

**Potentiometrische Charakterisierung von
nanolithographisch strukturierten metallischen
Drähten auf vizinalem Silizium**

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Jan Paul Rönspies
geboren am 24. Februar 1981
in Hannover

2010

Referent : Prof. Dr. Herbert Pfnür
Koreferent: Prof. Dr. Michael Horn von Hoegen
Tag der Promotion: 12.11.2010

Abstract

In this thesis potentiometric measurements on metallic structures generated by lithography were done using a scanning-tunneling-microscope (STM).

With the objective of analyzing transport behavior of self-organized metall- semiconductor systems, low doped vicinal Si(557) surfaces were used. The material system Pb/Si has been studied extensively in the past on layer structures. The objective of this work was to confine these structures and to process quasi-one-dimensional wires by UHV-compatible lithography for characterization.

On the silicon surfaces macroscopic contacts of titaniumdisilicide were created by a shadow mask technique to use them for contacting the following nanostructures. These contacts have a gradient in layer thickness caused by the production process this leads to different phases in the transition area between silicide and silicon. Using an electron beam lithography method on an ultra-thin oxide layer it is possible to create trench structures which can be filled with lead. Applying an additional voltage along the metal structure creates a potential drop along the wire which is detectable by the STM. This process is called scanning tunneling potentiometry (STP). The influence of different defects and structural parameters of metallic nanostructures has been studied and their relevance for electrical transport behavior has been characterized.

Atomic steps caused an increase of resistance inside the metallic wires depending on the step height. However, the dependence of structure size and layer thickness for bigger sizes show classical behavior. For smaller sizes the dominance of quantum-mechanical characteristics becomes more important. Also the influence of wire inhomogeneity and clusters were discussed.

Keywords: Pb/Si, STP, Lithography

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden potentiometrische Untersuchungen unter Zuhilfenahme eines Rastertunnelmikroskopes (STM) an lithographisch hergestellten metallischen Strukturen vorgenommen.

Mit dem Ziel die Transporteigenschaften von selbstorganisierten Metall-Halbleiter Systemen zu untersuchen, wurden niedrig dotierte vizinale Si(557)-Oberflächen verwendet. Das System von Blei auf Silizium ist bereits ausgiebig in der Vergangenheit an Schichtstrukturen untersucht worden. Das Ziel dieser Arbeit war es daher, diese bekannten Strukturen einzuschränken und mittels UHV-kompatiblen Lithographieverfahren quasi-eindimensionale Strukturen herzustellen und diese zu charakterisieren.

Die Siliziumoberflächen wurden zunächst mit makroskopischen Kontakten aus Titandisilizid in einem Schattenmaskenverfahren hergestellt und dienen der späteren Kontaktierung der Nanostrukturen. Diese Kontakten haben aufgrund ihres Herstellungsverfahrens einen Schichtdickengradienten, so dass es an dem Übergang vom Titansilizid zum Silizium einen Bereich von unterschiedlichen Phasen gibt. Durch ein Lithographieverfahren können mittels eines Elektronenstrahls in einem ultradünnen Oxid Grabenstrukturen mit variabler Breite erzeugt und mit Blei verfüllt werden. Das Anlegen einer äußeren Spannung entlang der Metallstrukturen erzeugt einen Potentialgradienten, der mit der Tunnelspitze des STM bestimmt werden kann. Dieses Verfahren wird als Rastertunnelpotentiometrie bezeichnet. Die Einflüsse von verschiedenen Defekten und strukturellen Besonderheiten der metallischen Nanostrukturen wurden untersucht und ihre Bedeutung für das elektrische Transportverhalten charakterisiert.

Atomare Stufen führen zu einer Erhöhung des Widerstandes innerhalb der metallischen Drähte, dabei ist der Betrag von der Stufenhöhe abhängig. Auch die Abhängigkeit von der Strukturbreite und der Schichtdicke zeigen für größere Strukturen ein klassisches Verhalten. Für kleiner Drahtquerschnitte zeigt sich allerdings ein stärker quantenmechanisch geprägtes Verhalten. Auch der Einfluss von Drahtinhomogenitäten und Clustern wurde diskutiert.

Schlagworte: Pb/Si, STP, Lithographie

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Kurzfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Experimentelle Methoden	5
2.1 Aufbau	5
2.1.1 Präparationskammer	6
2.1.2 Analysekammer	7
2.1.3 Probenhalter	8
2.2 Elektronenmikroskopie	9
2.2.1 Wechselwirkung Elektron - Materie	11
2.2.2 Sekundärelektronenmikroskopie	12
2.2.3 Augerelektronenspektroskopie - AES	13
2.2.4 Scanning Auger-Electron Microscopy - SAM	15
2.2.5 Elektronenstrahlolithographie	16
2.3 Rastersondenmikroskopie	17
2.3.1 Rastertunnelmikroskopie - STM	18
2.3.2 Tunneleffekt in der Spektroskopie	21
2.3.3 Rastertunnelspektroskopie - STS	23
2.3.4 Current Imaging Tunneling Spectroscopy - CITS	24
2.3.5 Leitfähigkeits- / Widerstands-Messungen	24
2.3.6 Scanning Tunneling Potentiometry - STP	26
2.4 Proben	28
2.4.1 Vizinales Silizium - Si(557)	29
2.4.2 Präparation	30
3 Metallische Kontakte	33
3.1 Metall und Metallsilizid	34
3.2 Lithographische Kontaktherstellung	35
3.3 Strukturelle Eigenschaften	38
3.4 Elektrische Eigenschaften	40
3.5 Übergangsbereich Silizium - Titandisilizid	41

4	UHV-Lithographie	47
4.1	Herstellung ultradünner Oxidfilme	49
4.2	Elektronenstrahl-Belichtung	53
4.3	Entwicklung	55
4.4	Metall-Deposition	58
5	Charakterisierung von Pb-Drahtstrukturen	59
5.1	Multi-Draht-Strukturen	59
5.2	Einzel-Draht-Strukturen	61
5.2.1	Strukturelle Eigenschaften	62
5.2.2	Elektrische Eigenschaften	65
5.2.3	Potentiometrische Analyse	68
	Literaturverzeichnis	91
	Abkürzungsverzeichnis	101

1 Einleitung

Im Zuge fortschreitender Miniaturisierung der Halbleitertechnologie ist es nötig Erkenntnisse über die Wechselwirkungsmechanismen von atomaren Strukturen auf Oberflächen von Substraten zu erlangen, insbesondere zum elektrischen Transportverhalten von Nanostrukturen und über den Einfluss von Defekten auf Nanostrukturen. In den Mittelpunkt rückt dabei, das sich ändernde elektronische Verhalten von Leitern, wenn sie in einer oder mehreren Raumrichtungen eingeschränkt werden. Von besonderem Interesse sind dabei niedrig dimensionale Systeme, deren räumliche Ausdehnung im Bereich der Fermi-Wellenlänge der Elektronen liegt. Bei diesen Dimensionen werden die elektronischen Zustände in Richtung der reduzierten Abmessungen diskret. Allerdings sind die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Zuständen sehr klein, weshalb Transportmessungen zur Untersuchung dieses Verhaltens bei sehr tiefen Temperaturen erfolgen müssen. Werden Metalle und Isolatoren verwendet, so ist es erforderlich, die Strukturgröße im Vergleich zu Halbleitern deutlich zu reduzieren, da die Fermi-Wellenlängen der Metalle im Bereich weniger Ångström liegen. Die Abstände der energetischen Niveaus vergrößern sich dabei, wodurch es bereits möglich ist bei Raumtemperatur messbare Effekte zu beobachten.

Zweidimensionale Strukturen lassen sich durch Epitaxie von Metall auf isolierenden oder halbleitenden Oberflächen (ohne weiteres) herstellen. Ein Beispiel ist $\text{Ag-}\sqrt{3}$ auf $\text{Si}(111)$ [38], wo sich ein durch Adatome durchstimmbares zweidimensionales Elektronengas bildet. Eindimensionalen Strukturen entstehen meist durch Selbstorganisation, z.B. durch Verspannungen beim epitaktischen Wachstum (Bsp. $\text{Dy/Si}(100)$ [78]) oder durch Selbstorganisation in niedrigdimensionalen Strukturen auf vizinalen Flächen erreicht werden (Bsp. $\text{Au/Si}(557)$ [87]). Diese Strukturen lassen sich nicht ohne weiteres kontaktieren, da makroskopische Kontakte eine Selbstorganisationen verhindern können. Es wurde bereits gezeigt, dass unter Verwendung eines 4-Spitzen-STMs die Kontaktierung von selbstorganisierten Strukturen möglich ist [54], doch die gezielte selektive Kontaktierung einer einzelnen Struktur ohne die Hilfe eines solches STMs war bisher nicht möglich. Eine Messung der Transporteigenschaften findet üblicherweise indirekt und an vielen Drähten gleichzeitig statt [15] und wurde auch bereits mit makroskopischen Transportmessungen durchgeführt [96]. Doch zur Vermessung einer einzelnen, beliebig komplexen Struktur ist es nötig, diese auch makroskopisch zu verbinden.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, wie mittels mesoskopischer Kontakte und einer UHV-kompatiblen Lithographiemethode metallische Nanostrukturen erzeugt werden. Um eine Aussage über ihre elektronischen und physikalischen Eigenschaften

ten zu erhalten und systematisch ihr Transportverhalten zu charakterisieren, werden die Strukturen in einer potentiometrischen Analyse hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften untersucht. Dabei sollen Einflüsse von Defekten gezielt untersucht werden.

Der vereinfachte Messaufbau ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Auf einem Substrat wird eine lithographisch hergestellte, niedrig-dimensionale Nanostruktur aufgebracht und von außen kontaktiert. An der Struktur können mit Hilfe der Kontakte elektrische Transportmessungen vorgenommen werden. Dabei kann gleichzeitig die Spitze eines Tunnelmikroskops als Potentialsonde dienen und den Einfluss einzelner Defekte (Domänengrenzen, Stufen, Adsorbate, etc.) auf den Transport bestimmen. Die Verwendung von lithographischen Methoden ermöglicht es außerdem Strukturen von nahezu beliebiger Form herzustellen, ganz im Gegensatz zur Selbstorganisation. Die Lithographie wird dabei mit dem Materialsystemen Pb auf Si(557) kombiniert, das nachweislich einer Selbstorganisation unterliegt [96, 32, 98].

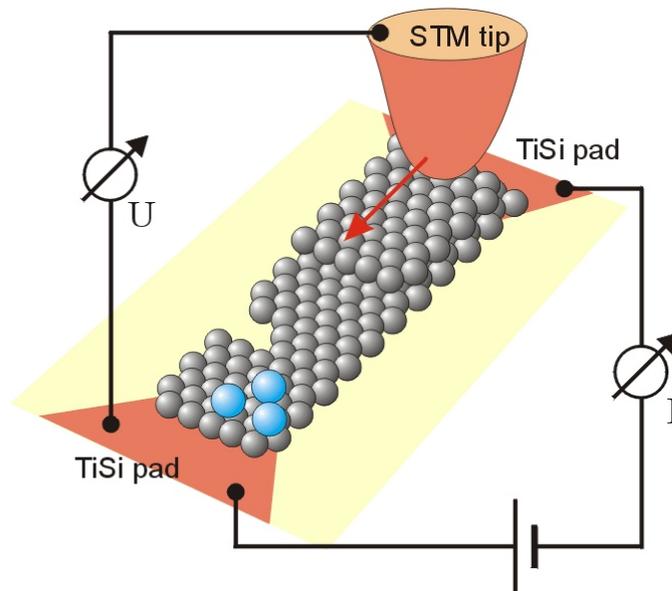


Abbildung 1.1: Idealisierter Messaufbau für Nanostrukturen

Eine grundlegende Forderung an die Untersuchung von Transporteigenschaften ist die hohe Qualität der zu untersuchenden Strukturen, um den Einfluss von Defekten auflösen zu können. Daher werden die Präparationsschritte im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden, um Verunreinigungen weitestgehend ausschließen zu können. Die Erzeugung der Metallstrukturen erfolgt durch Molekularstrahlepitaxie. Dabei wird das Material auf die Oberfläche eines niedrig dotierten Siliziumkristalls mit vizinaler Oberfläche aufgebracht.

Als Erstes werden in Kapitel 2 die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt und der Ablauf der Probenherstellung erläutert. Bei den Methoden handelt es sich im Wesentlichen um eine Kombination aus Elektronenmikroskop und Ra-

stertunnelmikroskop. Diese Kombination erlaubt sowohl die Herstellung der Strukturen mit dem Elektronenstrahl, als auch die anschließenden Untersuchungen mit der Tunnelspitze im gleichen Instrument durchzuführen, d. h. den vollständigen Prozess in-situ stattfinden zu lassen.

In den nächsten beiden Kapiteln soll die makroskopische Kontaktierung diskutiert werden. Des Weiteren wird die ursprünglich von ICHIKAWA und Mitarbeitern entwickelten UHV-Lithographiemethode, der **Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption (EB-STD [28])** vorgestellt. In einer Vorarbeit wird aus Titansilizid ein in seinen elektrischen Eigenschaften durch Temperatur unveränderlicher Kontakt erzeugt, der es später ermöglicht, die nötigen Anschlüsse für die Transportmessungen zu gewährleisten. Nach diesem Schritt beginnt das eigentliche Lithographieverfahren. Dazu wird auf der Probenoberfläche eine ultradünne Oxidschicht erzeugt. In dieser Schicht wird anschließend mit Hilfe des Elektronenstrahles die gewünschte Struktur geschrieben. Dabei werden Teile des Sauerstoffes aus der Oxidschicht entfernt und somit die stöchiometrische Zusammensetzung verändert. Wird die Probe anschließend erwärmt, desorbiert das entstandene Siliziummonoxid von der Oberfläche. Ein Ätzprozess des überschüssigen Siliziums mit dem SiO_2 unterstützt dabei den Desorptionsvorgang. Das Ergebnis des Lithographieprozesses ist demzufolge ein Fenster in der Oxidschicht, in dem sich die atomar saubere Siliziumoberfläche befindet. Dieser Prozess ist somit maßgebend für die Strukturierung des Messaufbaus und die später darin zu untersuchende Struktur. Auf die so präparierte Probe wird anschließend Metall aufgebracht. Dabei bilden sich innerhalb des Siliziumfensters epitaktische Strukturen, während das Material auf der Oxidschicht keine leitfähige Form annimmt. Blei bildet auf Si(111) zweidimensionale Strukturen aus, die allerdings mit dem Sauerstoff der Oxidschicht reagieren können. Bei Bedeckungen im Bereich einer einzelnen Monolage Blei entstehen auf der Si(111)-Facette Überstrukturen, die jeweils einen leitfähigen Oberflächenzustand ausbilden. Bei Verwendung von Multilagengestaltungen des selben Metalls können innerhalb der Siliziumfenster auch Drähte gewachsen werden, deren Höhe durch elektronische Energiebeiträge uniform ist. Ein Ausheilen der Struktur durch Erhitzen entfernt überschüssiges Metall von der Oxidoberfläche und lässt einen modifizierten Wetting-Layer innerhalb der freigelegten Siliziumbereiche zurück.

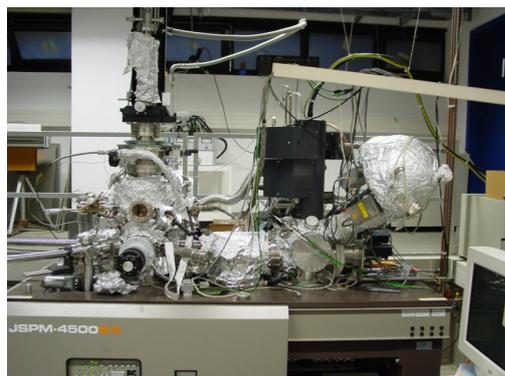
Im Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Transportmessungen an den metallischen Strukturen schließlich charakterisiert und diskutiert. Zunächst findet eine Beschreibung von Multidrahtstrukturen statt, im Weiteren eine Analyse von einzelnen Drahtstrukturen. Dabei wird im Detail auf Modifikationen des Wetting-Layers Bezug genommen und der Einfluss verschiedener Defekte auf das Transportverhalten der Oberfläche präsentiert.

2 Experimentelle Methoden

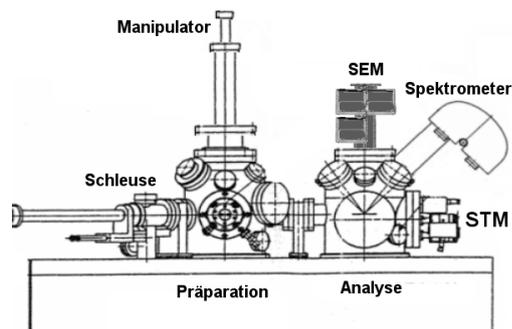
Das Rasterelektronenmikroskop ist für die vorliegende Untersuchung am Besten geeignete Gerät, da eine visuelle Kontrolle der Probe auf atomarer Ebene nötig ist. Zudem bedarf es eines definierten Elektronenstrahls für lithographische Strukturierung. Zeitgleich war ein atomar auflösendes Rastertunnelmikroskop nötig, um auch Aussagen über die topographische und spektroskopische Struktur des Experimentes zu gewinnen. Diese Umstände führten dazu, dass alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit einem kombinierten Rastertunnel- und Rasterelektronenmikroskop vom Typ JEOL 4500SX (Kap. 2.1) durchgeführt wurden. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus dem “Scanning Tunneling Microscope (JSPM-4500S)” (Kap. 2.3) und dem “Field Emission Auger Microprobe (JAMP-7830F)” (Kap. 2.2) in einer konfokalen Geometrie. Die Auflösungsbereiche der beiden Mikroskope ergänzen sich dabei überlappend, wodurch es möglich ist einen Bereich von ca. acht Größenordnungen lückenlos abzudecken. Die in Kapitel 4 gezeigten Nanostrukturen werden mit Hilfe des Elektronenstrahles erzeugt und anschliessend mit Hilfe des STM topographisch untersucht und einer spektroskopischen Analyse unterzogen. Die Orientierung innerhalb dieser Strukturen ist nur aufgrund dieses Elektronenmikroskops möglich. Eine detaillierte Beschreibung zum Aufbau und der Funktionsweise dieses besonderen Gerätes sowie dessen Möglichkeiten findet in den folgenden Abschnitten statt.

2.1 Aufbau

Das Gesamtsystem besteht aus zwei verbundenen, aber voneinander unabhängigen Kammern. Abbildung 2.1 zeigt eine Photographie und eine schematische Skizze des JEOL JSPM-4500SX [48]. Jeweils links im Bild die Präparationskammer (Kap. 2.1.1) und rechts die Analysechamber (Kap. 2.1.2) mit dem kombinierten SEM-STM System. Um einen Proben- und STM-Spitzentransfer ohne Beeinträchtigung des Vakuums zu ermöglichen, befindet sich an der Präparationskammer zusätzlich eine Schleuse. Zur Vakuumerzeugung werden sowohl Präparations- als auch Analysechamber mit Hilfe von je einer Ionengetterpumpe (300 l/s) und je einer Titansublimationspumpe (1600 l/s) evakuiert. Das Vakuum der Schleuse wird über eine Turbomolekularpumpe (240 l/s) erzeugt, über welche alle Kammern auch nach dem Belüften evakuiert werden können. Fast alle Teile der Kammer können bei bis zu 200 °C ausgeheizt werden, eine Ausnahme bilden die beiden Mikroskope, deren Maximaltemperatur bauartbedingt bei ca. 150 °C liegen. Das Ausheizen erfolgt halbautomatisiert mittels einer integrierten Timer-Elektronik über innerhalb



(a) Photographie der Apparatur



(b) Schematischer Aufbau

Abbildung 2.1: Aufbau der Gesamtapparatur des JEOL JSPM 4500SX. Das System setzt sich aus einer Präparationskammer mit Schleuse und einer Analysechamber mit dem SEM und STM zusammen.

der Kammern montierte Infrarotstrahler. Nach einer Heizzeit von 48 h wird bei Raumtemperatur ein Basisdruck von 5×10^{-8} Pa erreicht. Bei Verwendung der Schleuse verschlechtert sich der Druck in der Präparationskammer um etwa eine Größenordnung, fällt jedoch wieder auf den Basisdruck, wenn der Infrarotstrahler der Präparationskammer für wenige Stunden eingeschaltet wird. Die gesamte Apparatur steht zur Schwingungsisolierung auf Luftdruckdämpfern und alle Zuleitungen sind schwingungsgedämpft. Das gesamte System ist sternförmig geerdet und besitzt eine separate Messerde, welche unabhängig von der Hausversorgung ist.

2.1.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer ist mit mehreren Verdampfern für Epitaxie, Dosierventilen für den kontrollierten Einlass verschiedener Gase, sowie mit einem Massenspektrometer der Fa. Pfeiffer zur Analyse des Restgases ausgestattet. Zudem enthält diese Apparatur ein optisches LEED (Low-Energy-Electron-Diffraction), welches zur Analyse der Oberflächen-Morphologie genutzt werden kann. Die entstandenen Beugungsbilder werden mittels einer Sony-CCD Kamera an einen Computer übertragen. Im Zentrum der Kammer befindet sich ein rotierbarer Teller zur Lagerung von bis zu drei STM-Spitzen sowie drei Probenhaltern. Alle Probenhalterpositionen sind dabei elektrisch kontaktierbar und ermöglichen so eine Präparation der Proben. In der vertikalen Achse befindet sich zusätzlich ein beweglicher, kühl- und heizbarer Manipulator, mit dem Experimente bei verschiedenen Probertemperaturen im Bereich von 80 – 1200 K durchgeführt werden können. Dabei erfolgt die Temperaturmessung für hohe Temperaturen mittels eines Pyrometers, wohingegen für tiefe Temperaturen eine Vergleichsmessung mit einer geeichten Temperaturdiode auf einer "Dummy"-Probe erfolgen muss. Eine zusätzlich eingebaute Argon-

Sputterkanone dient zur Reinigung der STM-Spitzen, für die ein Probenhalter zur speziellen Aufnahme der Spitzen umgebaut wurde. Eine Verwendung der Sputterkanone zur Reinigung der Proben war nicht notwendig bzw. sinnvoll, da der strukturierte Aufbau der Proben ansonsten zerstört worden wäre.

2.1.2 Analysekammer

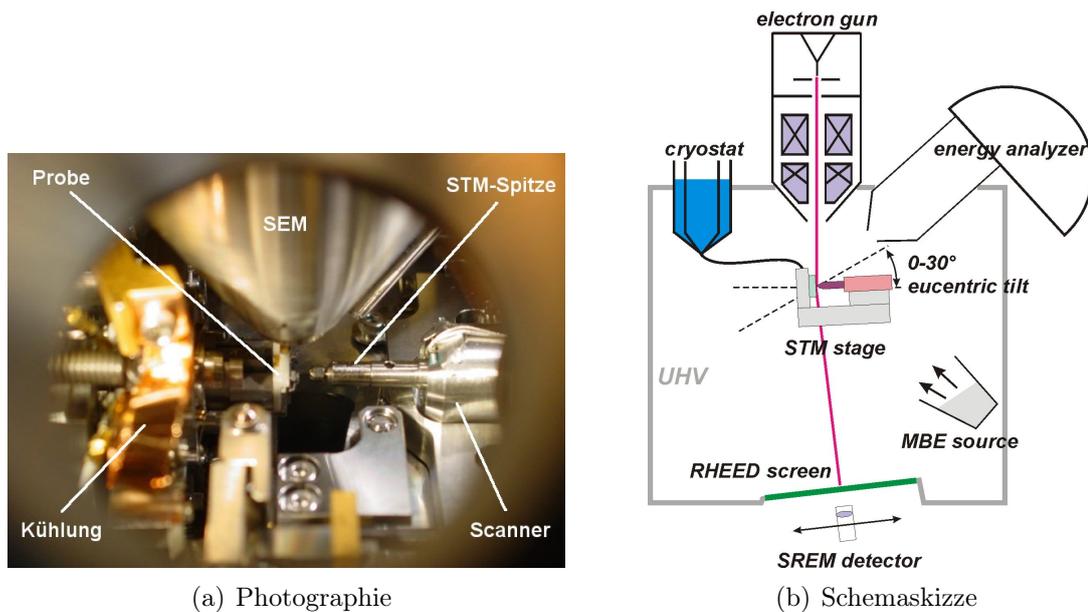


Abbildung 2.2: Aufbau der Analysekammer mit SEM-STM-System

Die Analysekammer enthält in der horizontalen Achse als Basis das STM auf das in der vertikalen Achse die elektronenoptische Einheit des Rasterelektronenmikroskopes aufgesetzt wurde. Die Stage des STMs ist dabei so modifiziert worden, dass Beugung mit schnellen Elektronen (RHEED) möglich ist. Abbildung 2.2(b) zeigt schematisch den Aufbau der Analysekammer. Es ist die STM-Spitze (rechts) mit der Probe (links) zu erkennen, wobei von oben der Konus der Objektivlinse des SEM's in das Bild ragt. Die Einheit aus STM und Probenhalter kann gegenüber der Elektronenkanone sowohl in alle Raumrichtungen verschoben, als auch verdreht werden ($\sim 30^\circ$). Die Drehung erfolgt dabei eucentrisch, also um den Aufstoßpunkt der STM-Spitze auf die Probe, so dass bei Verkippung der Probe eine konfokale Arbeitsweise weiterhin möglich ist. Jedoch ist die gleichzeitige Verwendung mit leichten Einschränkungen in der erreichbaren Auflösung der Instrumente verbunden, da die gesamte STM-Konstruktion für die Elektronenmikroskopie entweder an der Kammer fixiert oder für STM-Modus auf Schwingungsdämpfern frei gelagert wird. Bei Verkippung der Probenoberfläche aus der vertikalen Elektronenstrahlachse kann man Beugungsexperimente mit schnellen Elektronen durchführen, die auf einem unterhalb des STM's montierten Phosphor-Leuchtschirm

detektiert werden können. Über dessen Oberfläche kann ein Photodetektor Verfahren werden, um Dunkelfeldmikroskopie (SREM) mit den Überstruktureflexen des Beugungsbildes zu betreiben.

Zur Detektion von streifenden Elektronen bzw. Sekundärelektronen im SEM-Betrieb wird ein Photomultiplier der Fa. Hamamatsu Photonics verwendet. Im Falle der Verwendung als Sekundärelektronendetektor ist noch ein Szintillationskristall vorgestellt, um eine Umwandlung der Elektronen in Photonten zu erreichen. Beim SREM übernimmt diese Funktionen der Phosphorschirm. In Abbildung 2.3 ist ein Photomultiplier dargestellt, der als SREM Detektor als auch als Sekundärelektronendetektor verwendet wird. Daneben ist auch der Szintillationskristall für den Sekundärelektronendetektor abgebildet.



Abbildung 2.3: Ein Photomultiplier der Fa. Hamamatsu Photonics.

Um einen variablen Temperaturbereich abdecken zu können, ist die STM-Stage mit mehreren Gold/Kupfer- und Silberbändern an einen Kryostaten angebunden. Diese Kühlbänder kann man in der linken Bildhälfte von Abbildung 2.2(a) erkennen. Dabei besteht das Kühlsystem aus zwei Kreisläufen. Der innere Kreislauf kühlt dabei die Probenhalteraufnahme und der äußere Kreis kühlt die gesamte Stage, um den Einfluß von thermischer Strahlung zu minimieren. Mit flüssigem Helium bzw. Stickstoff wird eine Temperatur auf der Probenoberfläche von 80 K (ℓHe) bzw. 140 K (mit ℓN_2) erreicht. Durch direkten Stromdurchgang durch die Probe ist eine Temperatur von über 1300 K erreichbar.

2.1.3 Probenhalter

In Abbildung 2.4 ist eine Aufnahme des SEM's bei kleinstmöglicher Vergrößerung (40-fach) des Probenhalters mit zusätzlichen Kontakten zur Vier-Punkt-Messung des elektrischen Widerstandes zu sehen. Da die Aufnahme unter einem schrägen Winkel aufgenommen ist, sind die Skala für die vertikale und horizontale Richtung verschieden. Zudem ist das Bild aus zwei Einzelaufnahmen zusammengesetzt. Am oberen Bildrand ist die Spitze des STMs mit einer Drahtstärke von $300\ \mu\text{m}$ zu

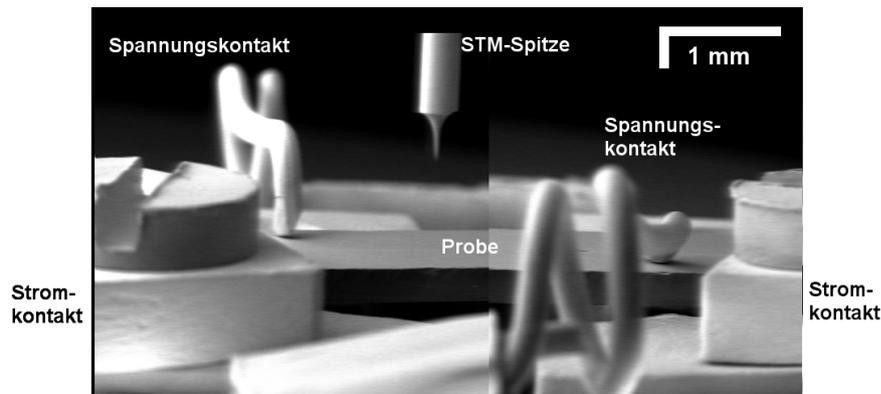


Abbildung 2.4: SEM-Aufnahme der Probe mit 4-Punkt-Kontakten

erkennen. Jeweils links und rechts außen sind die Schrauben der Molybdänklemmen zu sehen, mit denen die Probe auf dem Halter fixiert wird. Diese werden sowohl als Stromkontakte, als auch zur Heizung per Stromdurchgang genutzt. Die beiden Titandrähte, die als Spannungskontakte fungieren, sind spiralförmig aufgerollt, um die Federwirkung zu erhöhen und so den Kontakt zur Probenoberfläche zu verbessern. Der Probenhalter ist aus Molybdän gefertigt und als Modulsystem aufgebaut. Er besteht aus einem Grundkörper, den es in einer reinen Molybdän Variante und in einer Gold beschichteten Variante für besseres Kühlungsverhalten gibt, und einer Markor-Basisplatte. Auf dieser Basisplatte werden die einzelnen Kontaktarme des Probenhalters befestigt.

Für die Elektronenstrahl-Lithographie ist es notwendig einen möglichst senkrecht einfallenden Elektronenstrahl auf die Probe zu verwenden, um die Strukturen möglichst präzise zu präparieren, da sonst die Dosis inhomogen ist. Dazu existieren zwei Arten von Probenhalter-Armen, von denen jeweils einer auf einer der beiden Mikroskope optimiert ist. Zum einen besteht die Möglichkeit die Probe, welche auf einem flachen kreisrunden Child-Holder montiert ist, in einen Probenhalter einzusetzen, welcher die Probe senkrecht zur STM-Spitze positioniert. Zum Anderen fixiert der SEM-Probenhalter den Child-Holder mit der Probe um 90 Grad gedreht, senkrecht unter dem Elektronenmikroskop. Bei Verwendung des SEM-Halters ist allerdings die STM-Spitze vom Scan-Piezo zu entfernen, da es sonst zu einer Kollision von Spitze und Probenhalter kommt. Das Wechseln des Child-Holders auf den anderen Probenhalter Typ ist in-situ möglich, da hierzu an der Präparationskammer ein spezieller Manipulator montiert ist.

2.2 Elektronenmikroskopie

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten des Elektronenmikroskops genauer betrachtet werden. Die Elektronenquelle kann zum Einen als statischer Elektronenstrahl für Beugungsexperimente mit schnellen Elektronen (RHEED) oder auch als Quel-

le für statische bzw. orts aufgelöste Augerelektronen-Spektroskopie (AES / SAM) genutzt werden. Die Ortsauflösung wird mit der Rasterfunktion der elektronenoptischen Einheit erreicht, welche es ermöglicht auch Mikroskopie zu betreiben. Dabei stehen zur Erzeugung des Bildkontrastes Sekundärelektronen (SEM, Kap. 2.2.2), Augerelektronen (AEM, Kap. 2.2.3) oder die Intensitäten von RHEED-Beugungsreflexen (SREM) zur Verfügung.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Elektronenquelle handelt es sich um ein Jeol JAMP-7830F mit einer Primärspannung von 500 V bis 25 kV und einen Strahlstrom im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-7} A (Typisch 2×10^{-8} A) [46]. Als Elektronenquelle dient ein Zirkoniumoxid/Wolfram Filament, das mit einem Emissionsstrom von $85 \mu\text{A}$ verwendet wird.



Abbildung 2.5: Bild eines Schottky-Emitters, der im JEOL JAMP-7830F verwendet wird.

Bei Messungen mit dem Tunnelmikroskop ist zu beachten, dass die Tunnelströme etwa in der selben Größenordnung liegen und daher bei gleichzeitiger Verwendung beider Instrumente ein relativ hoher Tunnelstrom verwendet werden muss, um Störungen durch den Elektronenstrahl zu minimieren. Im Sekundärelektronen-Modus kann eine maximale Auflösung von 4 nm erzielt werden, entsprechend einer Vergrößerung von 300000. Da an der selben Probenposition auch die Rastertunnelmikroskopie durchgeführt wird, ist die Probenhalterung zur mechanischen Dämpfung von Umgebungseinflüssen auf Viton-Füßen gelagert. Bei der Verwendung des Elektronenstrahles für die Mikroskopie führt dies allerdings zu einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens, da die Probe gegenüber der fest mit der Kammer verbundenen Elektronenkanone schwingen kann (Typisch $\sim 50 \mu\text{m}$). Daher ist es möglich, den Probenhalter an der Kammer zu arretieren, was allerdings zu Störungen bei der Verwendung des STM führt, da die Schwingungsdämpfung verschlechtert wird. Außerdem muss das Vakuum in der Analysekanne stets besser als 10^{-7} Pa sein, da ansonsten bei hohen Elektronendosen in der UHV-Lithographie Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Probe implantiert werden.

2.2.1 Wechselwirkung Elektron - Materie

Elektronen hoher Energie können beim Auftreffen auf eine Probe unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse hervorrufen. Es können neben Elektronen auch Photonen unterschiedlicher Art erzeugt werden. Da bei der Verwendung des Gerätes Röntgenquanten entstehen können, ist dieses auch als Störstrahler eingestuft. In

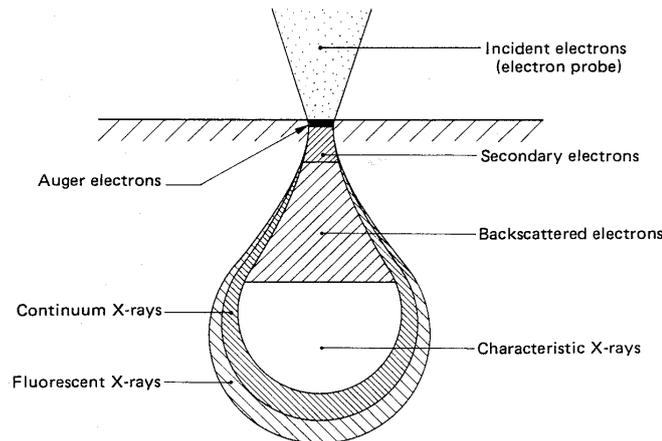


Abbildung 2.6: Anregungsvolumina und Reichweiten der Elektronen im SEM

Abbildung 2.6 sind schematisch die Anregungsvolumina der verschiedenen Prozesse dargestellt [86]. Photonen, also im speziellen die charakteristische Röntgen- und Bremsstrahlung, sollen hier nicht betrachtet werden, dies gilt auch für die wiederum durch Photonen ausgelösten Elektronen. Zunächst kann zwischen den primären Elektronen des Strahles und den durch sekundäre Prozesse ausgelösten Elektronen unterschieden werden. Das Energiespektrum dieser Spezies ist dabei sehr verschieden, der primäre Strahl hat eine Energie von 25 kV und die Augerelektronen decken den Bereich von 50 – 2500 eV ab, während die Sekundärelektronen mit einem typischen Energiebereich von 0 etwa 50 eV die niedrigste Energie besitzen. Die Reichweite der Elektronen, welche unter einem Winkel von 10° einfallen, liegt deutlich über 100 nm im verwendeten Silizium-Festkörper. Im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind die verwendeten Proben so dick, dass sie nicht durchdrungen werden können, die transmittierten Elektronen also im Probenmaterial absorbiert werden. Tief im Festkörper können dann weitere Elektronen ausgelöst werden, die aufgrund ihrer limitierten Reichweite ebenfalls nicht detektiert werden und daher sowohl für die Mikroskopie, als auch für die Lithographie keine Rolle spielen. Hier zeigt sich auch ein wichtiger Unterschied zur Verwendung einer ultradünnen Oxidschicht ($\sim 3 \text{ \AA}$) im Vergleich zu PMMA-Lacken. In den über 100 nm dicken Filmen müssen all diese Effekte, also gestreute und sekundäre Elektronen, berücksichtigt werden und führen zu wesentlich größeren belichteten Bereichen. Ein großer Teil der rückgestreuten Elektronen, die die Probe wieder verlassen können, wird aufgrund seiner hohen Energie ebenfalls nicht direkt gemessen, kann aber weitere sekundäre Elektronen auslösen, die wiederum

detektiert werden können. Nur sehr wenige der Elektronen ($< 1\%$) werden zurückgestreut. Wesentlich für die hier präsentierten Messungen sind also Sekundär- und Augerelektronen. Beiden gemeinsam ist, dass sie zwar überall entlang des Pfades der Primärelektronen entstehen, aber nur aus einem relativ kleinen und oberflächennahen Bereich heraus detektiert werden können, da die Reichweite im Festkörper insbesondere in diesem Energiebereich, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, begrenzt ist.

2.2.2 Sekundärelektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie wird standardmäßig über die Detektion von Sekundärelektronen bei rasterndem Elektronenstrahl durchgeführt. Dabei wird in einem zweidimensionalen Raster der fokussierte Elektronenstrahl Punkt für Punkt über die Probe gefahren und die Intensität der dabei entstehenden Sekundärelektronen gemessen. Die Anzahl der in oberflächennahen Bereichen erzeugten und austretenden



Abbildung 2.7: Szintillationskristall und Photomultiplier, wie sie im SEM verwendet werden

Sekundärelektronen hängt vom Einfallswinkel der Primärelektronen ab. Den mit einem flachen Einfall der Primärelektronen können mehr Sekundärelektronen die Oberfläche verlassen, da die Streukeule aus Abbildung 2.6 zur Seite geneigt ist und so mehr Sekundärelektronen in Oberflächen nahen Schichten erzeugt werden. Bei einem senkrechten Einfall der Primärelektronen ist die Ausbeute geringer, da die tiefer erzeugten Sekundärelektronen auf ihrem Weg an die Oberfläche wieder vom Probenmaterial eingefangen werden können. Dieser als Flächenneigungskontrast benannte Effekt dominiert die Darstellung im SEM-Bild. Allerdings sinkt mit einem seitlich angebrachten Detektor der Grad der Sekundärelektronen-Absaugung mit zunehmender Neigung der Oberfläche. Es ist ein Schattenwurf auf der Detektor abgewandten Seite und eine erhöhte Sekundärelektronen-Ausbeute auf der zugewandten Seite zu erkennen. Diese Abschattungseffekte wirken sich besonders ungünstig auf Untersuchung tiefer Löcher und Spalten aus. An Oberflächenkanten werden besonders viele Sekundärelektronen herausgelöst, da die Diffusionswolke der Sekundärelektronen stärker angeschnitten wird und so mehr Elektronen die

Probe wieder verlassen können. Dieser Kanteneffekt bewirkt eine schlechtere Auflösung der Form von Kanten und es ist daher kaum möglich, Aussagen über den Krümmungsradius dieser Kanten zu machen. Durch Minimierung der Primärenergie lässt sich dieser Effekt allerdings verringern. Der Rückstreuoeffizient ist abhängig von der Ordnungszahl des Materials. Denn mit steigender Ordnungszahl nimmt auch die Rückstreuung von Primärelektronen infolge von Wechselwirkung mit den Atomkernen zu. Die Sekundärelektronen-Ausbeute ist eine Funktion des Materials und zudem abhängig von Kontaminationsschichten. Es ist jedoch möglich, das Signal der SE für einen eindeutigen Materialkontrast auszunutzen, wenn das Objekt mit einer Metallschicht überzogen wird. Bei isolierenden Objekten ist dies insbesondere erforderlich, da dann die Sekundärelektronen-Ausbeute der Metallschicht betrachtet wird. Ein Materialkontrast lässt sich allerdings auch durch Detektion von Auger-Elektronen erzielen, da Augerelektronen materialcharakteristisch sind. Der Effekt der Materialabhängigkeit der Sekundärelektronenerzeugung kann in der in Abbildung 2.8 gezeigten hochauflösenden Aufnahme einer mit Gold bedampften Graphitprobe gut gesehen werden. Eine genaue Analyse der Flanken der Ränder der Goldcluster ergibt das Auflösungsvermögen des Mikroskopes von 4 nm bei 25 kV und senkrechten Einfall. Diese Aufnahme zeigt noch einmal deutlich, dass auch die Sekundärelektronen nur innerhalb dieses Bereiches von 4 nm entstehen. Sollte die Erzeugung von Sekundärelektronen durch (rück-) gestreute Elektronen einen signifikanten Effekt darstellen, wäre eine derart hochauflösende Aufnahme nicht möglich, da zu jeder Zeit Elektronen in einem mehrere hundert Nanometer weiten Bereich auf der Oberfläche entstehen. Diese Aussage ist insbesondere auch für die Lithographie an sehr dünnen Schichten von Bedeutung, da so der belichtete Bereich abgeschätzt werden kann. Der Durchmesser des Elektronenstrahles ist allerdings nicht scharf begrenzt, sondern eher als gaußförmiges Profil mit einer Halbwertsbreite von 4 nm anzunehmen.

2.2.3 Augerelektronenspektroskopie - AES

Zusätzlich zu den Sekundärelektronen werden durch den Elektronenstrahl in Oberflächennähe auch Auger-Elektronen ausgelöst, mit deren Hilfe man auf die chemische Zusammensetzung der bestrahlten Materie schließen kann. Im Auger-Prozess wird ein Elektron der inneren Schalen entfernt und sogleich durch ein Elektron der nächsthöheren Schale (oder des Valenzbandes) ersetzt. Die dabei freiwerdende Energie kann dazu genutzt werden, um ein drittes Elektron aus dem Atom zu entfernen. Dieser Energiebetrag entspricht dabei dem Gewinn aus dem Übergang des zweiten Elektrons, und ist somit eine spezifische Eigenschaft des Atoms. In Abbildung 2.9(a) ist ein Spektrum einer mit vier verschiedenen Elementen bedeckten Oberfläche zu sehen. Die Kennzeichnung der einzelnen Signale erfolgt mit dem jeweiligen Übergängen der Schalen (K,L,M,N,...) der beteiligten Elektronen. Zusätzlich erkennt man ein kontinuierliches Spektrum von inelastisch gestreuten und Sekundärelektronen. Aus den relativen Intensitäten der einzelnen Augersi-

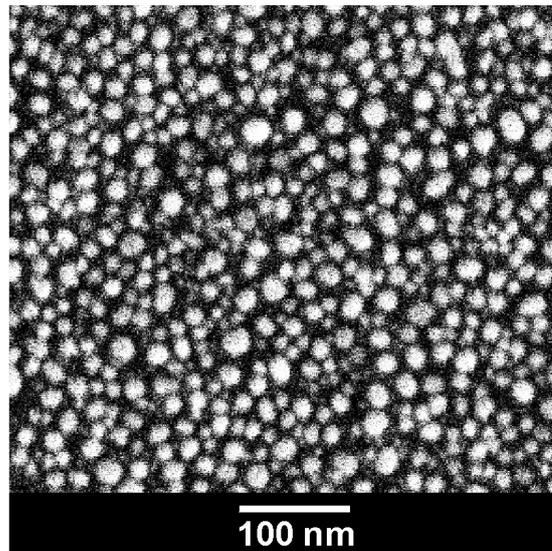
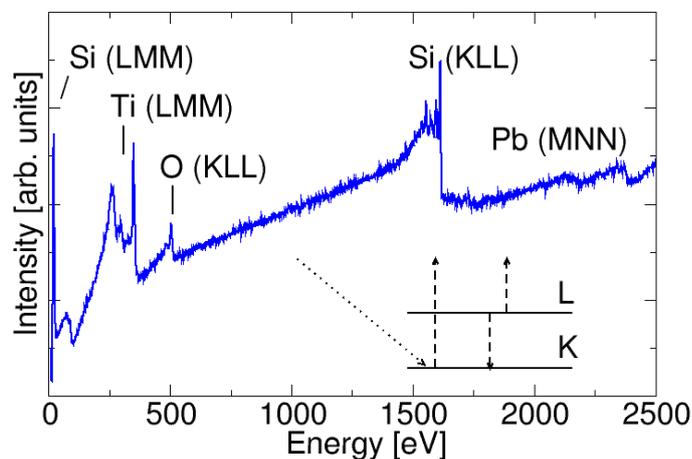


Abbildung 2.8: Zum Auflösungsvermögen des SEM

gnale kann auch auf die Häufigkeit der einzelnen Elemente an der Oberfläche geschlossen werden. Dabei sind allerdings die verschiedenen, von der Primärenergie abhängigen, Wirkungsquerschnitte und die Reichweiten der Auger-Elektronen innerhalb der Probe zu berücksichtigen. Die Messung der kinetischen Energien der



(a) Augerspektrum und Augerprozess

Elektronen geschieht mit einem elektrostatischen Halbkugelanalysator vom Typ SPECS Phoibos 100. Das vor dem Analysator angeordnete Linsensystem sorgt erstens für eine Abbildung der Elektronen auf den Eintrittsspalt, zweitens kann zwischen zwei Gittern ein elektrisches Feld aufgebaut werden, das die Elektronen um den Retardierungsfaktor $R = \frac{E_{kin}}{E_{pass}}$ beschleunigt bzw. verlangsamt, wobei E_{kin}

die zu messende kinetische Energie und E_{pass} die Passenergie des Spektrometers ist. Damit kann der Analysator in zwei verschiedenen Modi betrieben werden: Im FRR-Modus (Fixed Retarding Ratio) wird der Retardierungsfaktor R konstant gehalten, durch Änderung der Passenergie E_{pass} wird das Elektronenspektrum durchgeföhren. Dadurch ist die Auflösung nicht konstant, ΔE und die integrale Intensität I sind proportional zu E_{kin} . Im FAT-Modus (Fixed Analyser Transmission) hingegen, wird die Passenergie E_{pass} konstant gehalten und durch Änderung des Retardierungsfaktors R das Spektrum gemessen. Dadurch ist die Auflösung ΔE konstant und die integrale Intensität proportional zu E_{pass}^2 . Das Spektrometer erlaubt außerdem eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Optimierung der räumlichen Auflösung, die allerdings nicht benötigt werden, da durch die Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahles bereits eine wesentlich höhere Ortsauflösung erreicht werden kann. In den meisten Fällen wird die Augerspektroskopie zur qualitativen chemischen Analyse eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche zu bestimmen und insbesondere auf Verunreinigungen zu untersuchen. Eine quantitative, absolute Analyse der chemischen Zusammensetzung, ist jedoch aufgrund der zahlreichen einwirkenden Faktoren, wie Anregungsquerschnitt, Austrittswahrscheinlichkeit und Energieabhängigkeit der Peakintensität, schwierig. Die Daten wurden daher meist im Vergleich zu anderen Messungen mit bekannter chemischer Zusammensetzung ausgewertet. Diese elementspezifische Methode kann sogar mit der Auflösung des Elektronenmikroskopes kombiniert werden, um so die lokale chemische Zusammensetzung an einem bestimmten Ort der Probenoberfläche, das sogenannte μ -Auger, zu bestimmen. In Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie kann so ein elementspezifisches Realraumbild der Oberfläche, die sogenannte Augerelektronenmikroskopie, erstellt werden. Diese Methode soll hier aber nicht näher beschrieben werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung fand.[8]

2.2.4 Scanning Auger-Electron Microscopy - SAM

Die Raster-Auger-Mikroskopie (SAM) ist eine Weiterentwicklung von SEM und AES, das im Folgenden noch ausführlich behandelt wird. Ein fein fokussierter Primärelektronenstrahl wird benutzt, um sequentiell die Probe an den Positionen (x,y) zu scannen, vgl. SEM, wobei die emittierten Elektronen wie im AES energetisch analysiert werden. Es sind daher verschiedene Messmodi möglich:

- Snapshot: Eine feste Energie E_A wird an der festen Position (x_0, y_0) gemessen.
- Spektrum: Die Energie E wird an der festen Position (x_0, y_0) gemessen.
- Linescan: Eine feste Energie E_A wird an der Position (x, y_0) entlang einer Linie gemessen.
- Mapping: Eine feste Energie E_A wird an der Position (x, y) gemessen.

Wie in Abbildung 2.9 zu erkennen ist, gibt es einen ähnlichen Verlauf von Sekundärelektronensignal (oben) und dem Augerelektronensignal (unten). Daher muss der Informationsgehalt solcher Daten hinterfragt werden. Zunächst einmal sind die Oberflächen nicht eben, sondern durchaus rau. Dies kann zu einer Variation des Emissionswinkels der Elektronen an der Oberfläche führen, was eine Änderung des Augersignals zur Folge hat. Zudem sind die Signale nicht unabhängig vom Hintergrundspektrum und Primärstrahlfluktuationen. Ersteres lässt sich durch Messungen von einem oder mehreren Hintergrundsignalen rechnerisch aber näherungsweise eliminieren, letzteres dagegen kaum. Das hier verwendete SAM ließ mehrere Messungen von manuell spezifizierten Hintergrundsignalen zu, und diente hauptsächlich der Silizidspezifizierung.

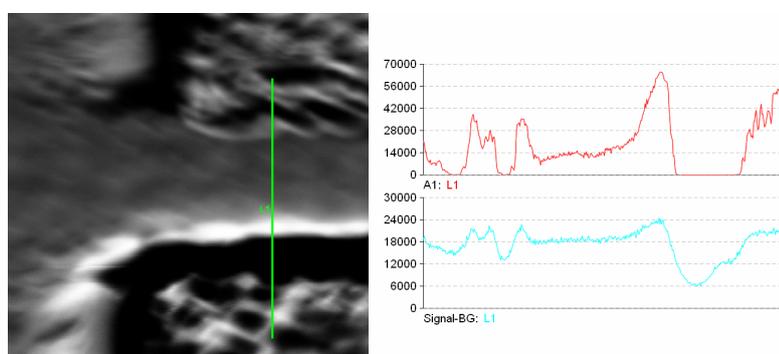


Abbildung 2.9: Beispiel für einen SAM-Linescan (grüne Linie) zur Materialanalyse: Dargestellt ist das Sekundärelektronensignal (rechts oben, rot) und das Augerelektronensignal (rechts unten, blau) bei 1619 eV (Si) über ein Gap von zwei TiSi_2 -Kontakten (Bild links, Größe: $120 \times 120 \mu\text{m}^2$, 25 kV)

2.2.5 Elektronenstrahlolithographie

In diesem Kapitel sollen noch einmal einige der bereits benannten Aspekte im Zusammenhang mit der Lithographie beschrieben werden. Als erstes wäre die Elektronendosis bei der Erstellung von SEM-, SREM- oder Augerdaten zu nennen. Es wird etwa eine Dosis von 50 C/cm^2 benötigt, um Sauerstoff aus einer SiO_2 -Schicht zu entfernen. Für die lithographischen Prozesse wird der Strom der Elektronenkanone im Vergleich zum Mikroskopiebetrieb ($\sim 2 \times 10^{-8} \text{ A}$) nicht zusätzlich erhöht, da über die Verweildauer pro Belichtungspunkt die Dosis variiert wird. Für Aufnahmen mit dem SEM bei maximaler Vergrößerung und einer Belichtungszeit von einer Minute kann so eine Dosis von etwa $0,1 \text{ C/cm}^2$ angenommen werden. Für die Lithographie muss das elliptische Strahlprofil berücksichtigt werden, da der beleuchtete Fleck auf der Probe in der Kipprichtung deutlich verlängert ist. Daher werden in der UHV-Lithographie die geschriebenen Linien entlang dieser Richtung erstellt, um die bessere Auflösung der Linienbreite senkrecht dazu zu nutzen. Eine detaillierte Beschreibung der Elektronenstrahlolithographie erfolgt in Kapitel 4.2.

Eine genauere Betrachtung der Vorgänge in einer ultradünnen Oxidschicht wurde in [7] bereits dokumentiert.

2.3 Rastersondenmikroskopie

Seit Beginn der Nutzung von Tunnelkontakten durch BINNIG und ROHRER im Jahre 1982 [6] hat das Rastertunnelmikroskop eine rasante Entwicklung erfahren und sich zu einem der Hauptinstrumente der Oberflächenphysik entwickelt. Im Gegensatz zu zahlreichen beugenden und spektroskopischen Verfahren sind die rastersondenmikroskopischen Verfahren (STM, AFM) bis heute wohl die einzige Möglichkeit, direkte Realraumabbildungen einer Oberfläche mit atomarer Auflösung zu erzielen. Aufgrund der großen Flexibilität der Rastersondenmikroskopie gibt es nur wenige physikalischen Größen, die sich nicht mit einer Sonde messen lassen können. So listen z.B. FRIEDBACHER und FUCHS über ein dutzend verschiedene Rastersondenverfahren auf [26].

JSPM-4500S

Ein STM der Firma Jeol [47] vom Typ JSPM-4500S diente als Grundlage für die STM-Messungen. Die maximale Bildgröße beträgt $6\ \mu\text{m}$, mit einer elektronisch bedingten Präzision von 16-bit. Das ergibt bei voller Bildgröße eine laterale Auflösung von $140\ \text{pm}$ und eine vertikale Auflösung von $10\ \text{pm}$. Die Messgeschwindigkeit kann zwischen $0,8\ \text{ms}$ und $5\ \text{s}$ pro Linie und der Tunnelstrom von $30\ \text{pA}$ bis zu $1\ \mu\text{A}$ variiert werden. Bei STM-Aufnahmen besteht die Problematik, dass teilweise direkt nebeneinander sowohl auf einem Isolator als auch auf einem Metall gemessen werden soll. Das große Bandgap zwischen den Zuständen der Spitze und den Zuständen der Oberfläche führt bei geringen Tunnelspannungen zu fehlenden Zuständen für den Tunnelübergang. Daraus resultiert ein Crash, da die Elektronen nicht mehr in freie Zustände über das Gap tunneln können, und der Spitze-Probe-Abstand weiter durch die Regelschleife verringert wird. Daher wurden die meisten Aufnahmen bei höheren Spannungen aufgenommen, um ein Berühren der Spitze auf der Probe beim Wechsel des Materials zu vermeiden. Typischerweise sind die Messungen bei Strömen von $100\ \text{pA}$ und Spannungen von $4 - 8\ \text{V}$ aufgenommen worden. Auch darf für den störungsfreien Betrieb des Tunnelmikroskopes die STM-Konstruktion nicht an der Kammer fixiert sein, wie dies für SEM-Aufnahmen notwendig ist. Beim gleichzeitigen Betrieb von Elektronenmikroskop und Tunnelmikroskop muss ein Tunnelstrom deutlich oberhalb des Strahlstromes des SEM gewählt werden, um elektrische Störungen weitgehend zu vermeiden. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, wurden alle hier gezeigten Aufnahmen aber bei abgeschaltetem Elektronenstrahl erstellt. Die STM-Spitzen werden aus einem $300\ \mu\text{m}$ dicken Wolframdraht in einer zwei molaren NaOH-Lösung geätzt, indem eine Spannung von $12\ \text{V}$ angelegt wird. Nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer werden die Spitzen dann mit Hilfe des Ausheizmechanismus bei etwa $150\ ^\circ\text{C}$ für $12\ \text{h}$ ausge-

gast. Eine weitere Hochtemperaturbehandlung zur Entfernung des Oxides findet hingegen nicht statt. Die geometrische Qualität der Spitzen kann jederzeit mit Hilfe des Elektronenmikroskopes überprüft werden und falls nötig durch Sputtern mit Argon wieder korrigiert werden.

2.3.1 Rastertunnelmikroskopie - STM

Das Rastertunnelmikroskop basiert auf einer sehr scharfen, metallischen Spitze in geringem Abstand zu einer leitenden Probe. Bei hinreichend kurzen Abständen (~ 1 nm) können, abhängig von der angelegten Spannung, Elektronen von der Spitze durch das Vakuum in die Probe tunneln, und umgekehrt. Durch die angelegte Spannung (Bias) zwischen Metallspitze und Probe fließt ein Strom, der sich mittels hochempfindlicher Messtechnik ermitteln lässt. Eine einfache eindimensionale Berechnung [14] des Tunnelstromes I ergibt dann eine Abhängigkeit vom Abstand z von

$$I = I_0 e^{-2\kappa z}. \quad (2.1)$$

Der Wert für κ liegt bei etwa 1 \AA^{-1} , welches bedeutet, dass bereits winzigste Änderungen des Abstandes eine deutliche Änderung des Stromes zur Folge haben, was die Erklärung für das hervorragende Auflösungsvermögen des STM ist. Eine nähere störungstheoretische Betrachtung von TERSOFF und HAMANN [101], die auch eine sphärische Spitze berücksichtigt, ergibt für

$$\kappa = \sqrt{2m(\Phi - V)/\hbar} \quad (2.2)$$

mit der Elektronenmasse m , der Austrittsarbeit Φ und der Bias-Spannung V . Im Tunnelmikroskop wird nun die Probenoberfläche abgerastert und der Abstand zwischen der Oberfläche und der Spitze so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom konstant ist. Aus dem Regelsignal kann so eine Fläche konstanter Zustandsdichte rekonstruiert werden, die annähernd der Topographie entspricht. Dieser Betriebsmodus wird Konstantstrommodus, im Gegensatz zum Konstanthöhenmodus, der allerdings in dieser Arbeit nicht verwendet wird, genannt. Da die Darstellung der Aufnahmen einer Faltung der Spitze mit der Probenoberfläche entspricht, ist das erreichbare Auflösungsvermögen insbesondere auch von der Qualität der Spitze, also von deren Spitzenradius, abhängig [101].

TERSOFF und HAMANN [100] stellten eine quantitative Theorie für das Tunneln im Vakuum zwischen einer Festkörperoberfläche und einer Modell-Probe auf. Dies erfolgte unter Benutzung einer effektiven Hamiltonian-Theorie für das Tunneln in Materie, zuerst beschrieben durch BARDEEN [3].

Dabei ist der Tunnelstrom in erster Ordnung gegeben durch den Formalismus

$$I = (2\pi/\hbar) \sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (2.3)$$

wobei $f(E) = 1/(1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}})$ die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, E_F die Fermi-Energie, V die angelegte Spannung, $M_{\mu\nu}$ das Tunnel-Matrixelement zwischen dem Zustand ψ_μ der Probe und ψ_ν der Oberfläche, und E_μ die Energie des Zustandes ψ_μ in Abwesenheit des Tunnelvorgangs ist. Die Vernachlässigung von Beiträgen der umgekehrten Tunnelrichtung (von der Probe in die Spitze) sind für nicht zu hohe Temperaturen gerechtfertigt. In den Grenzen niedriger Spannung und Temperatur lässt sich der Ausdruck zu folgendem Term vereinfachen

$$I = (2\pi/\hbar)V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F). \quad (2.4)$$

TERSOFF und HAMANN modellierten die Tunnelspitze mit einem sphärischen Potentialtopf und beschränkten sich in den Lösungen auf die s-Wellenfunktionen. Dieser Ausdruck lässt sich für eine ideale Spitze am einfachsten durch einen einzelnen Massepunkt charakterisieren. In diesem Fall ist die Wellenfunktion in der Spitze beliebig lokalisiert, und das Matrixelement $M_{\mu\nu}$ ist einfach proportional zur Amplitude der Wellenfunktion der Probe ψ_μ an der Position r_0 in der Spitze. In diesem Fall lässt sich der Tunnelstrom ausdrücken als

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) = \rho(r_0, E_F). \quad (2.5)$$

Dabei ist $\rho(r_0, E_F)$ die lokale Zustandsdichte (LDOS) der Probe bei E_F an der Stelle r_0 . Unter der Voraussetzung, dass die Austrittsarbeit ϕ für die Spitze und die Probe annähernd gleich groß sei, lässt sich der Tunnelstrom folgendermaßen formulieren:

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_F(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \rho(r_0, E_F) \quad (2.6)$$

Hier ist D_F die Volumenzustandsdichte, R der Krümmungsradius der Spitze und $\kappa = \hbar^{-1} \sqrt{2m\phi}$ die inverse Zerfallslänge der Wellenfunktion im Vakuum. Für typische Metalle geben TERSOFF und HAMANN die Näherung

$$I \approx 0.1 \cdot R^2 e^{-2\kappa d} \rho(r_0, E_F) V \quad (2.7)$$

an. Für die Modellspezitze ist $|\psi_m(r_0)|^2 \approx e^{-2\kappa(R+d)}$ und somit

$$\rho(r_0, E_F) = \sum_{\nu} |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) = e^{-2\kappa(R+d)} \rho_0 \quad (2.8)$$

$$\Rightarrow I \approx \frac{R^2}{10} e^{-2\kappa d} \rho_0 V. \quad (2.9)$$

Dabei ist ρ_0 die Proben-LDOS in der Ebene der Oberflächenatome.

Für einfache Oberflächen mit einer Periodizität a ist die Korrugation Δz der LDOS

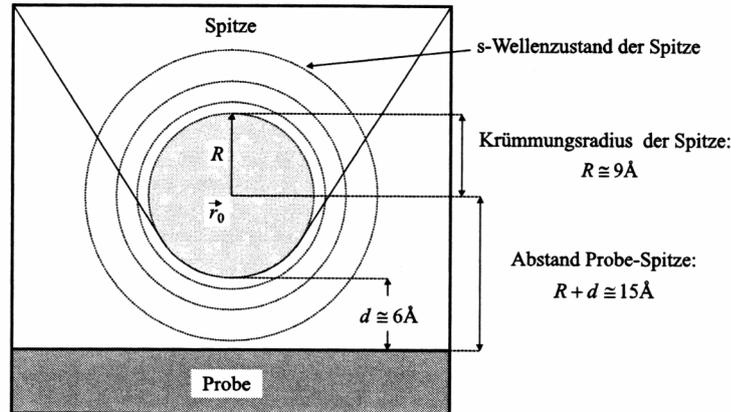


Abbildung 2.10: Die Spitze wird durch einen sphärischen Potentialtopf mit dem Radius R modelliert. Ihr kürzester Abstand zur Probe ist d und das Krümmungszentrum hat die Entfernung $R + d$ zur Probenoberfläche.

an der Fermi-Energie

$$\Delta z \approx \frac{2}{\kappa} e \left[-2 \left(\sqrt{\kappa^2 + \frac{\pi^2}{a^2}} - \kappa \right) z \right]. \quad (2.10)$$

In der Annahme, ein STM könne ein Δz von ca. 0.05 \AA gerade noch auflösen, erfordert dies bei einer Oberflächenperiodizität von $a \approx 3 \text{ \AA}$ einen Abstand von Probe zur Spitze, der einen Zusammenbruch der Tunnelbarriere zur Folge hätte. Damit ist im Rahmen der Theorie nicht erklärbar, dass ein STM niedrig indizierter Metalloberflächen ($a \approx 2.5 - 3 \text{ \AA}$) dennoch atomar auflösen kann. Das Modell von TERSOFF und HAMANN bzw. das Modell von BARDEEN ist somit nur für Tunnelbarrierenbreiten größer 6 \AA anwendbar.

Modified Bardeen Approach - MBA

Unter dem Einfluss einer starken Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze verlieren das BARDEEN-Modell und das Modell nach TERSOFF und HAMANN ihre Gültigkeit. Wenn die Oberkante der Potentialbarriere nahe der Fermi-Energie liegt (Zusammenbruch der Barriere) findet neben der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung auch ein Elektronenaustausch statt. Dieser führt zu einer attraktiven Kraft, deren Integral als Heisenberg-Pauling-Resonanzenergie bezeichnet wird. CHEN [13] modifizierte den Ansatz von BARDEEN, indem er die stationären Potentiale der Subsysteme Probe und Spitze so änderte, dass er die Genauigkeit der Störungstheorie erster Ordnung gemäß der Fehlerabschätzung nach OPPENHEIMER optimierte. Die allgemeinen Aussagen bleiben für den MBA gültig, da diese für große Abstände in die BARDEEN'sche Näherung übergehen. Die Übergangsmatrixelemente müssen daher nur für kleine Abstände korrigiert werden, wodurch sich der asymptotische

Transmissionskoeffizient

$$T = e^{\left(-2\sqrt{2m_e\left[\phi - \frac{C}{d}\right]\frac{d}{\hbar}}\right)} \simeq e^{-2\kappa d} e^{\left(\frac{\kappa C}{\psi}\right)} \quad (2.11)$$

mit der Potentialkonstanten C ergibt. In BARDEEN'scher Näherung lautet der Koeffizient $T = e^{-2\kappa d}$.

Der MBA hat die Konsequenzen, dass sich nun atomare Auflösungen von STM-Bildern erklären, sowie die Oberflächen-Zustandsdichten aus STM-Spektren berechnen lassen, einfache Systeme simuliert werden können und Barrierehöhen unterhalb der Fermi-Energie möglich sind.

2.3.2 Tunneleffekt in der Spektroskopie

Auch zur Untersuchung lokaler Zustandsdichten lässt sich der Tunneleffekt nutzen. Er ermöglicht sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände spektroskopisch zu vermessen, da eine Tunnelaufnahme nicht nur eine Abbildung der Oberflächentopographie ist, sondern zugleich einen von der Tunnelspannung abhängigen Kontrast zeigt.

Durch die gegebene Möglichkeit atomar aufgelöste I - V -Spektren mit Hilfe eines Tunnelmikroskops zu sammeln, ist man in der Lage, entsprechende Eigenschaften des Spektrums zuzuordnen. Insbesondere scheint es nützlich, die lokale Zustandsdichte einer atomaren definierten Position auf der Probe zu erhalten, um ein Verständnis der elektronischen Oberflächenstruktur zu gewinnen. Der vorhergesagte Einfluss der Bandstruktur auf den Tunnelstrom ist abhängig von dem beschreibenden Modell für den Tunneleffekt. In der Spektroskopie werden bei Halbleiter-substraten meist angelegte Biasspannungen von 1 – 2 V verwendet, wobei diese, im Vergleich zu $k_B T$ (26 eV bei Raumtemperatur), nicht vernachlässigbar sind, so dass die Annahme kleiner Spannungen aus Gleichung 2.4 nicht länger zutrifft. Unter Berücksichtigung des fließenden Stroms bei angelegter Biasspannung U von einigen Volt zwischen Spitze und Probe lässt sich der Tunnelstrom an einer festen Position r_0 auf der Probe durch

$$I(r_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_T(E + eU) \rho_S(r_0, E) T(r_0, E, eV) \quad (2.12)$$

nähern, wobei $\rho_T(E + eV)$ die Zustandsdichte des Spitzenatoms, $\rho_S(r_0, E)$ die Zustandsdichte der Probe bei r_0 und $T(r_0, E, eV) = e^{-2\kappa d}$ die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons ist. Hier ist 2κ die inverse Zerfallslänge der Wellenfunktion im Vakuum,

$$\kappa = \hbar^{-1} \sqrt{\hbar^2 \kappa_{\parallel}^2 + 2m\phi} \quad (2.13)$$

$$\psi = \left[\frac{1}{2}(\psi_T + \psi_S) - E + \frac{1}{2}(eU) \right] \quad (2.14)$$

wobei ψ_T, ψ_S die Wellenfunktionen von Spitze und Probe sind. Bei der Interpretation eines Tunnelspektrums muss berücksichtigt werden, dass nur Oberflächenwellenfunktionen zum Tunnelstrom beitragen können. Deren Amplituden fallen exponentiell mit zunehmendem Abstand z ins Vakuum ab:

$$\psi(z) \propto e^{-\kappa z} \quad (2.15)$$

im Gegensatz zu Gleichung 2.6, in der für direktes Tunneln $\hbar^2 \kappa_{\parallel}^2 = 0$ angenommen wurde, denn bei der Spektroskopie ist die Winkelabhängigkeit nicht zu vernachlässigen. Während direktes Tunneln senkrecht zur Oberfläche zwar dominiert, könne auch Winkelanteile zum Tunneln beitragen. Die Winkelverteilung der Tunnelwahrscheinlichkeit ist sowohl von der Form und der elektronischen Struktur der Spitze abhängig, als auch von der Bandstruktur der Probe. Mit zunehmendem Winkel verlängert sich der effektive Tunnelweg, und der Anteil zum Tunnelstrom nimmt somit ab.

Es zeigt sich in Gleichung 2.12, dass der Tunnelstrom eine Faltung der Zustandsdichten von Spitze und Probe ist. Es ist zu erwarten, dass beide Anteile zum Tunnelspektrum beitragen, obwohl das eigentliche Interesse den Zuständen der Probe gilt. Zwei Faktoren erlauben es allerdings, dass diese das Spektrum dominieren, zumindest bei der Messung von unbesetzten Probenzuständen. Zum einen können metallische Spitzen so bearbeitet sein, dass die starken freien Bindungen der Oberflächenzustände des Halbleiters das Spektrum dominieren. Zum Zweiten tunneln Elektronen nahe des Fermi-Levels der Spitze häufiger, da sie die kleinste Tunnelbarriere aufweisen, und so den Strom dominieren. Unter der Annahme, dass die Spitze Elektronen in die unbesetzten Zustände der Probe injiziert, kann die Zustandsdichte der Spitze, bei Beachtung der Biasspannung, als konstant angenommen werden. Unter diesen Umständen wird das Spektrum hauptsächlich von unbesetzten Zuständen bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen kann die Ableitung des Tunnelstroms aus Gleichung 2.12 angenommen werden als

$$\frac{dI}{dV} \propto e \rho_S(eV) T(eV, eV) + e \int_0^{E_F} \rho_S(E) \frac{d[T(E, eV)]}{d(eV)} dE, \quad (2.16)$$

was normiert werden kann zu

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \frac{e \rho_S(eV) + e \int_0^{E_F} \frac{\rho_S(E)}{T(eV, eV)} \frac{d[T(E, eV)]}{d(eV)} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{E_F} dE \rho_S(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)}}. \quad (2.17)$$

Der erste Term des Zählers in dieser Gleichung entspricht der Oberflächenzustandsdichte der Probe, der Nenner der normierten Oberflächenzustandsdichte. Der zweite Term des Zählers ist der Hintergrund-Term, der durch den spannungsabhängigen Transmissionskoeffizienten bestimmt wird. Eine Änderung der Spannung verändert das Potential im Vakuum-Gap und damit die Wellenfunktionen im Gap.

Für $V > 0$ werden Elektronen von der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe transportiert, $T(E, eV) \leq T(eV, eV)$, und die maximale Transmission findet bei $E = eV$ statt. Für $V < 0$ tunneln besetzte Zustände der Probe, $T(E, eV) \geq T(eV, eV)$, und das Maximum liegt bei $E = 0$.

2.3.3 Rastertunnelspektroskopie - STS

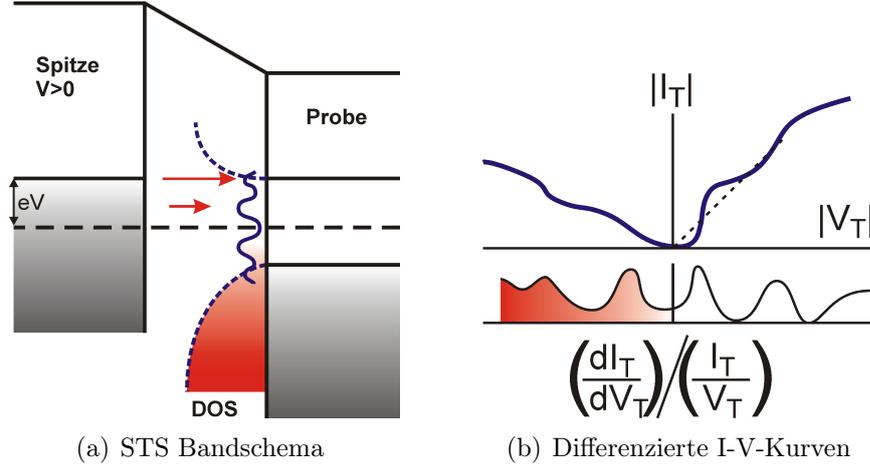


Abbildung 2.11: Zur Funktionsweise der Tunnelspektroskopie (STS)

Die Tunnelspitze kann auch verwendet werden, um lokal aufgelöste Spektroskopie zu betreiben. Der Tunnelstrom an einem Ort r_0 auf der Probe und bei Bias-Spannung V ist nämlich, wie in Abb. 2.11(a) angedeutet, in etwa

$$I(r_0, V) \propto \int_0^{eV} \rho_S(E + eV) \rho_P(r_0, E) T(r_0, E, eV) dE \quad (2.18)$$

Dies ist also die Faltung der Zustandsdichten für Spitze ρ_S und Probe ρ_P multipliziert mit dem Transmissionskoeffizienten T . Da die Tunnelspitze metallisch ist, kann ihre Zustandsdichte ρ_S , zumindest bei positiven Bias-Spannungen, als über den Integrationsbereich konstant angenommen werden, und der Ausdruck vereinfacht sich zu

$$I(r_0, V) \propto \int_0^{eV} \rho_P(r_0, E) T(r_0, E, eV) dE \quad (2.19)$$

Mit dem Ausdruck für die Transmissionswahrscheinlichkeiten von

$$T(r_0, E, eV) = e^{-2\kappa z}, \quad (2.20)$$

zeigt FEENSTRA am Beispiel der Si(100)-2x1 Oberfläche, dass die normalisierte Zustandsdichte $\rho(\vec{r}, E)$ proportional zur lokalen Zustandsdichte am Ort der Spitze ist [24]; also insbesondere gilt am Ort der Spitze :

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \approx \rho_P(eV) \quad (2.21)$$

Daher kann aus den Ableitungen von Strom-Spannungs-Kennlinien, zumindest für positive Spannungen, auf die lokale elektronische Zustandsdichte (LDOS) geschlossen werden, insbesondere auf die energetische Lage der Zustände, wie in Abb. 2.11(b) schematisch dargestellt.

2.3.4 Current Imaging Tunneling Spectroscopy - CITS

Die lokale Spektroskopie kann auch mit der Mikroskopie kombiniert werden. Diesen Betriebsmodus nennt man “Current Imaging Tunneling Spectroscopy” (CITS). Dabei wird die Tunnelspitze, wie im normalen Konstantstrommodus bei fester Tunnelspannung rasternd über die Probe bewegt und der Abstand auf einen festen Tunnelstrom geregelt. Zusätzlich wird jedoch an jedem Messpunkt auch eine Strom-Spannungs-Kennlinie bei festgehaltenem Abstand Probe–Spitze aufgenommen. Daraus können dann anschließend so genannte “Strombilder” gewonnen werden. Diese zeigen exakt den gleichen Bildausschnitt, wie das gleichzeitig erstellte topographische Bild, als Intensitätsinformation dient jedoch der Strom bei festem Abstand und konstanter Spannung. Idealerweise zeigen diese Strombilder keinerlei Konturen bei der für die topographische Aufnahme gewählten Spannung, da bei diesem Wert der Abstand auf einen fixen Strom geregelt wird. Bei höheren oder niedrigeren Spannungen jedoch, kann auf die relative räumliche Verteilung der Zustandsdichten bei einer bestimmten Energie geschlossen werden. Aus praktischen Gründen wird allerdings mit geringer Pixel-Auflösung gemessen, bzw. die Scan-Größe verkleinert, um Piezo-Creeping und die Einflüsse von thermischem Drift während des Scans zu minimieren.

2.3.5 Leitfähigkeits- / Widerstands-Messungen

Für die Messung von Leitfähigkeiten und Widerständen wurde ein Keithley 236 Multisourcemeeter genutzt. Dieses ermöglicht die präzise Messung von Strömen und Spannungen im Pico-Bereich. Dafür ist es speziell mit einer mehrfach Abschirmung (Triaxial-Kabel) ausgestattet um externe Störungen zu minimieren. Aufgrund seiner integrierten Logik ist es möglich, das Gerät während der Messung den sich ändernden Umgebungsparametern anzupassen. Dazu verfügt es zusätzlich über eine GPIB-Schnittstelle, um die Anpassungen in Echt-Zeit programmieren zu können. Aufgrund des Aufbaus des Probenhalters ist es in dieser Experiment-Geometrie nur möglich eine 2-Punkt Messung an der Probe durchzuführen. Zwar gibt es auch die Möglichkeit einer 4-Punkt-Geometrie, allerdings lassen sich damit nur unstrukturierte Filme analysieren und vermessen.

Die grundlegende Schwierigkeit bei Messungen von Leitfähigkeiten ist die Tatsache, dass diese sich immer aus Beiträgen der Oberfläche, der Raumladungszone und des Bulks vom Substrats zusammensetzen. Es gilt daher diese in ihre Anteile zu zerlegen. Als Ausgangspunkt ist es hilfreich, sich eines Modells zu bedienen, das auf zwei Grenzfällen aufbaut: Eine Festkörperoberfläche setzt sich zusammen

aus einem semi-infiniten Bulk mit einer Leitfähigkeit von σ_b und einer zweidimensionalen Oberfläche mit einer Leitfähigkeit σ_s , sowie einer Raumladungszone. Die einfachste Methode einen Leitwert zu ermitteln ist die Verwendung eines Multimeters mit zwei Messpunkten. Bei der Messung des Potentials zwischen den zwei Kontakten, setzt sich der gemessene Widerstand aus dem Widerstand der Probe und dem Widerstand der Kontakte zusammen. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.12a zu sehen. Dabei sind R_1 und R_2 die Kontaktwiderstände der Messspitzen und R_{sample} der Widerstand der Probe. Wie zu erkennen ist, kann bei einer 2-Punkt Konfiguration niemals der alleinige Spannungsabfall über die Probe ermittelt werden, wenn über die gleichen Zuleitungen auch der Strom fließt. Dieses Problem lässt sich durch eine 4-Punkt Konfiguration umgehen (vgl. Abbildung 2.12b). Dabei wird über zwei Kontakte der Messstrom angelegt und über zwei weitere Kontakte der Spannungsabfall über die Probe gemessen. Die Differenz dieser Werte liefert den Widerstand der Probe.

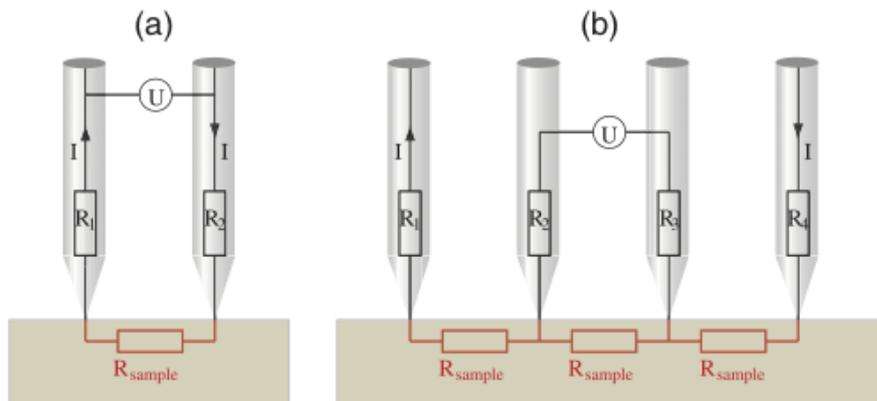


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Leitfähigkeits-Messung [41]. a) 2-Punkt-Messung. b) 4-Punkt-Messung.

Bei dem verwendeten Materialsystem Pb/Si(557) bilden sich an der Oberfläche des Siliziumsubstrats Oberflächenzustände aus. Dabei formt das Blei eine Schottky-Barriere zwischen dem n-dotierten Silizium Bulk und der metallischen Bleischicht. Diese Schottky-Barriere erzeugt eine Verarmungszone am Interface der beiden Materialien aus, die weit ins Bulk hinein reicht. Diese Zone hat einen isolierenden Charakter und schirmt damit den metallischen Film gegen die Zustände im Silizium ab. Somit ist der Anteil von Silizium Zuständen bei Messungen von Leitfähigkeiten aufgrund der Abschirmung eher gering, und die Zustände des Metalls tragen somit hauptsächlich zum Transport bei. Zugleich werden die Kontaktwiderstände vergleichsweise groß im Verhältnis zur Probe. Weitere Details zum Einfluss der Schottky-Abschirmung werden noch in Kapitel 5 ausführlich besprochen. Prinzipiell lassen sich Messungen mit einem, zwei, drei und vier Kontakten durchführen. Ein Beispiel für 1-Kontakt Messungen ist die Verwendung des STM mit ihrer Tunnelspitze. Dabei lässt sich die Oberflächenleitfähigkeit aus

dem gemessenen Tunnelstrom ableiten. Der Kontaktwiderstand ist dabei exponentiell abhängig vom Abstand Spitze-Probe. Bei zwei Messkontakten treten die oben beschriebenen Probleme im Zusammenhang mit den Kontaktwiderständen auf. Drei Messkontakte haben die gleichen Vorteile wie vier Kontakte, wenn der Strom durch zwei von ihnen angelegt wird, und der dritte Kontakt als bewegliche Messsonde dient, um das Potential entlang der Oberfläche abzubilden. Dabei kann die Raumladungszone ignoriert werden, denn diese trägt dann nicht mehr zum Transport bei. Dies wird im Folgenden zur Anwendung kommen.

2.3.6 Scanning Tunneling Potentiometry - STP

Eine erste Nutzung eines STMs als potentiometrische Sonde zeigten MURALT und POHL bereits im Jahr 1986. Sie nannten ihr Verfahren STP - Scanning Tunneling Potentiometry [75, 74]. Einige Forschungsgruppen nutzen heute modifizierte Versionen des STP. Erst seit der Erfindung von 4 Spitzen-STMs ist es möglich die komplexe Kontaktierung zu realisieren. In dieser Arbeit wird eine alternative Kontaktierung einer zu vermessenen Struktur aufgezeigt, mit der es möglich ist, auch klassische STMs zu verwenden, bzw. auch komplexe Strukturen potentiometrisch zu analysieren. WENDEROTH zeigte bereits, welche Möglichkeiten ein Rastertunnelmikroskop im Potentiometrie-Einsatz hat, indem er die Rekonstruktion der lokalen Zustandsdichte auf einer Au(111) Fläche nachwies. Auch die potentiometrische Untersuchung einer Halbleiter-Hetero-Struktur auf Basis von GaAs und die Untersuchung von Grain Boundaries wurden bisher mit Hilfe von STP erforscht [89, 42]. Zur Messung von orts aufgelöster Leitfähigkeit entlang einer lithographisch erzeugten Metallstruktur wird eine Dreipunkt-I-V-Messung durchgeführt. Dabei wird über die makroskopischen Kontakte entlang der Probe eine Spannung angelegt, wobei einer der Kontakte geerdet ist. Als dritten Punkt greift nun eine Sonde, wie in einem Potentiometer, die Spannung entlang der Struktur ab. In diesem Fall ist die STM-Spitze die Messsonde. Durch ihre definierte Spitze ist es möglich eine hohe lokale Auflösung, bei zeitgleicher präziser Strommessung mit Hilfe des Tunnelstromverstärkers des STMs, zu erzielen. Dieser kann Ströme im Picoampere-Bereich auflösen. Somit ist es möglich eine Auflösung von $\sim 5 \text{ nm}$ bei einer Gap-Breite von $50 \mu\text{m}$ und 1 Volt Querspannung zu erhalten und so die Widerstandsänderungen, und damit auch Leitfähigkeitsaussagen, über eine atomare Terrassenstufe hinweg zu untersuchen. In Abbildung 2.13 ist eine schematische Darstellung des Versuchsaufbau abgebildet. In dieser Arbeit wurden an den jeweiligen Messpunkten, die zuvor durch eine topographische Aufnahme des STMs identifiziert wurden, jeweils I - V Kurven von $-50 \mu\text{V}$ bis $+50 \mu\text{V}$ durchgeführt. Dabei wurden, falls nicht anders angegeben, 12 Messpunkte mit diskreten Spannungen gewählt, wobei der Bereich um 0 Volt möglichst vermieden wurde, um eine Beschädigung der Spitze durch Berühren der Probe zu verhindern. Zunächst musste eine topographische Aufnahme gemacht werden, die möglichst nur noch Teile der metallischen Struktur zeigten, um die Messparameter für die weiteren

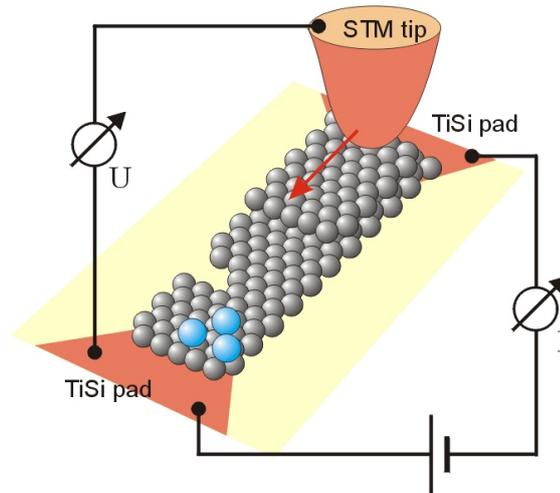


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der potentiometrischen Dreipunkt-Messung.

Aufnahmen zu bestimmen. Ansonsten wäre es nötig gewesen, Tunnelspannungen von mehr als 5 Volt zu wählen, um noch durch das Oxid zu tunneln. In diesem Fall wäre aufgrund der hohen Spannung aber keine Auflösung der metallischen Struktur mehr möglich. Die Messung von mehreren I - V -Kennlinien mit verschiedener örtlicher Position führt zu einer Verschiebung des extrapolierten Nulldurchgangs der Kennlinie. Die zusätzlich entlang der Probe angelegte Spannung fällt aufgrund des Widerstandes der Struktur über die gesamte Strukturlänge ab. Verschiedene Defekte führen so zu einer Änderung des Spannungsabfalls, bzw. zu einer lokalen Widerstandsänderung. Somit lassen sich Defekte, wie zum Beispiel atomare Stufen, die sich örtlich bestimmen lassen, gezielt untersuchen. Die Ergebnisse sollen in Kapitel 5 besprochen werden. Eine besondere Problematik dieses Verfahrens ist das Signal-Rauschen, das bestimmenden Einfluss auf die Auflösung dieses Verfahrens hat. Da Spannungen im Mikrovolt-Bereich detektiert werden sollen, ist es nötig, dass die zusätzlich angelegte Spannung von besonderer Güte ist. Ihr Rauschen sollte so klein wie möglich sein, sowie um ein Vielfaches kleiner als die zu detektierende Verschiebung der I - V -Kennlinien. Hinzu kommt, dass die Verstärkerschaltung, welche das Signal aufnimmt, eine besonders hohe Bandbreite mitbringt, um gezielt einzelne Störfrequenzen herausfiltern zu können. Neben dem elektrischen Rauschen des Messaufbaus spielen auch physikalische Rausch-Effekte eine Rolle. So tritt das thermische Rauschen (auch JOHNSON- oder NYQUIST-Rauschen genannt) infolge der Brownschen Bewegung der Ladungsträger in allen Widerständen bereits im stromlosen Zustand auf. An den Enden eines Widerstandes R ist eine Leerlauf-Rauschspannung messbar. Schliesst man die Enden des Widerstandes kurz, so fließt ein Kurzschluss-Rauschstrom. Klemmt man z.B. an einen Widerstand R_1 einen als rauschfrei angenommenen gleich großen Widerstand R_2 an (experimentell realisierbar durch Kühlung von R_2 auf den Temperaturnullpunkt), dann empfängt R_2 von R_1 eine Rauschleistung. Da $R_2 = R_1$ ist, herrscht

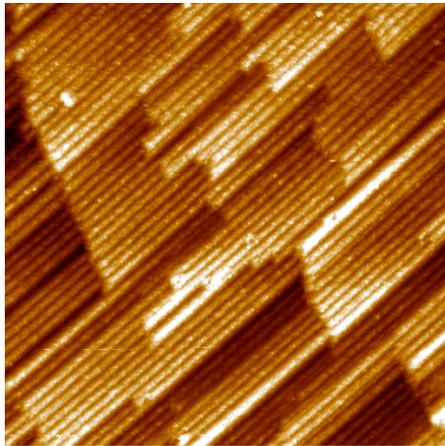
Leistungsanpassung. Die Grösse $k_B T$ ist die maximal verfügbare Rauschleistung eines thermisch rauschenden Widerstandes R . Es ist üblich, für T eine Temperatur von 290 K anzusetzen und die Rauschleistung auf 1 Hz Bandbreite zu beziehen, so dass man eine Rauschleistungsdichte festlegen kann. Ein weiteres Rauschen ist das Schrotrauschen, das nur dort auftritt, wo Strom fließt. Ursache des Schrotrauschens ist die endliche Größe der Elementarladung e . Fließt Strom durch einen Draht, so bewegen sich die einzelnen Elektronen mit einer gewissen Ordnung und gegenseitiger Abhängigkeit. Die pro Zeiteinheit den Drahtquerschnitt passierende Elektronenanzahl ist konstant, der Stromfluss gleichmässig, und es tritt kein Schrotrauschen auf. Wird ein Drahtwiderstand in den Stromkreis geschaltet, ist an diesem nur die thermische Rauschspannung messbar. Anders ist es, wenn Ladungsträger eine Potentialschwelle überwinden und dies mit ihrer kinetischen Energie bewerkstelligen müssen. Diese ist statistisch verteilt. Das Resultat ist eine geringe Schwankung der Flussdichte um einen Mittelwert. Das Schrotrauschen ist ein weißes Rauschen, da die spektrale Rauschdichte über alle Frequenzen gleich ist. Typische Beispiele für das Auftreten von Schrotrauschen sind z. B.: Sperrströme bei Dioden und Transistoren, Bias- und Gateleckströme, Photostrom und Dunkelstrom bei Photodioden und Vakuum-Photozellen Anodenstrom von Hochvakuum-Röhren. Der Strom durch einen in Durchlassrichtung gepolten pn -Übergang, z.B. durch eine Halbleiterdiode, ist für die meisten praktischen Belange (Messung des Stromes im äusseren Kreis bzw. des Spannungsabfalles an einem von diesem Strom durchflossenen Widerstand) hingegen als frei von Schrotrauschen anzusehen. Das Schrotrauschen selbst ist temperaturunabhängig. Oft ist jedoch der verursachende Strom stärker temperaturabhängig, weshalb durch Kühlung der Probe eine deutliche Rauschverringerng erreichbar ist.

Ein weiterer Effekt ist das Auftreten von Elektromigration in dünnen metallischen Strukturen. Aufgrund ihrer Abmessungen und des fließenden Stromes kommt es zu einer kritischen Stromdichte, die dazu führt, dass Material diffundiert, und so die Struktur verändert. Meist führt die Diffusion zu einer Verkleinerung des Leitungsquerschnitts, was sich wiederum zu einer Steigerung der Stromdichte führt. Schlussendlich kommt es lokal aufgrund der hohen Stromdichte zu einer Temperaturerhöhung, die Material desorbieren lässt, welche die Struktur zerstört.

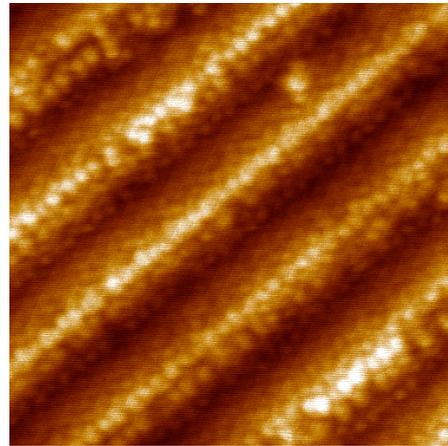
2.4 Proben

Silizium ist der Hauptträger unserer technologischen Entwicklung. Aus der Halbleiterindustrie ist es daher nicht mehr wegzudenken. Daher ist Silizium auch das meist erforschte Element der Festkörperphysik und auch in höchster Reinheit leicht zu beschaffen. Aus chemischer Sicht ist es ein vierwertiger Halbleiter ($3s^2 3p^2$ -Konfiguration) und bildet seine Bindungen daher in tetragonaler Struktur aus. Seine Gitterstruktur ist die vom Diamant mit einer Gitterkonstanten von $5,43 \text{ \AA}$ und einem Si-Si Bindungsabstand von $2,35 \text{ \AA}$.

2.4.1 Vizinales Silizium - Si(557)



(a) STM-Bild der Si(557)-Struktur.
($200 \times 200 \text{ nm}^2$, +1,4 V, 100 pA)



(b) Aufnahme der Si(557)-Struktur.
($20 \times 20 \text{ nm}^2$, +1,4 V, 100 pA)

Abbildung 2.14: Die Si(557) Oberfläche im STM.

Bei dieser Variante des Siliziums handelt es sich um eine vizinale Fläche. Im Detail handelt es sich um eine $9,45^\circ$ fehlgeneigte Si(111)-Fläche. Die Oberfläche setzt sich aus alternierenden Terrassen von Si(111) und je drei Doppelstufen, also einer Si(112)-Facette, wie in Abbildung 2.15 zu sehen ist, zusammen. Innerhalb der Si(111)-Facette bilden sich jeweils die halben Einheitszellen der 7×7 Überstruktur aus. Je nach azimuthalem Fehlwinkel der Proben, können die Si(111)-Terrassen sehr lang werden oder durch Kinken begrenzt sein, wie beispielsweise auch in der STM-Aufnahme in Abbildung 2.14(a) zu sehen ist.

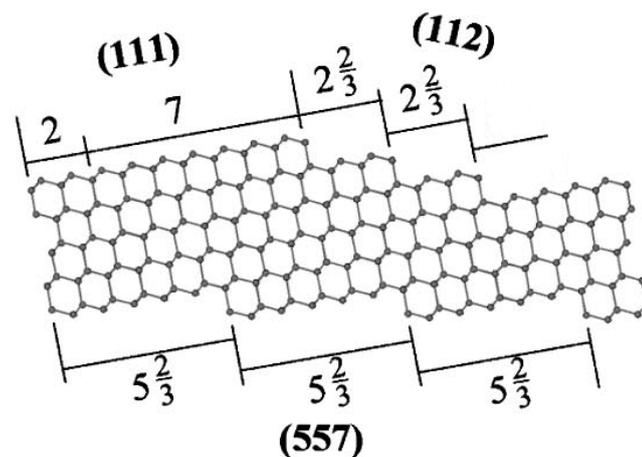


Abbildung 2.15: Schemaskizze der vizinalen Si(557)-Oberfläche.

2.4.2 Präparation

Bei allen Proben, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, handelt es sich um Silizium-Einkristalle, in den unterschiedlichen kristallographischen Richtungen [111], [100] und [557]. Da letztendlich elektrische Messungen an Strukturen auf der Kristalloberfläche stattfinden sollen und das Silizium dann nur noch als Trägermaterial fungiert, sind die Proben mit $1 - 5 \text{ k}\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur niedrig p -dotiert. Bei Messungen an gekühlten Proben kann so der parallel durch das Substrat fließende Strom vernachlässigt werden. Auf diese Weise frieren beispielsweise die Dotierniveaus einer $3 \text{ k}\Omega\text{cm}$ Bor-dotierten Probe unterhalb von 200 K ein [82], so dass das Silizium zum Isolator wird. Alle Proben wurden entlang der jeweiligen kristallographischen Richtungen aus $380 \mu\text{m}$ dicken Wafern geschnitten und haben Abmessungen von etwa $1,5 \times 8 \text{ mm}$. Anschließend werden die äußeren Enden der Probe mit einem etwa 150 nm dicken Titanfilm bedampft. Dieser Bereich der Proben wird beim Einbau in den Halter des STM verdeckt, so dass zur elektrisch leitfähigen Verbindung der TiSi_2 -Kontakte (Kap. 3.1) mit den Klemmen des Probenhalters diese zusätzlichen Makrokontakte notwendig sind.

Bei Proben, die nicht mit konventioneller Lithographie behandelt werden, sind keinerlei zusätzliche chemische Reinigungsschritte nötig. Andernfalls erfolgt die Reinigung mit Aceton zur Entfernung des Lackes und mittels Flußsäure zur Entfernung des Oxides an der Waferoberfläche. Der Halter wird dann über die Vakuumschleuse in das Ultrahochvakuum überführt. Durch Heizen mittels Stromdurchgang wird die Probe bei einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens 12 Stunden ausgasat, bevor weitere Prozessierungsschritte durchgeführt werden.

Nach dem Ausgasen werden die Proben gereinigt, indem sie für kurze Zeit ($\sim 10 \text{ s}$) auf Temperaturen von $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht werden, ohne dabei einen Kammerdruck von $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ zu überschreiten. Die Erhöhung und Absenkung der Temperatur erfolgt innerhalb weniger Sekunden. Typischerweise wird dieser Schritt dreimal wiederholt. Lediglich beim letzten Zyklus wird die Probe im Bereich von $840\text{-}860 \text{ }^\circ\text{C}$ langsamer heruntergekühlt, um dem Phasenübergang der $\text{Si}(111)\text{-}1 \times 1$ in die $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$ genügend Zeit zur Ausbildung der Überstruktur zu geben. Abschließend kann die Qualität der Si-Oberfläche mit dem STM (Siehe Abb. 2.14(a)) sowie die chemische Zusammensetzung mittels Augerelektrovenspektroskopie überprüft werden.

Zur Herstellung von Gap-Strukturen auf den Silizium-Proben ist es nötig, eine Methode zur Strukturierung zu verwenden, die es ermöglicht, vollständig in-situ zu arbeiten, um die Reinheit der Strukturen gewährleisten zu können. Dies beinhaltet auch die Herstellung leitfähiger makroskopischer Metallkontakte und die reproduzierbare Erstellung von metallisch leitfähigen Gap-Strukturen. Dazu wird eine Schattenmasken-Technik verwendet, die es, unter Verwendung von Metallepitaxie, ermöglicht wohldefinierte Kontaktbereiche zu erzeugen. Wie bereits in [32] gezeigt wurde, lassen sich metallische Strukturen durch Schattenmasken-Techniken erzeugen, die Gap-Größen im Sub-Mikrometer-Bereich bis hin zu Nanometer-

Dimensionen haben und auch zur elektrischen Charakterisierung genutzt werden können.

Als Maske wurde ein $50\ \mu\text{m}$ Wolfram-Draht verwendet, der diagonal über die Probe gelegt wird. Um eine isolierende Lagerung zu gewährleisten, wurde der Draht mittel zweier Aluminiumoxid-Keramiken in Röhrenform und zusätzlichen Spannfedern auf den beiden Probenhalterklemmen fixiert. Mit diesem Aufbau kann in-situ den Draht nach der Epitaxie entfernt werden und so ein vollständiger Zugang zu der Probenoberfläche gewährleistet werden. Eine detaillierte Beschreibung der lithographischen Präparation erfolgt in Kapitel 4.

3 Metallische Kontakte

Die Kontaktierung von Nanostrukturen an makroskopische Dimensionen ist die grundlegende Thematik, wenn eine elektrische Kontaktierung und damit verbunden eine Charakterisierung einer Nanostruktur nötig ist. Es gibt verschiedene Ansätze, dieses zu realisieren. Eine neue Methode sieht vor, dass unter Verwendung eines Multi-Spitzen-STMs eine Kontaktierung durch direktes Aufsetzen einer Spitze auf die Struktur erfolgt. Es stellt sich die Frage, wie sich mit einem STM mit nur einer Spitze dennoch eine elektrische Kontaktierung der Struktur erzielen lässt. Eine Variante der Kontaktierung wäre die Verwendung von ultradünnen Silberkontakten, bei denen durch Elektromigration ein Gap hergestellt werden kann[32]. Diese Kontakte zeichnen sich insbesondere durch den extrem kleinen und variablen Abstand im Bereich von Moleküldurchmessern aus. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass die Silberkontakte vor der UHV-Lithographie erzeugt werden müssen, und sie die hohen Prozesstemperaturen nicht überstehen würden. Daher fällt die Wahl auf Metallsilizide als Kontaktmaterial, da ihre Leitfähigkeiten bei hohen Temperaturen noch gewährleistet ist (Siehe 3.1).

Wie schon erwähnt, sind an die Kontaktierung von Nanostrukturen einige Bedingungen geknüpft. Die elektrische Leitfähigkeit ist dabei natürlich eine Grundvoraussetzung, wobei zusätzlich eine hohe Temperaturstabilität gegeben sein muss. Dies bedeutet, die Kontakte dürfen bei hohen Temperaturen nicht wesentlich und dauerhaft ihre elektrischen Eigenschaften verlieren.

Hinzu kommt, dass sich das ideale Material auf der Skala von mehreren Millimetern (Größen der Kontaktklemmen des Probenhalters) bis zu wenigen μm (Länge der Nanodrähte) einfach strukturieren und präparieren lassen muss. Im Zusammenhang mit der EB-STD Lithographietechnik (vgl. Kapitel 4) tauchen weitere Anforderungen auf. Zum Einen müssen die Kontakte kompatibel mit dem verwendeten Ultrahochvakuum sein, zum Anderen müssen die Temperaturen der einzelnen Prozessschritte unbeschadet überstanden werden. Aus diesem Grund scheiden beispielsweise Blei oder Silber als Kontaktmaterialien aus, da bei der verwendeten Prozesstemperatur von $760\text{ }^\circ\text{C}$ diese Metalle desorbieren würden. Trotzdem können die zu untersuchenden Nanostrukturen aus diesen Materialien hergestellt werden, da die dafür notwendige Metallepitaxie erst nach den Hochtemperaturschritten erfolgt. Für eben diese epitaktischen Strukturen ist auch eine Sauberkeit des Zwischenbereiches der Kontakte auf atomarer Skala notwendig. Hier können kleinste Verunreinigungen das Wachstum eines perkolierten Metalldrahtes verhindern. Außerdem muss es einen wohl definierten Übergang von Nanostruktur und Kontakt geben.

3.1 Metall und Metallsilizid

Als mögliche Kandidaten für mesoskopische Kontakte bieten sich Metallsilizide an. Alle diese hochschmelzenden Silizide, wie TiSi_2 , MoSi_2 , TaSi_2 oder WSi_2 besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine relativ hohe thermische Stabilität und Kompatibilität mit den nachfolgenden Prozessschritten. Mit etwa $15 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur besitzt TiSi_2 die beste Leitfähigkeit dieser Materialien und soll daher hier verwendet werden [69]. Damit ist die Leitfähigkeit des Silizides sogar besser als die des reinen Metalls mit $42 \mu\Omega\text{cm}$. Je nach Temperatur und Titanmenge können sich sechs unterschiedliche Strukturen von Ti_nSi_m bilden [49]. Durch die Verwendung der Kontakte in Kombination mit der EB-STD UHV-Lithographie (Kap. 4) sind dem möglichen Temperaturbereich jedoch enge Grenzen gesetzt. So erfolgt die Herstellung der ultradünnen SiO_2 -Schicht bei 650°C und die Entwicklung der belichteten Oxidstrukturen bei 760°C . Daher muss die Titanmenge entsprechend dimensioniert sein, um einen gut leitfähigen TiSi_2 -Film herzustellen, der diese Temperaturschritte unbeschadet übersteht. Messungen an geschlossenen Filmen, wie in Abbildung 3.6(a) gezeigt, haben ergeben, dass eine Titan-Schicht von etwa 50 nm auch Temperaturen von $\sim 750^\circ\text{C}$ für einige Zeit standhalten kann. Die

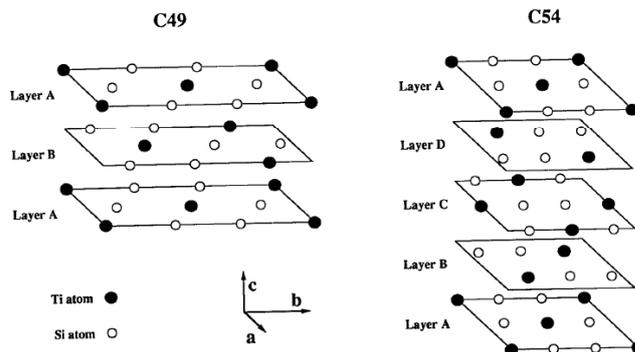


Abbildung 3.1: Kristallstrukturen des TiSi_2 [49]

Silizide des Titans existieren in verschiedenen Phasen von denen insbesondere die metastabile C49 und die besser leitende stabile C54-Phase von Interesse sind, zumal sie auch bei dünnen Schichten ihre Leitfähigkeit behalten [19]. C49- TiSi_2 ist eine flächenzentrierte, orthorhombische, metastabile Phase mit einem hohen Widerstand von $\rho = 77 - 105 \mu\Omega\text{cm}$ ($\vec{a} = 3,62 \text{ \AA}$, $\vec{b} = 13,16 \text{ \AA}$, $\vec{c} = 3,60 \text{ \AA}$), während die C54-Phase eine raumzentrierte, orthorhombische ($\vec{a} = 8,25 \text{ \AA}$, $\vec{b} = 4,78 \text{ \AA}$, $\vec{c} = 8,54 \text{ \AA}$) mit einem Widerstand von $\rho = 15 \mu\Omega\text{cm}$ ist [49, 22]. In Abbildung 3.1 sind die kristallographischen Strukturen der beiden Phasen für dünne Schichten dargestellt. Das reine Metall hat die hexagonal dichteste Struktur, mit Gitterkonstanten von $295,08$ bzw. $468,55 \text{ pm}$. Für die C49-Phase hängen die elektrischen Eigenschaften zudem noch von der kristallographischen Richtung ab. Daher variieren die Werte von 77 (in b-Richtung) bis zu $105 \mu\Omega\text{cm}$ (in a-Richtung). Bei

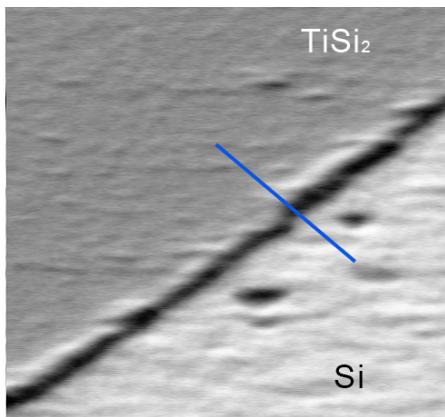
den für die Herstellung von Kontakten benutzten Temperaturen ($\geq 650\text{ °C}$) und Schichtdicken ($\geq 20\text{ nm}$) bildet sich die geschlossene Filme der C54-Phase aus. Die Aktivierungsenergie zur Umwandlung der C49 in die C54 beträgt $4,9\text{ eV}$, so dass sich ein 15 nm dicker Titanfilm bei 720 °C bereits nach 20 Sekunden vollständig in die C54-Phase umgewandelt hat [85]. MATSUMOTO zeigte, dass die C54-Phase kristallin ist, während C49 eine amorphe Struktur aufweist [22]. Diese Kristalleigenschaft führt dazu, dass C49 in rundlicher Inselform auf Si(111) wächst, und ein hohes Aspektverhältnis in Bezug auf Höhe und Durchmesser aufweist. Durch die Umwandlung in die stabile C54-Phase kommt es zu einer Veränderung der Kristallstruktur. Basierend auf XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) und STM wurde gezeigt [111, 22, 80], dass für C54 auf Si(111), mit einem interplanaren Abstand der Siliziumfläche von $d_{110} = 0,384\text{ nm}$, zu einer Gitterfehlpassung kommt. Der Gitterfehler beträgt je nach Orientierung aufgrund der 3-fach Symmetrie zwischen $-3,1\%$ und $-8,2\%$. Aufgrund dieser Symmetrie kommt es bei der C54-Phase zu einem Wachstum von Streifen-ähnlichen Strukturen, die jeweils um einem Winkel von 120 Grad zueinander gedreht sind. Diese Eigenschaft wurde von BLOCK [8] an dem in dieser Arbeit verwandtem Gerät bereits beobachtet. Aufgrund der Gitterverzerrung ist es daher für das Silizid schwierig als Lage für Lage Wachstum epitaktisch zu wachsen, daher findet ein limitiertes, epitaktisches Wachstum im Vollmer-Weber-Modus statt. Als Gleichgewichtsform der Kristallstruktur wurde eine hexagonale Geometrie gefunden, die sich an der darunter liegenden 7×7 Überstruktur der Si(111)-Fläche orientiert [35, 34, 22]. Damit wird auch deutlich welche Bedeutung der 111-Facette der vizinalen Oberfläche zukommt. Zunächst müssen allerdings makroskopische Kontakte aus Titan aufgebracht werden, um einen elektrischen Anschluss der Probenhalter-Kontaktklemmen zu gewährleisten. Die Proben werden mittels eines Tantalbleches mittig abgedeckt, um die verbleibenden Randflächen mit einer metallische Kontaktfläche aus Titan zu bedampfen. Dieser Vorgang wurde unter UHV-Bedingungen an einer MBE-Anlage ex-situ durchgeführt und zur weiteren Präparation in das SEM/STM Gerät transferiert.

3.2 Lithographische Kontaktherstellung

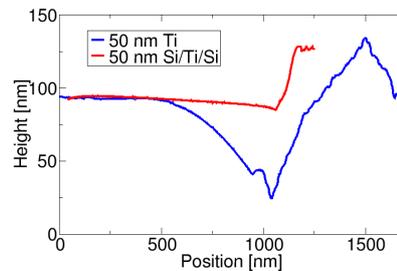
Es wurden unterschiedliche Verfahren verwendet, um mesoskopische Kontakte herzustellen. Anfangs wurde konventionelle Elektronenstrahlolithographie verwendet, um mit Hilfe von PMMA-Lacken Strukturen zu erzeugen und die entstanden Gaps für die UHV-Lithographie zu verwenden. Es stellte sich aber heraus, dass die Anschlussbedingungen nicht den geforderten Anforderungen genügte.

Bei der Variante mit der konventionellen Lithographie muss die Probe zur Reinigung des Silizium-Zwischenbereiches einem Heizschritt von 1150 °C unterzogen werden. Bei diesen Temperaturen ist die Diffusionsreichweite der Atome bereits sehr hoch. Für dickere Titanfilme kann daher durch Diffusion von Silizium in den Randbereichen des Kontaktes ein Graben entstehen. Die Ursache hierfür sind die

unterschiedlichen Gitterkonstanten und Kristallstrukturen von Si und TiSi_2 , die zu starken Verspannungen an der Grenzfläche führen können. In Abbildung 3.2(a) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme dieses Übergangsbereiches zwischen einem 150 nm TiSi_2 -Kontakt und dem Siliziumsubstrat zu sehen. Dies entspricht 50 nm aufgedampftem Titan in der TiSi_2 -Stöchiometrie. Ein mit Hilfe des STM gemessenes Profil über diese Struktur ist daneben in Abb. 3.2(b) dargestellt. Man erkennt einen Graben von 80 nm Tiefe, der durch die Diffusion von Titan und Silizium entstand, um die stabile TiSi_2 -C54-Phase zu bilden. Ein solcher Graben stellt für die UHV-Lithographie und für die Kontaktierung von Nanostrukturen ein großes Hindernis dar, da durch die großen Aspektverhältnisse die Anschlussbedingungen in keinsten Weise definiert sind.



(a) 50 nm Titan nach der Silizidierung SEM-Aufnahme - Bildgröße $25 \times 25 \mu\text{m}$



(b) Profile über TiSi_2 -Kante - Blau aus Abb. 3.2(a) - Rot mit 50 nm Si/Ti/Si Multilagen

Abbildung 3.2: TiSi_2 -Kontakt: Grabenbildung an einer Struktur aus 50 nm Ti

Dieser Effekt kann jedoch durch alternierende Schichten von Titan und Silizium im Verhältnis 1:2 deutlich reduziert werden. In diesem Fall ist das notwendige Verhältnis von Si zu Ti zur Erzielung der nötigen Stöchiometrie bereits innerhalb der aufgedampften Struktur gegeben und eine weitere Diffusion von Si aus dem Substratkristall ist nicht notwendig. Der Schnitt durch den Rand einer derart erstellten Schicht ist in Abbildung 3.2(b) in dem roten Profil im gleichen Maßstab abgebildet. Aber auch hier treten durch Verspannungen an den Rändern weiterhin leicht erhöhte Stufendichten auf. Die Verspannungen können aber so deutlich reduziert werden, dass die Kontakte für elektrische Messungen an metallischen Nanostrukturen geeignet sind. Aus diesem Umstand heraus, dass keine wohl definierten Anschlussbedingungen zu erzielen sind, wurde eine weitere Lithographie-Methode verwendet, die auf Schattenmasken Technik beruht, und mit der die nötigen Anschlussbedingungen der Nanostrukturen an die Kontakte erfüllt werden können. Diese Technik wurde bereits in der Arbeit von BLOCK [8] detailliert beschrieben und soll jetzt in Hinblick auf diese Arbeit zusammengefasst werden.

Schattenmaskentechnik

Bei dieser Methode der Strukturierung ist die Schattenmaske, ein dünner Wolframdraht ($\leq 50 \mu\text{m}$), im Abstand von weniger als einem Millimeter auf dem Probenhalter quer über die Probe gespannt. Die Konstruktion ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Links im Bild ist der Titanverdampfer, rechts die Siliziumprobe (grau) abgebildet. Die bereits vorher ex-situ aufbrachte Makrokontakte (blau) sind teilweise unter den Anschlussklemmen des Probenhaltes verborgen. Im Halbschatten des Wolframdrahtes (orange) bildet sich ein Gradient in der Dicke der aufgetragenen Titanschicht (rot) von der maximalen Schichtdicke bis herunter zur reinen Siliziumoberfläche im Kernschatten des Drahtes. Dieser Halbschatten hat eine Breite von wenigen μm und wird im Folgenden noch näher untersucht. Anschließend wird die Probe, wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, in die UHV-Kammer eingeschleust, ausgegast und geflasht. Erst nach diesen Reinigungsschritten wird Titan aufgedampft, diesmal allerdings unter UHV-Bedingungen. Anschließend wird die Schattenmaske, also der Wolframdraht, mit Hilfe eines Manipulators entfernt, um auch STM-Messungen zu ermöglichen. So kann das Titan wahlweise gleich bei erhöhten Temperaturen aufgebracht werden, oder später nach Aufdampfen bei Raumtemperatur erfolgen. Im Vergleich zur konventionellen Lithographie ist bei dieser Technik sowohl die eigentliche Lücke zwischen den Kontakten, als auch der Übergangsbereich zwischen dem TiSi_2 -Kontakt und dem reinen Si-Substrat in der Lücke deutlich breiter. Vorteile dieser Methode sind der Verzicht auf extrem hohe Temperaturen zur Reinigung der Kontaktpads und die durchgängige Prozessierung im Ultrahochvakuum.

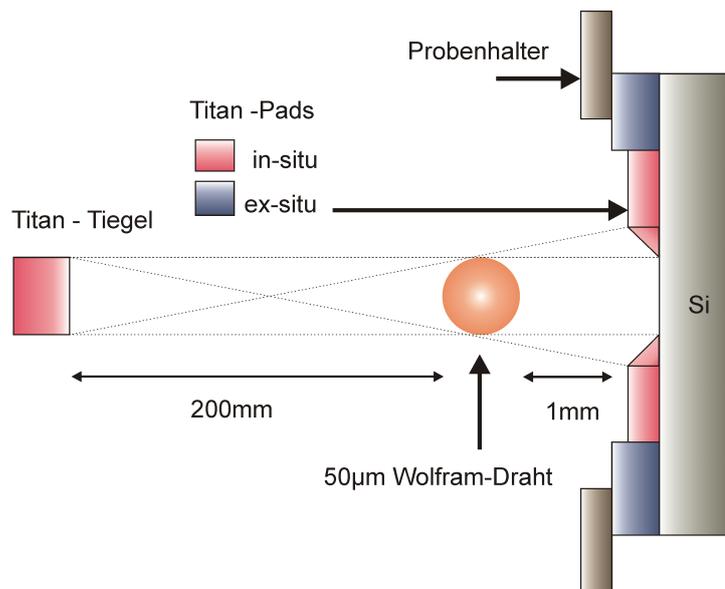


Abbildung 3.3: Die Schattenmasken-Technik: Schemaskizze des Aufdampfprozesses mit dünnem Draht als Schattenmaske.

Es zeigte sich, dass die Verwendung von Draht mit $25\ \mu\text{m}$ Durchmesser zwar technologisch beherrschbar ist, aber die praktische Verwendbarkeit nicht gegeben war. Das Entfernen der Schattenmaske mit einem Manipulator im UHV gestaltet sich schwierig, da der Draht durch die Sichtfenster nicht mehr erkennbar ist. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Versuche mit einem Draht von $50\ \mu\text{m}$ Durchmesser durchgeführt.

3.3 Strukturelle Eigenschaften

Als nächstes soll nun die topographische und kristallographische Struktur der Silizidfilme vermessen werden. Mit dem Tunnelmikroskop lassen sich die verschiedenen Phasen des TiSi_2 unterscheiden. Hierdurch kann die mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen gefundene untere Grenze der Titanmenge von etwa $20\ \text{nm}$, welche auf die Bildung eines geschlossenen Filmes der C54-Struktur zurück zu führen ist, bestätigt werden. In Abbildung 3.4 sind STM Aufnahmen von Titandisili-

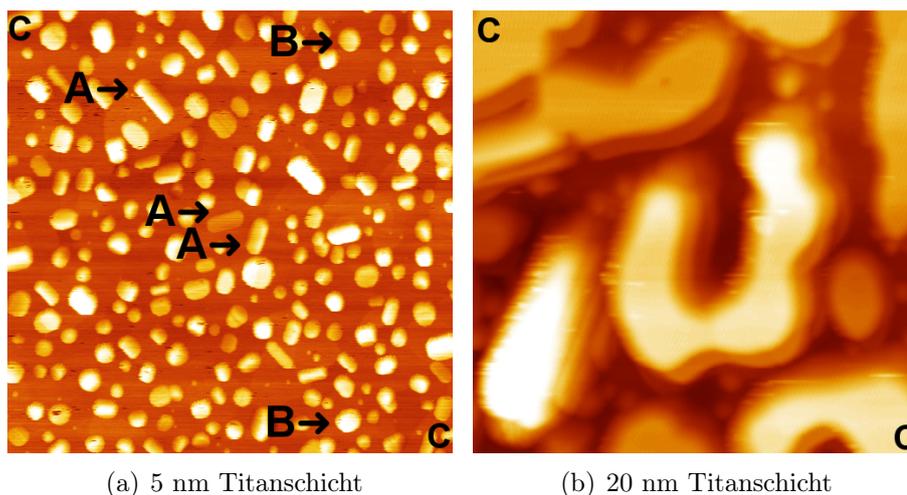
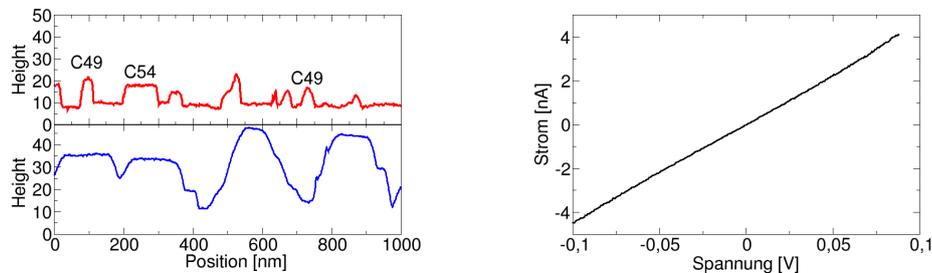


Abbildung 3.4: STM Aufnahme von TiSi_2 Strukturen auf $\text{Si}(111)$ mit verschiedenen Schichtdicken. Bildgröße $1000 \times 1000\ \text{nm}^2$ (+2 V, 200 pA) - Rechts ist ein Doppelspitzeneffekt zu erkennen Die Markierungen : A) C54 B) C49 C) Start- und Endpunkte der Profile in Abbildung 3.5(a). [8]

zidstrukturen verschiedener Dicken dargestellt. Die Herstellung erfolgte in beiden Fällen in-situ nach Flashen der Probe auf $1150\ ^\circ\text{C}$ und durch Aufdampfen von Titan bei einer Proben temperatur von etwa $700\ ^\circ\text{C}$. Für die geringere Bedeckung (Abb. 3.4(a) $\sim 5\ \text{nm Ti}$) erkennt man verschiedene Inseltypen. MATSUMOTO und Mitarbeiter haben die Daten aus der Tunnelmikroskopie mit TEM-Messungen verglichen und konnten so die runden Strukturen (B) als TiSi_2 in der C49-Phase und die rechtwinklig-länglichen Inseln (A) als C54-Phase identifizieren [23]. Sie haben festgestellt, dass sich die länglichen C54-Inseln entlang der Symmetrie des

Si(111)-Substrates ausrichten [22]. Dies kann beispielsweise an den drei mit A gekennzeichneten Inseln beobachtet werden, die im 120° -Winkel zueinander stehen. Bei höheren Temperaturen ($\geq 900^\circ\text{C}$) können sogar mehrere μm lange Drähte entstehen, deren Bildungskinetik z.B. mit LEEM untersucht wurde [5]. Bei den hier verwendeten niedrigeren Temperaturen wurde dieser Effekt jedoch nicht beobachtet. Eine völlig andere Struktur erkennt man für höhere Bedeckungen (Abb. 3.4(b)). Die Struktur lässt sich wieder im Vergleich zu den STM-Arbeiten von MATSUMOTO erklären [22]. Es bilden sich größere und perkolierte Inseln, die vollständig aus der C54-Phase bestehen und bei genügend hoher Bedeckung und moderaten Temperaturen den gewünschten gut leitfähigen Film bilden. Die unteren Schwellen zur Bildung eines solchen geschlossenen Filmes in der C54-Struktur liegen bei einer Titanbedeckung von 20 nm und 700°C Ausheiltemperatur [49].



(a) Profile entlang der Linie C-C in Abb. 3.4. Rote Linie Abb. 3.4(a) - Blaue Linie Abb. 3.4(b). Man erkennt flache C54 und runde C49-Phase

(b) Die I-V-Kurve des STS auf der Struktur aus Abb. 3.4(b) zeigt metallisches Verhalten.

Abbildung 3.5: Höhenprofile und I-V-Kurve für TiSi_2 Strukturen auf Si(111). [8]

Die Unterscheidung der beiden Phasen gelingt auch mit Profilen, die aus den STM Aufnahmen in Abbildung 3.4 extrahiert wurden. Diese Höhenlinien sind in Abb. 3.5(a) zu sehen. Während auf dem dünneren TiSi_2 -Film (rote Linie) sowohl Inseln mit flachem, als auch mit rundem Profil zu erkennen sind, ist die dicke Schicht (Blaue Linie) nahezu vollständig mit der flachen Spezies bedeckt. Auch hier zeigt ein Vergleich mit TEM-Messungen, dass es sich bei den runden Strukturen um die C49- und bei den flachen Inseln um die C54-Phase handelt [23]. Die Leitfähigkeit der TiSi_2 -Struktur kann mit Hilfe der Tunnelmikroskopie, bzw. Tunnelspektroskopie, getestet werden. Hierzu wurde eine I-V-Kennlinie (Siehe Kap. 2.3.3) auf dem TiSi_2 -Film von Abbildung 3.4(b) vermessen. Der streng lineare Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt den metallischen Charakter des Silizids; die Bandlücke des Halbleiters (Si) ist nicht mehr erkennbar. Aus dieser Messung kann aber kein absoluter Wert für die Leitfähigkeit vorhergesagt werden. Die Bedeckung der gesamten Fläche mit der C54-Phase führt also zum gewünschten Ergebnis, einem geschlossenen, dünnen und metallisch leitfähigen Film.

3.4 Elektrische Eigenschaften

Um Aussagen über das Transport- und Leitverhalten von Nanostrukturen machen zu können, ist es notwendig, die elektrische Charakteristik von diesen mesoskopischen Kontakten zu kennen. Daher sollen im Folgenden die Eigenschaften von geschlossenen Filmen als auch die Übergangsbereiche vom Kontakt zum Gap näher betrachtet werden.

Die Abhängigkeit des Widerstandes einer durchgängigen 50 nm dicken Titan-Schicht auf einer Si(111) Oberfläche bei Raumtemperatur ist in Abbildung 3.6(a) als Funktion der Ausheiltemperatur aufgetragen. Die Abmessungen der Siliziumprobe hatten eine Breite von 2 mm und einen Abstand zwischen den inneren Kontakten von 4 mm. Die Messungen wurden mit einer Vier-Punkt-Geometrie, wie sie in Abbildung 2.4 zu sehen ist, gemacht. Dabei wurde die Probe jeweils für 10 Sekunden mit konstanter Temperatur getempert und anschließend einer Strom-Spannungs-Kennlinie vermessen. Deutlich zu erkennen ist der fallende Widerstand ab etwa 600 °C, der Bildungstemperatur der C49-Phase des TiSi_2 . Oberhalb von etwa 700 °C fällt der Widerstand erneut, hier bildet sich die C54-Phase aus. Der minimale Widerstand liegt bei 2Ω , was genau dem für einen spezifischen Widerstand von $15 \mu\Omega\text{cm}$ zu erwartenden Wert der C54-Phase entspricht. Erst ab Temperaturen von 1000 °C und mehr kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung des Leitwertes, da Titan in das Silizium diffundiert und sich an der Si/ TiSi_2 -Grenzschicht ein unterstöchiometrisches Silizid mit einer deutlich schlechteren Leitfähigkeit entwickelt. Das bedeutet, dass lediglich das initiale Flashen zur Reinigung der Probe eine Beeinträchtigung für die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes darstellt. Alle weiteren Schritte der UHV-Lithographie, wie sie in in Kapitel 4 vorgestellt wurden, benötigen Temperaturen von unterhalb 800 °C.

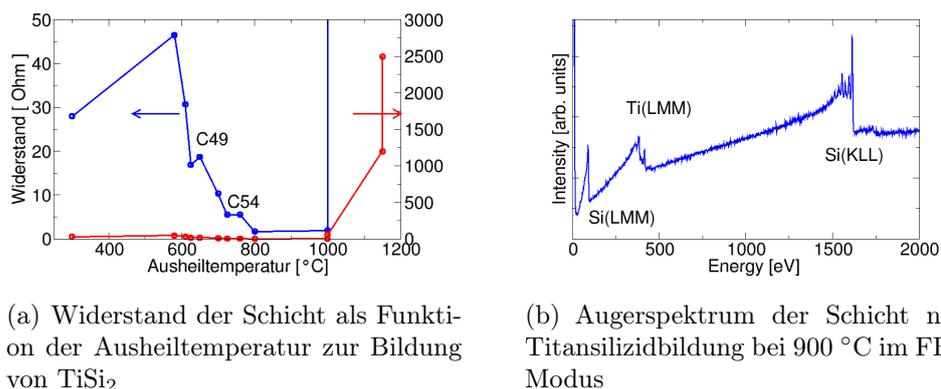


Abbildung 3.6: Titansilizidfilm aus 50 nm Titan auf Si(111) [8]

Alle TiSi_2 -Schichten wurden mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES; siehe Kap. 2.2.3) auf ihre Stöchiometrie und Reinheit getestet. In Abbildung 3.6(b) ist ein typisches Spektrum einer 50 nm dicken Titan-Schicht nach der Silizidie-

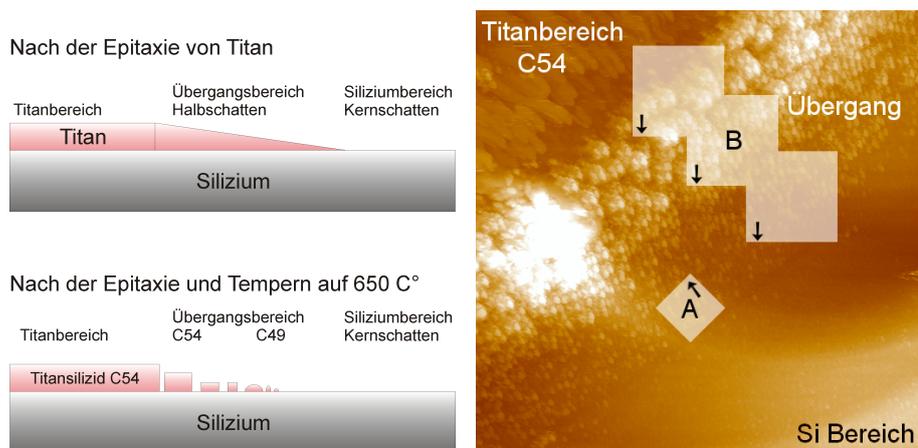
rung bei 900 °C für 30 s dargestellt, aufgenommen mit einer Primärspannung von 25 kV und konstantem Verhältnis von Passenergie zu kinetischer Energie (FRR-Modus, siehe Kapitel 2.2.3). Aus dem Intensitätsverhältnis des Si(KLL) und des Ti(LMM)-Signales wird die Stöchiometrie der TiSi₂-Schicht abgeschätzt. So reduziert sich die Intensität des Titansignales auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes, entsprechend dem Verhältnis von Titan zu Silizium. Anhand der gezeigten Messung nach der Silizidbildung unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte von $S_{Si} = 0,04$ und $S_{Ti} = 0,35$ [18], der Energieabhängigkeit im FRR-Modus, sowie der freien Weglängen von etwa $\ell_{Ti} = 3$ ML und $\ell_{Si} = 11$ ML [39] ergibt sich ein relatives Verhältnis von 1 zu 2,2. Dieser Wert entspricht annähernd dem erwarteten Wert von TiSi₂.

3.5 Übergangsbereich Silizium - Titandisilizid

Neben den geometrischen und elektrischen Eigenschaften des geschlossenen TiSi₂-Filmes muss besonderes Augenmerk auf den Übergangsbereich zwischen der TiSi₂-Struktur und dem Siliziumsubstrat gelegt werden. Die Eigenschaften dieses Randbereiches sind entscheidend für die Verwendbarkeit der mesoskopischen Silizidfilme zur Kontaktierung zu wesentlich kleineren Nanostrukturen, die mit Hilfe der UHV-Lithographie (Kap. 4) hergestellt werden können. Für diese Lithographiemethode muss die oberste Doppellage des Siliziumsubstrates oxidiert werden (Kap. 4.1). Bei der Verwendung der konventionellen Lithographie muss dieser Oxidationsschritt nach der Herstellung der Kontakte erfolgen. Bei Verwendung der Schattenmaskentechnik kann die Oxidation entweder vor oder nach der Titanepitaxie stattfinden. Daher gilt es die zwei verschiedenen Möglichkeiten bei der Schattenmaskentechnik im Detail zu betrachten.

Schattenmasken und Halbschatten

Durch die in Kapitel 3.2 vorgestellte Schattenmaskentechnik entsteht an den Rändern der Titanschicht ein fließender Übergang in den Kernschatten, also die reine Si-Oberfläche, über einen Bereich von mehreren μm . Diese Geometrie ist im oberen Teil von Abb. 3.7(a) dargestellt. Im Halbschatten sind somit verschiedene Titanfilmdicken zu finden und demzufolge, nach der Silizidierung durch Heizen auf 650 °C, auch die verschiedenen TiSi₂-Strukturen (vgl. Abbildung 3.4). So entsteht für hinreichend dicke Schichten (≥ 20 nm) im Titanbereich die geschlossene C54-Phase. Für abnehmende Titanfilmdicken im Halbschatten geht dieser Bereich zuerst in einzelne, flache C54-Inseln für kleinere Schichtdicken und dann in C49-Inseln über, wie im unteren Teil der Abbildung 3.7(a) dargestellt ist. Ein entsprechendes STM Übersichtsbild ist in Abbildung 3.7(b) dargestellt. Die schattierte Bereiche markieren die Positionen, an denen in den folgenden Abschnitten einige STM-Aufnahmen gemacht worden sind.

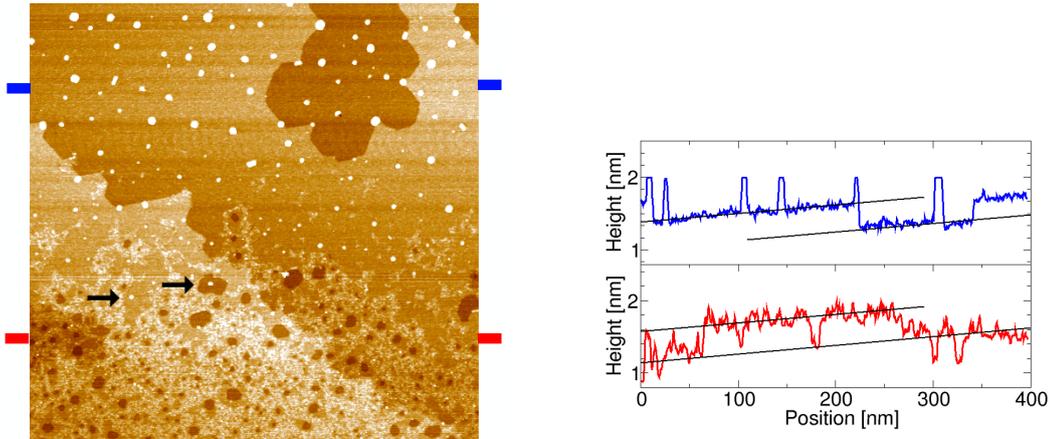


(a) Schemaskizze zur Entstehung des Halbschattens im Übergangsbereich. (b) STM-Bild des Übergangsbereiches. (2200 × 2200 nm², +6 V, 100 pA). Die schattierten Markierungen zeigen A in Abb. 3.8(a) und B in Abb. 3.9.

Abbildung 3.7: Halbschatten durch die Schattenmaskentechnik.

Titanepitaxie auf Oxidschicht

Die erste Alternative bei Verwendung der Schattenmaskentechnik (Kap. 3.2) ist die Oxidation der Probe vor dem Aufdampfen von Titan. Dazu wird die Probe, wie in Kapitel 4.1 beschrieben oxidiert. Hierzu wird sie 10 Minuten bei 650 °C in einer Sauerstoffatmosphäre von 2×10^{-4} Pa getempert. Anschließend wird, nach Beendigung der Sauerstoffzufuhr und einer Minute Ausheilzeit, bei gleicher Temperatur das Titan mit einer Rate von etwa 0,1 ML/s aufgedampft. Die Gesamtmenge von Oxid beschränkt sich dann allerdings auf die oberste Lage des Substrates, da nur eine Doppellage Silizium oxidiert wird. Verglichen mit Titanmengen von 20 – 50 nm ist die Oxidmenge also sehr gering. Zusätzlich kommen die reaktiven Eigenschaften des Titans zur Geltung, wie man in der Tunnelmikroskopie erkennen kann. In Abbildung 3.8(a) ist der Übergangsbereich zwischen dem TiSi₂-Kontakt (oben im Bild) und dem oxidierten Siliziumsubstrat (unten im Bild) mit Hilfe des STM untersucht worden. Durch den Halbschatten der Drahtmaske (Abb. 3.7(a)) verläuft der Titangradient über das gesamte Bild, die Position des Ausschnittes im Übergangsbereich ist in Abbildung 3.7(b) mit A markiert. Der geschlossene TiSi₂-Film beginnt erst außerhalb des Bildes in etwa 1 μm Entfernung. Es fällt auf, dass im oberen Bereich des Ausschnittes die Oxidschicht komplett entfernt wurde, obwohl die maximale Temperatur dieser Probe bei nur 700 °C lag. Bei dieser Temperatur ist ein geschlossener Oxidfilm in Abwesenheit von Titan stabil. Im unteren Bereich des Bildes, in dem sich kein Titan befindet, ist die Oxidschicht hingegen noch intakt. Das wird auch aus den Profilen in Abbildung 3.8(b) deutlich. Das blaue obere Profil wurde im Titanbereich aufgenommen und zeigt neben Titanclustern die typischen Siliziumdoppelstufen von drei Ångström, sowie eine atomar glatte



(a) Titangradient auf oxidiertes Siliziumprobe. Der geschlossene Titanfilm befindet sich oberhalb des Bildausschnittes. Bildgröße $400 \times 400 \text{ nm}^2$ (+2,4 V, 100 pA).

(b) Linescans entlang der farblich markierten Stellen aus Abb. 3.8(a) mit Markierungen zur Si-Stufenhöhe von 3 \AA .

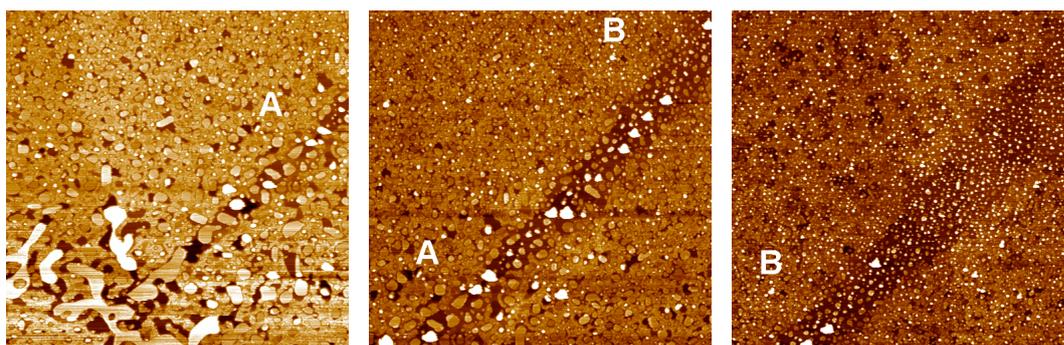
Abbildung 3.8: TiSi_2 Strukturen auf Si(111) aus [8].

Oberfläche. Im Gegensatz dazu befinden sich im oxidierten Bereich (rote untere Kurve) keine Silizidcluster. Jedoch ergibt sich eine deutlich erhöhte Rauigkeit, wie sie für die ultradünnen Oxidschichten im STM typisch ist (Vergleiche Abb. 4.4 für eine reine Oxidfläche). Auffällig ist die relativ hohe Dichte an kleineren, Monolagen tiefen Löchern in der Oxidschicht, die bereits auch im STM-Bild erkennbar sind. Vermutlich wurden hier durch bereits geringste Titanmengen Nukleationszentren für den Ätzprozess der Oxidschicht gebildet. Diese werden im Detail in Kapitel 4.3 beschrieben. Durch das Titan wird zuerst der Oxidfilm zerstört und anschließend wird das Silizium angeätzt um TiSi_2 auszubilden. Dieser Effekt ist an den kleineren, mit Pfeilen markierten Silizidclustern in Abbildung 3.8(a) zu erkennen. In der Umgebung dieser Cluster ist der Oxidfilm bereits zerstört, in der Nähe der rechten Struktur ist zudem bereits die nächste Siliziumdoppellage weggeätzt. Im unteren Teil des STM-Bildes befinden sich auch größere Ätzlöcher, in denen sich noch kein TiSi_2 gebildet hat.

Wesentlich ist jedoch, dass der Übergangsbereich zwischen dem Kontakt und dem Substrat vollständig oxid- und fast stufenfrei ist. Somit wird die Kontaktierung erstellter Strukturen nicht durch einen Isolator behindert. Es ist davon ausgehen, dass in der ersten Phase der Titanepitaxie derselbe Effekt auftritt, wie er auf dem nur von Titan bedeckten Bereich stattfand. Daher befindet sich kein Oxid mehr an der vergrabenen Grenzfläche Si/ TiSi_2 .

Oxidation von Titansilizid

Bei Verwendung der Schattenmaske lässt sich auch der umgekehrte Weg zur Oxidation beschreiten. Dazu müssen zuerst die TiSi_2 -Kontakte erzeugt und erst danach die Probe oxidiert werden. Hierbei wird 20 nm Titan bei Raumtemperatur mit einer Rate von etwa 0,1 ML/s aufgebracht. Anschließend wird die Probe auf 650 °C erwärmt, um den Silizidierung zu starten. Nach 10 Minuten wird zusätzlich bei konstanter Temperatur von 650 °C der Sauerstoffpartialdruck auf 2×10^{-4} Pa erhöht, um die Probe zu oxidieren. Nach weiteren 10 Minuten wird die Sauerstoffzufuhr gestoppt und die Temperung beendet. In diesem Fall befindet sich dann sowohl auf dem Silizid, als auch am Übergangsbereich Kontakt-Substrat eine Oxidschicht. Anschließend wurde die EB-STD UHV-Lithographie und die Oxiddesorption bei 760 °C durchgeführt. Dabei wurden die Strukturen bis weit in den Kontaktbereich hinein geschrieben. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Die drei Aufnahmen schließen jeweils aneinander an und zeigen den Übergangsbereich vom geschlossenen Titanfilm (erstes Bild, links unten - vergleiche Abb. 3.4(b)) bis in den Siliziumbreich (letztes Bild, rechts oben - vergleiche Abb. 3.4(a)).



(a) Links unten beginnt der geschlossene C54-Titanfilm. (b) Übergangsbereich mit großen nichtperkolierten C54-Inseln. (c) Gemischte C49/C54 Struktur, ähnlich denen in Abb. 3.4(a).

Abbildung 3.9: Übergangsbereich TiSi_2 -Si mit Lithographie - Bildgröße $880 \times 880 \text{ nm}^2$ (+4V, 150 pA). Die Bilder schließen aneinander an, die Punkte A und B befinden sich jeweils an der gleichen Position, siehe auch Abb. 3.7(b).[8]

Die Positionen innerhalb der Ausschnitte im Übergangsbereich ist in Abbildung 3.7(b) mit B markiert und relativ dazu um 90° gedreht. Deutlich sind wieder die flachen Inseln der C54-Phase des TiSi_2 zu erkennen. Der Kontakt befindet sich im unteren linken Bereich der STM-Aufnahme. Von dort aus ist quer über das Bild die belichtete Linie zu erkennen. Zusätzlich tritt auch hier im Titanoxid der Knotek-Feibelman-Mechanismus auf, genau genommen wurde er dort sogar zum ersten mal beobachtet [58]. Die durch den Ätzprozess freigelegte Fläche liegt deutlich tiefer ($\sim 1 \text{ nm}$) als dies bei der reinen SiO_2 -Fläche der Fall ist ($\sim 0,3 \text{ nm}$), was vermutlich auf die Verstärkung des Ätzprozesses durch das Titan zurückzuführen ist. Ein ähnliches Bild ergab sich bereits im Randbereich der nachträglich aufgedampften

Titanfilme aus dem vorhergehenden Abschnitt.

Im Vergleich zur Titanepitaxie nach der Oxidation, wie im obigen Abschnitt gezeigt wurde, findet man hier einen wesentlichen Unterschied. Obwohl die Dichte an Titansilizidinseln im Übergangsbereich bei beiden Methoden vergleichbar ist, ergeben sich auf der voroxidierten Probe wesentlich bessere Anschlussbedingungen für metallische Nanostrukturen. So entsteht auf der Oberfläche kein zusätzliches isolierendes Metalloxid, welches einen ergänzenden elektrischen Widerstand für den Anschluss der Metallstrukturen zur Folge hätte. In der Abbildung 3.8(a) ist nämlich fast die gesamte Halbschatten-Region von Oxid befreit und nicht ausschließlich der durch den Elektronenstrahl belichtete Teil. Daher benetzt das nach der EB-STD Lithographie aufgebraute Blei nicht nur den belichteten Bereich, sondern auch die Ränder der gesamten Siliziumfläche. Es ist daher für Nanostrukturen wesentlich einfacher einen elektrisch leitenden, also perkolierten, Pfad zum TiSi_2 -Kontakt auszubilden.

4 UHV-Lithographie

Ein grundlegendes Verfahren bei der Herstellung von Strukturen auf der Nanometer-Skala ist Lithographie. Für die Erforschung und Erzeugung der metallischen Nanostrukturen wurde ein Lithographie-Verfahren auf SiO_2 -Basis ausgewählt. Die Verwendung von Siliziumdioxid als Maskenmaterial bietet zwei wesentliche Vorteile gegenüber der konventionellen Lithographie: zum Einen ist das gesamte Verfahren UHV-kompatibel, da auf Stoffe mit hohen Dampfdrücken (z.B. Polymethylmethacrylat) verzichtet werden kann, wodurch Oberflächen von atomar definierter Qualität und Reinheit ermöglicht werden. Zum Anderen ist es aufgrund der sehr geringen Dicke der sensitiven Schicht möglich, kleinere Strukturen zu schreiben als mit den mehrere hundert Nanometer dicken Photolackschichten, die in der konventionellen Lithographie verwendet werden.

Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption

ICHIKAWA und Mitarbeitern entwickelten ein Ultrahochvakuum taugliches Lithographieverfahren, welches als **Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption (EB-STD)** bezeichnet wird [28, 44, 73]. Dieses Verfahren bildet in dieser Arbeit die Grundlage für die Erzeugung metallischer Nanostrukturen und soll im Folgenden detailliert beschrieben werden.

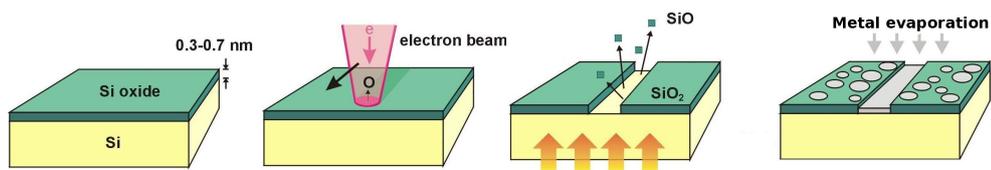


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der UHV-Lithographie

EB-STD funktioniert in seinem Prozessschritten (siehe Abbildung 4.1) analog zur klassischen Lithographie. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, dass statt eines organischen Photolackes eine ultradünne Oxidschicht eingesetzt wird. Prinzipiell ist der Aufbau wie folgt: die Probe wird durch Oxidation mit einer ultradünnen, nur wenige Monolagen dicken, Oxidschicht versehen, was analog zum Belackern der Probe mit Photolack in der Standardlithographie ist. Im nächsten Schritt wird die Oxidschicht durch den Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskopes belichtet. Analog dazu wird der Photolack im Allgemeinen durch UV-Licht mit Wellenlängen bis zu 193 nm belichtet. Der Vorteil der Elektronenstrahlolithographie ist die weitaus geringere Wellenlänge im Vergleich

zu lichteoptischen Verfahren und die damit verbundene minimal erzielbare Strukturbreite. Im dritten Schritt erfolgt der Lift-off des belichteten Bereichs. Im EB-STD-Verfahren wird dazu die Probe getempert um eine selektive Desorption der belichteten Struktur zu erreichen. In der konventionellen Lithographie wird für den Lift-off ein Lösungsmittel verwendet um die belichteten Polymere zu lösen. Im letzten Schritt der Lithographie erfolgt die Metall-Deposition zur Ausbildung der gewünschten Struktur. Dieser Schritt ist in beiden Versionen identisch.

Siliziumdioxid

Siliziumdioxid ist von grundlegender Relevanz in der Halbleiterindustrie, und damit einer der bestuntersuchten Isolatoren überhaupt. Technologisch ist SiO_2 vergleichsweise einfach herzustellen, besitzt eine große Bandlücke 8,9 eV sowie eine scharfe Grenzfläche zum Silizium. Einen ausführlichen Überblick zu diesem Thema, insbesondere zu sehr dünnen Filmen, bietet z.B. der zweiteilige Übersichtsartikel von ENGEL et. al ([21], [20]) oder von ISHIZAKA [45]. Für ein Verständnis von selektiver thermisch stimulierter Desorption ist es notwendig zu wissen, welche Vorgänge und Veränderungen bei der Belichtung der Oxidstruktur einhergehen. In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse einer theoretischen Berechnung der Adsorption und Desorption von Sauerstoff auf Silizium dargestellt [43]. Trotz der Berechnung eines einzelnen Sauerstoffmoleküls an einem $\text{Si}_{22}\text{H}_{21}$ Siliziumcluster ist damit leicht abzuschätzen, welcher Reaktionsweg während des EB-STD-Prozesses ablaufen wird. Es wird dabei zwischen der Dissoziation und Adsorption von molekularem Sauerstoff (I) und der Adsorption von atomarem Sauerstoff (II) unterschieden. Beide Arten werden in einer Brückenposition zwischen zwei Si-Atomen eingebaut (III). Dies entspricht der Position in der ultradünnen SiO_2 -Schicht. Zur Desorption muss dann zuerst eine Si-Si Bindung gelöst werden (IV), das sich bildende SiO kann dann relativ leicht von der Oberfläche desorbiert werden (V).

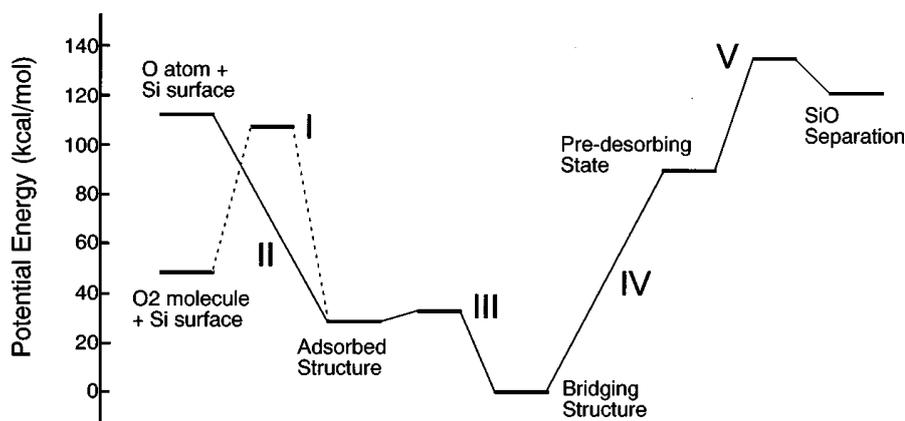


Abbildung 4.2: Potentielle Energie der Adsorption und anschließenden Desorption von atomarem (II) und molekularem (I) Sauerstoff an einem $\text{Si}_{22}\text{H}_{21}$ Molekül (Aus [43])

Im Ultrahochvakuum werden Oxidfilme routinemäßig mit Wasser [84], atomarem oder molekularem Sauerstoff [20] erzeugt. Die Moleküle müssen dabei dissoziiert werden. Die dazu erforderlichen Energien unterscheiden sich stark, und liegen zwischen $\approx 300 - 1000$ K. Da die erzeugten Oxidfilme jedoch vergleichbare Eigenschaften haben, wird hier molekularer Sauerstoff verwendet. O_2 benötigt im Gegensatz zu O keine zusätzliche Plasmaquelle und ist ausserdem vakuumtechnisch einfacher zu handhaben als H_2O . Die im Vergleich zu atomarem Sauerstoff oder Wasser benötigten höheren Temperaturen sind aus experimenteller Sicht ohne Aufwand erreichbar.

4.1 Herstellung ultradünner Oxidfilme

Bei der Erzeugung ultradünner Oxidschichten und der anschließenden Strukturierung ist die Reinheit und Qualität des Prozesses von entscheidender Bedeutung, um etwaige Kontaminierungen durch Fremdatome zu verhindern. Nur eine reine, sauber strukturierbare Oberfläche ermöglicht es später gezielte Aussagen über den Einfluss von Defekten zu machen. Daher ist eine gründliche Reinigung der Probe nötig. Die Si-Oberfläche der Probe wird mittels Stromdurchgang bei einer konstanten Temperatur von 600 °C über mehrere Stunden ausgegast. Der verbleibende Oxidfilm auf der Oberfläche ist dabei von undefinierter Qualität. Daher wird die Probe mehrfach über wenige Sekunden auf 1150 °C gebracht um anschließend bei ca. 850 °C gehalten zu werden. Danach erfolgt eine langsame Reduzierung der Temperatur über mehrere Minuten bis auf 650 °C. In dieser Zeit bildet sich auf der Si(111)-Facette eine 7×7 Überstruktur aus. Bei dieser Temperatur ist die reine Si-Oberfläche sowie die Überstruktur stabil. Anschließend wird bei abgeschalteter Ionengetterpumpe der Sauerstoffpartialdruck auf $P_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Pa erhöht. Dabei muss die Dosis des Gaseinlasses stetig kontrolliert werden, da die Sättigung der Edelstahlwände der Vakuumapparatur mit Sauerstoff zu einem Nachlassen der Pumpleistung und somit zu einer stetigen Druckerhöhung führt. Druck- und Temperaturwerte werden für 10 min konstant gehalten, was einer Sauerstoffdosis von etwa 900 Langmuir entspricht. Abschließend wird zuerst die Sauerstoffzufuhr gestoppt und dann die Pumpen wieder gestartet. Der Druck fällt dabei innerhalb weniger Sekunden wieder auf einen Bereich von $\sim 10^{-8}$ Pa, womit die weitere Adsorption von Sauerstoff im gegebenen Zeitrahmen von einigen Minuten vor dem Transfer in die Hauptkammer als beendet angesehen werden kann. Die Heizung der Probe erfolgt noch für weitere 60 sec, um evtl. noch auf der Probenoberfläche vorhandenem ungebundenem Sauerstoff die Möglichkeit zu bieten entweder zu desorbieren, oder ebenfalls zu dissoziieren, und in die Oxidschicht eingebaut zu werden. Außerdem können so eventuelle Defekte an der SiO_2/Si Grenzschicht teilweise ausgeheilt werden [108]. Abschließend werden die Proben in die Analyse-kammer transferiert und können dort über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten wieder auf Raumtemperatur abkühlen, bevor die weitere Prozessierung erfolgt.

Oxidbildung im UHV

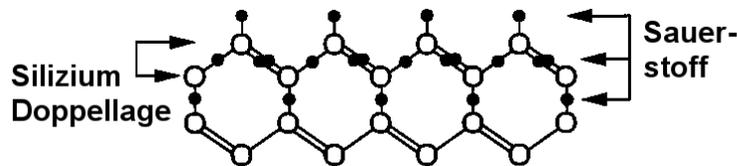


Abbildung 4.3: Schemaskizze der oxidierten Si-Doppellage

ICHIKAWA[72] untersuchte verschiedene Oxidfilme auf ihre Eigenschaften bezüglich des EB-STD-Prozesses. Daher wurde insbesondere die Stabilität und Zusammensetzung analysiert. Es zeigt sich, dass im Allgemeinen Filme bei höheren Temperaturen weniger Defekte an der Grenzschicht zum Silizium aufweisen und daher auch thermisch stabiler sind. Mittels XPS-Untersuchungen können anhand der chemischen Verschiebung des Si- $2p$ -Signals die verschiedenen Si-Oxidationsstufen aufgelöst werden. Dabei gehört Si^{0+} zum Siliziumsubstrat und Si^{4+} zum vollständig oxidierten SiO_2 . Jedoch verringert sich das relative Si^{1+} -, Si^{2+} - und Si^{3+} -Signal, das die am Interface beteiligten Anteile von Silizium und Sauerstoff darstellt, für höhere Oxidationstemperaturen. Die Qualität der Si/ SiO_2 Grenzschicht ist auch für die anschließende Desorption von großer Bedeutung, da Desorptions-Temperatur und -Geschwindigkeit von der Qualität des Oxidfilmes abhängen [73]. Um qualitative Aussagen über die Oxidfilme treffen zu können ist es nötig diese einer nicht zerstörenden Prüfung zu unterziehen. Dabei bedient man sich der Rastertunnelmikroskopie. Aufgrund der geringen Dicke der Oxidschicht kann der Isolator durchtunnelt werden; die Schichtdicke liegt im Bereich eines typischen Tunnelabstandes für Leiter. Für ultradünne Oxidschichten auf Si(111) stellen ICHIKAWA und Mitarbeiter hierzu fest, dass eine tunnelmikroskopische Aufnahme von Siliziumdioxid bei 4 V nur bis zu einer Schichtdicke von 1 nm möglich ist. Für höhere Spannungen sind entsprechend auch dickere Schichten möglich, dabei tunneln die Elektronen aber bereits in das Leitungsband des Oxides, und ändern zugleich den Kontrastmechanismus. Hierdurch ist es insbesondere möglich einen chemischen Kontrast zu erzeugen, indem STM-Aufnahmen bei verschiedener Biasspannung miteinander kombiniert werden (Siehe z.B. [105]). Strom und Spannung sollten dabei möglichst niedrig gewählt werden, um eine Beeinträchtigung des Oxidfilmes zu vermeiden. Ab einem elektrischen Feld von 15 MeV/cm, was bei einem Tunnelabstand von 3 nm einer Spannung von nur 4,5 V entspricht, können Schäden im Oxid entstehen [31].

Wie bereits in gezeigt, kann auch die Si(111)- 7×7 Struktur [95] auch nach der Oxidation der Oberfläche noch im STM beobachtet werden. Dazu müssen allerdings Spannungen oberhalb der Leitungsbandkante des Oxides verwendet werden, da bei niedrigeren Spannungen direkt in das Silizium getunnelt wird. Bei der in dieser Aufnahme verwendeten Spannung von 5 V kann man bereits in die SiO_2 -Zustände tunneln. Das Profil 4.4 einer Si-Doppelstufe zeigt eine Rauigkeit von

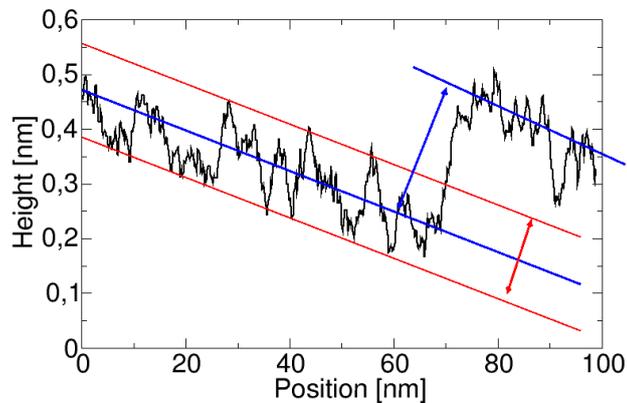
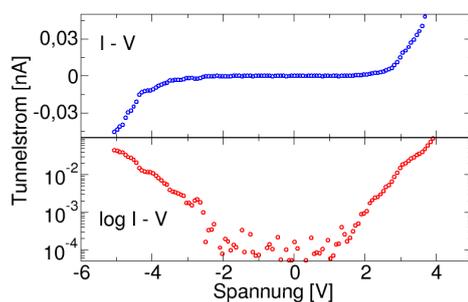
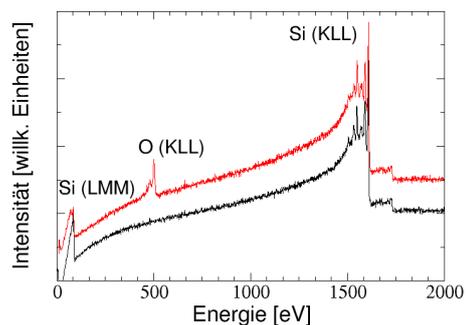


Abbildung 4.4: Profil über eine SiO_2 -Schicht mit $\text{Si}(111)$ -Doppelstufe.[8]

75(± 20) pm. Die Si-Stufenhöhe von 0,3 nm ist durch die blauen und die Rauigkeit der Oberfläche durch die roten Linien symbolisiert. Im AFM wurde für solche ultradünnen Oxidfilme eine Oberflächenrauigkeit von 30 pm bestimmt [104]. Die Diskrepanz liegt allerdings deutlich unter der Stufenhöhe von Si mit 314 pm, bzw. etwa 150 pm, wenn man die Eigenschaften des STM bezüglich eines Oxides berücksichtigt. Da die Oxidschicht im Lage-für-Lage Wachstum entsteht, muss für den Unterschied zwischen STM- und AFM-Messungen ein schwacher elektronischer Beitrag verantwortlich sein, der von der abweichenden Stöchiometrie an der Si/ SiO_2 -Grenzschicht herrührt. Im STM zeigt ein geschädigter Oxidfilm eine deutlich höhere Rauigkeit von etwa 350 pm [107], wobei einzelne Defekte bis zu 1 nm hoch erscheinen können.



(a) Tunnelspektroskopie - I-V-Kennlinie einer 0,3 nm dicken SiO_2 Schicht in linearer (blau) und logarithmischer (rot) Darstellung.



(b) Augerspektroskopie (AES) - Die Probe vor (schwarz) und nach (rot) der Oxidation.

Abbildung 4.5: Spektroskopische Aufnahmen der ultradünnen Oxidschicht.[8]

Ein weiterer Test für die Qualität der Schicht kann mittels Rastertunnelspektroskopie (STS, vgl. Kap. 2.3.3) erfolgen. Abbildung 4.5(a) zeigt ein typisches I-V-Spektrum (blau) und seine logarithmische Ableitung (rot) bei einem Tunnelabstand von etwa 1 nm. Für höhere Spannungen erkennt man in der logarithmischen Darstellung einen linearen Verlauf der Kurven. ICHIKAWA ordnet diesen Teil des Spektrums dem Valenz-, bzw. Leitungsband des Oxides zu, da bekannt ist, dass die Struktur des Isolatorfilmes nur in diesem Spannungsbereich aufgelöst werden kann [30, 31]. Daher kann man aus dem Kurvenverlauf sehr grob auf eine Bandlücke des ultradünnen Oxides von etwa 6 eV schließen, einem Wert der deutlich unterhalb des Bulkwertes von 9 eV [94] liegt. Dies ist wegen der äußerst geringen Dicke der Schicht auf den Einfluss des Interfaces SiO_2/Si auf die Bandstruktur des Oxides zurückzuführen [107]. Insbesondere zeigt diese Messung auch, dass eine deutlich erkennbare Bandlücke an der Oberfläche der Probe existiert, die Oxidschicht also geschlossen und isolierend ist. Diese Eigenschaft ist für elektrische Untersuchungen, insbesondere nach Metall-Deposition, zwingend erforderlich um eventuelle Leckströme zu vermeiden.

Außerdem wurden alle Oxidschichten mittels Augerspektroskopie (AES; vgl. Kap. 2.2.3) analysiert. Abbildung 4.5(b) zeigt ein typisches Spektrum bei einer Primärenergie von 25 kV vor und nach der Oxidation. Zur quantitativen Bewertung der Spektren müssen die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Elemente, hier also Silizium und Sauerstoff, und Reichweiten der Augerelektronen in der Materie berücksichtigt werden. Es ist außerdem bekannt, dass für die gegebenen Parameter eine Lage-für-Lage-Oxidation der Siliziumoberfläche erfolgt [33, 44]. Man kann daher davon ausgehen, dass die gesamte Oberfläche eine Struktur analog zu dem Modell in Abbildung 4.3 besitzt. Daher können am Sauerstoff erzeugte Augerelektronen von 508 eV überhaupt nur in der obersten (Doppel-) Lage entstehen, während Elektronen des Silizium im vollen Bereich der freien Weglänge der Si-Elektronen bei 1619 eV von $\ell_{\text{Si}}=11$ Lagen [39] entstehen können. Es ergibt sich aus den Signalintensitäten $I_{\text{Si}} = 75$ und $I_{\text{O}} = 19$ und unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte $S_{\text{Si}} = 0,04$ und $S_{\text{O}} = 0,35$ [18] und der Energieabhängigkeit im FRR-Modus (Kap. 2.2.3) ein relatives Verhältnis von nur 1:1,1, statt der zu erwartenden 1:2 für eine einzelne oxidierte Doppellage auf einem Si-Substrat. Abgesehen vom prinzipiell hohen Fehler dieser Art der qualitativen Auswertung von Augerspektren, kann der zu niedrige Sauerstoffanteil auf die Schädigung durch den Messvorgang selbst zurückgeführt werden, da die im folgenden Kapitel 4.2 beschriebenen Effekte (Knotek-Feibelman-Prozesse) auch bei der Augerspektroskopie auftreten. Somit kann das mit AES bestimmte Si/O Intensitätsverhältnis als Untergrenze für die tatsächliche Sauerstoffmenge angesehen werden.[8]

4.2 Elektronenstrahl-Belichtung

Die Strukturierung der Oberfläche erfolgt im EB-STD durch gezielte Defekterzeugung in der zuvor erzeugten ultradünnen Oxidschichten durch den Elektronenstrahl des SEMs (vgl. 2.2). Der energetisch relevante Schritt ist die Trennung einer Si-Si Bindung zur Bildung eines SiO Precursors wie es in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Um die Desorption der Oxidschicht lokal zu vereinfachen, d.h. die benötigte Energie zu senken, muss zusätzliches Silizium für die Bindung eines Sauerstoffatoms zur Verfügung stehen. So wird z.B. in [110] ein Verfahren vorgestellt, mit dem bereits bei geringen Temperaturen (780 °C) eine Oxidschicht von einer Si(100) Oberfläche entfernt werden kann und dabei eine atomar glatte und saubere Oberfläche entsteht, indem zusätzliches Silizium auf die SiO₂-Schicht aufgedampft wird. In diesem Fall wird der umgekehrten Weg gewählt, und Teile des Sauerstoffs werden entfernt um die Stöchiometrie lokal zu ändern. Prinzipiell werden dazu Elektronen mit hoher Energie ($E \geq 150$ eV) verwendet, die dann über den Knotek-Feibelman-Mechanismus Sauerstoffionen desorbieren. [58, 59]

Defekterzeugung

Grundsätzlich lassen sich zwei wesentliche Defektmechanismen in dünnen Siliziumdioxidschichten unterscheiden. Zum einen gibt es, insbesondere im unteren Energiebereich, das aus der Halbleiterelektronik bekannte "dielectric breakdown", also elektronische Schäden im Oxid, die bei hohen äußeren Feldern ab etwa 15 MeV/cm entstehen und die isolierenden Eigenschaften der Oxidschicht zerstören [65]. Dabei handelt es sich um, durch heiße Elektronen generierte, lokalisierte Zustände im Oxid (Traps) [90], über die Elektronen durch den Isolator tunneln können. Auf diese Weise kann ein leitender Pfad durch das Oxid entstehen und so durch joulesche Wärme das Oxid lokal zerstören. Ähnliche Defekte können auch mit STM produziert werden [107]. Diese sind jedoch für lithographische Prozesse ungeeignet, da sie die Stöchiometrie der Oxidschicht nicht ändern.

Zum anderen entstehen für höhere Elektronenenergien Farbzentren über den Knotek-Feibelman-Mechanismus [60], ein interatomarer Auger-Prozess ist. Daher wird durch Elektronenbeschuss ein Elektron aus einem Rumpfniveau des Siliziums angeregt. Ein intraatomarer Zerfall des entstandenen Lochs ist ausgeschlossen, da die Valenzelektronen hauptsächlich am Sauerstoff lokalisiert sind [12, 10]. Folglich kommt es zu einem interatomaren Übergang, wobei die dabei frei werdende Energie zu einer weiteren Ionisierung des Sauerstoffs verwendet werden kann. Dies führt zu einer Umladung des Sauerstoffs, so dass dieser desorbieren kann. In zahlreichen Messungen konnte gezeigt werden, dass der Schwellwerte für die Sauerstoffdesorption gut mit dem Auger- und KF-Mechanismus in Einklang zu bringen ist. Mit Hilfe der elektroneninduzierten Desorption konnten auf diesem Wege sowohl die Sauerstoffdesorption über den Augerzerfall des O(2s) [60] als auch über den Knotek-Feibelman-Mechanismus mit Si(2s) und Si(2p) [81] bestätigt werden.

Für die Strukturierung der Oberfläche wurde eine Dosis von 150 C/cm^2 bei einer Primärenergie von 25 kV verwendet. Da der hier verwendete Elektronenstrahl einen Gauss'schen Profilquerschnitt mit einer Halbwertsbreite von 4 nm aufweist, ist der Rand der bestrahlten Fläche diffus ausgeprägt. Hinzu kommt, dass die Proben unter einem Verkippungswinkel (bedingt durch die STM-Stage) bestrahlt wurden, was dazu führt, dass sich das Strahlprofil in eine elliptische Form ändert. Die Güte der geschriebenen Strukturen ergibt sich aus der Kombination der Elektrodosis (d.h. Belichtungszeit) und der nachfolgender Temperung der Probe. Es zeigte sich bereits [8, 88], dass sich bei 150 C/cm^2 und einem Temperaturschritt bei $760 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Minute eine Strukturbreite von 50 nm ergibt. Diese Schreibparameter wurden daher für alle folgenden Experimente verwendet.

Farbzentren können durch Sauerstoff aus dem Restgas abgesättigt werden. Dieser Prozess wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Es zeigte sich aber im Rahmen der Experimente, dass belichtete Proben nicht über Nacht im UHV gelagert werden können. Der Restgasdruck von $P_{\text{O}_2} \leq 10^{-7} \text{ Pa}$ entspricht dabei einer Monolagenzeit von einigen Stunden, trotzdem wird nach Abschluss des Lithographieprozesses der folgende Heizschritt in zeitlich möglichst kurzem Abstand ($< 1\text{h}$) durchgeführt. Bei Raumtemperatur wird O_2 nicht dissoziiert. Es ist atomarer Sauerstoff oder Wasser notwendig, um die Farbzentren abzusättigen.

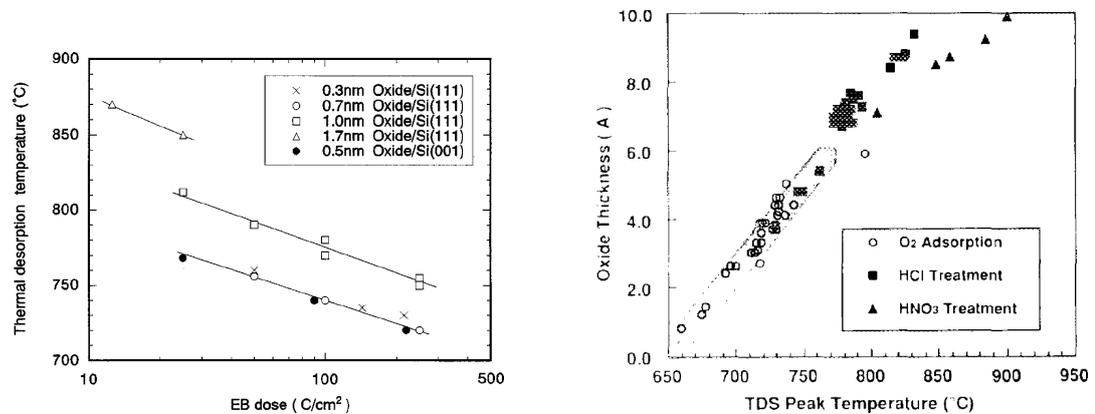
Sekundäre Effekte

Vernachlässigt wurde bei der Beschreibung der Defekterzeugung auch die Ausbildung der Streukeule des einfallenden Elektronenstrahls, da die Primärelektronen hoher Energie sich nach einem Streueignis fast ausschließlich innerhalb des Si-Kristalls und nicht an dessen Oberfläche befinden. Die ausgelösten Sekundärelektronen entstehen ebenso größtenteils im Kristall und erreichen die Oxidschicht nicht. Außerdem besitzen sie meistens Energien unterhalb der Anregungsschwelle für den Knotek-Feibelman-Mechanismus und tragen daher auch kaum zur Desorption des Sauerstoffs bei. Auch die Auswirkung des schrägen Einfallswinkels kann vernachlässigt werden, da die Richtung der geschriebenen Linien immer mit der Richtung der großen Halbachse des elliptisch belichteten Bereiches übereinstimmt.

Aus der experimentellen Erfahrung zeigt sich, dass bereits die reine Existenz eines Kontrastes im Elektronenmikroskopbildes nach dem Schreiben mit dem Elektronenstrahl zur Ausbildung von Strukturen mit hoher Qualität führt.

4.3 Entwicklung

Als dritter Schritt des EB-STD-Prozesses werden die Proben geheizt, um verbleibende Reste von Oxiden in den belichteten Bereichen zu entfernen. Das Energieschema aus Abbildung 4.2 zeigt, dass das Aufbrechen einer Si-Si-Bindung zur Bildung von Siliziummonoxid der energetisch größte aller notwendigen Schritte ist. Für unbelichtete Filme liegen die benötigten Temperaturen für die selektive Entwicklung daher auch bei etwa 700-900 °C, für belichtete darunter. Der genaue Wert der Temperaturen hängt sowohl von der Beschaffenheit der Oxidschicht, als auch von der Intensität der vorhergehenden Belichtung ab.



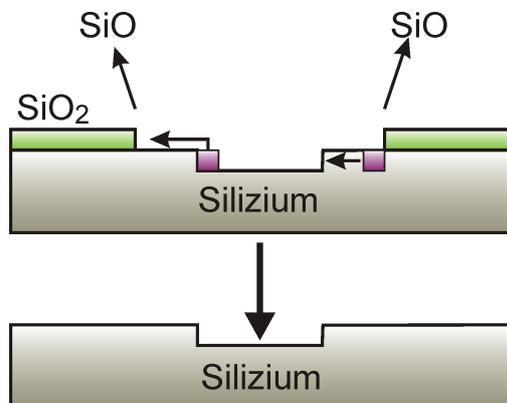
(a) Desorptionstemperatur als Funktion von Minimaldosis und Oxiddicke (aus [29]).

(b) Desorptionstemperatur als Funktion der Oxidstärke für verschiedene Herstellungsverfahren (aus [61]).

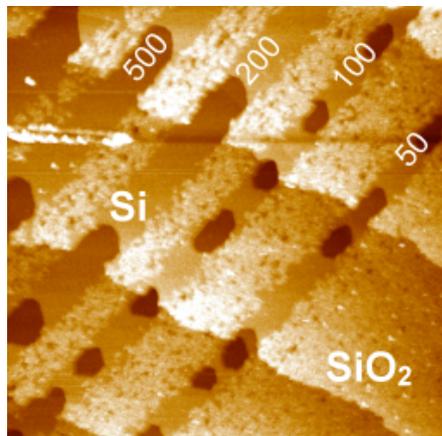
Abbildung 4.6: Zur Desorptionstemperatur von SiO₂.

In Abbildung 4.6(a) ist die Abhängigkeit der Desorptionstemperatur (T_D) als Funktion der Elektronendosis für verschieden präparierte ultradünne Oxidfilme abgetragen [29]. Dabei ist die T_D durch das Erscheinen einer Si(111)- 7×7 bzw. Si(100)- 2×1 Überstruktur nach 30 s definiert. Für sämtliche Filmdicken sinkt T_D mit steigender Elektronendosis. Eine Verdopplung der Dosis entspricht dabei etwa einem Temperaturunterschied von 15 °C. Dies ist auf die verstärkte Desorption von Sauerstoff und damit erhöhte Menge an schwächer gebundenem Silizium zur Bildung von SiO zurückzuführen. Auffällig ist auch der sprunghafte Anstieg der benötigten Temperatur bei Oxidstärken über 0,7 nm. Für dickere Schichten stellt die Diffusion von SiO durch das verbleibende Oxid den limitierenden Prozess dar. Daher steigt T_D auch für mehrere oxidierte Lagen weiter an. Für alle Filme unterhalb von 0,7 nm hingegen liegen die Messpunkte auf der gleichen Kurve. Ausserdem soll an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich erwähnt werden, dass die Lithographiemethode auch auf der Si(100)-Oberfläche funktioniert. In Abbildung 4.6(a) wird ersichtlich, dass die benötigten Werte, also die Elektronendosis und die Heiztemperatur, für eine 0,5 nm Oxidschicht auf der Si(100)-Oberfläche auf der selben Gerade liegen wie die 0,3 und 0,7 nm Schichten auf der Si(111)-Fläche.

Ätzprozesse



(a) Schematische Darstellung.

(b) STM-Aufnahme einer mit unterschiedlichen Elektronenstrahldosen (C/cm^2) geschriebenen Multidraht-Struktur. Bildgröße $880 \times 880 \text{ nm}^2$ (+8 V, 50 pA).**Abbildung 4.7:** Ätzprozesse in dünnen Oxidschichten.

ENGEL [21] konnte mit TPD-Untersuchungen feststellen, dass bei der Zersetzung von dünnen Siliziumdioxidschichten ausschließlich Siliziummonoxid von der Oberfläche desorbiert. Dieser Vorgang startet an einzelnen Defekten im SiO_2 oder an der Si/SiO_2 Grenzschicht, da ohne den Lithographieprozess nur dort reines Silizium zur Verfügung steht, um die Reaktion $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2 \times \text{SiO}$ ablaufen zu lassen. Insbesondere für dickere Schichten ($\geq 1,8 \text{ ML}$) ist die Diffusion von Siliziummonoxid von der Grenzschicht durch die Dioxidschicht in das Vakuum der limitierende Prozess. Die Zersetzungstemperatur ist daher auch eine Funktion der Oxiddicke, aber auch der Qualität, also der Defektdichte. Für dünnere Schichten bilden sich schnell Löcher in der Oxidschicht, an deren Rändern dann der Zersetzungsprozess von SiO_2 stattfinden kann. SEABAUGH und Mitarbeiter finden für ähnliche wie die hier in der Entwicklung benutzten Schichtdicken und Temperaturen ($0,3 \text{ nm}/750 \text{ }^\circ\text{C}$) schon nach 30 Sekunden Heizzeit eine Oxidschicht vor, die durch zahlreiche Löcher gestört ist [109].

Innerhalb dieser Löcher ist die Bildung von freien Siliziummonomeren der wesentliche Faktor. Die Reaktion $\text{Si}(\text{K}) \rightarrow \text{Si}(\text{A}) \rightarrow \text{Si}(\text{R})$, wie in Abbildung 4.7(a) schematisch dargestellt [50]. Es muss also zuerst ein Atom aus dem Kristall (K) gelöst werden, welches dann als Adatom über die Oberfläche diffundiert (A). Die Bildung des Adatoms ist dabei mit $1,4 - 4,0 \text{ eV}$ verglichen mit etwa $0,75 \text{ eV}$ für die Diffusion der bestimmende Faktor [91, 4]. Erst wenn das freie Atom den Rand (R) des Loches in der Oxidschicht erreicht, kann es zur Monoxidbildung beitragen. Aus diesem Grund ist die Rate des Ätzprozesses proportional zur Größe der

Siliziumfläche (Adatombildung) und nicht zum Rand der Siliziumfläche (Monoxidbildung) [50].

Die Defekterzeugung durch Elektronenbeschuss verstärkt diese Effekte in den belichteten Bereichen so stark, dass dort schon für niedrigere Temperaturen aller Sauerstoff entfernt werden kann. Dafür sind mehrere Faktoren verantwortlich. Zuerst wird durch das Entfernen von Sauerstoff die Oxidschicht direkt zerstört und nach dem Knotek-Feibelman-Prozess $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{SiO}$ volatiles Siliziummonoxid erzeugt. Dadurch nimmt die Oxidschichtdicke im belichteten Bereich ab und mit ihr die Zersetzungstemperatur und zwar um etwa 15 °C bei Verdopplung der Dosis [29]. Gleichzeitig wird natürlich die Defektdichte im Oxidfilm deutlich erhöht, was wiederum die Bildung von Löchern und freien Adatomen erleichtert. Bei hinreichend hohen Dosen können sogar im reinen Silizium mit Hilfe des Elektronenstrahles Defekte erzeugt werden [76]. All diese Faktoren führen zu einer Absenkung der wesentlichen Schwelle des Ätzprozesses, der Bildung freier Siliziummonomere und damit zu einer Dosis abhängig verringerten Aktivierungsenergie. Daher kann das SiO_2 in den belichteten Bereichen entfernt werden, wie die Struktur in Abbildung 4.7(b) zeigt.

Was ist nun aber der limitierende Faktor für die Strukturgröße? Wir wissen, dass die Strukturbreite mit der Belichtungszeit ansteigt und aus Kapitel 2.2.2 ist bekannt, dass der Elektronenstrahl eine Halbwertsbreite von 4 nm hat. Die schmalste bisher erzeugte Struktur hat hingegen eine Breite von 8 nm, also den doppelten Wert. Dafür kann es im Wesentlichen zwei Ursachen geben. Zum Einen ist der Elektronenstrahl natürlich nicht auf die Halbwertsbreite begrenzt. Es werden daher die Bereiche neben dem 4 nm breiten Kernstrahl ebenso belichtet, wenn auch schwächer. Die Zunahme der Linienbreite erklärt sich aus der erhöhten Belichtung der Randbereiche.

Zum Anderen kann in belichteten Bereich hinreichend schwach gebundenes Silizium zur Verfügung stehen, um den Ätzprozess über diesen Bereich hinaus stattfinden zu lassen. Die Linienbreiten ergeben sich dann über die mit der Belichtungszeit zunehmende Menge an Si. Dieser Effekt kann allerdings nur über relativ kurze Reichweiten stattfinden, da ansonsten große belichtete Bereiche die Tendenz hätten sich wesentlich stärker zu vergrößern, als dies bei schmalen Linien der Fall ist, da wesentlich mehr Oberfläche, und somit Si, zur Verfügung steht. Dies konnte aber, auch bei 500 nm breiten Strukturen, nicht festgestellt werden. Zudem ist die Diffusion von freien Adatomen durch die nach der Belichtung sehr rauen Oberfläche limitiert, da die Adatome in Si-Fehlstellen der Oberfläche eingebaut werden.

Eine besondere Bedeutung kommt der EB-STD Lithographie bei Verwendung auf vizinalen Oberflächen zu. Bei der Si(557)- Oberfläche handelt es sich um eine im Winkel von 9,45° fehlgeneigte Si(111)-Flächen, die im Abstand von 5,73 nm aus alternierenden Facetten von Si(111) und Si(211) bestehen [56]. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Messungen zu eindimensionalen Effekten an extrem dünnen (~ 1 Monolage) Metallfilmen auf solchen Proben durchgeführt [87, 96]. Alle

diese Untersuchungen erfolgten jedoch an Oberflächen, also letztendlich zweidimensionalen "Bündeln" aus eindimensionalen Ketten. Es soll nun also versucht werden, wenige (im Idealfall einzelne), eindimensionale Strukturen der Si(557) Fläche mit Hilfe der EB-STD zu separieren, um die Wechselwirkungen der eindimensionalen Strukturen untereinander zu untersuchen.

Prinzipiell ist es daher möglich eine einzelne Terrasse zu separieren, wenn es gelingt die Stufenorientierung parallel zu Schreibrichtung des Elektronenstrahls auszurichten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die im EB-STD-Prozess belichtete Fläche breiter als die intrinsische Breite der Si(111)-Facette ist. Eine solche Struktur kann somit nur über eine unvollständige Belichtung und sehr vorsichtiges Heizen hergestellt werden. Die reproduzierbare Herstellung einzelner geätzter Terrassen über längere Distanzen ist bisher nicht gelungen. Um eine einzelne Terrasse über eine längere Distanz zu analysieren ist es alternativ möglich, eine breitere Struktur zu erzeugen, die eine leichte Verkippung der Schreibrichtung gegen die Stufenrichtung besitzt. Dadurch ist es möglich eine einzelne Facette auch über eine Distanz von einigen Mikrometern zu präparieren. Allerdings gibt es bei dieser Variante die Einschränkung, dass es über Teilabschnitte der Struktur benachbarte Facetten gibt, die einen Einfluss auf das senkrechte elektrische Leitverhalten einzelner metallischer Strukturen haben können.

4.4 Metall-Deposition

Als abschließenden Schritt erfolgt im EB-STD Prozess die Deposition von Metall, in diesem Fall Blei mittels MBE mit einem Tiegelverdampfer. Das System Pb/Si(557) wurde bereits ausgiebig in unserer Arbeitsgruppe erforscht. Zur Ausformung von Blei-Drähten wird zunächst eine dicke Schicht Blei auf die strukturierte Oxid-Oberfläche aufgebracht. Anschließend wird die Probe bei einer Temperatur von 150 °C für 1 Minute geheizt. Dabei desorbieren die Bleiatome vom Oxidfilm. Das Blei geht aufgrund der freien Bindungen der Siliziumoberfläche eine stärkere Bindung ein als mit dem Siliziumdioxid-Film. Daher verbleiben auf dem Oxid nur noch vereinzelte Cluster, die allerdings keinen perkolierten Pfad aufweisen. Durch den Heizschritt ist zudem das Blei in den freigelegten Siliziumbereich diffundiert und weiter desorbiert. Im strukturierten Bereich verbleibt nur noch ein Wetting-Layer mit einer Variation von max. 2 ML. Details zur Ausbildung von metallischen Strukturen folgen in Kapitel 5.

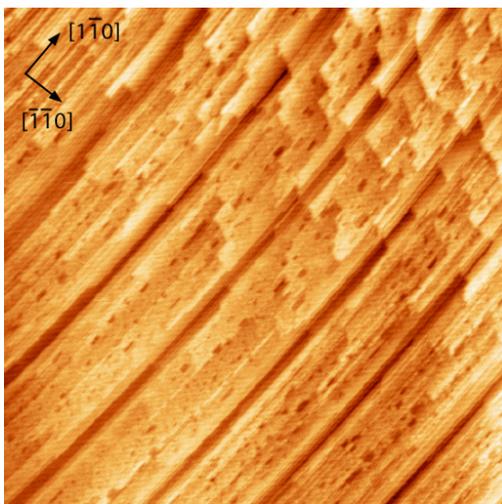
5 Charakterisierung von Pb-Drahtstrukturen

In den vergangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass durch die Verwendung von TiSi_2 -Kontakten eine elektrische Kontaktierung von Nanostrukturen möglich ist. Diese weisen sowohl die nötige elektrische Charakteristik auf, um Transportmessungen an Nanostrukturen durchzuführen, als auch die Eigenschaft sich durch die Schattentmaskentechnik in nutzbare Kontakte formen zu lassen. Zwischen diesen mesoskopischen Kontakten lassen sich mit Hilfe der vorgestellten UHV-Lithographie nun metallische Nanodrähte erzeugen. Diese gilt es im Folgenden durch die potentiometrische Messgeometrie (siehe Kapitel 2.3.6) im Detail zu untersuchen, um Aussagen über ihr atomares Transportverhalten, insbesondere unter dem Einfluss von Defekten zu machen. Mit Hilfe von EB-STD Lithographie lassen sich nun Drahtstrukturen zwischen den mesoskopischen Kontakten erzeugen. Durch Deposition von Blei bei gleichzeitiger Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff, kommt es auf der Oberfläche zur Bildung von Pb-Clustern. Nach der Abscheidung des Metalls wird die Probe auf 250 °C erwärmt. Dabei desorbiert ein Teil des Metalls. Ein anderer Teil diffundiert, wobei die Pb-Atome über die Kante des Oxids in die geschriebene Struktur fließen und dort einen geschlossenen Film formen. Überschüssiges Metall verdampft weiterhin von der Oberfläche, während in der Struktur nur noch eine benetzende Schicht aufgrund der starken Bindungskräfte zur Siliziumgrenzfläche zurückbleibt. Diese Lage ist sehr rau und enthält daher Schichtdickenoszillationen im Bereich von 1-3 Monolagen.

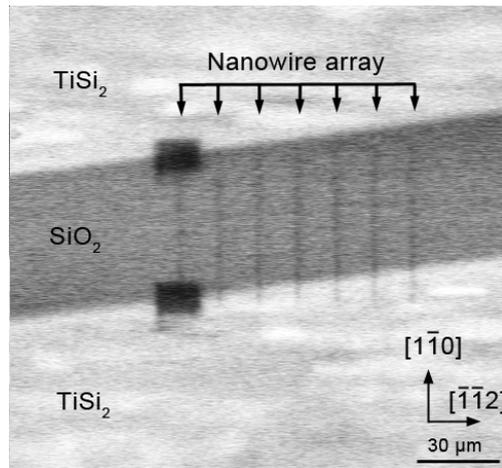
5.1 Multi-Draht-Strukturen

Ein erster Versuch bestand darin, mehrere Strukturen mit Hilfe von EB-STD zu schreiben und sich die Qualität der erzeugten Strukturen zu betrachten. Dazu wurden zunächst sieben parallele Drähte zwischen zwei TiSi_2 -Kontakte geschrieben, bei einer verwendeten Dosis von 100 C/cm^2 . Abbildung 5.1(a) zeigt die Drahtstrukturen nach dem Entwicklungsprozess. Gut zu erkennen ist dabei, dass sich die Strukturen auch über die Stufen des Substrats hinweg ausgebildet haben. Zudem ist der Bereich zwischen den Kontakten, trotz der vielen Prozessschritte, atomar sauber, wodurch ersichtlich wird, dass sich keine Kontaminationen wie Carbide oder organische Verbindungen festgesetzt haben. Lediglich eine punktuelle Schädigung des Oxides durch den Elektronenstrahl ist im Bereich zwischen den

einzelnen Strukturen zu erkennen. Diese sind Folge der Betrachtung durch das SEM, wobei der Elektronenstrahl für die Bilderzeugung rasternd über die Probe fährt und so eine lokalisierte Schädigung des Oxides hervorruft. Die Ortsdosis ist allerdings nicht mit den Werten des eigentlichen Schreibprozesses vergleichbar, da statistisch weniger als 10 C/cm^2 deponiert werden.



(a) STM-Bild von EB-STD erstellten Strukturen, mit einer Dosis von 100 C/cm^2 , auf Si(557). Bildgröße: $2200 \times 2200 \text{ nm}^2$ (+4,5 V, 100 pA).



(b) SEM-Bild mit EB-STD erstelltem Multidraht-Array aus sieben Strukturen, wobei eine Drahtstruktur mit zusätzlichen Fenstern versehen wurde.

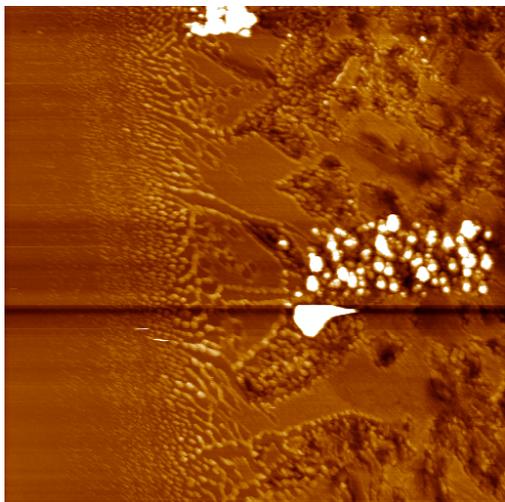
Abbildung 5.1: Multidrahtstrukturen erstellt mit EB-STD-Lithographie

Die SEM-Aufnahme in Abbildung 5.1(b) zeigt das Multidraht-Array zwischen den mesoskopischen TiSi₂-Kontakten. Dabei wurde ein einzelner Draht nachträglich mit zwei zusätzlichen Fenstern lithographisch belichtet, um einen besseren elektrischen Kontakt im Übergangsbereich sicherzustellen. Hierdurch soll der Bleifilm die Möglichkeit haben, einen benetzenden flächendeckenden Kontakt herzustellen. Elektrische Widerstandsmessungen an diesem Array ergaben einen Widerstand über die Nanodrähte von $350 \text{ k}\Omega$. Aus elektrischer Sicht handelt es sich bei den sieben Drähten um parallel geschaltete Widerstände. Um den Widerstand eines einzelnen Drahtes zu ermitteln, muss die Anzahl der beteiligten Widerstände bekannt sein. Mit Hilfe von STM Messungen wurde versucht zu ermitteln, wie viele dieser Drähte einen elektrischen Kontakt zwischen den beiden Silizid-Kontakten haben. Doch es ist nicht möglich, mit dem STM die Drähte über eine Distanz von ca. $50 \mu\text{m}$ auf Fehler bzw. Unterbrechungen lückenlos zu untersuchen, da der maximale Abbildungsbereich des Mikroskops bei $6 \times 6 \mu\text{m}$ liegt. Hinzu kommt die Problematik, dass bei Verschiebung des Abbildungsbereiches aufgrund des mechanischen Aufbaus der Stellmotoren der STM-Stage nicht sichergestellt ist, dass eine vollständige Untersuchung des Bereichs stattgefunden hat. Sicher ist daher nur, dass es einen elektrischen Kontakt durch die metallischen Nanostrukturen gibt,

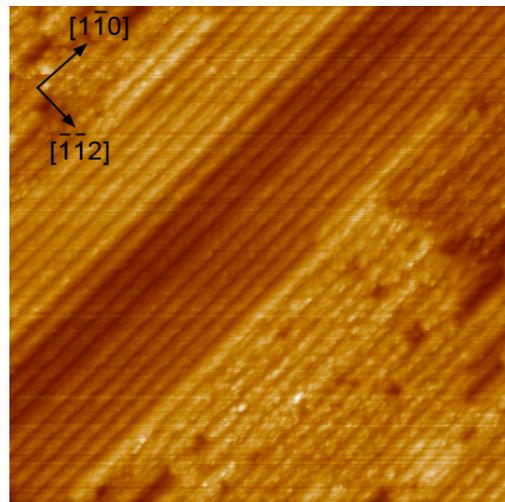
da der Widerstand der Probe vor der Metalldeposition im Bereich von 2 – 3 M Ω liegt. Aufgrund dieses Umstandes wird im folgenden Abschnitt gezielt ein einzelner Draht untersucht, um Aussagen über seine elektrischen und morphologischen Eigenschaften treffen zu können.

5.2 Einzel-Draht-Strukturen

Zur Charakterisierung eines einzelnen Drahtes mit Hilfe von STP (siehe Kapitel 2.3.6) ist es nötig, einen einzelnen Nanodraht über eine Länge von ca. 50 μm herzustellen, der weder durch Kontaminationen, noch durch unkontrollierte Defekte, wie Versetzungen oder Step-Bunches gestört ist. Hinzu kommt, dass dieser Nanodraht eine elektrische Kontaktierung an makroskopische Messgeräte benötigt. Zunächst wird daher eine zuvor ex-situ mit makroskopischen Titan-Kontakten versehene Probe mit einem 50 μm Wolframdraht als Schattenmaske versehen. Die Verwendung geringerer Durchmesser erwies sich als nicht praktikabel, da diese sich nicht mehr durch die Sichtfenster des Vakuumsystems erkennen lassen, um sie später mittels Manipulator zu entfernen. Es erfolgt eine Oxidation der Oberfläche bei 650 $^{\circ}\text{C}$ um die spätere sensitive Schicht für das Lithographieverfahren zu erzeugen. Die großflächige Deposition von Titan über die Drahtmaske und abschließende Erwärmung der Probe auf 640 $^{\circ}\text{C}$ für 10 Minuten führt zu den zuvor beschriebenen mesoskopischen Kontakten.



(a) Halbschattenbereich eines mesoskopischen Kontaktes. Bildgröße: $2200 \times 2200 \text{ nm}^2$ (+2,5 V, 100 pA).



(b) Lithographisch strukturierten Si(557) Fläche. Bildgröße: $220 \times 220 \text{ nm}^2$ (+4,5 V, 100 pA).

Abbildung 5.2: STM-Bilder der Kontakte und lithographischen Struktur vor der Bleideposition

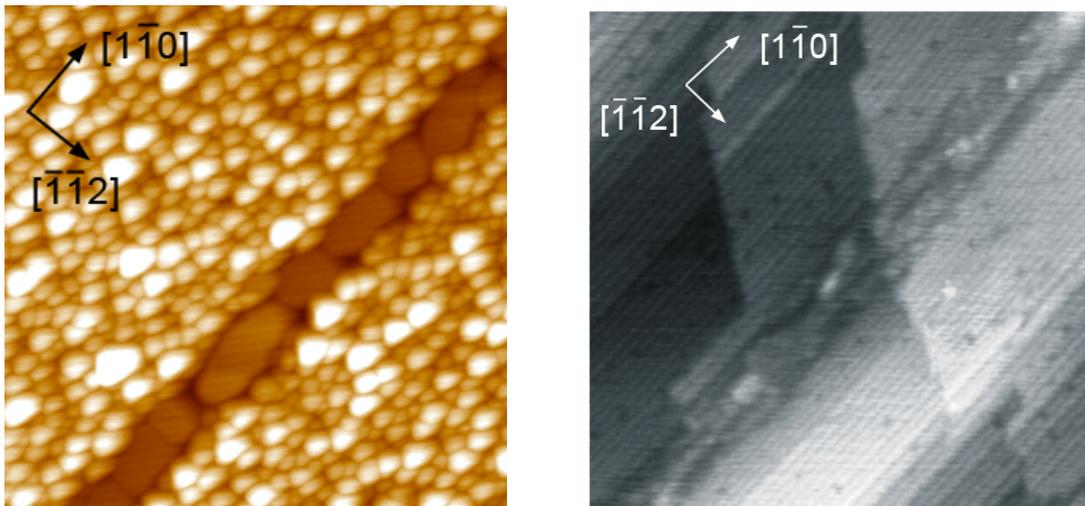
Eine STM-Aufnahme über den Halbschattenbereich eines mesoskopischen Kontaktes ist in Abbildung 5.2(a) zu sehen. Darin befindet sich auf der rechten Seite

des Bildes der geschlossene Titankontakt mit der C54-Phase und im linken Teil der Abbildung die atomar saubere Siliziumfläche. Dazwischen ist der Übergangsbereich mit den kleineren C49-Clustern erkennbar (vgl. Kapitel 3.1). Die gesamte Struktur hat in diesem Stadium einen Widerstand von ca. 2 – 3 M Ω . Es erfolgt nun die lithographische Belichtung durch den Elektronenstrahl. Um die Wahrscheinlichkeit einer durchgehenden Stufe der vizinalen Fläche innerhalb der geschriebenen Struktur zu erhöhen wird die Belichtungszeit pro Pixel auf 3000 ms festgelegt. Dadurch kommt es aufgrund der höheren Dichte der durch den Elektronenstrahl erzeugten Defekte zu einem Ätzfortschritt über mehrere vizinale Stufen hinweg. In der Konsequenz ist die Struktur in ihrer Breite über neun Stufen ausgedehnt (siehe Abbildung 5.2(b)). Ein Erwärmen der Probe auf 750 °C für 45 Sekunden führt zur Desorption von Siliziummonoxid. Die verbleibende Struktur wird nun durch Molekularstrahlepitaxie bei einer Probertemperatur von ca. 140 K mit Blei bedampft.

5.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Entscheidung Blei als Füllmaterial bei der Epitaxie zu verwenden, beruht auf der Tatsache, dass es Eigenschaften hat, die sich besonders gut für die Erzeugung von Nanodrähten eignen. So bildet es kein Silizid und wächst epitaktisch auf Silizium. Dabei kommt es zur Ausbildung von Inseln mit bevorzugter Höhe (“Magic height”) [79]. Hinzu kommt, dass seine makroskopische Leitfähigkeit bereits ausführlich untersucht worden ist [82, 83, 102, 9]. Das System Pb/Si(557) erzeugt selbstorganisierte Nanostrukturen bei Bedeckungen im Bereich einer Monolage und es kommt zu einer Refacettierung und Dekoration der vizinalen Fläche [40, 96]. Die Kombination aus Selbstorganisation des Pb/Si(557) Systems mit der EB-STD Lithographie ermöglicht die Untersuchung einzelner Drähte in Hinblick auf Transporteigenschaften in makroskopischem Maßstab.

Abbildung 5.3(a) zeigt eine strukturierte Oberfläche nach der Deposition von sieben Monolagen Blei. Deutlich ist zu erkennen, dass die Cluster-Größe auf dem Substrat kleiner ist, als die Cluster innerhalb der freigelegten Siliziumstruktur. Für den nicht strukturierten Bereich sind die Inselhöhen durch den QSE stabilisiert und uniform. Ihre Clustergröße beträgt in diesem Bereich ca. 10 nm. Die Inseln im Siliziumfenster haben Längen von bis zu 100 nm, wobei ihre Breite durch die Stukturbreite der Lithographie begrenzt ist. Eine Schichtdicke von sieben Monolagen zeigt eine ausgeprägte Stabilität, die bereits mittels Tunnelmikroskopie, SPA-LEED und Photoelektronenspektroskopie bestätigt wurde [93, 9, 57, 70]. Abbildung 5.3(b) zeigt eine Bleistruktur nach der EB-STD Lithographie und dem Ausheilen des metallischen Films. Nach der Epitaxie erfolgte dazu eine gezielte Desorption des überschüssigen Bleis durch Heizen der Probe auf 250 °C. Es ist zu erkennen, dass im Bereich des Oxides die Vizinalität der Oberfläche weiterhin gegeben ist und sich innerhalb der geschriebenen Struktur ein geschlossener nicht perfekter Draht ausgebildet hat. Dieser Bleidraht ist geprägt von Inhomogenitäten



(a) STM-Aufnahme einer Bleischicht auf einem strukturierten Substrat nach der Epitaxie. Bildgröße: $400 \times 400 \text{ nm}^2$ (+8,0 V, 70 pA).

(b) STM-Bild einer ausgeheilten Drahtstruktur über eine Siliziumstufe hinweg. Bildgröße $400 \times 400 \text{ nm}^2$ (+4,0 V, 100 pA).

Abbildung 5.3: STM-Aufnahmen einer Bleistruktur vor und nach dem Ausheilen.

und Clustern auf einem Wetting-Layer, die im Folgenden noch untersucht werden sollen.

Das Profil in Abbildung 5.4 zeigt die eingebettete Bleistruktur innerhalb der vinalen Siliziumoberfläche. Ausserhalb des markierten Drahtbereichs ist dabei die alternierende Facettierung der Oberfläche zu erkennen. Dabei sind die Höhenangaben aus der gemessenen Zustandsdichte des STM-Bildes bestimmt und spiegeln somit nicht die wirkliche Höhe wieder. Da für die Aufnahme des STM-Bildes ein fester Parametersatz von Tunnelstrom und Bias-Spannung gewählt wurde, kommt es somit zu einer relativen Messungen der Zustandsdichte und damit zu einer verfälschten Höhendarstellung. Es ist aber zu erkennen, dass sich am Übergang von Metall zum Siliziumdioxid beidseitig ein Graben am Rand des Metalls befindet. Dieses Phänomen ist allerdings auf einen Spitzeneffekt des Mikroskopes zurückzuführen. Ein STM bildet immer die Zustandsdichte der Oberfläche ab, wodurch die Bildgebung durch den jeweiligen Zustand am Ort der Spitze definiert ist. Im Fall dieser Struktur existiert ein Schottky-Kontakt zwischen dem Metall des Drahtes und dem Substrat. Das Siliziumdioxid ist im Allgemeinen ein Isolator, doch in diesem Fall wirkt das Oxid aufgrund seiner Dicke von maximal drei Atomlagen nur abschirmend. Dies bedeutet, dass sich am Übergang vom Draht zum Oxid eine Verarmungszone ausbildet. Die Regelschleife des STMs versucht allerdings einem konstanten Stromniveau zu folgen, wodurch die Spitze näher an die Probe geführt wird. Da die Spitze des STMs aufgrund des elektrischen Feldes über einen ausgedehnten Bereich der Probe integriert, erscheint in der Bildgebung die Verarmungszone als beidseitige Grabenstruktur des Bleidrahtes. Im Bereich außerhalb

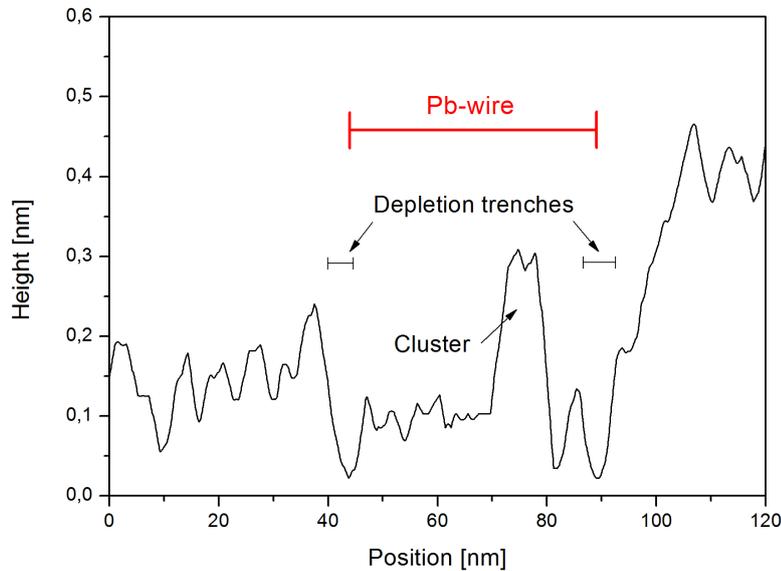


Abbildung 5.4: Linescan senkrecht zur Bleistruktur aus Abb. 5.3(b).

des Drahtes ist der Oxidfilm 2 – 3 Lagen dick, wie es auch schon in Kapitel 4.3 gezeigt wurde. Im Bereich des Drahtes ist zudem ein vereinzelter Cluster zu erkennen, der sich auf dem Wetting-Layer des Bleifilms befindet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Gräben am Rande des Drahtes breiter sind als die Gräben der facettierten Oberfläche. Dies lässt sich dadurch erklären, dass an dem Ort, an dem die senkrechte Komponente des elektrischen Feldes der Spitze dominant ist, nur die lokale Zustandsdichte zum Tragen kommt. Im Bereich der Verarmungszone haben dagegen die nicht senkrechten Komponenten maßgebenden Einfluss, was die breiten Gräben am Rand des Drahtes erklärt. Reduziert sich allerdings die Strukturbreite, so besteht die Möglichkeit, dass sich die Verarmungszonen überlappen. Der metallische Charakter des Drahtes wird nur wiedergegeben, wenn der Widerstand des Drahtes wesentlich kleiner ist als der Tunnelwiderstand der Spitze. Die Höhendarstellung spiegelt somit auch das Verhältnis der beiden Widerstände wieder. Innerhalb des Bleidrahtes sind keine Oszillationen der darunter liegenden Substratfläche zu erkennen, im Gegensatz zu der benachbarten Oxidfläche.

5.2.2 Elektrische Eigenschaften

Das Wachstum von Metall auf einem Halbleiter ist ein passendes Modell für ein hochgradig korreliertes niedrig-dimensionales Elektronengas. Die Verwendung einer Barriere am Interface der beiden Materialien führt zu einer vollständigen elektronischen Entkopplung des Substrates. Dies eröffnet die Möglichkeit die elektronische Struktur als auch das Transportverhalten zu untersuchen und diese in Bezug zur Struktur des Metallfilms zu setzen.

Unterschiedliche Gittersymmetrie oder Gitterkonstanten verhindern meist ein kontinuierliches kristallines Wachstum, doch eröffnen sie auch die Möglichkeit von selbstorganisiertem und selbstlimitierendem Wachstum. Die elektronischen Eigenschaften sind entsprechend sensitiv auf Modifikationen auf der atomaren Skala. Lokale Änderungen bzw. Defekte stören die eindimensionale Periodizität der Drahtstruktur und wirken als Streuzentren für Elektronen und Phononen. Somit haben diese Veränderungen einen direkten Einfluss auf das Leitverhalten. Drähte verhalten sich im Allgemeinen als eindimensionales elektronisches System, wenn ihre Abmessungen klein gegenüber der Fermiwellenlänge und der mittleren freien Weglänge sind. Aber auch dünne Filme können in limitierten Rahmen ein quasi-eindimensionales Verhalten aufweisen. Diese Dimensionalität ist von besonderem Interesse, da sie Quantisierung von Leitfähigkeiten, Ladungsdichte Wellen (CDW), Spindichte Wellen (SDW) und Luttinger-Flüssigkeits-Verhalten aufweisen können [68, 37]. Insbesondere eindimensionale metallische Strukturen können einen Peierls Übergang durchlaufen, welcher mit einer signifikanten Änderung der Leitfähigkeit aufgrund eines Metall-Isolator-Übergangs verbunden ist. Im klassischen Bild führt eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer CDW (Peierls Instabilität) und damit zu einer Öffnung einer Bandlücke an der Fermi-Energie [36]. In diesem Experiment ist eine eindimensionale Struktur in ein ein-, zwei- bzw. dreidimensionales System eingebettet. Die Wechselwirkung der Struktur mit seiner Umgebung führt zu Modifikationen des eindimensionalen Verhaltens. Diese lassen sich gezielt nutzen, wie z.B. in Abschnitt 5.1 gezeigt, um ein gleichmäßig separiertes Array aus metallischen Drähten zu erzeugen und einen Metall-Isolator-Übergang zu unterdrücken. Um alle diese sensitiven Aspekte nutzen zu können, ist es nötig, unter definierten Umgebungsparametern zu arbeiten. Dieses betrifft insbesondere die Kontaktierung der Nanodrähte als auch deren Struktur. Es stellt sich zudem die Frage, wie groß der Einfluss des Substrates auf das Leitverhalten ist. Aus diesem Grund wurden für die Experimente nur Substrate mit niedriger Dotierkonzentration und hohem spezifischen Widerstand verwendet. Damit ist weitestgehend ausgeschlossen, dass bei Transportmessungen am Metallsystem verbleibende leitende Pfade des Substrats einen signifikanten Beitrag zum Leitverhalten haben.

Beim Wachstum von Blei auf Si(557) zeigen bereits Schichten von 5 ML keine Anzeichen mehr für anisotropes Wachstum. Das kristalline Wachstum als auch das Fehlen von Anisotropie sind beachtlich, da die Gitterkonstante von Blei 8,8 %

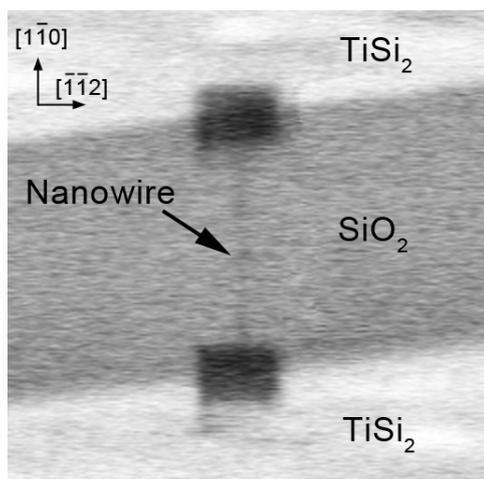
kleiner ist, als jene vom Silizium. Dies steht im Kontrast zu Si(111), welches in den ersten vier Lagen amorph aufwächst. Das System wechselt allerdings bei dickeren Schichten wieder in ein Lage für Lage Wachstum. Für Si(557) ist der Wachstumsmodus bereits ab der ersten Schicht Lage für Lage. Dies bedeutet, dass es einen effektiven Mechanismus geben muss den induzierten Stress an den Stufen der vizi-nalen Fläche zu minimieren um die Gitterfehl-anpassung des Bleis zu kompensieren [67].

Im Folgenden wurde die Abhängigkeit des Leitwertes einer solchen metallischen quasi-eindimensionalen Struktur von ihrer Schichtdicke untersucht. In Abbildung 5.5(b) ist diese Abhängigkeit dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es einen Substratleitwert von $3 \mu\text{S}$ gibt, der als Offset zu werten ist. Es wurde bereits gezeigt, dass beim initialen Wachstum von Blei eine Leitwert-Oszillation aufgrund des Size-Effektes auftritt [67]. In diesem Experiment ist dieses Phänomen allerdings nicht sichtbar, da die Temperatur zu hoch ist und der Effekt dabei nicht zu beobachten ist. Es wurde von den Autoren aber weiterhin gezeigt, dass sich die Perkolati-onsschwelle von Pb auf Si(557) im Bereich von 0,5 ML befindet. Oberhalb dieser Schwelle steigt der Leitwert G signifikant ausgehend vom Substratleitwert, sowohl parallel als auch senkrecht zu der Stufenrichtung an. Diese Perkolationschwelle ist dicht am theoretischen Wert für eine zufällige Adsorption und zeigt, dass nur eine Bleilage, und keine zweite Lage oder ein dreidimensionaler Cluster, bei dieser initialer Bedeckung auftritt.

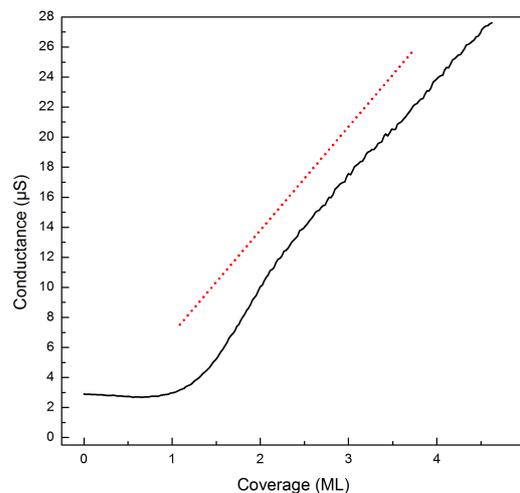
Nach dieser Perkolationschwelle ist ein Anstieg des Leitwertes zu erkennen, der ab ca. 2,5 ML in ein lineares Verhalten in Abhängigkeit von der Bedeckung über-geht. Die rot gestrichelte Linie spiegelt dabei den berechneten Leitwert eines idea-len Drahtes unter Annahme des spezifischen Widerstandes für Volumenblei wieder. Die Leitfähigkeit beträgt $0,48 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dabei wurde eine Drahtbreite von 50 nm, und eine Struktur-länge von $43 \mu\text{m}$ angenommen. Zudem haben vereinzelte isolierte Cluster auf dem Oxid keinen Einfluss auf das elektrische Leitverhalten. Üblicherweise wurden bei der Präparation der Drähte 2 ML Blei aufgebracht, was einem Leitwert von ca. $10 \mu\text{S}$ oberhalb der Perkolationschwelle entspricht.

Der Leitwert G verhält sich bei Schichtdicken d unterhalb von 10 ML für die senkrechte und die parallele Stufenrichtung nicht gleich. G_{\parallel} steigt für niedrige Bedeckungen proportional zu d^3 , während der Leitwert G_{\perp} linear mit d steigt [67]. In Abbildung 5.5(b) ist diese Abhängigkeit im Bereich bis 1,5 Monolagen zu sehen, bis die Steigerung des Leitwertes in das lineare Verhalten wechselt.

Um einen selbstorganisierten Draht zu formen, ist es nötig die Struktur zu er-wärmen ($250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) um überschüssiges Metall von der Oberfläche desorbieren zu lassen. Damit verbleibt ein Wetting-Layer innerhalb der Lithographiestruktur. Im Idealfall sind dabei alle restlichen isolierten Cluster auf dem Oxid entweder desor-biert oder in die Struktur diffundiert. Die verbleibende Metallstruktur besitzt nach dem Ausheilen nun einen Leitwert von $2 \mu\text{S}$. Dies entspricht einem Sechstel des ur-sprünglichen Wertes. STM Untersuchungen werden im Folgenden zeigen, dass nur die Drahtstruktur zu diesem Ergebnis beiträgt und vereinzelte Cluster nur einen



(a) SEM-Aufnahme eines Nanodrahtes zwischen makroskopischen Kontakten. Zusätzlich belichtete Bereiche im Übergangsbereich zum Kontakt sind zu erkennen.



(b) Abhängigkeit des Leitwertes von der Schichtdicke. Rote gestrichelte Linie stellt den Volumenwert eines einzelnen Drahtes mit gleichen Parametern dar.

Abbildung 5.5: Ohmscher Kontakt eines einzelnen Pb Nanodrahtes.

vernachlässigbaren Einfluss haben. Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss von Defekten innerhalb der Drahtstruktur werden im Kapitel 5.2.3 gezeigt.

Die Drahtstruktur hat nach dem Ausheilen einen Widerstand von $730 \text{ k}\Omega$ über eine Länge von $43 \text{ }\mu\text{m}$. Dieser Wert wurde allerdings mit einer 2-Punkt Geometrie ermittelt. Vergleichsmessungen innerhalb der Arbeitsgruppe an einer quadratischen Struktur von $15 \times 15 \text{ mm}^2$ mit einer 4-Punkt Geometrie haben einen Wert von $900 \text{ }\Omega$ ergeben. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Probengröße ergibt sich daraus ein Verhältnis von $1 : 860$, womit der Widerstandswert der Vergleichsmessung mit dem Wert des Nanodrahtes vergleichbar ist. Die Differenz des errechneten Wertes aus der Vergleichsmessung zum gemessenen Wert des Nanodrahtes ist somit auf die Kontaktwiderstände, die bei einer 2-Punkt-Messung nicht zu vernachlässigen sind, zurückzuführen.

Das nicht-lineare Verhalten von G_{\parallel} mit steigender Bedeckung ist auf Elektronenstreuung an der Oberfläche zurückzuführen. Dabei folgt die Leitfähigkeit dem Leistungs-Gesetz $\sigma \sim d^{\alpha}$ aufgrund diffuser Elektronenstreuung an der Grenzfläche für den Fall, dass $d \leq \lambda$ ist. Dabei ist λ die elastische mittlere freie Weglänge von Elektronen. Der Exponent α ist für Metalle und metall-typischen Elektronenkonzentrationen bis zu einer minimalen Schichtdicke von 10 \AA mit $2,1$ bestimmt worden [11, 25]. VILFAN zeigte, dass dieses Potenz-Gesetz durch eine quantisierte elektronische Struktur und der entsprechenden Zunahme der Zustandsdichte an der Fermikante bei zunehmender Schichtdicke zu $\sigma \sim d^{\alpha-1}$ modifiziert wird [106]. Für Bedeckungen unterhalb von 5 ML wurde der Exponent mit $\alpha = 3,1$ ermittelt. Dieses Verhalten wird erwartet, wenn die Anzahl der besetzten Subbänder, welche durch Quanten-Well-Zustände induziert sind, sehr klein ist. Der Leitwert

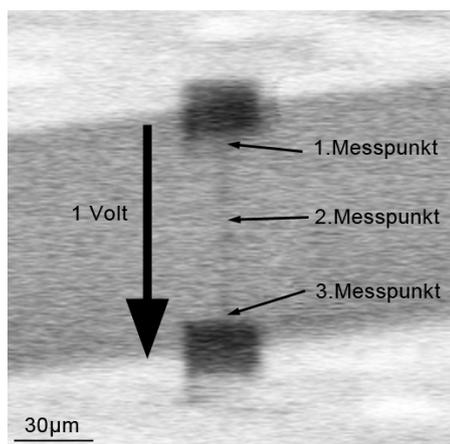
G_{\parallel} wird dennoch hauptsächlich durch Streuung an der Grenzfläche dominiert. Da Grenzflächenstreuung nicht anisotrop sein kann, steht das Verhalten senkrecht zur Stufenrichtung in direkter Verbindung mit der Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen senkrecht zur Stufenrichtung.[67]

Die Besonderheiten der vizinalen Siliziumfläche in Hinblick auf ihre elektrischen Eigenschaften, insbesondere des beobachteten Size-Effekte, wurden bereits eingehend untersucht [96, 97, 66, 67]. Das anisotrope Leitverhalten des Pb/Si(557) Systems ist demnach auf eine Wechselwirkung von CSE und QSE mit der vizinalen Oberfläche zurückzuführen. Demnach wird die (112) Facette erst besetzt, nachdem die (111) Facetten bereits vollständig bedeckt sind.

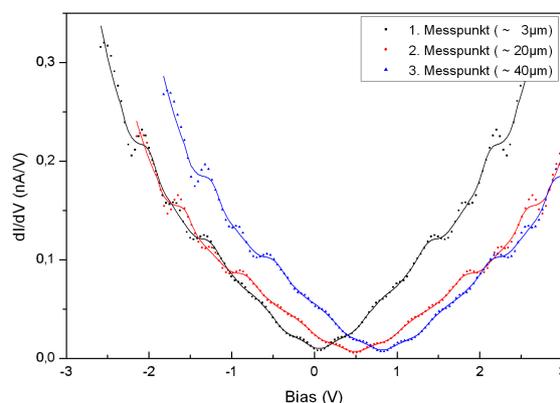
Um eine Aussage zur Qualität der nachfolgenden Messungen machen zu können, ist es notwendig, das Auflösungsvermögen und die Varianz der Messungen zu bestimmen. Die laterale Auflösung des STMs ist mit 0,14 nm, die vertikale mit 0,01 nm angegeben und hat einen Fehler von ± 10 mV, bedingt durch Ungenauigkeiten der Bias-Spannung [48]. Durch das Anlegen einer zusätzlichen Spannung für die Potentiometrie addiert sich ein zusätzlicher Fehler durch die Spannungsquelle. Dieser ist mit $\pm 2,5$ mV angegeben [55]. Daraus ergibt sich ein möglicher Fehler bei den I-V-Kennlinien von bis zu ± 5 pA. Das laterale Auflösungsvermögen für die potentiometrischen Messungen ist so mit ± 5 nm anzunehmen. Damit ist es zwar möglich Messungen auf einer einzelnen Stufe der vizinalen Oberfläche zu machen, doch punktuelle Defekte unterhalb dieses Auflösungsvermögens werden durch das Rauschverhalten der Versuchsgeometrie nicht sichtbar. Zusammenfassend ergibt sich eine Varianz von 0,0025 bezogen auf die normierten Stromwerte der I-V-Kennlinien und der möglichen Abweichung der Steigung der Extrapolation.

5.2.3 Potentiometrische Analyse

Die oben beschriebenen Strukturen sollen nun mit Hilfe von STP untersucht werden. In Kapitel 2.3.6 wurde bereits der experimentelle Aufbau von STP skizziert. Demnach wird die Spitze des STMs verwendet um die Potentialverschiebung der IV-Messungen durch eine zusätzlich angelegte Spannung entlang der Struktur zu vermessen. In diesem Fall wurde eine Potentialdifferenz von 1 Volt über den Nanodraht angelegt. Verschiedene Positionen entlang des Drahtes sind demnach anhand des veränderten Nulldurchgangs, aufgrund der zusätzlichen relativen Spannungen, der IV-Kurve identifizierbar. Eine höhere angelegte Spannung würde das Auflösungsvermögen dieses Verfahren erhöhen, die damit verbundene höhere Stromdichte führt allerdings zu Elektromigrationseffekten. Diese können zu einer Unterbrechung und/oder Zerstörung des Drahtes führen. Experimente mit verschiedenen Spannungen haben gezeigt, dass die Lebensdauer einer metallischen Drahtstruktur im Verhältnis zu dem nötigen Auflösungsvermögen bei 1 Volt im optimalen Verhältnis ist. So beträgt die Stromdichte bei 1 Volt bereits $1,3 \times 10^6$ A/cm².



(a) SEM-Aufnahme eines Nanowires zwischen makroskopischen Kontakten.



(b) IV-Messungen der drei Messpunkte aus Abbildung 5.6(a). Verschiebung des Nullpunktes relative zum Spannungsabfall.

Abbildung 5.6: Potentialabfall entlang einer Bleistruktur

Im Folgenden soll zunächst gezeigt werden, dass die Struktur auf makroskopischem Maßstab bereits einen Potentialgradienten aufweist. Die zusätzliche Spannung erzeugt einen Potentialunterschied zwischen den Kontakten. Dieses Potentialgefälle lässt sich mit dem STM untersuchen. Dazu wurden, wie in Abbildung 5.6(a) dargestellt, drei IV-Kennlinien entlang der Struktur gemessen, und deren Potentialverschiebung aufgrund der zusätzlichen Spannung ermittelt. Die Verschiebung ist in Abbildung 5.6(b) dargestellt. Dabei wurde das Minimum der dI/dV -Kurven ermittelt und mit der ermittelten Gap-Breite von $43 \mu\text{m}$ in Relation gesetzt. Das Minimum von 84 mV für den ersten Messpunkt entspricht dabei einer Position von $3,56 \mu\text{m}$, die des zweiten Messpunktes mit 473 mV dabei $20,34 \mu\text{m}$ und der dritte Messpunkt mit 841 mV einer Position von $37,45 \mu\text{m}$ auf dem Draht. Diese Werte weichen weniger als 1% von den erwarteten Positionen ab. Somit ist gezeigt, dass das STP-Verfahren zumindest auf der makroskopischen Skala eine zuverlässige Positionsbestimmung entlang der Struktur erlaubt. Nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke lässt sich die Länge und damit auch der Widerstand einer unbekanntes Struktur ermitteln. Bei Reduzierung des Abstandes zweier Messpunkte kann somit der Widerstand zwischen ihnen präzise ermittelt werden. Unter der Annahme des lateralen Auflösungsvermögens des STMs von $0,14 \text{ nm}$ ist es daher möglich einzelnen Defekte einer Struktur, wie Verjüngungen, Adsorbate oder Stufen, bis auf die atomare Skala zu untersuchen.

Einfluss von Substratstufen

Zunächst soll der Einfluss von Substrat-Stufen auf das Leitverhalten bzw. deren Widerstand ermittelt werden. Die metallischen Eigenschaften des Blei-Drahtes sind das Resultat aus einer kombinierten Wechselwirkung des Bleis mit den Substrat-

und Stufenzuständen des Siliziums sowie der direkten lateralen Wechselwirkung des Bleifilms mit teilgefüllten Oberflächenbändern. Demnach muss der Gesamtwiderstand des Drahtes von 730 k Ω auf elastischer und inelastischer sowie Spin-Orbit Streuung an Defekten und insbesondere an Grenzflächen entlang des Drahtes beruhen [66]. Potentiometrie mit der STM Spitze erlaubt die Messung des lokalen Widerstandes entlang des Drahtes. Mit der STM-Spitze ist es möglich am Messpunkt das anliegende Potential des Drahtes an diesem Ort durch die Bias-Spannung des STMs zu kompensieren. Bei einer entsprechenden Kompensationsspannung ist der fließende Strom gerade Null. Da die Spitze des STMs an diesem Punkt erfahrungsgemäß Schaden nimmt, ist es in diesem Fall nötig acht Spannungsmesswerte zwischen ± 50 mV um diesen Punkt herum zu verwenden und diese linear zu interpolieren. Da der Fehler eines einzelnen Messwertes im Rahmen der Messungenauigkeit der Extrapolation liegt, kann der Nullpunkt des Stromes mit gleichem Fehlerbetrag bestimmt werden. Zur Bestimmung des Widerstandes einer Stufe werden vier Messpunkte in äquidistantem Abstand von max. 25 nm über und unterhalb einer Stufe definiert. Jeweils zwei der Messpunkte liegen oberhalb bzw. unterhalb der Stufe. Damit ist es möglich auch den benachbarten Widerstand in der Ebene auf gleicher Längenskala zu bestimmen. Durch den Potentialgradienten entlang des Drahtes wird sich der Nullpunkt des Stromes für den Messpunkt verschieben. Aus dieser Verschiebung lässt sich der Widerstand errechnen. Die Abbildung 5.7 zeigt die vier Positionen der Messung exemplarisch über eine solche Stufe.

Über die gesamte Länge des Drahtes betrachtet ist die Potentialänderung pro Längeneinheit konstant bei 18,4 $\mu\text{V}/\text{nm}$. Dies entspricht einer Widerstandsänderung von 13,4 Ω/nm . Der Einfluss von Clustern an der Oberseite des Drahtes auf den lokalen Widerstand ist offensichtlich im Bereich weniger Prozent, was sich aus der geringen Streuung der Messwerte für den Bereich ohne Stufeneinfluss ableiten lässt. Es wird deutlich, dass ihr Einfluss geringer ist als das Auflösungsvermögen dieses Experimentes, obwohl sie zu einer lokalen Änderung des Querschnittes und damit der Leitfähigkeit führen. Weitere Details folgen später innerhalb dieses Kapitels. Das exemplarische Ergebnis einer solchen Messung über eine Siliziumdoppelstufe ist in Abbildung 5.8 dargestellt, wobei das innenliegende Diagramm den Bereich um den Nullpunkt des Tunnelstroms aller vier Messpunkte im Detail aufzeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es zwischen Punkt B und Punkt C zu einer größeren Potentialdifferenz kommt. Diese variiert mit der Art der Stufe. Dabei wurden die Abstände zwischen den einzelnen Messpunkten konstant gewählt. Zwischen den Punkten A und B bzw. C und D zeigt sich das Verhalten in der Ebene, d.h. ohne Stufeneinfluss. Die Potentialdifferenzen in diesen Bereichen sind bei gleichem Abstand identisch, wodurch sich der homogene Widerstand pro Längeneinheit erklärt.

Wird die Struktur durch eine Substratstufe unterbrochen, kommt es zu einer Ausbildung von strukturellen Veränderung an der Stufenkante. Die Höhe einer Siliziumstufe konnte im STM mit 314 pm bestimmt werden, allerdings gibt es auch

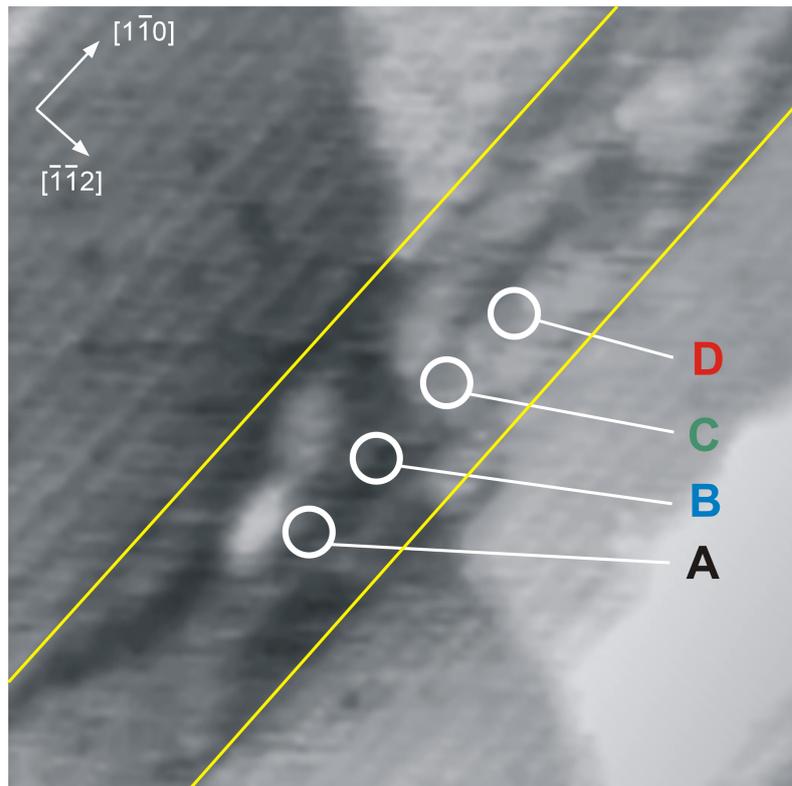


Abbildung 5.7: Positionen der vier Messpunkte über eine atomare Substratstufe. Punkte A,B befinden sich unterhalb der Stufe. Punkte C,D befinden sich oberhalb. Bildgröße: $220 \times 220 \text{ nm}^2$ (+4,5 V, 100 pA).

Stufen, die einen doppelt so großen Wert haben. Im Fall von Stufen mit 314 pm Höhe zeigte sich ein zusätzlicher Spannungsabfall über diese Stufe von $170 \mu\text{V}$. Dieser zusätzliche Widerstand über die Stufe ist zehnmal größer als der Widerstand pro Nanometer für die stufenlose Fläche, wobei der leitende Pfad durch die Struktur dabei offensichtlich nicht unterbrochen wurde. Bei einer doppelt so hohen Stufe betrug der zusätzliche Spannungsabfall $380 \mu\text{V}$. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.9 zu sehen. Aber auch der doppelte Widerstand bzw. die doppelte Höhe führen hier nicht zu einer Unterbrechung der leitenden Struktur. Somit können nur durch Blei modifizierte eindimensionale Zustände an der Stufenkante als starke Streuzentren für die Elektronen des metallischen Leiters wirken und so den besonderen lokalen Widerstand erzeugen. Bei Integration des gemessenen Spannungsabfalls pro Nanometer über die gesamte Länge der Blei-Struktur ergibt sich eine Potentialdifferenz von 810 mV. Die Spannungsdifferenz gemessen über die gesamte Struktur verdeutlicht, dass der zur Ausformung der Struktur verwendete Heizschritt zu einer Verschlechterung des elektrischen Verhaltens der Metallkontakte geführt hat und diese nun einen nicht mehr zu vernachlässigen Einfluss haben. Diese Tatsache unterstreicht die Bedeutung von differentiellen Methoden zur Bestimmung von Transporteigenschaften.

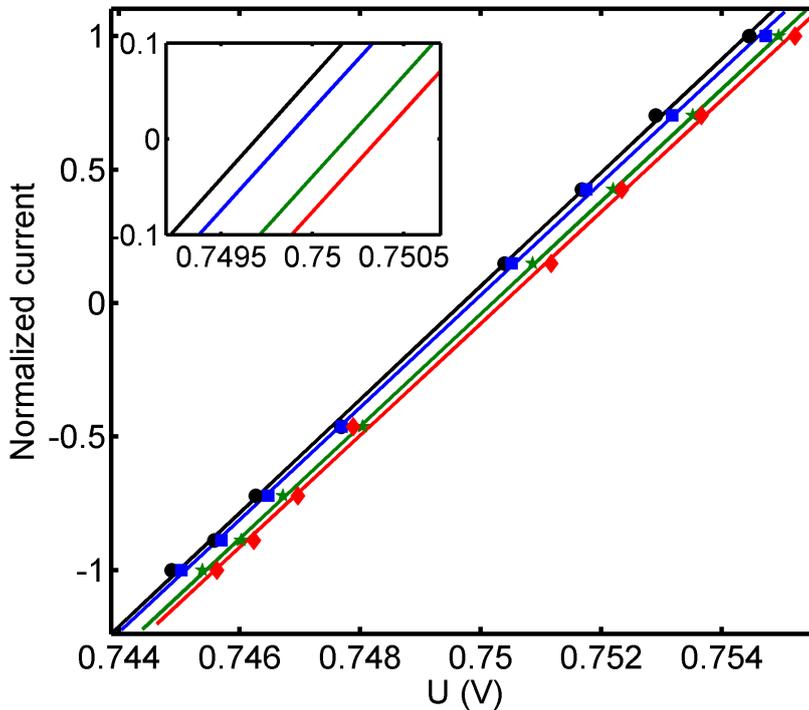


Abbildung 5.8: Normierte IV-Messungen entlang einer Bleistruktur über eine Silizium Doppelstufe. Die Messpunkte A und B befinden sich unterhalb der Stufe, C und D befinden sich oberhalb der Stufe. Der Abstand aller vier Messpunkte ist äquidistant 25 nm entlang des Drahtes. Das kleine Bild zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den Nullpunkt. Der Fehler ist aufgrund seiner geringen Größe nicht darstellbar.

Nach dem Modell des diffusen Ladungstransportes, wie es von DRUDE und SOMMERFELD beschrieben wurde, bewegen sich n Elektronen pro Einheitsvolumen mit einer Geschwindigkeit \vec{v} und so ist die Stromdichte gegeben als $\vec{j} = -ne\vec{v}$. Unter Betrachtung eines ruhenden Elektronengases im Gleichgewicht verschwindet der zeitliche Mittelwert aller Geschwindigkeiten und die Stromdichte ist Null. Liegt jedoch ein konstantes elektrisches Feld an, dann werden die Elektronen in diesem Feld beschleunigt. Durch diffuse Streuprozesse kehren die Elektronen nach der Streuzeit τ ins Gleichgewicht zurück und werden vom elektrischen Feld erneut beschleunigt. Im zeitlichen Mittel bewegen sich dann alle Elektronen mit der Driftgeschwindigkeit $v_D = \frac{-el_{MFP}}{m^*v_f} \cdot E$. Dabei ist l_{MFP} die mittlere freie Weglänge und v_f die Fermi-Geschwindigkeit, sowie m^* die effektive Masse der Elektronen.

Unter der Annahme von ballistischem Transport und lokalisierter Streuung wird die elektrische Leistung verbunden mit dem Widerstand eines zweidimensionalen Leiters nicht innerhalb des Leiters dissipiert, sondern an seinen Kontakten. Innerhalb des Leiters erfolgt der Ladungstransport vollständig verlustfrei. Die Besetzungsfunktion $f(\vec{k})$ entspricht einer verschobenen Fermikugel und das elektrosta-

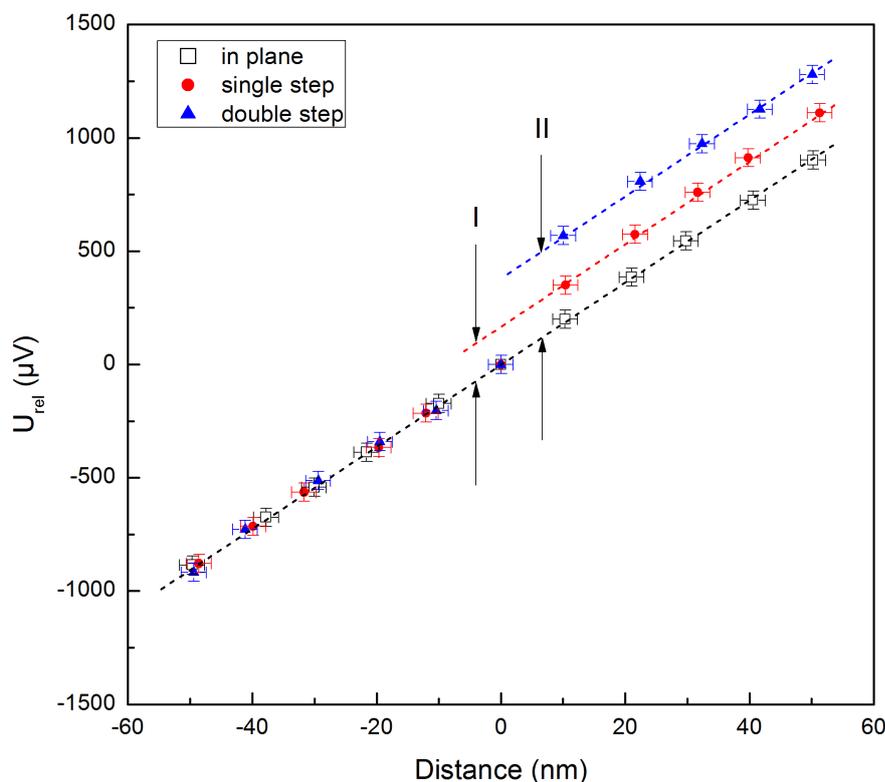


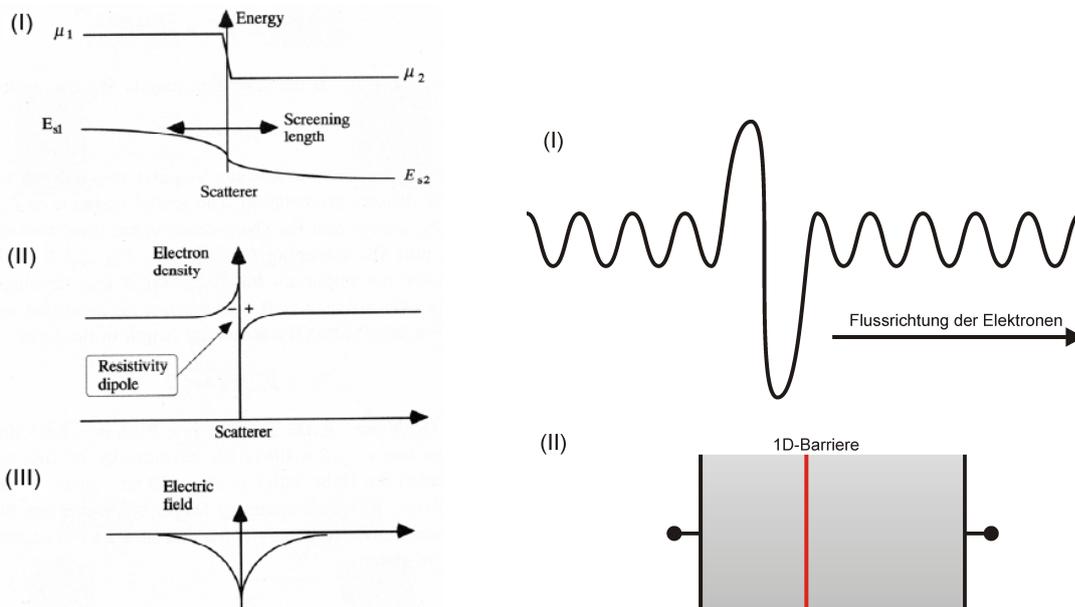
Abbildung 5.9: Einfluss von Substratstufen auf den Widerstand der Bleistruktur. Schwarze Punkte stellen die Werte für die Ebene, rote Punkte für eine einfache Substratstufe und blaue Punkte für eine doppelte Stufe dar. Der Offset I gibt den zusätzlichen Widerstand einer einzelnen Stufe wieder, der Offset II den einer Si-Doppelstufe.

tische Potential ist innerhalb des ballistischen Leiters konstant. Es wurde bereits gezeigt, dass sich das elektrochemische Potential an einem Streuzentrum ändert [89]. Existiert nun ein Streuzentrum wie eine Substratstufe innerhalb des Leiters, so führt dies zu einer lokalen Abweichung des periodischen Potentials des Kristalls, was eine Streuung der kristallperiodischen Bloch-Zustände zur Folge hat. Dieser Vorgang lässt sich durch das klassische quantenmechanische Modell der Tunnelbarriere beschreiben, in dem die Elektronen mit einer Transmissionswahrscheinlichkeit T_{ij} durch die Potentialbarriere tunneln können. Der elektrische Leitwert G ist dann gegeben durch den Landau-Büttiker Formalismus, wobei E_f die Fermi-Energie ist:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{ij} T_{ij}(E_f) \quad (5.1)$$

Am Ort der Potentialbarriere (Substratstufe) kommt es zur Ausbildung eines Ladungsdipols, um den elektrostatischen Potentialunterschied zu beiden Seiten

der Barriere abzuschirmen. Sowohl das elektrostatische Potential als auch die Ladungsdichte variieren dabei am Ort der Barriere innerhalb der elektrostatischen Abschirmlänge. Dieser induzierte Dipol wurde als mikroskopische Ursache für den defektinduzierten Widerstand bereits erkannt [17, 62, 63, 64]. Abbildung 5.10(a) zeigt schematisch den Verlauf des elektrochemischen Potentials, des dazugehörigen elektrischen Feldes und den daraus resultierenden Dipol. Für ein Elektron in einem eingeschränkten System, wie es mit der zuvor beschriebenen Lithographiemethode erstellt wurde, ist eine Substratstufe ein eindimensionales Ereignis innerhalb seines zweidimensionalen metallischen Systems. Das Streuzentrum wirkt daher als eine zusätzliche Potentialerhöhung quer zu seiner Flussrichtung. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 5.10(b) zu sehen.



(a) Verlauf des elektrochemischen / elektrostatischen Potentials an einem Streuzentrum (I). Ladungsdipol am Ort der Potentialbarriere (II). Verlauf des elektrischen Feldes (III).[17]

(b) Potential aus Sicht der Elektronen mit einem Streuzentrum (I). Schematisches zweidimensionales Elektronengas mit einem eindimensionalen Streuzentrum (II).

Abbildung 5.10: Landauer-Widerstands-Dipol an einem Streuzentrum.

SCHÖNHAMMER berechnete den induzierten Dipol im Rahmen der quantenmechanischen Streutheorie für ein zweidimensionales Elektronengas [112]. Das Ergebnis zeigt ein den Friedel-Oszillationen ähnliches Verhalten mit einer entsprechenden Korrektur. So entsteht durch die aus der x-Richtung strömenden Elektronen eine Erhöhung der Elektronendichte am Ort der Barriere. Durch die Potentialbarriere transmittieren Elektronen aus besetzten Zuständen der einen Seite in die freien Zustände der anderen Seite. Besitzt die Barriere keine internen Freiheitsgrade, so findet ein elastischer Tunnelprozess statt. Abhängig vom Verhältnis v_d/v_f

kommt es zu abweichenden Potentialsenken hinter dem Streuzentrum. Durch die Interferenzen von einfallenden und reflektierten Wellen entstehen vor dem Streuzentrum verstärkt Oszillationen, deren Wellenlänge nicht größer als die Fermiwellenlänge ist.

Zusammenfassend ist der unterschiedliche Widerstand der einzelnen und der doppelten Stufenhöhe daher auf eine veränderte Potentialhöhe zurückzuführen, an der es zu einer verstärkten Streuung der Elektronen und damit auch zu vermehrten Interferenzen der Elektronenwellen kommt. Zusätzlich sind die genauen Stufenzustände nicht bekannt, so dass sich eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Bänder nicht darlegen lässt. Da die Doppelstufe auch aus zwei hintereinander liegenden einfachen Stufen bestehen kann, wäre damit auch der lineare Zusammenhang des Stufenwiderstandes aus Abbildung 5.8 erklärbar.

Einfluss von Clustern und Inhomogenitäten

Der Widerstand eines Metalls wird bei tiefen Temperaturen durch die Dichte der Störstellen bestimmt. Im Falle dünner Schichten tragen sowohl die Grenzflächen zum Isolator als auch jene zum Vakuum, wie auch Störstellen zum elektrischen Widerstand bei. Je kleiner die Ausmaße des Festkörpers sind, desto wichtiger wird die Streuung der Ladungsträger an seinen Grenzflächen. Diese Grenzflächen stellen für die am Transport beteiligten Elektronen eine hohe Potentialstufe dar, die bei sehr dünnen Schichten zu einer Quantisierung der Energiezustände führt, und damit eine Änderung des Widerstandes bewirkt. Im Folgenden soll daher geklärt werden, welchen Einfluss die Höhenfluktuationen, insbesondere die vereinzelt Cluster, des Bleifilms auf das elektrische Transportverhalten haben.

Wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Größenordnung der Schichtdicke des Metallfilms liegt, wird die Grenzflächenstreuung zu einem grundlegenden Bestandteil des Widerstandes. Je nach Rauigkeit der Grenzflächen kann das Elektron an der Grenzfläche reflektiert oder diffus gestreut werden. Eine mögliche Abschätzung des Einflusses der Grenzflächen auf den Widerstand konnten FUCHS und SONDHEIMER [27, 92, 99] berechnen. Die Wirkung der Grenzflächenstreuung auf den Schichtwiderstand erklärt sich demnach durch einen Anteil diffus gestreuter Elektronen. Die schichtdickenabhängigen Widerstandsoszillationen, die durch die Reflexionseigenschaften an der Grenzfläche hervorgerufen werden, werden als klassischer Finite Size-Effekt bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Filmwachstum und eine damit verbundene Änderung des Widerstandes wurde bereits von KASER eingehend studiert [51, 52, 53]. Dabei wurde der Anteil diffus gestreuter Leitungselektronen an der Oberflächenrauigkeit mit der Morphologie des Films korreliert. Es ergibt sich durch die Grenzflächenrauigkeit des Films ein zusätzlicher Widerstand. Eine Quantisierung der Energieniveaus senkrecht zur Schichtdicke werden nicht berücksichtigt. Daher ist eine Betrachtung von ultradünnen Metallschichten sinnvoll, in denen die Schichtdicke wesentlich größer als die Fermi-Wellenlänge λ_F ist. Um die Aufspaltung der Energieniveaus beobachten zu

können, ist es notwendig, dass der Abstand der Energieniveaus δE größer ist als die thermische Energie $k_B T$ und die Verbreiterung der Energielevel \hbar/τ durch die verschiedenen Streuprozesse des Systems wie beispielsweise Coulombwechselwirkung oder Streuung an Störstellen. Die sprunghafte Veränderung der Zustandsdichte bei Änderung der Schichtdicke wird als Quanten-Size-Effekt bezeichnet und erfüllt die Bedingung, dass ein Vielfaches der halben Fermi-Wellenlänge dem Vielfachen der Monolagendicke entspricht. Unter dieser Bedingung entsteht ein neues Subband, welches zu einer sprunghaften Änderung der Zustandsdichte führt. Allerdings ist die Fermi-Wellenlänge nicht eindeutig festgelegt. Jedes Energieband entlang der Hauptsymmetrieachse der zweidimensionalen Brillouin-Zone spaltet dabei in mehrere Subbänder auf, welche sich aufgrund der Spin-Orbit-Wechselwirkung nicht kreuzen. Dabei ist die Anzahl der Subbänder, die die Fermikante E_f durchbrechen proportional zur Schichtdicke. Diese Eigenschaft hat direkte Konsequenzen für die Streuzeiten und Leitfähigkeiten. Die Punkte der Subbänder, die die Fermikante durchstoßen, formen dabei zweidimensionale Ringe. Abhängig von der Besetzung der Zustände haben diese Ringe Loch- oder Elektronen-Charakter. Die Verformung der Fermi-Oberfläche führt schließlich zu einer nicht mehr festgelegten Fermi-Wellenlänge. Der Einfluss von Fluktuationen der Schichtdicke auf geringer Skala (nächste Nachbarn) als auch vereinzelt Cluster führen somit zu einer Änderung des Widerstandes. Somit ist eine genauere Betrachtung der Filmrauigkeit nötig. In diesem Kontext spielt die inelastische Kohärenzlänge l_i , in der ein Elektron seine Phasen-Kohärenz verliert, eine besondere Rolle. Typischerweise sind Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen die dominierenden Prozesse bei inelastischer Streuung. Aber auch Streuung an Korngrenzen kann zu einer Auflösung der Phasenbeziehung der Elektronen-Wellenfunktion führen [16]. In diesem Fall ist l_i in der Größenordnung des Kristallkorns. Die Problematik der Oberflächenrauigkeit teilt sich dabei in zwei Teile. Zum Einen ist der Einfluss der Rauigkeit in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge in die Leitfähigkeit eines Segmentes i mit kleinen Variationen der Filmdicke d_i um einen mittleren Wert bereits integriert. Eine quantenmechanische Betrachtung dieses Problems ist somit nur nötig, wenn die Elektronenbewegung kohärent über die Größe eines Kristallkorns oder die inelastische mittlere freie Weglänge hinausgeht. Zum Anderen sind langreichweitige Fluktuationen der Filmdicke dadurch definiert, dass das Elektron sich von einem Segment, welches größer ist als die mittlere freie Weglänge, in ein anderes bewegt. Dabei verliert es seine Phasenkohärenz, wodurch die Ausbreitung des Elektrons ab diesem Punkt halb-klassisch beschrieben werden muss. Die Segmente werden dabei als unabhängige Elemente betrachtet, so dass sich der Gesamt-widerstand der Metallstruktur aus der Summe aller unabhängigen Elemente i mit der durchschnittlichen Dicke d_i und der Länge l_i , so wie es in Abbildung 5.11 beschrieben ist.

TRIVEDI und ASHCROFT haben mittels Kubo-Formalismus die Leitfähigkeit einer quantisierten Schicht untersucht, wobei Störstellen durch δ -Funktionen beschrieben werden. Unter der Annahme einer perfekten metallischen Lage, Rauig-

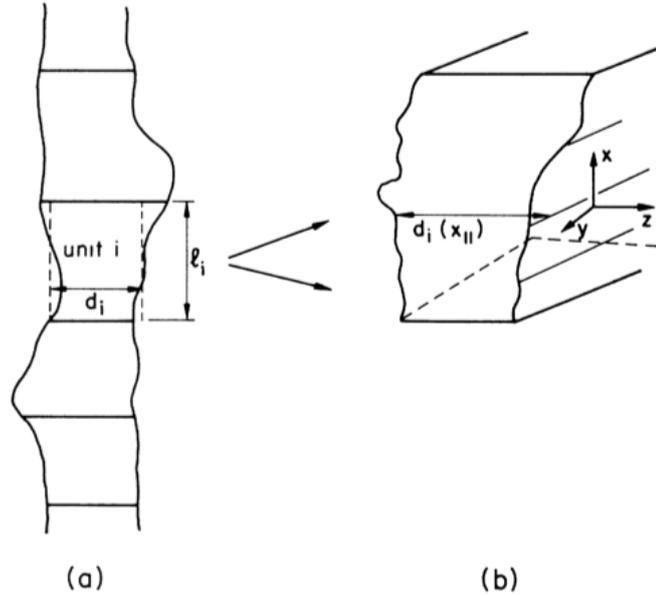


Abbildung 5.11: (a) Fluktuationen der Filmdicke. Der Film ist aufgeteilt in Segmente i , der Länge l_i und der Dicke d_i . Die Elektronenbewegung zwischen den Segmenten wird als klassisch angenommen. (b) Vergrößerte Darstellung des i -ten Segmentes, welches die geringen Fluktuationen der Schichtdicke darstellt. Wenn die Elektronen-Wellenfunktion kohärent in diesem Bereich ist, dann wird die Oberflächenrauigkeit quantenmechanisch als Randbedingungen in den Hamiltonian integriert. [103]

keitsfluktuationen auf mikroskopischer Skala sowie der Mittelung über alle Defekte des Films beschrieben sie einen Hamiltonian mit einem nur höhenabhängigen Potential und komplexen Randbedingungen, die der rauhen Oberfläche gerecht werden. Bei Betrachtung dieses freien Elektronengases im Potenzialtopf mit rauhen Grenzflächen (Leitfähigkeit σ^I) und unter Einbeziehung von Störstellen (Leitfähigkeit σ^S) ermittelten sie einen Ausdruck für die Schichtleitfähigkeit σ^{I+S} :

$$\sigma^{I+S} = \frac{e^2 k_F}{\hbar \pi^2} \frac{1}{\kappa} \sum_{n=1}^{n_C} \frac{1 - n^2/\kappa^2}{\left[\frac{2n_C+1}{k_F l_0 \kappa} + \left(\frac{\delta d}{d_0} \right)^2 \cdot \frac{s(n_C)n^2}{3\kappa} \right]} \quad (5.2)$$

Dabei ist $\kappa = k_F d / \pi$, und n_c die natürliche Zahl von κ . Des Weiteren entspricht $S(n_C) = \sum_{n=1}^{n_C} n^2$, $s(n_C) = 3S(n_C)/n_C^3$ und $l_0 = \nu_F \tau_0$ der mittleren freien Weglänge der Elektronen zwischen zwei Störstellen. Die sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit, welche durch diese Formel beschrieben wird, entsteht durch Bildung neuer Subbänder wenn die Quanten-Size-Bedingung erfüllt ist. Der stufenförmige Verlauf der Leitfähigkeit in diesem Regime wird durch eine Temperatur größer Null entsprechend der Änderung der Fermi-Verteilung aufgeweicht. Auch entsprechen

de Fluktuationen der Schichtdicke und Inhomogenitäten schwächen die Sprünge in der Leitfähigkeit ab. Ab einer Schichtdicke von $d \sim [\pi(\delta d)^2 l_0/6]^{1/3}$ geht die von Oberflächenrauigkeit dominierte Leitfähigkeit in einen Bereich über, in dem die Störstellen den dominierenden Faktor bei der Leitfähigkeit ausmachen [11, 25]. Die Mittelung über alle Störstellen des Films, als auch die Mittelung der Rauigkeit der Oberfläche sind vollständig unabhängige Prozesse, wodurch die Gesamtstreurate additiv ist. Der besondere Unterschied zwischen den Störstellen- und der Oberflächenstreuung ist, dass die Letztere explizit vom Subband Index n abhängig ist. In der Konsequenz ist der Gesamtwiderstand nicht durch die Summe von Störstellen- und Oberflächenwiderständen bestimmt. Das Verhalten der Leitfähigkeit aufgrund der rauhen Oberfläche steigt quadratisch mit der Schichtdicke d . Diese Abhängigkeit der Schichtdicke entsteht hauptsächlich durch die nötige kinetische Energie um die Elektronen-Wellen-Funktion dahingehend zu verändern, dass diese nach der Koordinatentransformation in einen Potentialtopf mit glatten Oberflächenbedingungen passt [103]. Im Falle dieser Arbeit ist der Beitrag von $k_B T$ sehr groß, da durch die Aperatur bedingt nur Temperaturen von 140 K erreicht werden konnten und somit die Störstellen-Dominanz der Leitfähigkeit stärkeren Einfluss hat. Es ist daher zu erwarten, dass der Einfluss der Stufen auf den Gesamtwiderstand größer sein muss, als die Beiträge durch Fluktuationen und Inhomogenitäten des Bleifilms. Messungen mit der STP-Methode an einzelnen Clustern auf der Drahtstruktur haben gezeigt, dass sich der Einfluss dieser Schichtdickenvariationen unterhalb des Rauschlevels des Instruments befindet. Es lässt sich daher nicht zwischen den Eigenschaften des Drahtes in der Fläche mit und ohne den Cluster unterscheiden. Ein Grund für die fehlende Detektierbarkeit ist die Tatsache, dass zur Unterscheidung der einzelnen Messpunkte mit ihren Messfehlern ein Abstand eingehalten werden muss, der eine Integration vieler Strompfade zulässt. Die Identifizierung eines einzelnen Pfades ist nicht mehr möglich. Die Abbildung 5.12 zeigt die entstehenden Interferenzen an einem einzelnen freistehenden zweidimensionalen Streuzentrum. Da weitere leitende Pfade um dieses Zentrum herum möglich sind und die STM-Spitze über einen weiten Bereich integriert, ist es nicht mehr möglich die Insel/Cluster eindeutig gegenüber der Fläche zu identifizieren.

Bereits eine geringe Konzentration von Clustern und Inseln im Vergleich zur Gesamtoberfläche eines metallischen Drahtes führt in der Theorie zu einer Unterdrückung des quantisierten Leitwertes [77]. Dabei reduziert die zufällige Verteilung einzelner Inseln den Leitwert in jedem einzelnen Subband, wie sie gemäß der Quanten-Size-Bedingung existieren. In einem mesoskopischen Bereich, wo die Länge des Drahtes zwischen der mittleren freien Weglänge und der Fermi-Wellenlänge liegt, fluktuiert der Leitwert als Funktion der Energie. Dabei sind die Fluktuationen in der Größenordnung von e^2/h . Dies ist ein Quanteninterferenzeffekt welcher mit der Energie, abhängig von der Länge des Drahtes, skaliert. NIKOLIC zeigte bereits, dass eine $1/L^2$ Abhängigkeit bezüglich der Änderung der Fermienergie existiert, die nötig ist, um eine relevante Phasendifferenz von 2π über die gesamte Drahtlänge zu erzeugen. Dabei ist L die Summe aller l_i -Teilstücke [77].

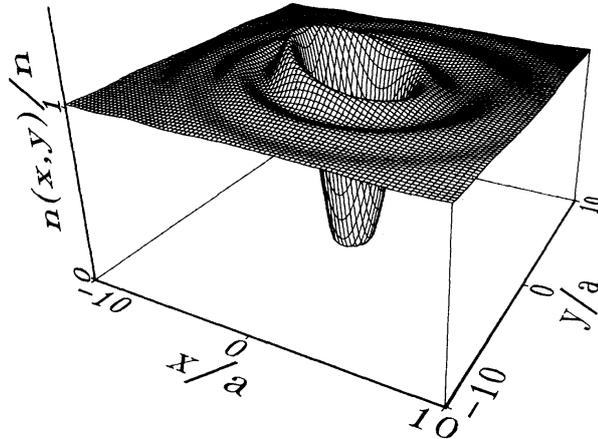


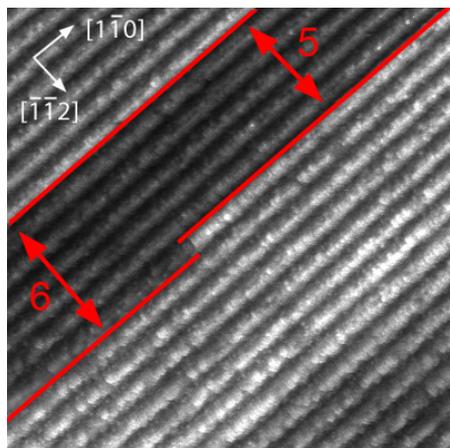
Abbildung 5.12: Berechneter Landauer Dipol an einem Streuzentrum in $(0,0)$ für ein zweidimensionales Elektronengas. Flussrichtung der Elektronen in x -Richtung [112].

Einfluss der Strukturbreite

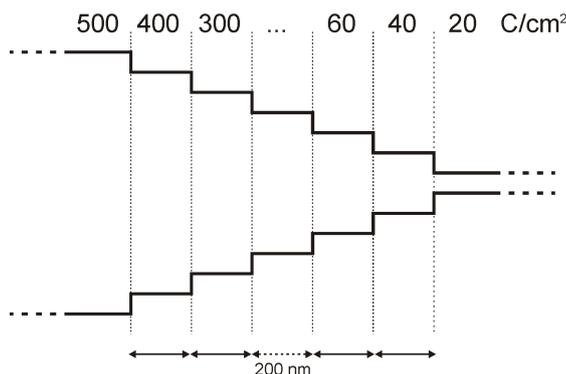
Eine weitere Frage die sich bei der Betrachtung der Struktur stellt, ist der mögliche Einfluss der Strukturbreite auf die Leitfähigkeit des Drahtes insbesondere wenn dieser im Bereich der mittleren freien Weglänge des Elektrons liegt. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs ist es nötig, eine lithographische Struktur zu haben, die es ermöglicht mehrere Strukturbreiten auf einer Probe zu vermessen, so dass sichergestellt ist, dass alle Messpunkte eine konstante Bleibedeckung haben.

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass die durch den Elektronenstrahl deponierte Dosis während der Lithographie Einfluss auf die erzeugten Strukturen hat. So kann durch die Dosis die Strukturbreite direkt kontrolliert werden (vgl. Abb. 4.7(b)). Dieser Effekt wurde im Folgenden zur Herstellung einer sich verjüngenden lithographischen Struktur benutzt, wie sie schematisch in Abbildung 5.13(b) zu sehen ist. Dabei wurde ausgenutzt, dass durch den Elektronenstrahl erzeugte Farbzentren eine lokale Störung der Stöchiometrie erzeugen. Durch den Knotek-Feibelman-Mechanismus kommt es zur Transfer eines Elektrons vom Sauerstoffatom zum Siliziumatom [58, 59, 60]. Im folgenden lithographischen Entwicklungsschritt kann nur Siliziummonoxid von der Oberfläche desorbieren, wodurch das SiO_2 mit freien Monomeren des Siliziums reduziert werden muss. Diese freien Monomere finden sich an den Kanten der $\text{Si}(557)$ -Stufen, so dass die Reduktion entlang der Stufen erfolgt. Durch Reduzierung der Elektronendosis werden weniger Stufen ausreichend belichtet und die lithographische Struktur verkleinert sich. Im Detail haben die jeweiligen Segmente der Struktur verschiedene Dosen im Bereich $20 - 500 \text{ C/cm}^2$ erhalten. Als Resultat entstehen Strukturbreiten als ganzzahlige Vielfache einer einzelnen vizinalen Stufe. Durch die Segmentlänge der einzelnen Strukturbreiten von ca. 200 nm ist es möglich die vier Messpunkte in einem Bereich zu platzie-

ren, in dem keine Substratstufe die Messstrecke der vier Punkte der STP-Messung unterbricht. Damit ist ausgeschlossen, dass die zuvor diskutierten Substratstufen einen Einfluss auf die Messung der Strukturbreitenabhängigkeit haben. In Abbildung 5.13(a) ist exemplarisch der Übergang der Strukturbreite von 6 auf 5 vizinale Stufen dargestellt.



(a) STM-Bildausschnitt des Übergangs der Strukturbreite von 6-fache auf 5-fache Terrassenbreite. Bildgröße: $88 \times 88 \text{ nm}^2$ (+4,5 V, 100 pA).



(b) Schematische Darstellung der lithographischen Maske zur Untersuchung der Größenabhängigkeit der Drahtstruktur bei konstanter Bedeckung.

Abbildung 5.13: Experiment zur Bestimmung der Strukturbreiten-Abhängigkeit.

Prinzipiell erfolgt nun wie im vorherigen Abschnitt die potentiometrische Charakterisierung mittels vier Messpunkten in konstanten Abstand von 25 nm. Dadurch ist gewährleistet, dass die Potentialverschiebung entlang der Messstrecke im Rahmen des Auflösungsvermögens des STM detektierbar ist. Da die gesamte Struktur mit einer einheitlichen Bedeckung versehen ist, können die einzelnen Messungen direkt verglichen werden. Es ist zu erwarten, dass der Leitwert ein ähnliches Verhalten aufweist, wie es schon in der Schichtdickenabhängigkeit zu beobachten war (vgl. Abbildung 5.5(b)).

Wie aus Abbildung 5.14 hervorgeht, weist der Leitwert in Abhängigkeit von der Strukturbreite bei breiteren Strukturen das gleiche lineare Verhalten auf, wie der Wert der Volumen-Leitfähigkeit (rote Linie). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass sich der Widerstand eines Leiters nach dem Ohm'schen Gesetz linear mit seinen Abmessungen ändert. Die Präzision bei der Messung der Breite beträgt $\pm 200 \text{ pm}$. Da die unterhalb der Metallstruktur befindliche Silizium- 7×7 -Überstruktur nicht zerstört wurde, ist es nicht zu einer Refacettierung der Oberfläche gekommen. Dies bedeutet, dass die Stufenbreite im Bereich des Oxides identisch mit der unterhalb der Metallstruktur ist. Sofern die Struktur noch nicht mit Metall bedeckt ist, lässt sich die Strukturbreite durch Zählen der vizinalen Stufen ermitteln. Nach Aufbringen des Bleis wurde die Strukturbreite durch Größenvergleich der durch Metall abgedeckten Oberfläche mit der nicht bedeckten

Oxidfläche ermittelt. Aufgrund der Diffusion der Siliziummonomere bei der Entwicklung der lithographischen Struktur kann nur eine anisotrope Freilegung der Stufen erfolgen. Die vizinalen Stufen werden daher nur vollständig oder gar nicht freigelegt. Eine teilweise Entfernung des Oxides auf einer einzelnen Stufe senkrecht zur Stufenfront ist mit dem vorgegebenen Verfahren nicht möglich. Schwankungen der Messwerte werden durch Bildung eines Mittelwertes über mehrere Messpunkte kompensiert. Da, wie in den vorherigen Abschnitten, vier Messpunkte in äquidistantem Abstand vermessen wurden, ist es möglich, diese zur Mittelwertbildung heranzuziehen. Die Messpunkte wurden möglichst mittig entlang der Struktur positioniert, um bei einer thermischen Driftbewegung mit der Messspitze nicht in den Bereich des Oxides zu gelangen. Die Ungenauigkeit ergibt sich durch die bereits zuvor schon diskutierte Stabilität der externen Spannungsversorgung. Der Gesamtfehler ist aufgrund seiner Größe in Abbildung 5.14 nicht darstellbar.

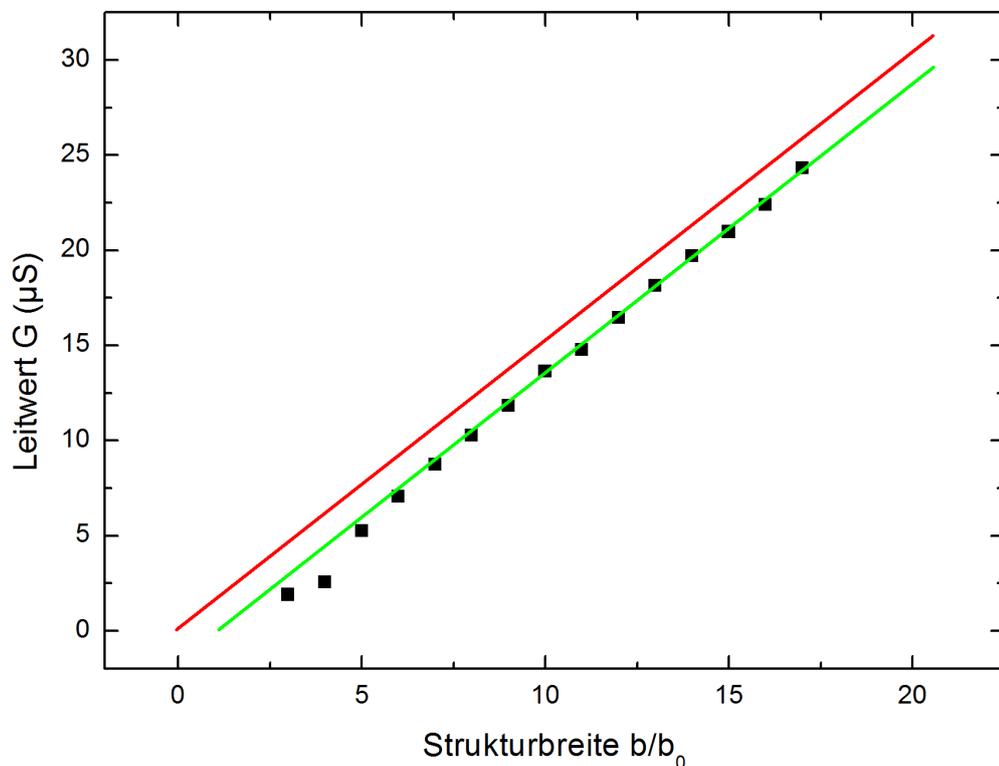
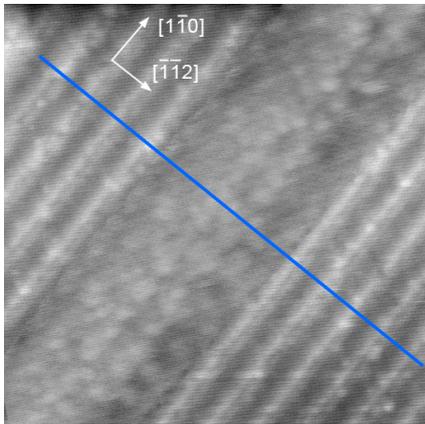


Abbildung 5.14: Abhängigkeit des Leitwertes von der Strukturbreite bei konstanter Bedeckung. Dabei ist b_0 die Stufenbreite von 5,7 nm und b die analysierte Strukturbreite. Die rote Linie spiegelt den zu erwartenden Leitwert unter Annahme der Volumen-Leitfähigkeit wieder. Die grüne Linie stellt die Extrapolation der Messwerte dar.

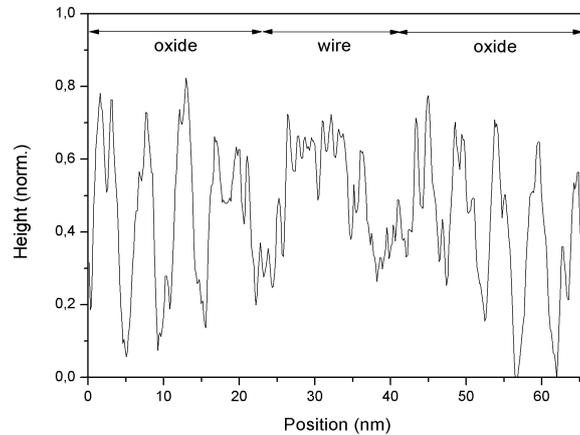
Auffällig bei der Detailbetrachtung der Messwerte ist, dass ein zusätzlicher Widerstand im Vergleich zum Volumenleitwert existiert. Zudem ist zu erkennen, dass bei Extrapolation der Messwerte (grüne Linie), die Struktur mit einer einzelnen Stufenbreite nicht mehr leitfähig ist und die Werte für Strukturbreiten unterhalb

von 5 Stufen nicht alleinig mit dem linearen Verlauf des Leitwertes zu erklären sind, da diese deutlich geringere Werte aufweisen. Es ist daher nötig, diese Effekte im Rahmen verschiedener Modelle zu prüfen und eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden. Der Bereich unterhalb von fünf Stufen der vizinalen Oberfläche ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronen aufgrund der eingeschränkten Struktur einer vermehrten Streuung an der Grenzfläche zum Oxid unterliegen. Diese Grenzfläche ist besonders rau, was eine verstärkte Streuung zusätzlich bewirkt.

Zur genaueren Beschreibung des Verhaltens schmaler Strukturen ist es zunächst sinnvoll zu klären, wie das Metall die lithographische Struktur ausfüllt und von welcher Art der Kontakt zwischen Metall und Oxid ist. Dazu zeigt die Abbildung 5.15(a) ein STM-Bild der vizinalen Fläche, welche eine metallische Struktur enthält, die eine Strukturbreite von fünf Stufen besitzt.



(a) STM-Bild einer Bleistruktur über eine Breite von 5 vizinalen Stufen (Bildgröße: $66 \times 66 \text{ nm}^2$, +7 V, +70 pA).



(b) Profil quer zur Bleistruktur entlang der blauen Linie aus der Abb. 5.15(a).

Abbildung 5.15: Bleistruktur auf vizinaler Oberfläche

In dem Bild sind die alternierenden Facetten der vizinalen Oberfläche zu erkennen. Die metallische Struktur scheint beidseitig eine homogene Front entlang der Stufenkanten zu bilden. Zudem ist die Struktur mit einer Vielzahl von Clustern übersät, die im Verhältnis zur gesamten Strukturbreite aber vernachlässigbar klein sind. Entlang der blauen Linie, welche sich senkrecht zur Metallstruktur befindet, wurde ein normiertes Höhenprofil erstellt (siehe Abbildung 5.15(b)). Dieses zeigt zum Einen die einzelnen Facetten der vizinalen Oberfläche. Zum Anderem auch die Graben-ähnlichen Strukturen im Bereich der Grenzflächen zwischen Metall und Oxid.

Abbildung 5.16 zeigt das gleiche STM-Bild in einer dreidimensionalen Darstellung. Darin ist noch deutlicher der homogene Verlauf der Grenzfläche zu erkennen. Allerdings lassen sich nur strukturelle Informationen aus dem Bild entnehmen, da sich aufgrund des heterogenen Aufbaus des Systems keine quantitativen Werte

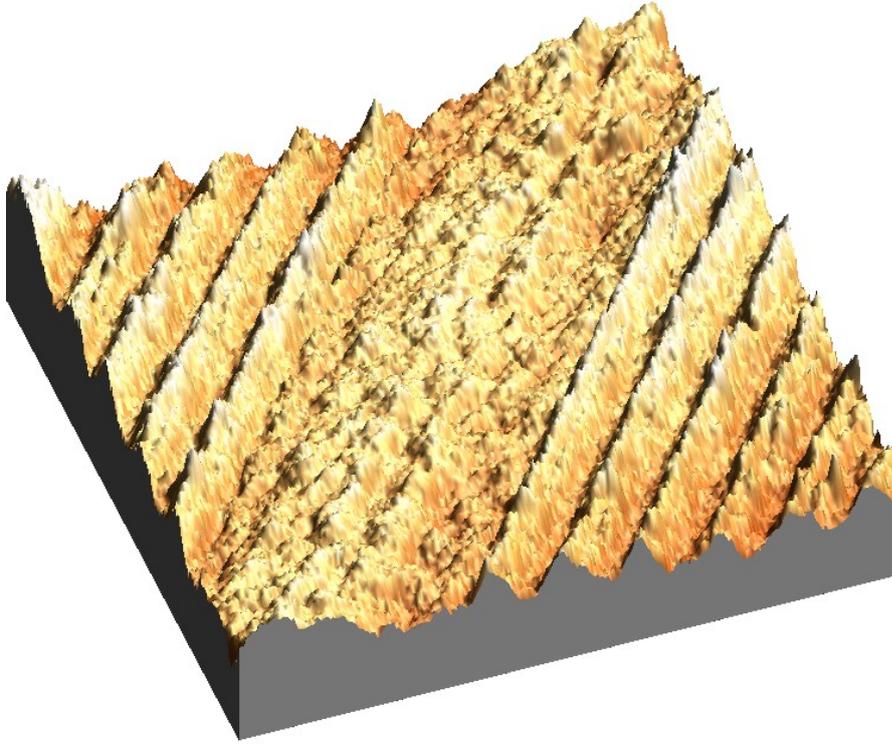


Abbildung 5.16: 3D-Darstellung des STM-Bildes aus Abb. 5.15(a).

ermitteln lassen. Es ist zu erkennen, dass die Metallstruktur an der Kante einer Stufe beginnt. Allerdings ist nicht ersichtlich, ob es sich dabei um die Stufe zwischen den zwei Facetten oder um eine der beiden Stufen der [112]-Facette handelt (vgl. Abbildung 2.15).

Mit dem Wissen eines bündigen Randes der Bleistruktur zum SiO_2 lassen sich mehrere Erklärungen für die beschriebenen Effekte in Abbildung 5.14 finden.

Eine Variante zur Beschreibung dieses Verhaltens einer einzelnen Terrasse besteht darin, dem Oxid eine Reihe positiv geladener Störstellen zuzuschreiben. Die Reichweite des Potentials dieser Polarisierungen, welche durch die Störstellen hervorgerufen werden, erstreckt sich bis in den Bereich der metallischen Struktur. Unter der Annahme einer Kugelnäherung ergibt sich schätzungsweise eine Reichweite von 3,2 nm bei einer Störstellenkonzentration von $n_c = 3,75 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (vergleichbar mit einer typischen Donatorkonzentration in dotiertem Silizium). Diese Reichweiten überlappen sich innerhalb der einzelnen metallischen Struktur von beiden Seiten. Die entlang der Struktur fließenden Elektronen schirmen diese Polarisationsladungen ab und tragen somit nicht mehr zum elektrischen Transport bei. Es tritt eine Elektronen-Lokalisierung entlang der Struktur auf. ANDERSON

beschrieb, dass bei einer Abweichung vom periodischen Potential, wie es die zusätzlichen Polarisationsladungen erzeugen, die Elektronen im Kristallgitter lokalisiert sind. Im lokalisierten Zustand fällt das Betragsquadrat der Elektronenwellenfunktion exponentiell ab.

$$|\Phi(r)|^2 \sim e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (5.3)$$

Die Unordnung des Systems bzw. deren statistische Abweichung vom periodischen Potential bestimmt die Lokalisierungslänge ξ . Bei verstärkter Unordnung ist ξ klein und die Elektronen sind lokalisiert. Für die Nullpunkttemperatur verschwindet die Leitfähigkeit und das System wird als Anderson-Isolator bezeichnet [1].

Eine weitere Möglichkeit der Erklärung ist die Ausbildung von Dipolladungen entlang der Grenzfläche der Struktur. Im oberflächennahen Bereich existieren drei mögliche Kanäle für elektrischen Transport: Leitung über Oberflächenzustände, Raumladungszonen oder das Substratvolumen je nach Dotierung. In diesem Experiment besteht die Besonderheit darin, dass es einen gemeinsamen Grenzbereich von Metall, Halbleiter und Isolator gibt. Demnach kommt es zu einer Verarmungszone an der Grenzfläche. Diese Verarmungszone stellen sich in den STM Aufnahmen als Graben-ähnliche Strukturen am Rand des Metalls dar (vgl. Abb. 5.3(b) und 5.15(a)). Die Reichweite und Auswirkungen dieser Ladungen verlieren erst mit steigender Strukturbreite an dominierender Bedeutung. Die Abschirmung der Ladung ist dann nicht mehr zentraler Bestandteil des Widerstandes, da es eine ausreichende Zahl alternativer Pfade gibt, die dieses Verhalten kompensieren. Zudem ist der durch Rauigkeit erzeugte Beitrag zum Widerstand bei größeren Strukturbreiten anteilig kleiner. Die Überlagerung von Einflüssen der Grenzflächenrauigkeit und der Quantum-Size-Effekte wurde von CALECKI bereits beschrieben. Dabei wurden sowohl das Quadrat der Rautiefe der Grenzfläche als auch die Korrelationslänge der Oberfläche und die Quantisierung der Zustände berücksichtigt [25, 11]. MATSUDA zeigte bereits, dass es im Temperaturbereich von 150 K einen Phasenübergang der durch Oberflächenzustände erzeugten Leitfähigkeit gibt. Demnach wechselt das System von metallischer Leitfähigkeit in ein stark lokalisiertes Elektronensystem. Das metallische Verhalten beruht dabei auf einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung, während die Lokalisierung auf eine Kohärenz von Elektronenwellen zurückzuführen ist. Zufällige Potentialvariationen, hervorgerufen durch Friedel Oszillationen von OberflächenElektronen an Defekten, erzeugen die starke Ladungsträgerlokalisierung.[71]

Die Streuung von Ladungsträgern an Punktdefekten in Metallen ist im Allgemeinen elastischer Natur [2]. Auf der einen Seite sind in einem zweidimensionalen atomaren System hauptsächlich eindimensionale Punktdefekte, wie atomare Stufen oder Domänengrenzen, vorhanden. Um diese Defekte herum entstehen Friedel-Oszillationen durch kohärente Interferenzen von Elektronen-Wellen-Funktionen. Sind die Strukturbreiten des Metalls im Bereich der Kohärenzlängen der Elektronen der Oberflächenzustände, verstärken sich die Oszillationen und der elektrische

Transport wird unterbunden. Unter Beachtung der Tatsache, dass es keine kontinuierliche Strukturbreitenausweitung gibt, sondern diese sich in diskreten Werten ändert, ist zu prüfen, ob die Phasenlage der Oszillationen durch QSE und Rauigkeit mit der Abweichung der Messwerte übereinstimmen. Demnach entsteht ein neues Subband, und damit eine sprunghafte Änderung des Leitwertes, wenn die Strukturbreite einem Vielfachen der halben Fermi-Wellenlänge entspricht. Unter Annahme eines Fermi-Wellenvektors $k_f = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich ein neues Subband knapp unterhalb von drei vizinalen Stufen [97]. Für die einzelne Stufe scheint das System das Sub-Band abzusenken und so eine Lokalisierung der Leitungszustände zu verursachen. Dieses Modell lässt sich mit den gefundenen Messwerten für die drei-fache und vier-fache Stufenbreite durchaus vereinbaren. Bei größerer Strukturbreite kommen diese Effekte dann nicht mehr dominierend zum Tragen, da durch eine Vielzahl von Effekten und Inhomogenitäten des Films die Oszillationen weiter aufgeweicht werden und es alternative Bänder gibt, die zur Leitung beitragen.

Um das nicht lineare Verhalten unterhalb von fünf Stufen bzw. die fehlende Leitfähigkeit einer einzelnen Stufe zu erklären, ist es nötig dieses Verhalten aus quantenmechanischer Sicht zu betrachten. In Abbildung 5.17 (I) sind die Verarmungszonen aufgrund der multiplen Grenzflächen dargestellt. Diese Zonen befinden sich am Rand der Metallstruktur. Ihre Reichweite ergibt sich aus der Stärke der Dipolladungen, die sich aufgrund des Schottky-Kontaktes ausbilden.

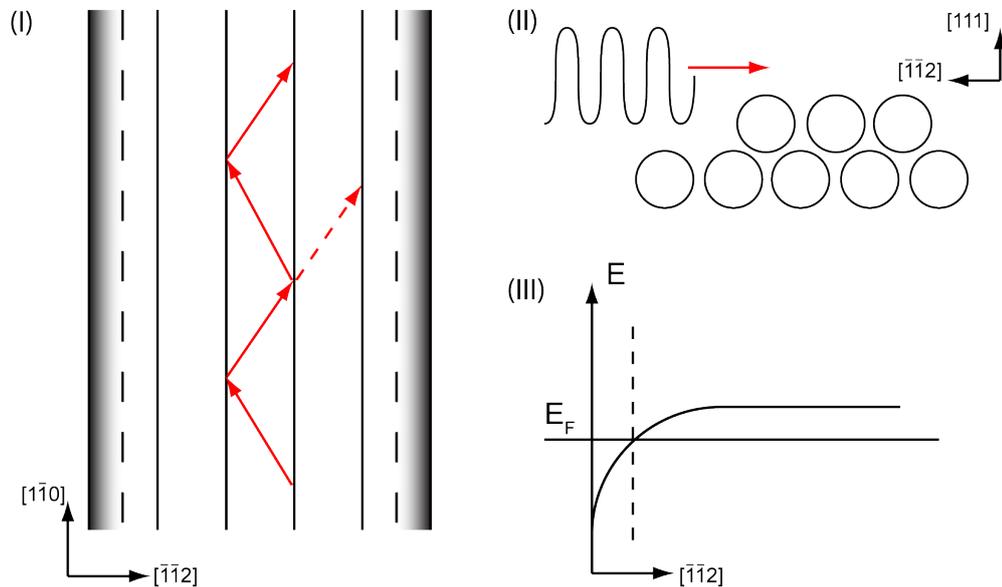


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der Metallstruktur. (I) zeigt eine Struktur an deren Rand sich Verarmungszonen befinden. Zwischen dem gestrichelten Bereich ist $E > E_F$. Die roten Pfeile zeigen den Anteil reflektierter/transmittierter Elektronen. (II) Eine schematische Darstellung einer Wellenfunktion an einer Stufenkante. (III) Energieverlauf an der Fermikante ausgehend vom Randbereich der Metallstruktur.

Die entstehende Verbiegung des Energieniveaus um die Fermikante ist im Teil (III) der Abbildung dargestellt. Die gestrichelte Linie symbolisiert dabei den räumlichen Punkt, an dem die Elektronen eine Energie größer als die Fermienergie besitzen und so zum Leitungstransport beitragen können. Nun stellt sich die Frage, ob dieses Modell auch das Verhalten der Strukturbreiten unterhalb von 5 Stufen erklären kann. Eine Elektronen-Wellen-Funktion sieht bei ihren Bewegungen entlang der Stufenkante eine zusätzliche Potentialbarriere. Dieses ist in Teil (II) der Abbildung schematisch dargestellt. Das Elektron wird dabei aufgrund eines großen Reflexionskoeffizienten (Annahme: 0,8) der Potentialwände vermehrt reflektiert und bewegt sich daher hauptsächlich entlang einer Facette. Der Anteil von transmittierten Elektronen (rot gestrichelter Pfeil in (I)) ist dabei sehr gering. Beträgt die Strukturbreite beispielsweise 3 Stufen, dann tragen die beiden Stufen mit den Verarmungszonen nur anteilig (Bereich mit $E > E_F$) zum elektrischen Transport bei. Die mittlere Stufe ist der zentrale Leitungskanal. Bei einer größeren Strukturbreite nimmt auch die Anzahl der leitfähigen Kanäle zu, welche weiterhin untereinander einen kleinen Anteil transmittierender Elektronen austauschen können. Der Hauptteil des Stromes verteilt sich auf die steigende Anzahl leitfähiger Kanäle und der Einfluss des Randbereiches auf den Gesamtstrom nimmt ab.

In der Annahme einer Elektronen-Konzentration von $n = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ in Blei ergibt sich eine Abschirmlänge von $\sim 4 \text{ nm}$. Damit wäre ein Großteil der beiden äußeren Stufen nicht mehr leitfähig. Überschneiden sich die beiden Verarmungszonen der metallischen Struktur, wie es bei einer Strukturbreite einer einzelnen Stufe der Fall ist, dann befindet sich die Energie unterhalb des Fermienergie-Niveaus und die Elektronen können nicht zum elektrischen Transport beitragen. Die einzelne Stufe ist somit nicht mehr leitfähig. Dieses Modell deckt sich mit den Ergebnissen der Extrapolation der Messdaten, wie es in Abbildung 5.14 zu sehen ist.

Zusammenfassend tragen verschiedene Defekte entlang eines Nanodrahtes aus Blei auf einer vizinalen Si(557)-Oberfläche mit unterschiedlicher Gewichtung zum Widerstand der Gesamtstruktur bei. Im Falle ausgedehnter und dicker Schichten stellt sich das Leitverhalten der Metallstruktur mit Ohmschen Charakter dar. Sobald allerdings die Struktur in ihrer Dimensionalität eingeschränkt wird, gewinnen quantenmechanische Effekte an dominierender Bedeutung. Grenzflächen- und Dipol-Streuung im Rahmen einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung bilden den größten Anteil am Gesamtwiderstand. Überraschenderweise ist der Einfluss von Clustern bzw. Inseln und Inhomogenitäten auf die Drahtstruktur nicht von signifikanter Bedeutung und daher eher zu vernachlässigen.

Zusammenfassung + Ausblick

In dieser Arbeit wurden mittels eines potentiometrischen Verfahrens die Eigenschaften von lithographisch strukturierten metallischen Drähten charakterisiert. Dazu ist es zunächst nötig gewesen die makroskopische Kontaktierung einer Struktur mit Abmessungen im Nanometerbereich zu gewährleisten. Aufgrund der hohen Temperaturstabilität und der gleichzeitigen elektrischen Leitfähigkeit wurden diese Kontakte aus Titandisilizid hergestellt. Die verwendete Methode zur Herstellung beruht auf einer Schattenmaske, die es ermöglicht Kontakte mit einem Schichtdicken-Gradienten herzustellen. Es war somit möglich atomar saubere elektrisch isolierte Metallkontakte zu produzieren, die einen Abstand von mehreren Mikrometern hatten. Dabei wird besonderer Augenmerk auf den Übergangsbereich von Silizium und dem Titansilizid geworfen. Wie sich zeigt haben die verschiedenen Phasen des Silizids keinen nennenswerten Einfluss auf das Leitverhalten der späteren Strukturen. Zwischen diesen Kontakten konnten durch ein UHV-taugliches Lithographie-Verfahren, welches in Kapitel 4 vorgestellt wurde, Strukturen erzeugt werden, die eine Breite von wenigen Nanometern hatten und sich über eine Länge von mehreren Mikrometern erstreckten. Diesem Lithographie-Verfahren liegt zugrunde, dass durch einen Elektronenstrahl eine ultradünne Oxidschicht gezielt geschädigt wurde, und es zu einer Störung der Stöchiometrie des Oxids kommt. Verantwortlich für diesen Vorgang ist der Knotek-Feibelman-Mechanismus, welcher sich im engsten Sinne als ein intramolekularer Auger-Prozess bezeichnen lässt. Durch thermische Anregung kommt es dann zur Diffusion von Siliziummonomeren und der Desorption des reduzierten Oxides. Die entstehenden Strukturen wurden mit Blei verfüllt und überschüssiges Material anschließend wieder durch thermische Anregung desorbiert. Es verbleibt eine nur wenige Nanometer breite Struktur mit einer gleichmäßigen Höhe, welche sich im Folgenden für potentiometrische Messungen verwenden ließ. Eine Problematik bei diesem Lithographieverfahren ist, dass eine kontrollierte Ausrichtung der Struktur an äußeren Umgebungsparametern, beispielsweise einer bestimmten Stufenorientierung, nur schwer möglich ist. Sind die Strukturen zu dünn, so kann durch atomare Stufen eine sehr dünne Struktur unterbrochen werden und ein ungestörter Stromfluss ist nicht mehr möglich.

In Kapitel 5 wurden zunächst Arrays aus mehreren Drähten geschrieben, um durch Variation der Parameter die optimalen Voraussetzungen für die Herstellung einer einzelnen Drahtstruktur zu ermitteln. Es zeigte sich, dass beim Schreiben mehrerer Strukturen nebeneinander nicht gewährleistet ist, dass alle Drähte eine durchgehende Kontaktierung mit den beiden makroskopischen Kontakten haben. Die zusätzliche lithographische Belichtung zweier Fenster im Bereich des Über-

gangs von Titansilizid zum Silizium stellte eine zuverlässige Kontaktierung der Drähte dar. Mit diesem Wissen konnten dann Einzel-Draht-Strukturen geschrieben werden. Es folgte die Untersuchung des strukturellen Aufbaus der Bleidrähte auf der lithographisch strukturierten Oberfläche, sowie in einem zweiten Schritt die elektrische Charakterisierung. Untersuchungen der Schichtdickenabhängigkeit der Struktur zeigten, dass sich oberhalb der Perkolationsgrenze ein klassisches Volumenleitverhalten ausbildet. Daher wurden für die folgenden potentiometrischen STP Messungen Bedeckungen oberhalb der ersten geschlossenen Metallage gewählt. Es wurde zunächst durch Anlegen einer zusätzlichen Spannung entlang des Drahtes nachgewiesen, dass ein linearer Potentialabfall entlang des Drahtes existiert. In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss von Substratstufen auf den Draht untersucht. Es zeigte sich, dass sich Einzelstufen und Doppelstufen durch einen zusätzlichen Potentialabfall identifizieren lassen. So konnte mittels STP eine Einfachstufe von einer Doppelstufe unterschieden werden. Auf die Länge des Drahtes gesehen hat der Widerstand durch die Stufen einen Anteil von ca. 8% auf den Gesamtwiderstand des Systems. Der restliche Teil resultiert demnach aus den Kontaktwiderständen und den Eigenschaften des Drahtes.

Ein weiterer Aspekt ist der Einfluss von Clustern und Inhomogenitäten des Drahtes auf das Leitverhalten der Bleistruktur. Es zeigte sich, dass sich Potentialunterschiede durch Cluster auf einen Draht mit der verwendeten Methode nicht innerhalb des Auflösungsvermögen der Apparatur identifizieren lassen. Daher wurde im Weiteren der Einfluss der Strukturbreite auf das Leitverhalten und den Widerstand untersucht, mit dem Ergebnis, dass dieses sich ab einer Breite von ca. 3 vizinalen Stufen erklären lässt. Im Bereich unterhalb dieser drei Stufen ließen die Messwerte keine präzisere Auswertung zu. Als erschwerend kam hinzu, dass durch die geringe Strukturbreite und die mögliche Verkippung der lithographischen Schreibrichtung gegen die Stufenorientierung keine vollständige Ausbildung der Bleistruktur über den gesamten Bereich zwischen den zwei makroskopischen Kontakten möglich war. Da das Widerstandsverhalten unterhalb dieser drei Stufen in einem nicht klassischen Ansatz zu suchen ist, stellt sich die Frage, wie eine präzise Ausrichtung der Schreibrichtung zu gewährleisten ist und ob das STP-Verfahren in dieser Konstellation die nötige Auflösung besitzt, die Messpunkte noch aufzulösen. Als grundlegende Überlegung ist der Widerstand einer einzelnen vizinalen Stufe der Si(557) Oberfläche durch Streuung der Leitungselektronen an einer Vielzahl von unterschiedlichen Störzentren zu erklären. Der Einfluss der Grenzflächen und der umgebenden Oxidmaske tragen den Großteil des Widerstandes bei. Zudem kommt es aufgrund des Schottky-Kontaktes am Rande der Metallstruktur zu der Ausbildung von Verarmungszonen, welche den elektrischen Transport behindern.

Durch die Kombination der potentiometrischen Analyse mit dem hier verwendeten Lithographie-Verfahren ist es möglich Transportmessungen an Systemen zu machen die bisher nur an ausgedehnten Abmessungen möglich waren, wie beispielsweise an Ag/Si(111) oder Pb/Si(557). Es ermöglicht diese Systeme in ihrer Geo-

metrie zu beschränken und physikalische Aussagen über ihre niedrigdimensionalen Eigenschaften zu ermitteln. Während man bei der Untersuchung von dünnen metallischen Filmen von einem zweidimensionalen oder auch quasi eindimensionalen System sprechen kann, ist es bei Verwendung von einem vizinalen selbstorganisierten Metall-Halbleiter-System in Kombination mit diesem Lithographie-Verfahren möglich, Messungen an einem vollständig eindimensionalen System zu machen. Unter Verwendung eines 4-Spitzen-STM sollte es zukünftig möglich sein, präzisere Aussagen über die Potentialverläufe entlang der Metallstruktur und ihren Defekten zu treffen. Insbesondere der Einfluss der Verarmungszonen ließe sich mit einem solchen Gerät genauer untersuchen. Eine lokale Vierpunktmessungen kann den Einfluss der Kontaktwiderstände ausschließen und gezielte Aussagen über den Potentialverlauf liefern.

Literaturverzeichnis

- [1] ANDERSON, P. W.: Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.* 109 (1958), Mar, Nr. 5, S. 1492–1505
- [2] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976
- [3] BARDEEN, J.: Tunneling from a many- particle point of view. *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961), Nr. 2, S. 57
- [4] BARTELT, N. C. ; GOLDBERG, J. L. ; EINSTEIN, T. L. ; WILLIAMS, E. ; HEYRAUD, J. C. ; METOIS, J. J.: Brownian motion of steps on Si(111). *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 15453
- [5] BENNETT, P. A. ; ASHCROFT, B. ; HE, Zhian ; TROMP, R. M.: Growth dynamics of titanium silicide nanowires observed with low-energy electron microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002), S. 2500
- [6] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), S. 57
- [7] BLOCK, T. ; PFNÜR, H.: Generation of ultrasmall nanostructures in oxide layers assisted by self-organization. *Journal Appl. Phys.* 103 (2008), S. 064303
- [8] BLOCK, Tammo: *UHV-Lithographiemethoden zur Herstellung und Charakterisierung von metallischen Nanosystemen*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2007
- [9] BUDDE, K. ; ABRAM, E. ; YEH, V. ; TRINGIDES, M. C.: Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111)-(7x7) islands at low temperatures. *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 16, S. R10602
- [10] CALABRESE, E. ; FOWLER, W. B.: Electronic Energy-Band Structure of α -Quartz. *Physical Review B* 18 (1978), Nr. 6, S. 2888
- [11] CALECKI, D.: Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films. *Phys. Rev. B* 42 (1990), Oct, Nr. 11, S. 6906–6915

- [12] CHELIKOWSKY, J. R. ; SCHLUETER, M.: Electron States in α -Quartz: A Self-Consistent Pseudopotential Calculation. *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 8, S. 4020
- [13] CHEN, C. J.: Perturbation Approach for Quantum Transmission. *Mod. Phys. Lett. B* 5 (1991), Nr. 2, S. 107
- [14] CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. 1. Oxford University Press, New York, 1993
- [15] CRAIN, J. N. ; GALLAGHER, M. C. ; MCCHESENEY, J. L. ; BISSEN, M. ; HIMPSEL, F. J.: Doping of a surface band on Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. *Physical Review B* 72 (2005), S. 045312
- [16] CUSACK, N.E. ; BREWER, Douglas F. (Hrsg.): *The Physics of Structurally Disordered Matter*. Adam Hilger, 1987
- [17] DATTA, S.: *Elektronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering, 1995
- [18] DAVIS, L.E.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. 1. Physical Electronics Industries, Inc., 1976
- [19] EINSBRUCH, N. G. ; LARRABEE, G. B.: *Materials and Process Characterization*. 1. Academic Press, New York, 1983
- [20] ENGSTROM, J. R. ; BONSER, D. J. ; ENGEL, T.: The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111), Part II. *Surface Science* 268 (1992), S. 238
- [21] ENGSTROM, J. R. ; BONSER, D. J. ; NELSON, M. M. ; ENGEL, T.: The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111), Part I. *Surface Science* 256 (1991), S. 317
- [22] EZOE, K. ; KURIYAMA, H. ; YAMAMOTO, T. ; OHARA, S. ; MATSUMOTO, S.: Scanning tunnelling microscopy study of initial growth of titanium silicide on Si(111). *Applied Surface Science* 130 (1998), S. 13
- [23] EZOE, K. ; YAMAMOTO, T. ; ISHII, K. ; MATSUMOTO, S.: The effect of elevated silicon substrate temperature on TiSi₂ formation from a Ti Film. *Thin Solid Films* 369 (2000), S. 244
- [24] FEENSTRA, R. M. ; STROSCIO, Joseph A. ; FEIN, A. P.: Tunneling spectroscopy of the Si(111)-2x1 surface. *Surface Science* 181 (1987), Nr. 1, S. 295

- [25] FISHMAN, Guy ; CALECKI, Daniel: Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: A limit law. *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), Mar, Nr. 11, S. 1302–1305
- [26] FRIEDBACHER, G. ; FUCHS, H.: Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren. *Angewandte Chemie* 115 (2003), S. 5804
- [27] FUCHS, K.: The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Cambridge Phil.* 34 (1938), S. 100
- [28] FUJITA, S. ; MARUNO, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M.: Nanostructure fabrication using the selective thermal desorption of SiO₂ induced by electron beams. *Applied Physics Letters* 69 (1996), S. 638
- [29] FUJITA, S. ; MARUNO, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M.: Nanofabrication using selective thermal desorption of SiO₂/Si induced by electron beams. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997), Nr. 3, S. 1493
- [30] FUJITA, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M.: Scanning Tunneling Microscopy study of void formation by thermal decomposition of thin oxide layers on stepped Si surfaces. *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 8, S. 4091
- [31] FUJITA, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M.: Scanning tunneling microscopy study on the surface and interface of Si(111)/SiO₂ structures. *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 7, S. 3638
- [32] GARDINOWSKI, G. ; SCHMEIDEL, J. ; PFNÜR, H. ; BLOCK, T. ; TEGENKAMP, C.: Switchable nanometer contacts: Ultrathin Ag nanostructures on Si(100). *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 063120
- [33] GIBSON, J. M. ; LANZEROTTI, M. Y.: Observation of interfacial atomic steps during silicon oxidation. *Nature (London)* 340 (1989), Nr. 1, S. 128
- [34] GOLDFARB, I. ; COHEN-TAGURI, G. ; GROSSMAN, S.: Evolution of epitaxial titanium silicide nanocrystals as a function of growth method and annealing treatments. *Applied Surface Science* 252 (2006), S. 5355–5360
- [35] GOLDFARB, I. ; COHEN-TAGURI, G. ; GROSSMAN, S. ; LEVINSHTEIN, M.: Equilibrium shape of titanium silicide nanocrystals on Si(111). *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 075430
- [36] GRÜNER, D.: *Density Waves in Solids*. Addison-Wesley, 1994
- [37] GRÜNER, G.: *Review of Modern Physics* 60 (1988), Nr. 1129
- [38] HASEGAWA, S.: Surface-state bands on silicon as electron systems in reduced dimensions at atomic scales. *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000), S. R463

- [39] HENZLER, M. ; GÖPEL, M.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1. Teubner, Stuttgart, 1994
- [40] HIMPSEL, F.J. ; KIRAKOSIAN, A. ; CRAIN, J.N. ; LIN, J.-L. ; PETROVYKH, D.Y.: Self-assembly of one-dimensional nanostructures at silicon surfaces. *Solid State Communications* 117 (2001), S. 149
- [41] HOFMANN, Ph. ; J.W.WELLS: Surface-sensitive conductance measurements. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), Nr. 013003
- [42] HOMOTH, J. ; WENDEROTH, M. ; ENGEL, K. J. ; DRUGA, T. ; LOTH, S. ; ULBRICH, R. G.: Reconstruction of the local density of states in Ag(111) surfaces using scanning tunneling potentiometry. *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 193407
- [43] HOSHINO, T.: Adsorption of atomic and molecular oxygen and desorption of silicon monoxide on Si(111) surfaces. *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 3, S. 2332
- [44] ICHIKAWA, M.: Observation and control of Si surface and interface processes for nanostructure formation by SREM. *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), S. 9861
- [45] IWATA, Seiichi ; ISHIZAKA, Akitoshi: Electron spectroscopic analysis of the SiO₂/Si system and correlation with metal-oxide-semiconductor device characteristics. *Journal of Applied Physics* 79 (1996), Nr. 9, S. 6653
- [46] JEOL: *JSPM-4500S UHV STM Manual*. TMPM45S. Jeol Corp., Japan, 1999
- [47] JEOL: *JAMP-7830F UHV AES Manual*. IAP783F. Jeol Corp., Japan, 2003
- [48] JEOL: *JSPM-4500SX UHV STM-SEM Manual*. ITMPM45SX. Jeol Corp., Japan, 2003
- [49] JEON, H. ; SUKOW, C. A. ; HONEYCUTT, J. W. ; ROZGONYI, G. A. ; NE-MANICH, R. J.: Morphology and phase stability of TiSi₂ on Si. *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 9, S. 4269
- [50] JOHNSON, K. E. ; ENGEL, T.: Direct measurement of reaction kinetics for the decomposition of ultrathin oxide on Si(001) using STM. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), S. 339
- [51] KASER, A.: *Zum Einfluss der Grenzflächenmorphologie auf den elektrischen Widerstand von dünnen Metallfilmen und Halbleiter-Heterostrukturen*, RWTH Aachen, Diss., 1994

-
- [52] KASER, A. ; GERLACH, E.: Scattering of conduction electrons by interface roughness in semiconductor heterostructures. *Zeitschrift für Physik B* 98 (1995), S. 207–213
- [53] KASER, A. ; GERLACH, E.: Scattering of conduction electrons by surface roughness in thin metall films. *Zeitschrift für Physik B* 97 (1995), S. 139–146
- [54] KASPERS, M.R. ; BERNHARDT, A.M. ; HERINGS DORF, F.-J.Meyer zu ; DUMPICH, G. ; MÖLLER, R.: Electromigration and Potentiometry measurements of single-crystalline Ag nanowires under UHV conditions. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), Nr. 265601
- [55] KEITHLEY: *Operator's Manual Modell 236 Source Measure Units*. Keithley Instruments Inc., 2004
- [56] KIRAKOSIAN, A. ; BENNEWITZ, R. ; CRAIN, J. N. ; FAUSTER, Th. ; LIN, J.-L. ; PETROVYKH, D. Y. ; HIMPEL, F. J.: Atomically accurate Si grating with 5.73 nm period. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), Nr. 11, S. 1608
- [57] KIRCHMANN, P. S. ; WOLF, M. ; DIL, J. H. ; HORN, K. ; BOVENSIEPEN, U.: Quantum Size Effects in Pb/Si(111) investigated by Laser-Induced Photoemission. *Phys. Rev. B* (2007), S. submitted
- [58] KNOTEK, M. L. ; FEIBELMAN, P. J.: Ion Desorption by Core-Hole Decay. *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), Nr. 14, S. 964
- [59] KNOTEK, M. L. ; FEIBELMAN, Peter J.: Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments. *Surface Science* 90 (1979), Nr. 1, S. 78
- [60] KNOTEK, M. L. ; HOUSTON, J. E.: Study of the stepwise oxidation and nitridation of Si(111) by electron stimulated desorption and Auger spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology* 20 (1982), Nr. 3, S. 544
- [61] KOBAYASHI, Y. ; SUGII, K.: Thermal decomposition of very thin oxide layers on Si(111). *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (1992), Nr. 4, S. 2308
- [62] LANDAUER, R.: *IBM J. Res. Div.* 1 (1957), S. 223–231
- [63] LANDAUER, R.: *IBM J. Res. Div.* 32 (1988), Nr. 3, S. 306–316
- [64] LANDAUER, R.: Conductance from transmission: common sense points. *Physica Scripta* T42 (1992), S. 110–114
- [65] LEE, J. C. ; IH-CHIN, C. ; CHENMING, H.: Modeling and characterization of gate oxide reliability. *IEEE Transactions on Electron Devices* 35 (1988), Nr. 12, S. 2268

- [66] LÜKERMANN, D. ; GAUCH, M. ; PFNÜR, H. ; TEGENKAMP, C.: Pb films on vicinal Si(111): Size effects in surface transport. *Phys. Rev. B* (2010)
- [67] LÜKERMANN, D. ; PFNÜR, H. ; TEGENKAMP, C.: Anisotropic conductance oscillations in Pb films on Si(557). *Phys. Rev. B* akzeptiert (2010)
- [68] LUTTINGER, J.M.: *J. Math. Phys.* 4 (1963), Nr. 1154
- [69] MAMMOLITI, F. ; GRIMALDI, M. G. ; VIA, F. L.: Electrical resistivity and Hall coefficient of C49, C40, and C54 TiSi₂ thin-film phases. *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 6, S. 3147
- [70] MANS, A. ; DIL, J. H. ; ETTEMA, A. R. H. F. ; WEITERING, H. H.: Quantum electronic stability and spectroscopy of ultrathin Pb films on Si(111)-7x7. *Phys. Rev. B* 66 (2005), S. 195410
- [71] MATSUDA, Iwao ; LIU, Canhua ; HIRAHARA, Toru ; UENO, Masashi ; TANIKAWA, Takehiro ; KANAGAWA, Taizo ; HOBARA, Rei ; YAMAZAKI, Shiro ; HASEGAWA, Shuji ; KOBAYASHI, Katsuyoshi: Electron-Phonon Interaction and Localization of Surface-State Carriers in a Metallic Monolayer. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Oct, Nr. 14, S. 146805
- [72] MIYATA, N. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M.: Nanometer-scale Si-selective epitaxial growth using an ultrathin SiO₂ mask. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 17 (1999), Nr. 3, S. 978
- [73] MIYATA, N. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M.: Thermal Decomposition of an Ultrathin Si Oxide Layer around a Si(001)-(2x1) Window. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 1043
- [74] MURALT, P. ; MEIER, H. ; POHL, D.W. ; SALEMINK, H. W. M.: Scanning tunneling microscopy and potentiometry on a semiconductor heterojunction. *Appl. Phys. Lett.* 19 (1987), S. 1352–1354
- [75] MURALT, P. ; POHL, D.W.: Scanning tunneling potentiometry. *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), Nr. 8, S. 514–516
- [76] NAKAYAMA, Koji ; WEAVER, J. H.: Electron-Stimulated Modification of Si Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 5, S. 980
- [77] NIKOLIC, K. ; MACKINNON, A.: Conductance and conductance fluctuations of narrow disordered quantum wires. *Phys. Rev. B* 50 (1994), Nr. 15, S. 11008
- [78] NOGAMI, J. ; LIU, B. Z. ; KATKOV, M. V. ; OHBUCHI, C. ; BIRGE, N. O.: Self-assembled rare-earth silicide nanowires on Si(001). *Phys. Rev. B* 63 (2001), Nr. 23, S. 233305

- [79] OTERO, R. ; PARGA, A. L. V. ; MIRANDA, R.: Observation of preferred heights in Pb nanoislands: A quantum size effect. *Physical Review B* 66 (2002), S. 115401
- [80] PALACIO, C. ; ARRANZ, A.: Formation of the Si/Ti interface. *Applied Surface Science* 253 (2006), S. 4283–4288
- [81] PETRAVIC, M.: Desorption of positive and negative ions from SiO₂/Si surfaces by electron excitatin of core levels. *Phys. Rev. B* 48 (1993), Nr. 4, S. 2627
- [82] PFENNIGSTORF, O.: *Quantisierter elektronischer Transport in ultradünnen Bleischichten*, Universität Hannover, Diss., 2001
- [83] PFENNIGSTORF, O. ; LANG, K. ; GÜNTER, H.-L. ; HENZLER, M.: Electronic transport in ultrathin epitaxial Pb films on Si(111) surfaces. *Applied Surface Science* 162 (2000), S. 537
- [84] PIETSCH, G. J. ; KÖHLER, U. ; HENZLER, M.: Direct observation of silicon surface etching by water with scanning tunneling microscopy. *Chemical Physics Letters* 197 (1992), S. 346
- [85] PRIVITERAA, S. ; VIA, F. L. ; SPINELLA, C. ; QUILICI, S. ; BORGHESI, A. ; MEINARDI, F. ; GRIMALDI, M. G. ; RIMINI, E.: Nucleation and growth of C54 grains into C49 TiSi₂ thin films monitored by micro-Raman imaging. *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 12, S. 7013
- [86] REIMER, L. ; PFEFFERKORN, G.: *Raster-Elektronenmikroskopie*. 2. Springer, Berlin, Germany, 1977
- [87] ROBINSON, I. K. ; BENNETT, P. A. ; HIMPSEL, F. J.: Structure of Quantum Wires in Au/Si(557). *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 9, S. 096104
- [88] RÖNSPIES, J. P.: *Metallische Sub-Nanostrukturen*, Leibniz Universität Hannover, Diplomarbeit, 2006
- [89] SCHNEIDER, M. A. ; WENDEROTH, M. ; ULBRICH, R. G.: Current transport through single grain boundaries: A scanning tunneling potentiometry study. *Appl. Phys. Lett.* 69 (96), S. 1327–1329
- [90] SCHUEGRAF, K. F. ; HU, C.: MOS field-effect-transistor substrate current during Fowler-Nordheim tunneling stress and SiO₂ reliability. *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 6, S. 3695
- [91] SHKLYAEV, A. A. ; AONO, M. ; SUZUKI, T.: Influence of growth conditions on subsequent submonolayer oxide decomposition on Si(111). *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 15, S. 10890

- [92] SONDHEIMER, E.H.: The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films. *Phys. Rev.* 80 (1950), S. 401
- [93] SU1, W. B. ; CHANG, S. H. ; JIAN, W. B. ; CHANG, C. S. ; CHEN, L. J. ; TSONG, T. T.: Correlation between Quantized Electronic States and Oscillatory Thickness Relaxations of 2D Pb Islands on Si(111)-(7x7) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 5116
- [94] SZE, M. S.: *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Wiley-Interscience, 1981
- [95] TAKAYANAGI, K. ; TANISHIRO, Y. ; TAKAHASHI, M. ; TAKAHASHI, S.: Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 3 (1985), Nr. 3, S. 1502
- [96] TEGENKAMP, C. ; KALLASSY, Z. ; PFNÜR, H. ; GÜNTER, H.-L. ; ZIELASEK, V. ; HENZLER, M.: Switching Between One and Two Dimensions: Conductivity of Pb-induced Chain Structures on Si(557). *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 176804
- [97] TEGENKAMP, C. ; OHTA, T. ; MCCHESENEY, J. L. ; DIL, H. ; ROTENBERG, E. ; PFNÜR, H. ; HORN, K.: Coupled Pb-chains on Si(557): Origin of One-Dimensional Conductance. *Phys. Rev. Letters* 100 (2008), S. 076802
- [98] TEGENKAMP, C. ; PFNÜR, H.: Switching between one- and two-dimensional conductance: Coupled chains in the monolayer of Pb on Si(5 5 7). *Surface Science* 601 (2007), S. 2641
- [99] TELLIER, C.R. ; TOSSER, A.J.: *Size Effects in Thin Films*. Elsevier, 1982
- [100] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Nr. 25, S. 1998
- [101] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805
- [102] TONG, X. ; HORIKOSHI, K. ; HASEGAWA, S.: Structure and electrical conductance of Pb-covered Si(111) surfaces. *Phys. Rev. B* 60 (1999), Nr. 8, S. 5653
- [103] TRIVEDI, Nandini ; ASHCROFT, N. W.: Quantum size effects in transport properties of metallic films. *Phys. Rev. B* 38 (1988), Dec, Nr. 17, S. 12298–12309
- [104] TSAI, V. ; WANG, X.-S. ; WILLIAMS, E. D. ; SCHNEIR, J. ; DIXSON, R.: Conformal oxides on Si surfaces. *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 11, S. 1495

- [105] VIERNOW, J. ; PETROVYKH, D. Y. ; KIRAKOSIAN, A. ; LIN, J.-L. ; MEN, F. K. ; HENZLER, M. ; HIMPEL, F. J.: Chemical imaging of insulators by STM. *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 15, S. 10356
- [106] VILFAN, I. ; PFNÜR, H.: Charge-carrier transport properties of ultrathin Pb films. *European Physical Journal B* 36 (2003), S. 281–287
- [107] WATANABE, H. ; BABA, T. ; ICHIKAWA, M.: Characterization of local dielectric breakdown in ultrathin SiO₂ films using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 9, S. 6704
- [108] WATANABE, H. ; T.BABA ; ICHIKAWA, M.: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy characterization of ion-beam-induced dielectric degradation in ultrathin SiO₂ films and its thermal recovery process. *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 1, S. 44
- [109] WEI, Y. ; WALLACE, R. M. ; SEABAUGH, A. C.: Void formation on ultrathin thermal silicon oxide films on the Si(100) surface. *Applied Physics Letters* 69 (1997), Nr. 9, S. 1270
- [110] WILK, G. D. ; WEI, Y. ; EDWARDS, H. ; WALLACE, R. M.: In-situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), Nr. 17, S. 2288
- [111] ZHAO, F. ; CUI, X. ; WANG, B. ; HOU, J. G.: Preparation and characterization of C54 TiSi₂ nanoislands on Si(111) by laser deposition of TiO₂. *Applied Surface Science* 253 (2006), S. 2785–2791
- [112] ZWERGER, W. ; BÖNIG, L. ; SCHÖNHAMMER, K.: Exact scattering theory for the Landauer residual-resistivity dipole. *Phys. Rev. B* 43 (1991), Nr. 8, S. 6434–6439

Abkürzungsverzeichnis

2DAG	<i>2D Adatom Gas</i>
2DEG	<i>2D Electron Gas</i>
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
ARUPS	<i>Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
CITS	<i>Current Imaging Tunneling Spectroscopy</i>
CSE	<i>Classical Size Effect</i>
EB-STD	<i>Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption</i>
E_F	Fermi-Energie
ESD	<i>Electron Stimulated Desorption</i>
E_{Vak}	Vakuum-Energie
fcc	<i>face centered cubic</i> , kubisch flächenzentriert
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Gesamt-Halbwertsbreite
HTC	<i>Honeycomb Chained Triangle</i>
IET	<i>Inequivalent Triangle</i>
k_B	Boltzmann-Konstante
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
LN_2	<i>Liquid Nitrogen</i> , flüssiger Stickstoff
MBA	<i>Modified Bardeen Approach</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> , Molekularstrahl-Epitaxie
ML	<i>Monolayer</i> , Monolage
PMMA	Polymethylmetacrylat
QSE	<i>Quantum Size Effect</i>
REM	<i>Reflection Electron Microscopy</i>
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>
SAM	<i>Scanning Auger Microscopy</i>
SPA-LEED	<i>Spot Profile Analysis LEED</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
STP	<i>Scanning Tunneling Potentiometry</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TPD	<i>Thermal Programmed Desorption</i>
Θ	Bedeckung
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
VBM	Valenzbandmaximum
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jan Paul Rönspies
Geburtsdatum	24.02.1981
Geburtsort	Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

Schule

1987-1991	Grundschule Wettbergen, Hannover
1991-1993	Orientierungsstufe Martensplatz, Hannover
1993-2000	Gymnasium Humboldtschule, Hannover

Wehrdienst

2000-2001	Wehrdienst, PzArtLBtl 95, Munster
-----------	-----------------------------------

Studium

2001-2006	Physik Studium an der Leibniz Universität Hannover
Mai 2006	Diplomarbeit: Metallische Sub-Nanostrukturen

Promotion

2006	Aufenthalt am MESA+ Research Laboratory, Twente, Niederlande
2006-2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover

