höhe 50 nm, b) 1,5 x 1,5 μm<sup>2</sup>, Höhe 50 nm

Zum anderen zeigt sich aber auch eine deutlich unterschiedliche Rauigkeit auf den einzelnen Körnern. Einzelne Cluster auf dem (xxx0)-Korn sind bis zu 10 nm hoch und 100 nm breit, auf dem (0001)-orientierten Korn dagegen bis zu 40 nm hoch und 500 nm breit. Diese Unterschiede spiegeln sich auch in der mittleren Rauigkeit  $R_a$  wieder: sie beträgt für (xxx0) nur 1,3 nm, für (0001) jedoch 6,3 nm. Als Erklärung hierfür ist der unterschiedliche

Materialabtrag alleine nicht ausreichend. Bezogen auf den Gesamtabtrag beim Elektropolieren von ca.  $15\ \mu\text{m}$  ergibt sich zwischen den Körnern ein Unterschied von lediglich 0,13% (20 nm). Die Rauigkeiten unterscheiden sich jedoch um das 5-fache. Die nach der Elektropolitur auf der Oberfläche befindliche Oxidschicht besitzt eine Dicke von ca. 1 nm. Sie kann daher ebenfalls nicht zur Erklärung der deutlichen Höhenunterschiede der Cluster von bis zu 30 nm herangezogen werden. Ihr Einfluss auf die elektronische und ionische Leitfähigkeit während der Elektropolitur kann mit rastersondenmikroskopischen Methoden nicht geklärt werden.

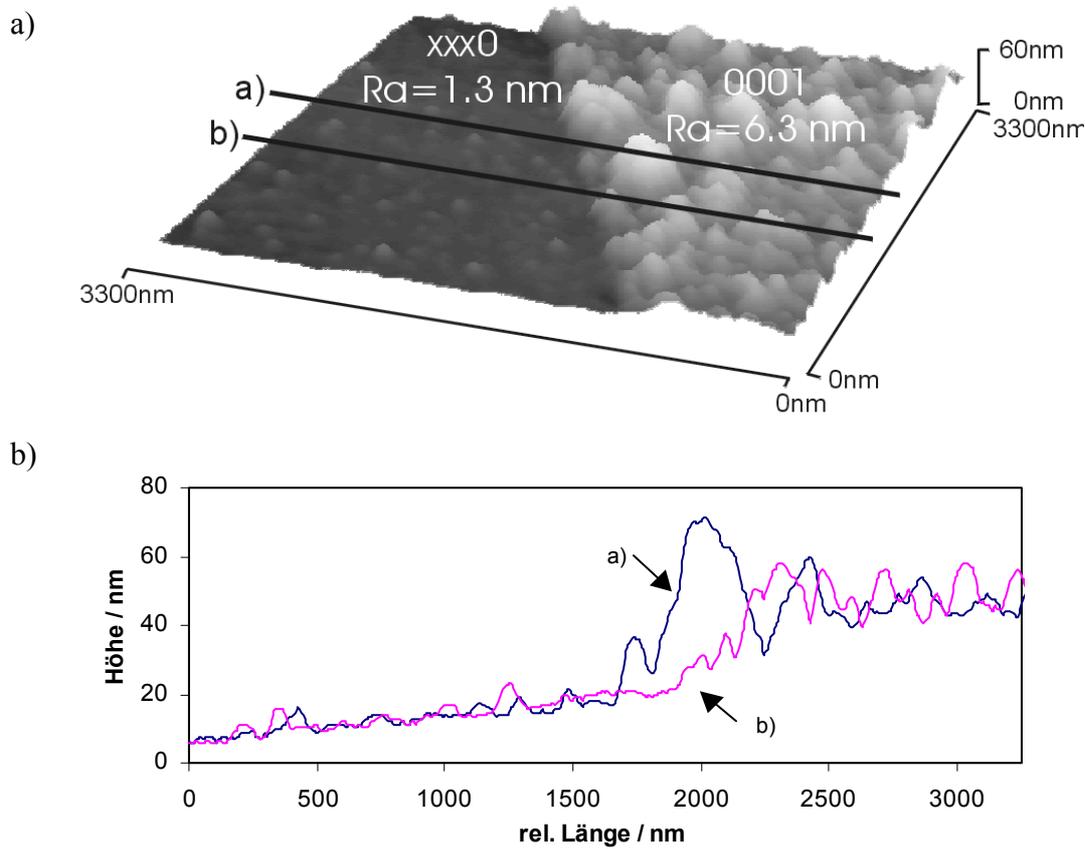


Abbildung 4-6: AFM von kurz elektropolierter Probe (120 s,  $0,3\ \text{A}/\text{cm}^2$ ,  $-30^\circ\ \text{C}$ ). a)  $3,3 \times 3,3\ \mu\text{m}^2$ , Höhe 50 nm, b) Höhenprofil entlang markierter Stelle in a)

### 4.1.3 Texturspezifische Oberflächenstrukturen

Während meistens auf elektropolierten Proben eine statistische Rauigkeit gefunden wurde, konnte auf manchen Proben eine regelmäßige Oberflächenstruktur beobachtet werden. Während des Elektropolierens bildete sich eine hexagonale, Bienenwaben-ähnliche Anordnung von Clustern und Löchern. Dabei ist jede Vertiefung von 6 Erhöhungen umgeben, und umgekehrt. Wenige Fehlordnungen mit 5 oder 7 Nachbarn sind ebenfalls vorhanden. Der Abstand zwischen zwei Erhöhungen beträgt zwischen 200 und 250 nm bei einem Höhenunterschied zwischen Vertiefung und Erhöhung von nur 4 nm. Auffällig ist das Auftreten der Strukturen lediglich auf  $\langle 0001 \rangle$ -Einkristallen oder  $\langle 0001 \rangle$ -ähnlichen Flächen auf polykristallinen Proben, nicht jedoch auf Flächen anderer kristallographischer Orientierung. Ob dabei ein Zusammenhang mit der hexagonalen Symmetrie der  $\langle 0001 \rangle$ -Fläche besteht, ist angesichts des Größenunterschieds der Periodizität von drei Größenordnungen unwahrscheinlich. Sehr viel wahrscheinlicher ist eine Selbstorganisation unter Bildung einer dichtesten, hexagonalen Packung. Es konnte kein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Strukturen, sowie deren geometrischer Eigenschaften und den Präparationsbedingungen festgestellt werden: Alter der Polierlösung, Stromdichte, Dauer, Temperatur beim Elektropolieren, Polier-, anodisches oder natürliches Oxid scheinen keinen signifikanten Einfluss zu besitzen.

Vergleichbare Strukturen konnten von BANDYOPADHYAY et. al. nach der Elektropolitur von dünnen Aluminiumfilmen (ca. 10 nm) auf nicht näher spezifizierten Substraten gefunden werden /Bandyopadhyay 96/. Die dort beschriebenen Strukturen besitzen mit einer lateralen Periode von ca. 100 nm und einer Höhe von 3 nm eine ähnliche Größenordnung. Die verwendete Spannung während der Politur beträgt 60 V bei einer Polierzeit von 30 s. Zur Stromdichte, Temperatur und Elektrodenabstand werden keine Angaben gemacht. Durch Variation der Spannung (30-60 V) und der Polierzeit (10-30 s) über weite Bereiche konnten unterschiedliche Oberflächenmorphologien erzeugt werden.

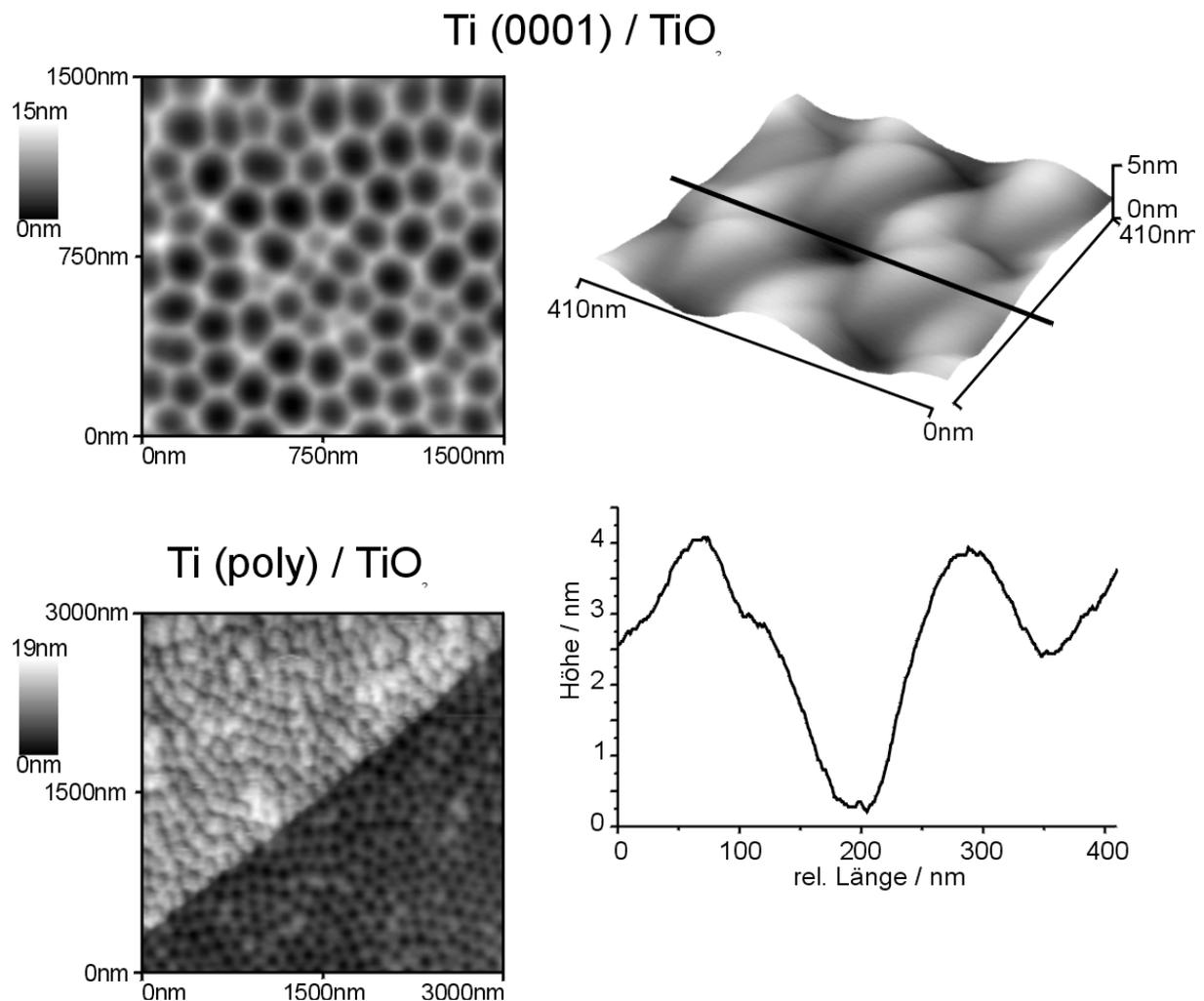


Abbildung 4-7: Selbstorganisierte, Bienenwaben-ähnliche Strukturen nach Elektropolitur auf Ti <0001>-Flächen, kurz elektropolierte Probe (120 s, 0,3 A/cm<sup>2</sup>, -30° C)

Das dort vorgestellte Modell zur Bildung der Selbstorganisation beruht auf unterschiedlichen Potentialgradienten innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht für Spitzen und Täler. Aufgrund des höheren Gradienten auf den Spitzen der Waben wird eine verstärkte Adsorption der organischen Bestandteile der Polierlösung postuliert, die den Durchtritt der Al<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen hemmen, während es in den Tälern zu einer verstärkten Auflösung des Aluminiums kommt. Beschrieben wird die entstehende Oberfläche  $h(x,y,t)$  durch die Kuramoto-Sivashinski-Gleichung /Drotar 99/:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h - \kappa \nabla^4 h + \frac{\lambda}{2} |\nabla h|^2 + \eta$$

Gleichung 17

Während BANDYOPADHYAY auf Aluminiumsubstraten über eine Abhängigkeit der Art der Strukturen von der gewählten Spannung berichtet, konnte dies für Titan nicht festgestellt werden. Sowohl das Auftreten der Strukturen selbst, als auch deren geometrische Eigenschaften scheinen unabhängig von den gewählten Bedingungen zu sein. Der Grund dafür liegt vermutlich in der nur eingeschränkt möglichen Parametervariation während der Elektropolitur, da glatte, für AFM-Untersuchungen geeignete Oberflächen nur innerhalb eines engen Parameterfensters erhalten wurden. Zudem gab es weitere, aufgrund experimenteller Gegebenheiten nicht kontrollierbare Bedingungen, wie z.B. den Wassergehalt der Polierlösung und den nicht konstanten Elektrodenabstand. Insbesondere die Variation des Elektrodenabstandes wird sich durch einen veränderlichen (ohmschen) Spannungsabfall innerhalb der Polierlösung bemerkbar machen.

Selbstorganisierende Strukturen dieser Größenordnung sind in der Literatur auch beim Ionensputtern (z.B. von GaSb-Schichten) bekannt, der Bildungsmechanismus ist jedoch nicht vergleichbar /Facsko 99/, sondern beruht auf unterschiedlichen Grenzflächenspannungen und Gitterenergien bei positiver und negativer Krümmung der Oberfläche.

#### 4.1.4 Verteilung der Kornorientierung

Mit Hilfe von EBSD-Messungen wurde die Verteilung der Kornorientierungen auf einem begrenzten Ausschnitt einer Titan-Grobkornprobe und anschließend die Struktur der Korngrenzen mittels AFM untersucht. Dazu wurde eine Grobkornprobe zunächst mechanisch und dann kurz elektropoliert. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurde nun bei  $U_{\text{ox, SHE}} = 18 \text{ V}$  eine anodische Oxidschicht aufgebracht, um eine Stelle der Oberfläche mit geeigneter Kornstruktur und -orientierung auszuwählen. Nach Markierung dieser Stelle wurde die Oxidschicht in Glycol/HF/HNO<sub>3</sub> wieder entfernt, da die Genauigkeit der EBSD-Messung durch das Vorhandensein einer amorphen Oxidschicht herabgesetzt würde. Danach wurde erneut für wenige Sekunden elektropoliert, um eventuelle, durch HF verursachte Schäden und Einlagerungen in der Oberfläche wieder zu entfernen. Abbildung 4-8 a) zeigt eine solche EBSD-Messung. Deutlich zu erkennen ist die Kornstruktur des Grobkorn Titans anhand

unterschiedlicher Farben, die die unterschiedlichen Kornorientierungen wiedergeben. Zur exakten Bestimmung der kristallographischen Orientierung werden jedoch die exakten Meßdaten herangezogen, wie dies nachstehend exemplarisch für Korn 1 angegeben ist:

Tabelle 5: typisches Messergebnis einer EBSD-Messung zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung auf Grobkorn-Titan

Korn-Nr.	Winkel aus EBSD			Exakte $\langle hkl \rangle$	Genäherte $\langle hkil \rangle$
	$\varphi_1$	$\theta$	$\varphi_2$		
1	106°	43°	27°	$\langle 5\ 6\ 16 \rangle$	$\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$

Entscheidend für die Oberflächeneigenschaften ist dabei der Eulerwinkel  $\theta$ . Er beschreibt die Orientierung der Kristallfläche relativ zum probenfesten Koordinatensystem und entspricht daher dem aus AME-Messungen bestimmten Winkel. Die anderen beiden Eulerwinkel  $\varphi_{1,2}$  bestimmen lediglich die Ausrichtung der Elementarzelle im Raum und können bei der Betrachtung der Oberflächeneigenschaften in erster Näherung außer acht gelassen werden. Das in Tabelle 5 aufgeführte „Beispielkorn“ besitzt also eine Neigung der kristallographischen Achse zur Oberflächennormalen von 43° und eine genäherte Orientierung  $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ . Analog wurden die Orientierungen der benachbarten Körner bestimmt. Abbildung 4-8 b) zeigt anhand von Grauwerten die „Güte“ der Messung, je heller die Fläche, desto genauer die Messung. Die Korngrenzen treten dabei deutlich als dunkle Linien hervor, hier ist natürlich eine exakte Bestimmung der kristallographischen Orientierung nicht möglich. Da sich jedoch die einzelnen Körner deutlich als hellere Bereiche abheben, eignet sich diese Abbildung, um identische Stellen auf AFM-Aufnahmen wieder zu finden, wie dies für Korn 1 demonstriert ist.

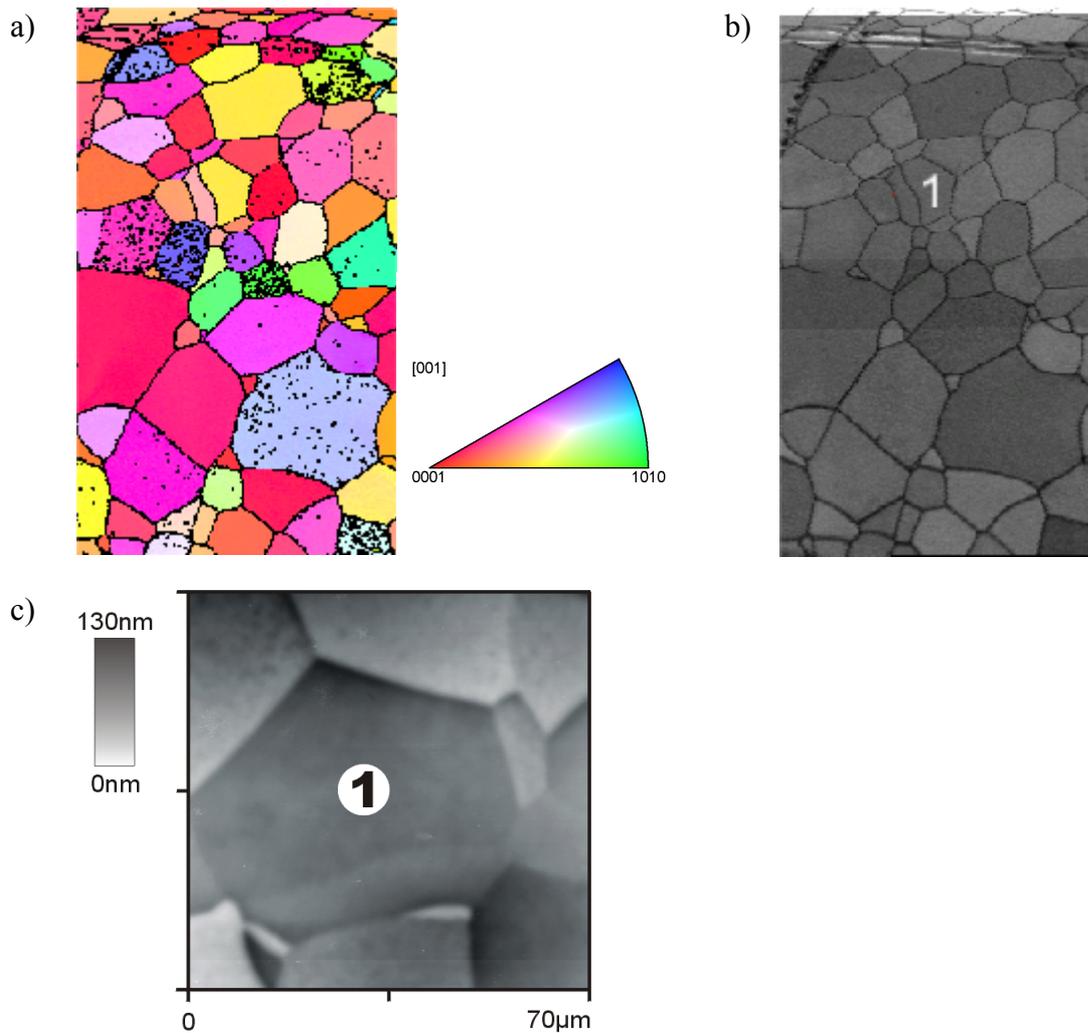


Abbildung 4-8: EBSD- (a), EBSD-Güte-(b) und AFM-Messung (c) einer Ti Grobkornprobe, kristallographische Daten von Korn 1 siehe Tabelle 5

Mit Hilfe der EBSD-Daten konnte nun die Verteilung der an der Oberfläche vorliegenden Orientierungen bestimmt werden. Während SCHWEINSBERG für gewalzte Zirkonbleche eine deutliche Häufung von Kornorientierungen bei niederindizierten Flächen mittels AME fand /Schweinsberg 98/, ist dies für die in dieser Arbeit verwendeten, gegossenen Titanstangen nicht der Fall. Beim Prozess des Walzen kann es zu Vorzugsrichtungen für bestimmte Orientierungen kommen, wenn das Material sich entlang von Gleitebenen verschiebt. Bei gegossenem Material dagegen werden die Körner zwar entsprechend der hohen Oberflächenenergie, bzw. der hohen Kristallwachstumsgeschwindigkeit entlang der hochindizierten Flächen wachsen /Kleber 98/. Deren räumliche Lage ist jedoch statistisch verteilt und führt daher beim Sägen der gegossenen Stange ebenfalls zu einer statistischen Verteilung der Oberflächenorientierung /Zwicker 74/. Dieses Verhalten konnte auch auf dem untersuchten Ausschnitt einer solchen Probe beobachtet werden. Abbildung 4-9 a) zeigt die mittels EBSD bestimmten Eulerwinkel, die sich bei einer leichten Häufung im Bereich von

20°-45° ansonsten weitgehend statistisch verteilen. Dementsprechend findet man bei Betrachtung der Winkeldifferenzen zwischen benachbarten Körnern nur geringe Unterschiede. Im wesentlichen liegen die Differenzen im Bereich von 5°-30°, seltener bei größeren Winkeln ab 40°.

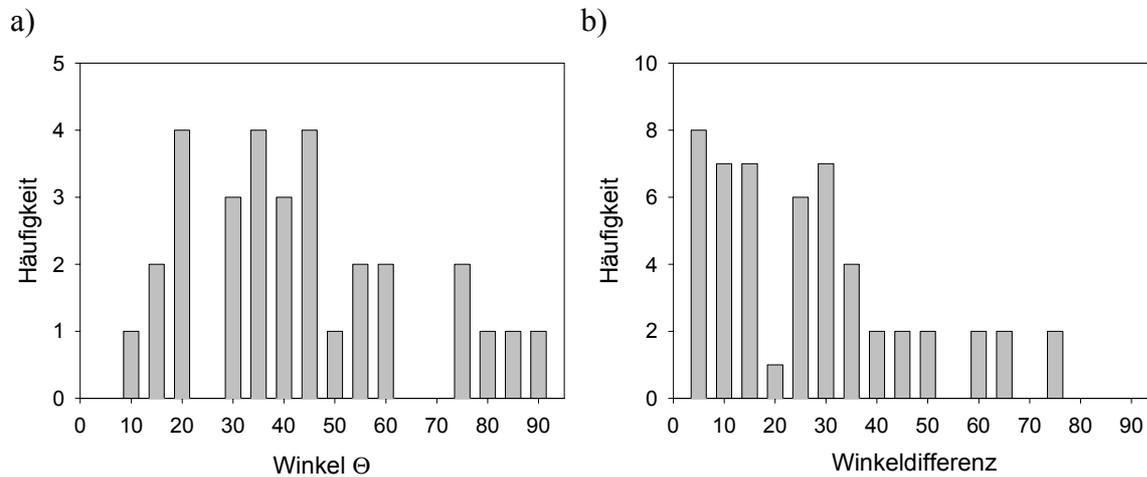


Abbildung 4-9: Winkelverteilung einer Ti Grobkornprobe aus EBSD-Messungen

#### 4.1.5 Topographie der Korngrenzen

Erstmals konnte in dieser Arbeit die Topographie von Korngrenzen an technischem, polykristallinen Titan mit höchster Auflösung bestimmt werden. Bei einer idealen Korngrenze handelt es sich um einen 2-dimensionalen Defekt im Kristallgitter. Naturgemäß ist ein Abbilden dieses Defektes mit Meßmethoden endlicher Auflösung nicht möglich. Im realen Kristall jedoch erstreckt sich die Korngrenze über einen Bereich von einigen 10 nm, in dem es zu Kristalldefekten und Stauchungen des Gitters kommt /Kleber 98/. Dadurch besitzen die Atome, die sich nahe der Korngrenze im Kristallverbund befinden, eine geringere Gitterenergie und sind entsprechend reaktiver. Für eine elektroplolierte Probe bedeutet dies ein leichteres Herauslösen des einzelnen Atoms aus dem Kristallverband, resultierend in einer Vertiefung der Topographie an der Korngrenze. Diese Vertiefung oder Grabenbildung an der Korngrenze konnte erstmals an schwach elektroplolierten Proben nachgewiesen werden, wie Abbildung 4-10 zeigt. Entlang der Korngrenze zweier Körner mit ähnlicher Orientierung (Differenz Eulerwinkel  $< 30^\circ$ ) verläuft ein Graben mit einer Tiefe von ca. 10 nm und einer Breite von ca. 150 nm. Insbesondere die Höhe des Grabens jedoch wird maßgeblich von der lokalen Rauigkeit beiderseits der Korngrenze bestimmt und kann um bis zu 100% variieren. Die sich ergebende Flankensteilheit von  $\approx 7^\circ$  liegt dabei in einem Bereich, in dem eine

Abbildung der tatsächlichen Topographie mit der AFM-Sonde problemlos möglich ist, da sich hier aufgrund des Öffnungswinkels der Standard-AFM-Sonde eine theoretische, maximale Flankensteilheit von  $63,5^\circ$  ergibt. Die verwendeten „FIB Milled Tips“ mit einem maximalen Spitzenradius von 10 nm erlauben dagegen gerade bei flachen Strukturen (wenige 100 nm) das Abbilden von noch steileren Kanten, sodass eine Beeinflussung der abgebildeten Strukturen durch die Sonde vernachlässigt werden kann. Bei Winkeldifferenzen  $< 15^\circ$  können entlang der Korngrenze Löcher von einigen 10 nm Durchmesser auftreten (siehe Abbildung 4-12 a). Sie rühren aller Wahrscheinlichkeit nach von eingeschlossenen Verunreinigungen (hauptsächlich Al, Cr, Fe, Mn und V /Goodfellow/) her: während des Kristallisierens der Schmelze sammeln sich Verunreinigungen aufgrund einer Schmelzpunktniedrigung in der flüssigen Phase und erstarren erst, wenn die wachsenden Körner aufeinander treffen und die Korngrenze sich formt. Lösen sich diese Einschlüsse dann während der Elektropolitur schneller als das umgebende Material auf, bleiben Löcher entlang der Korngrenze zurück. Der experimentelle Beweis konnte jedoch aufgrund des eingeschränkten Auflösungsvermögens der zur Verfügung stehenden chemischen Analysemethoden, wie z.B. EDX, nicht erbracht werden.

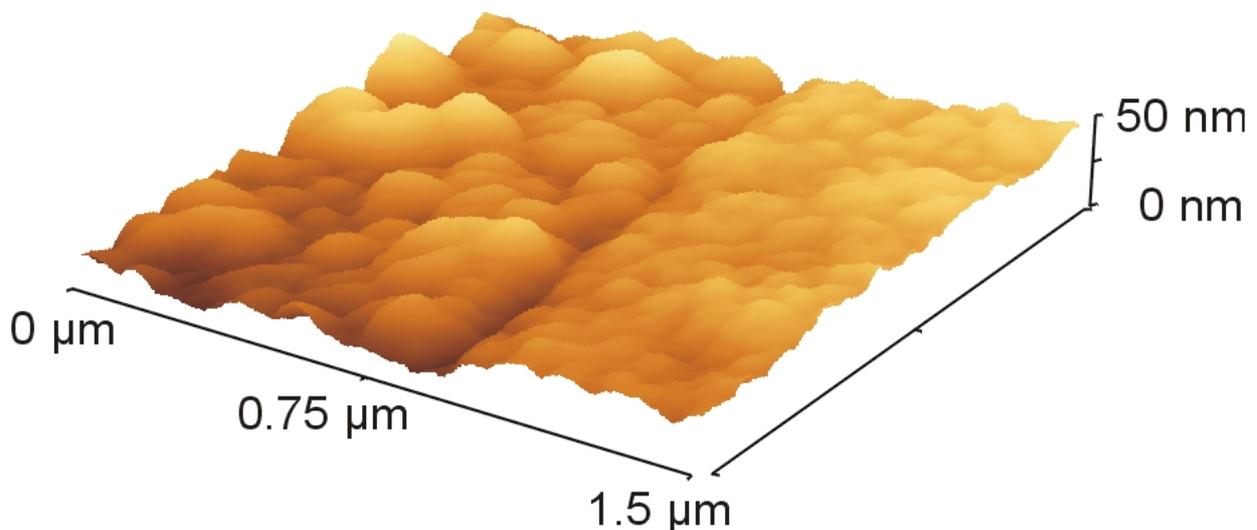
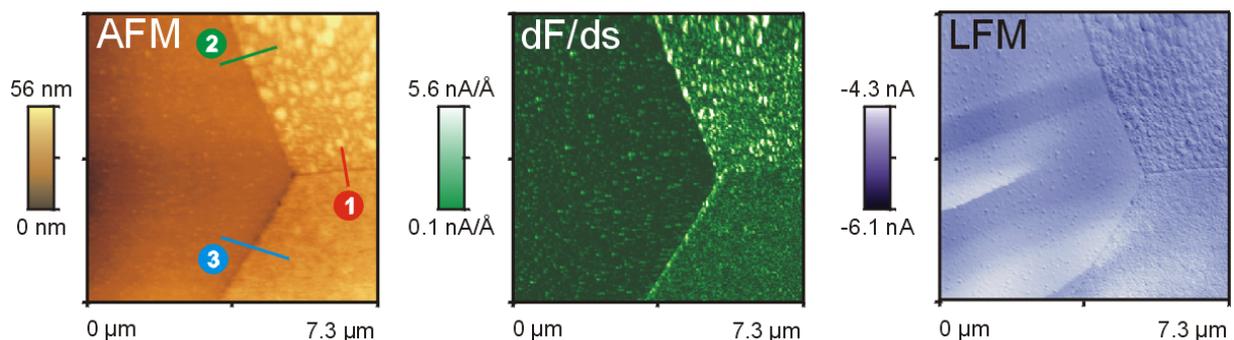


Abbildung 4-10: Topographie der Korngrenze einer schwach elektropolierten polykristallinen Titanoberfläche, AFM-Aufnahme  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ , Höhe 50 nm

Einen größeren Ausschnitt der identischen Probe zeigt Abbildung 4-11. Neben der bereits oben beschriebenen Korngrenze (Nr. 1 in Abbildung 4-11) sind auch Korngrenzen zwischen

Körnern unterschiedlicher Orientierung abgebildet. Ein Graben ist in diesem Falle nicht zu beobachten, statt dessen bildet sich beim Elektropolieren durch den texturabhängigen Abtrag eine Flanke als Korngrenze aus. Diese Flanke bildet den Übergang zwischen unterschiedlichen Rauigkeiten auf den einzelnen Körnern. Im vorliegenden Beispiel besitzt sie eine Breite von ebenfalls ca. 150 nm und Höhe von ca. 20 nm, was dem Höhenunterschied der Körner entspricht und stark von der Dauer der Elektropolitur abhängt.

a)



b)

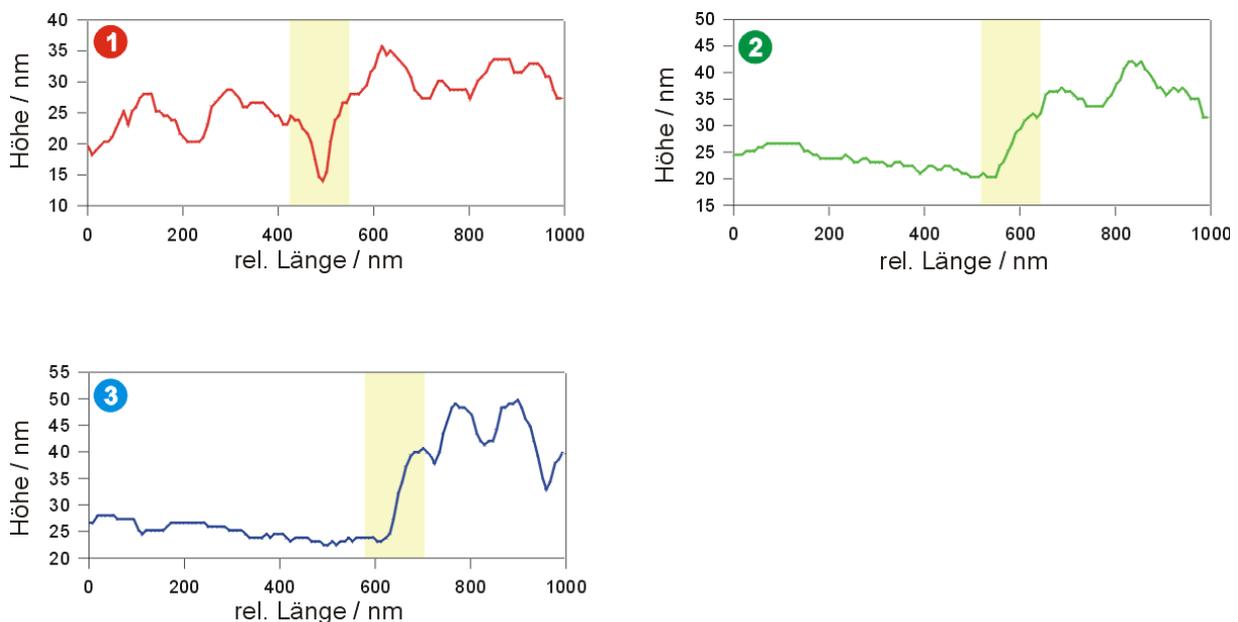


Abbildung 4-11: a) AFM,  $dF/ds$  und LFM an schwach elektropoliertem Titan mit 20 nm Oxid  
b) Höhenprofile der Korngrenze entlang der in der AFM-Aufnahme markierten Stellen

Somit können zwei Arten von Korngrenzen unterschieden werden. Zum einen bilden sich grabenförmige Korngrenzen zwischen Körnern mit einem nur sehr geringen Höhenunterschied ( $< 5$  nm). Ist der Höhenunterschied größer, so kommt es zur Ausbildung von Flanken,

deren Höhe lokal von der lokalen Rauigkeit, insgesamt jedoch vom Höhenunterschied der Körner bestimmt wird. Da der Höhenunterschied zwischen den Körnern jedoch von der Dauer und Intensität der Elektropolitur abhängt, lässt sich eine einfache Zuordnung der Korngrenzen zu bestimmten Orientierungen oder Unterschieden in der Orientierung nicht machen. Bei einer kurzen, 60 s dauernden ( $0,3 \text{ A/cm}^2$ ) Politur findet man bei Unterschieden im Eulerwinkel bis zu  $30^\circ$  grabenförmige Korngrenzen, bei größeren Unterschieden jedoch Flanken. Bei längerer Politur (150 s,  $0,3 \text{ A/cm}^2$ ) bilden sich Gräben nur bei identischem Eulerwinkel aus, in allen anderen Fällen kommt es zur Ausbildung von Flanken als Korngrenze. Abbildung 4-12 zeigt typische Korngrenzen für unterschiedliche Eulerwinkeldifferenzen.

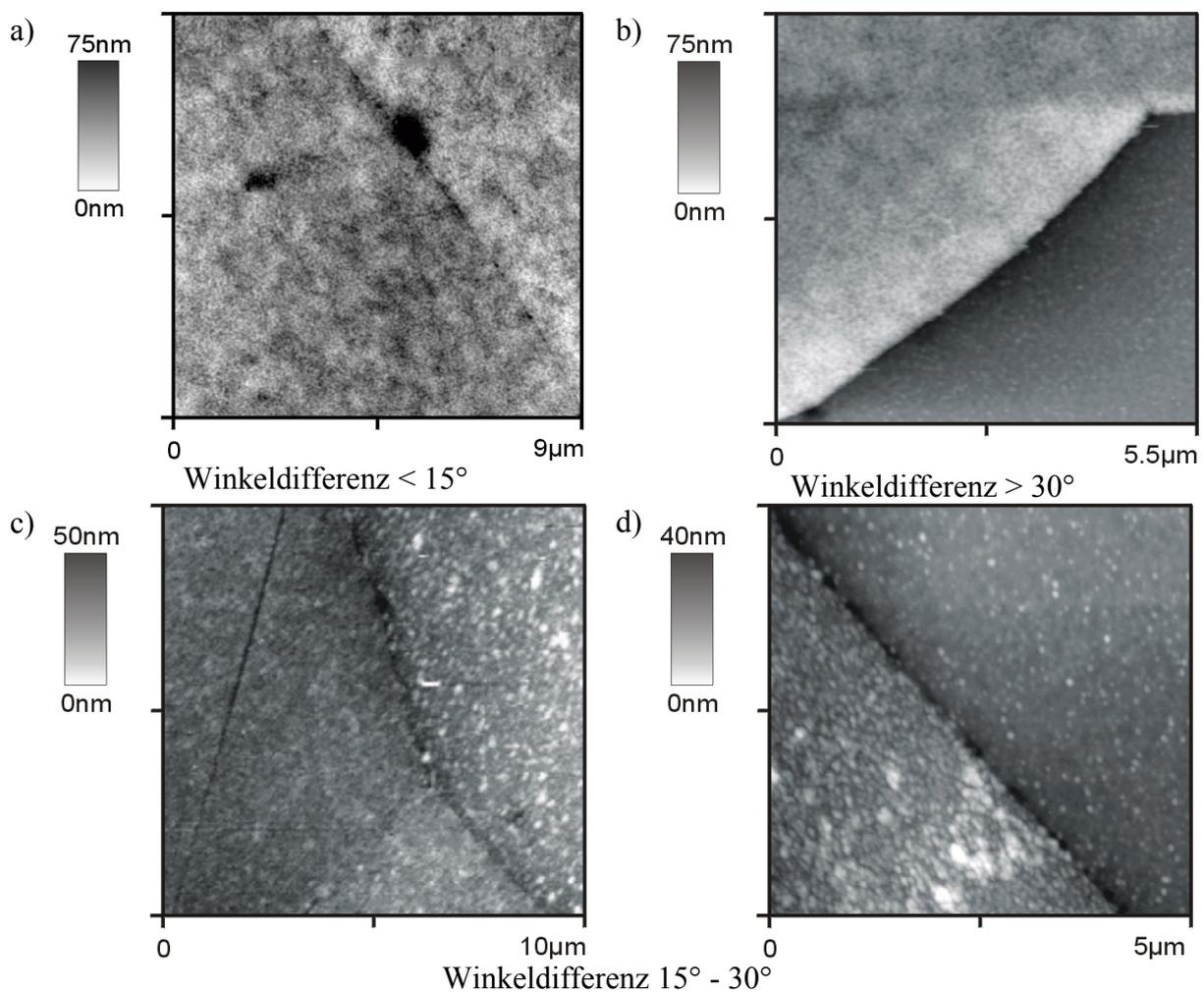


Abbildung 4-12: typische Korngrenzen auf Grobkorntitan

## 4.2 Mechanische Eigenschaften der oxidbedeckten Oberfläche

In dem nachfolgenden Kapitel soll auf die mechanischen Eigenschaften von polykristallinen, oxidbedeckten Titanoberflächen eingegangen werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 dargelegt wurde, erlaubt das AFM relative Aussagen über Inhomogenitäten der mechanischen oder chemischen Beschaffenheit einer Oberfläche. Im Fall des Titans fand KOBUSCH Unterschiede in der Härte und der lateralen Reibungskraft in Abhängigkeit von der Kristallfläche /Kobusch 96/. Auf (0001)-orientierten Körner wurde eine größere Härte und geringere Reibung als auf (xxx0)-orientierten Körnern gemessen. Eine Angabe absoluter Werte oder der Vergleich zwischen verschiedenen Messungen war aufgrund der in Kapitel 2.1.2 dargelegten Schwierigkeiten nicht möglich. Diese Arbeit untersucht die Gründe für dieses Verhalten durch detailliertere Messungen, Vergleiche mit elektrochemischen Untersuchungen von KUDELKA /Kudelka 95/ und dem Vergleich mit dem homologen System Zr/ZrO<sub>2</sub>.

Abbildung 4-13 stellt ein für oxidbedecktes, polykristallines Titan typisches Ergebnis dar (siehe auch /Kobusch 95/), wie man es durch Untersuchung mittels optischer Mikroskopie, AFM, Elastizitäts- (dF/ds) und Reibungsmessung (LFM) von identischen Stellen erhält. In Abhängigkeit vom Schichtbildungspotential bei der anodischen Oxidbildung zeigen Körner unterschiedlicher Orientierung unterschiedliche Interferenzfarben, die von geringfügigen Unterschieden in der Oxidschichtdicke herrühren. Sie können daher erste Hinweise auf die kristallographische Orientierung des Korns geben. Das AFM liefert zusätzlich Informationen über Höhenunterschiede, sowohl zwischen Körnern, als auch auf einzelnen Körnern. Vom AFM abgeleitete Methoden, wie die Elastizitäts- und Reibungsmessung liefern Aufschluss über mechanische oder chemische Inhomogenitäten auf der Oberfläche und können simultan zur AFM-Messung durchgeführt werden.

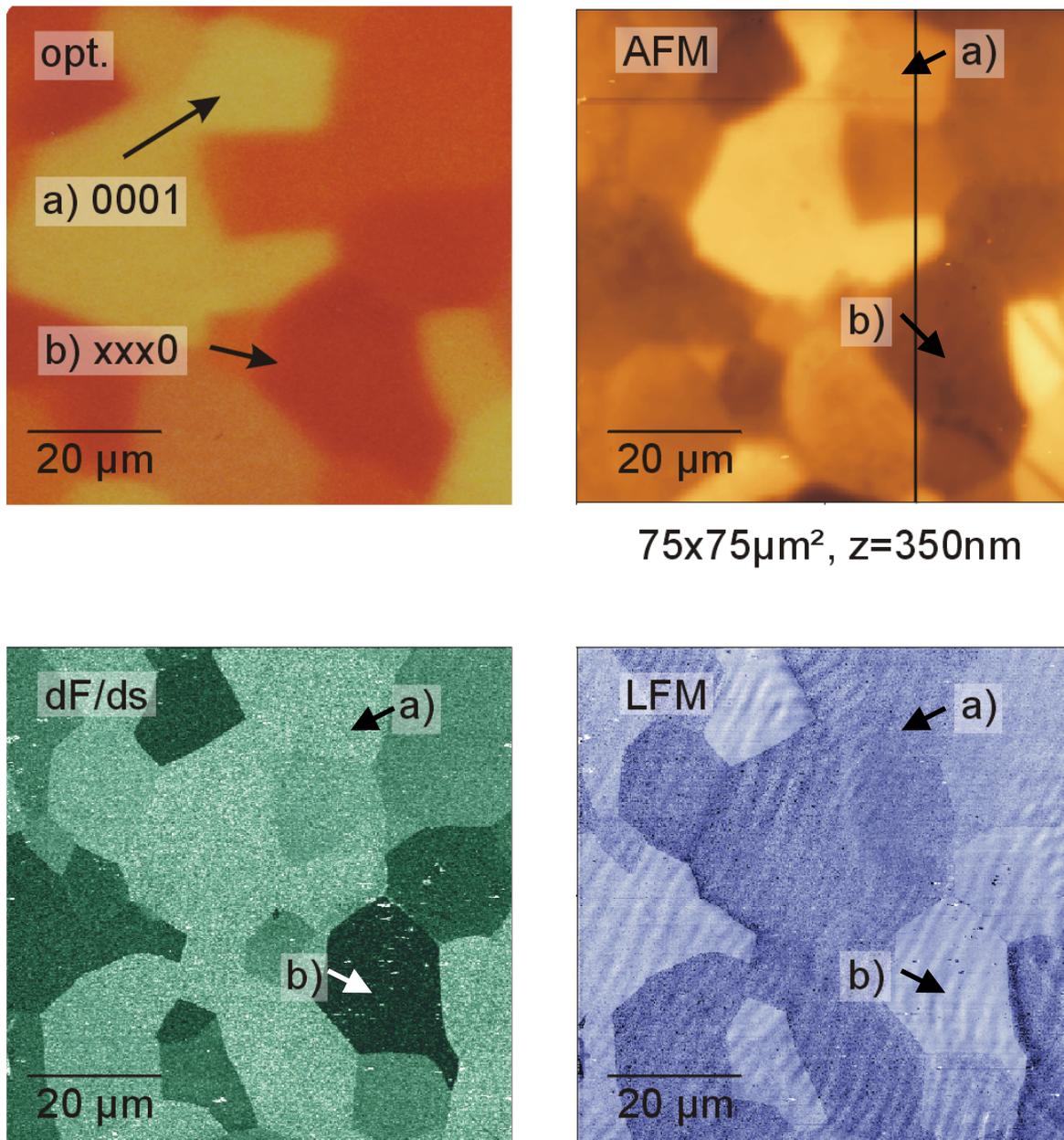


Abbildung 4-13: Lichtmikroskopische, AFM-, dF/ds- und LFM-Messung identischer Stellen einer polykristallinen, mit 40 nm Oxid bedeckten Titanoberfläche

#### 4.2.1 Kalibrierung dF/ds

Zunächst wurde der Einfluß der Kraftmodulation auf die Abbildungsqualität und die Informationstiefe untersucht. Die D/A-, bzw. A/D-Wandler des Topometrix Discoverer, die die analogen Meßsignale und Stellgrößen (Piezospaltung) mit den digitalen Regelsystem verknüpfen, arbeiten mit einer Frequenz von 250 kHz (4 µs). Da die Anregungsfrequenz der

Kraftmodulation lediglich 5 kHz beträgt, sollte diese Störung durch das Regelsystem für die Messung der Topographie egalisiert werden. Abbildung 4-14 zeigt einen Vergleich zwischen einer AFM-Messung (Topographie) ohne aktiviertes  $dF/ds$  und mit  $dF/ds$  bei der maximal möglichen Amplitude von 4 nm. Deutlich zu erkennen ist eine erhebliche Verschlechterung der Abbildungsqualität, die Aufnahme erscheint „unschärfer“ mit weniger deutlich ausgeprägten Korngrenzen und Strukturen auf den einzelnen Körnern. Das Ausmaß der Störung ist von der Amplitude der Kraftmodulation unabhängig, auch bei aktiviertem  $dF/ds$  mit der minimal möglichen Amplitude von nominal nur 0,01 nm verschlechtert sich die Auflösung in gleichem Maße. Die durch Linien in Abbildung 4-14 markierten Höhenprofile sind in Abbildung 4-15 wiedergegeben. Insbesondere anhand der Korngrenze bei ca. 15  $\mu\text{m}$  erkennt man, dass mit aktiviertem  $dF/ds$  das Regelsystem weniger exakt arbeitet; sie erscheint bei gleicher Höhe mit  $dF/ds$  weniger steil, „verwaschener“.

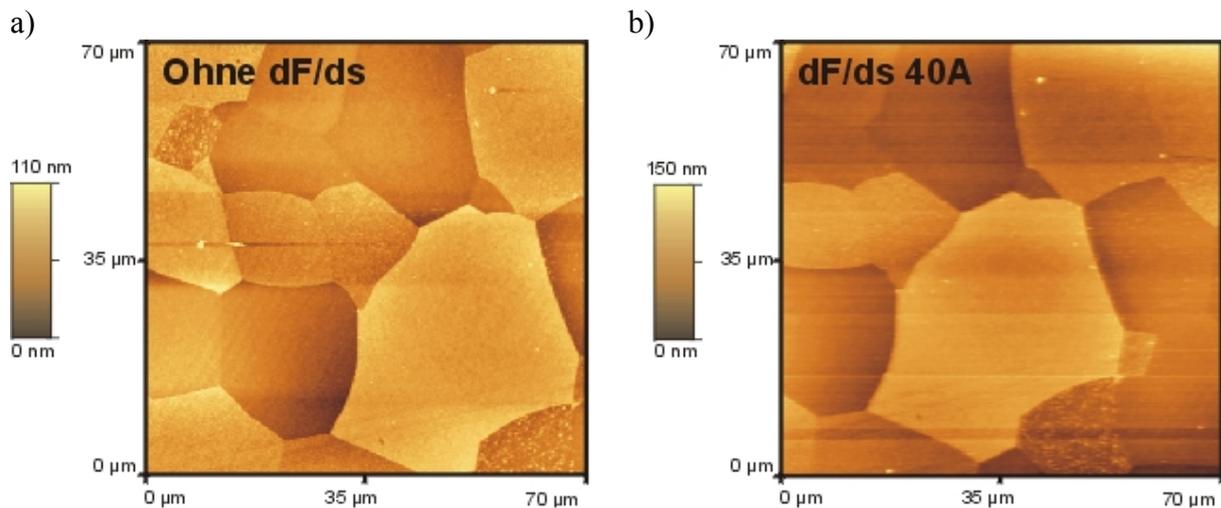


Abbildung 4-14: AFM a) ohne b) mit  $dF/ds$  (4 nm, 5 kHz); Feinkorntitan, 40 nm Oxid ( $U_{\text{ox}} = 20 \text{ V}$ ),  $P/I/D = 1/0,3/0$ ,  $dx/dt = 140 \mu\text{m/s}$

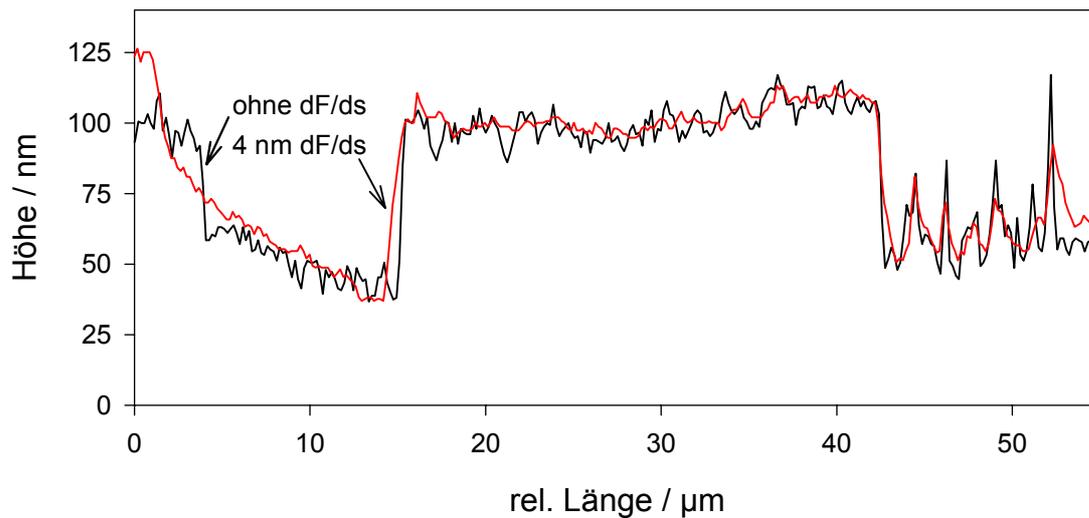


Abbildung 4-15: Höhenprofil entlang der Markierung in Abbildung 4-14 ohne und mit  $dF/ds$  (4 nm, 5 kHz); Feinkorn titan, 40 nm Oxid ( $U_{ox} = 20$  V),  $P/I/D = 1/0,3/0$ ,  $dx/dt = 140$   $\mu\text{m/s}$

Vergleicht man die absoluten Messwerte für einzelne Körner, so fällt auf, dass sich die gemessene Härte scheinbar umgekehrt proportional zur Anregungsamplitude verhält. Mit Hilfe der Federkonstanten der Sonde, der Detektorempfindlichkeit und der Piezokonstante lässt sich die Proportionalitätskonstante  $k_{\text{Detektor}}$  zwischen dem gemessenem Photostrom und der, zwischen Sonde und Probe wirkenden Kraft, berechnen. Für die in Abbildung 4-16 dargestellte Messung ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von  $k_{\text{Detektor}} = 0,276$  nN/nA. Damit lässt sich die Auflagekraft der Sonde auf die Probe berechnen:

$$F_{\text{Auflage}} = \Delta I_{\text{photo}} \cdot k_{\text{Detektor}} \quad \text{Gleichung 18}$$

mit  $F_{\text{Auflage}} = \text{Auflagekraft der Sonde auf der Probe} / \text{nN}$

$\Delta I_{\text{photo}} = \text{Differenz des Photostroms während jump-to-contact} / \text{nA}$

$k_{\text{Detektor}} = \text{Proportionalitätskonstante zwischen Photostrom und Kraft} / \text{nN/nA}$

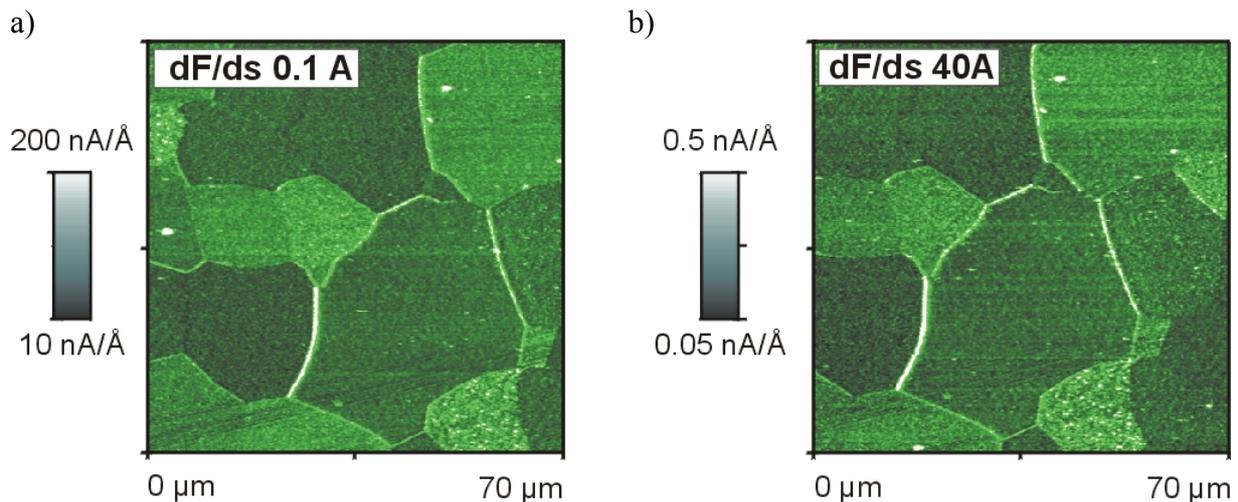


Abbildung 4-16: dF/ds-Messung mit unterschiedlichen Anregungsamplituden a) 10 pm b) 400 pm; Feinkorntitan, 40 nm Oxid ( $U_{\text{ox}} = 20 \text{ V}$ ),  $P/I/D = 1/0,3/0$ ,  $dx/dt = 140 \mu\text{m/s}$

Für Abbildung 4-16 ergibt sich eine Auflagekraft von  $F_{\text{Auflage}} = 5,5 \text{ nN}$ . Analog lässt sich für die Kraftmodulation aus der gemessenen Varianz des Photostroms die Varianz der Kraft und die tatsächliche Auslenkung der Sonde berechnen.

Tabelle 6 : Auslenkung der AFM-Sonde durch dF/ds-Messungen bei unterschiedlichen Anregungsamplituden: Versuch der Berechnung

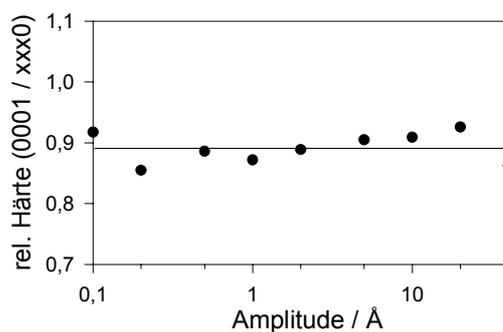
	a)	b)
Amplitude der Anregung / pm	10	400
$F_{\text{Auflage}} / \text{nN}$	5,5	5,5
scheinbare Varianz von $I_{\text{photo}} / \text{nA}$	2000	0,0125
Varianz von $F_{\text{Auflage}} / \text{nN}$	552	0,00345
scheinbare Auslenkung der Sonde / nm	17.241	0,1

Wie man insbesondere an der Varianz der Auflagekraft und der tatsächlichen Auslenkung der Sonde, sowohl an der Größenordnung der Werte, als auch an dem umgekehrt proportionalen Verhalten zur Anregung erkennt, ist dieses Ergebnis physikalisch wertlos. Mehrfache

Bestätigung der Messergebnisse lassen hier nur den Schluss zu, dass bei der Berechnung der amplitudenunabhängigen  $dF/ds$ -Meßergebnisse Fehler durch die Messsoftware entstehen. Auch diese Tatsache verbietet den Vergleich von absoluten Ergebnissen aus unterschiedlichen Messungen, sondern erlaubt nur den indirekten Vergleich von Härteunterschieden an unterschiedlichen Probenstellen aus gleichen Messungen.

Zur Bestimmung der Amplitudenabhängigkeit der relativen Härte wurde bei unterschiedlichen Oxidschichtdicken die Anregungsamplitude variiert. Für den Fall einer homogenen Oxidschicht und nur geringer Informationstiefe ist ein konstantes Verhältnis der Härte zwischen den Körnern unabhängig von der Anregungsamplitude zu erwarten. Ist jedoch die Informationstiefe größer oder gleich der Anregungsamplitude und der Härteunterschied zwischen Oxidschicht oder Metall unterschiedlicher Orientierungen signifikant, so sollte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsamplitude ergeben. Wie Abbildung 4-17 zeigt, ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit sowohl für Titan bedeckt mit natürlichem Oxid (ca. 2 nm), als auch mit einer 40 nm dicken, anodischen Oxidschicht ein von der Anregungsamplitude unabhängiges Härteverhältnis. Dies bedeutet, dass die Kraftmodulation tatsächlich Aufschluss über die mechanischen Eigenschaften der Oxidschicht an der Oberfläche, unbeeinflusst vom darunterliegenden Metall liefert. Allerdings erlaubt die Methode aufgrund der oben beschriebenen Grenzen keinen Vergleich mit makroskopischen Größen, wie z.B. der Vickershärte, bei der das Material plastisch verformt wird.

a) 2 nm Oxid



b) 40 nm Oxid

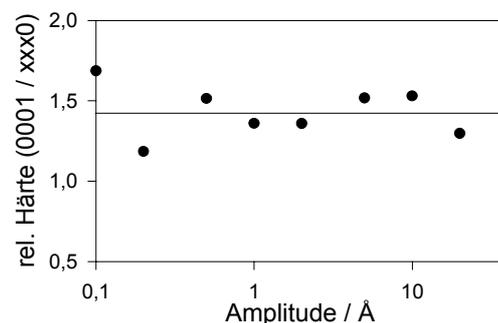


Abbildung 4-17: rel. Härte zweier Körner bei unterschiedlichen Anregungsamplituden der Kraftmodulation; Feinkorntitan, a) 2 nm (natürliches) Oxid, b) 40 nm Oxid ( $U_{ox}=20$  V),  $P/I/D = 1/0,3/0$ ,  $dx/dt = 140$   $\mu\text{m/s}$

KOBUSCH /Kobusch 96/ konnte anhand von  $dF/ds$ -Messungen an Kalibriersubstraten zeigen, dass auf topographisch und chemisch homogenen Oberflächen auch die mechanische Elastizität homogen ist, aber bei Änderungen der Topographie (z.B. Stufen oder Kanten) Artefakte bei der Bestimmung der Härte auftreten. Diese Artefakte entstehen durch eine Abweichung des Photostroms vom Sollwert, wie dies bei einem Regelsystem mit endlicher Geschwindigkeit bei einer Änderung der Regelgröße zwangsläufig der Fall ist. Da diese Abweichung des Photostroms vom Sollwert bei der Kraftmodulation jedoch Messgröße zur Bestimmung der Elastizität ist, führt dies unweigerlich zu einer scheinbaren Erhöhung der Härte. Überträgt man dieses Ergebnis vom Modellsystem auf technische Proben, so stellt sich in Verbindung mit der orientierungsabhängigen Rauigkeit auf polykristallinem Titan die Frage nach der Aussagekraft beim Vergleich der Härte unterschiedlich orientierter, und damit auch unterschiedlich rauer Körner.

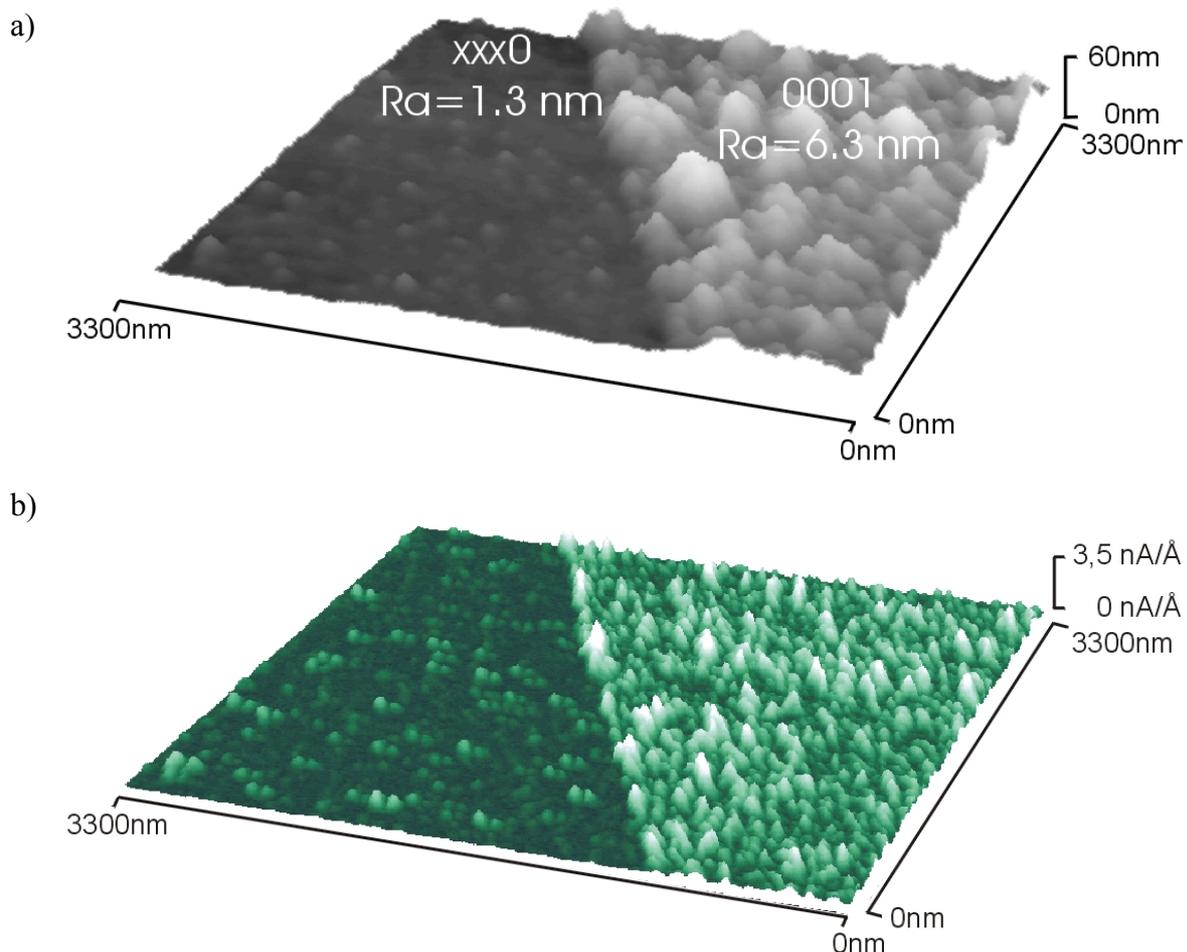


Abbildung 4-18: AFM- (a) und  $dF/ds$ - (b) Messung an Körnern unterschiedlicher Rauigkeit, Oxidschichtdicke: 40 nm (siehe auch Abbildung 4-6)

Abbildung 4-18 zeigt einen solchen Vergleich der Messungen auf einem stärker elektropolierten und damit glatteren (xxx0)-Korn und einem schwächer elektropolierten, rauherem (0001)-Korn. Zwar sind erhöhte  $dF/ds$ -Signale an den Flanken von Erhöhungen des (0001)-Korns zu beobachten, jedoch auch auf einer solchen Erhöhung ist ein höherer  $dF/ds$ -Wert verglichen mit dem (xxx0)-Korn messbar. Somit ist sichergestellt, dass es sich bei der unterschiedlichen Härte einzelner Körner nicht um Topographieartefakte, sondern um unterschiedliche mechanische Eigenschaften handelt.

#### 4.2.2 Verlauf der mechanischen Eigenschaften entlang der Korngrenze

In der Literatur /Kobusch 96, Schultze 97, Garfias-Mesias 99/ strittig sind die mechanischen Eigenschaften der Korngrenze. Alle Messungen deuten auf eine scheinbar größere Härte der Korngrenze. Bei kritischer Betrachtung jedoch stellt sich die Frage nach der Zuverlässigkeit und Interpretierung der Messung, da aufgrund der mehr oder minder großen Höhenunterschiede an den Korngrenzen und den oben ausgeführten Problemen der  $dF/ds$ -Messungen an solchen Topographien, sich Messartefakte ergeben können. Damit ist keine sichere Aussage über die Natur der gemessenen, scheinbar größeren Härte möglich. In dieser Arbeit konnte zum einen die Präparationstechnik der Proben dahingehend optimiert werden, dass sich glatte Kornoberflächen bei nur geringem Elektropolierabtrag und dem damit verbundenen geringen Höhenunterschied der Körner erzeugen ließen. Dies erlaubte die Untersuchung von flachen, grabenförmigen Korngrenzen. Zum anderen konnte an Korngrenzen mit größerem Höhenunterschied gezeigt werden, dass es sich bei härteren Korngrenzen um Messartefakte handelt.

Abbildung 4-19 zeigt die AFM- und  $dF/ds$ -Messung an zwei Korngrenzen. Ein Korn ist von zwei Körnern nahezu identischer Orientierung umgeben, die Form der Korngrenzen zwischen diesen Körnern ist identisch. Eine Korngrenze, senkrecht zur Rasterrichtung ("fast axis", horizontale Richtung in Abbildung) erscheint deutlich härter als die parallel zur Rasterrichtung ("slow axis", vertikale Richtung in Abbildung) verlaufenden, ansonsten identische Korngrenze. Daraus wird ersichtlich, dass es sich um ein Messartefakt handeln muss: verläuft ein Höhenunterschied senkrecht zur Rasterrichtung, so muss das Regelsystem in kürzerer Zeit den Abstand Sonde-Oberfläche korrigieren als dies bei einem Höhenunterschied parallel zur Rasterrichtung der Fall ist. Bei einer endlichen Geschwindigkeit des Regelsystems ergibt sich damit automatisch eine geringere Störung des Systems für Korngrenzen entlang der "slow axis". Verbunden mit der geringeren Störung ist

auch eine geringere scheinbare Härte, wie auch die Höhenprofile in Abbildung 4-19 b) verdeutlichen.

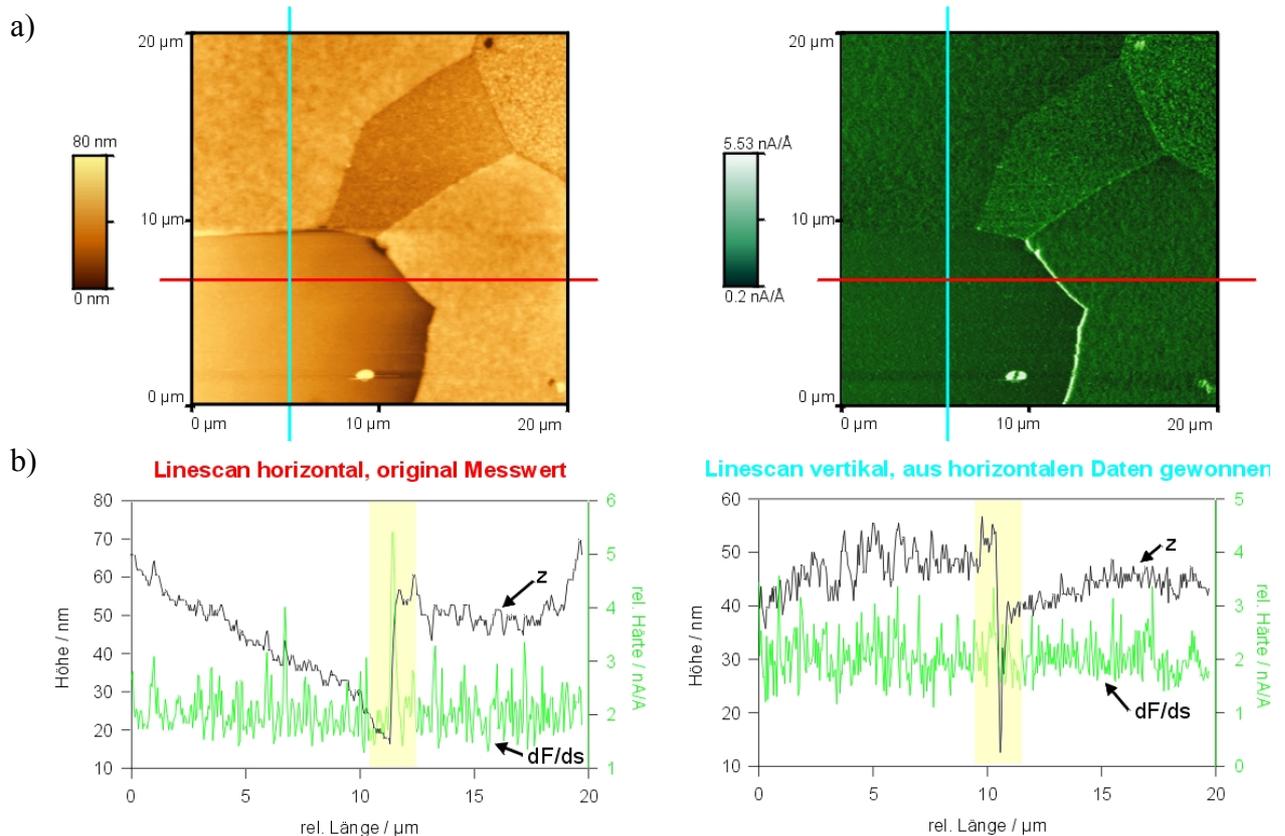


Abbildung 4-19: a) AFM- und  $dF/ds$ -Messungen an oxidbedeckter Probe ( $d_{\text{Oxid}} = 40 \text{ nm}$ ), Linien markieren Korngrenzen zwischen Körnern gleicher Eulerwinkel ( $\Theta = 43^\circ$ ), b) zugehörige Linescans

Untersucht man eine grabenförmige Korngrenze auf ihre mechanischen Eigenschaften, so zeigt sich, dass der Härteunterschied zwischen den Körnern an der Korngrenze lokalisiert ist und kein fließender Übergang besteht. Bestimmt wird der Übergang jedoch durch topographiebedingte Artefakte an der verbleibenden Rauigkeit der Kornoberfläche im nm-Maßstab. Eine größere Härte der Korngrenze kann jedoch nicht festgestellt werden.

Somit kann die in der Literatur strittige Frage nach der Natur der größeren Härte dahingehend beantwortet werden, dass es sich um Messartefakte handelt und nicht um tatsächliche mechanische Eigenschaften der Korngrenze.

## 4.2.3 Härte-Unterschiede der Oxidschicht

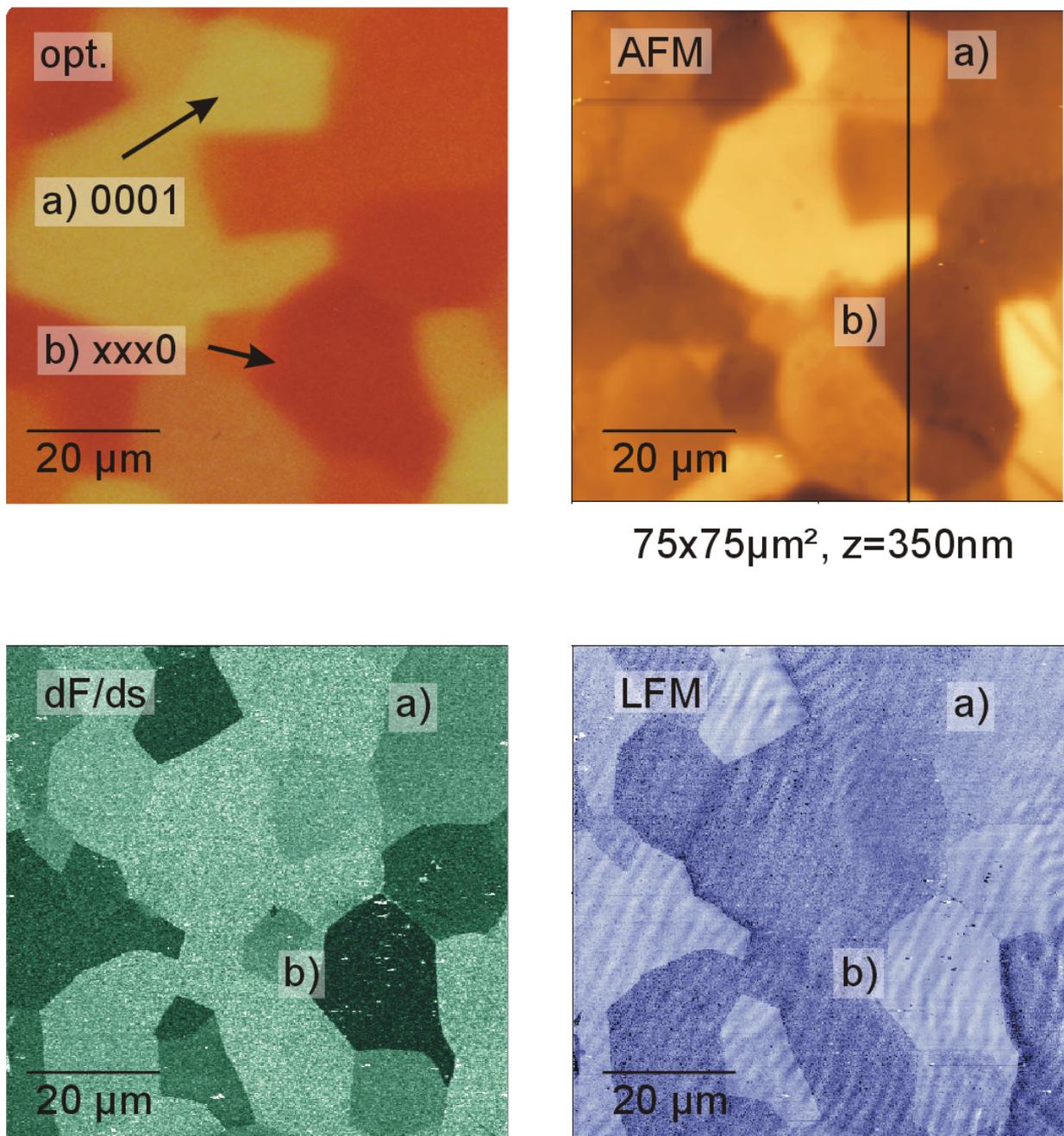


Abbildung 4-20: optische, AFM-, dF/ds-, LFM-Aufnahme einer oxidbedeckten (40 nm), polykristallinen Titanoberfläche (siehe Abbildung 4-13)

Bereits KOBUSCH konnte in seinen Arbeiten /Kobusch 96/ eine Inhomogenität der mechanischen Eigenschaften einer oxidbedeckten, polykristallinen Titanoberfläche feststellen und diese durch Messungen an einem Bikristall und optische Messungen mit bestimmten kristallographischen Orientierungen korrelieren. So ergaben sich für (0001)-orientierte Körner eine härtere, weniger "klebrige" Oxidschicht, für (xxx0)-orientierte

dagegen eine weichere, "klebrigere" Oxidschicht. Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit bestätigt werden. Abbildung 4-20 zeigt eine solche mit ca. 20nm Oxid ( $U_{ox}$  (SHE)=10V) bedeckte, polykristalline Feinkorn-Titanoberfläche. Das optische Bild zeigt die Kornstruktur anhand der Interferenzfarben, Korn a) besitzt (0001)-Orientierung, Korn b) (xxx0)-Orientierung. Diese Körner können auch in der AFM-Aufnahme gefunden werden. Auch hier zeichnet sich die Kornstruktur deutlich ab, jetzt jedoch als Falschfarbendarstellung, wobei unterschiedliche Farben unterschiedliche Höhen bedeuten. Die Körner selbst zeigen eine geringe Rauigkeit von  $R_a$  ca. 5nm, zwischen den Körnern jedoch treten Höhenunterschiede von teilweise mehreren 100nm auf (z.B.  $\Delta z(a/b) = 230$  nm) Die Höhenunterschiede als Folge der Elektropolitur wurden bereits in Kapitel 4.1.2 ausführlich diskutiert. Die simultan durchgeführte Messung der Elastizität oder Härte ( $dF/ds$ ) zeigt ebenfalls deutlich homogene Eigenschaften der Körner selbst, jedoch deutliche Unterschiede zwischen den Körnern. (0001)-orientierte Körner sind härter als (xxx0)-orientierte. Ein analoges Bild ergibt sich für die Messung der lateralen Reibungskräfte, sie sind auf (0001) geringer als auf (xxx0). Abbildung 4-21 zeigt die zugehörigen Höhenprofile mit eingezeichneten Korngrenzen. Alle dargestellten Meßgrößen weisen eine deutliche Änderung an der Korngrenze auf, bei nahezu konstantem Verlauf auf den einzelnen Körnern.

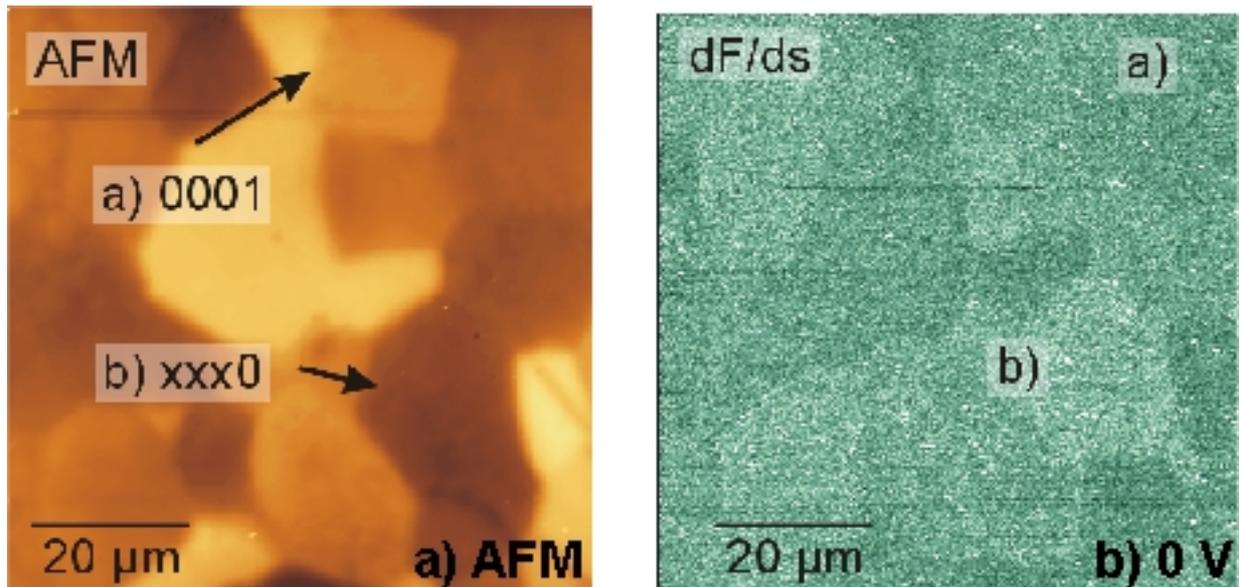
Abbildung 4-21: Höhenprofile zu Abbildung 4-20

#### 4.2.4 Einfluß der Oxidschichtdicke

Wie Abbildung 4-20 in vorigen Kapitel verdeutlichte, bestehen auf einer polykristallinen, mit 20 nm Oxid bedeckten Titanoberfläche deutliche Härteunterschiede der Oxidschicht auf Körnern unterschiedlicher kristallographischer Orientierung. Auf einer nur mit der natürlichen Oxidschicht bedeckten Oberfläche treten dagegen kaum Härteunterschiede auf. Zur weiteren Untersuchung wurde die Oxidschicht sukzessiv aufgebracht, d.h. nach Analyse mit dem AFM wurde die Probe potentiodynamisch bis zu einem bestimmten  $U_{ox}$  oxidiert. Mit jedem Zyklus wuchs  $U_{ox}$  von 0V bis 10V (SHE) an, dementsprechend die Oxidschicht von 2 nm bis zu 20 nm. Typische  $dF/ds$ -Messungen sind in Abbildung 4-22 dargestellt. Für den Fall der natürlichen Oxidschichtdicke von ca. 2 nm sind Unterschiede kaum erkennbar, die bei  $U_{ox} = 4$  V die Kornstruktur aufgrund unterschiedlicher Härte bereits deutlich erkennen lassen und bei 10 V wird das Maximum des Härteverhältnisses (0001)/(xxx0) erreicht. Die quantitative Auswertung des  $dF/ds$ -Signals, über gleich große Flächen gemittelt, gibt Abbildung 4-23 wieder. Wie auch bereits aus den  $dF/ds$ -Messungen deutlich wurde, verläuft

das Härteverhältnis (0001)/(xxx0) zunächst sehr konstant um 1, Unterschiede können kaum gemessen werden. Ab  $U_{ox} = 4V$  jedoch kommt es zu einem deutlichen Anstieg des Härteverhältnisses, welches im untersuchten Potentialbereich bis  $U_{ox} = 10 V$  nahezu linear bis zu 2,8 ansteigt. Da anhand des bloßen Verhältnisses  $H_a/H_b$  eine Entscheidung, ob das Oxid auf (0001) härter, das auf (xxx0) weicher wird, oder gar beides, nicht möglich ist, hilft ein Vergleich mit elektrochemischen Daten. Kudelka /Kudelka 95a/ fand für (0001)-orientierte Körner Änderungen des Schichtbildungsfaktors, der  $O_2$ -Entwicklung und der optischen Konstanten ab  $U_{ox} = 3 - 4 V$ , während sich die entsprechenden Eigenschaften auf (xxx0)-orientierten Körnern nicht änderten. Daher ist zu vermuten, dass es sich um einen Anstieg der Härte auf (0001) ab ca. 4 V handelt, bei konstanten mechanischen Eigenschaften für (xxx0).

Da sich ab ca. 3 V der Schichtbildungsfaktor  $k_{0001}$  von 2 nm/V auf nur noch 0,7 nm/V /Kudelka 95/ verringert und bei  $U_{ox} = 7 V$  wieder auf über 2 nm/V ansteigt, während  $k_{xxx0}$  für die untersuchten Potentialbereiche mit 2 nm/V konstant bleibt, ergeben sich im Laufe der sukzessiven Oxidation der Oberfläche Schichtdickenunterschiede. Um auszuschließen, daß die gemessenen Härteunterschiede der Oberfläche lediglich auf Unterschieden in der Oxidschichtdicke beruhen, wurde in Tabelle 7 das Härteverhältnis dem Schichtdickenverhältnis gegenübergestellt.



75x75 $\mu\text{m}^2$ , z=350nm

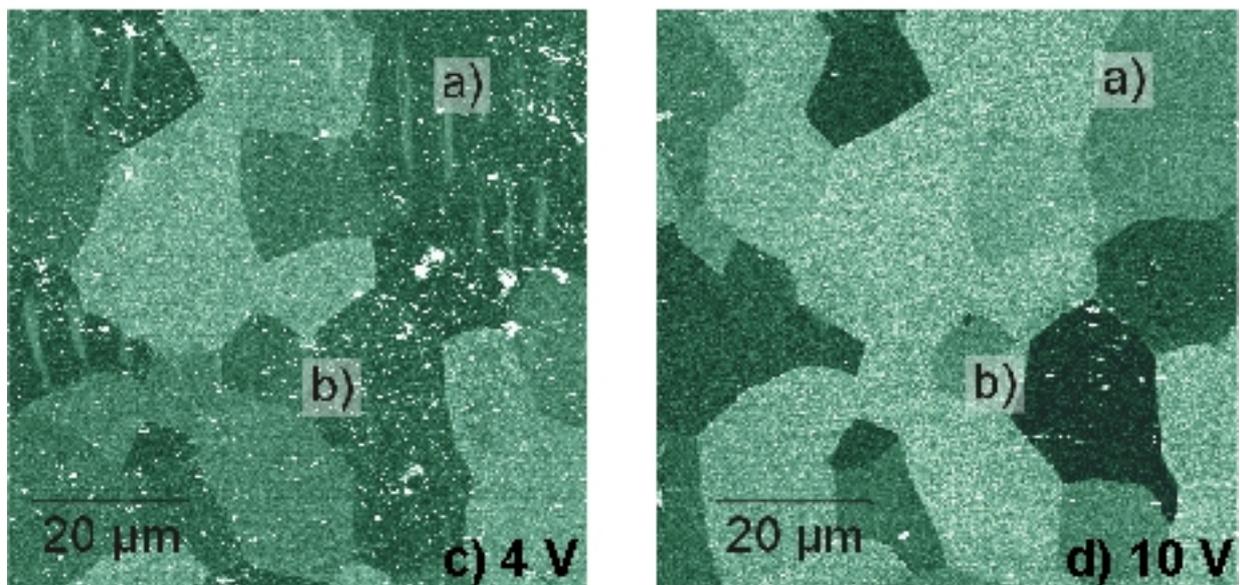


Abbildung 4-22: AFM-(a,  $U_{\text{ox}} = 10 \text{ V}$ ) und  $dF/ds$ -Aufnahme (b-d) auf Feinkorntitan in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke; a) AFM, b) natürliches Oxid („ $U_{\text{ox}} = 0 \text{ V}$ “), c)  $U_{\text{ox}} = 4 \text{ V}$ , d)  $U_{\text{ox}} = 10 \text{ V}$ ; markiert sind die Kornorientierungen 0001 (a), bzw. xxx0 (b)

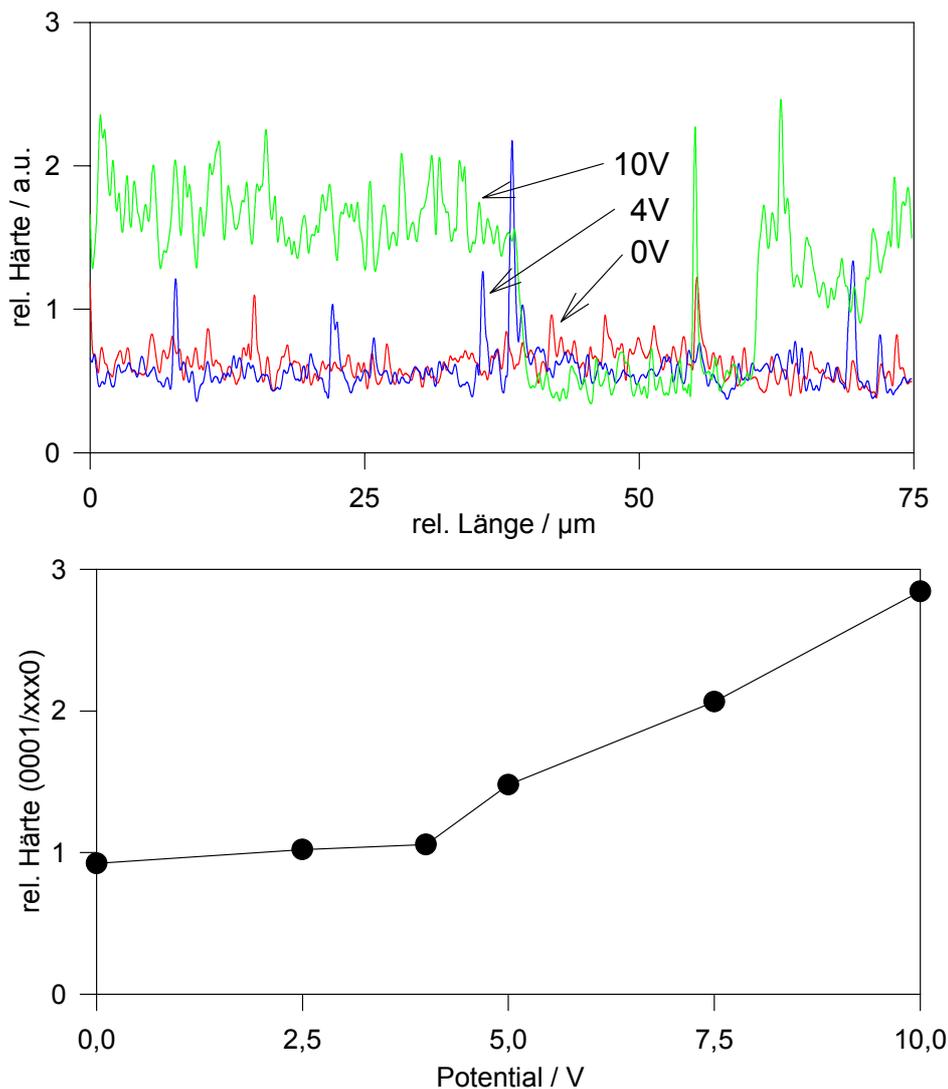


Abbildung 4-23: Härteprofil und Härteverhältnis (0001)/(xxx0) in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke, bzw.  $U_{ox}$

Während sich für Schichtbildungspotentiale bis ca. 4 V kaum Härteunterschiede messen lassen, sind dort die Unterschiede in der Oxidschichtdicke mit einem Verhältnis von 0,7 ((0001)/(xxx0)) am größten. Umgekehrt verhält es sich bei größeren Schichtbildungspotentialen. Hier werden die größten Härteunterschiede gemessen, während bei  $U_{ox} = 10$  V die Oxidschichten auf (0001) und (xxx0)-Körnern nahezu gleich sind /Kudelka 95/. Es ergibt sich kein linearer Zusammenhang zwischen den Schichtdicken- und Härteunterschieden, die gemessenen Härteunterschiede beruhen also tatsächlich auf unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Oxidschicht.

Tabelle 7: Vergleich Härteverhältniss gegenüber Schichtdickenverhältnis

$U_{ox}$ (SHE)	Härte (0001)/(xxx0)	$d_{ox}$ (0001) / nm /Kudelka 95a/	$d_{ox}$ (xxx0) / nm /Kudelka 95a/	$d_{ox(0001)}, d_{ox(xxx0)}$
0	0,92	0	2	0
2,5	1,02	5	7	0,7
4,0	1,06	7	10	0,7
5,0	1,48	8	12	0,7
7,5	2,07	10	17	0,6
10	2,84	18	20	0,9

## 5 Oberflächenmodifizierungen

### 5.1 Lokalisierte kathodische Modifizierung

#### 5.1.1 Lokalisierte Metallabscheidung auf TiN-Mikroelektroden

Eine Möglichkeit, metallisch leitfähige Bereiche in einer oxidbedeckten Titanoberfläche zu erzeugen ist, neben der in /Kobusch 98/ beschriebenen partiellen Reduktion des  $\text{TiO}_2$  durch Protoneninterkalation, die  $\text{N}_2^+$ -Implantation. Hierbei wird TiN erzeugt, bei dem das Leitungsband aus einem, mit einem Elektron besetzten,  $\text{Ti-3d}^1$ -Zustand gebildet wird und somit eine hohe, metallische Leitfähigkeit aufweist.

##### 5.1.1.1 Charakterisierung der TiN-Mikroelektroden

Mit der in *Kapitel 3.4* beschriebenen Vorgehensweise wurden TiN-Mikroelektroden, umgeben von einer n-halbleitenden  $\text{TiO}_2$ -Matrix, hergestellt, die nach dem Strippen des Photoresists zunächst durch Scanning Auger Microscopy (SAM) und zykl voltammetrisch charakterisiert wurden. Abbildung 5-1 zeigt die SAM mappings für TiN (a) und O (b). Aufgrund der sehr ähnlichen Austrittsarbeiten für Ti und N können diese Elemente im SAM nicht unterschieden werden, daher ist lediglich eine Angabe der TiN-Dichte möglich /Hirschfeld 99/. In beiden Fällen ist die erzeugte Mikroelektrode als kreisförmiger, ca. 100  $\mu\text{m}$  großer Bereich deutlich zu erkennen. Im TiN-mapping findet man ein deutlich erhöhtes Signal, im O-mapping eine Verarmung der Sauerstoffes. Das ungewöhnlich starke O-Signal um die Elektrode herum, ist bedingt durch die Präparation der Elektrode: zum einen kommt es während des Post- und Pre-Bakes zu einer thermischen Oxidation des Titans /Kudelka 95/, zum anderen konnte die Probe vor der  $\text{N}_2^+$ -Implantation aufgrund des Photoresists nicht wie sonst üblich oxidfrei gesputtert werden. Die Größe der Elektrode zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Größe der verwendeten Blende zur Belichtung von ebenfalls 100 $\mu\text{m}$  Durchmesser.

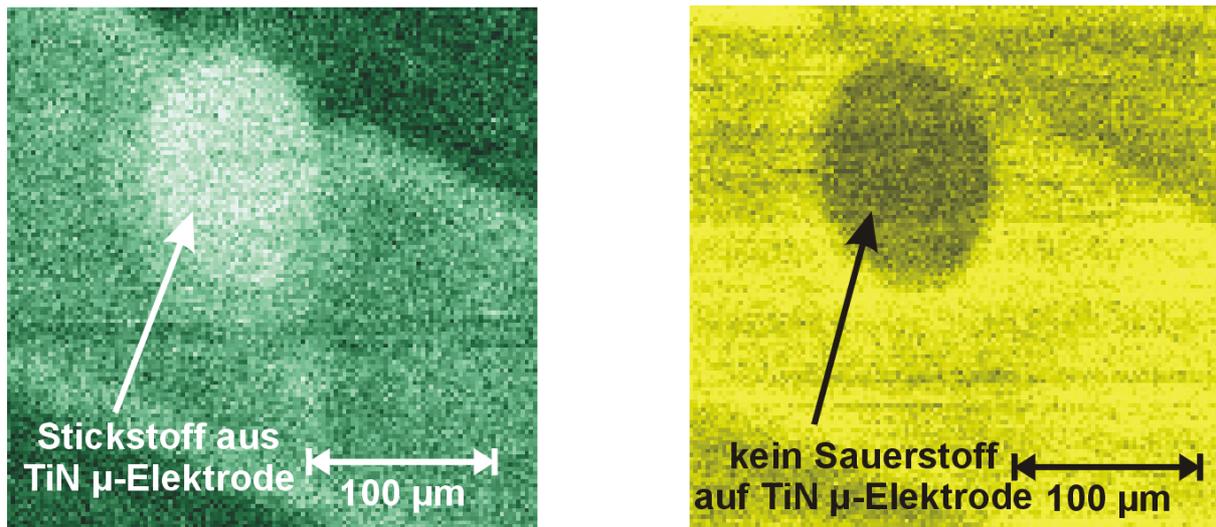


Abbildung 5-1: SAM TiN-mapping (a), O-mapping (b) typischer TiN/TiO<sub>2</sub>-Mikrostrukturen; aus /Voigt 99/

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der von Kudelka /Kudelka 95/ entwickelten nL-Tropfenmethode. Ein wesentlicher Unterschied bestand jedoch in der elektrischen Isolation der Elektrodenumgebung: bei Kudelka befand sich die Mikroelektrode stets in einer isolierenden Photoresistmatrix, während hier die Potentialbereiche so gewählt wurden, daß sich das TiO<sub>2</sub> elektrochemisch inaktiv verhielt und es nur zum Aufbau von Raumladungsrandschichten im Halbleiter kam. Abbildung 5-2 zeigt die Charakterisierung einer 50 μm Elektrode im Potentialbereich von 0,1 V bis 2,5 V (SHE) in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50 mV/s Vorschub. Man erkennt das für die elektrochemische Oxidation von TiN aus der Literatur /Siemensmeyer 91/ bekannte, typische Verhalten. Bis ca. 1,3 V (SHE) ist der Anstieg der Stromdichte nur gering. Dies zeigt zum einen die kinetische Stabilität des TiN bis 1,3-1,5 V (SHE), zum anderen die erfolgte Passivierung und damit isolierende Wirkung der umgebenden TiO<sub>2</sub>-Matix. Ab 1,5 V (SHE) wird das TiN bei Stromdichten von ca. 0,5 mAcm<sup>-2</sup> oxidiert. Oberhalb von ca. 2,0 V (SHE) sinkt die Stromdichte auf 0,35 mAcm<sup>-2</sup>, wie es für die Oxidation von Ti zu TiO<sub>2</sub> bei der vorliegenden Vorschubgeschwindigkeit typisch ist. Ein zweites Zyklovoltammogramm an identischer Stelle weist lediglich die Umladung der Raumladungsrandschicht und eine Repassivierung der gebildeten, bei 0,1 V (SHE) teilweise reduzierten TiO<sub>2</sub>-Deckschicht, auf.

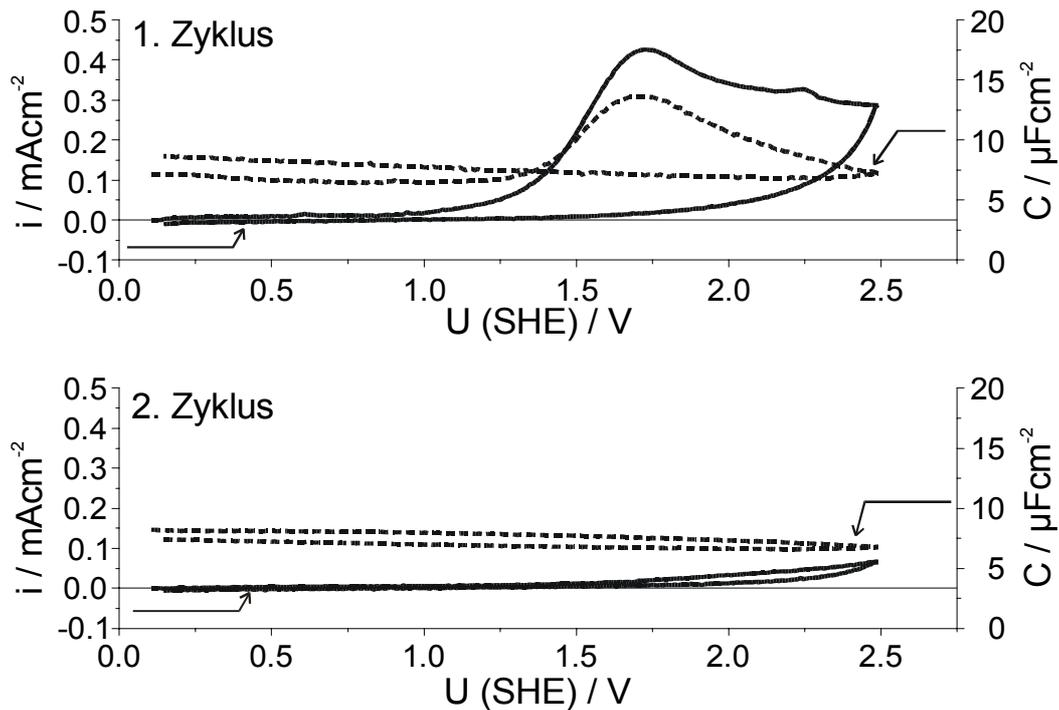


Abbildung 5-2: Zykelvoltammogramm und zugehörige Kapazitätskurven einer 50 µm-TiN-Mikroelektrode in TiO<sub>2</sub>-Matrix in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 0,1 – 2,5 V (SHE), |dU/dt|=50 mV/s; aus /Voigt 99/

### 5.1.1.2 Lokalisierte Kupferabscheidung

In der nL-Tropfenzelle konnte nach erfolgter Charakterisierung der Mikroelektroden die Abscheidung und Auflösung von Kupfer untersucht werden. Das Nernstpotential für den verwendeten Elektrolyten bestehend aus 0,1 M CuSO<sub>4</sub> in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beträgt  $U_{\text{Cu/Cu}^{2+}}(\text{SHE})=0,32 \text{ V}$ . Bei nur geringen kathodischen Überspannungen kommt ausschließlich auf dem metallisch leitfähigen TiN zu einer Abscheidung von Kupfer. Abbildung 5-3a) zeigt das Zykelvoltammogramm einer solchen Kupferabscheidung im Potentialbereich  $0,27 \text{ V} < U(\text{SHE}) < 0,57 \text{ V}$  ( $-50 \text{ mV} < \eta < 250 \text{ mV}$ ) beginnend bei  $U_i(\text{SHE}) = 0,57 \text{ V}$ . Zu einem deutlichen Ansteigen der kathodischen Stromdichte, und damit zur Metallabscheidung, kommt es erst nach dem Überschreiten einer kritischen Überspannung  $\eta_{\text{crit}}$  /Budevski 96/. Sie kann anhand des Zykelvoltammogrammes zu  $\eta_{\text{crit}} \approx 35 \text{ mV}$  bestimmt werden. Im anodischen Durchlauf kommt es bei Erreichen des Nernstpotentials zum Auflösen des zuvor abgeschiedenen Kupfers. Das Ladungsverhältnis beträgt hierbei 0,95 und zeigt, daß das abgeschiedene Kupfer vollständig wieder aufgelöst werden kann. Ein SAM Cu-mapping einer bei  $U(\text{SHE}) = 0,27 \text{ V}$  polarisierten TiN/TiO<sub>2</sub>-Mikrostruktur (Abbildung 5-4a)) zeigt eine kreisförmige, ca. 100 µm große Kupferabscheidung. Dies zeigt deutlich, daß es bei kleinen

kathodischen Überspannungen ( $|\eta| < 50 \text{ mV}$ ) ausschließlich auf den metallisch leitfähigen TiN zur Abscheidung von Kupfer kommt, nicht aber auf dem umliegenden  $\text{TiO}_2$ .

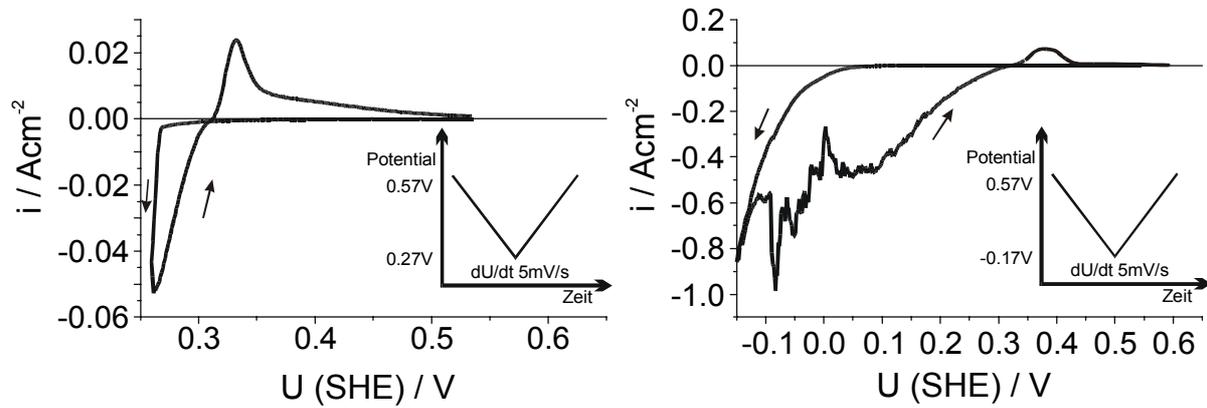


Abbildung 5-3: Zyklovoltammgramme zur Cu-Abscheidung, bzw. -auflösung einer  $50 \mu\text{m}$ -TiN-Mikroelektrode in  $\text{TiO}_2$ -Matrix  $0,1 \text{ M CuSO}_4$  in  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . a)  $0,57 \text{ V} - 0,27 \text{ V (SHE)}$ , b)  $0,57 \text{ V} - -0,17 \text{ V (SHE)}$ ,  $|dU/dt|=5 \text{ mV/s}$ ; aus /Voigt 99/

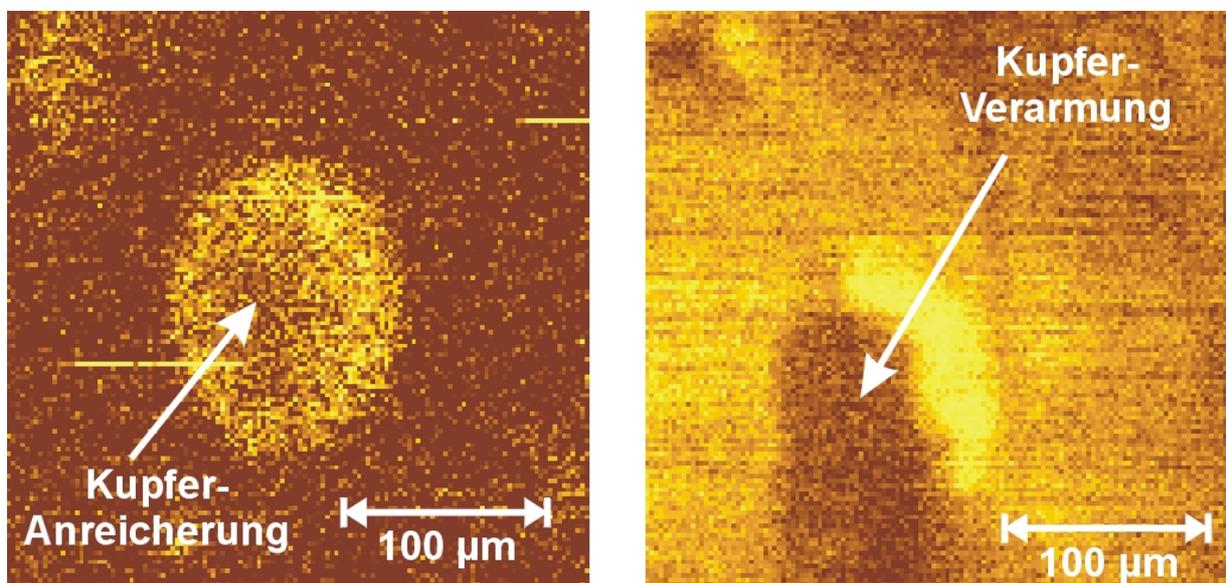


Abbildung 5-4: SAM Cu-mapping einer  $\text{TiN/TiO}_2$ -Mikrostruktur a) nach kathodischer Polarisation bei  $U(\text{SHE}) = 0,27 \text{ V}$  ( $|\eta| < 50 \text{ mV}$ ); b) nach vollständiger Cu-Bedeckung ( $|\eta| > 220 \text{ mV}$ ) und anschließender anodischer Polarisation bei  $U(\text{SHE}) = 0,6 \text{ V}$ .

Erst bei größeren kathodischen Überspannungen ( $|\eta| > 220 \text{ mV}$ ) bleibt die Kupferabscheidung (Abbildung 5-3b)) nicht alleine auf die TiN-Mikrostruktur begrenzt, sondern erstreckt sich über die gesamte, vom Elektrolyten bedeckte Fläche.

Bei Potentialen anodisch vom Nernstpotential wird jedoch nur ein geringer Anteil (Ladungsverhältnis 0,1) wieder aufgelöst. Wie aus Abbildung 5-4b) deutlich wird, kommt es lediglich im Bereich der TiN-Mikroelektrode zur Metallauflösung. Das zugehörige Bandschema (Abbildung 5-5) erklärt dieses Verhalten. Das elektrochemisch gebildete, n-halbleitende  $\text{TiO}_2$  besitzt eine Bandlücke von  $E_g = 3,2 \text{ eV}$  /Leitner 86/. Durch die Unterschiede zwischen dem Gleichgewichtspotential des Kupfers ( $U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}(\text{SHE})=0,32 \text{ V}$ ) und dem Flachbandpotential des  $\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{fb}}(\text{SHE}) \approx 0 \text{ V}$ ) /Schultze 97/ kommt es zu (*open circuit?*) einer anodischen Bandverbiegung (Abbildung 5-5a)). Die erheblich höheren kritischen Überspannungen bei der Kupferabscheidung auf n-Halbleitern werden, unter Vernachlässigung von Oberflächenzuständen, durch die Bandverbiegung hervorgerufen, da diese weitestgehend reduziert werden muß. Erst dann kann es zum Ladungsaustausch zur Metallabscheidung, wie in (Abbildung 5-5b)) gezeigt, zwischen der Leitungsbandkante und dem Elektrolyten kommen. Nach erfolgter Kupferabscheidung verhält sich das System wie eine Schottky-Diode (Abbildung 5-5c)), die in anodischer Richtung den Ladungstransport, und damit die Kupferauflösung, sperrt. Nach /Schultze 86/ erlaubt dieses Modell jedoch nur qualitative Aussagen, da die Eigenschaften des  $\text{TiO}_2$ -Filmes, wie Dicke, Kristallinität und Homogenität, die Bandstruktur beeinflussen, und damit Einfluß auf die Metallabscheidung und -auflösung nehmen.

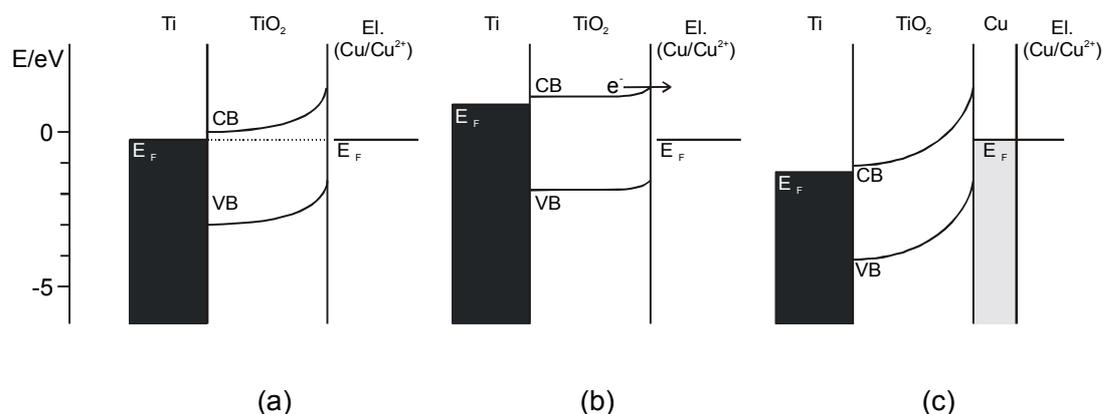


Abbildung 5-5: Bandschema des System  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ; a) für Gleichgewichtsbedingungen, b) für Cu-Abscheidung bei kathodischen Überspannungen, c) bei anodischen Überspannungen nach Cu-Abscheidung

## 5.2 Lokalisierte, spitzeninduzierte anodische Modifizierung

### 5.2.1 Oxidbedecktes Titan

Neben Untersuchungen mittels AFM wurden auf oxidbedeckten Titanoberflächen auch STM-Messungen durchgeführt. In der Literatur sind nur wenige Messungen dieser Art bekannt. Einen der Gründe hierfür stellen die halbleitenden Eigenschaften der Oxidschicht dar. Im Gegensatz zu Metalloberflächen, bei denen wenige 10 mV Tunnelspannung ausreichen, um Tunnelströme von einigen nA zu ermöglichen, sind für das Tunneln auf technischen TiO<sub>2</sub>-Oberflächen Modifizierungen nötig. Häufig wird die Oberfläche in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre partiell reduziert, so daß zusätzliche Donortermine (Ti e<sub>2g</sub>) entstehen. Diese verleihen dem Oxid einen verstärkten metallischen Charakter und damit eine deutlich bessere Leitfähigkeit. Auch Messungen im UHV bei höheren Temperaturen um 400°C wurden berichtet, hier konnte teilweise sogar atomare Auflösung von einkristallinen TiO<sub>2</sub>-Proben /Fischer 96/ erreicht werden.

Kobusch untersuchte anodische TiO<sub>2</sub>-Schichten mittels STS und fand eine scheinbare Abhängigkeit der Bandlücke in den Tunnelzuständen von der Oxidschichtdicke. Er konnte zeigen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Tunnelprozeß im Oxid stattfindet, da bei kathodischer Polarisierung erst bei Vorliegen einer Feldstärke von mindestens  $0,2 \cdot 10^6$  cm/V konstante Tunnelbedingungen herrschten. Erst ab diesem Wert kommt es zu einer ausreichenden Bandverbiegung, so daß Elektronen vom Ti ins Leitungsband des TiO<sub>2</sub> tunneln können. Unter diesen Bedingungen konnten stabile Tunnelströme erhalten werden, jedoch keine STM-Bilder, da die STM-Sonde 1-2 nm in das Oxid eindringt.

Abbildung 5-6 zeigt STM-Messungen an einer solchen, (0001)-orientierten Probe. Die vorliegenden Messungen wurden auf einem Ti-Bikristall mit den Eulerwinkeln der Oberflächen von 0° (0001) und 36° durchgeführt. Nach mechanischer und elektrochemischer Politur der Proben wurde das dickere Polieroxid durch Behandlung mit 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 24 h in eine natürliche, dünnere Oxidschicht überführt. Als Bedingung für einen stabilen Tunnelstrom nennt Kobusch /Kobusch 98/ bei einem Tunnelstrom von  $I_t = 1$  nA eine nötige Feldstärke von ca.  $2 \cdot 10^6$  cm/V um stabile Tunnelströme zu erhalten. Bei der hier vorliegenden Oxidschichtdicke von ca. 2 nm entspricht dies einer Tunnelspannung von  $U_{\text{bias}} = 0,4$  V. Unter diesen Bedingungen ist ein Abbilden der Oberflächentopographie nicht möglich, da es zu einem Eindringen der STM-Sonde in das Oxid kommt. Stabile Aufnahmen konnten erst bei

einer Feldstärke von  $5 \cdot 10^6$  cm/V, entsprechend einer Tunnelspannung  $U_{\text{bias}} = -1$  V, und einem Tunnelstrom von  $I_t = 0,5$  nA erhalten werden.

Ein Abbilden der Feinstruktur der oxidbedeckten Ti-Oberfläche mittels STM im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich wurde damit teilweise möglich. Abbildung 5-6 a) zeigt eine körnige, 3—5 nm rauhe Oberflächentopographie mit Strukturgrößen von wenigen 10 nm lateraler Dimension. Insbesondere bei Abbildung 5-6 b), weniger deutlich bei c) ist eine Überlagerung der Oberflächentopographie von der Form der STM-Sonde zu erkennen.

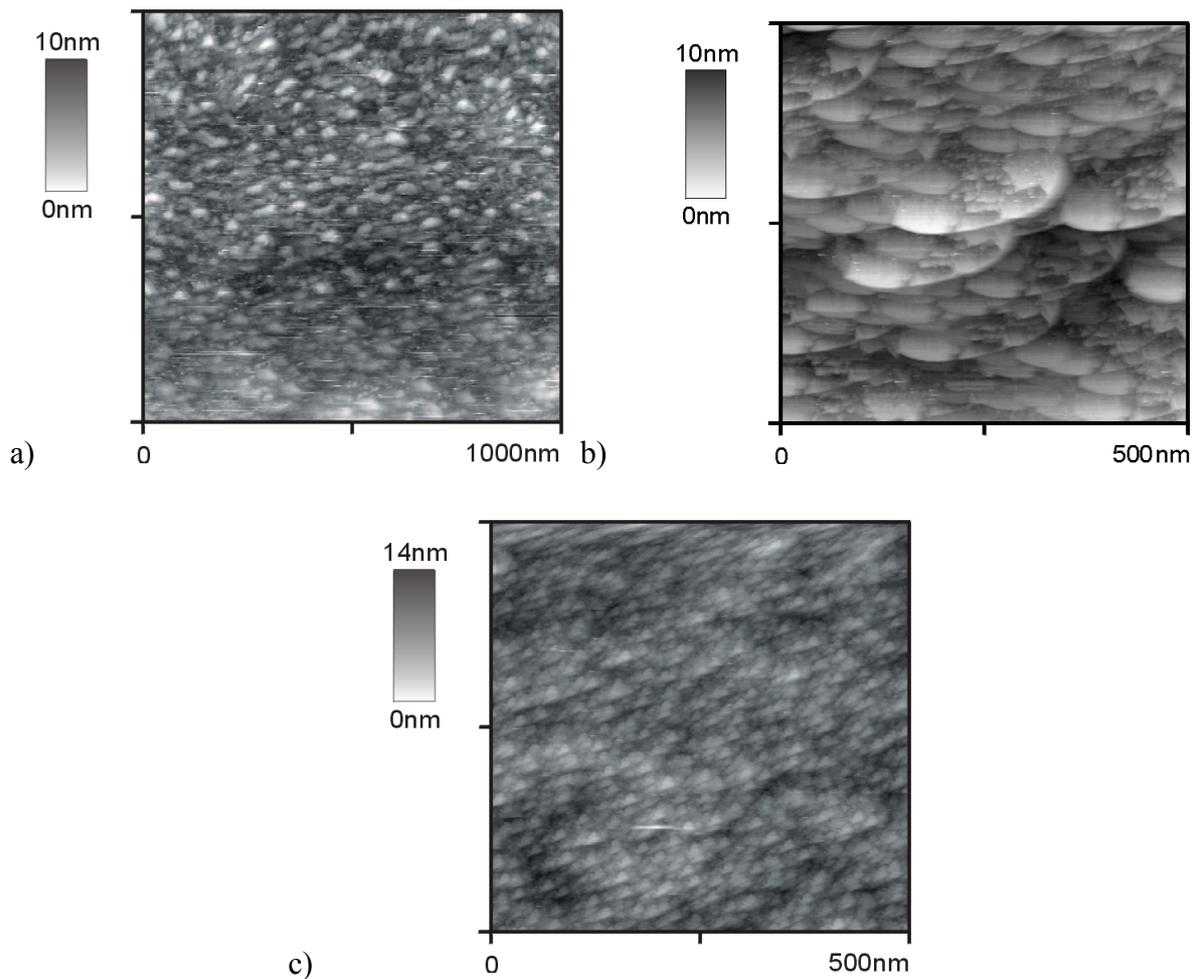


Abbildung 5-6: STM-Aufnahme von 0001-Titan, Polieroxid in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gedünnt, PtIr 80/20-STM-Sonde,  $U_{\text{bias}} = -1$  V,  $I_T = 0,5$  nA, a) – c) unterschiedliche Stellen auf Bikristall

Stabile STM-Aufnahmen der anderen Fläche des Bikristalls mit einem Eulerwinkel von  $36^\circ$  konnten jedoch nicht erhalten werden. Abbildung 5-7 zeigt den Hinlauf der entsprechenden Messungen in unterschiedlichen Auflösungen. Die von rechts nach links verlaufenden,

streifenförmigen Strukturen sind typisch für ein Eindringen der STM-Sonde in die Oberfläche. Es ist bekannt, daß das anodische Oxid auf einer (0001)-orientierten Oberfläche, verglichen mit anderen Orientierungen, sowohl die größere Leitfähigkeit, als auch die geringere Oxidschichtdicke besitzt /Kudelka 95a/. Die mit einer dickeren Oxidschicht verbundene geringere Bandverbiegung an der Phasengrenze Ti/TiO<sub>2</sub>, die nach Kobusch für den Tunnelprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, führt offenbar zu einer deutlichen Verschlechterung der Tunnelbedingung. Ein stabiler Tunnelkontakt kann nicht eingestellt werden, ohne dass es zu einem Kontakt der Sonde mit der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche kommt.

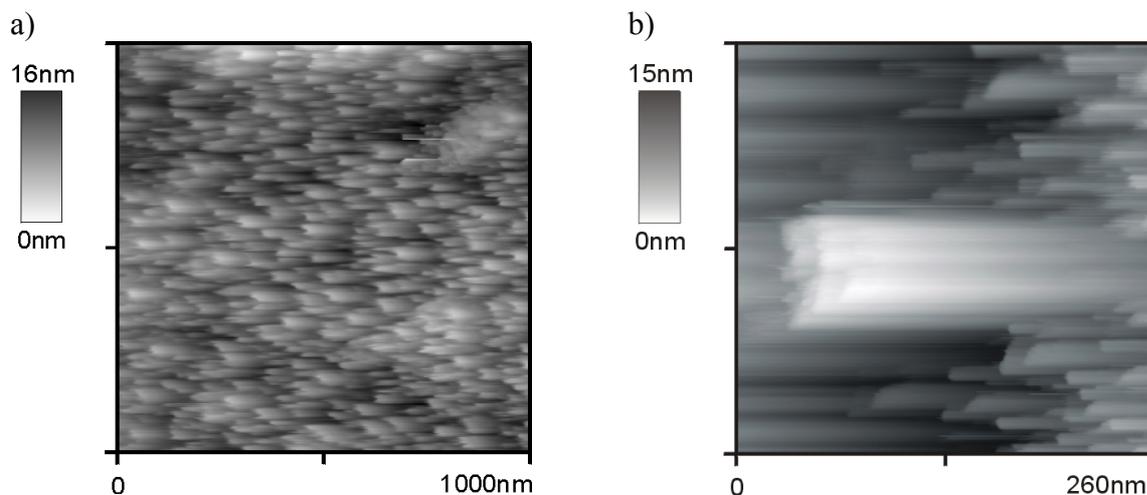


Abbildung 5-7: STM-Aufnahme von Titan (Eulerwinkel 36°), Polieroxid in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gedünnt, PtIr 80/20-STM-Sonde,  $U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$ ,  $I_{\text{T}} = 0,5 \text{ nA}$ , a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , Höhe 16 nm, b)  $260 \times 260 \text{ nm}^2$ , Höhe 15 nm

Dennoch konnten zumindest auf (0001)-Flächen einer Ti-Probe, nicht nur tunnelspektroskopische Messungen, sondern auch stabile und reproduzierbare STM-Aufnahmen unter atmosphärischen Bedingungen erhalten werden. Die damit verbundenen erheblichen experimentellen Anforderungen ließen eine anodische Modifizierung der Oberfläche jedoch nicht zu.

### 5.2.2 Titannitrid

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wurde eine polierte Ti-Probe durch N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Implantation in metallisch leitfähiges TiN überführt. Entsprechend den elektronischen Eigenschaften wurden stabile Tunnelverhältnisse auf TiN-bedeckten Proben bereits bei einer Tunnelspannung von  $U_{\text{bias}} = -100 \text{ mV}$  bei  $I_{\text{T}} = 1 \text{ nA}$  erhalten, wie es für Metalle üblich ist. Abbildung 5-8a) zeigt die STM-Aufnahme einer solchen Oberfläche mit Clustern von ca. 50 –

100 nm Durchmesser und einer Höhe von wenigen nm. Durch Anlegen eines Spannungspulses von 2 V an einer bestimmten Stelle auf der Probe können Bereiche unterhalb der STM-Sonde oxidiert werden, so daß sich lokal ein Oxidcluster mit einer Länge von ca. 400 nm und einer Breite von ca. 250 nm bildet. Die lateralen Dimensionen werden im Wesentlichen durch die Sondengeometrie und die Feldverteilung unterhalb der Sonde bestimmt. Die Höhe erscheint im STM mit ca. 10 nm jedoch deutlich höher als dies bei einem Schichtbildungsfaktor  $k = 2 \text{ nm/V}$  der Fall sein dürfte. Eine korrekte Abbildung der Höhe ist allerdings auch nicht zu erwarten, da sich einerseits die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche durch die Oxidation lokal drastisch geändert haben, andererseits verursacht ein Penetrieren der STM-Sonde in das Oxid unreproduzierbare Höheninformationen. Die Abbildung der Probe nach der Oxidation konnte nicht mehr bei  $U_{\text{bias}} = -100 \text{ mV}$  und  $I_T = 1 \text{ nA}$  durchgeführt werden, stabile Tunnelverhältnisse mit guten Abbildungseigenschaften ergaben sich erst bei  $U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$  und  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Da eine Deformation der Spitze zwar eine Verschlechterung der Abbildungsqualität bedeuten würde, nicht aber eine derart deutliche Änderung der Tunnelbedingungen, ist dies ein deutlicher Hinweis auf eine zumindest partielle Oxidation des TiN auch in Bereichen, die sich während des Spannungspulses nicht unmittelbar unterhalb der Sonde befanden.

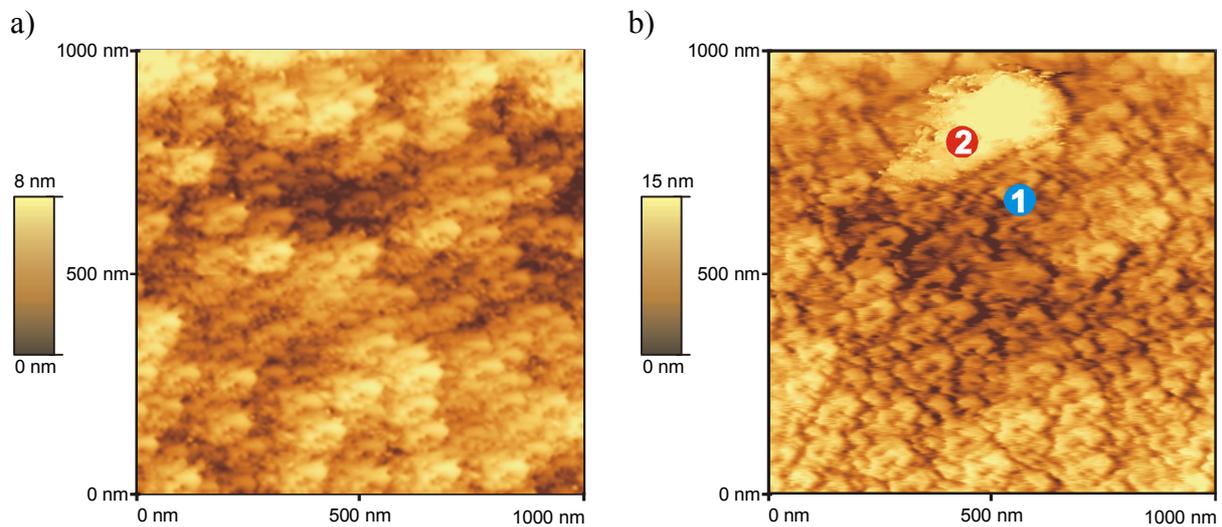


Abbildung 5-8: STM auf TiN, a) vor Oxidation  $-100 \text{ mV}$ ,  $1 \text{ nA}$ , b) nach Oxidation  $-1 \text{ V}$ ,  $1 \text{ nA}$

An den in Abbildung 5-8b) mit (1) und (2) markierten Stellen wurden VTS-Tunnelspektren aufgenommen, die in Abbildung 5-9 wiedergegeben sind. Messung (1) wurde neben der erzeugten Oxidstruktur auf TiN aufgenommen. Die VTS-Kurve zeigt bei einer initialen Spannung von  $U_{\text{bias}} = -100 \text{ mV}$  und  $I_T = 1 \text{ nA}$  die Charakteristiken eines metallischen Leiters:

der Nulldurchgang des Tunnelstroms liegt im Nullpunkt der Biasspannung ohne eine Lücke in den Tunnelzuständen aufzuweisen, sowohl im Anodischen, wie auch im Kathodischen treten große Tunnelströme auf, die bei  $U_{\text{Bias}} = |1\text{V}|$  größer als 20nA liegen. Die VTS-Messung (2) wurde dagegen auf der generierten Oxidstruktur durchgeführt.

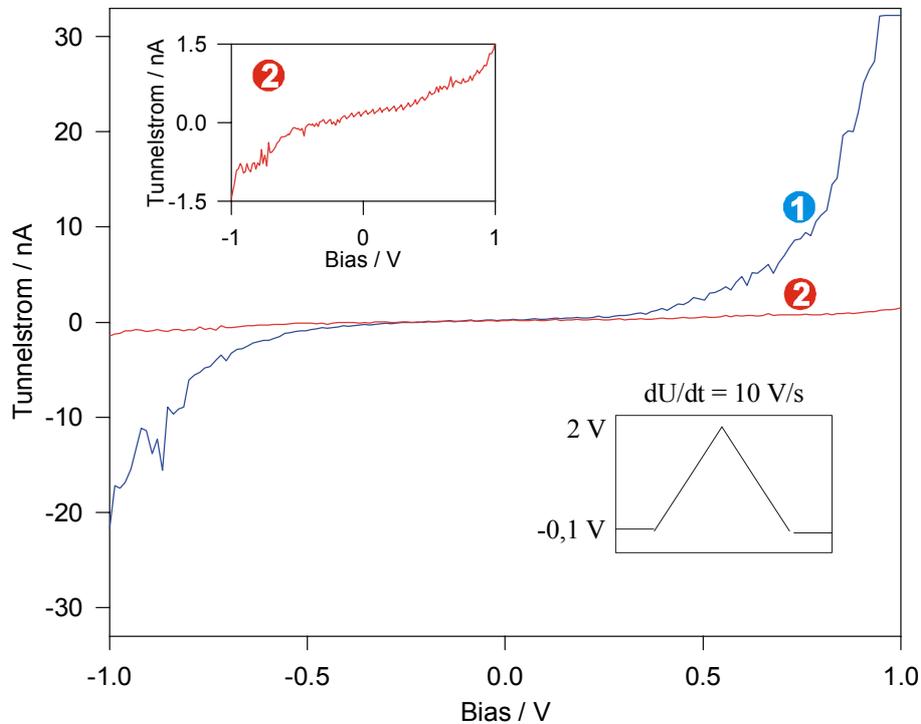


Abbildung 5-9: STS auf TiN nach Oxidation, Setpoint:  $U_{\text{bias}} = -100\text{ mV}$ ,  $I_T = 1\text{ nA}$

### 5.2.3 Silizium

Anders als Ti-Oberflächen sind halbleitende Silizium-Oberflächen mittels STM deutlich einfacher abzubilden und daher gut untersucht. Anders als bei Ti/TiO<sub>2</sub> findet man beim System Si/SiO<sub>2</sub> in der Literatur viele Berichte über STM-Untersuchungen, in vielen Fällen sogar mit atomarer Auflösung /Wiesendanger 95/

Auf n-Si (100), 10-15  $\Omega\text{cm}$  wurden nach Entfernen der natürlichen Oxidschicht ortsaufgelöste Oberflächenuntersuchungen und -modifikationen durchgeführt. Mit einer Sonde aus Pt/Ir (80/20) wurde die Oberfläche bei  $U_{\text{Bias}} = -0,5\text{ V}$  und  $I_T = 1\text{ nA}$  unter atmosphärischen Bedingungen abgebildet. Die STM-Aufnahme vor der Modifizierung zeigt auf einer Fläche von  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$  eine nahezu glatte, mit ca. 20 nm breiten und ca. 1,5 nm hohen Clustern

bedeckten Oberfläche mit einer mittleren Rauigkeit  $R_a = 0,8 \text{ nm}$  (Abbildung 5-10 a). Diese Topographie ist typisch für polierte Siliziumwaferoberflächen nach der Entfernung der natürlichen Oxidschicht durch 5% HF in Ethanol.

Zur ortsaufgelösten Nanostrukturierung der Probe durch lokale, spitzeninduzierte Oxidation wurde die STM-Sonde im Tunnelkontakt auf der Oberfläche gezielt positioniert und mittels Voltage-Tunneling-Spectroscopy (VTS) modifiziert. Dazu wurde ein Spektrum des Tunnelstroms im Spannungsbereich  $-2 \text{ V} \leq U_{\text{Bias}} \leq 8 \text{ V}$  mit  $dV/dt = 10 \text{ V/s}$  ausgehend von den initialen Tunnelbedingungen  $U_{\text{Bias}} = -0,5 \text{ V}$  und  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

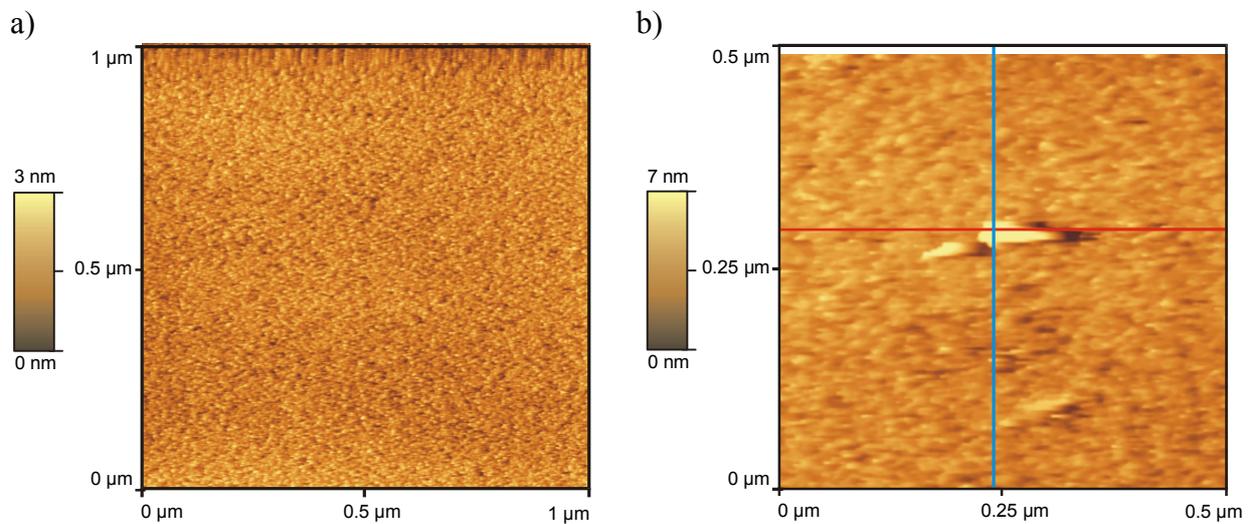


Abbildung 5-10: STM-Aufnahme a) vor und b) nach Oxidation mit STM-Sonde,  $U_{\text{bias}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$

Die Tunnelstrom für den Hinlauf zeigt das typische Verhalten eines n-Halbleiters (Abbildung 5-11 a). Im Bereich von  $0 \text{ V}$  bis ca.  $1 \text{ V}$  erkennt man eine deutliche Lücke in den Tunnelzuständen, verursacht durch die  $1,1 \text{ eV}$  große Bandlücke des Siliziums. Ab ca.  $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ V}$  übersteigt der Tunnelstrom den Meßbereich des verwendeten Vorverstärkers des Topometrix Discoverer TMX 2000. Im Rücklauf fällt der Tunnelstrom bereits ab  $U_{\text{Bias}} = 3,5 \text{ V}$ . Anders als im Hinlauf beobachtet man einen deutlich steileren Abfall des Tunnelstromes, auch im weiteren Verlauf der Spannungsrampe im Kathodischen nicht wieder ansteigt. Die Lücke der Tunnelzustände beginnt im Rücklauf bereits ab ca.  $3 \text{ V}$  Biasspannung. Dies spiegelt die größere Bandlücke und schlechtere Leitfähigkeit des gebildeten  $\text{SiO}_2$  wieder.

Abbildung 5-10 b) gibt die Oberfläche nach der Modifizierung wieder. Auffällig ist zunächst die deutlich schlechtere Abbildungsqualität, Hinweis auf eine mechanische Deformation der STM-Sonde während der Modifizierung. Diese Deformation rührt entweder von dem

angelegten Spannungspuls unter Abschaltung des Regelsystems her oder von dem Oxidwachstum unmittelbar unterhalb der Sonde.

In der Bildmitte befinden sich zwei ca. 25 nm hohe und  $100 \times 50 \text{ nm}^2$  breite Oxidstrukturen, deren Höhenprofil in Abbildung 5-11 b) dargestellt ist. Offensichtlich besaß die verwendete STM-Sonde eine Doppelspitze, die jedoch zuvor keinen negativen Einfluß auf die Abbildungsqualität hatte.

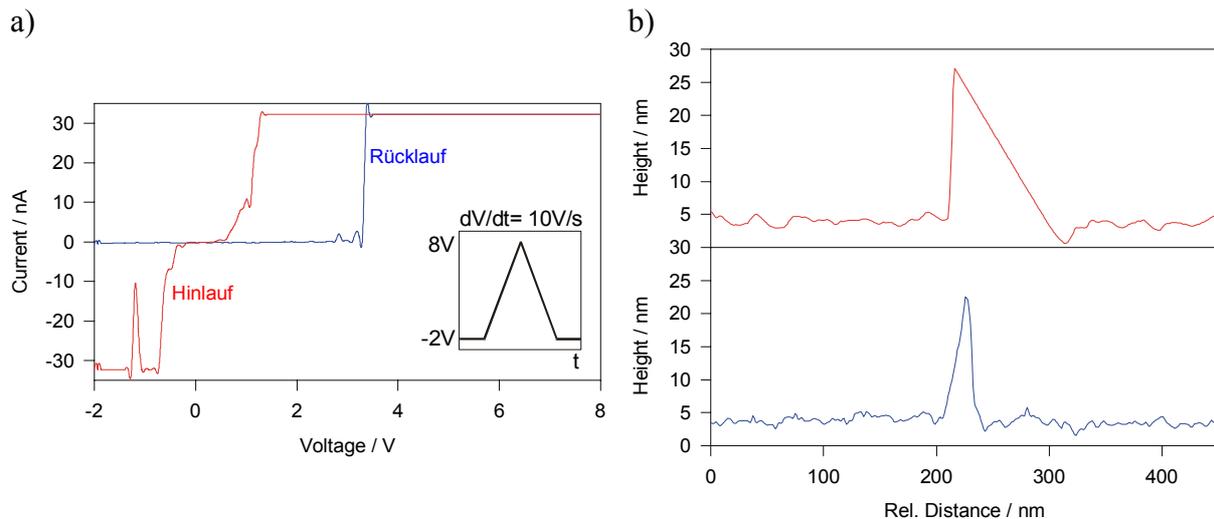


Abbildung 5-11: a) VTS zur Oxidation,  $-2 \text{ V} \rightarrow 8 \text{ V} \rightarrow -2 \text{ V}$ ,  $10 \text{ V/s}$ , b) Linescan der Oxidstruktur (markierte Stellen in Abbildung 5-10)

Dies zeigt aber auch die herausragende Bedeutung der Geometrie der verwendeten Sonde, die einen erheblichen Einfluß auf die erzeugte Struktur besitzt. Da die Sonde während der Oxidation beschädigt wird, muss sie nach jeder Strukturierung ausgewechselt werden. Damit wären systematische Untersuchungen hinsichtlich der Einflußparameter auf das Oxidwachstum nicht aussagekräftig, da bei der Sondenpräparation der PtIr-Spitzen keine reproduzierbaren Sondengeometrien erzielt werden können. Geeignete Sonden wären z.B. Bor-dotierte Diamantspitzen gewesen, diese standen jedoch während des experimentellen Teils der Arbeit nicht zur Verfügung.

## 6 Zusammenfassung

Aufgrund des hohen Ortsauflösungsvermögens der in dieser Arbeit verwendeten oberflächenanalytischen Methoden, der Rastersondenmikroskopie, kommt der Probenpräparation, die die Struktur der Oberfläche maßgeblich beeinflusst, eine überragende Bedeutung zu. Das bisher am Institut übliche Verfahren zielte auf möglichst glatte Oberflächen auf den einzelnen Körnern des polykristallinen Titans für optische Untersuchungen ab, der Höhenunterschied an den Korngrenzen war von untergeordneter Bedeutung. Die Probenpräparation wurde dahingehend optimiert, dass sich auch an den Korngrenzen zwischen Körnern unterschiedlicher Abtragsrate beim Elektropolieren Höhenunterschiede von nur wenigen 10 nm einstellen (Kapitel 4.1.2). Zudem konnte die Ausbildung selbstorganisierender, Honigwaben-ähnlicher Strukturen auf (0001)-Orientierungen während der Elektropolitur beobachtet werden (Kapitel 4.1.3).

Auf den so präparierten Oberflächen konnten nun erstmals die Korngrenzen auf technischen Titanproben mit höchster Auflösung untersucht und zwei unterschiedliche Korngrenzentypen unterschieden werden. Die in früheren Veröffentlichungen beschriebenen Flanken konnten auch in dieser Arbeit beobachtet werden, jedoch wurden in Abhängigkeit vom Eulerwinkel zwischen zwei Körnern und der Dauer der Elektropolitur zur Probenpräparation auch grabenförmige Korngrenzen gefunden. Bei nur kleinem Unterschied in den Eulerwinkeln der Körner wurden grabenförmige Korngrenzen beobachtet, die typischerweise 10 nm tief und 150 nm breit waren. Bei größeren Differenzen der Eulerwinkel kam es zur Ausbildung von Flanken, deren Dimensionen weitestgehend von dem Höhenunterschied zwischen und der Rauigkeit auf den Körnern bestimmt wurde. Der Winkelunterschied, ab dem es zur Ausbildung von Flanken kam, hing im wesentlichen von der Dauer der Elektropolitur ab: bei nur 60s Politur konnten Gräben bis zu Winkelunterschieden von 30° beobachtet werden, bei Polituren von 150s oder länger treten Gräben nur bei identischen Eulerwinkeln auf (Kapitel 4.1.5).

Durch die Fähigkeit des AFMs, mechanische Eigenschaften der Probe untersuchen zu können, wurde die in der Literatur lang diskutierte Frage nach der Härte der Korngrenze dahingehend beantwortet, dass die Korngrenze keine Härteunterschiede im Vergleich zum umgebenden Material aufweist. Frühere Messungen, die scheinbare Härteunterschiede ergaben, wurden an Korngrenzen mit bis zu 400 nm hohen Flanken durchgeführt, hier kommt

es unweigerlich zu einer Beeinflussung der Härtemessung durch die Topographie der Probe (Kapitel 4.2.2).

Bereits in der Literatur bekannt ist die unterschiedliche Härte von Oxiden auf Titankörnern unterschiedlicher Textur: Oxide auf (0001) sind härter als solche auf (xxx0)-Orientierungen. Da diese Härteunterschiede auf mit natürlichem Oxid bedecktem Titan nicht auftreten, wurde der Verlauf der Härteunterschiede in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke untersucht. Dabei wurden gleiche Härten der Oxidschicht bis zu einem Schichtbildungspotential von 4 V gemessen, erst bei weiterem Schichtwachstum kam es zu einer deutlichen Ausprägung der Unterschiede. Da ein ähnliches Verhalten für andere Größen, wie z.B. dem Schichtbildungsfaktor oder den optischen Konstanten für (0001)-orientierte Körner bereits beobachtet wurde, wurde die Änderung der Härte dem (0001)-orientierten Korn zu geordnet. Die Herkunft dieser unterschiedlichen Härte entzieht sich jedoch leider den Möglichkeiten der Rastersondenmikroskopie und war daher nicht Gegenstand dieser Arbeit (Kapitel 4.2.4).

Die laterale Verteilung und lokalisierte Modifizierung elektronischer Eigenschaften von Titanoberflächen war ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen. Durch Photolackmikroelektroden wurden mittels  $N_2^+$ -Implantation metallisch leitfähige TiN-Bereiche erzeugt. Damit wurden Mikroelektroden, die anstatt von einer geometrischen Barriere von einer halbleitenden  $TiO_2$ -Matrix umgeben war, erzeugt. Zur Demonstration der Funktionalität wurde die Kupferabscheidung und -auflösung untersucht (Kapitel 5.1.1).

Erstmals gelang in dieser Arbeit auch die Abbildung von oxidbedeckten, nicht reduzierten Titanoberflächen mittels STM. Durch Dünnung der Oxidschicht in 1N  $H_2SO_4$  wurde nach der Präparation das dickere Polieroxid in das dünnere, natürliche Oxid überführt, das die Abbildung der Topographie auf (0001)-orientierten Einkristallen erlaubte (Kapitel 5.2.1).

Durch das Anlegen von Spannungspulsen zwischen Probe und STM-Sonde an feuchter, atmosphärischer Luft konnte eine spannungsinduzierte Oxidation auf Si und Ti durchgeführt werden. Im Falle des Titanitrids konnte ein Wechsel der elektronischen Eigenschaften von metallischem zu halbleitendem Verhalten beobachtet werden (Kapitel 5.2.2).

## 7 Liste verwendeter Symbole und Gleichungen

### 7.1 Verwendete Symbole

$\alpha$ :	Polarisierbarkeit
$\Delta$ :	Phasenverschiebung
$\varepsilon$ :	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\Phi$ :	Austrittsarbeit
$\gamma$ :	Grenzflächenspannung
$\eta$ :	Überspannung
$\varphi$ :	Eulerwinkel
$\mu$ :	permanentes Dipolmoment
$\Theta$ :	Kontaktwinkel
$\rho$ :	Dichte
$\Psi$ :	Wellenfunktion, Amplitudenänderung
$\zeta$ :	Zustandsdichte
A:	Probenfläche
D:	Bindungsenergie bei $r_0$
eV:	Tunnelspannung
E:	elektrisches Potential, E-Feld-Vektor
$E_{00}$ :	Standardelektrodenpotential
F:	Kraft, Faradaykonstante
$h, \hbar$ :	Planck'sches Wirkungsquantum

---

$\Delta h$ :	Höhenunterschied
$H_i$ :	dF/ds-Signal für Korn i)
$i$ :	Stromdichte
$I$ :	Tunnelstrom, Ionisierungsenergie, Photostrom
$k$ :	Boltzmannkonstante, Schichtbildungsfaktor, Proportionalitätskonstante Photostrom - Detektor
$m$ :	Ruhemasse des Elektrons an der Bandkante
$M$ :	Molmasse
$n$ :	Brechungsindex
$N$ :	Normalität einer Lösung
$q$ :	Ladung
$r$ :	Abstand von Punktladungen, laterale Position der Sonde über der Probe
$r_0$ :	Gleichgewichtsabstand
$R$ :	Radius der Tunnelspitze, allgemeine Gaskonstante
$R_a$ :	mittlere Rauigkeit
$t$ :	Zeit
$T$ :	Tunnelwahrscheinlichkeit, absolute Temperatur
$U_{\text{Bias}}$ :	Tunnelspannung
$U_{\text{ox}}$ :	Oxidbildungspotential vs. SHE
$U_{\text{SHE}}$ :	elektrochemisches Potential vs. SHE
$V$ :	Wechselwirkungspotential
$z$ :	Ladungszahl
$Z$ :	Abstand Sonde - Probe

---

**7.2 Verwendete Gleichungen**

$$I_T \propto eV \exp\left(-\frac{\sqrt{4m(\Phi_s + \Phi_t)}}{\hbar} Z\right) \quad \text{Gleichung 1} \dots\dots\dots 5$$

$$I = \int_0^{eV} \zeta_s(r, E) \zeta_t(r, -eV + E) T(E, eV, r) dE \quad \text{Gleichung 2} \dots\dots\dots 6$$

$$\text{mit } T(E, eV) = \exp\left(-\frac{2Z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad \text{Gleichung 3} \dots\dots\dots 6$$

$$V(r) = -D \left[ 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right] \quad \text{Gleichung 4} \dots\dots\dots 8$$

$$V_{vdW}(r) = V_{pol}(r) + V_{ind}(r) + V_{London}(r) \quad \text{Gleichung 5} \dots\dots\dots 8$$

$$V_{pol}(r) = -\frac{2|\mu_i|^2 |\mu_j|^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 3kTr_{ij}^6} \quad \text{Gleichung 6} \dots\dots\dots 8$$

$$V_{ind}(r) = -\frac{2\alpha\mu_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^6} \quad \text{Gleichung 7} \dots\dots\dots 9$$

$$V_{London} = -\frac{3I_i I_j \alpha_i \alpha_j}{2(I_i + I_j) r_{i,j}^6} \quad \text{Gleichung 8} \dots\dots\dots 9$$

$$F_{repulsiv} = const/r^n \text{ mit } n \geq 8 \quad \text{Gleichung 9} \dots\dots\dots 9$$

$$F_{Coulomb} = q_1 q_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Gleichung 10} \dots\dots\dots 10$$

$$F = \frac{4\pi R \gamma \cos \Theta}{1 + Z/(R(1 - \cos \Phi))} \quad \text{Gleichung 11} \dots\dots\dots 11$$

$$p = \frac{E_p}{E_s} = \frac{|E_p|}{|E_s|} \exp[i(\epsilon_p - \epsilon_s)] = \tan \Psi \exp[i\Delta] \quad \text{Gleichung 12} \dots\dots\dots 19$$

---

$TiO_2 + H_2SO_4 + H^+ \rightarrow [Ti(OH)_2(HSO_4)]_{aq}^+$	
$TiO_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow [Ti(OH)_3(HSO_4)]_{aq}$	Gleichung 13 ..... 25
$Q_{Abtrag} = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F = \frac{A \cdot \Delta h \cdot \rho_{Ti}}{M_{Ti}} \cdot z \cdot F$	Gleichung 14 ..... 39
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	Gleichung 15 ..... 40
$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$	Gleichung 16 ..... 40
$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h - \kappa \nabla^4 h + \frac{\lambda}{2}  \nabla h ^2 + \eta$	Gleichung 17 ..... 45
$F_{Auflage} = \Delta I_{photo} \cdot k_{Detektor}$	Gleichung 18 ..... 55

## 8 Literaturverzeichnis

- /Arsov 85/ L. D. Arsov, *Electrochim. Acta* **30**, 1645 (1985)
- /Bandyopadhyay 96/ S. Bandyopadhyay, A.E. Miller, H.C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhkov, D-F Yue, R.E. Richter, S. Jones, J.A. Eastman, E. Baugher, M. Chandrasekhar, *Nanotechnology* **7** (1996) 360
- /Barrow 84/ G. Barrow, *Physikalische Chemie*, 6. Auflage 1984, Bohmann Verlag, Wien
- /Binnig 82/ G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys Acta* **55** (1982) 726
- /Binnig 84/ G. Binnig, . Rohrer, *Physica* **127B** (1984) 37
- /Binnig 86/ G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930
- /Bloëß 01/ H. Bloëß, G. Staikov, J.W. Schultze, *Electrochimica Acta* **47** (2001) 335
- /Bonnell 93/ D.A. Bonnell (Edit.), *STM and STS, Theory, Techniques and Applications*, VCH Verlag, Weinheim, 1993
- /Brown 92/ G. Brown, T. Thundat, R.J. Warmack, *J. Vac. Sci. Techn.* **A10** (1992) 3001
- /Budevski 96/ E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth — An introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH Weinheim, 1996
- /CRC 91/ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72<sup>nd</sup> edition, CRC Press 1991
- /Dagata 90/ J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2001
- /Delplancke 88/ J. Delplancke, R. Winand, *Electrochimica Acta* **33** (1998) 1539
- /Delplancke 88a/ J. Delplancke, R. Winand, *Electrochimica Acta* **33** (1998) 1551
- /Drotar 99/ J.T. Drotar, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, *Phys Rev E* **59** (1999) 177
- /Facsko 99/ Facsko S; Dekorsy T; Koerdt C; Trappe C; Kurz H; Vogt A; Hartnagel, *Science* **285** (1999) 1551
- /Fan 90/ F.-R.F. Fan, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3761
- /Fischer 96/ S. Fischer, A.W. Munz, K.-D. Schierbaum, W. Göpel, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 961

- 
- /Garfias-Mesias 99/ L.F. Garfias-Mesias, W.H. Smyrl, *Electrochimica Acta* **44** (1999) 3651
- /Gilbert 88/ S.E. Gilbert, J.H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2386
- /Gilbert 90/ S.E. Gilbert, J.H. Kennedy, *Surf. Sci. Lett.* **225** (1990) L1
- /Gilbert 91/ S.E. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 245C
- /Gmelin/ Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, System 41, Titan
- /Gomez 1986/ J. Gomez, L. Vazquez, A.M. Baro, N. Garcia, C.L. Perdriel, W.E. Triaca, A.J. Arvia: *Nature*, 323 (1986) 612
- /Goodfellow/ Produktdatenblatt Titanstab (TI007916), Fa. Goodfellow
- /Greenwood/ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, „Chemie der Elemente“ VCH, Weinheim 1990
- /Güntherodt 94/ H.J. Güntherodt, R. Wiesendanger (Eds.): „STM I“, Springer Series in Surface Sciences, Springer Verlag, Berlin 1994 2. Auflage
- /Hirschfeld 99/ persönliche Mitteilung M.K. Hirschfeld
- /Hofmann 01/ K. Hofmann, B. Spangenberg, H. Kurz, *Microelec. Engin.* **57-58** (2001) 851
- /Holleman 85/ Hollemann, Wieberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin 1985
- /Ives 61/ D. Ives, J. Janz, „Reference electrodes“, Academic Press, New York 1961
- /Israelachvili 85/ J.N. Israelachvili: „Intermolecular and Surface Forces“, Academic Press New York, 1985
- /Jobin 91/ M. Jobin, R. Emch, F. Zenhausern, S. Steinemann, P. Descouts, *J. Vac. Sci. Techn.* **B9** (1991) 791
- /Kleber 98/ W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin 1998
- /Kobusch 96/ C. Kobusch, Dissertation, Universität Düsseldorf 1996
- /Kobusch 98/ C. Kobusch, J.W. Schlutze in „Electrochemical Nanotechnology“, Eds. W.J. Lorenz, W. Plieth, Wiley VCH, Weinheim 1998
- /König 01/ U. König, B. Davepon, *Electrochimica Acta* **47** (2001) 149
- /Kozlowski 88/ M.R. Kozlowski, P.S. Tyler, W.H. Smyrl, *Surf Sci* **194** (1988) 505
- /Kudelka 95/ S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **99** (1995) 1020
-

- 
- /Kudelka 95a/ S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **41** (1995) 863
- /Kudelka 97/ S. Kudelka, Dissertation, Universität Düsseldorf 1997
- /Leitner 86/ K. Leitner, J.W. Schultze, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1561
- /Magnussen 93/ Olaf Magnus Magnussen, Dissertation Universität Ulm, 1993
- /McCartney 91/ McCartney, D. Smith, *Surf Sci* **250** (1991) 169
- /Melmed 91/ A. J. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9** (1991) 601
- /Meyer 95/ E. Meyer, H. Heinzelmann in /Wiesendanger 95/, p. 110
- /Michaelis 93/ A. Michaelis, J.W. Schultze, *Thin Solid Films* **233** (1993) 86
- /Michaelis 94/ A. Michaelis, Dissertation, Universität Düsseldorf 1994
- /Michaelis 96/ A. Michaelis, J.W. Schultze, *Thin Solid Films* **274** (1996) 82
- /Olin 92/ H. Olin, B.-O. Aronsson, M. Rohdahl, *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 567
- /Overney 92/ G. Overney, D. Tománek, W. Zhong, Z. Sun, H. Miyazaki, S.D. Mahanti, H.-J. Güntherodt, *J. Phys. Cond. Mat.* **4** (1992) 4233
- /Overney 96/ G. Overney in /Wiesendanger 96/
- /Pankuch 93/ M. Pankuch, R. Bell, C. Melendres, *Electrochimica Acta* **38** (1993) 2777
- /Sakamaki 89/ K. Sakamaki, S. Matsunga K. Itoh, *Surf. Sci.* **219** (1989) L531
- /Sakamaki 90/ K. Sakamaki, K. Itoh, *J. Vac. Sci. Techn.* **A8** (1990) 614
- /Schultze 76/ J.W. Schultze, D. Dickertmann, *Surf. Sci.* **54** (1976) 489
- /Schultze 86/ J.W. Schultze, L. Elfenthal, *J. Electroanal. Chem.* **204** (1986) 153
- /Schultze 87/ J.W. Schultze, Proceedings of the IV Session of the International Summer School, Skopje, 1987
- /Schultze 97/ J.W. Schultze, S. Kudelka, *Interface* **6** (1997) 28
- /Schultze 00/ J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2499
- /Schweinsberg 98/ M. Schweinsberg, Dissertation Universität Düsseldorf 1998
- /Schweinsberg 98a/ M. Schweinsberg, S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, *Mater. Corr.* **49** (1998) 161
-

- 
- /Siemensmeyer 91/ B. Siemensmeyer, K. Bade, J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem **95** (1991) 1461
- /Sonnenfeld 1986/ R. Sonnenfeld, P.K. Hansma: Science, 232 (1986) 211
- /Sugimura 93/ H. Sugimura, T. Uchida, N. Ktiamura, H. Masuhara, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L553
- /Sugimura 93a/ H. Sugimura, T. Uchida, N. Ktiamura, H. Masuhara, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 1288
- /Sugimura 94/ H. Sugimura, T. Uchida, N. Ktiamura, H. Masuhara, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2884
- /Tersoff 83/ J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1998
- /Tersoff 85/ J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31** (1985) 805
- /Tillmanns 94/ S. Tillmanns, Diplomarbeit, Universität Bonn 1994
- /Voigt 94/ O. Voigt, M. Hirschfeld: Protokoll Wahlpflichtpraktikum, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994
- /Voigt 99/ O. Voigt, B. Davepon, G. Staikov, J.W. Schultze, Electrochim. Acta **44** (1999) 3731
- /Wahlbeck 66/ P.G. Wahlbeck, P.W. Gilles, L. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 180
- /Wiesendanger 94/ R. Wiesendanger, H.-J. Güntherrodt: „STM I“, Springer Series in Surface Sciences 28, Springer Verlag Berlin, 1994, 2. Auflage
- /Wiesendanger 95/ R. Wiesendanger, H.-J. Güntherrodt: „STM II“, Springer Series in Surface Sciences 28, Springer Verlag Berlin, 1995, 2. Auflage
- /Wiesendanger 96/ R. Wiesendanger, H.-J. Güntherrodt: „STM III“, Springer Series in Surface Sciences 28, Springer Verlag Berlin, 1996, 2. Auflage
- /Wiesler 92/ D. Wiesler, M. Toney, M. Samant, O. Melroy, C. McMillan, W. Smyrl, Surf. Sci. **268** (1992) 57
- /Wiesler 94/ D. Wiesler, M. Toney, O. Melroy, C. McMillan, W. Smyrl, Surf. Sci. **302** (1994) 341
- /Winterlin 94/ J. Winterlin, R.J. Behm in /Wiesendanger 94/, p. 42
- /Wolff 92/ M. Wolff, Dissertation Universität Düsseldorf, 1992
- /Zwicker 74/ U. Zwicker, Ti und Ti-Legierungen, Springer Verlag Berlin, 1974

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Modellbild des zu untersuchenden System und damit verbundene Problemstellungen.....	2
Abbildung 2-1: schematische Darstellung des Tunnelkontaktes bei negativ polarisierter Probe mit der Tunnelspannung $eV$ und den Austrittsarbeiten für Sonde $\Phi_T$ und Probe $\Phi_S$ . Die gemittelte Barrierenhöhe ist gestrichelt eingezeichnet. ....	4
Abbildung 2-2: Bandschema für Tunnelkontakt zwischen metallischer Sonde und absorbatbedeckter Metalloberfläche bei negativer (links), bzw. positiv (rechts) polarisierte Probe /Wintterlin 94/ .....	7
Abbildung 2-3: experimentelle Kraft-Abstandskurven bei Annähern und Entfernen der AFM-Sonde auf $H_2O$ -bedeckter Probe. a) zeigt die Höhenveränderung des Cantilevers b) zeigt die wirkenden Kräfte zwischen Sonde und Probe /Meyer 95/.....	11
Abbildung 2-4: Simulation der elastischen Deformation von Graphit durch die Auflagekraft einer AFM-Sonde /Overney 96/ .....	12
Abbildung 2-5: Pourbaix-Diagramm für das System $Ti/H_2O$ /Schultze 00/.....	15
Abbildung 2-6: Phasendiagramm des Systems Titan/Sauerstoff /Wahlbeck 66/.....	16
Abbildung 2-7: schematisches Modell der elektronischen Eigenschaften von Oxiden auf unterschiedlichen Kornorientierungen (aus /Kudelka 95/) .....	17
Abbildung 2-8: allgemeiner Aufbau eines Ellipsometers, entnommen aus /Kudelka 97/ .....	20
Abbildung 2-9: Elementarzelle Titan (hexagonaldichteste Kugelpackung, hcp) mit eingezeichneten Achsen nach BRAVAIS-MILLER und exemplarischer Fläche (0001) und der dazu orthogonalen, nicht exakt definierten Fläche (xxx0), sowie der Winkel $\phi$ zwischen der Hauptachse c und der Oberflächennormalen .....	20
Abbildung 2-10: a) schematischer Aufbau einer EBSD-Messapparatur innerhalb eines Rasterelektronenmikroskops b) Skizze des entstehenden Beugungskegels und dessen Abbildung (entnommen aus /König 01/).....	22
Abbildung 3-1: Ablaufdiagramm der Probenpräparation.....	26
Abbildung 3-2: a) AME Messung von (0001) Ti-Einkristall, $70^\circ$ Einfallswinkel b) Laue-Aufnahme von (0001) Ti-Einkristall.....	28
Abbildung 3-3: schematischer Aufbau des verwendeten Topometrix TMX2000 Discoverer.....	29
Abbildung 3-4: verwendete AFM-Sonden der Firma Topometrix a) Standard-Sonde, b) Supertip <sup>®</sup> c) Focussed-Ion-Beam-Milled Sonde (FIB milled).....	31

Abbildung 3-5: Eigenbau-Schwingungsdämpfung für das verwendete SPM.....	33
Abbildung 3-6: schematische Darstellung der Präparation von TiN-Mikroelektroden durch Photolithographie und Ionenimplantation (aus /Voigt 99/)	34
Abbildung 4-1: Laserprofilometrische Aufnahme einer mechanisch polierten polykristallinen Titanprobe. 5 x 5 mm <sup>2</sup> .....	36
Abbildung 4-2: AFM-Aufnahme von mechanisch polierter Feinkorn-Titan-Probe, a) 15 X 15 μm <sup>2</sup> , Höhe 220 nm, b) 3 x 3 μm <sup>2</sup> , Höhe 75 nm.....	37
Abbildung 4-3: Laserprofilometrische Aufnahme einer belackten Probe vor Elektropolitur. 5 x 5 mm <sup>2</sup> .....	38
Abbildung 4-4: Laserprofilometrische Aufnahme nach Elektropolitur, $i = 0,3 \text{ A/cm}^2$ für 120 s, $-30^\circ\text{C}$ , 5 x 5 mm <sup>2</sup> .....	39
Abbildung 4-5: AFM von kurz elektropolierter Probe (technisches, polykristallines Ti, Kornorientierungen: 0001 bzw. xxx0, elektropoliert: 120 s, $0,3 \text{ A/cm}^2$ , $-30^\circ \text{ C}$ ). a) $3,3 \times 3,3 \mu\text{m}^2$ , Höhe 50 nm, b) $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ , Höhe 50 nm .....	41
Abbildung 4-6: AFM von kurz elektropolierter Probe ( $120 \text{ s}$ , $0,3 \text{ A/cm}^2$ , $-30^\circ \text{ C}$ ). a) $3,3 \times 3,3 \mu\text{m}^2$ , Höhe 50 nm, b) Höhenprofil entlang markierter Stelle in a) .....	42
Abbildung 4-7: Selbstorganisierte, Bienenwaben-ähnliche Strukturen nach Elektropolitur auf Ti $\langle 0001 \rangle$ -Flächen, kurz elektropolierte Probe ( $120 \text{ s}$ , $0,3 \text{ A/cm}^2$ , $-30^\circ \text{ C}$ ).....	44
Abbildung 4-8: EBSD- (a), EBSD-Güte-(b) und AFM-Messung (c) einer Ti Grobkornprobe, kristallographische Daten von Korn 1 siehe Tabelle 5.....	47
Abbildung 4-9: Winkelverteilung einer Ti Grobkornprobe aus EBSD-Messungen.....	48
Abbildung 4-10: Topographie der Korngrenze einer schwach elektropolierten polykristallinen Titanoberfläche, AFM-Aufnahme $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ , Höhe 50 nm.....	49
Abbildung 4-11: a) AFM, $dF/ds$ und LFM an schwach elektropoliertem Titan mit 20 nm Oxid b) Höhenprofile der Korngrenze entlang der in der AFM-Aufnahme markierten Stellen.....	50
Abbildung 4-12: typische Korngrenzen auf Grobkorn titan .....	51
Abbildung 4-13: Lichtmikroskopische, AFM-, $dF/ds$ - und LFM-Messung identischer Stellen einer polykristallinen, mit 40 nm Oxid bedeckten Titanoberfläche .....	53
Abbildung 4-14: AFM a) ohne b) mit $dF/ds$ (4 nm, 5 kHz); Feinkorn titan, 40 nm Oxid ( $U_{\text{ox}} = 20 \text{ V}$ ), $P/I/D = 1/0,3/0$ , $dx/dt = 140 \mu\text{m/s}$ .....	54

Abbildung 4-15: Höhenprofil entlang der Markierung in Abbildung 4-14 ohne und mit $dF/ds$ (4 nm, 5 kHz); Feinkorn titan, 40 nm Oxid ( $U_{ox} = 20$ V), $P/I/D = 1/0,3/0$ , $dx/dt = 140$ $\mu\text{m/s}$ .....	55
Abbildung 4-16: $dF/ds$ -Messung mit unterschiedlichen Anregungsamplituden a) 10 pm b) 400 pm; Feinkorn titan, 40 nm Oxid ( $U_{ox} = 20$ V), $P/I/D = 1/0,3/0$ , $dx/dt = 140$ $\mu\text{m/s}$ .....	56
Abbildung 4-17: rel. Härte zweier Körner bei unterschiedlichen Anregungsamplituden der Kraftmodulation; Feinkorn titan, a) 2 nm (natürliches) Oxid, b) 40 nm Oxid ( $U_{ox} = 20$ V), $P/I/D = 1/0,3/0$ , $dx/dt = 140$ $\mu\text{m/s}$	57
Abbildung 4-18: AFM- (a) und $dF/ds$ - (b) Messung an Körnern unterschiedlicher Rauigkeit, Oxidschichtdicke: 40 nm (siehe auch Abbildung 4-6).....	58
Abbildung 4-19: a) AFM- und $dF/ds$ -Messungen an oxidbedeckter Probe ( $d_{Oxid} = 40$ nm), Linien markieren Korngrenzen zwischen Körnern gleicher Eulerwinkel ( $\Theta = 43^\circ$ ), b) zugehörige Linescans .....	60
Abbildung 4-20: optische, AFM-, $dF/ds$ -, LFM-Aufnahme einer oxidbedeckten (40 nm), polykristallinen Titanoberfläche (siehe Abbildung 4-13) .....	61
Abbildung 4-21: Höhenprofile zu Abbildung 4-20 .....	62
Abbildung 4-22: AFM-(a, $U_{ox} = 10$ V) und $dF/ds$ -Aufnahme (b-d) auf Feinkorn titan in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke; a) AFM, b) natürliches Oxid („ $U_{ox} = 0$ V“), c) $U_{ox} = 4$ V, d) $U_{ox} = 10$ V; markiert sind die Kornorientierungen 0001 (a), bzw. xxx0 (b).....	64
Abbildung 4-23: Härteprofil und Härteverhältnis (0001)/(xxx0) in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke, bzw. $U_{ox}$ .....	65
Abbildung 5-1: SAM TiN-mapping (a), O-mapping (b) typischer TiN/TiO <sub>2</sub> -Mikrostrukturen; aus /Voigt 99/ ...	68
Abbildung 5-2: Zyklovoltammogramm und zugehörige Kapazitätskurven einer 50 $\mu\text{m}$ -TiN-Mikroelektrode in TiO <sub>2</sub> -Matrix in 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 0,1 – 2,5 V (SHE), $ dU/dt =50$ mV/s; aus /Voigt 99/ .....	69
Abbildung 5-3: Zyklovoltammogramme zur Cu-Abscheidung, bzw –auflösung einer 50 $\mu\text{m}$ -TiN-Mikroelektrode in TiO <sub>2</sub> -Matrix 0,1 M CuSO <sub>4</sub> in 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . a) 0,57 V – 0,27 V (SHE), b) 0,57 V – -0,17 V (SHE), $ dU/dt =5$ mV/s; aus /Voigt 99/ .....	70
Abbildung 5-4: SAM Cu-mapping einer TiN/TiO <sub>2</sub> -Mikrostruktur a) nach kathodischer Polarisierung bei $U(\text{SHE}) = 0,27$ V ( $ \eta  < 50$ mV); b) nach vollständiger Cu-Bedeckung ( $ \eta  > 220$ mV) und anschließender anodischen Polarisation bei $U(\text{SHE}) = 0,6$ V.....	70
Abbildung 5-5: Bandschema des System Ti/TiO <sub>2</sub> /Cu <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> ; a) für Gleichgewichtsbedingungen, b) für Cu-Abscheidung bei kathodischen Überspannungen, c) bei anodischen Überspannungen nach Cu-Abscheidung .....	71

---

Abbildung 5-6: STM-Aufnahme von 0001-Titan, Polieroxid in $H_2SO_4$ gedünnt, PtIr 80/20-STM-Sonde, $U_{bias} = -1$ V, $I_T = 0,5$ nA, a) – c) unterschiedliche Stellen auf Bikristall.....	73
Abbildung 5-7: STM-Aufnahme von Titan (Eulerwinkel $36^\circ$ ), Polieroxid in $H_2SO_4$ gedünnt, PtIr 80/20-STM-Sonde, $U_{bias} = -1$ V, $I_T = 0,5$ nA, a) $1 \times 1 \mu m^2$ , Höhe 16 nm, b) $260 \times 260 nm^2$ , Höhe 15 nm.....	74
Abbildung 5-8: STM auf TiN, a) vor Oxidation $-100$ mV, 1 nA, b) nach Oxidation $-1$ V, 1 nA.....	75
Abbildung 5-9: STS auf TiN nach Oxidation, Setpoint: $U_{bias} = -100$ mV, $I_T = 1$ nA .....	76
Abbildung 5-10: STM-Aufnahme a) vor und b) nach Oxidation mit STM-Sonde, $U_{bias} = -0,5$ V, $I_T = 1$ nA .....	77
Abbildung 5-11: a) VTS zur Oxidation, $-2V \rightarrow 8V \rightarrow -2V$ , 10V/s, b) Linescan der Oxidstruktur (markierte Stellen in Abbildung 5-10).....	78