

Oberflächenleitfähigkeit an nanoskaligen und topologischen Systemen

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. Lisa Kühnemund

geboren am 01.10.1982 in Hannover

2014

Referent: Prof. Dr. Christoph Tegenkamp,
Institut für Festkörperphysik, Leibniz Universität Hannover
Korreferent: Prof. Dr. Joachim Wollschläger
Fachbereich Physik, Universität Osnabrück

Tag der Promotion: 07. November 2014

Kurzzusammenfassung

Die Kombination von Oberflächenphysik mit Methoden der Nanostrukturierung könnte ein Schlüssel zur Realisierung der fortschreitenden Miniaturisierung elektronischer Systeme sein. Oberflächen bieten eine große Bandbreite an Eigenschaften, jedoch muss ihre Präparation für mögliche Anwendungen als elektronische Bausteine mit Methoden der Nanostrukturierung in Einklang gebracht werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Oberflächenleitfähigkeit in verschiedenen Systemen und deren Messung mit Hilfe eines Vier-Spitzen-STMs. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung lateral auf der Nanoskala eingeschränkter Oberflächen, die mit Hilfe verschiedener Methoden der Nanostrukturierung hergestellt werden. Zu diesen Methoden gehört das Wachstum von Silizium-Nanorods nach dem Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus, Elektronenstrahl-lithographie, die Erzeugung von Silizium-Mesa-Strukturen mittels einer Kombination aus Lithographie und reaktivem Ionenätzen, Laser-Induced Forward Transfer und Phasenverschiebungslithographie. Bei den betrachteten Systemen handelt es sich insbesondere um die $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion und den Topologischen Isolator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

Die erzeugten Silizium-Nanostrukturen werden hinsichtlich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften untersucht und die Vor- und Nachteile der verschiedenen Herstellungsverfahren insbesondere in Hinblick auf Kontaminationen und Rauigkeiten der resultierenden Oberflächen diskutiert. In den Leitfähigkeitsmessungen zeigt sich der Einfluss der eingeschränkten Oberflächenpräparationsmöglichkeiten nanostrukturierter Silizium-Oberflächen. Für nanostrukturierte Oberflächen können die üblichen Methoden zur Präparation reiner, glatter und defektarmer Oberflächen nicht angewendet werden. Es werden daher modifizierte Verfahren entwickelt, die jedoch eine erhöhte Defektdichte der Oberfläche zur Folge haben. Diese macht sich beispielsweise in einem erhöhten spezifischen Widerstand darauf adsorbierter dünner Silberfilme und parasitärer Effekte der lateralen Begrenzungen bemerkbar. Dennoch eignen sich diese Oberflächen zur Untersuchung verschiedener Parameter der Oberflächenleitfähigkeit.

Bei der Untersuchung der Flächenleitfähigkeit der $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion zeigt sich ein signifikanter Einfluss der Art der Kontaktierung selbst, die mit Hilfe von reinen Wolframspitzen bzw. goldbedampften Wolframspitzen realisiert wird. Entscheidend scheint hierbei die Abhängigkeit des zweidimensionalen Elektronengases der Oberflächenrekonstruktion von den exakten strukturellen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche zu sein. Dies steht in starkem Gegensatz zu den metallischen Oberflächenzuständen von Topologischen Isolatoren, die durch die elektronische Struktur ihres Volumens bedingt und damit deutlich robuster gegenüber nicht zu großen Modifikationen der Oberfläche sind. Die Flächenleitfähigkeit des topologischen Oberflächenzustands von

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wird zu $\sigma_{\square} = 5,3(3) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ bei 30 K bestimmt bei einer Mobilität der Ladungsträger von $\mu = 390(30) \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Schlagwörter:

Oberflächenleitfähigkeit, Nanostrukturen, Silizium-Nanorods, $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $\text{R}30^\circ$ -Ag, Topologische Isolatoren, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, Vier-Spitzen-STM

Abstract

The combination of surface science with nanoengineering methods could be a key to the realization of the proceeding miniaturization of electronic systems. Surfaces offer a wide spectrum of properties yet for potential applications as electronic building blocks their preparation needs to be reconciled with the methods of nanoengineering. This thesis deals with surface conductivity in different systems and their measurement by means of a four tip STM. Here, a key aspect is the investigation of laterally restricted surface areas on the nanoscale, that are prepared by various nanoengineering methods. These methods include vapor-liquid-solid growth of silicon nanorods, electron beam lithography, the preparation of silicon mesa structures by means of a combination of lithography and reactive ion etching, laser-induced forward transfer and phase shift lithography. The systems under investigation are notably the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag surface reconstruction and the topological insulator Bi₂Te₂Se.

The prepared silicon nanostructures are studied with regard to their structural and chemical properties. The advantages and disadvantages of the different preparation methods are discussed notably with respect to contamination and roughness of the resulting surfaces. The conductivity measurements reflect the limited surface preparation opportunities for nanostructured silicon surfaces. For nanostructured surfaces the conventional methods for the preparation of clean and smooth surfaces with a low defect density can not be applied. Therefore, modified processes are developed, yet these processes lead to an increased defect density of the surface. This is manifested for example in an increased resistivity of silver films that are adsorbed on the surface and in parasitic effects of the lateral restrictions. Nevertheless, these surfaces are appropriate for the investigation of different parameters of the surface conductivity.

Studying the sheet conductivity of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag surface reconstruction a significant influence of the contact character itself becomes apparent when the contact is established by pure tungsten tips or gold covered tungsten tips, respectively. The transport properties of the surface reconstructions two-dimensional electron gas are dependent on the exact structural and chemical properties of the surface and this seems to be decisive here. This is in stark contrast to the metallic surface states of topological insulators, which are defined by the electronic structure of the bulk and thus significantly more robust against not too large modifications of the surface. Measurements give a sheet conductivity of the topological surface state of Bi₂Te₂Se of $\sigma_{\square} = 5,3(3) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ at 30 K with a mobility of the charge carriers of $\mu = 390(30) \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Keywords:

Surface conductivity, nanostructures, silicon nanorods, Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag, topological insulators, Bi₂Te₂Se, four tip STM

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Nanosysteme und Grenzflächeneigenschaften von Festkörpern	15
2.1	Silizium-Nanorods	15
2.1.1	Vapor-Liquid-Solid-Wachstum	15
2.2	Oberflächen des kristallinen Siliziums	18
2.2.1	Si(111)7×7	18
2.2.2	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag	19
2.3	Elektronische Struktur der Silizium-Oberflächen	20
2.4	Raumladungszone	21
2.5	Topologische Isolatoren	23
2.5.1	Der dreidimensionale Topologische Isolator Bi ₂ Te ₂ Se	26
3	Experimentelle Methoden	31
3.1	Ultrahochvakuumanlagen	31
3.2	Präparationsmethoden	32
3.2.1	Probenpräparation	32
3.2.2	Elektronenstrahlolithographie	35
3.2.3	Silan-CVD zum Wachstum von Silizium-Nanorods	36
3.2.4	Spitzenherstellung	37
3.3	Charakterisierungsmethoden	38
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie – SEM	38
3.3.2	Rastertunnelmikroskopie – STM	40
3.3.3	Leitfähigkeitsmessungen – Die Vier-Punkt-Methode	42
3.3.4	Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen – LEED	45
3.3.5	Rasterkraftmikroskopie – AFM	45
4	Silizium-basierte Nanostrukturen	49
4.1	Mesa-Strukturen	50
4.2	Silizium-Nanorods	50
4.3	Die Silizium-Oberfläche nach der Au-Si-Clusterbildung	53
4.4	Regelmäßig angeordnete Silizium-Nanorods	57
4.4.1	Laser-Induced Forward Transfer	57
4.4.2	Elektronenstrahlolithographie	62
4.5	Metall-Halbleiter-Epitaxie auf Silizium-Nanostrukturen	66
4.5.1	Die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion	67
4.5.2	Oberflächenpräparation unter Erhalt einer Si-Nanostrukturierung	69
4.6	Zusammenfassung	71

5	Leitfähigkeit metallischer Nanostrukturen	75
5.1	Kontaktspitzen	75
5.2	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberfläche	77
5.3	Silberfilme auf nichtstrukturierten und nanostrukturierten Oberflächen	85
5.3.1	Einfluss verschiedener Kontaktanordnungen, Substratdotierungen und Filmpräparationen	85
5.3.2	Silberfilme auf Nanostrukturen	89
5.4	Zusammenfassung	95
6	Oberflächenleitfähigkeit des Topologischen Isolators Bi₂Te₂Se	99
6.1	Volumenleitfähigkeit von Bi ₂ Te ₂ Se	100
6.2	Oberflächenleitfähigkeit von Bi ₂ Te ₂ Se	102
6.3	Ursprung der 2D-Transporteigenschaften der Oberfläche von Bi ₂ Te ₂ Se	108
6.4	Zusammenfassung	112
7	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Literaturverzeichnis	119

Abkürzungsverzeichnis

AFM	– Rasterkraftmikroskop, <i>atomic force microscope</i>
CVD	– Chemische Gasphasenabscheidung, <i>chemical vapor deposition</i>
DAS-Modell	– Dimer-Adatom-Stapelfehler-Modell
EBL	– Elektronenstrahlolithographie, <i>electron beam lithography</i>
FFT	– Schnelle Fouriertransformation, <i>fast fourier transform</i>
HCT-Modell	– Honeycomb-Chained-Triangle-Modell
HF	– Flusssäure, <i>hydrofluoric acid</i>
HV	– Hochvakuum
LEED	– Beugung niederenergetischer Elektronen, <i>low energy electron diffraction</i>
LIFT	– Laser-induced forward transfer
MBE	– Molekularstrahlepitaxie, <i>molecular beam epitaxy</i>
ML	– Monolage
RLZ	– Raumladungszone
RT	– Raumtemperatur
SC1	– Standard Clean 1 der Radio Corporation of America (RCA)
SEM	– Rasterelektronenmikroskop, <i>scanning electron microscope</i>
STM	– Rastertunnelmikroskop, <i>scanning tunneling microscope</i>
STS	– Rastertunnelspektroskopie, <i>scanning tunneling spectroscopy</i>
TI	– Topologischer Isolator
UHV	– Ultrahochvakuum
VLS-Wachstum	– Vapor-Liquid-Solid-Wachstum
VSS-Wachstum	– Vapor-Solid-Solid-Wachstum

1 Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers gehört zu seinen elementarsten Eigenschaften. Die spezifische Leitfähigkeit des Volumens eines Festkörpers ist dabei experimentell vergleichsweise leicht zugänglich und dementsprechend detailliert untersucht und bekannt. An der Oberfläche jedoch kommt es aufgrund eines Bruchs der Translationssymmetrie zu besonderen, von denen des Volumens abweichenden Eigenschaften des Festkörpers. Dazu gehört eine potentiell erhöhte Oberflächenleitfähigkeit, die zu der Ausbildung zweidimensionaler Elektronensysteme führt. Zweidimensionale Elektronensysteme gibt es abgesehen von Oberflächen (und Grenzflächen) nur in sehr wenigen bisher bekannten und realisierten zweidimensionalen *Materialien*, von denen Graphen die meiste Aufmerksamkeit erfahren hat [Gei07]. Die Entstehung einer erhöhten Oberflächenleitfähigkeit lässt sich verschiedenen Mechanismen zuordnen. Dazu gehört die Ausbildung von **Oberflächenzuständen**: Die asymmetrischen Bindungsverhältnisse an Oberflächen bewirken ein Auftreten von elektronischen Zuständen, die energetisch innerhalb der Bandlücke des Materialvolumens liegen und räumlich auf wenige Atomlagen im Bereich der Oberfläche eingeschränkt sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die offenen Bindungen an der Oberfläche und das Bestreben, diese abzusättigen, zu strukturellen Veränderungen der Oberfläche und der Ausbildung zusätzlicher (vergrößerter) Periodizitäten führen. Diese werden als Oberflächenrekonstruktionen bezeichnet und beeinflussen, neben der Orientierung der Oberfläche, die vorliegenden Oberflächenzustände wesentlich. Oberflächenrekonstruktionen treten sowohl an reinen Oberflächen als auch mit Hilfe von adsorbierten Monolagen weiterer chemischer Elemente auf. Silizium beispielsweise weist eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächenrekonstruktionen mit unterschiedlichsten Eigenschaften auf [Lif95], [Has99]. Ein weiterer Mechanismus, der zur Entstehung zweidimensionaler Systeme an Oberflächen führt, sind **Bandverbiegungen**, wie sie zum Beispiel an dem Übergangsmetalloxid SrTiO_3 aufgrund einer polaren Diskontinuität zu einem Bereich erhöhter Dichte beweglicher Ladungsträger nahe der Oberfläche führen, aber auch an Halbleitern auftreten [SS11], [Mee11]. Ein dritter Mechanismus zeigt sich bei **Topologischen Isolatoren**. Die Besonderheit dieser Materialien besteht darin, dass sich die Oberflächeneigenschaften nicht lokal aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz ergeben, sondern aus den Eigenschaften des Volumens heraus, die an der Oberfläche kontinuierlich in die des Vakuums übergehen müssen [Has10], [Yan12].

Die Untersuchung zweidimensionaler elektronischer Systeme ist dabei zum einen in fundamentaler Hinsicht interessant, aber auch im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Bauteile von Bedeutung, zu deren ultimativen Zielen eine molekulare Elektronik gehört [Hea09]. Zweidimensionale elektronische Systeme sind in einer Raumrichtung naturgemäß bereits auf Bereiche kleiner als die Fermiwellen-

länge eingeschränkt. Jedoch stellt die *laterale* Einschränkung zweidimensionaler Systeme auf der Nanoskala immer noch eine Herausforderung dar und die Auswirkungen solcher Einschränkungen sind wenig untersucht. Die Herausforderung besteht dabei darin, eine Methode der **Nanostrukturierung** von Oberflächen zu entwickeln, die gleichzeitig die Präparation reiner und defektarmer Oberflächen erlaubt.

Experimentell ist die Oberflächenleitfähigkeit deutlich schwieriger zugänglich als die spezifische Leitfähigkeit des Volumens [Hof09]. Frühe Arbeiten auf dem Gebiet der experimentellen Bestimmung von Oberflächenleitfähigkeiten verwenden eine makroskopische Kontaktierung zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion [Hen98]. Derartige makroskopische Methoden bieten jedoch keine Möglichkeit der Korrelation der Oberflächenleitfähigkeit mit Defekten und allgemein Strukturen auf atomarer Skala. Dafür sind lokale Messungen von Oberflächenleitfähigkeiten notwendig, die es erlauben, gezielt defektarme Bereiche bzw. Bereiche mit definierten Defekten/Strukturen zu untersuchen.

Für die lokale Messung von Oberflächenleitfähigkeiten kommt der Entwicklung von **Vier-Spitzen-STMs** eine besondere Bedeutung zu, an der insbesondere die Gruppe von Shuji Hasegawa großen Anteil hat [Shi01]. Diese Methode verwendet vier tunnelfähige STM-Spitzen, die unabhängig voneinander nanometergenau auf einer Oberfläche positioniert und zu deren Kontaktierung genutzt werden. Hiermit ist es nicht nur möglich, die atomare Struktur der Oberfläche im Messbereich genau zu untersuchen, sondern es lässt sich auch eine Kontaktierung und Untersuchung von Nanostrukturen realisieren [Li13].

Als Prototyp für ein zweidimensionales, metallisches System gilt die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion. Während diese Oberfläche in reiner Form halbmetallische Eigenschaften aufweist, führt eine standardmäßige Präparation zu einem metallischen Verhalten der Oberfläche aufgrund einer Dotierung durch Silberadsorbate [Cra05], [Nak96]. Außerdem sorgt eine Schottky-Barriere zwischen Oberfläche und halbleitendem Silizium-Substrat unter geeigneten Bedingungen für eine Einschränkung der freien Ladungsträger auf die Oberfläche [Wei96]. Damit ist dieses System besonders gut für das Studium des Transports in zweidimensionalen Systemen geeignet.

Zur Erzeugung lateraler Grenzen auf der Nanoskala der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion ist eine Nanostrukturierung der Silizium-Oberfläche notwendig. Dafür kommen verschiedene Verfahren wie optische Lithographie mittels lichtundurchlässiger Masken oder Elektronenstrahlolithographie zum Einsatz. Ein entgegengesetzter Ansatz zur Erzeugung von Nanostrukturen ist das Wachstum von **Silizium-Nanorods** [Wan08], [Sch10]. Dies sind stabförmige Silizium-Einkristalle mit hohem Aspektverhältnis, die sich mit Durchmessern von zum Beispiel nur 20 nm herstellen lassen. Ein weit verbreitetes Verfahren zum Wachstum von Silizium-Nanorods ist der Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus [Wag64]. Hierfür werden zunächst flüssige Metall-Katalysator-Cluster, zum Beispiel Goldcluster, auf einer Silizium-Oberfläche erzeugt. Wird dann weiteres Silizium in der Gasphase angeboten, kommt es zum Wachstum von Silizium-Nanorods unterhalb der Metallcluster.

Auch für die bereits genannte Miniaturisierung elektronischer Systeme sind Silizium-Nanorods interessante Bausteine [Cui01b]. Für eine gezielte Verwendung in elektronischen Systemen ist eine kontrollierte und reproduzierbare Herstellung von Silizium-Nanorods in Bezug auf Durchmesser, Länge, Position und Richtung notwendig [Lu06]. Die Herstellung regelmäßig angeordneter Gitter von Silizium-Nanorods ist darüber hinaus für optische Anwendungen zum Beispiel in der Plasmonik oder Photovoltaik interessant. In der Photovoltaik lässt sich die verstärkte Absorption von Photonen an mit Nanorods strukturierten Silizium-Oberflächen ausnutzen. Diese ergibt sich aufgrund einer vergrößerten Oberfläche, aber auch durch die Ausbildung photonischer Moden in Silizium-Nanorods [Alt09]. Eine sehr elegante Anwendungsmöglichkeit in der Photovoltaik besteht darin, jeden einzelnen Nanorod mit einem radialen pn-Übergang zu versehen, den pn-Übergang also zwischen einem Kern und einer Hülle des Nanorods zu realisieren. Auch hier wirkt sich die vergrößerte Oberfläche als Vorteil in Bezug auf die Adsorptionseigenschaften aus. Gleichzeitig ist jedoch die Breite der Sperrschicht, die die benötigte Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zur Vermeidung von Rekombination bestimmt, sehr klein: Sie ist durch den Durchmesser der Nanorods (≤ 100 nm) begrenzt. Die kritischen Parameter eines möglichst großen Adsorptionsvolumens bei einem gleichzeitig möglichst kleinen Rekombinationsvolumen sind hier also in Vertikale und Horizontale entkoppelt und können somit unabhängig voneinander optimiert werden. Über eine erfolgreiche Umsetzung dieses Konzeptes wurde von Krogstrup *et al.* berichtet [Kro13]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Silizium-Nanorods ebenso wie lithographisch erzeugte Mesa-Strukturen zur Realisierung lateral eingeschränkter zweidimensionaler Systeme funktionalisiert.

Eine Nanostrukturierung von Silizium-Oberflächen bringt Einschränkungen in der Präparation der Oberflächen mit sich, die mit den herkömmlichen Verfahren zur Erzeugung reiner und defektarmer Oberflächen in Einklang gebracht werden müssen. Typischerweise wird für Silizium-Oberflächen ein sogenannter *Flash*-Vorgang angewendet, bei dem die Probe für jeweils einige Sekunden auf Temperaturen von 1150°C bis 1200°C gebracht wird. Dies ermöglicht signifikante Desorption von der Oberfläche ebenso wie Oberflächendiffusion, so dass Verunreinigungen entfernt werden und Defekte ausheilen. Genau dies, also Desorption und Diffusion führt jedoch zwangsläufig auch zu einer ausgeprägten Modifikation von Oberflächennanostrukturen. Es müssen daher Wege gefunden werden, sowohl reine und defektarme Oberflächen zu erzeugen, als auch eine Nanostrukturierung zu erhalten. Dies ist ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Die in dieser Arbeit untersuchten zweidimensionalen Systeme sind zum einen die bereits erwähnte $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ -Ag-Oberflächenrekonstruktion. Die elektronischen Eigenschaften dieser Oberfläche beruhen auf ihrer besonderen atomaren Struktur und sind damit außerordentlich empfindlich gegenüber kleinsten Störungen dieser Struktur. Dies spiegelt sich auch in einer großen Spannweite von in der Literatur angegebenen Messwerten der Leitfähigkeit dieser Oberfläche wieder [Hof09]. In dieser Hinsicht bieten die Oberflächen von Topologischen Isolatoren deutliche Vorteile. Topologische Isolatoren sind Materialien, die in ihrem Inneren ein elektrisch isolierendes Verhalten zeigen, an ihren Grenzen jedoch leitfähige Kanäle ausbilden: Zweidimensionale Topologische Isolatoren besitzen

eindimensionale Randkanäle und dreidimensionale Topologische Isolatoren besitzen zweidimensionale, metallische Oberflächenzustände. Der große Vorteil dieser metallischen Oberflächenzustände ist, dass sie sich ausschließlich aufgrund der elektronischen Volumeneigenschaften des Materials ergeben. Damit sollten sie sich deutlich robuster gegenüber Modifikationen der Oberfläche verhalten und sich besonders gut für lokale Leitfähigkeitsmessungen mittels eines Vier-Spitzen-STMs eignen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In **Kapitel 2** werden die zu untersuchenden Systeme schematisch vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf deren Herstellung sowie besondere physikalische Eigenschaften derselben eingegangen. Die zur Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Systeme zum Einsatz kommenden experimentellen Methoden beschreibt **Kapitel 3**. Daran schließt sich **Kapitel 4** über Silizium-basierte Nanostrukturen an. In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren zur Erzeugung Silizium-basierter Nanostrukturen vorgestellt. Ein wesentlicher Teil des Kapitels beschäftigt sich dabei mit der Untersuchung des Wachstums von Silizium-Nanorods sowie der Oberflächenqualität der gewachsenen Strukturen und der sie umgebenden Oberfläche. Ebenso werden Verfahren diskutiert, die die Erzeugung regelmäßiger Gitter von Silizium-Nanorods mit Durchmessern auf der Nanoskala ermöglichen. Abschließend werden in diesem Kapitel Verfahren zur Präparation möglichst reiner und defektarmer Oberflächen und dünner Filme untersucht, die auch auf nanostrukturierten Siliziumoberflächen angewendet werden können. **Kapitel 5** stellt Leitfähigkeitsmessungen an den in Kapitel 4 beschriebenen Oberflächen und dünnen Filmen vor. Diese werden lokal mit Hilfe eines Vier-Spitzen-STMs durchgeführt, so dass auch die Untersuchung lateral eingeschränkter zweidimensionaler Systeme, die mit Hilfe der in Kapitel 4 ebenfalls diskutierten Möglichkeiten der Nanostrukturierung realisiert werden, möglich ist. Insbesondere wird hierbei auch der Einfluss der Oberflächenkontakte selbst anhand einer Variation der Kontaktart untersucht. Schließlich werden in **Kapitel 6** Oberflächenleitfähigkeitsmessungen des Topologischen Isolatoren $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ präsentiert und insbesondere in Hinblick auf eine Sensitivität auf den topologischen Oberflächenzustand diskutiert. Abschließend gibt **Kapitel 7** eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und einen Ausblick.

2 Nanosysteme und Grenzflächeneigenschaften von Festkörpern

Im diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten physikalischen Systeme vorgestellt. Dabei wird vorwiegend auf deren Herstellung und die besonderen physikalischen Eigenschaften dieser Systeme eingegangen.

2.1 Silizium-Nanorods

Stabförmige Kristalle mit hohem Aspektverhältnis werden als Nanorods bezeichnet, wobei sich die Vorsilbe „Nano“ üblicherweise auf Rods mit einem Durchmesser ≤ 100 nm bezieht. Die in der Literatur durchaus häufiger anzutreffende Bezeichnung „Nanowire“ wird in der vorliegenden Arbeit bewusst vermieden, um eine Abgrenzung gegenüber durch Selbstorganisation auf einer zum Beispiel gestuften Oberfläche erzeugten eindimensionalen Strukturen zu ermöglichen. Die hier betrachteten Nanorods wachsen mittels des in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus senkrecht auf einer Oberfläche.

Silizium ist ein Halbleiter mit einer flächenzentriert kubischen Struktur und einer Gitterkonstanten von $5,43 \text{ \AA}$. Die Schmelztemperatur von Silizium liegt bei $1410 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Bandlücke beträgt $1,1 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur.

Der folgende Abschnitt stellt das Wachstum von Silizium-Nanorods auf Silizium-Substraten mit Hilfe des Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus vor.

2.1.1 Vapor-Liquid-Solid-Wachstum

Der wichtigste Erzeugungsmechanismus für Nanorods basiert auf dem 1964 von Wagner und Ellis vorgestellten Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus (VLS-Mechanismus). Mit dessen Hilfe lassen sich Nanorods nicht nur aus Silizium, sondern auch aus vielen anderen Materialien wie zum Beispiel Germanium, III-V-Legierungen wie GaAs und II-VI-Legierungen wie ZnO herstellen. Der Prozess kann in Hinblick auf Katalysatormaterial und Bereitstellung des Präkursors in sehr vielen unterschiedlichen Varianten durchgeführt werden. Im Folgenden soll der Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus anhand einer typischen Variante vorgestellt werden, bevor anschließend auf Vor- und Nachteile einiger Alternativen eingegangen werden wird. Eine detaillierte Darstellung der Herstellungsverfahren, Katalysatormaterialien und Eigenschaften von Silizium-Nanorods findet sich zum Beispiel in [Sch10], [Wan08] und [Lu06].

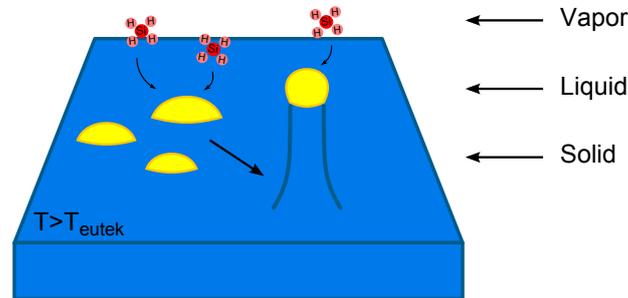


Abbildung 2.1: Der Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus am Beispiel von Silizium-Nanorods und Gold als Katalysator: Bei einer Temperatur oberhalb der eutektischen Temperatur des Systems diffundiert Silizium aus der Gasphase (hier Silan SiH_4) in den flüssigen Au-Si-Cluster und scheidet sich als kristallines Silizium in Form eines Rods unterhalb des Clusters aus.

Auf eine Silizium-Oberfläche wird als Katalysator-Metall ein dünner Goldfilm aufgebracht. Erhitzt man dieses System auf eine Temperatur oberhalb seiner eutektischen Temperatur, so bilden sich flüssige Au-Si-Cluster auf der Oberfläche, wie sie schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Nun wird zusätzliches Silizium aus der Gasphase angeboten. Dies kann als Chemical Vapor Deposition (CVD) in Form von zum Beispiel dem gasförmigen Präkursor Silan (SiH_4) geschehen. Die Silan-Moleküle dissoziieren bevorzugt¹ an der Oberfläche der flüssigen Au-Si-Cluster und reichern diese mit weiterem Silizium an. Dadurch wird der Cluster in die Übersättigung getrieben. Um dem entgegenzuwirken, scheidet sich reines Silizium in kristalliner Form an der Grenzfläche zwischen Cluster und Silizium-Substrat aus und mit der Zeit bildet sich ein Rod. Das Silizium geht also von der Gasphase in die flüssige Phase und schließlich in die feste Phase über, was dem Mechanismus seinen Namen gibt.

Diese Abläufe lassen sich genauer verstehen, wenn man das Phasendiagramm des Systems Si-Au betrachtet, das in Abbildung 2.2a) gezeigt ist. Es handelt sich dabei um ein einfaches eutektisches System mit nur einem eutektischen Punkt. Die eutektische Temperatur liegt bei $363\text{ }^\circ\text{C}$. Bei einer Zusammensetzung von 19 Atom-% gelöstem Si in Au bedeutet dies, dass die flüssige Phase bis zu der genannten Temperatur hinabreicht. Die Schmelztemperatur genau dieser Legierung ist demnach gegenüber den reinen Phasen mit Differenzen von etwa 700 K bzw. 1050 K also deutlich herabgesetzt. Um aus einem Goldfilm auf einer Silizium-Oberfläche flüssige Cluster zu erzeugen, reichen Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur in der Regel aus, da ausreichend Silizium aus dem Substrat in das Gold diffundiert, um eine Konzentration im Bereich von 19 Atom-% zu erreichen. Aufgrund des Überangebots von Silizium ist außerdem davon auszugehen, dass sich das System auf der siliziumreichen Liquiduslinie befindet. Geht nun weiteres Silizium aus der Gasphase in den Cluster über, so erhöht sich die Silizium-Konzentration und das System bewegt sich über die Liquiduslinie hinweg in das Gebiet der Mischungslücke. Dies ist in Abbildung 2.2a) grau markiert.

¹Die Aktivierungsenergien für Silizium-Wachstum mit Silan werden durch Gold als Katalysator etwa halbiert [Sch10].

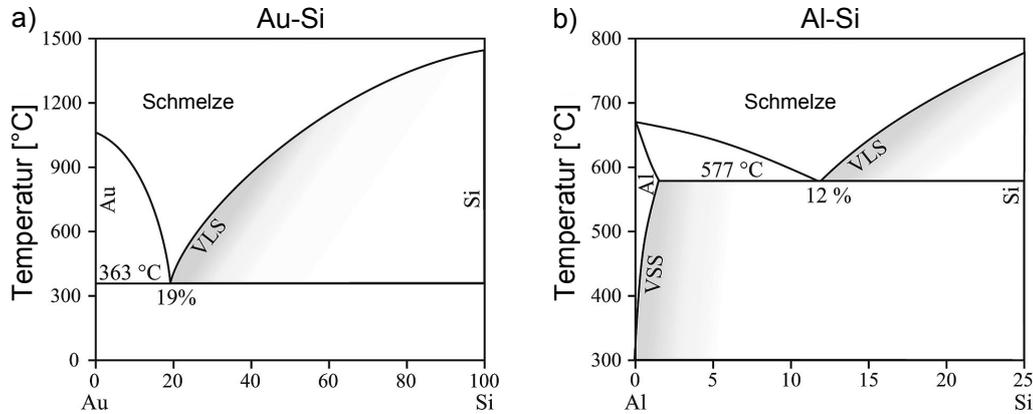


Abbildung 2.2: Schematische Phasendiagramme für a) Au-Si und b) Al-Si. Eingetragen sind jeweils die Temperatur und Si-Konzentration am eutektischen Punkt. Graue Markierungen kennzeichnen Bereiche, in denen VLS- bzw. VSS-Wachstum stattfinden. Nach [Sch10].

Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, bilden sich Ausscheidungen der siliziumreicheren Phase auf der anderen Seite der Mischungslücke: In diesem Fall reines Silizium. Dies scheidet sich an der Grenzfläche zwischen flüssigem Cluster und Silizium-Substrat aus und bildet mit der Zeit einen Rod. Prinzipiell muss es sich bei der betrachteten Phasengrenze nicht um eine Liquiduslinie handeln: Beim Vapor-Solid-Solid-Wachstum (VSS-Wachstum) liegt der Katalysator in fester Form vor. Die Löslichkeit des Rod-Materials im Katalysator ist dann stark herabgesetzt.

Neben der Möglichkeit, andere Präkursoren als Silan für die CVD zu verwenden, kann Silizium auch in atomarer Form nach thermischem Verdampfen (Molecular Beam Epitaxy – MBE) verwendet werden. Im chemischen Sinn ist das Metall dann kein Katalysator mehr. Da Silizium in diesem Fall auch auf der Substratoberfläche adsorbiert, wenn auch mit niedrigerer Rate, ist die Diffusion auf dieser Oberfläche entscheidend: Nukleieren die Adsorbate, bevor sie einen Au-Si-Cluster erreichen, kommt es zu Schichtwachstum. Nur wenn das Verhältnis von Rod- zu Schichtwachstum ausreichend groß ist, kommt es überhaupt zu dem gewünschten Effekt. Im Allgemeinen sind dafür abhängig von der Depositionsrates vergleichsweise hohe Temperaturen ($\geq 500^\circ\text{C}$) notwendig. Trotzdem können nur geringe Wachstumsraten von wenigen nm/min erzielt werden, da der Diffusionsprozess langsam abläuft.

Für mögliche Anwendungen als *bottom-up* produzierte Strukturen in zum Beispiel elektronischen Bauteilen, ist eine reproduzierbare und kontrollierte Herstellung von Silizium-Nanorods in Bezug auf Durchmesser, Länge, Position und Richtung notwendig [Lu06] und bis heute Gegenstand der Forschung. Insbesondere die regelmäßige Anordnung von *Nanorods* (Durchmesser ≤ 100 nm) über Flächen der Größenordnung cm^2 stellt eine Herausforderung dar. Zunächst müssen dafür Katalysator-Cluster kontrolliert und regelmäßig auf ein Substrat aufgebracht werden. Einen Überblick über die dazu entwickelten Methoden gibt [Fan06]. Dazu zählen Photolithographie und Elektronenstrahlithographie, lithographische Me-

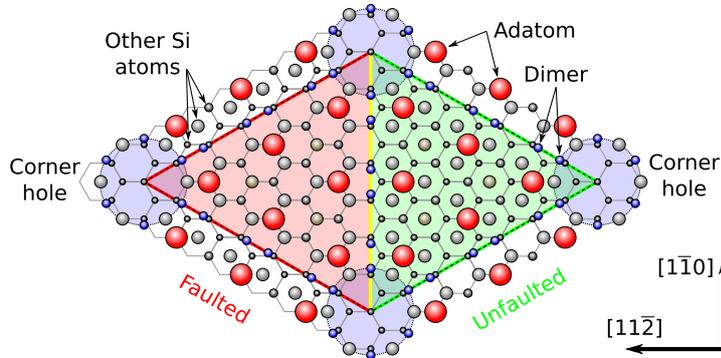


Abbildung 2.3: Die Einheitszelle des DAS-Modell der Si(111)-7×7-Oberflächenrekonstruktion. Abbildung aus [Sch12], basierend auf [Tak85].

thoden mit Hilfe von Nanokügelchen, die (als dicht gepackte Monolage auf ein Substrat gebracht) als hexagonale Schattenmaske dienen, die Verwendung von anodischem Aluminiumoxid und Nanoprägelithographie.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Elektronenstrahlolithographie (diese wird in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt) gewählt, die zwar auf vergleichsweise kleine Flächen eingeschränkt ist, dort aber eine hohe Kontrollierbarkeit bietet. Lithographische Strukturierungsverfahren für das Katalysatormaterial bringen nahezu ausnahmslos Einschränkungen für die Wachstumsbedingungen der Nanorods mit sich [Sch10], [Sch08]. So ist nur eine eingeschränkte nasschemische Behandlung der Oberflächen möglich und nur begrenzte Prozesstemperaturen, da sonst Strukturgrößen aufgrund von Diffusion verändert werden bzw. das Katalysatormaterial desorbiert. Diese Zusammenhänge werden detailliert in Kapitel 4 diskutiert.

2.2 Oberflächen des kristallinen Siliziums

Die Bildung von Oberflächen führt im Vergleich zum dreidimensionalen Volumen zu offenen Bindungen (*dangling bonds*) der Oberflächenatome zur Vakuumseite hin. Um eine gegenseitige Absättigung dieser offenen Bindungen zu ermöglichen, kommt es zu strukturellen Umordnungen der Oberfläche. Diese als „Rekonstruktionen“ bezeichneten Umordnungen führen zu neuen Oberflächenstrukturen mit vergrößerten Periodizitäten. Im Folgenden werden Rekonstruktionen der hexagonalen Si(111)-Oberfläche betrachtet. Dabei handelt es sich zunächst um die Si(111)7×7-Rekonstruktion, die sich auf einer reinen Siliziumoberfläche bildet. Der darauf folgende Abschnitt stellt die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Rekonstruktion vor, die auf einer mit einer Monolage Silber bedampften Si(111)-Oberfläche entsteht.

2.2.1 Si(111)7×7

Die Si(111)7×7-Rekonstruktion ist die energetisch günstigste Struktur der Si(111)-Oberfläche [Lif95]. Sie bildet sich auf polierten Oberflächen nach einem Heizschritt auf 950 °C [Lif95]. Das derzeit allgemein akzeptierte Modell dieser Rekonstruktio-

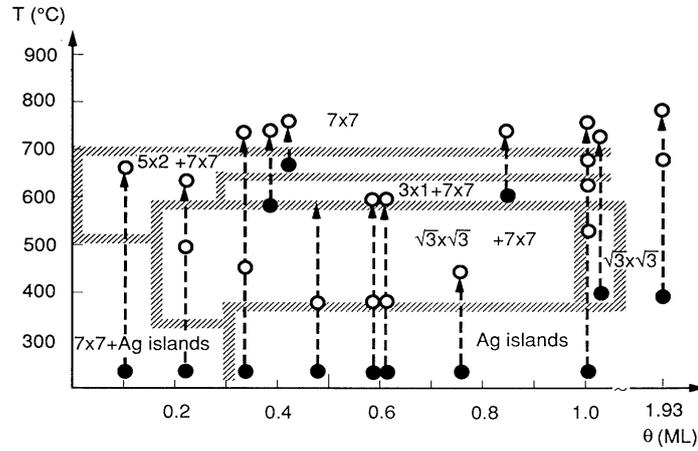


Abbildung 2.4: Phasendiagramm der Si(111)-Oberfläche für Silber-Bedeckungen bis zu einer Monolage. Aus [Wan93].

on ist das DAS-Modell, das in Abbildung 2.3 gezeigt ist und von Takayanagi *et al.* 1985 vorgeschlagen wurde [Tak85]. Die Einheitszelle der Rekonstruktion hat dabei die Form einer Raute. In jeder Ecke der Raute befindet sich ein *corner hole*, das zusammen mit den Adatomen zu der starken Korrugation dieser Oberfläche führt. Jede der dreieckigen Hälften der Einheitszelle enthält sechs Adatome und ist begrenzt durch Ketten von Dimeren. Eins der Dreiecke weist einen Stapelfehler relativ zum Volumen auf. **Dimere**, **Adatome** und **Stapelfehler** geben dem Modell seinen Namen. Diese Oberfläche besitzt nur noch 19 ungesättigte Bindungen im Gegensatz zu 49 der idealen Si(111)-Oberfläche [Has99]. Sie konnte ihre Energie also durch das Absättigen offener Bindungen reduzieren. Die Gitterkonstante der Rekonstruktion beträgt 2,7 nm.

2.2.2 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag

Wird auf einer Si(111)7×7-Oberfläche eine Monolage Silber adsorbiert und die Probe auf eine Temperatur zwischen 350 °C und 550 °C gebracht, so bildet sich dort die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion aus. Wan *et al.* haben dazu das in Abbildung 2.4 gezeigte Phasendiagramm aufgestellt [Wan93]. Weniger als eine Monolage Silber führt dazu, dass die 7×7-Rekonstruktion in einigen Bereichen bestehen bleibt. Eine höhere Menge führt bei diesen Temperaturen zur Bildung von Silberinseln auf der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Rekonstruktion.

Die atomare Anordnung dieser Rekonstruktion war lange Gegenstand von Diskussionen. Heute ist im Wesentlichen das Honeycomb-Chained-Triangle-Modell (HCT-Modell) anerkannt, das 1988 von Takahashi *et al.* vorgeschlagen wurde [Tak88]. Abbildung 2.5a) zeigt die atomare Anordnung der Rekonstruktion entsprechend dieses Modells. In rot ist die Einheitszelle hervorgehoben, die eine Kantenlänge von 6,7 Å aufweist. Grün verdeutlicht das Sechseck aus auf die dritte Siliziumlage herunterreichenden Löchern, das dem Modell seinen Namen gibt. In dieser Rekonstruktion sind alle Bindungen abgesättigt, so dass keine *dangling*

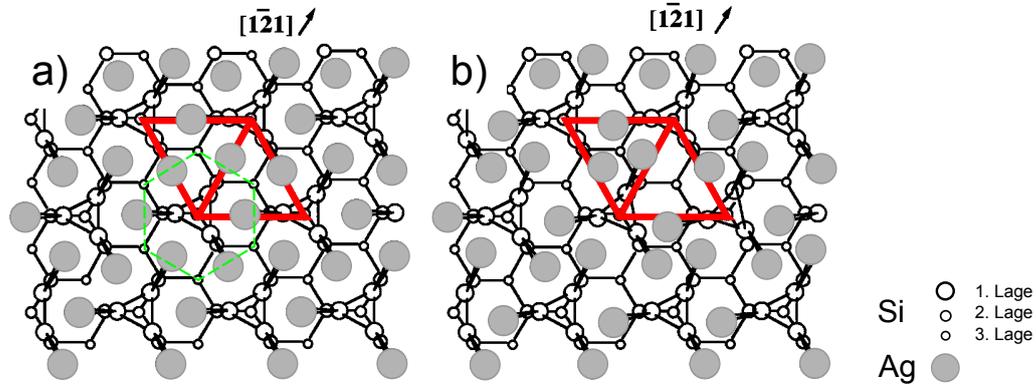


Abbildung 2.5: a) HCT-Modell der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$. Die rote Markierung verdeutlicht die Einheitszelle. Die grüne Markierung verdeutlicht das Sechseck, das dem Modell seinen Namen gibt. b) Die Einheitszelle des IET-Modells weist eine leichte Asymmetrie auf. Die Abbildungen basieren auf [Has00].

bonds mehr vorhanden sind.

Hauptsächlich, aber nicht ausschließlich bei tiefen Temperaturen wurde eine Variante des HCT-Modells beobachtet: Das Inequivalent-Triangle-Modell (IET-Modell), siehe Abbildung 2.5b). Hierin weist die Einheitszelle eine leichte Asymmetrie auf. Eine Möglichkeit, diese Modelle miteinander zu vereinbaren, ist ein schneller Wechsel zwischen den beiden äquivalenten Varianten der asymmetrischen Einheitszelle des IET-Modells, der bei ausreichend hohen Temperaturen und ausreichend langsamen Messmethoden (zum Beispiel STM) nicht registriert wird. Auf diese Weise könnte der dem HCT-Modell entsprechende Eindruck einer symmetrischen Einheitszelle entstehen [Hof09]. Diese Vorgänge sind Gegenstand aktueller Forschung.

Bildet sich die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion auf einer zuvor atomar glatten, 7×7 -rekonstruierten Oberfläche, so entsteht eine charakteristische Zwei-Höhen-Struktur mit erhabenen Inseln. Wan *et al.* [Wan93] erklären deren Entstehung wie folgt (vergleiche Abbildung 2.6): Im HCT-Modell fehlt im Gegensatz zur $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Rekonstruktion die obere Hälfte der obersten Silizium-Doppellage. Bei der Umwandlung von der 7×7 - zur $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion (S1) bildet dieses Silizium daneben eine zusätzliche Doppellage von halber Fläche (S2). Findet auch auf der Fläche S2 die Umwandlung statt, so ist die dadurch entstehende erhabene Fläche mit einer $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion S3 genauso groß wie die Fläche S1. Diese Zwei-Höhen-Struktur lässt sich im STM auflösen und ist ein charakteristisches Kennzeichen der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion.

2.3 Elektronische Struktur der Silizium-Oberflächen

Besitzt ein Halbleiter eine Oberfläche, so treten in der Bandlücke des zuvor unendlich ausgedehnten Kristalls Oberflächenzustände auf. Räumlich sind diese auf die Oberfläche, also wenige Atomlagen eingeschränkt.

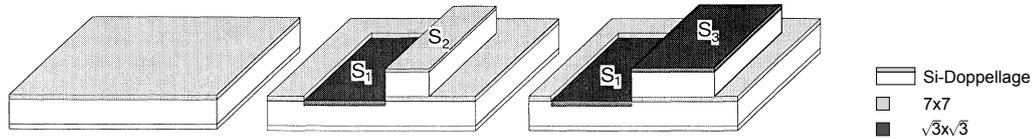


Abbildung 2.6: Zur Entstehung der charakteristischen Zwei-Höhen-Struktur der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag: Bei der Umwandlung der Fläche S₁ in die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion bildet überschüssiges Silizium die erhabene Fläche S₂ von halber Ausdehnung. Wandelt sich auch diese Fläche in die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion um, so nehmen die erhabenen Inseln genau 50 % (S₃) der Gesamtfläche ein. Aus [Wan93].

Bei einem Halbleiter entstehen durch Erzeugung einer Oberfläche offene Bindungen. Durch Bildung der Si(111)7×7-Rekonstruktion kann deren Anzahl reduziert werden, jedoch sind weiterhin offene Bindungen vorhanden. Diese befinden sich energetisch etwa in der Mitte der Bandlücke des Volumens. Das ungepaarte Elektron der offenen Bindung führt zu einem halbgefüllten Oberflächenzustandsband und damit zu einem metallischen Leitfähigkeitsverhalten der Si(111)7×7-Oberfläche [Has99].

Adsorbate wie Silber können die offenen Bindungen absättigen. Der zugehörige Zustand teilt sich dann in einen bindenden- und einen antibindenden-Zustand. Sind die Silizium-Adsorbat-Bindungen wie in der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion periodisch angeordnet und wechselwirken ausreichend stark miteinander, verbreitern sich die Zustände zu Energiebändern mit einer Bandlücke dazwischen. Das Leitfähigkeitsverhalten dieser Oberfläche ist daher prinzipiell halbleitend [Has99]. Jedoch können zusätzliche, einzelne Silber-Adatome auf der Oberfläche Elektronen an das Oberflächenzustandsband abgeben. Da die untere Kante dieses Bandes bei $T = 0$ K gerade auf der Höhe des Fermi-niveaus liegt, bewirkt schon eine geringe Erhöhung des Fermi-niveaus eine Veränderung des Leitfähigkeitsverhaltens hin zu einem metallischem Verhalten [Hof09] [Cra05].

2.4 Raumladungszone

Ein zweidimensionales Elektronensystem kann neben Oberflächenzuständen auch von einer oberflächennahen Raumladungszone gebildet werden. Im Gegensatz zu einem von Oberflächenzuständen gebildeten System, ist die Raumladungszone jedoch nicht genuin zweidimensional. Sie entsteht aus Volumenzuständen, die aufgrund von Bandverbiegungen räumlich eingeschränkt sind. Dies geschieht in Anwesenheit von geladenen Oberflächenzuständen. Die Raumladungszone kann ein Bereich erhöhter oder erniedrigter Leitfähigkeit sein.

An einer Oberfläche können die auftretenden Oberflächenzustände Elektronen ins Volumen abgeben (Donatoren) oder Elektronen aufnehmen (Akzeptoren). Abhängig von ihrer Position und der Position des Fermi-niveaus sind diese besetzt oder unbesetzt. Ein besetzter Donator ist ungeladen, während er unbesetzt positiv geladen ist. Hingegen ist ein besetzter Akzeptor negativ geladen und wenn er unbesetzt ist, ist er ungeladen. Ist ein Oberflächenzustand durch Ladungsaustausch mit dem Volumen (mittels beweglicher Ladungsträger) geladen, so wird

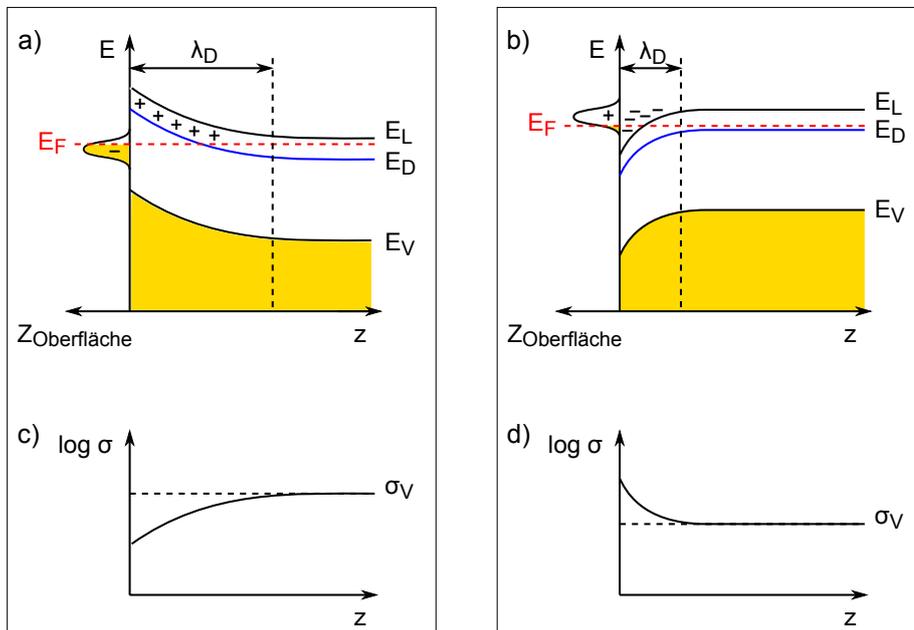


Abbildung 2.7: Zur Entstehung von Raumladungszonen aufgrund geladener Oberflächenzustände, die durch Ladungsverschiebung im Volumen abgeschirmt werden. Für ein n-dotiertes Volumen bedeutet eine a) positive Raumladungszone eine Verarmung an beweglichen Ladungsträgern und einer somit c) reduzierten Leitfähigkeit in der Raumladungszone. Eine b) negative Raumladungszone bedeutet eine Akkumulation beweglicher Ladungsträger und damit eine d) erhöhte Leitfähigkeit. Die Debye-Länge λ_D gibt die Ausdehnung der Raumladungszone an. $Z_{\text{Oberfläche}}$ ist die Zustandsdichte der Oberfläche. z bezeichnet die Ortskoordinate senkrecht zur Oberfläche. E_L und E_V sind Leitungsbandkante bzw. Valenzbandkante. E_D gibt das Donatorniveau an. Nach [Lüt10].

diese Ladung an der Oberfläche abgeschirmt durch eine entgegengesetzte ortsfeste Ladung im Volumen. Dies geht einher mit einer Bandverbiegung, die die Raumladungszone ausmacht. Ihre Ausdehnung in das Volumen hinein entspricht der Abschirmlänge λ_D (Debye-Länge):

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 n}} \quad (2.1)$$

Dabei sind ϵ_0 bzw. ϵ_r die Permittivität des Vakuums bzw. die relative Permittivität, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, e die Elementarladung und n die Ladungsträgerdichte. Insbesondere ist diese Abschirmlänge also in Materialien mit einer hohen Dichte beweglicher Ladungsträger klein und die Raumladungszone dort schmal. In Halbleitern weist die Raumladungszone typischerweise eine Dicke von einigen 10 nm bis einigen 100 nm auf [Lüt10].

Wie Abbildung 2.7 zeigt, kann es sich bei der Raumladungszone um eine Verarmungszone mit herabgesetzter Leitfähigkeit oder eine Akkumulationszone mit erhöhter Leitfähigkeit handeln. Im Szenario einer Verarmungszone sind Oberflächenzustände vom Akzeptor-Typ teilweise mit Elektronen von ionisierten Donator-Defekten des Volumens besetzt (Abbildung 2.7a)). Dies führt zu einer ortsfest positiv geladenen Raumladungszone und einer Bandverbiegung energetisch nach oben, die Elektronen (also die Majoritätsladungsträger des n-dotierten Volumens) abstößt. Damit ist die Leitfähigkeit in diesem Bereich reduziert (Abbildung 2.7c)).

Oberflächenzustände vom Donator-Typ bilden dagegen eine positive Oberflächenladung, wenn sie unbesetzt sind, das heißt bei ausreichend hohen Energien liegen (Abbildung 2.7b)). Diese positive Oberflächenladung muss abgeschirmt werden durch eine negative Ladung im Volumen. Es sammeln sich also Elektronen (Majoritätsladungsträger) im oberflächennahen Bereich des Volumens und es liegt eine Bandverbiegung energetisch nach unten vor. Die Raumladungszone hat eine erhöhte Leitfähigkeit (Abbildung 2.7d)). Da die Kompensationsladung in diesem Fall frei beweglich ist (Elektronen im Gegensatz zu ortsfesten Atomrümpfen), sind Akkumulationszonen typischerweise schmäler als Verarmungszonen [Lüt10].

In p-dotierten Materialien sind die Verhältnisse umgekehrt. Negativ geladene Oberflächenzustände führen zu einer Akkumulation von freien Ladungsträgern (Löchern) in der Raumladungszone und positiv geladene Oberflächenzustände führen zu einer Verarmungszone [Lüt10].

Die räumliche Ausdehnung der Raumladungszone und ihre Transporteigenschaften sind damit abhängig von der relativen Lage der Fermienergie von Oberfläche und Volumen, von Volumeneigenschaften wie der relativen Permittivität und der Dotierung, von Oberflächeneigenschaften wie ihrer Rekonstruktion und von der Temperatur.

2.5 Topologische Isolatoren

Topologische Isolatoren² sind Materialien, die in ihrem Inneren ein elektrisch isolierendes Verhalten zeigen, an ihren Grenzen jedoch leitfähige Kanäle aufweisen:

²Für eine detailliertere Darstellung der im Folgenden nur überblicksartig genannten Zusammenhänge sei auf folgende Publikationen verwiesen: [Yan12], [And13], [Has10], [Hei08].

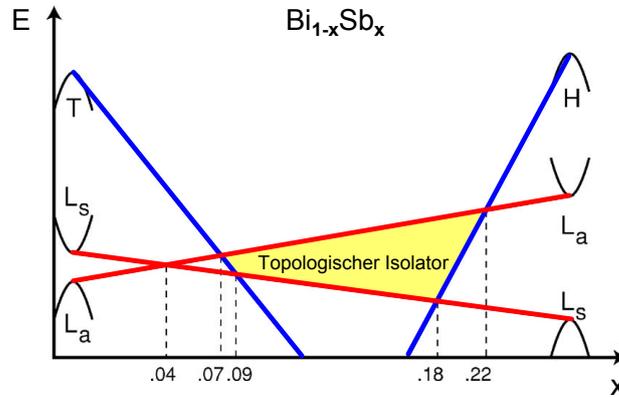


Abbildung 2.8: Schematische Entwicklung der Bandenergien von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ in Abhängigkeit von der Antimon-Konzentration x . Für geeignete x liegt eine Inversion von Valenz- und Leitungsband vor und das Material ist ein Topologischer Isolator. Nach [Fu07].

Zweidimensionale Topologische Isolatoren besitzen eindimensionale Randkanäle und dreidimensionale Topologische Isolatoren besitzen zweidimensionale, metallische Oberflächenzustände. Diese sind topologisch geschützt durch Zeitumkehrinvarianz und damit unabhängig von kleineren Störungen der Oberfläche. Erst eine massive Schädigung des Materials, die die Bandstruktur stark verändert, greift auch die topologischen Randkanäle bzw. Oberflächenzustände an.

Bei einem Topologischen Isolator liegt eine Inversion der Bandlücke vor: Zustände, die zuvor energetisch oberhalb der Bandlücke lagen, liegen nun darunter und umgekehrt. Für $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ tritt dieses Phänomen zusammensetzungsabhängig auf und ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Diese Vertauschung der energetischen Anordnung von Valenz- und Leitungsband geschieht aufgrund von starker Spin-Bahn-Kopplung [Has10]. Betrachtet man nun die Grenze zwischen einem trivialen Isolator, zum Beispiel dem Vakuum, und einem Topologischen Isolator, so kann man sich vorstellen, dass dort diese Inversion rückgängig gemacht werden muss und sich dafür die Bandlücke notwendigerweise schließen muss. Das bedeutet, dass leitfähige Randkanäle bzw. Oberflächenzustände vorhanden sein müssen. Diese lassen sich durch Dirac-Fermionen beschreiben, also masselose, relativistische Teilchen mit linearer Energie-Impuls-Relation.

Das erste Beispiel eines zweidimensionalen Topologischen Isolatoren (mit gebrochener Zeitumkehrinvarianz) wurde in Quanten-Hall-Systemen realisiert: In einem zweidimensionalen Elektronengas, das einem dazu senkrechten, homogenen Magnetfeld ausgesetzt ist, kommt es bei ausreichend hohen Ladungsträgermobilitäten (tiefen Temperaturen) und hohen Magnetfeldern zu einer Quantisierung der Energie der Elektronen auf Landauniveaus. Am Rand der Probe ist die Energie der Landauniveaus erhöht, so dass diese das chemische Potential schneiden und sich Randkanäle ausbilden, in denen sich Ladungsträger frei bewegen können. In der anschaulichen klassischen Betrachtungsweise sind dies die *skipping orbits*, die entstehen, da die Elektronen ihre Kreisbahn am Rand nicht vollständig durchlaufen können. Aufgrund von Unordnung und Defekten kommt es zu einer Verbreiterung der Landauniveaus, die zu einer Ausbildung von Plateaus im

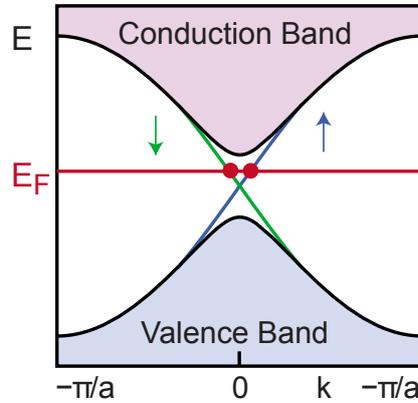


Abbildung 2.9: Schematische Bandstruktur eines Topologischen Isolators. In der Bandlücke des Volumens verlaufen die Bänder des topologischen Oberflächenzustands, die eine lineare Dispersion aufweisen. Sie sind nur im Dirac-Punkt spinentartet. Es sind stets eine ungerade Anzahl von Dirac-Punkten zwischen zwei zeitumkehrinvarianten Punkten vorhanden. Hier ist der besonders einfache Fall von nur einem Dirac-Punkt gezeigt. Aus [Has10].

Hall-Widerstand führt. Diese nehmen die Werte $R_H = \frac{h}{\nu e^2}$ an. Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung und $\nu \in \mathbb{N}$.

Im Gegensatz zum Quanten-Hall-Zustand entsteht der topologische Zustand unabhängig von einem Magnetfeld durch starke Spin-Bahn-Kopplung; der zweidimensionale Topologische Isolator wird daher auch Quanten-Spin-Hall-Isolator genannt. Damit bleibt die Zeitumkehrinvarianz bestehen und 180° -Rückstreuung ist verboten. Da es in einem eindimensionalen Transportkanal keine anderen Streumechanismen gibt, ist der Transport in den Randkanälen des zweidimensionalen Topologischen Isolators dissipationsfrei.

Eine beispielhafte Bandstruktur eines dreidimensionalen Topologischen Isolators ist in Abbildung 2.9 dargestellt. In der Bandlücke des Volumens befinden sich die linearen topologischen Oberflächenzustände, die nur im Dirac-Punkt spinentartet sind. Die Anzahl der Schnittpunkte dieser Oberflächenzustände mit der Fermienergie muss zwischen dem $\bar{\Gamma}$ - und \bar{M} -Punkt der Brillouin-Zone (allgemein zwischen zwei zeitumkehrinvarianten Punkten) stets ungerade sein; Abbildung 2.9 zeigt den besonders einfachen Fall von nur einem. Die Spinrichtung steht senkrecht auf der Zeichenebene und rotiert um die Energie-Achse.

Das erste Material, an dem die Eigenschaften eines dreidimensionalen Topologischen Isolators experimentell beobachtet werden konnten, war im Jahr 2008 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [Hsi08], nachdem dies im Jahr zuvor von Fu und Kane vorhergesagt worden war [Fu07]. Im Jahr 2009 veröffentlichten Zhang *et al.* Berechnungen, die die Eigenschaften eines dreidimensionalen Topologischen Isolators auch für Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 vorhersagten [Zha09], was in den folgenden Jahren experimentell bestätigt wurde. Da Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 schon lange als thermoelektrische Materialien bekannt waren, waren sie relativ gut untersucht und bereits in guter Qualität verfügbar. Daher konzentrierte sich die Forschung zunächst auf diese Materialien. Gegenüber $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ haben sie den Vorteil einer einfacheren

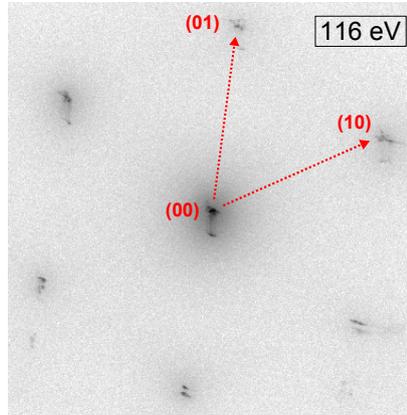


Abbildung 2.10: LEED-Aufnahme der (111)-Oberfläche von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ bei 116 eV. Neben den Haupt-Reflexen sind Reflexe niedrigerer Intensität erkennbar, die von einer zweiten, leicht verkippten Facette stammen können.

elektronischen Oberflächenstruktur mit nur einem Dirac-Kegel und einer größeren Bandlücke [Bia11]. Viele TI-Legierungen weisen aufgrund von Defekten so hohe spezifische Volumenleitfähigkeiten auf, dass oberflächensensitive Leitfähigkeitsmessungen erschwert werden, vergleiche Abschnitt 3.3.3. Dies gilt auch für Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 . In Bi_2Se_3 führt eine hohe Dichte von Se-Leerstellen zu einer starken n-Dotierung, während Bi_2Te_3 stets p-dotiert ist. Es ist möglich, dass sich diese Defekte in dem Topologischen Isolator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ zumindest teilweise kompensieren. Damit ist dies eine vielversprechende Legierung zur Messung des Oberflächentransports im topologischen Zustand und soll im folgenden Abschnitt detaillierter vorgestellt werden.

2.5.1 Der dreidimensionale Topologische Isolator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ kristallisiert im trigonalen Kristallsystem und weist eine Struktur vom Tetradymit-Typ ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) auf. Die Einheitszelle besteht, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, aus 3 Fünfer-Lagen, die im Wesentlichen nur durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind. Dadurch ist das Material leicht spaltbar. Eine LEED-Aufnahme dieser (111)-Oberfläche zeigt Abbildung 2.10. Die Gitterparameter liegen bei $a=4,3 \text{ \AA}$ und $c=30,0 \text{ \AA}$ [Mi12].

Über die Beobachtung eines topologischen Oberflächenzustands in $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ berichteten zuerst Xu *et al.* im Jahr 2010 [Xu10]. Ihre ARPES-Messungen zeigen einen einzelnen Dirac-Kegel und eine Position der Fermienergie in der Bandlücke. Zusammen mit einer Bandlückenbreite von 0,3 eV [Neu12], ist damit zumindest bei tiefen Temperaturen kein signifikanter Beitrag von intrinsischen Volumenladungsträgern zur Leitfähigkeit zu erwarten.

Ren *et al.* berichteten zuerst vom Erreichen hoher spezifischer Volumenwiderstände $\geq 1 \Omega\text{cm}$ im Bereich von 10 K an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [Ren10]. Deren beobachtete Temperaturabhängigkeit entspricht außerdem dem eines dreidimensionalen Isolatoren im Variable-Range-Hopping-Modell. Damit war $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ der erste Topologische Isolator, dessen Volumen eindeutige Isolator-Eigenschaften und Widerstände

in dieser Größenordnung zeigte. Auf der anderen Seite beobachteten Ren *et al.* Shubnikov-de-Haas-Oszillationen in $d\rho_{yx}/dB$, die auf den zweidimensionalen topologischen Zustand zurückgeführt werden können. Xiong *et al.* berichten unabhängig davon von einer spezifischen Volumenleitfähigkeit von $\geq 6 \Omega\text{cm}$ bei 4 K an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [Xio12]. Auch dieser Gruppe gelang es, den topologischen Oberflächenzustand durch die Beobachtung von Shubnikov-de-Haas-Oszillationen indirekt zu vermessen.

Die Schwierigkeit, qualitativ hochwertige Kristalle der Legierung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ mit hohen Volumenwiderständen herzustellen liegt begründet in den Löslichkeitsgrenzen des Systems von $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,6}\text{Se}_{0,4}$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,6}\text{Se}_{1,4}$ im Gleichgewicht [Bou96], wobei das Verhältnis Bismut:Chalkogen stets 2:3 beträgt. Dazwischen findet eine Phasenseparation in zwei Phasen statt. Um dies genauer zu untersuchen und eine kontrollierte Herstellung qualitativ hochwertiger Kristalle mit hohen Volumenwiderständen zu ermöglichen, führten Mi *et al.* eine detaillierte Charakterisierung der von ihnen hergestellten $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Kristalle durch [Mi12]. Diese soll im Folgenden in Auszügen vorgestellt werden, da diese Kristalle auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen verwendet wurden.

Mi *et al.* verwenden Bismut, Tellur und Selen im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:1 und stellen daraus einen Einkristall mit Hilfe des Stockbarger-Verfahrens her. Dieser hat die Form eines Zylinders von 40 mm Länge, der an einer Seite über 20 mm hinweg spitz zuläuft, vergleiche Abbildung 2.11b). Der Durchmesser des Zylinders beträgt 10 mm. Verschiedene Ebenen des Kristalls sind mit den Buchstaben O, A, B, C, D, E und F benannt, wie in der Abbildung erkennbar. An diesen Stellen wurden Pulverproben entnommen, an denen Röntgenbeugung in θ - 2θ -Geometrie durchgeführt wurde, Abbildung 2.11c). Diese geben unter anderem Aufschluss über die Ordnungseigenschaften des jeweiligen Kristallsegments. Außerdem wurde der lokale Seebeck-Koeffizient orts aufgelöst gemessen, siehe Abbildung 2.11b), der ein Maß für die Dotierung und deren Vorzeichen ist. Die mittels Atomemissionsspektroskopie bestimmte chemische Zusammensetzung an den benannten Positionen und die aus den Röntgenbeugungsexperimenten erhaltenen Gitterparameter a und c zeigt Abbildung 2.11c). Zusammengenommen zeigen die Daten, dass entlang der Länge des Kristalls eine Phasenseparation auftritt. Einen Überblick dazu liefert die folgende Tabelle.

Phase	Bereich	Zusammensetzung	Ordnung
I	O - 20 mm	etwa $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	ja
II	20 mm - 32 mm	etwa $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,7}\text{Se}_{1,2}$	ja
III	32 mm - 37 mm	etwa $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$	nein
IV	37 mm - F	$\text{Bi}_2\text{Ch}_3 + \text{Te}$ (22 mol%)	

Eine solche Phasenseparation tritt nicht bei Zusammensetzungen außerhalb der Mischungslücke auf und ist damit nicht herstellungsbedingt. Phase II weist eine Zusammensetzung auf, die sehr nah am stöchiometrischen Verhältnis 2:2:1 liegt, und Anzeichen von Ordnung, wobei eine vollständige Ordnung und ein defektfreier Kristall nur für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ vorliegen kann. Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten zeigt jedoch einen Übergang von $-240 \mu\text{V/K}$ bei A zu $160 \mu\text{V/K}$ bei E und einen

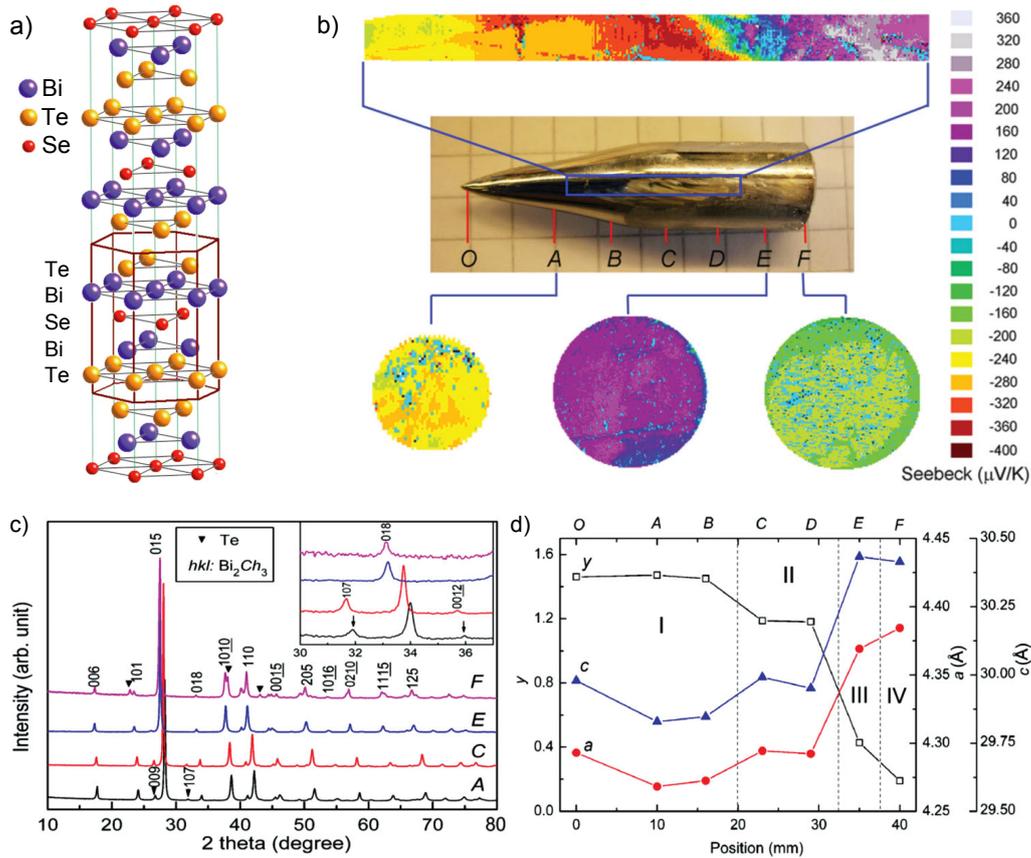


Abbildung 2.11: a) Einheitszelle von geordnetem $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (Tetradymit-Typ) b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Einkristall, hergestellt nach dem Stockbarger-Verfahren. Einzelne Ebenen sind mit den Buchstaben O, A-F benannt. Messung des lokalen Seebeck-Koeffizienten zeigt einen pn-Übergang. c) Röntgenbeugungsmessung in θ - 2θ -Geometrie an Pulverproben aus verschiedenen Ebenen des Einkristalls. d) Chemische Zusammensetzung in den benannten Ebenen aus Atomemissionsspektroskopie und die Gitterparameter a und c aus den Röntgenbeugungsmessungen. Entlang der Kristall-Achse tritt eine Phasenseparation in die Phasen I-IV auf. a) aus [Ren10], b)-d) aus [Mi12].

pn-Übergang im Bereich CD. Genau in diesem Bereich ist also ein im Wesentlichen intrinsisches Leitfähigkeitsverhalten des Kristalls zu erwarten bzw. eine sehr geringe Konzentration freier Ladungsträger in der Umgebung des pn-Übergangs. Proben aus diesem Bereich des Kristalls sollten besonders geeignet für Messungen der Oberflächenleitfähigkeit sein, da nur ein geringer Beitrag des Volumens zur Gesamtleitfähigkeit zu erwarten ist. Solche Proben werden in Kapitel 6 untersucht.

Mi *et al.* betonen, dass der Fall des intrinsischen Topologischen Isolators eintritt, *obwohl* auch in diesem Bereich Defekte vorhanden sind. Mit Hilfe von Berechnungen zur Defekt-Bildungsenergie in $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ von Scanlon *et al.* in [Sca12] kommen sie zu dem Schluss, dass die n-Dotierung im Wesentlichen durch Te-Leerstellen verursacht wird, während die p-Dotierung aufgrund von Bi_{Te} -Substitutions-Defekten zustande kommt. Diese Dotierungen kompensieren sich im Bereich des pn-Übergangs, so dass es zu der beobachteten geringen Konzentration freier Ladungsträger kommt. Diese Schlussfolgerungen werden auch durch Messungen der Volumentransporteigenschaften unterstützt.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die für die in dieser Arbeit diskutierten Untersuchungen wesentlich sind. In Abschnitt 3.1 werden zunächst einige Eckdaten der hauptsächlich verwendeten Ultrahochvakuumanlagen genannt. Darauf folgt der Abschnitt 3.2 über die zum Einsatz kommenden Präparationsmethoden der Siliziumproben, der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Proben und der Kontaktspitzen sowie über lithographische Methoden und die Silan-CVD zum Wachstum von Silizium-Nanorods. Der letzte Abschnitt 3.3 beschäftigt sich mit den verwendeten Charakterisierungsmethoden: SEM, STM, AFM, LEED und Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe von vier Kontaktspitzen.

3.1 Ultrahochvakuumanlagen

Zur Verfügung steht eine Ultrahochvakuumanlage mit einem Vierfach-Elektronenstrahlverdampfer der Firma Thermionics, mittels dessen die Goldfilme deponiert werden, die als Katalysator für das Wachstum von Silizium-Nanorods dienen. Der Basisdruck in der Hauptkammer dieser Anlage liegt bei $6 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Schleusenkommer dieser Anlage wird für die Silan-CVD zum Wachsen von Silizium-Nanorods verwendet, die detailliert in Abschnitt 3.2.3 vorgestellt wird. Der Druck in der Schleusenkommer wird mittels einer Turbomolekularpumpe auf 10^{-6} mbar reduziert. Der Gaseinlass erfolgt über ein Feindosierventil. Nach Ende der Wachstumszeit wird eine ebenfalls angeschlossene Öldiffusionspumpe zur erneuten Druckreduzierung verwendet.

Die Leitfähigkeitsmessungen werden mit Hilfe eines Vier-Spitzen-STM-SEMs (Modell *Nanoprobe* der Firma Omicron) durchgeführt. In dieser Anlage steht außerdem in einer separierbaren Präparationskommer unter anderem ein Elektronenstrahlverdampfer für die Deposition von Silber zur Verfügung, ein LEED zur Untersuchung der Oberflächenperiodizitäten, sowie Möglichkeiten zum Kühlen und Heizen der Proben mittels Direktstrom oder eines Filaments. Der Basisdruck in dieser Anlage liegt bei etwa $4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Anordnung der vier Rastereinheiten und Kontaktspitzen ist in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt. Die Positionierung der Spitzen wird mit Hilfe eines SEMs kontrolliert, das über eine heiße Feldemissionskathode und einen Inlens-Detektor der Firma Carl Zeiss verfügt. Im STM besteht die Möglichkeit, die Probe mittels eines offenen Heliumkreislaufs vibrationsarm auf 30 K zu kühlen.

In allen vier Rastereinheiten lassen sich die Spitzen mit Hilfe von Schrittmotoren und Piezoelementen positionieren und alle verfügen über einen Tunnelstromregelkreis. Prinzipiell sind daher mit allen vier Rastereinheiten STM-Messungen möglich, jedoch führen die relativ langen Arme der Einheiten 1, 2 und 4 zu einem

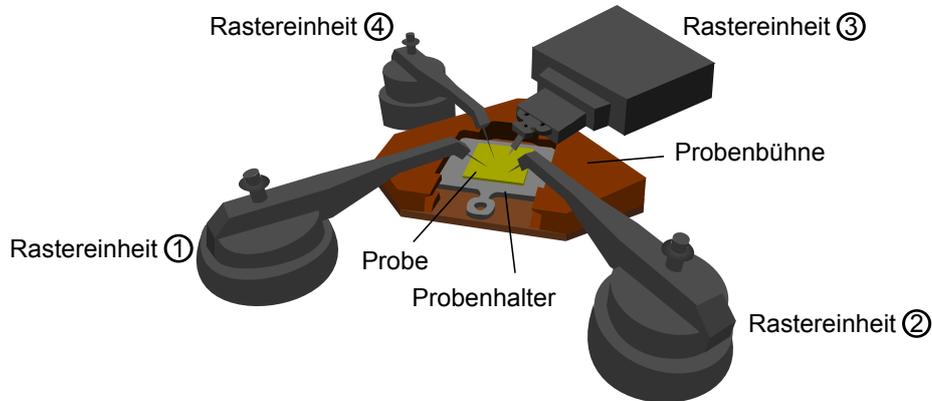


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der vier Rastereinheiten und Kontaktspitzen des Vier-Spitzen-STMs. Rastereinheit 3 wird für STM- und STS-Untersuchungen verwendet.

vergleichsweise hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis. STM- und STS-Messungen wurden daher in dieser Arbeit mit Einheit 3 durchgeführt.

3.2 Präparationsmethoden

3.2.1 Probenpräparation

Silizium

Als Proben bzw. Substrate dienen Stücke von einkristallinem Si(111)-Wafermaterial. Dieses ist einseitig poliert und weist nominell keine Fehlorientierung auf. Zum Einsatz kommt Material mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_V \geq 1800 \Omega\text{cm}$ bzw. $\rho_V \leq 0,1 \Omega\text{cm}$.

Die einzelnen Proben werden stets mit Azeton, Isopropanol und Petroleumbenzin in dieser Reihenfolge im Ultraschallbad behandelt. Bei Herausnahme aus dem Lösungsmittel wird die Probe mit frischem Lösungsmittel gespült, um eine Wiederanlagerung bereits gelöster Stoffe zu verhindern. Anschließend wird die Probe außerdem mit reichlich Reinstwasser gespült. Optional findet eine SC1-Reinigung zur Entfernung organischer Verunreinigungen statt. Dazu wird die Probe in einer etwa 65°C warmen Lösung aus einem Teil Ammoniumhydroxid (27%ig), einem Teil Wasserstoffperoxid (30%ig) und fünf Teilen Reinstwasser für 15 min belassen. Ein HF-Dip wird typischerweise für 10 s in 1%iger Fluorwasserstoffsäure durchgeführt. Dabei wird darauf geachtet, dass die Probe anschließend ein hydrophiles Verhalten zeigt, was die vollständige Entfernung des Siliziumoxids von der Oberfläche bestätigt. Nach erfolgreichem HF-Dip wird die Probe mit reichlich Reinstwasser gespült. Die Siliziumoberfläche ist nun durch eine Wasserstoffpassivierung kurzzeitig vor Oxidation geschützt, muss aber unverzüglich in ein Vakuum eingebracht werden. Dies geschieht in der Regel innerhalb von 10 min.

An Siliziumproben, die für Leitfähigkeitsmessungen vorgesehen sind¹, wird kein

¹Für das weitere Vorgehen bei Proben, die für Lithographie bzw. ein Wachstum von Silizium-

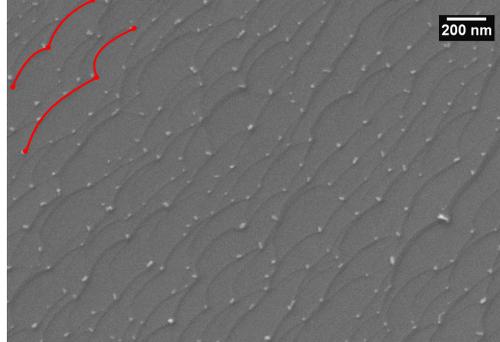


Abbildung 3.2: Bildet sich Siliziumkarbid auf der Silizium-Oberfläche (helle Partikel), verhindert dies die Wanderung von Stufenkanten, so dass eine gekrümmte Struktur der Stufenkanten entsteht. Dies wird auch als Stufenkanten-*Pinning* bezeichnet. SEM-Aufnahme.

HF-Dip vorgenommen. Nach Einbringen in das UHV werden diese bei 600 °C bis 650 °C für mindestens 12 h ausgegast, damit Wasser, Kohlenstoff und andere Verunreinigungen von der Oberfläche desorbieren. Dabei ist die Oberfläche durch den vorhandenen Siliziumoxidfilm geschützt. Das Heizen der etwa $3\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ großen Proben erfolgt mittels Stromdurchgang, wobei die Probentemperatur mit Hilfe eines kalibrierten Pyrometers gemessen wird. Nach dem Ausgasen wird eine Temperatur von 800 °C unter Einhaltung eines Kammerdrucks von $\leq 9 \cdot 10^{-10}$ mbar angesteuert. Um einen zu starken Druckanstieg zu vermeiden, wird die erhöhte Temperatur zunächst nur für sehr kurze Zeiträume angesteuert. Dies wird wiederholt, bis eine Probentemperatur von 800 °C ohne signifikanten Druckanstieg für 10 s gehalten werden kann. Anschließend wird dieser Vorgang für eine Temperatur von 1150 °C wiederholt, wobei eine maximale Haltezeit von 2 s angestrebt wird. Dies ist das sogenannte *Flashen*. Die Temperatur von 1150 °C , die bei 82 % der Schmelztemperatur von Silizium (1410 °C) liegt, ermöglicht ein signifikantes Verdampfen von Silizium und Oberflächendiffusion, so dass Verunreinigungen entfernt werden und Defekte ausheilen. Anschließend wird die Temperatur auf 850 °C reduziert und von dort innerhalb von 2 min langsam auf 650 °C gesenkt. Auf diese Weise steht genügend Zeit zur Ausbildung der Si(111) 7×7 -Oberflächenrekonstruktion im Übergangsbereich um etwa 700 °C zur Verfügung.

Es hat sich gezeigt, dass die Oberflächenpräparation *ex situ* und *in situ* entscheidend für die erzielbare Oberflächenqualität ist und nur an qualitativ hochwertigen Oberflächen Leitfähigkeitsmessungen überhaupt durchgeführt werden können. Für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen sind möglichst reine und defektfreie Oberflächen auf großer Skala ($\geq 1\text{ }\mu\text{m}^2$) notwendig. Siliziumkarbid beispielsweise verhindert auf Siliziumoberflächen die Wanderung von Stufenkanten, so dass die in der Abbildung 3.2 erkennbare gekrümmte Struktur der (mehrfachen) Stufenkanten entsteht. Dies wird als *Pinning* der Stufenkanten bezeichnet. Siliziumkarbid bildet sich bei einer vorhandenen Kohlenstoffkontamination der Silizium-Oberfläche *und* erhöhter Temperatur, beginnend bei 650 °C und deutlich verstärkt

Nanorods vorgesehen sind, siehe die Abschnitte 3.2.2 bzw. 3.2.3.

ab 800-900 °C [Kam04] [Chu06]. Zur Reduktion der Kohlenstoffkontamination hat sich insbesondere das Spülen während der Herausnahme der Proben aus dem Lösungsmittel und das anschließende Spülen mit reichlich Reinstwasser als notwendig erwiesen. Außerdem ist ein ausreichend langes Ausgasen der Proben bei 600 °C bzw. anschließend bei 800 °C notwendig, damit möglicherweise vorhandener Kohlenstoff von der Silizium-Oberfläche desorbieren kann, bevor sich während des anschließenden *Flash*-Vorgangs bei höheren Temperaturen nichtflüchtiges Siliziumkarbid bildet. Bei Temperaturen oberhalb von 650 °C sind unbedingt gute Druckbedingungen einzuhalten ($<10^{-9}$ mbar), um eine Adsorption von Kohlenstoff aus dem Restgas gering zu halten.

Silber auf Silizium

Zur Präparation der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion werden auf eine $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche bei einer Proben temperatur von 520 °C etwa 1 nm Silber deponiert. Dies geschieht mittels eines Elektronenstrahlverdampfers bei einer Rate von 0,36 nm/min. Gemessen und geregelt wird hierbei der Ladungsfluss, der aus dem Verdampfer austritt. Die Kalibrierung des verwendeten Flusses mit der Depositionsrate erfolgte mit Hilfe einer Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 150 K abgeschieden wurde. Röntgenreflektometrie lieferte eine Schichtdicke von 107 nm. Bei einer Proben temperatur von 520 °C zur Präparation der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberfläche ist davon auszugehen, dass ein Teil des adsorbierten Silbers wieder desorbiert. Da überschüssiges, also zur Ausbildung der Rekonstruktion nicht benötigtes Silber in Silberinseln agglomeriert, ist ein Auftreten dieser Inseln ein sicherer Hinweis auf eine vollständige Rekonstruktion auf der gesamten Oberfläche [Nak96].

Silberfilme mit Dicken von bis zu 17 nm wurden auf eine wasserstoffterminierte oder eine $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -rekonstruierte Oberfläche aufgebracht. Dazu wurde die Probe auf 150 K eingekühlt, um Oberflächendiffusion einzuschränken und so möglichst glatte Filme zu erhalten.

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Einkristalle werden nach dem Stockbarger-Verfahren hergestellt [Mi12]. Als Ausgangsmaterial wird hochreines (5N) Bismut, Tellur und Selen im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:1 verwendet. Der gewonnene Einkristall hat eine Größe von etwa 40 mm \times 10 mm und wird in einzelne Proben von etwa 10 mm \times 4 mm \times 2 mm gespalten. Diese werden mit einem thermisch und elektrisch leitfähigen Kleber (H21D der Firma Epoxy Technology) auf eine Probenhalterplatte aus Molybdän geklebt. Vor dem Einbringen in das UHV werden die oberen Lagen des $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Kristalls mehrmals durch Aufkleben und Abziehen von Klebeband der Firma Scotch entfernt. Der letzte Streifen Klebeband wird auf der Probe belassen und erst im UHV mit Hilfe eines Greifarms entfernt, so dass eine weitgehend adsorbatfreie Oberfläche zur Verfügung steht.

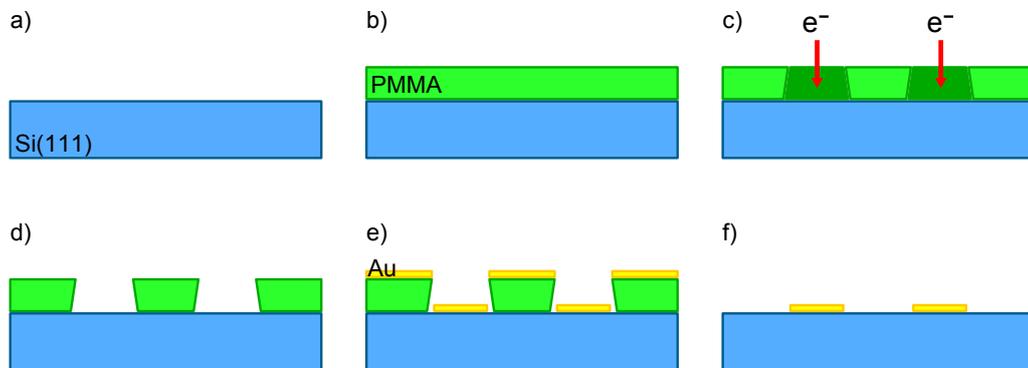


Abbildung 3.3: Elektronenstrahlolithographie: a) HF-gedippter Si(111)-Wafer b) Ein Positiv-PMMA-Lack wird aufgeschleudert c) Selektive Belichtung im SEM d) Entwicklung, das heißt Entfernung des belichteten PMMA's e) Aufdampfen eines Goldfilms f) Entfernung des restlichen PMMA's und des darauf befindlichen Golds mit Azeton.

3.2.2 Elektronenstrahlolithographie

Mit Hilfe des im Folgenden beschriebenen Verfahrens der Elektronenstrahlolithographie werden in Kapitel 4 nanostrukturierte Goldfilme für das Wachstum von periodisch angeordneten Silizium-Nanorods erzeugt. Es ist schematisch in Abbildung 3.3 veranschaulicht. Zunächst wird auf einen HF-gedippten Silizium-Wafer ein elektronenstrahlsensitiver Lack aufgeschleudert und durch einen Heizschritt gehärtet. Es handelt sich dabei um einen Positiv-PMMA-Lack (Polymethylmethacrylat – PMMA) der Firma MicroChem, der mit einer Schichtdicke von 200 nm aufgetragen wird. Einzelne Probenstücke des belackten Wafers werden mit dem fokussierten Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops (siehe Abschnitt 3.3.1) selektiv belichtet. Dabei kommt ein Elphy-System der Firma Raith zum Einsatz. Für die Untersuchungen in Kapitel 4 werden regelmäßig angeordnete Kreise mit Durchmessern von $0,4 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ geschrieben. Die nominelle Flächendosis beträgt dabei $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Belichtung des Positiv-PMMA-Lacks mit Elektronen führt zu einem Aufbrechen einzelner Verbindungen der langkettigen Polymer-Moleküle und damit einer Verkürzung der mittleren Kettenlänge. In den belichteten Bereichen lässt sich der Lack daher selektiv mit einem geeigneten Entwickler (Methylisobutylketon – MIBK) entfernen. Neben der zur Belichtung verwendeten Elektronendosis ist die Entwicklungszeit entscheidend, um die in Abbildung 3.3 dargestellte optimale, leicht schräge Form der Lackkanten (*undercut*) zu erzielen. Die Entwicklungszeit wurde für jeden Wafer systematisch optimiert und liegt bei typischerweise 55 s. Anschließend wird die gesamte Probe beispielsweise mit einem Goldfilm der gewünschten Dicke bedampft. Aufgrund des schrägen Verlaufs der Lackkanten ist sichergestellt, dass der Goldfilm am Rand der Strukturen unterbrochen ist. Wenn nun das außerhalb der kreisförmigen Strukturen immer noch vorhandene PMMA mit Hilfe von Azeton gelöst wird, wird auch der in diesem Bereich vorhandene, nicht gewünschte Goldfilm entfernt. Zurück bleiben einzelne kreisförmige Goldfilme auf einer Silizium-Oberfläche.

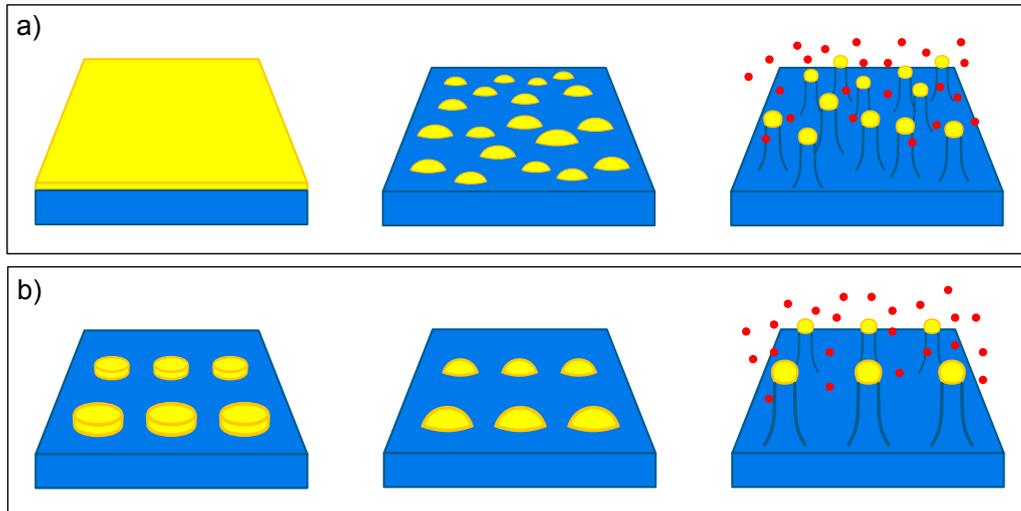


Abbildung 3.4: Wachstum von Silizium-Nanorods nach dem Vapor-Liquid-Solid-Verfahren mittels Silan-CVD. a) Nach Clusterbildung durch Selbstorganisation. b) Nach Erzeugung definierter Goldcluster mittels Elektronenstrahlolithographie.

3.2.3 Silan-CVD zum Wachstum von Silizium-Nanorods

Für das Wachstum von Silizium-Nanorods nach dem Vapor-Liquid-Solid-Verfahren, das bereits in Abschnitt 2.1.1 diskutiert wurde, werden zunächst metallische Katalysator-Cluster benötigt. In der vorliegenden Arbeit wird als Katalysatormaterial Gold verwendet. Für die Erzeugung von Goldclustern werden zwei Ansätze verfolgt: Zum einen werden dünne Goldfilme auf die Silizium-Oberfläche aufgebracht, aus denen sich während eines Heizschritts selbstorganisiert einzelne Cluster bilden, siehe Abbildung 3.4a). Um darüberhinaus noch eine regelmäßige Anordnung von Clustern definierter Größe zu erhalten, wird die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte Elektronenstrahlolithographie verwendet, siehe Abbildung 3.4b). Mit dieser Methode lassen sich einzelne kreisförmige Goldfilme mit Durchmessern von im vorliegenden Fall $0,4\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ in regelmäßiger Anordnung herstellen. Ein geeigneter Heizschritt erzeugt aus diesen Goldfilmen einzelne, regelmäßig angeordnete Cluster.

Das Wachstum von Silizium-Nanorods unterhalb dieser Cluster erfolgt mit Hilfe einer Silan-CVD. Hierbei wird im Vakuum bei einer geeigneten Wachstumstemperatur, die in der Regel oberhalb der eutektischen Temperatur des betrachteten Systems liegt ($363\ \text{°C}$ für Au-Si), Silizium in der Gasphase angeboten. Dies geschieht in Form von Silan-Molekülen. Das Silizium diffundiert dann in die flüssigen Katalysator-Cluster und scheidet sich unterhalb derselben als einkristalliner Silizium-Nanorod aus.

Bei einem Druck im Regime 10^{-6} mbar in der Vakuumkammer wird als erstes das Silan durch ein Feindosierventil in die Kammer eingelassen. Das Silan liegt auf 5% verdünnt in Argon vor. Anschließend wird die Probe auf die gewünschte Wachstumstemperatur gebracht. Bei Erreichen der Wachstumstemperatur beginnt die Wachstumsdauer. Am Ende der Wachstumsdauer wird die Pro-

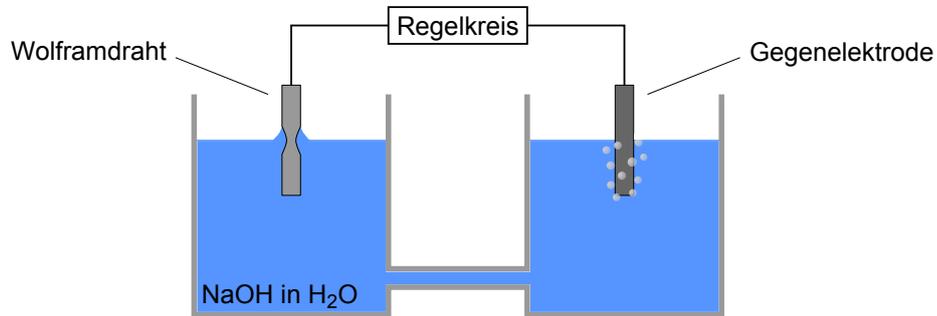


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des elektrochemischen Ätzstands zur Herstellung von Spitzen. Wolframdraht und Gegenelektrode werden in jeweils einem Becherglas in verdünnte Natronlauge eingetaucht. Die Bechergläser sind über eine Kapillare miteinander verbunden.

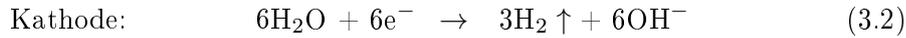
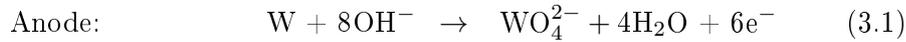
benheizung ausgeschaltet und der Kammerdruck mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe reduziert. Typische Parameter sind Wachstumstemperaturen von 400-600 °C, Silanpartialdrücke von 0,05-0,25 mbar und Wachstumsdauern von 1-20 min. Damit werden Silizium-Nanorods mit einem typischen Durchmesser von 100 nm und Längen im Bereich Mikrometer erzielt.

3.2.4 Spitzenherstellung

Sowohl für STM- und STS-Messungen als auch zur Kontaktierung für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen werden leitfähige Spitzen mit geringem Krümmungsradius (≤ 50 nm) benötigt. Bei STM- und STS-Messungen sorgen niedrige Krümmungsradien für eine optimale Auflösung, idealerweise bis zur atomaren Struktur. Bei der Kontaktierung von Oberflächen bieten möglichst scharfe Spitzen den Vorteil, dass sie einem idealen Punktkontakt am nächsten kommen. Außerdem sind kleine Krümmungsradien absolut notwendig zur Realisierung kleiner Kontaktabstände ($\leq 1 \mu\text{m}$), insbesondere bei der Kontaktierung von Nanostrukturen. Neben kleinen Krümmungsradien sollten die Spitzen auch einen ausreichend schmalen Schaft aufweisen, um auch in diesem Bereich einen Kurzschluss der Spitzen insbesondere bei geringen Kontaktabständen erfolgreich zu vermeiden. Diese Anforderungen werden von elektrochemisch geätzten Wolframspitzen erfüllt.

Zu deren Herstellung wird 2-molare Natronlauge in einem Doppelbecherglas verwendet. Wie in Abbildung 3.5 zu erkennen, besteht dieses aus zwei Bechergläsern, die über eine Kapillare miteinander verbunden sind. Ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,25 mm wird als Anode in eines der Bechergläser getaucht. Dabei wird der Draht zunächst etwa 5 mm tief in die Lauge eingetaucht und anschließend wieder um 1 mm herausgezogen. Dies unterstützt die Ausbildung eines Meniskus der Flüssigkeit am Draht. Die Gegenelektrode (Kathode) wird in dem anderen Becherglas in die Lauge getaucht. Zwischen den Elektroden wird eine Spannung von 12,5 V angelegt. Ein Regelkreis sorgt für die Abschaltung der Spannung sobald eine Grenzstromstärke unterschritten wird.

An den Elektroden kommt es zu folgenden Reaktionen [Ibe90]:



Das Wolfram geht also als anionisches Oxid in Lösung und an der Kathode entsteht gasförmiger Wasserstoff. Letzterer lässt sich als Bläschen an der Kathode beobachten. Diese sind auch der Grund für die Verwendung eines Doppelbecherglases: Die aufsteigenden Bläschen führen zu Erschütterungen der Flüssigkeitsoberfläche, die die Qualität der geätzten Spitzen herabsetzen würde, befänden sich beide Elektroden im selben Gefäß.

Der am Wolframdraht ausgebildete Flüssigkeitsmeniskus führt zu einem Ätzprofil, das eine Verjüngung des Drahtes etwa auf Höhe der Flüssigkeitsoberfläche bewirkt. Die dabei gebildeten Wolframoxid-Anionen fließen am Draht nach unten und formen in diesem Bereich eine Schutzschicht, die den Angriff der Lauge einschränkt [Ibe90]. Schließlich fällt das untere Ende des Drahtes ab. In diesem Moment schaltet der Regelkreis die angelegte Spannung ab, so dass die obere Spitze, die möglicherweise noch minimal in die Lauge eintaucht, nicht weiter geätzt wird. Zur Entfernung von Laugenresten wird die Spitze mit Isopropanol gespült und anschließend innerhalb weniger Stunden in ein Vakuum eingebracht.

Goldspitzen lassen sich prinzipiell mit verdünnter Salzsäure als Elektrolyt ätzen. Es wurde dafür 0,25 mm dicker Golddraht und 3-molare Salzsäure verwendet. Aufgrund der deutlich höheren Leitfähigkeit des Systems reicht eine Spannung von 2 V hier aus. Es zeigt sich jedoch, dass sich nur mit geringer Wahrscheinlichkeit eine lokale Verjüngung ausbildet, die ein Abfallen des unteren Teils des Drahtes und die Ausbildung einer Spitze am oberen Teildraht ermöglicht. In der Mehrzahl der Fälle wird anstelle einer lokalen Verjüngung der gesamte Draht, der sich in der Lösung befindet, geätzt. In diesem Fall bildet sich keine geeignete Spitze aus. Eine Alternative besteht darin, den Draht nur etwa 1 mm in die Lösung einzutauchen. Der Ätzprozess führt dann zu einer Art „Anspitzen“ des Drahtendes, das jedoch keine optimal scharfen Spitzen liefert. Insgesamt verläuft das Ätzen von Goldspitzen nicht zuverlässig und liefert keine definierten, scharfen Spitzen.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie – SEM

In der Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy* – SEM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl zeilenweise über die zu untersuchende Oberfläche gerastert. Synchron dazu wird die Intensität eines der dabei lokal erzeugten Wechselwirkungssignale zum Aufbau eines Bildes verwendet. Der dabei zu beobachtende Kontrast wird durch die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Primärelektronen und Probe bestimmt. Typische Energien der Primärelektronen liegen im Bereich 1-50 keV, wobei in der vorliegenden Arbeit 15 keV verwendet wurden. Das Wechselwirkungsvolumen der Primärelektronen in der Probe weist eine Keulenform auf und wird auch Streukeule genannt, diese ist in Abbildung

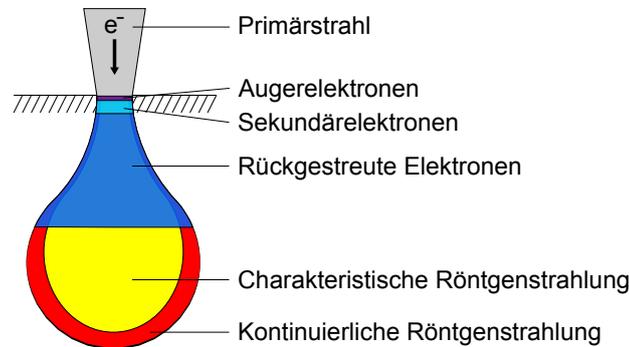


Abbildung 3.6: Zur Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops: Schematische Darstellung der Streukeule, die die Wechselwirkungsmechanismen hochenergetischer Elektronen mit Materie verdeutlicht. Nach [Lüt10].

3.6 schematisch dargestellt. Für die Rasterelektronenmikroskopie eignen sich nur elektrisch leitfähige Proben, da es sonst zu Aufladungseffekten kommt, die zu einer elektrostatischen Ablenkung der Elektronen führen. Gegebenenfalls genügt jedoch ein aufgedampfter Goldfilm.

Zu den auftretenden Wechselwirkungsmechanismen zwischen Primärstrahl und Probe gehört die Rückstreuung, bei der Primärelektronen elastisch gestreut werden und die Probe wieder verlassen. Dementsprechend besitzen rückgestreute Elektronen Energien von bis zu der Beschleunigungsenergie. Da das elastische Streuvermögen elementspezifisch ist, liefert dieses Signal einen Materialkontrast. Je nach Energie der Primärelektronen finden elastischen Streuprozesse in Tiefen von bis zu mehreren Mikrometern statt, und dies ist auch die Informationstiefe dieses Signals. [Rei77].

Sekundärelektronen werden bei inelastischen Streuprozessen der Primärelektronen von der Probe emittiert. Aufgrund ihrer geringen Energie (≤ 50 eV) können sie die Probe nur verlassen, wenn sie maximal wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche erzeugt werden. Dies ist der Bereich des schmalen „Halses“ der Streukeule. Die Ortsauflösung und Oberflächensensitivität dieses Signals sind also deutlich größer als für das Signal der Rückstreuung. Das Sekundärelektronensignal wird daher als Topographiekontrast genutzt. [Rei77].

Auger-Elektronen werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von ionisierten Probenatomen im Zuge der Rückkehr in den Grundzustand anstelle eines Photons emittiert. Aufgrund der geringen Energie der Auger-Elektronen ist dieses Signal besonders oberflächensensitiv. Da es außerdem materialspezifisch ist, eignet es sich zur chemischen Untersuchung von Oberflächen.

Außerdem kommt es beim Auftreffen hochenergetischer Elektronen auf Materie zur Emission von Röntgenstrahlung. Während das kontinuierliche Röntgenspektrum ein reines Nebenprodukt ist, lässt sich die materialspezifische charakteristische Röntgenstrahlung für eine chemische Analyse nutzen. Aufgrund der geringen Absorption von Röntgenquanten in Materie ist die Informationstiefe dieses Signals im Wesentlichen durch die Eindringtiefe der Primärelektronen gegeben und liegt somit in Abhängigkeit von Primärenergie und Probenmaterial typischerweise

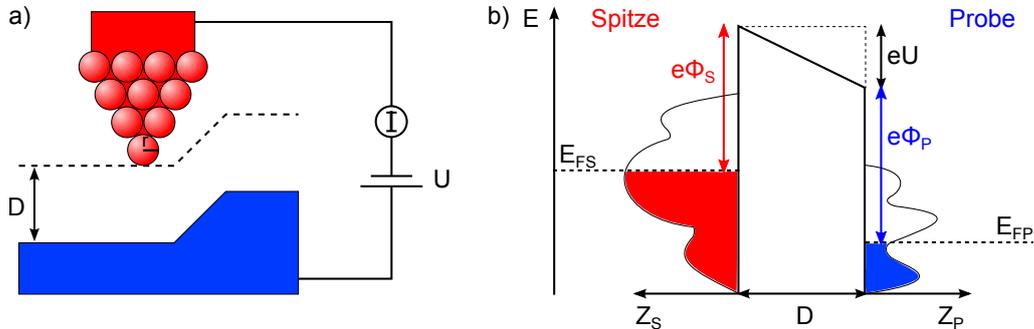


Abbildung 3.7: a) Im Rastertunnelmikroskop liegt zwischen Spitze und Probe die Spannung U an. Es fließt der Tunnelstrom I . Wird die Höhe der Spitze auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt, so ahmt die Bewegung der Spitze während einer Rasterbewegung über die Probe die Topographie derselben nach. b) Potentialdiagramm für das Tunneln von Elektronen von der Spitze eines STMs in die Probe. Z_S und Z_P bezeichnen die Zustandsdichte von Spitze und Probe.

zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$.

Für eine detailliertere Darstellung der Rasterelektronenmikroskopie sei auf [Rei77] verwiesen.

3.3.2 Rastertunnelmikroskopie – STM

Die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy* – STM) ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Zustandsdichte und damit in gewissem Maße auch der Topographie elektrisch leitfähiger Oberflächen bis hinunter zur atomaren Skala. Das Messprinzip beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, nach dem Elektronen Potentialbarrieren, die sie klassisch nicht überwinden können, dennoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchdringen. Da diese Wahrscheinlichkeit exponentiell von der Barrierenbreite abhängt, liefert der Tunnelstrom ein sehr empfindliches Abstandssignal. Im Rastertunnelmikroskop wird nun eine idealerweise atomar scharfe Spitze über die zu untersuchende, elektrisch leitfähige Oberfläche gerastert, wie in Abbildung 3.7a) schematisch dargestellt. Die Spannung U zwischen Spitze und Probe führt zu einem Tunnelstrom I , wenn der Abstand zwischen Spitze und Probe ausreichend klein ist ($\cong 1 \text{ nm}$). Im Konstanter-Strom-Modus (*constant current mode*) wird dieser Tunnelstrom mit Hilfe eines Regelkreises durch Höhenänderung der Spitze auf einem konstanten Wert gehalten. Bewegt sich die Spitze parallel zur Oberfläche, so ahmt ihre Bewegung auf einer Skala, die groß gegen atomare Dimensionen ist, die elektronische Korrugation und damit die Topographie der Oberfläche nach. Die dreidimensionale Bewegung der Spitze wird mit Hilfe von Piezoelementen realisiert, die eine Empfindlichkeit im Bereich $1\text{-}10 \text{ nm/V}$ aufweisen. Die laterale Auflösung $\sqrt{(2\text{\AA})(r + D)}$ ist jedoch im Wesentlichen durch den Krümmungsradius r der Spitze bestimmt und den Abstand zwischen Spitze und Probe, D [Ter85].

Ein Potentialdiagramm des Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 3.7b) gezeigt. Im dargestellten Fall tunneln Elektronen von der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe, während sie bei umgekehrter Spannung U aus den besetzten

Zustände der Probe heraus in die Spitze tunneln würden. Beide Fälle liefern unterschiedliche Bilder. In dieser Arbeit wird typischerweise in die Probe getunnelt.

Zur Berechnung des Tunnelstroms lässt sich die Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung verwenden. Diese erlaubt die Betrachtung einer nicht-rechteckigen Tunnelbarriere, wie sie hier aufgrund der Tunnelspannung und unterschiedlicher Austrittsarbeiten von Spitze und Probe vorliegt. Die Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung nimmt eine langsame Änderung des Potentials an, das heißt ein Potential, das über eine Elektronenwellenlänge als näherungsweise konstant angesehen werden kann. In diesem Fall ergibt sich der Tunnelstrom zu [Gün92]:

$$I = \int_0^{eU} Z_P(\vec{r}, E) Z_S(\vec{r}, E - eU) T(E, eU, \vec{r}) dE \quad (3.3)$$

dabei sind $Z_P(\vec{r}, E)$ und $Z_S(\vec{r}, E)$ die Zustandsdichten von Probe bzw. Spitze am Ort \vec{r} und der Energie E , gemessen relativ zur ihrer jeweiligen Fermienergie. Im betrachteten Fall ist $eU \geq 0$. Die Tunnelwahrscheinlichkeit T ist gegeben durch [Gün92]:

$$T(E, eU) = e^{-2\sqrt{2m\left(\frac{\Phi_P + \Phi_S}{2} + \frac{eU}{2} - E\right)\frac{D}{\hbar}}} \quad (3.4)$$

dabei ist m die Masse des Elektrons, Φ_P und Φ_S sind die Austrittsarbeiten von Probe bzw. Spitze und D ist der Abstand zwischen Spitze und Probe.

Hier zeigt sich die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von dem Abstand D zwischen Spitze und Probe. Der Tunnelstrom wird bestimmt durch die Faltung der Zustandsdichten von Spitze und Probe, gewichtet durch die Tunnelwahrscheinlichkeit. Die Zustandsdichte der Spitze ist zwar unbekannt, aber zumindest konstant bei lateraler Verschiebung. Sie kann auch näherungsweise als unabhängig von der Energie, also konstant im Integrationsbereich angenommen werden, da die Spitze metallisch und deren Zustandsdichte damit vergleichsweise groß ist.

Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy* – STS) lässt sich die Zustandsdichte der Probe in Abhängigkeit von der Energie lokal aufgelöst messen. Dafür wird der Tunnelstromregelkreis im Tunnelabstand kurzzeitig unterbrochen, die angelegte Spannung im gewünschten Intervall variiert und das Tunnelstromsignal aufgezeichnet. Dies liefert die Abhängigkeit $I(U)$. Aus Gleichung 3.3 folgt in der Näherung $Z_S(\vec{r}, E - eU) = \text{konst.}$ und $T(E, eU, \vec{r}) = \text{konst.}$:

$$I \propto \int_0^{eU} Z_P(\vec{r}, E) dE \quad (3.5)$$

Eine Ableitung liefert:

$$\frac{dI}{dU} \propto Z_P(\vec{r}, E) \quad (3.6)$$

Rastertunnelspektroskopiedaten werden daher in der Regel in der Form dI/dU aufgetragen, da diese Darstellung proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe ist.

Die aufgenommenen STM-Rohdaten enthalten typischerweise Messartefakte, die beispielsweise durch eine Hysterese der Piezoelemente verursacht werden. Die

Rohdaten werden daher gefiltert: Um Verschiebungen der auf der schnellen Rasterachse aufgenommenen Profile gegeneinander auszugleichen, wurden die Höhenmediane dieser Profile einander angepasst. Vereinzelt wurden Fehlerzeilen und Ausreißer entfernt. Wurde mit Hilfe einer Fouriertransformation gefiltert, so ist dies im einzelnen Fall angegeben. Außerdem wurde eine an alle Datenpunkte angepasste Ebene von den Daten abgezogen.

STS-Kurven wurden, soweit nicht anders angegeben, 10-20 Mal wiederholt und gemittelt. Weiterführende Literatur zu STM und STS ist beispielsweise [Gün92], [Ter85].

3.3.3 Leitfähigkeitsmessungen – Die Vier-Punkt-Methode

Das in Abschnitt 3.1 vorgestellte Vier-Spitzen-STM-SEM wird in dieser Arbeit verwendet, um Oberflächenleitfähigkeitsmessungen durchzuführen. Ein Vier-Spitzen-STM ist eine sehr flexible Methode, um Oberflächen auf mikroskopischer Skala in unterschiedlichen Kontaktanordnungen und -abständen zu kontaktieren. Wie auch bei makroskopischen Messungen bietet eine Vier-Punkt-Messung den Vorteil, dass Kontaktwiderstände nicht in die Messung eingehen, weil eine stromlose Spannungsmessung vorgenommen wird. Typischerweise wird bei vier kollinearen, äquidistanten Kontakten über die äußeren beiden ein Strom aufgeprägt und über die inneren beiden Kontakte ein Spannungsabfall gemessen, wie in Abbildung 3.8 dargestellt. Das Verhältnis von Spannung U zu Strom I liefert den Widerstand R . Für diesen gilt nach [Sch06]:

$$R_{3D} = \frac{U}{I} = \frac{1}{F} \frac{1}{2\pi d} \rho_V \quad (3.7)$$

dabei ist d der Kontaktabstand und ρ_V der spezifische Volumenwiderstand. F ist ein Korrekturfaktor, der für eine unendlich ausgedehnte Probe und ideale Punktkontakte eins ist. Für eine kollineare, äquidistante Kontaktanordnung kann F aufgespalten werden in $F = F_1 F_2 F_3$. Dabei berücksichtigt F_1 den Einfluss einer endlichen Dicke der Probe, F_2 den Einfluss einer endlichen lateralen Ausdehnung der Probe und F_3 den Einfluss der Position der Kontakte relativ zu den Kanten der Oberfläche. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Anordnungen mit Probenausdehnungen im Millimeterregime und Kontaktabständen im Mikrometerregime sind F_2 und F_3 in guter Näherung gleich eins. Entscheidend für die Auswirkungen von F_1 ist das Verhältnis von Kontaktabstand d und Probendicke D . „Dünne“ Systeme mit $D \leq d/2$ werden als zweidimensional bezeichnet. Hier gilt $F_1 = D/(2d \ln 2)$ [Sch06] und aus Gleichung 3.7 folgt:

$$R_{2D} = \frac{U}{I} = \frac{\ln 2}{\pi} \rho_{\square} \quad (3.8)$$

Hierbei wurde der Flächenwiderstand $\rho_{\square} = \rho_V/D$ eingeführt, dessen Einheit ebenso wie der des herkömmlichen Widerstands Ω ist. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird daher für den Flächenwiderstand häufig die Kennzeichnung Ω/\square verwendet. Interessanterweise ist der an einem zweidimensionalen System gemessene Widerstand R_{2D} *unabhängig* vom Kontaktabstand d . Diese vom Verhalten

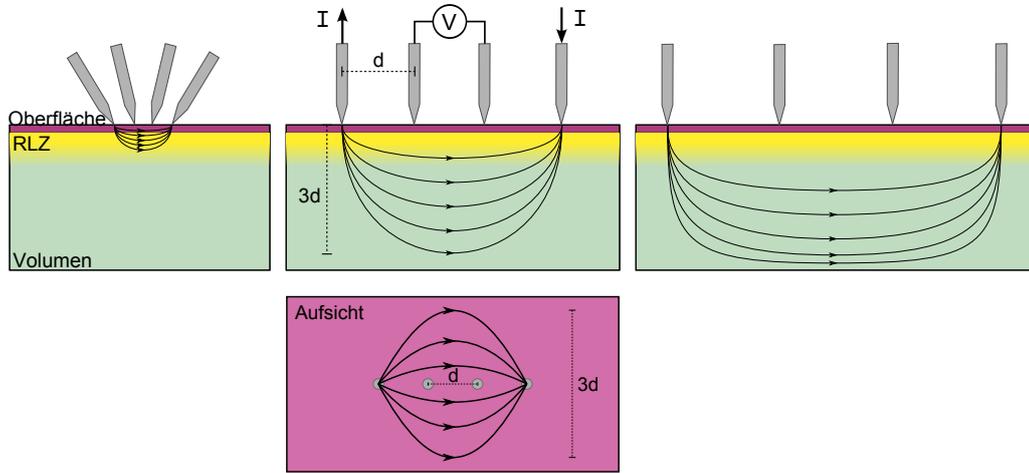


Abbildung 3.8: Vier-Punkt-Kontaktierung eines Halbleiters in kollinearer, äquidistanter Geometrie. Ein geringer Kontaktabstand führt zu erhöhter Oberflächensensitivität. Sehr große Kontaktabstände können zu erhöhten Widerständen führen, wenn die Ausdehnung der Strompfade ($\cong 3d$) die Größenordnung der Probendicke erreicht. Abbildung nach [Has03]. Auch auf der Oberfläche (pink) sind die Strompfade auf einer Breite von $3d$ ausgehnt.

eines dreidimensionalen Systems abweichende Abhängigkeit ist ein entscheidendes Kriterium bei der Interpretation von Leitfähigkeitsmessungen.

Für den Fall, dass die Annahme idealer Punktkontakte nicht gerechtfertigt ist, gilt [Hof09]:

$$R_{2D} = \frac{U}{I} = \frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{2d - r}{d + r} \right) \rho_{\square} \quad (3.9)$$

mit dem Radius der Kontaktfläche r . Außerdem gilt für ungleiche Kontaktabstände d_1, d_2, d_3 [Sch06]:

$$R_{3D} = \frac{U}{I} = \frac{1}{F} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_1 + d_2} - \frac{1}{d_2 + d_3} + \frac{1}{d_3} \right) \rho_V \quad (3.10)$$

Für eine quadratische Kontaktanordnung² an einem zweidimensionalen System gilt nach [Has07]:

$$R_{2D} = \frac{U}{I} = \frac{\ln 2}{2\pi} \rho_{\square} \quad (3.12)$$

²Es sei darauf hingewiesen, dass diese *nicht* der Kontaktanordnung nach van der Pauw entspricht. Van der Pauw hat gezeigt, dass sich der spezifische Widerstand ρ eines beliebig geformten, „dünnen“ Systems ohne Löcher durch Leitfähigkeitsmessungen über vier an dessen Rand beliebig angeordnete Kontakte A, B, C und D bestimmen lässt:

$$\rho = \frac{\pi D}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (3.11)$$

Dabei ist $R_{AB,CD}$ der sich aus einem zwischen den Kontakten A und B eingepprägten Strom und einer zwischen den Kontakten C und D abfallenden Spannung ergebende Widerstand. $R_{BC,DA}$ ist entsprechend der Widerstand, der sich aus einem zwischen den Kontakten B und C eingepprägten Strom und einer zwischen den Kontakten D und A abfallenden Spannung ergibt. D ist die Schichtdicke und f ein Geometriefaktor ausschließlich abhängig vom Verhältnis $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ [Sch06].

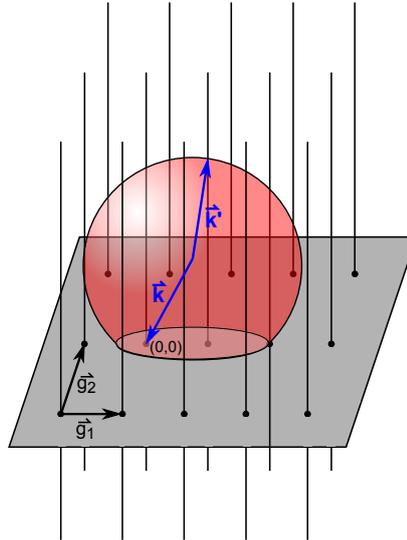


Abbildung 3.9: Zur elastischen Beugung niederenergetischer Elektronen an einer zweidimensionalen Oberfläche (LEED). Die Ewaldkugel (rot) dient der Veranschaulichung der Laue-Bedingung $\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel} = \vec{g}_{hk}$. Jeder Schnittpunkt einer reziproken Gitterstange mit der Ewaldkugel definiert ein \vec{k}' , für das die Laue-Bedingung erfüllt ist. Abbildung nach [Fau13].

Misst man auf die dargestellte Weise die Transporteigenschaften eines Halbleiters, so enthält der gemessene Wert stets Beiträge von sowohl der Oberfläche, als auch des Volumens und gegebenenfalls der Raumladungszone. Dabei kann das Gesamtsystem als Parallelschaltung der genannten Komponenten betrachtet werden. Die Ableitung der einzelnen *spezifischen* Widerstände erfordert dann eine genauere Betrachtung. Ein hilfreiches Unterscheidungsmerkmal der Beiträge ist die unterschiedliche Abhängigkeit des gemessenen Widerstands R_{3D} bzw. R_{2D} vom Kontaktabstand d : Während R_{2D} unabhängig vom Kontaktabstand d ist, verhält sich R_{3D} invers proportional zum Kontaktabstand.

Die Stromverteilung in einer Probe ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Die Ausdehnung der Strompfade in das Volumen hinein und auf der Oberfläche beträgt in erster Näherung den dreifachen Kontaktabstand $3d$ [Has03]. Ein geringer Kontaktabstand führt daher zu erhöhter Oberflächensensitivität der Messung. Sehr große Kontaktabstände können zu erhöhten Widerständen führen, wenn die Ausdehnung der Strompfade die Größenordnung der Waferdicke erreicht. Das Leitfähigkeitsverhalten geht dann von einem dreidimensionalen zu einem zweidimensionalen Verhalten über.

Für detailliertere Informationen sei auf [Hof09], [Sch06], [Mir64], [Shi97] und [Shi01] verwiesen.

3.3.4 Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen – LEED

Mittels elastischer Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction* – LEED) lässt sich die kristalline Struktur von Oberflächen bestimmen. Aufintegration des Signals über viele Einheitszellen hinweg führt dabei zu deutlich höherer Präzision als beispielsweise Rastersondenmethoden, wobei es im Gegenzug zu einem Verlust der Ortsauflösung kommt.

Elektronen mit Energien E im Bereich 20-200 eV haben nach $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ Wellenlängen λ von der Größenordnung 1 Å, also im Bereich des Atomabstands von Festkörpern. Sie eignen sich daher für Beugungsuntersuchungen an Festkörpern. Da die mittlere freie Weglänge von Elektronen dieser Energie im Festkörper nur wenige Ångström beträgt, handelt es sich hierbei um eine oberflächensensitive Methode.

Für einen dreidimensionalen Kristall lautet die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{hkl} \quad (3.13)$$

Die Differenz der \vec{k} -Vektoren des einfallenden bzw. gestreuten Elektrons muss also einem reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} entsprechen. Für eine Oberfläche liegt die Gitterperiodizität hingegen nur in zwei Dimensionen vor. Das reziproke Gitter einer Oberfläche besteht daher aus Gitterstangen, wie in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Laue-Bedingung reduziert sich in diesem Fall zu:

$$\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel} = \vec{g}_{hk} \quad (3.14)$$

Die Differenz der *Parallel*komponenten der k -Vektoren des einfallenden bzw. gestreuten Elektrons muss also einem Gittervektor \vec{g}_{hk} des *zweidimensionalen* reziproken Gitters der Oberfläche entsprechen. Diese Bedingung ist mit Hilfe der Ewaldkugel in Abbildung 3.9 veranschaulicht. Der Vektor \vec{k} wird dafür so eingezeichnet, dass er im Ursprung (0,0) des reziproken Gitters der Oberfläche endet. Um den Fußpunkt von \vec{k} wird die Ewaldkugel gezeichnet, deren Radius $|\vec{k}|$ entspricht. An Schnittpunkten der reziproken Gitterstangen mit der Ewaldkugel ist die Bedingung 3.14 erfüllt, es kommt zu konstruktiver Interferenz und damit einem Reflex im LEED-Bild. Eine tiefergehende Darstellung findet sich beispielsweise in [Hen94].

3.3.5 Rasterkraftmikroskopie – AFM

Das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope* – AFM) ist ebenso wie das STM eine Rastersondenmethode, nutzt jedoch eine gänzlich andere Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe: Anstelle eines Tunnelstroms beruht das Messprinzip in diesem Fall auf interatomaren Kräften. Im Gegensatz zum STM erlaubt diese Methode die Abbildung der reinen Topographie einer Oberfläche. Dabei lassen sich insbesondere auch isolierende Oberflächen untersuchen. Im AFM ist die Spitze, die während der Messung über die Oberfläche gerastert wird, an einer Blattfeder, dem *cantilever*, befestigt. Je nach wirkender Kraft zwischen Spitze und Probe wird die Blattfeder unterschiedlich ausgelenkt. Diese Bewegung wird

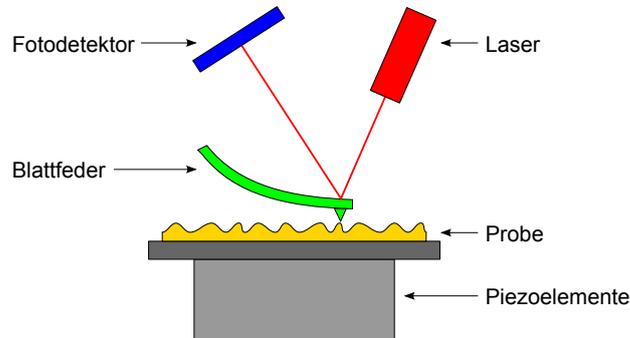


Abbildung 3.10: Das Rasterkraftmikroskop gibt Aufschluss über die Topographie einer Oberfläche. Dazu werden die zwischen einer Spitze und der Probe wirkenden Kräfte genutzt. Die Spitze ist an einer Blattfeder befestigt, deren Auslenkung mit Hilfe einer Laserreflektion und eines positionsempfindlichen Fotodetektors orts aufgelöst gemessen wird.

über die Reflektion eines Laserstrahls an der Oberseite der Blattfeder auf einem positionsempfindlichen Fotodetektor gemessen. Typischerweise wird der Abstand zwischen Spitze und Probe so nachgeregelt, dass die wirkende Kraft und damit die Auslenkung der Blattfeder konstant sind.

Rasterkraftmikroskopie wird in unterschiedlichen Messmodi durchgeführt. Im Kontaktmodus wird die Spitze mit nahezu mechanischem Kontakt über die Probe geführt. In diesem Nahbereich wirken im Wesentlichen repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe. Diese kommen zum einen aufgrund der Überlagerung der Wellenfunktionen von Spitze und Probe und dem Paulischen Ausschlussprinzip zustande. Außerdem trägt die Coulomb-Abstoßung der Kernladungen von Spitze und Probe dazu bei. Obwohl für den Kontaktmodus Blattfedern mit eher geringen Federkonstanten im Bereich 5-500 mN/m verwendet werden, kommt es vergleichsweise leicht zu Modifikationen an Spitze bzw. Probe.

Im dynamischen Modus ist dagegen auch eine kontaktfreie Messung möglich. Dabei wird eine vergleichsweise steife Blattfeder (Federkonstanten im Bereich 1-50 N/m) zu Schwingungen mit ihrer Eigenfrequenz angeregt. Die Spitze wird in einem Abstand von einigen 10 Å bis 100 Å über die Oberfläche geführt. Zwischen Spitze und Probe auftretende Kräfte führen zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz der Schwingung. In diesem Abstandsbereich sind die wirkenden Kräfte im Wesentlichen attraktive Van-der-Waals-Kräfte. Im dynamischen, kontaktlosen Modus wird unter UHV-Bedingungen die beste Auflösung bis hin zur atomaren Struktur erreicht.

Ein Spezialfall des dynamischen Modus ist der Intermittierender-Kontakt-Modus. Auch in diesem Modus wird die Blattfeder zu Schwingungen angeregt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe ist jedoch soweit verringert, dass die Spitze jeweils am tiefsten Punkt ihrer Schwingung die Probe kurz berührt. Der Intermittierender-Kontakt-Modus stellt gerade unter Umgebungsbedingungen einen guten Kompromiss dar, da Adsorbate auf der Oberfläche unter diesen Bedingungen die Messung im Nicht-Kontakt-Modus beeinflussen. Gleichzeitig ist die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung der Spitze im Intermittierender-Kontakt-Modus

geringer als im Kontakt-Modus. Atomare Auflösung wird jedoch nicht erreicht. Einen ausführlichen Überblick über die Methode der Rasterkraftmikroskopie gibt [Gie03].

In dieser Arbeit wurde der Intermittierender-Kontakt-Modus für die Untersuchung der Goldclusterbildung in Kapitel 4 verwendet. Dabei kam ein AFM der Firma Park Systems zum Einsatz. Die Spitzen bzw. deren Blattfedern weisen Federkonstanten von 40 N/m und Resonanzfrequenzen von typischerweise 325 kHz auf. Von den Topographie-Rohdaten wurde typischerweise eine geeignete Ebene abgezogen. Außerdem wurden die Höhenmediane der einzelnen Zeilen aneinander angepasst. Vereinzelt wurden Fehlerzeilen und Ausreißer entfernt.

4 Silizium-basierte Nanostrukturen

In diesem Kapitel sollen Silizium-basierte Nanostrukturen untersucht werden. Metallepitaxie auf Silizium führt zu definierten zweidimensionalen Elektronengasen – ein Modellsystem dafür ist die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion. Im Folgenden geht es insbesondere um die Frage, auf welche Weise sich Nanostrukturen herstellen lassen, die definierte, reine Oberflächen aufweisen, an denen sich oberflächenphysikalische Phänomene untersuchen lassen. Deshalb werden die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Herstellungsverfahren auch im Hinblick auf mögliche prozessbedingte Kontaminationen diskutiert. Dabei besteht eines der angestrebten Ziele darin, oberflächenphysikalische Untersuchungen auf lateral auf der Nanoskala eingeschränkten Oberflächen zu ermöglichen, um den Einfluss solcher Einschränkungen auf die Eigenschaften der Oberflächen – insbesondere deren Transportverhalten – zu untersuchen. Ein wesentlicher Teil dieses Kapitels beschäftigt sich darüber hinaus mit Silizium-Nanorods (Durchmesser ≤ 100 nm) und deren kontrolliertem Wachstum in Bezug auf Durchmesser, Länge, Position und Richtung. Wachstum an definierten Positionen ist essentiell, um eine Vereinzelnung der Nanorods zu erreichen und damit eine detaillierte Charakterisierung der Nanorods und ihrer Umgebung zu ermöglichen. Auch für eine potentielle Integration in elektronische Bauteile ist eine definierte und kontrollierte Synthese wichtig. Die dazu verwendeten Methoden sind außerdem hilfreich für die Herstellung von Systemen regelmäßig angeordneter Nanorods, die mit ihren besonderen Eigenschaften interessant auch für Anwendungen zum Beispiel in der Optik (Plasmonik) oder Photovoltaik sind. In Kapitel 5 werden liegende Silizium-Nanorods ebenso wie Silizium-basierte Mesa-Strukturen für die Realisierung lateral eingeschränkter Oberflächen funktionalisiert.

Im Folgenden werden zunächst in Abschnitt 4.1 Silizium-basierte Mesa-Strukturen vorgestellt. Daran schließen sich die Abschnitte 4.2 und 4.3 über Silizium-Nanorods an. Diese beschäftigen sich mit dem Wachstum von Silizium-Nanorods nach Clusterbildung durch Selbstorganisation beziehungsweise der Charakterisierung der Oberfläche in der Umgebung der Nanorods bzw. Cluster. Dem folgt der Abschnitt 4.4 über das Wachstum regelmäßig angeordneter Silizium-Nanorods, wobei die beiden Verfahren Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) und Elektronenstrahlolithographie vorgestellt werden. Abschließend beschäftigt sich Abschnitt 4.5 mit Verfahren zur Präparation möglichst reiner und defektarmer Oberflächen und dünner Filme, die auch auf nanostrukturierten Siliziumoberflächen angewendet werden können.

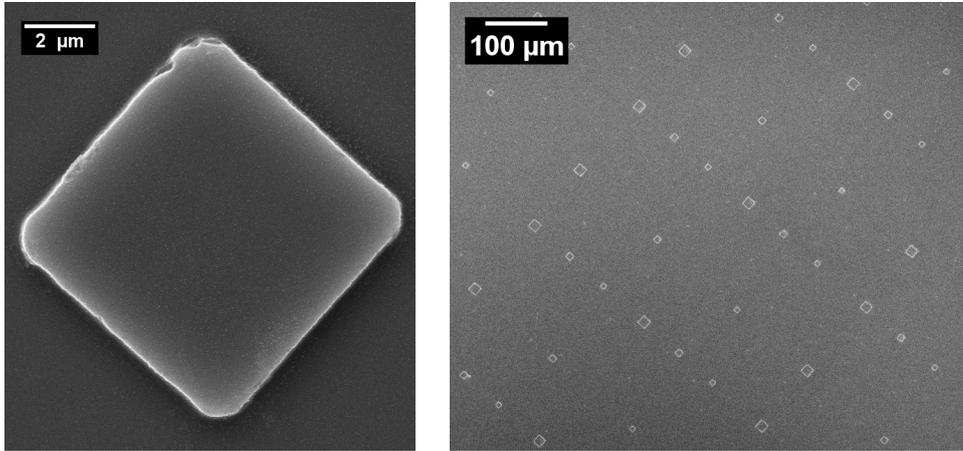


Abbildung 4.1: Mittels optischer Lithographie und reaktivem Ionenätzen hergestellte Mesa-Strukturen der Kantenlängen $8\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ und $15\ \mu\text{m}$. SEM-Aufsicht.

4.1 Mesa-Strukturen

Mittels optischer Lithographie (vergleiche auch Abschnitt 3.2.2) und reaktivem Ionenätzen wurden Mesa-Strukturen¹ auf einer Si(111)-Oberfläche hergestellt. Nach Aufbringen eines photosensitiven Lacks, Belichtung durch eine geeignete Maske und einem Entwicklungsschritt bleiben einzelne quadratische Strukturen des Lacks auf der Oberfläche vorhanden. Mittels reaktivem Ionenätzen mit SF_6 werden nun etwa $400\ \text{nm}$ der ungeschützten Silizium-Oberfläche abgetragen. Anschließend wird der Lack entfernt und die Oberfläche mit SC1 und einem HF-Dip gereinigt. Die verwendete Maske liefert quadratische erhabene Strukturen der Kantenlängen $8\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ und $15\ \mu\text{m}$, wie in Abbildung 4.1 erkennbar. Die Höhe der Strukturen beträgt etwa $400\ \text{nm}$.

Bei diesem *Top-down*-Ansatz zur Erzeugung Silizium-basierter Nanostrukturen kommt es zu einer Kontamination der Oberfläche durch organische Rückstände der verwendeten Photolacke und Chemikalien. Die durchgeführten Reinigungsschritte führen zu einer Aufrauung der Oberfläche, die verstärkt auch auf der die Mesa-Strukturen umgebenden Fläche durch das reaktive Ionenätzen stattfindet. Diese Strukturen sollen in Kapitel 5 dazu verwendet werden zu untersuchen, inwieweit sie zur Messung der Leitfähigkeit lateral begrenzter Oberflächen verwendet werden können.

4.2 Silizium-Nanorods

Der *Bottom-up*-Ansatz des selbstorganisierten Wachstums von Silizium-Nanorods nach dem Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus (siehe dazu Abschnitt 2.1.1) bietet den Vorteil, dass keinerlei organische Substanzen (zum Beispiel photosensitive Lacke) bei der Prozessierung notwendig sind und damit eine Kontamination durch

¹„Mesa“ (Tafelberg) bezeichnet in der Halbleitertechnik erhabene Strukturen mit ebener Fläche und steilen Flanken.

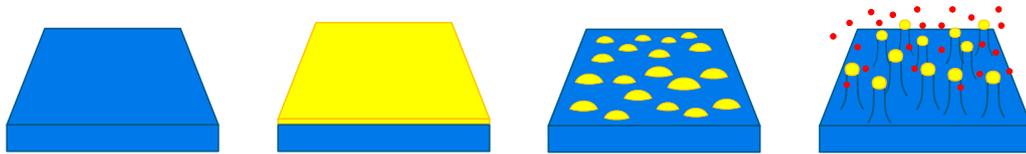


Abbildung 4.2: Zum Wachstum von Silizium-Nanorods nach Clusterbildung durch Selbstorganisation: Das Katalysator-Metall wird als dünner Film deponiert und bildet oberhalb der eutektischen Temperatur des Systems einzelne Cluster durch Selbstorganisation. Nanorod-Wachstum erfolgt nach dem VLS-Mechanismus unterhalb der einzelnen Cluster. Dieser Prozess ist detailliert in Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

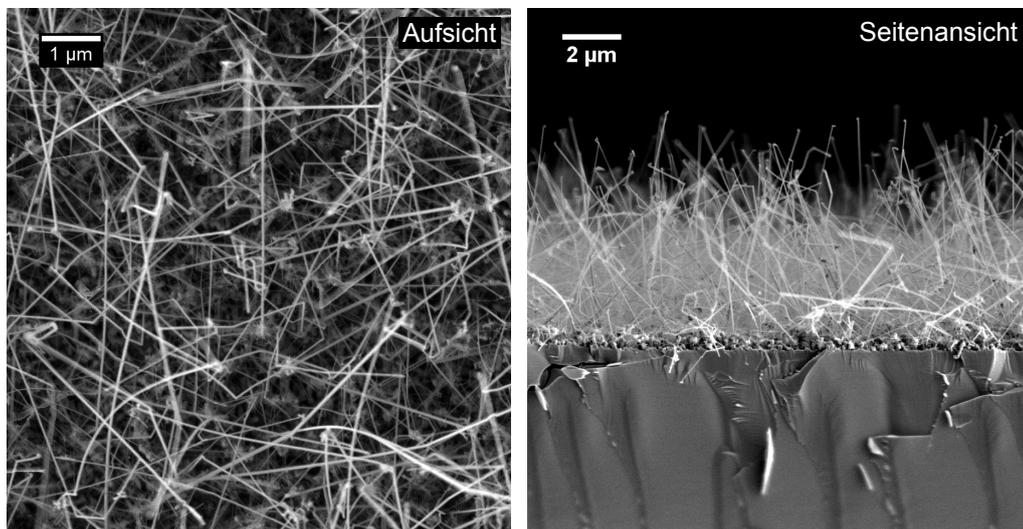


Abbildung 4.3: SEM-Aufnahmen von nach selbstorganisierter Goldclusterbildung gewachsene Silizium-Nanorods. Die Silizium-Oberfläche wurde mit einer SC1-Reinigung und einem HF-Dip vorbehandelt. Es wurde 1 nm Gold deponiert. Die Clustererzeugung fand bei 400 °C statt, das Wachstum der Rods mittels CVD bei einem Silan-Partialdruck von 0,05 mbar bei einer Substrattemperatur von 400 °C für 20 min.

diese vermieden wird. Nach einer SC1-Reinigung zur Entfernung möglicher organischer Verunreinigungen – dieser Schritt hat sich als unbedingt notwendig herausgestellt – und einem HF-Dip wird im UHV ein dünner Goldfilm (1-10 nm dick) auf eine Si(111)-Oberfläche aufgebracht. Durch Heizen auf eine Temperatur oberhalb der eutektischen Temperatur des Systems bilden sich einzelne Au-Si-Cluster durch Selbstorganisation. Das Anbieten zusätzlichen Siliziums aus der Gasphase in Form von Silan-Molekülen führt dann zu dem Wachstum von Silizium-Nanorods unterhalb der Au-Si-Cluster, wie schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Die physikalischen Details dieses Prozesses sind in Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

Ein Beispiel für das Wachstum von Silizium-Nanorods nach dem VLS-Mechanismus ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Schichtdicke des ursprünglichen Goldfilms betrug 1 nm und das Wachstum fand bei einem Silan-Partialdruck von 0,05 mbar bei einer Temperatur von 400 °C für 20 min statt. Das Ergebnis ist ein dichter Wald von Silizium-Nanorods. Diese haben einen Durchmesser von etwa 100 nm

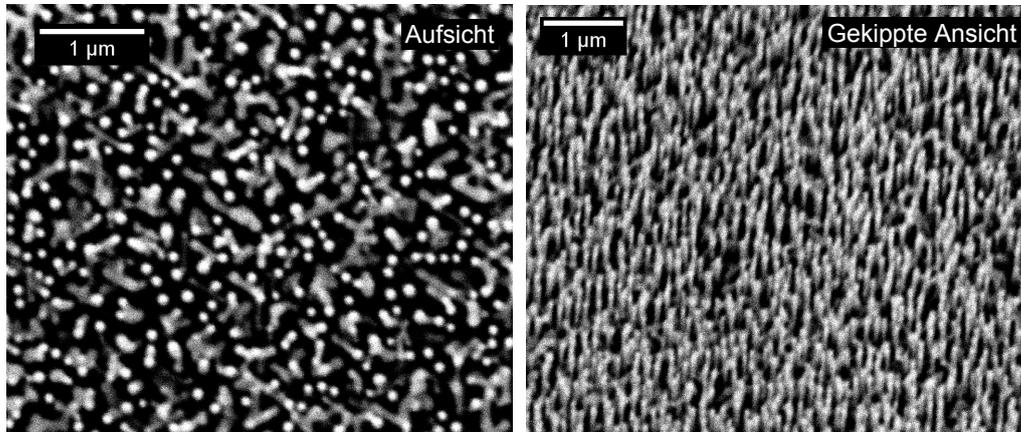


Abbildung 4.4: SEM-Aufnahmen von nach selbstorganisierter Goldclusterbildung gewachsenen Silizium-Nanorods. Die Silizium-Oberfläche wurde mit einer SC1-Reinigung und einem HF-Dip vorbehandelt. Es wurden 3 nm Gold deponiert. Die Clustererzeugung fand bei 400 °C statt, das Wachstum der Nanorods mittels CVD bei einem Silan-Partialdruck von 0,25 mbar bei einer Substrattemperatur von 400 °C für 50 s.

und eine Länge von einigen Mikrometern. Ein Großteil der Nanorods ist nicht oder nur teilweise senkrecht gewachsen.

Abbildung 4.4 zeigt zum Vergleich das Ergebnis nach einer Wachstumsdauer von 50 s bei einem Silan-Partialdruck von 0,25 mbar. Die Schichtdicke des Goldfilms betrug 3 nm. Die Dicke der gewachsenen Silizium-Nanorods liegt wieder im Bereich von 100 nm, ihre Länge lässt sich nun jedoch auf ≤ 500 nm abschätzen und liegt damit deutlich unter der zuvor beobachteten Länge. Der Anteil der senkrecht gewachsenen Nanorods ist deutlich höher als im vorherigen Beispiel und lässt sich auf über 50 % abschätzen.

Im Sinne einer kontrollierten Synthese von Silizium-Nanorods wird ein senkrecht Wachstum der Nanorods angestrebt. Eine Abweichung davon kann verschiedene Ursachen haben. Auf einer Si(111)-Oberfläche werden für Durchmesser ≥ 50 nm im Wesentlichen $\langle 111 \rangle$ -orientierte Nanorods erwartet, im Gegensatz zu bei kleineren Durchmessern ebenfalls möglichen $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Orientierungen [Sch05]. Jedoch gibt es neben der senkrechten Realisierung einer $\langle 111 \rangle$ -Orientierung auch drei $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, die aus dieser senkrechten Richtung herausgekippt sind. Dies wird in Abschnitt 4.4.2 diskutiert.

Auch während des Wachstums selbst können Änderungen der Wachstumsrichtung (Knicke) auftreten. Westwater *et al.* beobachten, dass deren Auftreten für Temperaturen ≥ 440 °C und Silan-Partialdrücke etwa $\leq 0,5$ mbar größtenteils vermieden werden kann [Wes97]. Da die Temperatur in den genannten Beispielen unverändert ist und die Druckabhängigkeit einen umgekehrten Trend zeigt, scheinen dies nicht die entscheidenden Parameter zu sein. Einzig die in Abbildung 4.3 deutlich größere Gesamtlänge kann zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Knicks in einem Nanorod führen. Ein weiterer möglicher Einfluss geht von der Katalysator-Clustergröße aus: Je größer der Cluster, desto größer ist der Energieaufwand für seine Verkippung und desto unwahrscheinlicher ist dies

deshalb [Sch10]. In den gezeigten Beispielen liegen jedoch in etwa gleiche Nanoroddurchmesser und damit auch gleiche Clustergrößen vor. Damit ergibt sich außerdem, dass die erhöhte Menge Gold auf der Oberfläche in Abbildung 4.4 lediglich zu einer erhöhten Dichte der Nanorods geführt hat. Denkbar ist aber auch eine schlichte mechanische Instabilität der sehr langen Nanorods in Abbildung 4.3, die zu einem Verbiegen und Abknicken führt.

Wachstumsdauer und Silan-Partialdruck und damit auch deren Produkt, die Silan-Dosis, gehen linear in die Länge der gewachsenen Nanorods ein [Lew03]. Bezüglich der Wachstumsdauer ist dies trivial, geht man von einer vernachlässigbaren Nukleationszeit der Nanorods aus. Die Nukleationszeit ist die Zeit zwischen Erreichen der Wachstumsbedingungen (Druck, Temperatur) und Beginn des Wachstums. Ein erhöhter Silan-Partialdruck führt zu stärkerer Übersättigung der Katalysatorcluster und damit einer größerer Ausscheidungsrate von Silizium. Die Silan-Dosis beträgt in den Abbildungen 4.3 und 4.4 $6 \cdot 10^7$ L bzw. $1,3 \cdot 10^7$ L und korreliert damit mit der Länge der Nanorods. Daraus ergibt sich, dass das Wachstum nicht signifikant vorzeitig geendet hat. Wie in Abschnitt 4.4 diskutiert wird, ist ein vorzeitiges Ende des Rodwachstums aufgrund eines Verlustes des Au-Si-Clusters durch Oberflächendiffusion möglich. Da dieser Fall hier vernachlässigt werden kann, lassen sich die Wachstumsgeschwindigkeiten zu etwa $0,25 \mu\text{m/s}$ für Abbildung 4.3 und $\leq 0,6 \mu\text{m/s}$ für Abbildung 4.4 abschätzen. Die Unsicherheit in letzterem Fall ergibt sich aus der nicht genau bestimmbarer Länge der Nanorods. Die Wachstumsgeschwindigkeit korreliert damit mit dem Silan-Partialdruck, vergleichbar mit den Beobachtungen von Lew *et al.*, die dafür eine lineare Abhängigkeit finden [Lew03].

Um eine detailliertere Charakterisierung der Nanorods und der sie umgebenden Oberfläche zu ermöglichen, müssen einzelne, voneinander separierte Nanorods gewachsen werden. Zunächst wird im folgenden Abschnitt die Silizium-Oberfläche nach der Clusterbildung näher untersucht.

4.3 Die Silizium-Oberfläche nach der Au-Si-Clusterbildung

Um die Prozesse auf der Silizium-Oberfläche in der Umgebung der nach Clusterbildung durch Selbstorganisation gewachsenen Nanorods genauer untersuchen zu können, wurden mittels Elektronenstrahlolithographie (siehe Abschnitt 3.2.2) einzelne kleine Goldfilme mit Durchmessern von $0,4 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ erzeugt. Die Dicke der Goldfilme betrug 12 nm . Durch einen Heizschritt auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min wurden aus den Goldfilmen Cluster erzeugt. Entsprechend des Phasendiagramms des Systems Au-Si, das in Abbildung 2.2 dargestellt ist, sollten diese bereits eine Silizium-Konzentration von etwa 19% aufweisen.

Die strukturellen Veränderungen während der Clusterbildung wurden mittels AFM untersucht. Dazu zeigt Abbildung 4.5 AFM-Messungen zweier Filme mit Durchmessern von $0,4 \mu\text{m}$ und $1,5 \mu\text{m}$ vor und nach der Clusterbildung. Für vergleichsweise große Strukturen tritt, wie hier am Beispiel des Goldfilms mit einem Durchmesser von $1,5 \mu\text{m}$ zu erkennen, vor dem Heizschritt am Rand der Struktur

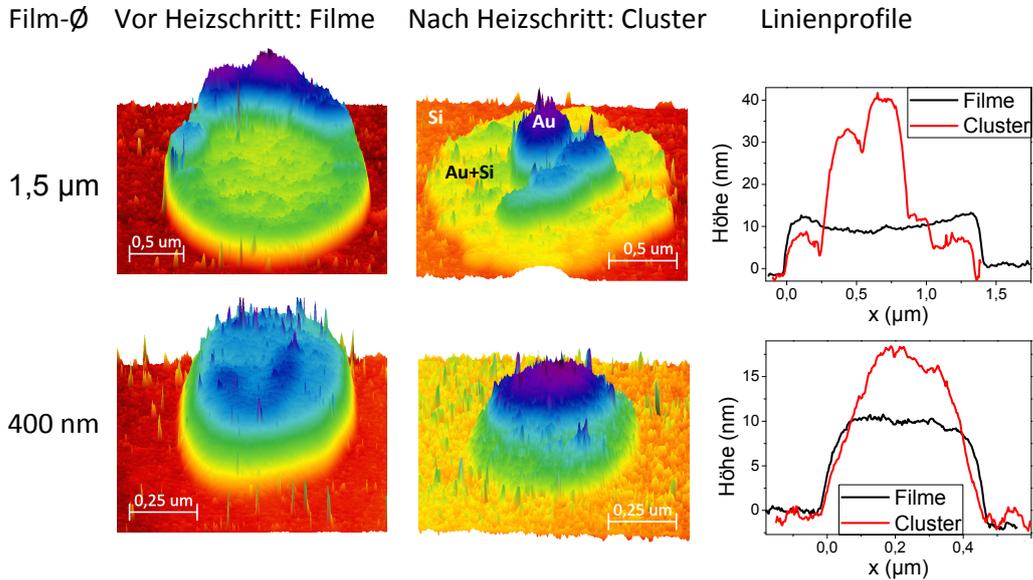


Abbildung 4.5: Mittels Elektronenstrahlithographie erzeugte, lateral eingeschränkte Goldfilme einer Dicke von 12 nm: AFM-Messungen vor und nach der Clusterbildung, die bei 400 °C für 30 min stattfand. Linienprofile durch das Zentrum der Filmbereiche sind einander gegenüber gestellt. Ist der erzeugte Cluster kleiner als der ursprüngliche Film, zeigt sich eine erhöhte Topographie und Rauigkeit in seiner Umgebung.

eine Erhöhung auf. Diese befindet sich für alle Strukturen einer Probe stets auf der gleichen Seite. Mögliche Gründe dafür sind eine nicht zentrierte Positionierung der Strukturen über dem Verdampfertiegel oder eine Verkippung der Probe während der Deposition des Goldfilms.

Während des Heizschritts zieht sich der Goldfilm mit dem Durchmesser von 1,5 μm zu einem Cluster mit einem Durchmesser von etwa 0,6 μm zusammen. Im Bereich des ursprünglichen Films lässt sich eine erhöhte Topographie und Rauigkeit beobachten. Wahrscheinlich ist, dass das Gold nicht vollständig in den Cluster übergegangen ist und der Bereich des ursprünglichen Films auch nach dem Heizschritt mit Gold kontaminiert ist. Dies wird weiter unten diskutiert werden.

Im Gegensatz dazu bildet sich aus einem Film mit einem Durchmesser von 0,4 μm während des Heizschritts ein Cluster der gleichen Größe. Die Struktur ändert also nur ihre Form, nicht aber ihre Größe. Die aus den AFM-Messungen extrahierten Linienprofile in Abbildung 4.5 verdeutlichen diese Formänderung der Filme bzw. Cluster während des Heizschritts. Zu einer Volumenänderung kommt es aufgrund der Eindiffusion von 19 % Silizium in das Gold (vergleiche Phasendiagramm in Abschnitt 2.1.1) während des Heizschritts.

Die *reine* Formänderung der kleinen Struktur hat den großen Vorteil, dass der vergleichsweise undefinierte Bereich des ursprünglichen Films um den Cluster herum, wie er zum Beispiel bei der Struktur mit einem Durchmesser von 1,5 μm zu sehen ist, nicht auftritt. Entscheidend hierfür ist ein geeignetes Verhältnis von Durchmesser zu Schichtdicke (und dadurch definiertem Volumen) des ursprünglichen Goldfilms: Ist dieses Verhältnis groß, bildet sich auf einer großen Fläche ein

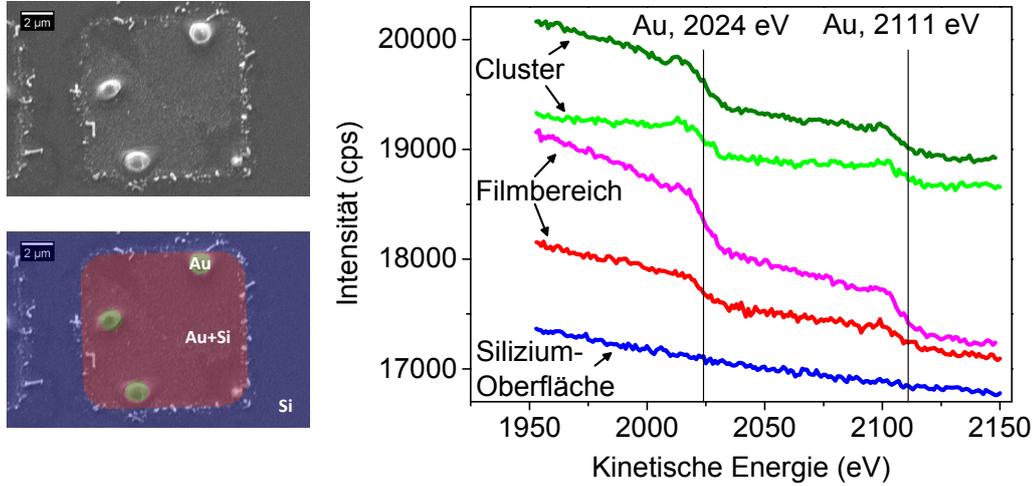


Abbildung 4.6: Goldfilme der Größe $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ wurden nach dem Clustererzeugenden Heizschritt mittels Mikro-Augerelektronen-Spektroskopie auf ihre chemische Zusammensetzung hin überprüft. Die Cluster (grün) und der Bereich des ursprünglichen Films (rot) liefern ein deutliches Gold-Signal, das auf der reinen Siliziumfläche (blau) nicht vorhanden ist. Die Kurven sind um geeignete Offsets in y-Richtung verschoben.

vergleichsweise kleiner Cluster aus. Für ein optimales Verhältnis besitzen Goldfilm und Goldcluster hingegen den *gleichen* Durchmesser. Dieses optimale Verhältnis lässt sich in Anlehnung an Meyer auf der Heide wie folgt abschätzen [MadH11]: Für das Verhältnis von Filmvolumen V_F und Clustervolumen V_C wird

$$1,19 \cdot V_F = V_C \quad (4.1)$$

gefordert, was die Eindiffusion von 19% Silizium in das Gold berücksichtigt und eine mögliche Desorption von Gold vernachlässigt. Wird der Cluster als Kugelkappe angenähert, so ergibt sich:

$$1,19 \cdot r_F^2 h_F = \frac{1}{6} h_C (3r_F^2 + h_C^2) \quad (4.2)$$

wobei r_F bzw. h_F Filmradius bzw. Filmhöhe bezeichnen und h_C die Höhe des Clusters angibt, die sich als $h_C = 2r_F \tan(\alpha/4)$ mit dem Öffnungswinkel der Kugelkappe α ausdrücken lässt. Daraus ergibt sich unter Annahme eines Kontaktwinkels von 43° zwischen Cluster und Substrat (gemessen innerhalb des Clusters) ein optimales Verhältnis von Filmdurchmesser/Schichtdicke = 12. Für kleinere Verhältnisse ist der Cluster größer als der ursprüngliche Film, so dass auch in diesem Fall der undefinierte Bereich um den Cluster herum nicht auftritt. Für die in Abbildung 4.5 gezeigte Struktur mit einem Durchmesser von 400 nm liegt das Verhältnis von Filmdurchmesser/Schichtdicke hingegen bei etwa 30. Vermutlich liegt dies in Abweichungen von den Annahmen des Modells begründet.

Neben den strukturellen Veränderungen während der Clusterbildung sind auch die chemischen Eigenschaften der Oberfläche nach der Clusterbildung von Be-

²Dieser Winkel wurde bestimmt in [Res03].

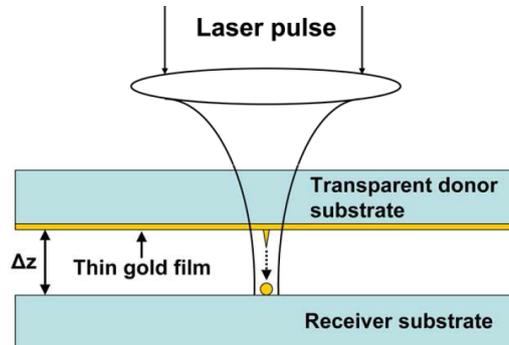


Abbildung 4.7: Laser-Induced Forward Transfer: Ein Goldfilm auf einem transparenten Substrat wird von hinten mit einem fokussierten Laser beschossen und lokal verflüssigt. Das entsprechende Goldvolumen erhält einen Impuls und fliegt auf ein parallel positioniertes Empfängersubstrat. Aus [Kuz12].

deutung. Deshalb wurde eine qualitative chemische Untersuchung der Oberfläche mittels Mikro-Augerelektronen-Spektroskopie durchgeführt. Dieses Verfahren hat eine Informationstiefe von wenigen Nanometern³. Es wurde ein Integrationsbereich von etwa $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ verwendet, der signifikante Signale lieferte. Angepasst an diesen Integrationsbereich wurden für diese Untersuchung Teststrukturen von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ erzeugt. Abbildung 4.6 zeigt ein SEM-Bild einer solchen Teststruktur nach dem Cluster-erzeugenden Heizschritt. Es haben sich drei Cluster innerhalb der Struktur gebildet, die jeweils einen Durchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$ aufweisen. Betrachtet wurden nun die drei Bereiche „Cluster“ (grün), „Bereich des ursprünglichen Films“ (rot) und die „Silizium-Oberfläche“ (blau), auf der sich kein Goldfilm befunden hat.

Die mittels Mikro-Augerelektronen-Spektroskopie erhaltenen Spektren in Abbildung 4.6 liefern sowohl für den Cluster als auch für den Filmbereich ein deutliches Goldsignal, das nur auf der reinen Siliziumfläche nicht vorhanden ist. Da die Signale von einem energieabhängigen Untergrund überlagert sind, erscheinen sie zunächst als Kanten im Spektrum. Erst eine ausreichende Signalstärke führt zu einem Auftreten von lokalen Maxima. Für Gold ist aufgrund seiner hohen Ordnungszahl (Gold: $Z = 79$) keine große Signalstärke zu erwarten⁴.

Die Goldsignale von Cluster und Filmbereich sind von vergleichbarer Stärke. Bis zu einer Tiefe von 4 nm entspricht die Gold-Konzentration der Oberfläche im Bereich des ursprünglichen Films also etwa der des Au-Si-Clusters (etwa 19% Silizium). Daher muss von einer signifikanten Verunreinigung der Oberfläche des ursprünglichen Filmbereichs mit Gold ausgegangen werden.

Bei der Erzeugung von Silizium-Nanorods nach Deposition eines dünnen Gold-

³Die Oberfläche wird mit dem fokussierten Elektronenstrahl eines SEMs ortsaufgelöst angeregt. Die Informationstiefe ergibt sich aus der kinetischen Energie der Auger-Elektronen, die das Material nur verlassen können, wenn die Entfernung zwischen dem Ort ihrer Erzeugung und der Oberfläche kleiner als die mittlere freie Weglänge ist. Diese beträgt bei einer kinetischen Energie von 2100 eV in Silizium etwa 4 nm [Tan11].

⁴Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Augerprozesses (Emission eines Augerelektrons anstelle eines Photons) ist für Elemente hoher Ordnungszahl sehr klein: $\leq 5\%$ für $Z = 79$.

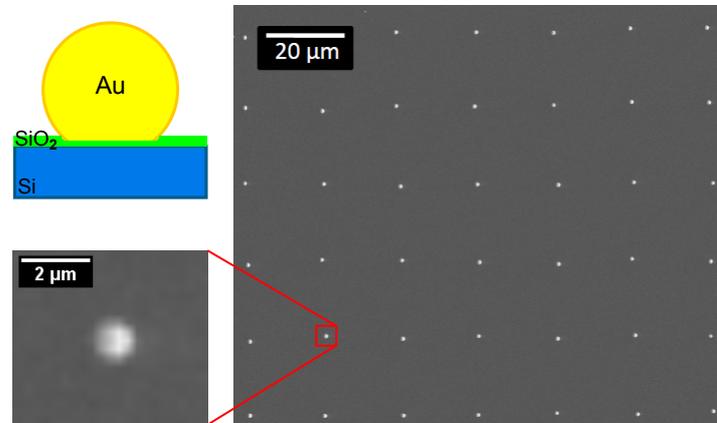


Abbildung 4.8: Das LIFT-Verfahren liefert bei geeigneter Verschiebung des Empfängersubstrats (hier Silizium) eine regelmäßige Anordnung von fast kugelförmigen Goldclustern. Hier eine SEM-Aufsicht. Die Schemaskizze verdeutlicht das mögliche Vorhandensein von SiO₂.

films auf der gesamten Probenoberfläche und anschließender selbstorganisierter Clusterbildung entspricht der „ursprüngliche Filmbereich“ der gesamten Probenoberfläche! Damit muss von einer Sättigung der gesamten Probenoberfläche mit Gold ausgegangen werden. Wie die AFM-Messungen in Abbildung 4.5 gezeigt haben, führt dies auch zu einer Aufrauung der Oberfläche im Nanometerbereich. Während dieses Verfahren also wie eingangs erwähnt die Vorteile einer definierten Prozessführung im Vakuum und die Abwesenheit organischer Substanzen bietet, führt die nicht-differenzierte Deposition von Gold auch zu Nachteilen in Form einer Gold-Kontamination der gesamten Oberfläche. Um dem zu begegnen, sind Verfahren der Nanostrukturierung notwendig. Diese sind auch interessant im Hinblick auf ein definiertes und regelmäßiges Wachstum von Silizium-Nanorods. Zwei Möglichkeiten für das Wachstum regelmäßig angeordneter Silizium-Nanorods werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

4.4 Regelmäßig angeordnete Silizium-Nanorods

Für das Wachstum regelmäßig angeordneter Silizium-Nanorods mit definierten Durchmessern wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei Ansätze verfolgt: Dies sind der Laser-Induced Forward Transfer (LIFT), der am Laserzentrum Hannover in der Gruppe Chichkov durchgeführt wurde und die Elektronenstrahlolithographie. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden.

4.4.1 Laser-Induced Forward Transfer

Für den Laser-Induced Forward Transfer [Kuz12] wird eine dünne Goldschicht auf ein transparentes Substrat deponiert. Dieses wird von der Rückseite mit einem fokussierten Laser beschossen, der jeweils lokal eine kleine Menge Gold verflüssigt. Diese erhält dabei einen Impuls und wird auf ein beliebiges Substrat übertragen,

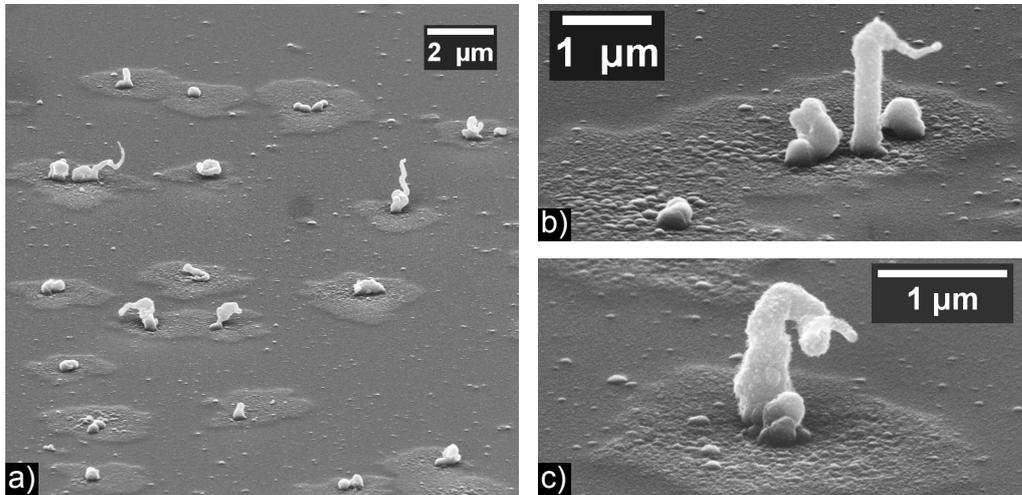


Abbildung 4.9: Die mittels LIFT erzeugten Goldcluster von 250 nm Durchmesser wurden bei einer Substrattemperatur von 600 °C für 20 min einem Silanpartialdruck von 0,25 mbar ausgesetzt. Die Abbildungen zeigen SEM-Aufnahmen in gekippter Ansicht. a) An einzelnen Clustern hat Rod-Wachstum stattgefunden. b), c) Diese sind jedoch nicht gerade gewachsen und weisen eine starke Verjüngung in Richtung der Spitze auf. Um die Cluster herum haben sich in etwa kreisförmige Strukturen gebildet („Höfe“).

das parallel dazu positioniert ist. Dies ist schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt. Bei geeigneter Verschiebung des Ziel-Substrats liefert dieses Verfahren eine regelmäßige Anordnung von Clustern. Unterschiedliche Clusterdurchmesser lassen sich durch Variation der deponierten Leistung erzielen. Da dieser Vorgang technisch bedingt unter Atmosphärenbedingungen abläuft, lässt sich eine Oxidation der nach einer SC1-Reinigung HF-gedippten Silizium-Oberfläche auch unter optimierten Bedingungen, das heißt einer möglichst kurzen Zeit zwischen HF-Dip und Deposition (20-30 min, führt zu 0,2 Å Oxiddicke nach [Hen02]), vor und auch nach der Deposition nicht vollständig vermeiden. Nach der Cluster-Deposition lässt sich entstandenes Oxid nicht mehr entfernen, ohne dass die Cluster zerstört oder von der Oberfläche entfernt würden.

An einer auf diese Weise hergestellten Probe mit Clusterdurchmessern von 250 nm wurde eine Silan-CVD bei einem Silan-Partialdruck von 0,25 mbar bei 600 °C für 20 min durchgeführt. Die im Vergleich zu den in Abschnitt 4.2 gezeigten Beispielen erhöhte Temperatur von 600 °C wurde gewählt, da sich dies bei stärker verunreinigten Oberflächen, und eine solche liegt hier aufgrund der Deposition unter Umgebungsbedingungen vor, als hilfreich erwiesen hat (siehe dazu Abschnitt 4.4.2). In Abbildung 4.9 lässt sich erkennen, dass an einzelnen Clustern Rodwachstum stattgefunden hat. Diese weisen jedoch teilweise Krümmungen auf, die auf eine Instabilität des Katalysator-Clusters während des Wachstums schließen lassen. Zu beobachten ist außerdem eine Verjüngung der Rods in Richtung der Spitze. Da ein geringerer Roddurchmesser durch einen verkleinerten Cluster bewirkt wird [Cui01a], lässt sich dies auf einen Verlust von Gold aus dem Cluster infolge von Oberflächendiffusion, die bei der verwendeten Temperatur von 600 °C starkt ausgeprägt sein sollte, zurückführen. Dies wurde zum Beispiel auch von

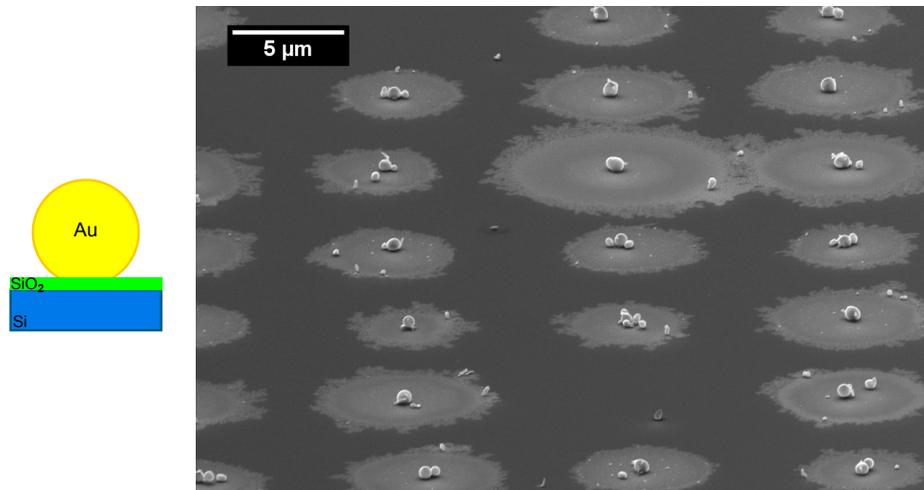


Abbildung 4.10: Mittels LIFT wurden Goldcluster von 500 nm Durchmesser auf einem Siliziumsubstrat mit natürlichem Oxid (etwa 3 nm) deponiert. Diese wurden bei einer Substrattemperatur von 600 °C für 20 min einem Silanpartialdruck von 0,25 mbar ausgesetzt. Um die Cluster herum bilden sich kreisförmige Höfe, die möglicherweise auf die Reduktion des Oxids in der Umgebung der Cluster zurückzuführen sind. SEM-Aufnahme in gekippter Ansicht.

Schmid *et al.* bei vergleichbar hohen Drücken [Sch08], und von Hannon *et al.* im Hochvakuum beobachtet [Han06]. Um dies zu vermeiden, muss entweder die Oberflächendiffusion des Goldes vollständig verhindert werden, oder ein Gleichgewicht zwischen Abnahme und Zuwachs der Cluster erreicht werden, insbesondere also auch Oswald-Reifung der Cluster unterbunden werden. Eine weitere Auswirkung der Oberflächendiffusion des Goldes und Möglichkeiten ihrer Unterbindung werden im folgenden Absatz diskutiert. Die vergleichsweise raue Oberfläche der gewachsenen Rods lässt sich möglicherweise auf die Deposition von Silizium auf den Seitenflächen zurückführen. Auf eine exaktere Positionierung der Cluster wurde hier zugunsten einer zeitlichen Optimierung in Hinblick auf den Oxidationsprozess des Siliziums verzichtet.

Ein parasitärer Effekt der erhöhten Temperatur von 600 °C ist das Auftreten von in etwa kreisförmigen Strukturen um die Cluster herum, den „Höfen“, auf die auch in Abschnitt 4.4.2 eingegangen werden wird. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine Diffusion von Gold aus den Clustern in die Fläche. Um dies zu verhindern, verwenden Kayes *et al.* als Diffusionsbarriere eine Siliziumoxidschicht [Kay07]: Eine thermisch oxidierte Si(111)-Oberfläche (300 nm Oxiddicke) wurde dazu photolithographisch mit kreisförmigen Aussparungen (Durchmesser 1,5 µm) strukturiert. Nach Deposition eines Goldfilms und einem Lift-Off bleiben Goldfilme innerhalb der kreisförmigen Aussparungen des Oxids zurück. Während der anschließenden Clusterbildung und des Rodwachstums verhinderte das Siliziumoxid erfolgreich eine Diffusion des Goldes über die Strukturgrenzen hinweg.

Da im vorliegenden Fall in Zusammenhang mit Abbildung 4.9 nur eine sehr dünne Oxidschicht vorhanden war, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, indem mittels des LIFT-Verfahrens Goldcluster gezielt auf ein Siliziumsubstrat

mit natürlichem Oxid (etwa 3 nm) deponiert wurden. Die Silan-CVD wurde wieder bei 600 °C für 20 min bei einem Silanpartialdruck von 0,25 mbar durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Auch in diesem Fall sind Höfe um die Cluster herum entstanden, sie erscheinen hier tendenziell sogar noch ausgeprägter und definierter als in Abbildung 4.9. Zur Erklärung dieses Phänomens sind zwei Szenarien denkbar: Das Gold diffundiert im Gegensatz zu den Beobachtungen von Kayes *et al.* auf dem Siliziumoxid in die Umgebung der Cluster und desorbiert trotz der erhöhten Temperatur nicht von dem wenig reaktiven Siliziumoxid. Die zweite mögliche Erklärung besteht darin, dass das Oxid mit Hilfe von zur Verfügung stehenden Siliziummonomeren ausgehend von den Goldclustern zu flüchtigem SiO reduziert und damit von der Oberfläche entfernt wurde.



Dieser Vorgang wurde zum Beispiel von Watanabe *et al.* untersucht [Wat97]. Diese Gruppe beobachtete eine thermische Zersetzung des Oxids bei 700 °C ausgehend von Nukleationszentren. An den Nukleationszentren bilden sich Bereiche einer reinen Silizium-Oberfläche, die wachsen und schließlich perkolieren. Entscheidend für diesen Prozess ist das Vorhandensein von atomarem Silizium und gegebenenfalls dessen Diffusion zum Rand der Siliziumfläche. Bei der thermischen Zersetzung wird Silizium aus dem Substrat gelöst, und zwar bevorzugt an Defekten wie zum Beispiel Stufenkanten. Im Vergleich zu den Untersuchungen von Watanabe *et al.* liegt hier eine niedrigere Temperatur vor, so dass der Auslösung von Siliziummonomeren aus dem Substrat eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Stattdessen liegt aber eine Atmosphäre von Silan-Molekülen vor, die bereits bei 350 °C dissoziieren [Rin92]. Bevorzugt geschieht dies am flüssigen Au-Si-Cluster [Sch10]. Dieser Mechanismus scheint an der Dreiphasengrenze zwischen Cluster, Substrat-Oberfläche und Cluster-Substrat-Grenzfläche Siliziummonomere zu erzeugen, die das umgebende Oxid reduzieren und eine reine Silizium-Oberfläche freilegen. Im weiteren Verlauf diffundieren Adatome vom Cluster zum Rand der Oxidfläche (Si-Adatom Diffusionslänge auf Si(001)-2×1 bei 1000°C: 10-30 μm [Nie01]). Zudem ist es möglich, dass Silan-Moleküle auf der bereits freigelegten Silizium-Oberfläche zerfallen und damit atomares Silizium zur Verfügung stellen.

Weiterhin beobachten Jun *et al.* eine durch Gold-Nanopartikel hervorgerufene Reduzierung der Zerfallstemperatur von SiO₂ von 727 °C auf 667 °C [Jun02]. Die Gold-Cluster sinken in das Oxid ein und beschleunigen die Wechselwirkung zwischen dem Silizium des Substrats und dem Siliziumoxid. Auch wenn die Temperatur im vorliegenden Fall mit 600 °C etwas niedriger ist und deutlich größere Cluster vorliegen, erscheint es möglich, dass am Rand dieser Cluster ähnliche Prozesse auftreten. Damit entsteht in der Umgebung der Cluster eine Siliziumoberfläche, auf der sich aus dem Cluster heraus diffundierendes Gold anlagern kann. Die mittlere Migrationslänge von Gold auf Si(111) liegt bei 600 °C und 3 min in der Größenordnung μm [Han06]. Im vorliegenden Experiment sollte damit die gesamte zur Verfügung stehende Silizium-Oberfläche im Umkreis der Cluster mit Gold abgesättigt sein. Es ist also anzunehmen, dass die in Abbildung 4.10 erkennbaren Höfe um die Goldcluster herum aus einer mit Gold gesättigten Silizium-Oberfläche bestehen.

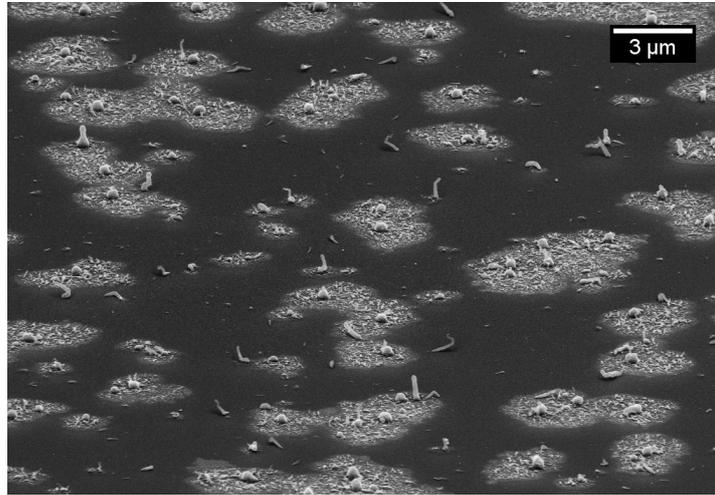


Abbildung 4.11: Hier wurde die Silizium-Oberfläche vor der Clusterdeposition einem starken HF-Dip (5 %ige Flußsäure, 30 min) ausgesetzt. Die dadurch rauere Oberfläche ist ein Grund für die vermehrte Bildung von Nukleationszentren für sekundäre Goldcluster. Silan-CVD bei 600 °C bei einem Silanpartialdruck von 0,25 mbar für 20 min. Gekippte SEM-Ansicht.

In Bezug auf das Wachstum von Silizium-Nanorods zeigt die Verwendung eines Siliziumsubstrats mit natürlichem Oxid keine optimierende Wirkung. An den Hauptclustern findet nun gar kein Wachstum mehr statt. Ein möglicher Grund dafür ist eine verlängerte Nukleationszeit⁵, wie sie insbesondere auch für vergleichsweise große Cluster, wie sie hier vorliegen, und Verunreinigungen auf der Oberfläche erwartet wird [Sch08]. Schmid *et al.* beobachten eine durchmesserabhängige Nukleationszeit, die nach Erreichen der Wachstumsbedingungen (Druck, Temperatur) vergeht, bevor ein Rodwachstum einsetzt. Die Nukleationszeit wird größer mit steigendem Clusterdurchmesser. Für einen Clusterdurchmesser von 250 nm bei einem Silanpartialdruck von 0,1 mbar und einer Temperatur von 490 °C beträgt diese Nukleationszeit ≥ 30 min. Im vorliegenden Fall liegen zwar ein im Vergleich höherer Druck und eine höhere Temperatur vor, jedoch erscheint eine Nukleationszeit von ≥ 20 min möglich. Diese wäre dann größer als das zeitliche Andauern der Wachstumsbedingungen und damit ein Grund für ausbleibendes Rod-Wachstum.

Die Immobilisierung des Golds auf der Oberfläche wird auch durch deren Rauigkeit begünstigt. Diese Vermutung unterstützt ein Experiment, bei dem die Silizium-Oberfläche einem sehr starken HF-Dip ausgesetzt wurde (5 %ige Flußsäure, 30 min). Abbildung 4.11 zeigt, dass sich im gesamten Hof viele kleine Cluster gebildet haben. Die raue Oberfläche scheint also zu sehr vielen Nukleationszentren geführt zu haben.

Zusammenfassend ist das LIFT-Verfahren also ein vielversprechender Ansatz zur Erzeugung regelmäßig angeordneter Metallcluster bzw. Nanorods. Insbeson-

⁵Zeit vom Erreichen der Wachstumsbedingungen (Druck, Temperatur) bis zum Beginn des Wachstums

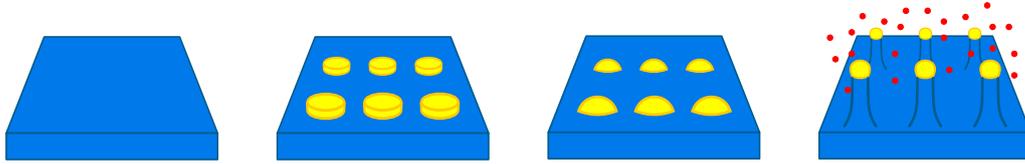


Abbildung 4.12: Zum Wachstum von Silizium-Nanorods nach Clusterbildung von mittels Elektronenstrahlolithographie nanostrukturierten Goldfilmen.

dere bietet es den Vorteil, dass keine organischen Substanzen in der Prozessierung notwendig sind. Voraussetzung für ein zuverlässiges Wachstum ist jedoch die Implementierung in ein Vakuumsystem, das definierte und sauerstoffarme Oberflächen gewährleistet.

4.4.2 Elektronenstrahlolithographie

Alternativ zum LIFT-Verfahren ist eine weitere Methode zur Erzeugung regelmäßig angeordneter Silizium-Nanorods mit definierten Durchmessern die Elektronenstrahlolithographie. Dieses Verfahren ist schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt. Einzelheiten dazu finden sich in Abschnitt 3.2.2. Mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie wurde auf einer Si(111)-Oberfläche ein regelmäßiges Gitter von kreisförmigen Goldfilmen mit Durchmessern von $1\ \mu\text{m}$ erzeugt. Diese Goldfilme entsprechen den einzelnen kreisförmigen Strukturen, die bereits in Abschnitt 4.3 vorgestellt wurden. Wie die AFM-Messungen in Abbildung 4.5 zeigten, ist ein geeignetes Verhältnis von Schichtdicke zu Radius dieser Goldfilme entscheidend. Dann sind die aus den Goldfilmen erzeugten Cluster genauso groß wie die Filme. Damit werden Goldrückstände um die Cluster herum vermieden und insbesondere wird nur auf diese Weise eine definierte Position des Clusters in der Gitteranordnung erzielt.

Das Verfahren der Elektronenstrahlolithographie ermöglicht im Vergleich zum LIFT-Verfahren eine erweiterte Oberflächenbehandlung. So wurde hier ein HF-Dip unmittelbar vor der Gold-Deposition, die im UHV stattfand, durchgeführt. Nach dem Lift-off fand eine SC1-Reinigung und ein HF-Dip an der Silizium-Oberfläche mit Goldfilmen statt, unmittelbar bevor die Probe mit Silan prozessiert wurde.

An der in Abbildung 4.13 gezeigten Probe lassen sich verschiedene Phänomene beobachten. Diese Probe wurde einem Heizschritt auf $450\ \text{°C}$ für 20 min zur Clusterbildung ausgesetzt. Zunächst sei gesagt, dass hier *nicht* das optimale Verhältnis von Filmstärke zu Filmradius gewählt wurde. Auf diese Weise lassen sich an den Strukturen a), b) und c) deutlich der ursprüngliche Filmbereich (hellgrau, rote Markierung) und der kleinere Goldcluster (hell) identifizieren. Aus Abschnitt 4.3 ist bekannt, dass der gesamte ursprüngliche Filmbereich Goldrückstände aufweist. Dies erklärt die höhere Intensität dieses Bereichs in der SEM-Aufnahme. Abhängig von der Temperatur des Heizschritts zeigt sich nun ein unterschiedliches Verhalten der Strukturen. Für Temperaturen $\leq 450\ \text{°C}$ zeigen sich die Strukturen im Wesentlichen wie jene bei a), b) und c). Für Temperaturen $\geq 450\ \text{°C}$ lässt sich jedoch auch bei dieser Versuchsanordnung die Ausbildung von Höfen

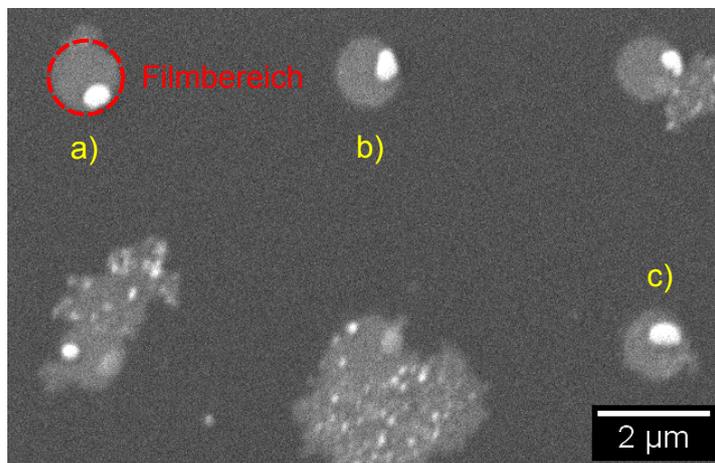


Abbildung 4.13: Nach Erzeugung einer regelmäßigen Anordnung von nanostrukturierten Goldfilmen und Clusterbildung bei 450 °C. Bei a), b) und c) hat die (noch) intakte Wasserstoffpassivierung der Silizium-Oberfläche die Ausbildung von Höfen verhindert. Diese entstehen vermehrt bei höheren Temperaturen. Hier ist gerade der Temperatur-Übergangsbereich zu sehen. SEM-Aufsicht.

(vergleiche dazu Abschnitt 4.4.1) beobachten. Abbildung 4.13 zeigt also gerade den Temperatur-Übergangsbereich, in dem beide Verhaltensweisen auftreten. Es ist anzunehmen, dass die Höfe aufgrund von Gold, das aus dem Cluster über die Grenze des Filmbereichs hinaus in die Fläche diffundiert ist, entstehen. Dafür spricht insbesondere, dass der verbliebene Cluster umso kleiner ist, je größer der entstandene Hof ist. Vermutlich aufgrund der großen Anzahl nasschemischer Prozessschritte und wiederholter HF-Dips scheint es insbesondere außerhalb der Filmbereiche zu einer erhöhten Rauigkeit gekommen zu sein, die zu einer Vielzahl von Nukleationszentren führt. Eine alternative Erklärung dafür ist eine im Gegensatz zu den Filmbereichen weniger weit fortgeschrittene Oswald-Reifung.

Bei der Oberfläche um die Strukturen herum handelt es sich um eine nach einem HF-Dip wasserstoffterminierte Si(111)-Oberfläche. Die Übergangstemperatur von 450 °C deutet darauf hin, dass die Wasserstoffterminierung, deren Zersetzung in diesem Temperaturbereich beginnt [Gup88], hier eine entscheidende Rolle spielt. Bis zu Temperaturen von 450 °C verhindert sie erfolgreich die Diffusion von Gold aus den Clustern in die sie umgebende Fläche.

Diese mittels Elektronenstrahlolithographie regelmäßig angeordneten Cluster werden nun mit dem Ziel des Wachstums von Silizium-Nanorods einer Silan-Atmosphäre ausgesetzt. Es stellt sich heraus, dass eine Temperatur von 400 °C, die nach selbstorganisierter Clusterbildung eine geeignete Wachstumstemperatur ist (Abschnitt 4.2), hier nicht ausreicht. Wachstum von Silizium-Nanorods kann für lithographisch strukturierte Proben nur für erhöhte Wachstumstemperaturen von 600 °C erreicht werden. Ein möglicher Grund dafür sind vermehrte Verunreinigungen und erhöhte Rauigkeit aufgrund der umfangreichen Prozessierung der Proben (siehe unten). Abbildung 4.14 zeigt eine Aufsicht und eine um 40 ° gekippte Ansicht einer regelmäßigen Anordnung von Silizium-Nanorods. Das Wachstum fand

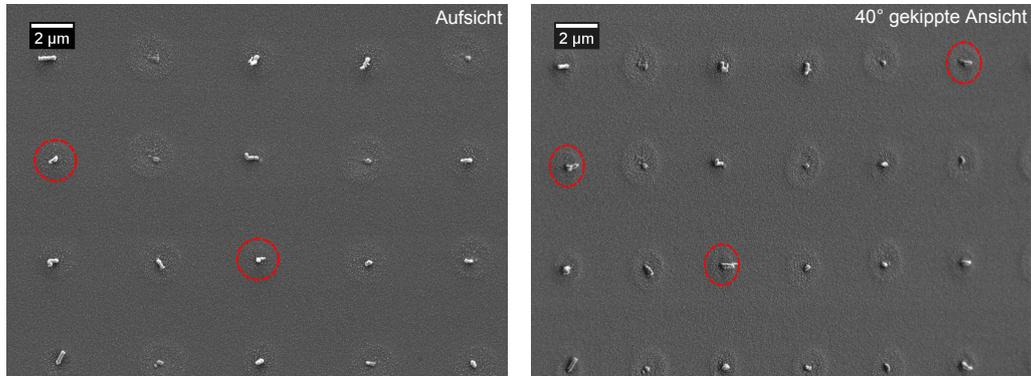


Abbildung 4.14: Nanorod-Wachstum nach Elektronenstrahlolithographie bei einem Silan-Partialdruck von 0,25 mbar bei 600 °C für 10 min. Etwa 10 % der Nanorods sind senkrecht gewachsen (Markierung). Diese erscheinen in der senkrechten Ansicht als helle Punkte und in der gekippten Ansicht als Linien. Die Markierungen geben außerdem in etwa die Ausdehnung der Höfe an. SEM-Aufnahmen.

bei 600 °C und einem Silan-Partialdruck von 0,25 mbar für 10 min statt. Dabei ist es zu der bei dieser Temperatur zu erwartenden Hofbildung gekommen, wie in der Abbildung erkennbar und durch rote Markierungen verdeutlicht. Die Nanorods weisen einen Durchmesser von etwa 150 nm auf und erreichen eine Länge von etwa 500 nm. Im Vergleich zu dem in Abbildung 4.4 gezeigten Beispiel liegt hier bei vergleichbarem Durchmesser und gleichem Druck eine zehnfach längere Wachstumsdauer vor. Damit wäre eine größere Länge der Nanorods in Abbildung 4.14 zu erwarten. Dass diese hier nicht auftritt, ist ein eindeutiges Zeichen für ein vorzeitiges Ende des Wachstums aufgrund von Goldverlust aus dem Cluster infolge von Oberflächendiffusion. Dies wiederum führt zum Auftreten der Höfe. In den in Abschnitt 4.2 vorgestellten Beispielen des Nanorodwachstum nach Clusterbildung durch Selbstorganisation spielt der Goldverlust aus dem Cluster eine untergeordnete Rolle. Gründe dafür sind eine potentiell glattere und defektärmere Oberfläche infolge einer reduzierten Prozessierung und effektiveren Reinigungsmöglichkeiten bei diesem Verfahren. Hinzu kommt die deutlich höhere Dichte der Nanorods auf der Oberfläche, die eine Diffusion zwischen verschiedenen Clustern ermöglicht. Damit geht diffundierendes Gold nicht zwangsläufig in der Fläche „verloren“, sondern erreicht benachbarte Cluster.

Etwa 10 % der Nanorods sind senkrecht gewachsen (vergleiche die Markierungen in Abbildung 4.14). Diese erscheinen in der Aufsicht als helle Punkte und in der gekippten Ansicht als Linien. Die nicht senkrecht gewachsenen Nanorods zeigen drei bevorzugte Orientierungen, die etwa gleichverteilt auftreten. Dies ist in Abbildung 4.15 durch Markierungen verdeutlicht. Für das Wachstum von Silizium-Nanorods mit Durchmessern ≥ 50 nm auf einer Si(111)-Oberfläche wird eine $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der Nanorods erwartet [Sch05]. Wie die stereographische Projektion in Abbildung 4.15 zeigt, gibt es dazu neben der senkrechten Orientierung drei weitere äquivalente Richtungen, die einen Winkel von $70,5^\circ$ zur Oberflächennormalen und einen Winkel von 120° zueinander aufweisen. Aus einem Vergleich der Längen der Nanorods in der Aufsicht und der gekippten Ansicht kann der

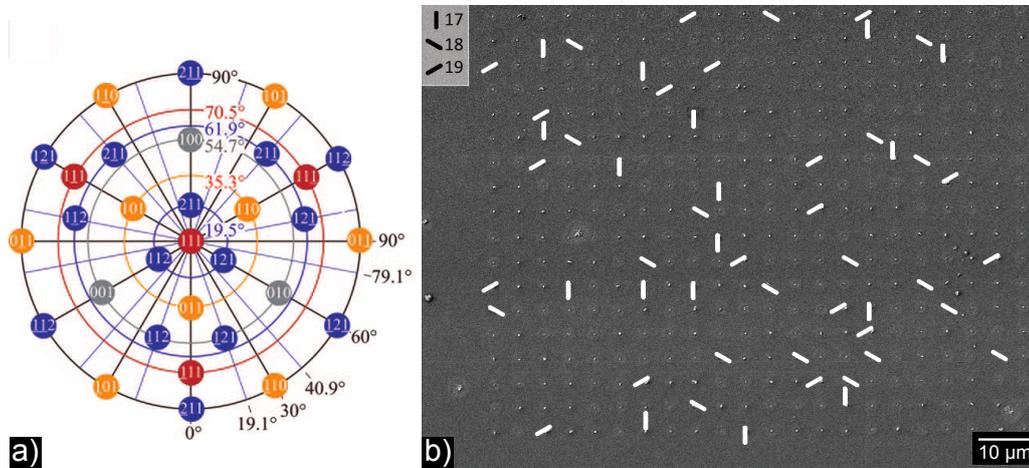


Abbildung 4.15: a) Stereographische Projektion der Si(111)-Oberfläche. Aus [Sch10]. b) Neben den senkrecht gewachsenen Nanorods gibt es drei bevorzugte Orientierungen (durch Markierungen verdeutlicht), die gleichverteilt auftreten. Dies deutet auf eine $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der Nanorods hin. Aus [MadH11].

Winkel der nicht senkrecht gewachsenen Nanorods zur Oberflächennormale zu 74° abgeschätzt werden [MadH11]. Damit erscheint eine $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der gewachsenen Nanorods wahrscheinlich.

Wachstum von regelmäßig angeordneten Silizium-Nanorods im Anschluss an eine Nanostrukturierung des Katalysators mittels Elektronenstrahlithographie ließ sich nur unter deutlich extremen Wachstumsbedingungen realisieren als das Wachstum ungeordneter Silizium-Nanorods nach selbstorganisierter Clusterbildung: Es waren Wachstumstemperaturen von 600°C anstelle von 400°C notwendig. Ein möglicher Grund dafür ist eine stärkere Verunreinigung der Proben aufgrund der umfangreichen Prozessierung der Proben auch mit organischen Substanzen. Nach wiederholten HF-Dips kann außerdem eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche eine Rolle spielen. Ein wesentlicher Unterschied in der Prozessierung der selbstorganisierten bzw. nanostrukturierten Proben ist die SC1-Reinigung, die sich für selbstorganisiertes Wachstum bei 400°C als unbedingt notwendig erwiesen hat. Diese entfernt organische Rückstände von der Oberfläche. Bei den nanostrukturierten Proben war dies zumindest im Bereich der Goldfilme vor dem Aufdampfen des Goldes nicht möglich, da dies die PMMA-Struktur entfernt hätte. Damit muss in diesem Fall die höhere Wachstumstemperatur, die Ausbildung von Höfen um die Nanorods herum und folglich ein Verlust von Gold aus den Clustern ebenso wie eine Kontamination der Oberfläche mit Gold in Kauf genommen werden. Denn dies wird von der Wasserstoffterminierung nur bis zu einer Temperatur von 450°C verhindert.

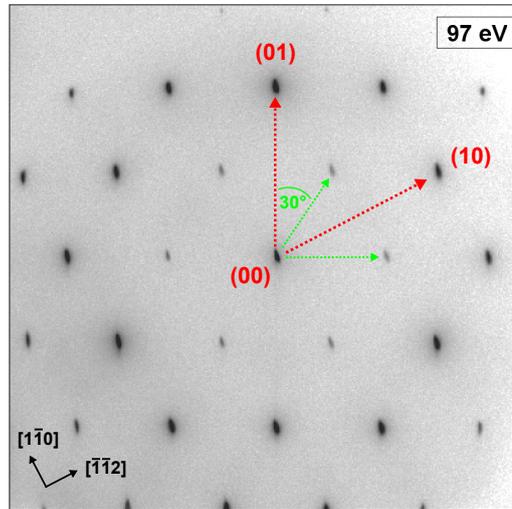


Abbildung 4.16: LEED-Aufnahme der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion, deren reziproke Einheitsvektoren in grün eingezeichnet sind. Rot kennzeichnet die reziproken Einheitsvektoren der $\text{Si}(111)1 \times 1$ -Struktur.

4.5 Metall-Halbleiter-Epitaxie auf Silizium-Nanostrukturen

Die klassische Präparation definierter Silizium-Oberflächen beinhaltet einen sogenannten *Flash*-Vorgang, bei dem die Probe mittels Stromdurchgang für einige Sekunden auf Temperaturen von 1150°C bis 1200°C gebracht wird (siehe dazu auch Abschnitt 3.2). Dabei kommt es zu signifikanter Oberflächendiffusion und Desorption von der Oberfläche, die die Ausbildung einer annähernd perfekten Oberfläche ermöglichen. Im Fall einer nanostrukturierten Oberfläche – wie in diesem Kapitel vorgestellt – führt ebendies jedoch auch zu einer massiven Modifikation der Oberflächenstruktur.

In diesem Abschnitt werden Methoden vorgestellt, wie diese beiden Konzepte dennoch miteinander vereinbart werden können, um die Untersuchung der Eigenschaften von lateral auf der Nanoskala eingeschränkten Oberflächen zu ermöglichen. Als Referenzsystem dient dazu die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion (vergleiche Abschnitte 2.2 und 2.3), die bereits umfassend untersucht wurde: Als Beispiele dafür seien [Wan93], [Has92] und [Hen98] genannt. Die strukturellen Eigenschaften dieser Oberflächenrekonstruktion werden in Abschnitt 4.5.1 vorgestellt. Daran schließt sich in Abschnitt 4.5.2 eine Auslotung der Möglichkeiten zur Oberflächenpräparation mit der Randbedingung des Erhalts einer Silizium-Nanostrukturierung an. Dies erfolgt insbesondere unter Vermeidung eines *Flash*-Vorgangs und Berücksichtigung der in diesem Kapitel bereits gewonnenen Erkenntnisse zur Nanostrukturierung von Silizium-Oberflächen.

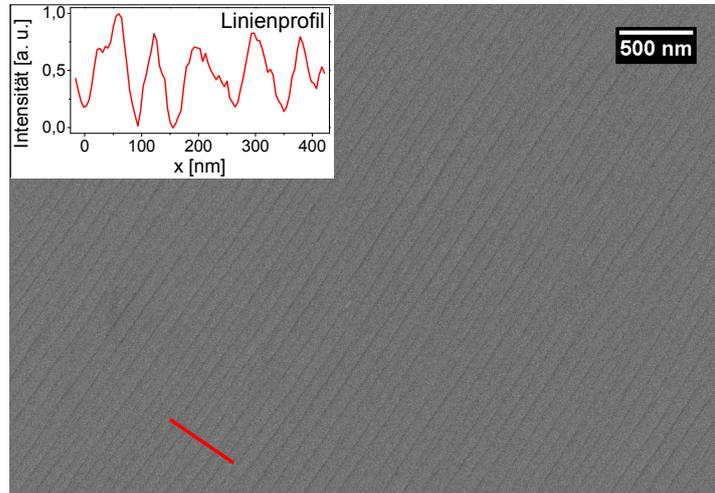


Abbildung 4.17: SEM-Aufnahme eines typischerweise verwendeten Wafers nach Präparation einer $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion. Die parallelen Stufen haben einen Abstand von im Mittel etwa 80 nm, was einer Fehlorientierung des Wafers von $0,2^\circ$ entspricht. Das Linienprofil (geglättet) vermittelt einen Eindruck der Stufenperiodizität, gibt jedoch aufgrund der Kontrastentstehung im SEM keinen realistischen Höhenverlauf wieder.

4.5.1 Die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion

Als Referenzsystem für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen wird die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion entsprechend Abschnitt 3.2 präpariert. Dazu wird zunächst durch mehrmaliges kurzzeitiges Heizen der Probe auf 1150°C („flashen“) eine $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberflächenrekonstruktion erzeugt. Anschließend wird durch Deposition von typischerweise 1 nm Silber bei einer Proben temperatur von 520°C die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion erzielt und die Probe anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Periodizität der Oberfläche wird mittels LEED kontrolliert. Ein entsprechendes LEED-Bild, aufgenommen bei 97 eV, ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Einheitsvektoren der 1. Brillouin-Zone der hexagonalen $\text{Si}(111)1 \times 1$ -Struktur sind rot markiert. Die Einheitsvektoren der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion sind dazu um 30° gedreht und haben im reziproken Raum eine Länge von $1/\sqrt{3}$ der $\text{Si}(111)1 \times 1$ -Struktur. Diese sind in grün dargestellt.

Wie in der in Abbildung 4.17 gezeigten SEM-Aufnahme erkennbar, weist die auf diese Weise präparierte Oberfläche parallele Stufen(-bündel) mit einem Abstand von im Mittel etwa 80 nm auf. Dies lässt auf eine Fehlorientierung der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche von $0,2^\circ$ schließen. Überschüssiges Silber, das nicht für die Rekonstruktion der Oberfläche benötigt wurde, bildet bei der verwendeten Präparationstemperatur von 520°C Inseln. Diese sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Ihre facettierte Form weist auf einen kristallinen Charakter der Inseln hin, wie er aufgrund der erhöhten Depositionstemperatur zu erwarten ist.

Um die lokale Ausbildung der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion zu überprüfen, wurden im Vier-Spitzen-STM-SEM rastertunnelmikroskopi-

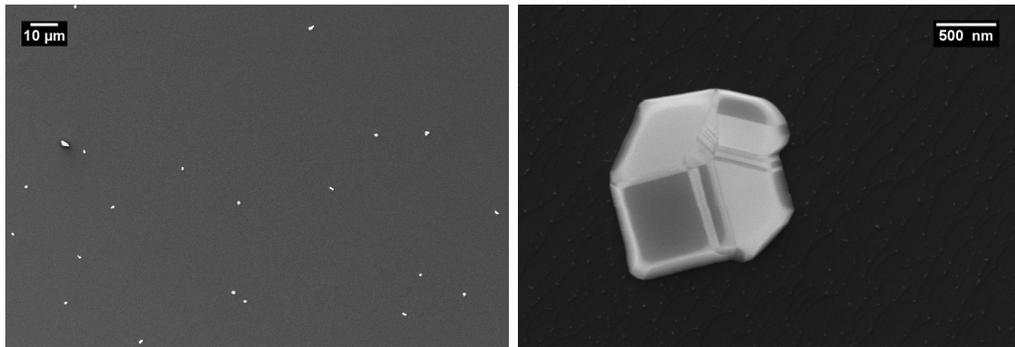


Abbildung 4.18: Für die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion nicht benötigtes Silber bildet Inseln, deren facettierte Form auf einen kristallinen Charakter hinweist.

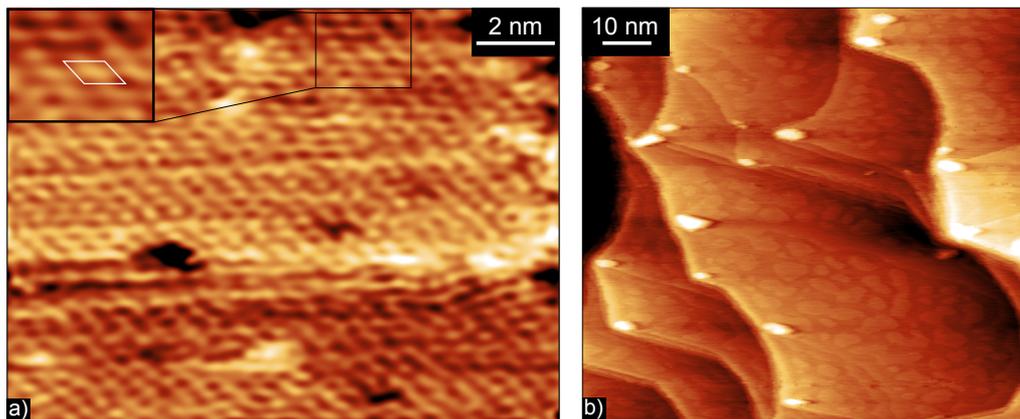


Abbildung 4.19: STM-Messung der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion mit 2 V und 300 pA bei RT. a) In der Vergrößerung ist die Einheitszelle der Rekonstruktion markiert. b) Auf den Terrassenflächen ist die charakteristische Zwei-Höhen-Struktur erkennbar. Einzelne Siliziumkarbid-Partikel (hell) sind vorhanden, die zu einem *Pinning* der Stufenkanten führen.

sche Messungen an der Oberfläche durchgeführt. Abbildung 4.19b) zeigt eine solche Messung. Auf den Terrassenflächen der Oberfläche ist die charakteristische Zwei-Höhen-Struktur der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion eindeutig zu erkennen. Diese entsteht bei der Umwandlung einer atomar glatten $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche in die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion, wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, und ist ein klarer Hinweis auf deren Vorhandensein. An der gezeigten Oberfläche lässt sich außerdem ein *Pinning* der Stufenkanten aufgrund vorhandener Siliziumkarbid-Partikel beobachten.

Das Vier-Spitzen-STM-SEM löst ansatzweise sogar die atomare Struktur der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion auf, obwohl das Gerät nicht auf optimale STM-Bedingungen ausgelegt ist. Eine solche Messung ist in Abbildung 4.19a) gezeigt. Die Messdaten sind fouriergefiltert und die Einheitszelle ist in der Vergrößerung markiert.

4.5.2 Oberflächenpräparation unter Erhalt einer Silizium-Nanostrukturierung

Die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Verfahren der Oberflächenpräparation lassen sich nicht unmittelbar auf nanostrukturierte Oberflächen übertragen, da die verwendeten Temperaturen die Struktur der Oberfläche massiv beeinflussen würden. Trotzdem muss das natürliche Oxid von der Oberfläche entfernt und insbesondere Verunreinigungen der Oberfläche vermieden bzw. beseitigt werden. Deshalb muss nach neuen Wegen gesucht werden, um die bekannten Eigenschaften des Systems Silber-auf-Siliziumoberfläche auf nanostrukturierte Siliziumoberflächen zu übertragen. Dies wurde zunächst auf nichtstrukturierten Flächen untersucht.

Anstelle eines *Flash*-Vorgangs wurde zur Entfernung des natürlichen Oxids von der Silizium-Oberfläche ein HF-Dip *ex situ* durchgeführt und die Probe anschließend innerhalb von 10 min in das Vakuum eingebracht. Im UHV wird auf die wasserstoffterminierte $\text{Si}(111)$ -Oberfläche bei einer Proben temperatur von 150 K ein Silberfilm von 9 nm Dicke aufgedampft und die Probe anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die reduzierte Proben temperatur von 150 K wurde gewählt, da Silber eine Silizium-Oberfläche nicht benetzt, sondern im Volmer-Weber-Modus aufwächst, für Leitfähigkeitsmessungen jedoch möglichst glatte, geschlossene Filme angestrebt werden. Die reduzierte Proben temperatur schränkt die Oberflächendiffusion und damit die Inselbildung des Silbers ein [Hua98]. Abbildung 4.20a) zeigt den sich ergebenden Film. Trotz der vergleichsweise großen Schichtdicke ist dieser nicht geschlossen.

Die Abrasterung mit einer tunnelnden STM-Spitze führt dazu, dass der Film in einzelne Inseln aufreißt. Abbildung 4.20b) zeigt eine SEM-Aufnahme des Bereiches, in dem das in Abbildung 4.20c) gezeigte STM-Bild mit 2 V und 0,3 nA aufgenommen wurde. Wie die Markierungen verdeutlichen, lassen sich einzelne Strukturen auf diesen Bildern einander zuordnen. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass der Film aufgrund der niedrigen Depositionstemperatur und deshalb fehlender kinetischer Energie in einem Nichtgleichgewichtszustand „eingefroren“ war. Mittels der durch den Tunnelstrom zugeführten Energie konnte das System

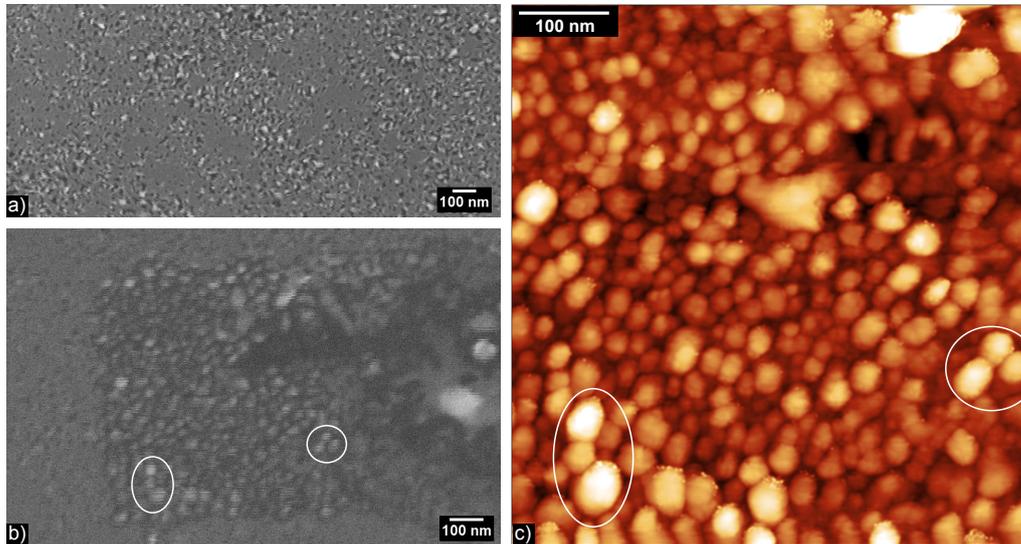


Abbildung 4.20: Nach einem HF-Dip wurden bei 150 K 9 nm Silber deponiert. a) SEM-Aufnahme des perkolierten Films bei RT. Nach Durchführung der STM-Messung c) mit 300 pA bei 2 V ist der Film in einzelne Inseln aufgebrochen b). Einander entsprechende Strukturen sind beispielhaft markiert.

in den thermodynamisch stabileren Zustand einzelner Inseln übergehen.

Im Gegensatz zu diesem auch bei einer Dicke von 9 nm noch nicht geschlossenen Film auf einer HF-gedippten Oberfläche beobachten Huang *et al.* beim Wachstum bei 50 K auf einer Si(111)7×7-Oberfläche einen geschlossenen Silberfilm ab einer Schichtdicke von 6 ML, also etwa 3 nm, auch nach Erwärmung auf Raumtemperatur [Hua98]. Dieses frühere Schließen des Films kann zum einen zurückgeführt werden auf die in diesem Fall noch weiter reduzierte Substrattemperatur während des Wachstums, die Oberflächendiffusion noch weiter verhindert. Bei 150 K dagegen kommt es früher zu dreidimensionalem Wachstum, da den Adsorbaten genug Energie zur Verfügung steht, um die Schwöbel-Barrieren an den Stufenkanten zu überwinden.

Ein weiterer Grund für die unterschiedliche kritische Schichtdicke kann eine unterschiedliche Qualität der anfänglichen Oberfläche nach Präparation durch einen HF-Dip bzw. einen *Flash*-Vorgang sein. Bannani [Ban07] vergleicht 3-5 nm dicke Silberfilme, die bei 130 K auf eine wasserstoffpassivierte Si(111)-Oberfläche bzw. eine Si(111)7×7-Oberflächenrekonstruktion aufgebracht wurden. Die wasserstoffpassivierte Oberfläche führt zu einer erhöhten Defektdichte und Rauigkeit des Silberfilms, die bei Bannani auf die schwächere Bindung zwischen Silber und Silizium aufgrund der Wasserstoffpassivierung zurückgeführt wird. Ein weiterer möglicher Grund dafür ist, dass beim *Flashen* die obersten Siliziumlagen desorbieren bzw. sehr mobil sind, so dass Defekte ausheilen können, wohingegen diese Möglichkeit beim HF-Dip nicht gegeben ist. Auch eine hohe Defektdichte und Rauigkeit von Oberfläche bzw. Film begünstigen dreidimensionales Wachstum und damit die Ausbildung eines geschlossenen Films erst bei größeren Schichtdicken.

Die *geflashte* Oberfläche bietet also eindeutige Vorteile gegenüber der wasser-

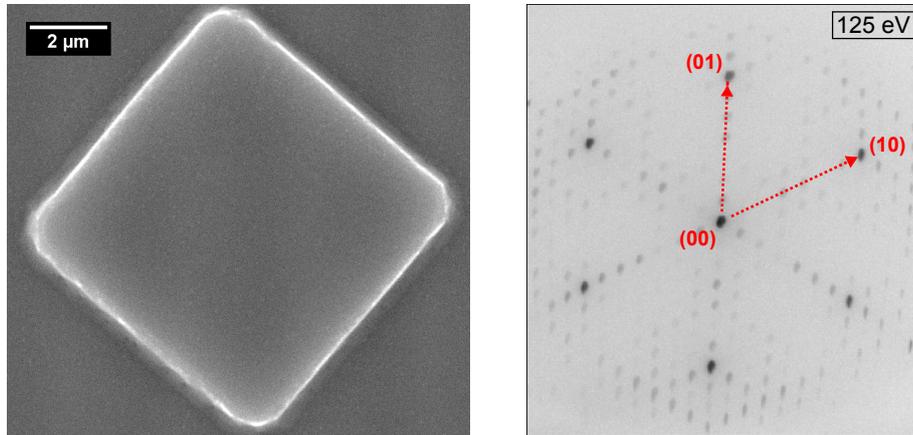


Abbildung 4.21: Nach einem *Flashing* mit einer Maximaltemperatur von 900 °C sind die vorhandenen Mesa-Strukturen intakt (SEM-Aufsicht in a)) und die Oberfläche weist eine Si(111)7×7-Rekonstruktion auf (LEED-Aufnahme in b)).

stoffterminierten, jedoch ist dieser Prozess für nanostrukturierte Oberflächen nicht anwendbar. Als alternatives Oberflächenpräparationsverfahren wird deshalb ein *Flashing* mit verringerter thermischer Belastung getestet. Dafür wird die Probe mehrmals auf eine Temperatur von 900 °C gebracht und diese für bis zu 10 s bei einem Druck $\leq 9 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten. Bei dieser Temperatur sollte sich das Siliziumoxid auf der Oberfläche bereits zersetzen [Eng93].

Eine Si(111)-Oberfläche mit Mesa-Strukturen, wie sie in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurden, weist nach einer auf diese Weise durchgeführten Präparation sowohl intakte Mesa-Strukturen als auch eine Si(111)7×7-Rekonstruktion der Oberfläche auf. Abbildung 4.21 zeigt dazu eine SEM-Aufnahme der Mesa-Struktur und ein LEED-Bild, die beide nach der Oberflächenpräparation erstellt wurden. Anschließend wurde durch Deposition von Silber bei 520 °C die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion erzeugt. Diese ließ sich auf den Mesa-Strukturen mittels STM nachweisen. Abbildung 4.22 zeigt dazu eine STM-Messung der charakteristischen Zwei-Höhen-Struktur der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Rekonstruktion. Die vorgestellte Oberflächenpräparationsmethode eines *Flashens* mit einer Maximaltemperatur von 900 °C ermöglicht damit die Erzeugung atomar definierter Oberflächen auf Silizium-Nanostrukturen.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden verschiedene Methoden zur Herstellung Silizium-basierter Nanostrukturen vorgestellt und unter anderem hinsichtlich möglicherweise auftretender Kontaminationen der Oberflächen diskutiert. Während es bei lithographischen Verfahren stets zu einer potentiellen Kontamination mit organischen Rückständen der verwendeten Lacke kommt – oft verbunden mit eingeschränkten Möglichkeiten zur Prozessierung, insbesondere Reinigung – führen Methoden der Selbstorganisation eines VLS-Katalysator-Materials zu einer Kontamination der gesamten Oberfläche mit ebendiesem Material. Eine Selbstorganisation des Kata-

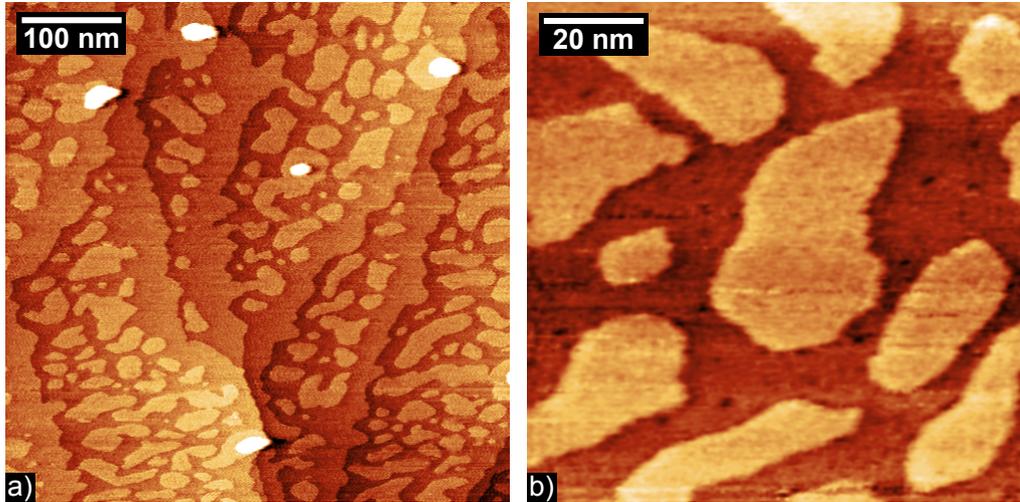


Abbildung 4.22: Ein *Flashen* mit verringerter thermischer Belastung bis maximal 900 °C ermöglicht die Präparation einer $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion auf einer Mesa-Struktur. Diese wird hier durch die im STM aufgelöste charakteristische Zwei-Höhen-Struktur nachgewiesen. Die Messung wurde durchgeführt mit 2 V und 250 pA.

lysatormaterials erlaubt außerdem in der Regel keine vollständige Kontrolle über Position und Durchmesser der mittels VLS gewachsenen Nanorods.

Eine interessante Methode, um Position und Durchmesser von Silizium-Nanorods zu kontrollieren ist das LIFT-Verfahren. Hierfür ist eine Implementierung in ein Vakuumsystem zur Vermeidung von Verunreinigungen und insbesondere Oxidation des Siliziums essentiell und steht noch aus.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Elektronenstrahlolithographie eine vielversprechende Methode für das Wachstum regelmäßig angeordneter Silizium-Nanorods mit definierten Durchmessern ist. Entscheidend für die Vermeidung einer Kontamination der Oberfläche um die Nanorods herum mit Gold ist die Wahl eines ausreichend kleinen Verhältnisses von Filmdurchmesser zu Schichtdicke der geschriebenen Strukturen. Dann entsteht aus einem Goldfilm ein Goldeluster von mindestens gleicher Größe an definierter Position. Im vorliegenden Fall erweist sich ein Verhältnis von Filmdurchmesser zu Schichtdicke von 30 als geeignet. Außerdem ist eine geeignete Passivierung der Oberfläche notwendig, die eine Oberflächendiffusion des Katalysatormaterials verhindert. Bis zu Temperaturen von 450 °C wird diese Anforderung sehr gut von einer Wasserstoffpassivierung der Silizium-Oberfläche erfüllt.

Reine und defektarme Silizium-Oberflächen, an denen sich oberflächenphysikalische Phänomene untersuchen lassen, werden typischerweise bei Temperaturen von 1150-1200 °C präpariert. Aufgrund von ausgeprägter Desorption und Diffusion führen diese Temperaturen jedoch zu einer starken Modifikation nanostrukturierter Silizium-Oberflächen. Zur Erzeugung atomar definierter Oberflächen auf Silizium-Nanostrukturen, zum Beispiel, um den Einfluss lateraler Einschränkungen dieser Oberflächen auf deren Oberflächenleitfähigkeit zu untersuchen, müssen also neue Methoden entwickelt werden.

Ein reiner, *ex situ* durchgeführter HF-Dip der Silizium-Oberfläche entfernt zwar das Siliziumoxid von der Oberfläche, hinterlässt jedoch eine deutlich höhere Verunreinigung, Rauigkeit und Defektdichte der Oberfläche, die sich auch auf den anschließend deponierten Silberfilm überträgt. Dies führt zu einer höheren kritischen Schichtdicke für geschlossene Silberfilme.

Im Gegensatz zu einer ausschließlich HF-gedippten Oberfläche führt ein sich anschließender *Flash*-Vorgang mit einer Maximaltemperatur von 900 °C sowohl zur Erhaltung von Silizium-Mesa-Strukturen als auch zur Ausbildung einer definierten Oberflächenrekonstruktion. Damit ist dies ein geeignetes Verfahren zur Erzeugung atomar definierter Oberflächen auf Silizium-Nanostrukturen und wird in Kapitel 5 zur Untersuchung des Einflusses lateraler Einschränkungen von Silizium-Oberflächen auf deren Transportverhalten verwendet.

5 Leitfähigkeit metallischer Nanostrukturen

In diesem Kapitel wird die Leitfähigkeit von Oberflächen und dünnen Filmen auf Silizium(111)-Substraten, wie sie in Abschnitt 4.5 vorgestellt wurden, untersucht. Dies geschieht mit Hilfe eines Vier-Spitzen-STM-SEMs, in dem die Oberflächen auf der Nanoskala mit vier tunnelfähigen Kontaktspitzen in frei wählbarer Anordnung kontaktiert werden. Dabei ist es ein Ziel, den Einfluss lateraler Begrenzungen zweidimensionaler Systeme auf deren Flächenleitfähigkeit zu bestimmen. Lateral begrenzte zweidimensionale Systeme werden mit Hilfe von Silizium-Nanostrukturen realisiert, deren Herstellung in Kapitel 4 diskutiert wurde. Als zweidimensionales Referenzsystem wird die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion betrachtet, die als Prototyp eines zweidimensionalen Elektronengases angesehen werden kann. Die strukturellen Eigenschaften dieser Oberfläche wurden in Abschnitt 4.5.1 im Detail vorgestellt. Anhand dieses Systems wird der Einfluss unterschiedlicher Kontaktierungsarten und insbesondere unterschiedlicher Kontaktmaterialien untersucht, der sich als entscheidend herausstellt.

Es ist ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit zu untersuchen, wie die Eigenschaften der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion als bereits bekanntem System auch auf Silizium-Nanostrukturen erzeugt und genutzt werden können. Dazu wurde in Kapitel 4.5.2 ein alternatives Oberflächenpräparationsverfahren mit einer reduzierten Maximaltemperatur untersucht. Darüber hinaus wird das Leitfähigkeitsverhalten dünner Silberfilme und der Einfluss lateraler Begrenzungen dieser Silberfilme auf ihr Leitfähigkeitsverhalten betrachtet. Hierbei werden auch die Auswirkungen unterschiedlicher Substratdotierungen, Filmpräparationen und Kontaktgeometrien untersucht.

In Abschnitt 5.1 wird zunächst die Wahl des Kontaktspitzenmaterials diskutiert. Anschließend wird in Abschnitt 5.2 die Messung der Oberflächenleitfähigkeit der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion vorgestellt, wobei insbesondere der Einfluss der Oberflächenkontaktierung beleuchtet wird. Abschließend geht es in Abschnitt 5.3 um die Leitfähigkeit zweidimensionaler Systeme in Form von dünnen Silberfilmen und den Einfluss lateraler Einschränkungen dieser Systeme auf der Nanoskala auf die beobachtete Flächenleitfähigkeit.

5.1 Kontaktspitzen

Zur Kontaktierung der Oberflächen für die Leitfähigkeitsmessungen werden Spitzen ähnlich der in der Rastertunnelmikroskopie verwendeten eingesetzt. Dabei stellt diese Verwendung besondere Anforderungen an die Spitzen: Diese sollen ei-

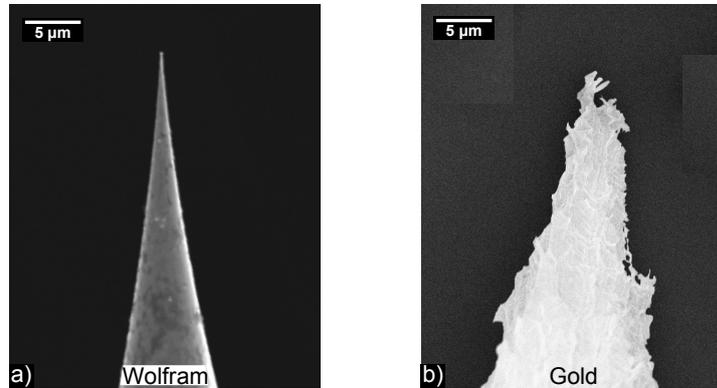


Abbildung 5.1: a) Geätzte Wolframspitzen weisen typischerweise eine symmetrische, scharf zulaufende Form auf. b) Geätzte Goldspitzen haben eine zerklüftete, undefinierte Form.

ne definierte, scharf zulaufende Form mit kleinem Krümmungsradius (≤ 50 nm) an der Spitze aufweisen, um idealen Punktkontakten möglichst nahe zu kommen und die gezielte und definierte Kontaktierung auch von Nanostrukturen zu ermöglichen. Ebenso sind Materialeigenschaften wie die Härte der Spitzen von Bedeutung.

Aus Wolframdraht lassen sich zuverlässig scharfe Spitzen ätzen. Dazu wird ein Wolframdraht etwa 5 mm tief in eine NaCl-Lösung getaucht und eine Gleichspannung zwischen Draht und Gegenelektrode angelegt. An der Flüssigkeitsoberfläche bildet der Draht eine Verjüngung aus, bis schließlich das untere Ende des Drahtes abfällt und eine symmetrische, scharf zulaufende Spitze mit einem in etwa exponentiellen Profil hinterlässt (Abbildung 5.1a)). Zu Details des Herstellungsverfahrens siehe Abschnitt 3.2.4. Der Nachteil von Kontaktspitzen aus Wolfram ist, dass dieses Material sehr leicht oxidiert bzw. schon der Herstellungsprozess eine dünne Oxidschicht hinterlässt [Ibe90]. Daher müssen diese Spitzen nach der Herstellung möglichst schnell verwendet und bis zu diesem Zeitpunkt im Vakuum gelagert werden. Außerdem ist Wolfram ein sehr hartes Material (Vickershärte: 360-500) und kann somit mechanische Schäden auf der zu kontaktierenden Oberfläche vergleichsweise leicht verursachen.

Spitzen aus Gold dagegen bieten den Vorteil, dass sie auch unter Umgebungsbedingungen nicht oxidieren. Außerdem ist es ein relativ weiches Material (Vickershärte: 30-60), das entsprechend weniger Oberflächenschäden verursacht. Der Ätzprozess zur Herstellung von Gold-Spitzen mittels einer HCl-Lösung funktioniert jedoch im Vergleich zur Herstellung von Wolframspitzen weniger zuverlässig. Am besten lässt sich ein „Anspitzen“ des Drahtes durchführen, bei dem nur das Drahtende in die Ätzlösung getaucht wird und sich verjüngt. Hiermit lässt sich jedoch keine ausreichend definierte, scharfe Spitzenform erreichen (vergleiche Abbildung 5.1b)), so dass dieser Weg für die Kontaktierung zumindest von Nanostrukturen eher ungeeignet ist.

Pt₉₀Ir₁₀ oxidiert an Luft ebenfalls nicht und tunnelfähige Spitzen lassen sich ohne großen Aufwand mit einem Seitenschneider reißen. Jedoch führt auch dieses

Verfahren nicht zur Ausbildung scharf zulaufender, definierter Spitzengeometrien und ist somit für die Kontaktierung von Strukturen im Nanobereich ($\leq 1 \mu\text{m}$) ungeeignet.

Vor diesem Hintergrund ist vorwiegend Wolfram als Kontaktmaterial zum Einsatz gekommen. Um die Kontakteigenschaften der Wolframspitzen zu optimieren, wurden verschiedene *in situ* Präparationsmöglichkeiten getestet. Unter anderem wurden die Spitzen für 10-60 min mit Ar-Ionen gesputtert, um eine mögliche Oxidlage zu entfernen, und anschließend zur Entfernung möglicher Implantate mittels Stromdurchgang durch den Draht geheizt. Außerdem wurden die Spitzen kontrolliert in Kontakt mit einer sehr harten Oberfläche (SiC, Vickershärte: 2500) gebracht und leicht über diese gekratzt. Auch dies mit dem Ziel der Entfernung einer möglichen Oxidlage. Ein entgegengesetzter Ansatz ist die Deposition von 40 nm Gold auf den Wolframspitzen, um deren Kontakteigenschaften zu verbessern.

5.2 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberfläche

Als Referenzsystem dient für die Leitfähigkeitsmessungen die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion. Um eine Oberflächensensitivität von Leitfähigkeitsmessungen zu ermöglichen, sollten Oberflächen eine im Vergleich zum Volumen hohe Leitfähigkeit aufweisen, wie in Abschnitt 3.3.3 diskutiert. Deshalb wurde Silizium-Wafermaterial mit einem spezifischen Volumenwiderstand von $\rho_V \geq 1800 \Omega\text{cm}$ verwendet. Vorteilhaft ist außerdem eine Schottky-Barriere zwischen Oberfläche und Volumen, die das Eindringen freier Ladungsträger in das Volumen verhindert, und somit den Stromtransport auf die Oberfläche begrenzt. Für die Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Rekonstruktion lässt sich die Schottky-Barriere zu 0,5 – 0,6 eV abschätzen, wenn man von einer Positionierung des Oberflächenzustands in der Mitte der Bandlücke des Siliziums und einem *Pinning* der Fermienergie bei den Donatorzuständen des Volumens ausgeht. Die Bandverbiegung und damit die Schottky-Barriere beträgt dann etwa die Hälfte der Bandlücke des Siliziums. Auf den Einfluss einer Dotierung durch Silberadsorbate und den Einfluss der Kontakte selbst wird unten im Detail eingegangen.

Für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen wurde eine Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion entsprechend Abschnitt 3.2 präpariert. Für die Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen werden vier Kontaktspitzen in kollinear, äquidistanter Anordnung (vergleiche dazu Abschnitt 3.3.3) in Tunnelkontakt mit der Oberfläche gebracht und anschließend nanometerweise abgesenkt, bis ein stabiler Widerstand zu einer Referenzelektrode erreicht ist (im Bereich 200 k Ω – 1 M Ω). Über die äußeren beiden Kontakte wird ein variabler Strom I aufgeprägt und der entsprechende Spannungsabfall U über den inneren beiden Kontakten gemessen. Der Widerstand R ergibt sich aus $R = U/I$ und wird mittels einer linearen Anpassung bestimmt.

Für eine auf diese Weise durchgeführte Messung zeigt Abbildung 5.2a) ein beispielhaftes SEM-Bild der kollinearen, äquidistanten Spitzenanordnung und Abbildung 5.2b) das Leitfähigkeitsverhalten. Strom und Spannung weisen eine lineare

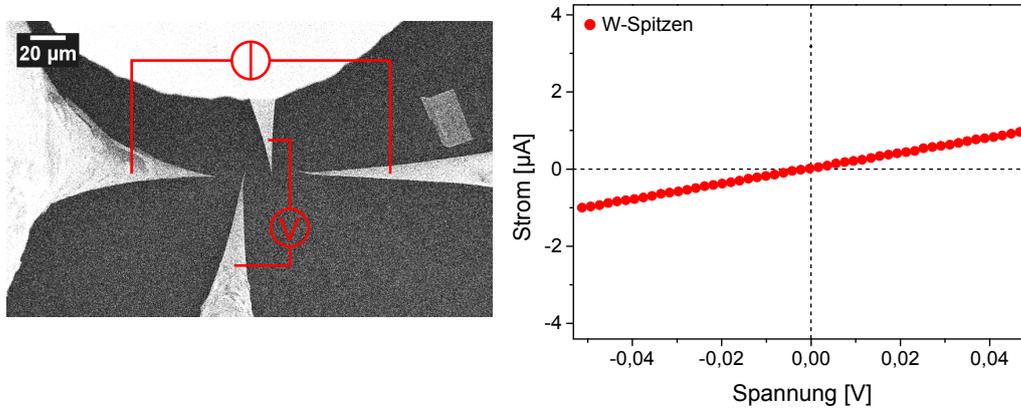


Abbildung 5.2: Die direkte Kontaktierung der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion mit Wolframspitzen in kollinearer, äquidistanter Vier-Punkt-Anordnung ergibt eine metallische Leitfähigkeit mit $50\text{ k}\Omega$ bei einem Kontaktabstand von $5,5\text{ }\mu\text{m}$.

Abhängigkeit auf, wie es für ein metallisches System zu erwarten ist. Der Widerstand ergibt sich zu $50\text{ k}\Omega$. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Spitzen betrug für diese Messung $5,5\text{ }\mu\text{m}$.

Die Kontakte wurden mit Wolframspitzen realisiert. Aufgrund der großen Härte von Wolfram (siehe Abschnitt 5.1) in Kombination mit thermischer Drift der Spitze gegenüber der Probe ist es möglich, dass die Wolframspitzen die atomare Struktur der Oberfläche im Bereich des Kontaktes modifizieren, und damit gegebenenfalls auch die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche verändern, da diese im Fall der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion empfindlich von der genauen atomaren Struktur abhängen. Um den Einfluss der Art der Kontaktierung selbst auf den gemessenen Widerstand zu untersuchen, wurde diese auf verschiedene Weise variiert.

Hierfür erweist es sich als vorteilhaft, dass während der Präparation der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion überschüssiges Silber Inseln auf der Oberfläche bildet (Abbildung 5.3), die sich als Kontaktpads nutzen lassen. Die facettierte Form dieser Inseln deutet auf einen kristallinen Charakter und damit eine hohe Leitfähigkeit hin, so dass eine Begrenzung der Ladungsträgerinjektion durch den Kontakt keine Rolle spielen sollte. Da die Oberfläche ein Sättigungsverhalten zeigt, das heißt nach vollständiger Ausbildung der Rekonstruktion alles zusätzliche Silber in den Inseln akkumuliert [Nak96], lässt sich deren Größe und Dichte mittels der aufgetragenen Silbermenge und der Länge des Heizschritts in Grenzen beeinflussen, ohne die Eigenschaften der Oberflächenrekonstruktion zu verändern. Auf diese Weise treten für Vier-Punkt-Messungen geeignete Inselanordnungen auf. Es sei an dieser Stelle insbesondere darauf hingewiesen, dass sich die Silberinseln *auf* der unveränderten Oberflächenrekonstruktion befinden und sich während der Präparation keine zusätzlichen Leitfähigkeitskanäle unterhalb der Oberfläche bilden. Solche parasitären Phänomene wurden hingegen für die $\text{Ge}(001)c(8 \times 2)\text{-Au}$ -Oberflächenrekonstruktion beobachtet [Kro14]. Krok *et al.* fanden heraus, dass die Goldinseln in diesem System in die Oberfläche einsinken

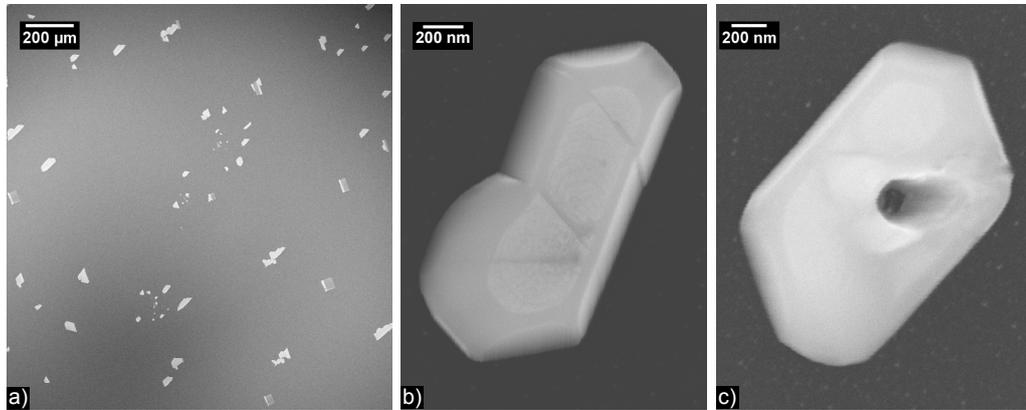


Abbildung 5.3: a) Für die $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion nicht benötigtes Silber bildet Inseln, über die die Oberfläche kontaktiert werden kann. b) Die facettierte Form der Inseln deutet auf eine kristalline Struktur hin. c) Verwendung als Kontaktpads: Wolframspitzen lassen sich in die Inseln hineindrücken und hinterlassen nach ihrer Entfernung ein Loch.

und dass sich unterhalb der Oberfläche ein leitfähiger Goldkanal ausbildet, der von den eingesunkenen Goldinseln kontaktiert wird. Der zwischen zwei Goldinseln gemessene Stromtransport wird von diesem zweidimensionalen, vergrabenen Kanal dominiert, so dass eine Messung der Transporteigenschaften der $\text{Ge}(001)\text{c}(8 \times 2)\text{-Au}$ -Oberflächenrekonstruktion nicht über eine Kontaktierung der Inseln möglich ist. Dieses Problem stellt sich bei der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion nicht.

Bei der Kontaktierung der Silberinseln erweist sich die Härte der Wolframspitzen als Vorteil, da sich diese in die Inseln hineindrücken lassen. Dies führt zu einer vergrößerten Kontaktfläche zwischen der Wolframspitze und dem Silber und lässt einen im Vergleich zur direkten Oberflächenkontaktierung zuverlässigeren und stabileren Kontakt erwarten. Abbildung 5.3c) zeigt ein nach Entfernung der Kontaktspitze in einer Silberinsel zurückgebliebenes Loch.

Die in diesem Fall quasi-kollineare Vier-Punkt-Messung über Silberinseln als Kontaktpads zeigt ebenso wie die direkte Oberflächenkontaktierung ein vollständig lineares und damit metallisches Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinie. In Abbildung 5.4 sind eine SEM-Aufnahme der Kontaktgeometrie und die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie dargestellt. Der Widerstand ergibt sich daraus zu $12 \text{ k}\Omega$ bei einem Kontaktabstand von $130 \mu\text{m}$, und ist damit niedriger als bei einer direkten Kontaktierung der Oberfläche.

Ein Nachteil dieses Verfahrens der Oberflächenkontaktierung über Silberinseln als Kontaktpads ist die Einschränkung in der Wahl der Kontaktpunkte, insbesondere deren Anordnung, Geometrie und Größe. Die streuende Wirkung der Inseln ist als vernachlässigbar einzuschätzen, da ihre Dichte gering ist, insbesondere im Vergleich zu der deutlich höheren Stufendichte der Oberfläche. Die in der Regel großen Kontaktabstände, die durch den Abstand der Inseln vorgegeben sind, sollten bei dem System der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion jedoch nicht zu einer Minderung der Oberflächensensitivität führen, wie es in anderen Fällen zu

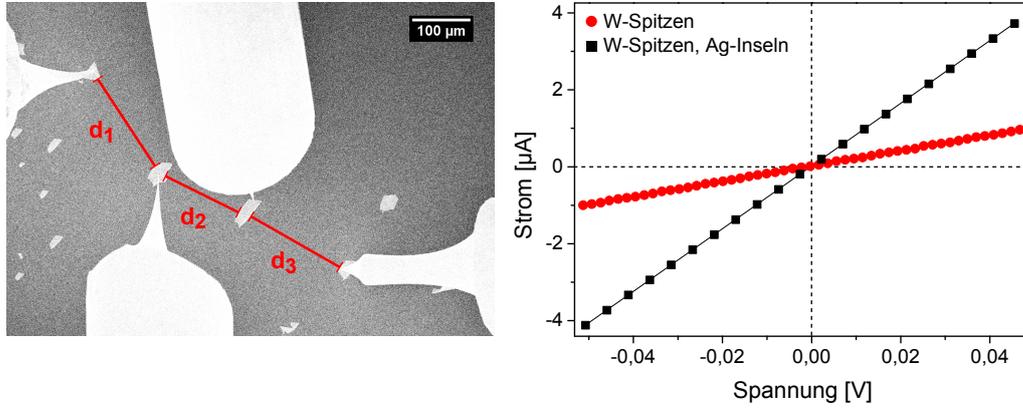


Abbildung 5.4: a) Eine quasi-kollineare Vier-Punkt-Kontaktierung der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion über Silberinseln mit einem Abstand von etwa $130\ \mu\text{m}$. b) Die I-U-Kennlinie offenbart ein metallisches Leitfähigkeitsverhalten mit einem Widerstand von etwa $12\ \text{k}\Omega$.

erwarten wäre (siehe Abschnitt 3.3.3): Die Schottky-Barriere zwischen der metallischen $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberfläche und dem halbleitenden Substrat führt dazu, dass sich die Strompfade nicht ins Volumen ausbreiten und die Leitfähigkeit keine Abstandsabhängigkeit zeigt. Der Einfluss der leicht unterschiedlichen Kontaktabstände auf den Flächenwiderstand σ_\square lässt sich unter Verwendung von Gleichung 3.10 und $\sigma_\square = 1/\rho_\square = D/\rho_V$ wie folgt abschätzen:

$$\Delta\sigma_{\square 123} = \sigma_\square - \sigma_{\square 123} \quad (5.1)$$

$$= \sigma_\square - \frac{\frac{1}{d_1} - \frac{2}{d_1+d_2} + \frac{1}{d_3}}{2\pi} \frac{I}{U} \quad (5.2)$$

$$= 4 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\square \quad (5.3)$$

$\sigma_{\square 123}$ ist dabei die Flächenleitfähigkeit, die sich unter Berücksichtigung der einzelnen Kontaktabstände $d_1 = d_3 = 180\ \mu\text{m}$ und $d_2 = 130\ \mu\text{m}$ ergibt. Die Differenz ist bezogen auf den Messwert $I/U = 1/(12\ \text{k}\Omega)$ aus Abbildung 5.4 und die zugehörige Flächenleitfähigkeit $\sigma_\square = 1/\rho_\square = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{1}{R} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S}/\square$. Mit der sich ergebenden Differenz von $4 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\square$ ist der Einfluss der leicht unterschiedlichen Kontaktabstände also vernachlässigbar.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt die Ausdehnung der Kontaktpunkte selbst dar, die im Vergleich zur direkten Oberflächenkontaktierung mit Wolframspitzen noch weiter vom idealen Punktkontakt entfernt ist. Deren Einfluss auf die Flächenleitfähigkeit $\sigma_\square = 1/\rho_\square$ lässt sich mit Hilfe von Gleichung 3.9 abschätzen. Dazu ist in Abbildung 5.5 die Differenz der Flächenleitfähigkeiten, die sich unter Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung des Kontaktradius r ergeben, dargestellt. Diese ist bezogen auf den Messwert $U/I = 12\ \text{k}\Omega$.

$$\Delta\sigma_{\square, \text{Kontaktradius}} = \frac{1}{\pi} \left[\ln \left(\frac{2d-r}{d+r} \right) - \ln(2) \right] \frac{1}{12\ \text{k}\Omega} \quad (5.4)$$

Für den vorliegenden Fall eines Kontaktradiuses von $r = 10\ \mu\text{m}$ bei einem Kontaktabstand von $d = 130\ \mu\text{m}$ ist der Einfluss $\leq 5 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\square$ und damit ebenfalls

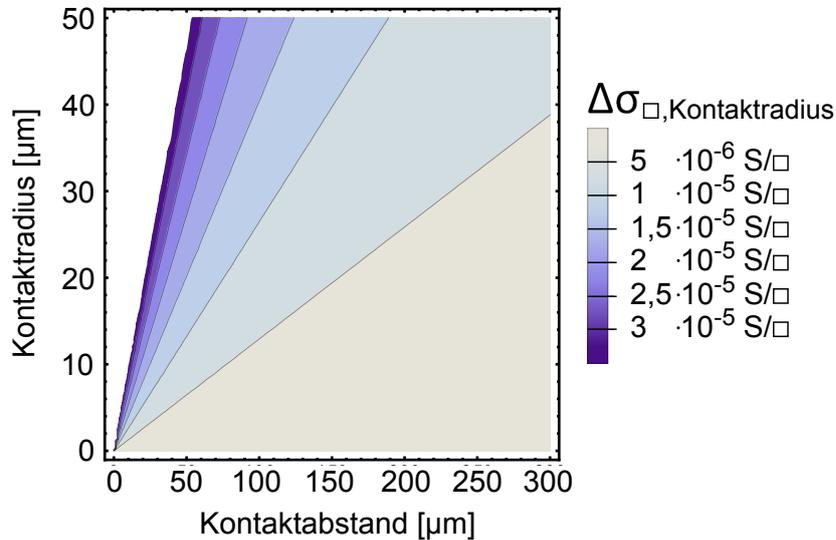


Abbildung 5.5: Der Einfluss auf die Flächenleitfähigkeit $\Delta\sigma_{\square}$, der sich aufgrund von endlichen Kontaktflächen ergibt, ist hier in Abhängigkeit vom Kontaktabstand gezeigt. Zur Definition von $\Delta\sigma_{\square, \text{Kontaktradius}}$ siehe Gleichung 5.4.

vernachlässigbar. Insgesamt scheint eine Kontaktierung über Silberinseln als Kontaktpads somit aufgrund von großflächigeren, stabileren Kontakten und einer geringeren Modifikation der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag-Oberfläche}$, wie in Abbildung 5.7 a) und b) schematisch dargestellt, vertrauenswürdiger Daten zu liefern.

Um in der Auswahl der Kontaktpunkte die Einschränkung auf Silberinseln aufzuheben und die Nachteile großer Kontaktpads zu umgehen, wurden in einem weiteren Experiment Wolframspitzen verwendet, die zuvor mit einem etwa 40 nm dicken Goldfilm bedampft wurden. Eine direkte Kontaktierung der Oberfläche mit diesen Spitzen führt zu einem deutlich reduzierten Vier-Punkt-Widerstand von $1,5 \text{ k}\Omega$ bei Kontaktabständen im Bereich von $8 \mu\text{m}$ bis $70 \mu\text{m}$. Die Kontaktabstandsunabhängigkeit des Widerstands ist dabei charakteristisch für ein zweidimensionales System, wie weiter unten noch diskutiert wird.

Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen Widerstände und die entsprechenden Flächenleitfähigkeiten:

Kontaktierung	Kontaktabstand	Widerstand	Flächenleitf. ¹	T
W-Spitzen	$5,5 \mu\text{m}$	$50 \text{ k}\Omega$	$4 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\square$	293 K
W-Spitzen, Ag-Inseln	$130 \mu\text{m}$	$12 \text{ k}\Omega$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ S}/\square$	293 K
W-Spitzen mit Au	$8 \mu\text{m} - 70 \mu\text{m}$	$1,5 \text{ k}\Omega$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ S}/\square$	293 K

Die in der Tabelle aufgeführten gemessenen Widerstände sind in Abbildung 5.6 über dem Kontaktabstand aufgetragen und die zugehörigen Strom-Spannungskennlinien sind im Vergleich dargestellt. Die Variation der gemessenen Widerstände lässt darauf schließen, dass die Art der Kontaktierung einen entscheidenden Einfluss auf die Messungen hat. Die kontaktvermittelnde Wirkung der Silberinseln, die einen stabilen Kontakt zur Spitze ermöglichen und gleichzeitig die

¹Die Flächenleitfähigkeiten wurden bestimmt nach $\sigma_{\square} = 1/\rho_{\square} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{1}{R}$, siehe Abschnitt 3.3.3

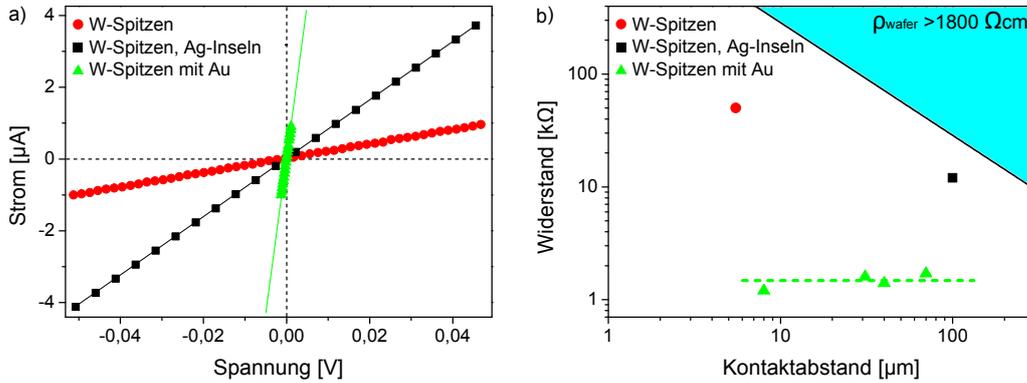


Abbildung 5.6: a) I - U -Kennlinien der kollinearen, äquidistanten Vier-Punkt-Messungen an der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $\text{R}30^\circ$ -Ag-Oberflächenrekonstruktion. Die Kontaktierung wurde über Wolframspitzen, Wolframspitzen und Silberinseln bzw. goldbedampfte Wolframspitzen realisiert. b) Die gemessenen Widerstände sind über dem Kontaktabstand aufgetragen. Mittels goldbedampfter Wolframspitzen wurde ein abstandsunabhängiger Widerstand beobachtet. Der blaue Bereich kennzeichnet Widerstände, die bei einer volumendominierten Messung aufgrund der Substratdotierung zu erwarten wären. Der spezifische Widerstand des verwendeten Silizium-Wafers ist $\geq 1800 \Omega\text{cm}$.

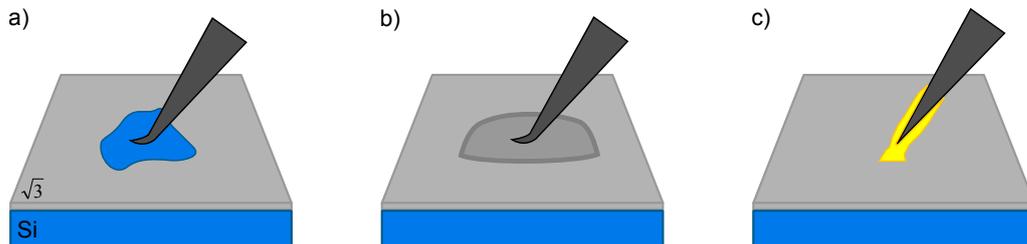


Abbildung 5.7: Zum Einfluss unterschiedlicher Kontaktierungsarten der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $\text{R}30^\circ$ -Ag-Oberflächenrekonstruktion: a) Wolframspitzen modifizieren aufgrund ihrer Härte die atomare Struktur der Oberfläche. b) Werden Silberinseln als Kontaktpads verwendet, so entsteht ein stabiler Kontakt zur Wolframspitze ohne die Oberfläche zu beschädigen. c) Diese vermittelnde Wirkung wird auch von einem 40 nm dicken Goldfilm auf den Wolframspitzen erzielt.

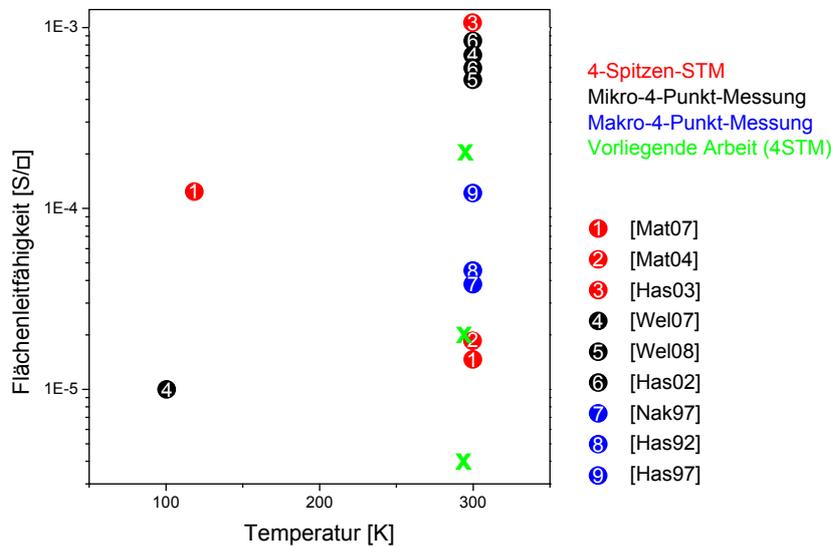


Abbildung 5.8: Gemessene Flächenleitfähigkeiten der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion von verschiedenen Gruppen, zusammengestellt nach [Hof09]. 1-3 (rot): Gemessen mit einem Vier-Spitzen-STM. 4-6 (schwarz): Gemessen mit einer monolithischen, mikroskopischen Vier-Punkt-Anordnung. 7-9 (blau): Gemessen mit einer makroskopischen Vier-Punkt-Anordnung. Werte aus der vorliegenden Arbeit sind in grün eingezeichnet.

Modifikation der Oberfläche durch die Spitze vermeiden, scheint auch von einer 40 nm dicken Goldschicht auf den Spitzen erfüllt zu werden. Dies ist in Abbildung 5.7 b) und c) schematisch dargestellt. Im Vergleich dieser beiden Messungen führt die Goldschicht zu einer weiteren deutlichen Reduzierung des gemessenen Widerstands. Vermutlich kommt es in diesem Fall nicht zu einer irreversiblen Modifikation der Oberflächenrekonstruktion, da die 40 nm Gold ausreichen, um die Oberfläche zu kontaktieren, bevor das Wolfram diese berührt.

Auch in der Literatur findet sich eine große Spannweite gemessener Flächenleitfähigkeiten der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberfläche über zwei Größenordnungen, wie in Abbildung 5.8 dargestellt. Unterschiedliche Messmethoden sind darin farblich gekennzeichnet: Blau steht für makroskopische Vier-Punkt-Messungen, schwarz für mikroskopische (monolithische) Vier-Punkt-Messungen und rot für Messungen mittels eines Vier-Spitzen-STMs. Die Messwerte der vorliegenden Arbeit (vergleiche obige Tabelle) sind als grüne Kreuze eingefügt.

Unterschiedliche Leitfähigkeiten $\sigma = ne\mu$ der präparierten Oberflächen ergeben sich allgemein aufgrund von unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen n und unterschiedlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ . Die Ladungsträgerkonzentration wird zum Beispiel durch zusätzliche Silberadsorbate auf der reinen $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberfläche beeinflusst [Cra05]. Diese dotieren die Oberfläche, die im reinen Zustand halbleitend ist, mit Elektronen. Das parabelförmige Oberflächenzustandsband, das ohne Dotierung gerade das Fermi-niveau berührt, wird durch die Dotierung mit Elektronen teilweise gefüllt. Dies führt zu einem metallischen Leitfähigkeitsverhalten der Oberfläche. Unterschiedliche

Konzentrationen von Silberadsorbaten auf der rekonstruierten Oberfläche führen daher zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Oberfläche. Jedoch bewirkt dieser Effekt, wie Nakajima *et al.* gezeigt haben, eine Änderung der Leitfähigkeit von maximal nur einem Faktor zwei [Nak96]. Damit ist er zu klein, um die vorliegenden Variationen zu erklären.

Daher müssen die Abweichungen der gemessenen Leitfähigkeitswerte voneinander durch Defekte auf der Oberfläche erklärt werden, die die Ladungsträgerbeweglichkeit vermindern. Vor allem Stufen führen im Gegensatz zur Si(111)7×7-Oberfläche bei der Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberfläche zu einer Herabsetzung der Leitfähigkeit [Hof09], [Has02], [Mat04]. Dabei beträgt der Widerstand einer Stufe $5\cdot 10^3\text{ }1/(\Omega\text{m})$ [Mat04]. Möglichst lokale Messungen in möglichst defektfreien Bereichen der Oberfläche sollten deshalb die höchsten Flächenleitfähigkeiten liefern und diese Werte sollten die tatsächlichen Eigenschaften der Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion am besten beschreiben. Die genannten Bedingungen sind für Messungen mit einem Vier-Spitzen-STM-SEM am besten erfüllt. Dem entspricht der Messpunkt 3 in Abbildung 5.8. Auch für die Messungen zu Punkt 6 in der gleichen Abbildung wurden gezielt defektarme Bereiche ausgewählt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels goldbedampfter Spitzen erhaltene Oberflächenleitfähigkeit von $2\cdot 10^{-4}\text{ S}/\square$ liegt in der gleichen Größenordnung. Vermutlich ist hier eine etwas höhere Defektkonzentration vorhanden. Obwohl bei Messungen mit einem Vier-Spitzen-STM der Einfluss von Defekten am besten vermeidbar sein sollte, finden sich auch im unteren Bereich der gemessenen Flächenleitfähigkeiten zwei mit einem Vier-Spitzen-STM aufgenommene Werte. Auffällig sind außerdem die gegenläufigen Abhängigkeiten der Flächenleitfähigkeit von der Temperatur in den Quellen 1 und 4. Während in 1 eine mit steigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit beobachtet wird, wie sie für ein metallisches System zu erwarten ist, wird in 4 von einer zunehmenden Leitfähigkeit berichtet. Die Autoren von 4 weisen jedoch darauf hin, dass der bei 100 K aufgenommene Wert möglicherweise durch Stromtransport in der Raumladungszone dominiert ist.

Im Licht der genannten Überlegungen lassen sich die vorgestellten unterschiedlichen Kontaktierungsarten (direkte Kontaktierung mit Wolframspitzen, Silberinseln als Kontaktpads, goldbedampfte Wolframspitzen) erneut betrachten. Unter der Annahme, dass eine Widerstandserhöhung durch Defekte die ausschlaggebende Ursache für Variationen in der gemessenen Oberflächenleitfähigkeit der Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion ist, lässt sich die mit goldbedampften Wolframspitzen erhaltene Flächenleitfähigkeit von $2\cdot 10^{-4}\text{ S}/\square$ als untere Abschätzung der tatsächlichen Flächenleitfähigkeit verstehen. Die bei einer Kontaktierung über Silberinseln erhaltene, etwas niedrigere Flächenleitfähigkeit von $2\cdot 10^{-5}\text{ S}/\square$ ist möglicherweise auf einen stärkeren Einfluss von Defekten aufgrund der größeren Kontaktabstände zurückzuführen.

Die Vier-Punkt-Widerstandsmessungen mit goldbedampften Wolframspitzen zeigen eine Kontaktabstandsunabhängigkeit im Bereich von $8\text{ }\mu\text{m}$ bis $70\text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 5.6). Dies ist ein eindeutiges Zeichen für den zweidimensionalen Charakter des untersuchten Systems, wie in Abschnitt 3.3.3 diskutiert wurde. Der bei einer volumensensitiven Messung zu erwartende Widerstand ist als blauer Bereich in

Abbildung 5.6 markiert. Dieser ergibt sich aus dem dotierungsbedingten spezifischen Widerstand des Siliziumsubstrats ρ_V , der $\geq 1800 \Omega\text{cm}$ ist. Die Grenzlinie wurde nach $R = \frac{\rho_V}{2\pi d}$ berechnet. Dabei ist d der Kontaktabstand. Alle Vier-Punkt-Messwerte zeigen eine im Vergleich deutlich höhere Leitfähigkeit. Damit muss es einen dominierenden Beitrag des zweidimensionalen Systems der Oberfläche zur gemessenen Leitfähigkeit geben.

5.3 Silberfilme auf nichtstrukturierten und nanostrukturierten Oberflächen

Für nanostrukturierte Siliziumoberflächen ist eine Oberflächenpräparation mittels eines *Flash*-Vorgangs auf 1150°C , wie er typischerweise durchgeführt wird, nicht anwendbar. In Abschnitt 4.5.2 wurden daher alternative Oberflächenpräparationsmöglichkeiten untersucht. Das Leitfähigkeitsverhalten der darin vorgestellten Silberfilme wird im Folgenden diskutiert.

Es werden in Abschnitt 5.3.1 zunächst Silberfilme auf nichtstrukturierten Oberflächen betrachtet und dabei der Einfluss verschiedener Kontaktanordnungen, Substratdotierungen und Filmpräparationen untersucht, bevor anschließend in Abschnitt 5.3.2 auf nanostrukturierte Silberfilme eingegangen wird.

5.3.1 Einfluss verschiedener Kontaktanordnungen, Substratdotierungen und Filmpräparationen

Im Folgenden wird das Leitfähigkeitsverhalten 70 ML dicker Silberfilme, die bei 150 K auf Silizium-Substrate aufgedampft und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurden, untersucht. Das Silber wächst dabei in einer (111)-Orientierung auf [Ban07]. 70 ML Silber auf einer Silizium(111)-Oberfläche erweisen sich als ausreichend, um bei geeigneter Präparation einen geschlossenen Silberfilm zu bilden, obwohl das System eine Tendenz zur Inselbildung zeigt. Um gleichzeitig auch den Einfluss der Substrat-Dotierung zu untersuchen, werden sowohl niedrig- als auch hochdotierte Silizium(111)-Substrate verwendet, wobei die spezifischen Volumenwiderstände bei $\rho_V \geq 1800 \Omega\text{cm}$ bzw. $\rho_V \leq 0,1 \Omega\text{cm}$ liegen.

Die Deposition der Silberfilme erfolgt im UHV auf eine wasserstoffterminierte Silizium(111)-Oberfläche bzw. eine $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion. Letztere wurde nach Präparation einer $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche mit einer Maximaltemperatur von 900°C erzeugt, wie in Abschnitt 4.5.2 diskutiert. Der Hochtemperaturschritt in Kombination mit den benetzungsunterstützenden Eigenschaften der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion führen zu der Ausbildung geschlossener Filme schon bei niedrigeren Schichtdicken im Vergleich zur wasserstoffterminierten Silizium-Oberfläche, vergleiche Abschnitt 4.5.2 und [Hua98] [Ban07] [Sch12].

Neben der aus Abschnitt 5.2 bekannten kollinearen Kontaktanordnung für Leitfähigkeitsmessungen wird außerdem eine quadratische Kontaktanordnung verwendet, wie sie auch für die Kontaktierung der Mesa-Strukturen in Abschnitt 5.3.2 sinnvoll ist.

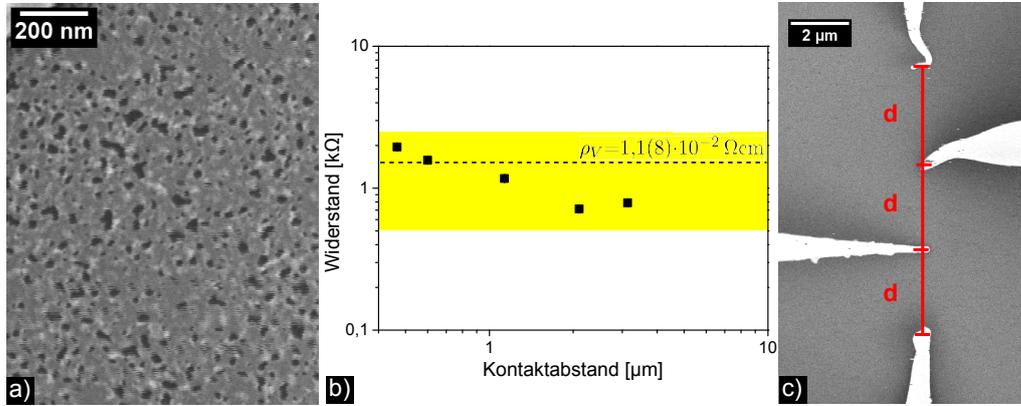


Abbildung 5.9: a) SEM-Aufnahme eines 70 ML dicken Silberfilms, der bei 150 K auf eine wasserstoff-passivierte Silizium(111)-Oberfläche deponiert wurde. Der Film ist perkoliert, aber nicht geschlossen. b) Leitfähigkeitsmessungen in kollinearer Vier-Punkt-Anordnung. Fehlerbalken aus aufeinanderfolgenden Messungen an derselben Position sind kleiner als die Datenpunkte. Die gelbe Markierung veranschaulicht den Fehlerbereich von $\rho_V = 1,1(8) \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ c) Kollineare Anordnung der Kontaktspitzen.

Abbildung 5.9 stellt einen 70 ML dicken Film vor, der bei 150 K auf eine wasserstoffterminierte Silizium(111)-Oberfläche deponiert und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dieser Film zeigt eine perkolierte, aber nicht geschlossene Struktur. Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen wurden an diesem Film in kollinearer, äquidistanter Anordnung durchgeführt. Prinzipiell sind dabei Beiträge sowohl vom Silberfilm als auch vom Silizium-Substrat möglich. Es handelt sich hier jedoch um ein niedrigdotiertes Substrat mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_V \geq 1800 \Omega\text{cm}$. Der bei Stromtransport durch dieses Siliziumvolumen entsprechend Gleichung 3.7

$$R_{3D} = \frac{U}{I} = \frac{1}{2\pi d} \rho_V \quad (3.7)$$

erwartete Widerstand liegt für die vorliegenden Kontaktwiderstände im Bereich 800 kΩ bis 6000 kΩ und damit deutlich außerhalb des gezeigten Graphen. Aufgrund der deutlich kleineren gemessenen Widerstände ist also davon auszugehen, dass die Messung durch die Eigenschaften des Silberfilms dominiert wird. Da die Schichtdicke D mit 17 nm (entsprechend 70 ML) deutlich kleiner als der verwendete Kontaktabstand ist, ist das Transportverhalten eines zweidimensionalen Systems entsprechend Gleichung 3.8 zu erwarten.

$$R_{2D} = \frac{U}{I} = \frac{\ln 2}{\pi} \rho_{\square} \quad (3.8)$$

Dabei ist ρ_{\square} der Flächenwiderstand. Der Widerstand sollte also unabhängig vom Kontaktabstand sein. Eine lineare Anpassung dieses Zusammenhangs an die in Abbildung 5.9 gezeigten Daten liefert unter Verwendung von $\rho_{\square} = \rho_V / D$ eine spezifische Volumenleitfähigkeit des Silberfilms von $\rho_V = 1,1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$. Diese ist mit

²Der Index V für Volumen wird hier als Abgrenzung gegenüber der Flächenleitfähigkeit ver-

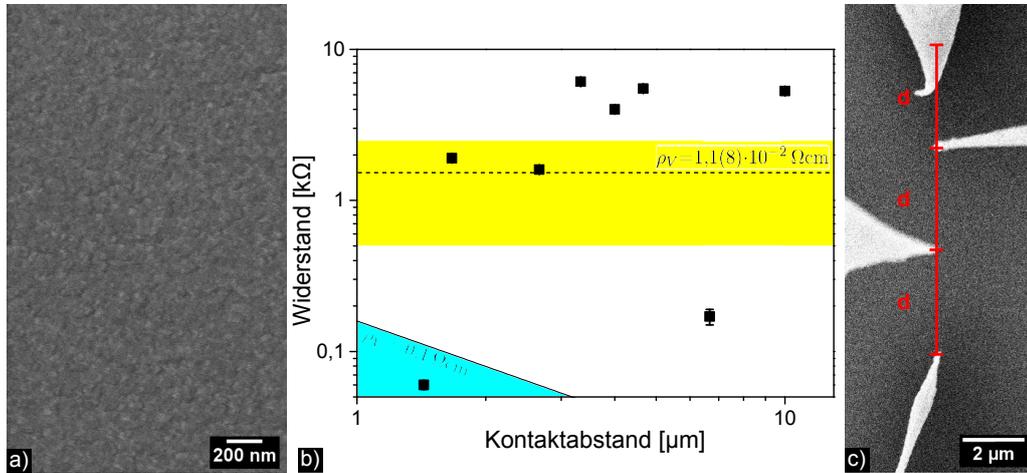


Abbildung 5.10: Auf der Silizium(111)-Oberfläche wurde zunächst eine $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion erzeugt. Anschließend wurden bei 150 K 70 ML Silber deponiert. a) In der SEM-Aufnahme zeigt sich ein geschlossener Silberfilm. b) Leitfähigkeitsmessungen in kollinearer Vier-Punkt-Anordnung. Die Fehlerbalken (nur teilweise größer als der Datenpunkt) beziehen sich auf aufeinanderfolgende Messungen an derselben Position. Der gelbe Bereich markiert den aus den Daten in Abbildung 5.9 gewonnenen spezifischen Widerstand. Der hellblaue Bereich entspricht dem erwarteten Widerstand bei einer volumen-dominierten Messung aufgrund der Dotierung des Siliziums. c) Kollineare Anordnung der Kontaktspitzen.

einem anhand der Streuung der Daten abgeschätzten Fehler von $\pm 0,8 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ als gelber Bereich in Abbildung 5.9 eingezeichnet. Der gemessene spezifische Volumenwiderstand ist deutlich größer als der Literaturwert für reines Silber von $\rho_V^{\text{Ag}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur. Dies ist zu erwarten, da der Film bei tiefen Temperaturen in einer Nichtgleichgewichtsstruktur aufgewachsen ist und entsprechend viele Defekte aufweist, wie bereits in Abschnitt 4.5.2 diskutiert. Der Film ist außerdem nur perkoliert, aber nicht geschlossen und mit einer Dicke von 17 nm vergleichsweise dünn.

Um das Benetzungsverhalten des Silbers zu verbessern, wurde ein 70 ML dicker Silberfilm im Folgenden bei 150 K auf einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -rekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche deponiert und anschließend wie zuvor auf Raumtemperatur erwärmt. Dies führt im Gegensatz zur Verwendung einer wasserstoffterminierten Oberfläche zu einem geschlossenen Silberfilm, wie auf der SEM-Aufnahme in Abbildung 5.10 erkennbar. Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen an diesem Film in kollinearer, äquidistanter Anordnung zeigen das dargestellte Verhalten. Die Fehlerbalken beziehen sich auf aufeinanderfolgende Messungen an derselben Position, sie sind größtenteils kleiner als der Messpunkt. Die einzelnen Messpunkte wurden an unterschiedlichen Positionen aufgenommen, ihre Streuung spiegelt also eine räumliche Inhomogenität wieder. In gelb ist der gleiche Bereich wie in Abbil-

wendet. Es handelt sich jedoch um einen Silberfilm, der im Rahmen der gezeigten Messungen als zweidimensionales System angesehen werden muss, da $D \leq d/2$ mit der Systemdicke D und dem Kontaktabstand d (vergleiche Abschnitt 3.3.3).

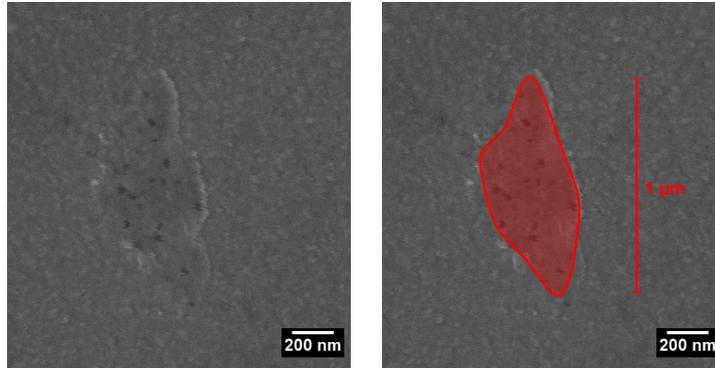


Abbildung 5.11: Die SEM-Aufnahme zeigt eine Modifikation eines 70 ML dicken Silberfilms, die durch dessen Kontaktierung hervorgerufen wurde.

dung 5.9 markiert, der sich aus der mittels einer Anpassung an die dortigen Daten erhaltenen spezifischen Volumenleitfähigkeit und einem abgeschätzten Fehler $\rho_V = 1,1(8) \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ergibt. Die Daten in Abbildung 5.10 sind vergleichbar mit diesem Verhalten, zeigen jedoch etwas höhere Widerstände. Tendenziell wären hier aufgrund der optimierten Substrat-Oberfläche eine niedrigere Defektdichte der Filme und damit eher niedrigere Widerstände zu erwarten. Die Defektdichte scheint hier also nicht signifikant verändert zu sein.

Der spezifische Volumenwiderstand des Substrats ist in diesem Fall mit $\rho_V \leq 0,1 \Omega\text{cm}$ sehr niedrig (es wurde anderes Wafermaterial verwendet). Der sich daraus ergebende, bei einer Vier-Punkt-Widerstandsmessung, die durch das Substratvolumen dominiert ist, zu erwartende Widerstand ist im Graphen als hellblauer Bereich markiert. Dieser ist deutlich kleiner als die erhaltenen Messwerte. Der gemessene Widerstand ist hier also trotz des sehr niedrigen spezifischen Widerstands des Substrats vergleichbar mit den zuvor auf einem hochohmigen Substrat erhaltenen Widerstandswerten. Damit scheinen diese Messungen, abgesehen von einem Datenpunkt, nicht signifikant vom Volumen beeinflusst zu sein. Es muss also eine effektive Barriere zwischen Silberfilm und Silizium-Substrat geben, die ein Eindringen der Strompfade in das Silizium verhindert. Dies ist sehr wahrscheinlich die Schottky-Barriere, die zum einen wie oben abgeschätzt zwischen der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion und n-dotiertem Silizium etwa $0,5\text{ eV} - 0,6\text{ eV}$ beträgt, sich aber auch für die Grenze zwischen einem Silber- und einem Siliziumvolumen aus der Differenz von Austrittsarbeit des Metalls und Elektronenaffinität des Halbleiters zu etwa $0,6\text{ eV}$ ergibt. Demgegenüber beträgt die thermische Energie der Ladungsträger etwa $0,03\text{ eV}$ bei Raumtemperatur, wie hier vorliegend, und ist damit vernachlässigbar.

Eine Untersuchung des Silberfilms nach der Kontaktierung zeigt eine Modifikation des Films im Bereich des Kontaktes, wie in Abbildung 5.11 gezeigt. Dies ist aufgrund der geringen Härte von Silber zu erwarten. Möglicherweise haben diese Modifikationen, insbesondere im Bereich der spannungsabnehmenden inneren Kontakte, einen Einfluss auf die Messergebnisse. Um dies zu überprüfen, wurde eine alternative Kontaktanordnung untersucht, bei der sich die Kontakte an den Eckpunkten eines Quadrats befinden. Abbildung 5.12 zeigt Vier-Punkt-

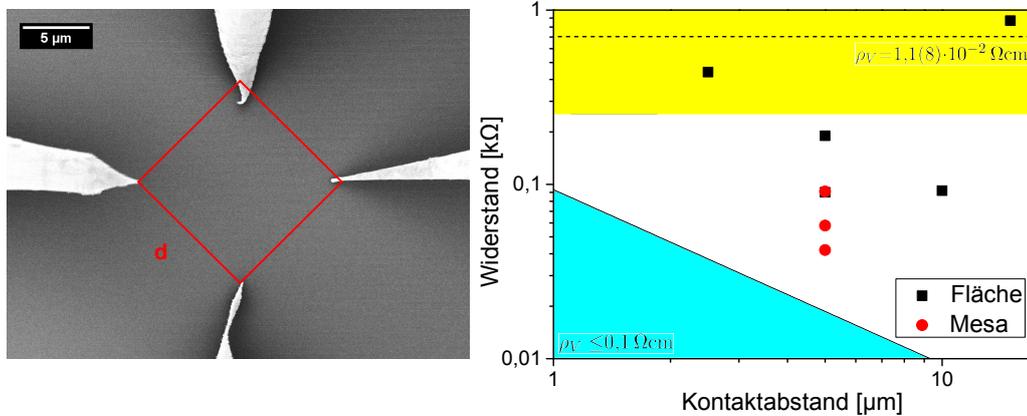


Abbildung 5.12: Der in Abbildung 5.10 gezeigte Film wurde hier in quadratischer Kontaktanordnung kontaktiert. Der gemessene Widerstand ist über dem kürzesten Kontaktabstand d aufgetragen. Der gelbe Bereich markiert den aus den Daten in Abbildung 5.9 gewonnenen spezifischen Widerstand. Der hellblaue Bereich entspricht dem aufgrund der Dotierung des Siliziums erwarteten Widerstand bei einer volumendominierten Messung.

Widerstandsmessungen an dem schon in Abbildung 5.10 vorgestellten Film in quadratischer Kontaktanordnung. Berechnungen zeigen, dass bei quadratischer Kontaktanordnung an einem zweidimensionalen System der in Gleichung 3.12 genannte Zusammenhang zwischen gemessenem Vier-Punkt-Widerstand und Flächenwiderstand gilt:

$$R_{2D} = \frac{U}{I} = \frac{\ln 2}{2\pi} \rho_{\square} \quad (3.12)$$

In Abbildung 5.12 ist der Widerstand, der unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs bei einem spezifischen Volumenwiderstand von $\rho_V = 1,1(8) \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}^3$ zu erwarten ist, als gelber Bereich markiert. Auch bei einer quadratischen Kontaktanordnung zeigen sich also vergleichbare Widerstände. Damit zeigt die Auswahl der Kontaktanordnung keinen signifikanten Einfluss auf den erhaltenen spezifischen Widerstand des Silberfilms. Dies lässt sich verstehen, wenn die Stromverteilungsbreite von dem dreifachen Kontaktabstand (vergleiche Abschnitt 3.3.3) insbesondere für die kollineare Anordnung berücksichtigt wird [Has03]. Dann ist die Ausdehnung der Filmmodifikation im Bereich des Kontaktes vernachlässigbar.

5.3.2 Silberfilme auf Nanostrukturen

Um den Einfluss lateraler Begrenzungen der im vorhergehenden Abschnitt 5.3.1 diskutierten Filme auf ihre Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden die gleichen Filme auch auf Silizium-Nanostrukturen betrachtet. Abbildung 5.13 zeigt eine quadratische Mesa-Struktur mit einem Silberfilm, der identisch wie die in den Abbildungen 5.10 und 5.12 gezeigten Filme präpariert wurde. Dieser ist in quadratischer Anordnung kontaktiert. Die gemessenen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 5.12

³Dieser Wert ergibt sich aus den Daten in Abbildung 5.9

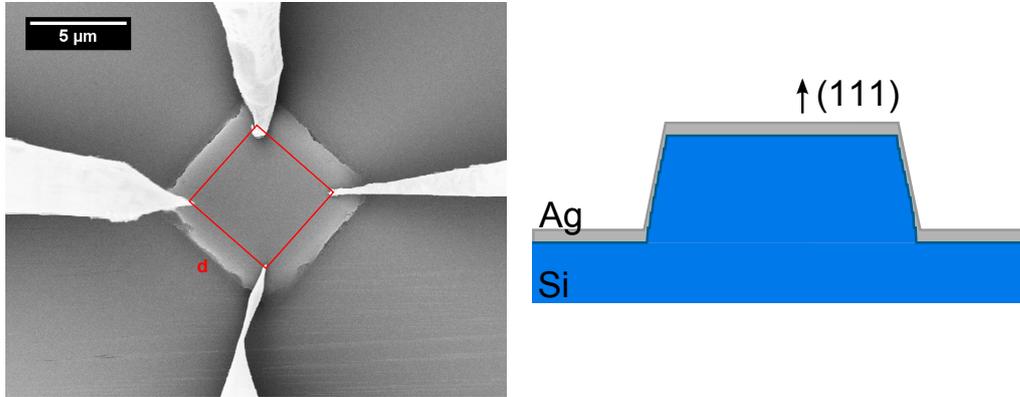


Abbildung 5.13: Auf einer Silizium-Oberfläche mit Mesa-Strukturen (Höhe etwa 400 nm) wurde zunächst eine $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion erzeugt. Anschließend wurden bei 150 K 17 nm Silber deponiert, die einen geschlossenen Film bilden. Die SEM-Abbildung zeigt die Kontaktierung des Silberfilms auf einer Mesa-Struktur in quadratischer Kontaktanordnung. Die Skizze stellt eine Seitenansicht der Mesastruktur mit aufgrund der Heizschritte leicht abgeschrägten Flanken und einem Silberfilm dar.

dargestellt (rot). Es zeigt sich, dass auf der Mesa tendenziell geringere Widerstände gemessen werden. Dies ist entgegen der Erwartung: Wenn die Strompfade auf eine quadratische Struktur eingeschränkt sind, wird eine Erhöhung des Widerstands um einen Faktor zwei erwartet [Shi97]. Anschaulich kann man sich vorstellen, dass die Strompfade an jeder Kante des Quadrats auf einen von zwei Halbräumen eingeschränkt sind. Der Fehler, der sich im vorliegenden Fall dadurch ergibt, dass die Kontaktpunkte nicht exakt an den Ecken des Quadrats liegen, ist vernachlässigbar [Shi97].

Eine mögliche Erklärung für die auf der Mesa-Struktur gemessenen geringeren Widerstände ist eine Überwindung der Schottky-Barriere zwischen Silberfilm und Silizium-Substrat und damit ein anteiliger Stromtransport durch das hochdotierte Substrat ($\rho_V \leq 0,1 \Omega\text{cm}$). Die Schottky-Barriere wird zum Beispiel durch eine verringerte Austrittsarbeit des Silbers reduziert, die von der Orientierung der betrachteten Oberfläche beeinflusst ist. Der Unterschied der Austrittsarbeiten einer (110)- bzw. (111)-orientierten Silberoberfläche wurde zu 0,35 eV bestimmt [Lan71]. Auch der Unterschied zwischen einem polykristallinen und einem hauptsächlich (111)-orientierten Silberfilm beträgt etwa 0,3 eV [Uda98]. Dabei weist die (111)-Oberfläche stets die höhere Austrittsarbeit auf. Eine solche Differenz halbiert die Schottky-Barriere von etwa 0,6 eV zwischen Silber und Silizium, hat also einen signifikanten Einfluss. An den Flanken der Mesa-Struktur, die aufgrund der Heizschritte aus der Senkrechten heraus leicht abgeflacht sind, ist eine leichte Silberbedeckung und eine extrem hohe Stufendichte zu erwarten, wie in Abbildung 5.13 schematisch gezeigt. Dies entspricht hochindizierten Silberoberflächen. Damit erscheint es wahrscheinlich, dass an den Flanken der Mesa-Struktur eine reduzierte Schottky-Barriere vorliegt, so dass Strompfade in das hochdotierte Siliziumvolumen eindringen und zu dem beobachteten reduzierten Widerstand führen.

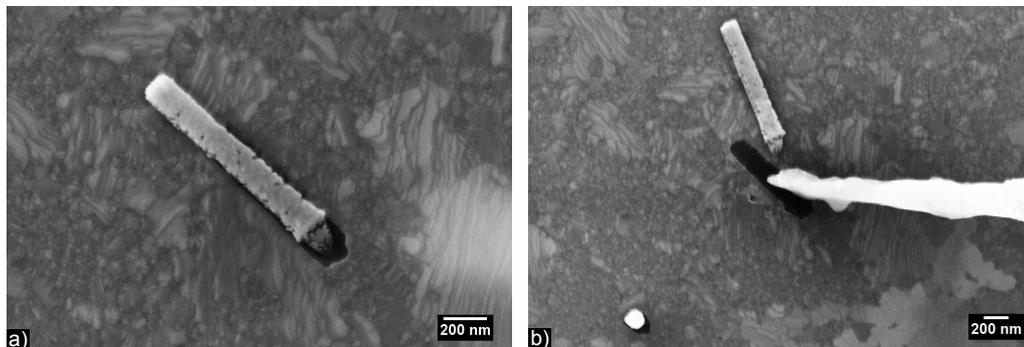


Abbildung 5.14: Auf einem Silizium-Substrat mit natürlichem Oxid lassen sich die Kontaktspitzen nicht in einen stabilen Tunnelkontakt bringen. Die Kontaktierung des Silberfilms auf einem Nanorod erfolgt dann nur mit Hilfe der SEM-Aufsicht und von Erfahrungswerten. Dabei bewegt und dreht sich der Nanorod häufig, was zu einem Kontakt zwischen dem Silberfilm auf dem Nanorod und der Substrat-Oberfläche führt (b).

Noch kleinere Strukturen als die mit Hilfe von optischer Lithographie erzeugten Mesas bilden liegende Nanorods. Die im Folgenden verwendeten Silizium-Nanorods wurden mittels Phasenverschiebungslithographie hergestellt, wie in [Sub10] dargestellt. Mit diesem Verfahren wurden Lackstrukturen von etwa 100 nm Durchmesser auf einem Silizium(111)-Substrat erstellt und um die Strukturen herum etwa $1\ \mu\text{m}$ des Substrats mittels reaktivem Ionenätzen abgetragen. Die auf diese Weise erzeugten Silizium-Nanorods haben damit einen Durchmesser von etwa 100 nm und eine Länge von etwa $1\ \mu\text{m}$.

Das Trägersubstrat mit den Nanorods wurde HF-gedipped, um das natürliche Siliziumoxid von der Oberfläche zu entfernen, und dann *ex situ* durch Kratzen des Trägersubstrats über die Kante eines oxidierten Siliziumwaferstücks auf dieses transferiert. Anschließend wurde das Waferstück in das UHV eingebracht und auf 150 K eingekühlt. Zunächst wurde ein sehr dicker Silberfilm ($\geq 17\ \text{nm}$) aufgebracht und die Probe wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Dieser dicke Silberfilm ist auch auf der hier vorliegenden HF-gedippten Oberfläche des Nanorods bzw. der oxidierten Oberfläche des Substrats geschlossen. Ein Nanorod mit einem solchen Silberfilm ist in Abbildung 5.14 gezeigt.

Die Kontaktierung eines Silberfilms auf einem Nanorod mit Kontaktspitzen ist trickreich, und dabei spielt der erwähnte Oxidfilm auf dem Siliziumsubstrat eine entscheidende Rolle. Die Verwendung von Silizium-Substraten mit einem solchen Oxidfilm hat den Vorteil, dass die Nanorods und die darauf befindlichen Silberfilme elektronisch weitgehend vom Substrat isoliert sind. Zusätzlich zur Schottky-Barriere trägt dies zu definierten Leitfähigkeitsmessungen an diesen Strukturen bei. Auf der anderen Seite führt der Oxidfilm mit einer Dicke von etwa 3 nm dazu, dass die Kontaktierung der Silberfilme auf den Nanorods erschwert wird, wie im Folgenden diskutiert wird.

Der Oxidfilm auf dem Silizium-Substrat führt dazu, dass ein zuverlässig berührungsloses Tunneln der Kontaktspitzen auf dem Silberfilm gegen das Potential des Probenkontaktes nicht möglich ist. Deshalb muss in diesem Fall zur Kontaktierung des Silberfilms in der Fläche und insbesondere auf dem Nanorod eine erste Spit-

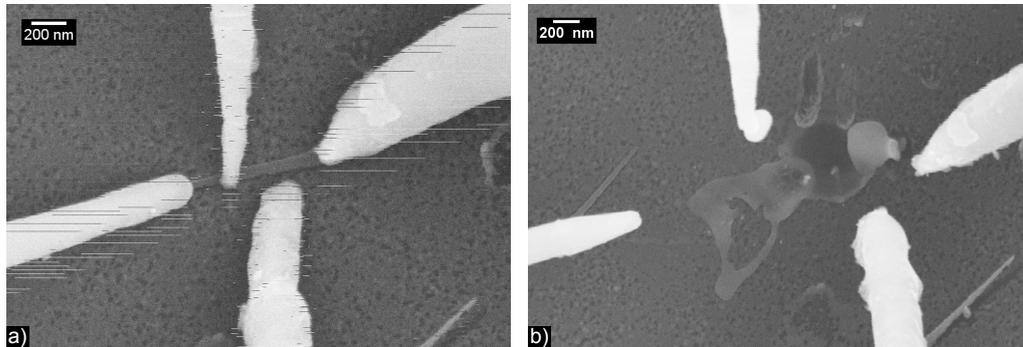


Abbildung 5.15: a) Bei einer Vier-Punkt-Kontaktierung der Silberfilme auf den nur $1\ \mu\text{m}$ langen Nanorods liegen die Abstände zwischen den Kontaktspitzen im Bereich von nur 200 nm. b) Sobald ein Strom aufgeprägt wird, kommt es häufig zu einem Aufschmelzen des Messbereichs.

ze stets ohne Hilfe des Tunnelstrom-Feedbacks abgesenkt werden. Dies geschieht nur mit Hilfe der SEM-Aufsicht und von Erfahrungswerten und führt häufig dazu, dass sich der Nanorod bewegt und dreht, wie in Abbildung 5.14 beispielhaft gezeigt. In diesem Fall muss davon ausgegangen werden, dass ein Kontakt zwischen dem Silberfilm auf dem Nanorod und der Fläche hergestellt wurde, so dass dieser für Leitfähigkeitsmessungen nicht mehr interessant ist. Ließe sich ein erster Kontakt etablieren, würde er anschließend genutzt, um den Silberfilm auf dem Nanorod auf ein definiertes Potential zu legen, so dass weitere Spitzen mit Hilfe des Tunnelstrom-Feedbacks angenähert werden könnten, um Leitfähigkeitsmessungen an dem lateral eingeschränkten Silberfilm auf dem Nanorod durchzuführen. Dieses Verfahren erwies sich jedoch als relativ unzuverlässig. Daher wird im Folgenden auf den Siliziumoxidfilm verzichtet, und damit ein zuverlässiger Tunnelkontakt zwischen Kontaktspitzen und Probe ermöglicht.

In den in den Abbildungen 5.15 und 5.16 gezeigten Beispielen wurde neben den Nanorods auch das Silizium-Substrat einem HF-Dip ausgesetzt, und damit das natürliche Siliziumoxid entfernt. Im UHV wurden die Proben auf 150 K heruntergekühlt, es wurden auch hier 70 ML Silber deponiert und die Proben anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt. 70 ML Silber entsprechen einer Filmdicke von 17 nm, die klein ist im Vergleich zum Durchmesser des Nanorods von 100 nm. Auf der Substrat-Oberfläche sind die Silberfilme analog zu Abbildung 5.9 nicht geschlossen. Im Gegensatz dazu sind die Filme auf den HF-gedippten Nanorods jedoch geschlossen.

Sowohl auf den Nanorods als auch daneben können die Kontaktspitzen aufgrund des fehlenden Oxidfilms nun gegen das Potential des Probenkontaktes tunneln. Damit lässt sich die Kontaktierung kontrolliert mit Hilfe des Tunnelstrom-Feedbacks durchführen. Die Spitzen werden also in Tunnelkontakt zur Probe gebracht, lateral positioniert und anschließend nanometerweise abgesenkt, bis ein stabiler Widerstand zu einer Referenzelektrode erreicht ist. Bei der lateralen Positionierung der Kontaktspitzen ist zu berücksichtigen, dass der tiefste Punkt der Kontaktspitze, also der eigentliche Kontaktpunkt, anhand der SEM-Aufsicht nicht

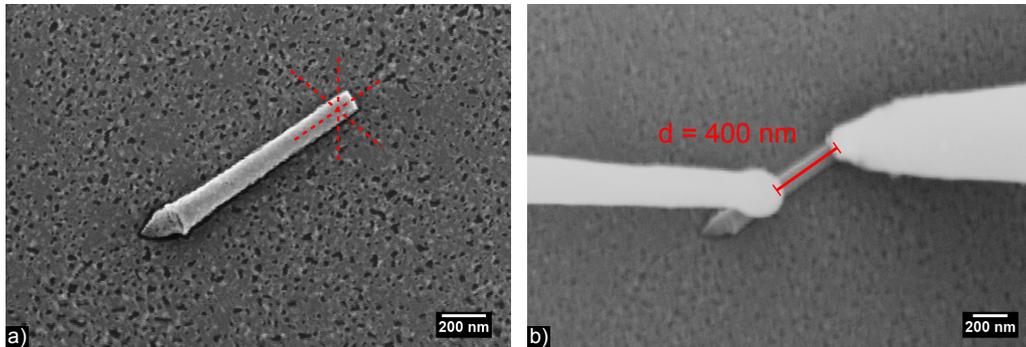


Abbildung 5.16: Nach einem HF-Dip an den Silizium-Nanorods und dem Silizium-Substrat wurden die Nanorods auf das Substrat transferiert. Im UHV wurden bei 150 K 70 ML Silber deponiert und auf Raumtemperatur erwärmt. a) Die Kontaktspitzen wurden im Tunnelkontakt entsprechend der roten Linien mehrfach über die Struktur hinweg bewegt, um den höchsten Punkt der Struktur und den tiefsten Punkt der Kontaktspitze zu bestimmen. b) Es folgte eine Zwei-Punkt-Kontaktierung. Bei im Strahlengang des SEMs befindlichen Kontaktspitzen ergibt sich eine reduzierte Brillanz.

identifiziert werden kann. Die Spitzen werden daher im Tunnelkontakt entsprechend der in Abbildung 5.16 schematisch eingezeichneten Linien über die Struktur hinweg bewegt. Dort, wo die Spitze zur Einhaltung des Tunnelabstands am stärksten zurückgezogen werden muss, wird die Spitze schlussendlich positioniert. Dann befindet sich der tiefste Punkte der Spitze genau über dem höchsten Punkt der Struktur.

Für eine Vier-Punkt-Messung müssen die Kontakte aufgrund der geringen Länge der Nanorods von etwa $1\ \mu\text{m}$ sehr nah zueinander gebracht werden, wie in Abbildung 5.15 erkennbar. Es sind vier besonders scharfe Spitzen notwendig, um dies zu realisieren. Dazu werden aus einem Satz geätzter Spitzen die besten etwa 10 – 20 Prozent ausgewählt. Diese weisen an der Spitze einen Krümmungsradius von etwa 50 – 100 nm auf. Dennoch ergibt sich daraus ein Abstand der Spitzen untereinander von nur etwa 200 nm. In diesem Bereich kommt es leicht zu unbeabsichtigtem Kontakt zwischen den Spitzen oder Überschlügen beim Aufprägen eines Stroms. Dabei wird dann die Kontaktgeometrie meist so verändert, dass die Spitzen für einen weiteren Kontaktierungsversuch zu breit sind.

2-Punkt-Messungen an den Silberfilmen auf den Nanorods lassen sich deutlich zuverlässiger realisieren. Hierbei muss lediglich berücksichtigt werden, dass diese auch die Kontaktwiderstände additiv beinhalten. Abbildung 5.16 zeigt die 2-Punkt-Kontaktierung eines Silberfilms auf einem Nanorod. Die in Abbildung 5.17 gezeigten Strom-Spannungs-Kurven mit Strömen von $\pm 10^{-6}$ A bis $\pm 10^{-4}$ A lassen sich reversibel aufnehmen. Bei Aufprägung eines Stroms von $\pm 10^{-3}$ A schmilzt die Verbindung jedoch auf. Abbildung 5.18 zeigt den Zwei-Punkt-Widerstand auf dem Nanorod in Abhängigkeit von der aufgeprägten Stromdichte. Dieser nimmt mit steigender Stromdichte ab, bis der Silberfilm bei einer Stromdichte von $6 \cdot 10^7$ A/cm² aufschmilzt und die Verbindung damit unterbrochen ist. Im Vergleich dazu beobachten Gardinowski *et al.* eine effektive Elektromigration an einer Silberstruktur mit einem lokalen Querschnitt von etwa $50\ \text{nm} \times 5\ \text{nm}$ erst

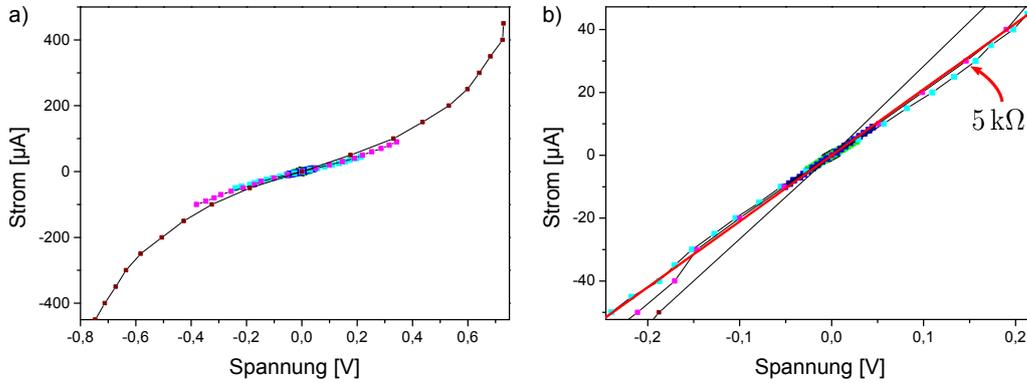


Abbildung 5.17: I - U -Kennlinien der in Abbildung 5.16 gezeigten Zwei-Punkt-Kontaktierung eines 70 ML dicken Silberfilms auf einem Silizium-Nanorod. b) zeigt einen Ausschnitt von a). Bis zu $\pm 10^{-4}$ A konnten reversibel aufgeprägt werden, bevor der Film bei höheren Stromstärken aufschmolz.

bei einer Stromdichte von $4 \cdot 10^9$ A/cm² [Gar06].

Bei Erhöhung der Stromdichte von $6 \cdot 10^4$ A/cm² auf $3 \cdot 10^7$ A/cm² sinkt der gemessene 2-Punkt-Widerstand auf etwa die Hälfte (Abbildung 5.18). Gleichzeitig zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien in Abbildung 5.17 eine zunehmende Abweichung vom rein metallischen (linearen) Transportverhalten hin zu einem halbleitenden Verhalten. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender zur Verfügung stehender Energie die Schottky-Barriere zwischen Silberfilm und Silizium überwunden wird und ein anteiliger Stromtransport im Silizium stattfindet. Silizium-Nanorod und darauf befindlicher Silberfilm lassen sich als parallel geschaltete Widerstände betrachten. Unter der Annahme, dass bei einer Stromdichte von $6 \cdot 10^4$ A/cm² aufgrund der Schottky-Barriere kein Stromtransport im Silizium stattfindet, und die Schottky-Barriere andererseits bei einer Stromdichte von $3 \cdot 10^7$ A/cm² vollständig aufgehoben ist, folgt aus der Halbierung des gemessenen Widerstands in diesem Intervall die Gleichheit der Widerstände von Silberfilm und Silizium-Nanorod. Der Widerstand des Silizium-Nanorods betrüge dann also ebenfalls etwa 6 k Ω . Daraus ergäbe sich nach $\rho = R \cdot A/l^4$ ein spezifischer Widerstand des Silizium-Nanorods von $1,2 \cdot 10^{-2}$ Ω cm. Das Ausgangsmaterial der Silizium-Nanorods und ebenso das Silizium-Substrat haben einen spezifischen Widerstand von ≥ 1800 Ω cm. Danach würde selbst bei Überwindung der Schottky-Barriere kein Transport durch das Silizium erwartet. Möglicherweise hat der bei der Nanorod-Herstellung verwendete Ätzprozess mit einem SF₆+CHF₃+O₂-Plasma eine so hohe Defektdichte der Silizium-Nanorods zur Folge, dass eine Reduktion des spezifischen Widerstands auf $1,2 \cdot 10^{-2}$ Ω cm erreicht wird.

Als alternative Erklärungsmöglichkeiten für das Sinken des gemessenen Zwei-Punkt-Widerstands des Silberfilms auf dem Nanorod muss ein Ausheilen von Defekten im Silberfilm ausgeschlossen werden, da die Messung reversibel ist.

⁴ $A = \pi(50 \text{ nm})^2$ ist die stromdurchflossene Querschnittsfläche und $l = 400$ nm die Länge des elektrischen Leiters.

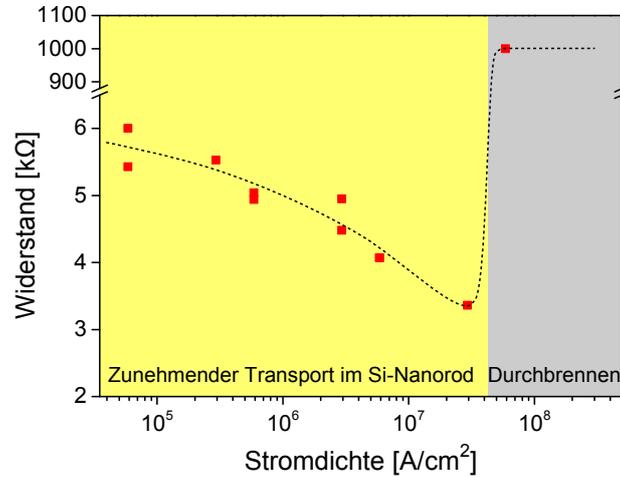


Abbildung 5.18: Zwei-Punkt-Widerstand in Abhängigkeit von der Stromdichte, die auf einem Silizium-Nanorod mit einem 70 ML dicken Silberfilm aufgeprägt wurde. Die Kontaktierung ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Bei Erhöhung der Stromdichte von $6 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ auf $3 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ sinkt der Widerstand reversibel auf etwa die Hälfte. Bei Aufprägung eines Stroms von $\pm 10^{-3} \text{ A}$ schmilzt die Verbindung auf.

Um aus den gemessenen Widerständen den spezifischen Widerstand des Silberfilms zu folgern, müssten die Kontaktwiderstände und der Einfluss der Filmgeometrie abgeschätzt werden. Abschätzungen des Einflusses der Filmgeometrie liegen in Form des Korrekturfaktors F_2 (vergleiche Abschnitt 3.3.3) nur für die kollineare, äquidistante Vier-Punkt-Messung vor. Für eine solche ließe sich dieser bei der betrachteten Geometrie zu $F_2 \leq 0,3$ abschätzen [Sch06], [Smi58]. Für Zwei-Punkt-Messungen ist diese Korrektur jedoch nicht anwendbar.

Als Anhaltspunkt dient ein Vergleich der niedrigsten in Abbildung 5.18 gezeigten Stromdichten mit den Messungen in Abbildung 5.9, die an dem gleichen Film, jedoch in einer Vier-Punkt-Messung und mit näherungsweise vernachlässigbaren lateralen Grenzen vorgenommen wurden. Auf dem Nanorod sind die gemessenen Widerstände um etwa $4 \text{ k}\Omega$ höher. Eine mögliche Erklärung dafür sind Kontaktwiderstände von jeweils etwa $2 \text{ k}\Omega$, wobei es sich um eine typische Größenordnung handelt.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Leitfähigkeit metallischer Nanostrukturen und dabei insbesondere verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenkontaktierung mittels der vier tunnelfähigen Kontaktspitzen eines Vier-Spitzen-STM-SEMs untersucht. Die definierte, scharf zulaufende Geometrie geätzter Wolframspitzen ist dabei insbesondere für die Kontaktierung von Nanostrukturen geeignet. Bei der Kontaktierung einer $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion erweist sich die große Härte von Wolfram in Verbindung mit einer nicht vermeidbaren thermischen Drift der Spitzen relativ zur Probe als nachteilig, da dies leicht zu einer Modifikation der atomaren Struktur der Oberfläche, die auch deren elek-

tronische Eigenschaften charakterisiert, führt. Dieser Effekt lässt sich durch die Verwendung von Silberinseln als Kontaktpads reduzieren, die einen zuverlässigen Kontakt vermitteln und gleichzeitig die Oberfläche schützen. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens ist die Verwendung von goldbedampften Wolframspitzen. Es wurde gezeigt, dass auch eine 40 nm dicke Goldschicht auf den Wolframspitzen die vorteilhafte Wirkung der Kontaktpads erzielt, gleichzeitig aber auch eine beliebige Kontaktanordnung und vergleichsweise kleine Kontaktflächen ermöglicht.

Mit Hilfe von goldbedampften Wolframspitzen wurde eine Flächenleitfähigkeit der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion von $2 \cdot 10^{-4} \text{ S}/\square$ gemessen. Diese ist unabhängig vom Kontaktabstand der kollinearen Vier-Punkt-Anordnung für Kontaktabstände im Bereich von $8 \mu\text{m}$ bis $70 \mu\text{m}$. Dies ist ein eindeutiger Beleg dafür, dass die Eigenschaften eines zweidimensionalen Systems, also der Oberfläche, und nicht des darunter befindlichen Volumens vermessen wurden.

In der Literatur findet sich eine große Spannbreite gemessener Oberflächenleitfähigkeiten der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion über zwei Größenordnungen. Es ist davon auszugehen, dass ein wesentlicher Beitrag zu dieser Variation auf die Widerstandserhöhungen durch Defekte und insbesondere Stufen auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Daher gelten die höchsten gemessenen Leitfähigkeitswerte als am zuverlässigsten. In diesem Bereich liegt auch die mit goldbedampften Wolframspitzen gemessene Oberflächenleitfähigkeit.

Die große Spannweite der Messwerte ist ein Zeichen für die Herausforderungen, die mit einer Messung der Oberflächenleitfähigkeit der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion einhergehen. Hier macht es sich bemerkbar, dass die elektronischen Eigenschaften dieser Oberfläche empfindlich von ihrer exakten atomaren Struktur abhängen und so zum Beispiel durch Defekte wie Stufen und auch die Kontaktierung selbst signifikant beeinflusst werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im Gegensatz dazu die Oberflächenzustände von Topologischen Isolatoren ausschließlich durch die Volumeneigenschaften des Materials bedingt und so deutlich robuster gegenüber Modifikationen der Oberfläche auf atomarer Skala sind. Die Messung der Oberflächenleitfähigkeit des Topologischen Isolators $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ist Thema des folgenden Kapitels 6.

Der spezifische Widerstand 70 ML dicker Silberfilme, die bei 150 K auf ein Silizium(111)-Substrat deponiert und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurden, wurde bestimmt. Dieser ist mit $\rho_V = 1,1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ vergleichsweise hoch, was vermutlich auf eine hohe Defektdichte der Silberfilme zurückzuführen ist. Eine erhöhte Defektdichte ist dabei aufgrund der eingeschränkten Prozessierungsmöglichkeiten, die mit der Verwendung von Silizium-Nanostrukturen einhergehen, nicht vollständig vermeidbar. Bei hochdotierten Silizium-Substraten kommt es aufgrund einer Schottky-Barriere zwischen Silberfilm und Substrat zu keinem signifikanten Stromtransport im Siliziumvolumen. Wird auf dem Silizium-Substrat vor der Deposition des Silberfilms eine $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion präpariert, verbessert dies das Benetzungsverhalten des Silberfilms, ändert das Leitfähigkeitsverhalten aber nicht signifikant. Auch die Wahl der Kontaktanordnung (kollinear bzw. quadratisch) führt nicht zu einer signifikanten Änderung der beobachteten Transporteigenschaften.

Für lateral eingeschränkte zweidimensionale Systeme ist eine Erhöhung des gemessenen Widerstands zu erwarten. Im Gegensatz dazu wurde an einem Silberfilm auf einer quadratischen Mesa-Struktur mit einer Kantenlänge von $8\ \mu\text{m}$ ein tendenziell niedrigerer Widerstand gemessen. Dies ist möglicherweise auf eine reduzierte Schottky-Barriere an den Flanken der Struktur und damit einen anteiligen Stromtransport durch das Siliziumvolumen zurückzuführen.

Zwei-Punkt-Widerstandsmessungen an Silberfilmen der Größe $1\ \mu\text{m} \times 100\ \text{nm}$, die auf liegenden Silizium-Nanorods realisiert wurden, zeigen, dass ein Aufprägen von Stromdichten bis $3 \cdot 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$ reversibel möglich ist. Mit steigender Stromdichte kommt es zu einer Abnahme des gemessenen Widerstands, was vermutlich auf die Überwindung der Schottky-Barriere zum Silizium und einen anteiligen Stromtransport in diesem zurückzuführen ist. Bei höheren Stromdichten lässt sich ein Aufschmelzen des Silberfilms aufgrund von Elektromigration beobachten. Unter Berücksichtigung des Einflusses der lateralen Begrenzung des Silberfilms auf dem Nanorod lassen sich anhand der Zwei-Punkt-Messung die Kontaktwiderstände der Wolframspitzen auf dem 70 ML dicken Silberfilm als vernachlässigbar einordnen.

6 Oberflächenleitfähigkeit des Topologischen Isolators $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Dreidimensionale Topologische Isolatoren sind Isolatoren, die an ihrer Oberfläche topologisch geschützte, metallische Zustände ausbilden, wie in Abschnitt 2.5 besprochen wurde. Experimentell wurden diese Oberflächenzustände durch spektroskopische Verfahren nachgewiesen: Für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ beispielsweise durch ARPES-Messungen [Xu10] und die Beobachtung von Shubnikov-de-Haas-Oszillationen [Ren10], [Xio12]. Die direkte Messung des Oberflächentransports von Topologischen Isolatoren stellt sich jedoch als schwierig heraus. Meist führen inherente Defekte der Legierungen zu einer erheblichen Leitfähigkeit des Volumens, die den Oberflächenbeitrag überlagert.

Ein vielversprechender Kandidat, um die direkte Messung der Oberflächenleitfähigkeit zu ermöglichen, ist $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (siehe dazu auch Abschnitt 2.5.1). Ebenso wie die dieser Legierung verwandten Topologischen Isolatoren Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 lässt sich $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ leicht spalten, so dass eine saubere Oberfläche im UHV leicht erzeugt werden kann. Es weist außerdem eine relativ große Bandlücke von etwa 0,3 eV [Neu12] auf und besitzt eine einfache elektronische Struktur der Oberfläche mit nur einem topologischen Dirac-Kegel.

Der entscheidende Vorteil von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ist, dass sich p-Typ- und n-Typ-Defekte in ausgewählten Bereichen der hergestellten Einkristalle gegenseitig kompensieren und somit um einen pn-Übergang herum ein annähernd intrinsisches Leitfähigkeitsverhalten des Materials mit einer vergleichsweise niedrigen Volumenleitfähigkeit ermöglichen [Mi12]. Diese erlaubt eine Messung des Oberflächentransports, wie in diesem Kapitel gezeigt werden wird.

Für eine Zuordnung der Oberflächentransporteigenschaften zum topologischen Oberflächenzustand müssen andere potentiell mögliche zweidimensionale Transportkanäle ausgeschlossen werden können. Dies ist insbesondere wichtig, da die Bi_2Se_3 -Oberfläche eine ausgeprägte Wechselwirkung selbst mit dem Restgas des UHV zeigt [Bia11], die zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases aufgrund von Bandverbiegung führt.

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Kristalle weisen eine inherente Inhomogenität auf, die in den genannten Defekten und einer auftretenden Phasenseparation begründet liegt, vergleiche Abschnitt 2.5.1. Oberflächentransportmessungen an diesem Material müssen daher lokal durchgeführt werden. Dies wird durch eine Kontaktierung mit Hilfe von vier STM-Spitzen gewährleistet. Für diese Methode sollten Topologische Isolatoren darüberhinaus besonders geeignet sein, da ihre elektronischen Oberflächeneigenschaften durch die elektronischen Eigenschaften ihres Volumens bedingt und damit unabhängig von der exakten atomaren Anordnung der Oberfläche sind. Damit spielt eine mögliche Modifikation der Oberfläche durch die Kontakte keine

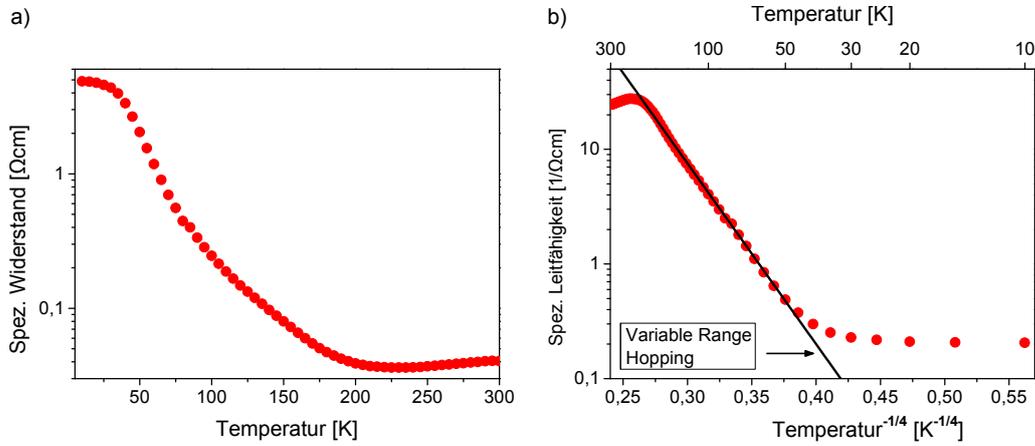


Abbildung 6.1: Spezifischer Volumenwiderstand von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Gemessen nach makroskopischer Kontaktierung in einem „Physical Property Measurement System“ der Firma Quantum Design. Aus [Bar14]. b) Im linearen Bereich entspricht das Verhalten dem Modell des Variable Range Hopping für ein dreidimensionales System.

signifikante Rolle.

In diesem Kapitel werden Messungen der Leitfähigkeit des topologischen Oberflächenzustands von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ gezeigt und insbesondere anhand der bereits genannten Aspekte diskutiert. Fast alle in diesem Kapitel gezeigten Messungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wurden an derselben Probe, zumindest aber an Teilstücken aus dem Bereich des pn-Übergangs desselben Kristalls durchgeführt.

6.1 Volumenleitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Wie bereits erwähnt ist die Volumenleitfähigkeit eines Kristalls mitentscheidend für die Möglichkeit der Messung des Oberflächentransports. Daher wird zunächst die Volumenleitfähigkeit der in diesem Kapitel untersuchten Kristalle näher betrachtet. Abbildung 6.1a) zeigt eine Messung des spezifischen Volumenwiderstandes ρ_V von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ in Abhängigkeit von der Temperatur [Bar14]. Der Kristall wurde dafür auf makroskopischer Skala mit Leitsilber kontaktiert und die Oberfläche nicht weiter präpariert, so dass hier kein signifikanter Beitrag der Oberflächenleitfähigkeit zu erwarten ist. Mit sinkender Temperatur nimmt der spezifische Widerstand zu, wie es dem typischen Verhalten eines elektrischen Isolators entspricht. Unterhalb von etwa 40 K geht der Widerstand in eine Sättigung über und erreicht bei 10 K etwa 5 Ωcm . Dieser hohe spezifische Volumenwiderstand ist begründet in einem schmalen Defektzustandsband (siehe unten) und wurde durch sorgfältige Präparation und Analyse des aus der Schmelze gewonnenen Kristalls und der Auswahl einer Probe aus dem Bereich des pn-Übergangs erzielt, vergleiche dazu Abschnitt 2.5.1. Dieser Wert gehört zu den höchsten, die für diese Legierung veröffentlicht wurden: Ren *et al.* berichten von einem maximalen Widerstand in diesem Temperaturbereich von 2 Ωcm [Ren10] und Xiong *et al.* von 6 Ωcm bei 4 K [Xio12].

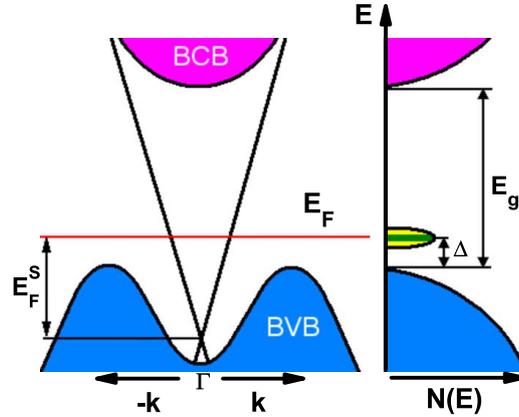


Abbildung 6.2: Ren *et al.* erklären die bei tiefen Temperaturen auftretende metallische Komponente im spezifischen Volumenwiderstand mit dem Auftreten eines p-Typ-Defektzustandsbands in der Bandlücke des Volumens. Die projizierte Bandlücke E_g beträgt etwa 300 meV und Δ etwa 30 meV. Aus [Ren10].

In Abbildung 6.1b) sind die gemessenen Daten als spezifische Volumenleitfähigkeit $\sigma_V = 1/\rho_V$ gegen $T^{-1/4}$ aufgetragen. In einem weiten Temperaturbereich von circa 40 K bis 200 K verhält sich der Kristall wie ein dreidimensionaler Isolator nach dem Variable-Range-Hopping-Modell¹, wie die angepasste Gerade verdeutlicht. Nach N. Mott [Mot12] folgt die Leitfähigkeit in diesem Modell

$$\sigma_V = \sigma_0 e^{-(T/T_0)^{\frac{1}{D+1}}} \quad (6.1)$$

wobei D die Dimensionalität des Systems bezeichnet, die sich hier zu $D = 3$ ergibt. Dies bestätigt die vorrangige Volumensensitivität der Messung.

Unterhalb von 40 K zeigt sich der Einfluss einer metallischen Komponente, die zum Beispiel durch ein Defektzustandsband verursacht sein kann, wie es auch von Ren *et al.* beobachtet wurde [Ren10]. Dies ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Ren *et al.* gehen aufgrund einer relativ hohen Akzeptor-Konzentration davon aus, dass diese ein Defektzustandsband in der Bandlücke des Volumens bilden. Dieses bewirkt bei tiefen Temperaturen ein metallisches Leitfähigkeitsverhalten des Volumens und erklärt die sich aus Messungen des Hall-Widerstands ergebenden negativen Majoritätsträger. Weiterhin betonen Ren *et al.*, dass es sich bei der Bildung des Defektzustandsbandes um einen Perkulationsprozess handelt, so dass neben den ausgedehnten Zuständen auch lokalisierte Zustände weiterhin vorhanden sind, die zu einem Variable-Range-Hopping-Verhalten führen. Die ausgedehnten Zustände befinden sich in der Mitte des Defektzustandsbandes, während sich die lokalisierten Zustände an dessen Rand befinden. Mit steigender Temperatur wird im Bereich von 70 K ein Vorzeichenwechsel der Majoritätsträger

¹In einem Anderson-Isolator führen statistische Abweichungen vom periodischen Gitterpotential, hervorgerufen zum Beispiel durch Defekte, dazu, dass die Elektronen im Kristallgitter lokalisiert sind. Transport findet dann durch Sprünge der Elektronen von einem Lokalisierungszentrum zum anderen statt. Nach dem Variable-Range-Hopping-Modell von N. Mott können diese Sprünge in ein unmittelbar benachbartes Lokalisierungszentrum erfolgen, oder in ein weiter entfernt liegendes, jedoch energetisch günstigeres Lokalisierungszentrum.

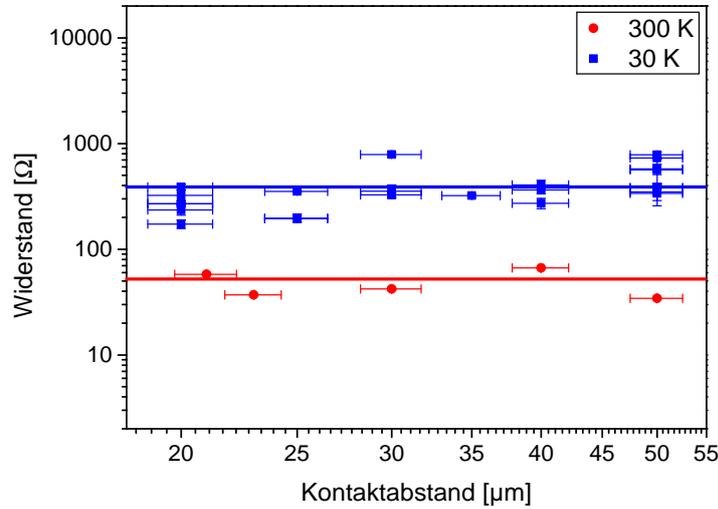


Abbildung 6.3: Vier-Punkt-Widerstandsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ in Abhängigkeit vom Kontaktabstand bei Probertemperaturen von 300 K und 30 K, gemessen mit dem Vier-Spitzen-STM-SEM. Der mittlere Widerstand beträgt $48(7)\ \Omega$ für 300 K und $390(40)\ \Omega$ für 30 K. Senkrechte Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung von bis zu 10 Messungen am gleichen Ort. Eine Streuung der Datenpunkte besteht aufgrund von räumlicher Inhomogenität der Probe.

in den Messungen des Hall-Widerstands beobachtet. Dies ist konsistent mit einer Anregung von Ladungsträger aus dem Volumenvaleanzband in die Defektzustände.

6.2 Oberflächenleitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Der hohe spezifische Volumenwiderstand dieses Kristalls bei tiefen Temperaturen macht ihn zu einem erfolgversprechenden Kandidaten für eine Messung der Oberflächenleitfähigkeit. Hierfür wird ein etwa $10\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ großer $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Kristall im UHV mit Hilfe von Scotchtape gespalten, so dass eine frische Oberfläche zur Verfügung steht. Diese ist, soweit nicht anders angegeben, nicht älter als einige Stunden (zur Diskussion der Wechselwirkung mit dem Restgas des UHV siehe Abschnitt 6.3). Der Basisdruck beträgt dabei etwa 5×10^{-10} mbar. Abbildung 6.3 zeigt Vier-Punkt-Widerstandsmessungen an einer solchen Oberfläche, die mit dem Vier-Spitzen-STM-SEM (siehe Abschnitt 3.1) bei 300 K und 30 K durchgeführt wurden. Für das System $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wurden stets Wolframspitzen verwendet, die nach der Herstellung nicht weiter präpariert wurden.

Jeder Datenpunkt ergibt sich aus der Mittelung von bis zu 10 Messungen am gleichen Ort. Darauf beziehen sich auch die teilweise sichtbaren senkrechten Fehlerbalken. Die Streuung in der Gesamtheit der Datenpunkte ist jedoch deutlich größer. Diese spiegelt eine räumliche Inhomogenität des Materials wieder, die sich erklären lässt durch die in dieser Legierung auftretende Phasenseparation und inherente Defekte vom p-Typ und n-Typ (vergleiche Abschnitt 2.5.1).

Im Kontaktabstandsbereich von $20\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ zeigt sich für Probertemperaturen von 300 K bzw. 30 K jeweils eine Kontaktabstandsabhängigkeit des

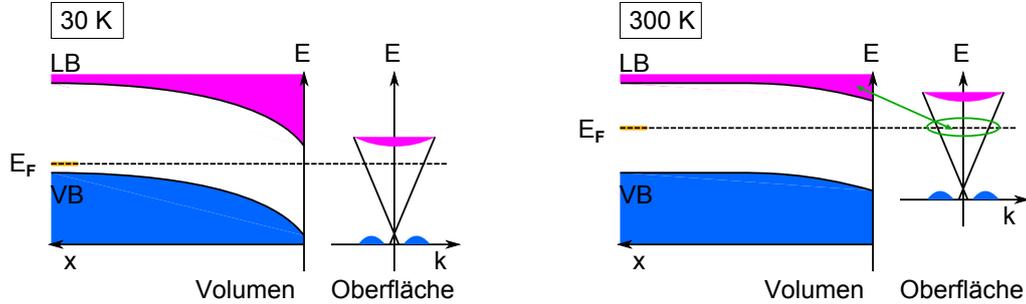


Abbildung 6.4: Zur möglichen Entstehung erhöhter Oberflächenleitfähigkeit bei 300 K: Bei 30 K pinnt das Fermi-niveau bei einem Defektzustandsband vom Akzeptor-Typ etwa 30 meV oberhalb des Volumenvaleanzbandes. Eine starke Bandverbiegung führt zu einer Verarmungszone in der Nähe der Oberfläche. Bei 300 K ist das Fermi-niveau in Richtung Bandmitte verschoben und die Bandverbiegung reduziert. Möglicherweise kann es nun zu thermischer Anregung aus den Oberflächenzuständen in die Raumladungszone kommen.

Vier-Punkt-Widerstands. Dies ist das Kennzeichen eines zweidimensionalen Systems (entsprechend Gleichung 3.8) im Vergleich zum dreidimensionalen Fall, für den eine inverse Abstandsabhängigkeit erwartet wird (Gleichung 3.7).

$$R_{2D} = \frac{U}{I} = \frac{\ln 2}{\pi} \rho_{\square} \quad (3.8)$$

$$R_{3D} = \frac{U}{I} = \frac{1}{2\pi d} \rho_V \quad (3.7)$$

Der mittlere Widerstand beträgt für diesen Bereich von Kontaktabständen $48(7) \Omega$ für 300 K und $390(40) \Omega$ für 30 K.

Die Messung ist also bei beiden betrachteten Temperaturen oberflächensensitiv. Weiterhin ist zu beobachten, dass sich die Leitfähigkeit der Oberfläche mit steigender Temperatur erhöht. Diese Aussage ist allerdings mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da für 300 K nur wenige Messpunkte vorliegen und aufgrund der Inhomogenität des Materials – wie bei 30 K beobachtet – möglicherweise eine deutliche Streuung der Messwerte vorliegt. Die mit steigender Temperatur wachsende Leitfähigkeit der Oberfläche entspricht nicht dem metallischen Charakter des topologischen Oberflächenzustands. Eine mögliche Erklärung dafür ist das Auftreten eines zusätzlichen zweidimensionalen Transportkanals bei hohen Temperaturen, das sich wie folgt ergeben kann: Die Raumladungszone ist sowohl bei 30 K als auch bei 300 K eine Verarmungszone (vergleiche Abschnitt 2.4), in der mobile Ladungsträger nicht in signifikanter Konzentration vorhanden sind. Dies ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die dargestellte Situation ergibt sich aus einer Bandlücke von 300 meV für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ und einem Defektzustandsband, welches das Fermi-niveau 30 meV [Ren10] oberhalb des Volumenvaleanzbandes pinnt. Es handelt sich dabei um eine p-Dotierung, so dass die gezeigte Bandverbiegung zu einer Verarmungszone führt. Aus den ARPES-Messungen bei 70 K, die in Abschnitt 6.3 gezeigt werden, folgt außerdem, dass das Volumenvaleanzband an der Oberfläche bei tiefen Temperaturen bei einer Bindungsenergie von etwa 360 meV [Bar14]

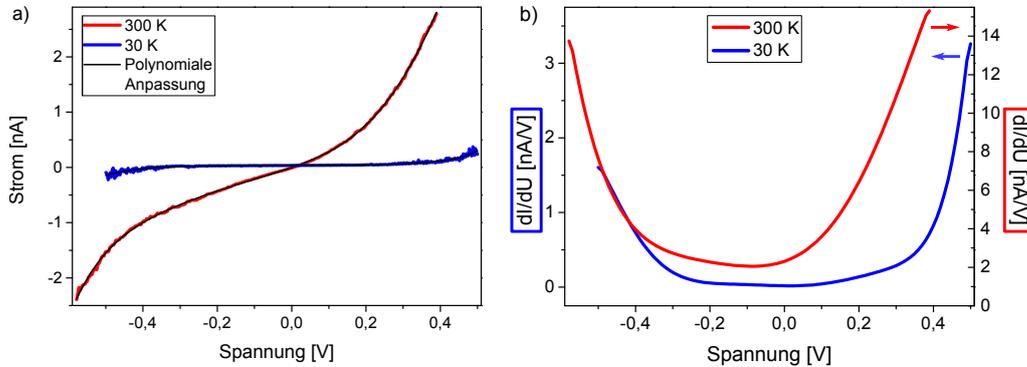


Abbildung 6.5: Rastertunnelspektroskopie an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Arbeitspunkt bei +2 V, 120 pA. a) I - U -Kennlinien. 30 K: Mittelung über 2 Messungen und Anpassung eines Polynoms 6. Ordnung. 300 K: Mittelung über 13 Messungen und Anpassung eines Polynoms 9. Ordnung. Die Anpassung ermöglicht eine Ableitung. b) Ableitung der angepassten Funktionen.

liegt. Damit muss bei tiefen Temperaturen die in Abbildung 6.4 dargestellte starke Bandverbiegung vorliegen.

Mit zunehmender Temperatur und steigender Anregung freier Ladungsträger über die Bandlücke hinweg bis zum intrinsischen Verhalten, verschiebt sich die Fermienergie bis zur Bandmitte. Dies bewirkt eine Reduktion der Bandverbiegung. Es liegt weiterhin eine Verarmungszone vor. Aufgrund des geringen energetischen Abstandes zwischen den topologischen Oberflächenzuständen am Fermi-niveau und dem Volumenleitungsband in der Nähe der Oberfläche, ist es bei 300 K jedoch denkbar, dass bewegliche Ladungsträger thermisch von der Oberfläche in das Volumenleitungsband angeregt werden. Diese wären aufgrund der vorhandenen Bandverbiegung auf den oberflächennahen Bereich eingeschränkt und würden möglicherweise einen zweidimensionalen Transportbeitrag liefern, der zusätzlich zum topologischen Oberflächenzustand besteht. Auch nur eingeschränkt bewegliche Ladungsträger im oberflächennahen Bereich des Volumenleitungsbandes können jedoch zu einer Abschirmung von Defekten der Oberfläche beitragen, wie es auch für die (111)-Oberfläche von Bi_2Se_3 vorgeschlagen wurde [Löp14]. Eine Defektabschirmung auf kleineren Distanzen führt dann zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Oberfläche.

Um die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitseigenschaften der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Oberfläche weiter zu untersuchen, wurde im Vier-Spitzen-STM-SEM Rastertunnelspektroskopie durchgeführt. Dabei herrschten vergleichbare Bedingungen wie für die Leitfähigkeitsmessungen, die Oberflächen waren jeweils etwa 4 h alt. Die in Abbildung 6.5b) dargestellte Größe dI/dU ist proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe, wie in Abschnitt 3.3.2 diskutiert wurde. Diese ist bei 300 K im betrachteten Energiebereich stets > 0 , und insbesondere wesentlich größer als bei 30 K. Dies ist konsistent mit der bei steigender Temperatur ebenfalls wachsenden spezifischen Volumenleitfähigkeit, die in Abbildung 6.1 vorgestellt wurde.

Insbesondere die Messung bei 30 K zeigt nicht die tatsächliche Bandlücke von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, die mit etwa 0,3 eV deutlich kleiner ist. Möglicherweise liegt hier eine

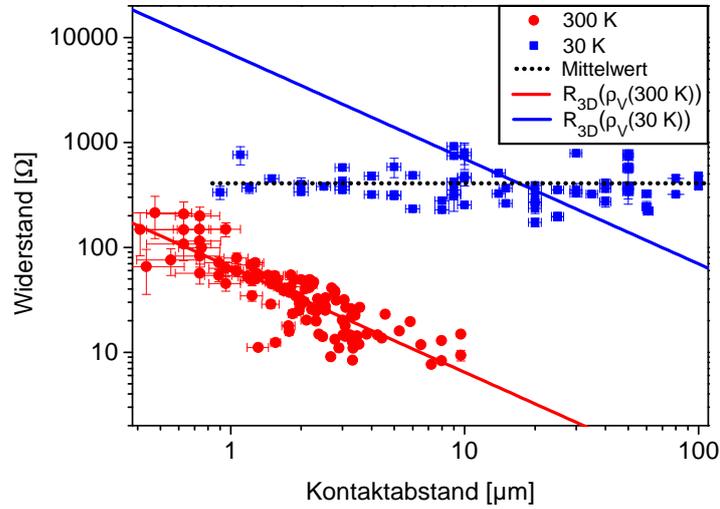


Abbildung 6.6: Vier-Punkt-Widerstandsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ in Abhängigkeit vom Kontaktabstand zeigen für 300 K eine inverse Proportionalität zum Kontaktabstand und für 30 K eine Abstandsunabhängigkeit, entsprechend einem dreidimensionalen bzw. zweidimensionalen Transportverhalten. Die Mittelung der Messwerte bei 30 K (\dots) liefert eine Flächenleitfähigkeit von $\sigma_{\square} = 5,3(3) \times 10^{-4} \Omega^{-1}$. Die Daten wurden mit einer monolithischen 12-Punkt-Apparatur (300 K) bzw. dem Vier-Spitzen-STM-SEM (30 K) ermittelt. Die eingezeichneten Geraden spiegeln das erwartete Verhalten im Falle einer Dominanz des Volumentransports wider. Es wurde nach Gleichung 3.7 berechnet. Dabei wurde ρ_V aus der in Abbildung 6.1 gezeigten Messung verwendet. Die Daten für 300 K stammen aus [Bar14].

starke Unterdrückung der Anregung in das Volumenleitungsband vor, wie sie auch für Graphen [Tao11] beobachtet wurde. Tao *et al.* begründen dies im Falle von Graphen mit dem verspätet einsetzenden inelastischen Tunnelbeitrag, der durch Kopplung an ein Phonon zustande kommt. Da in der vorliegenden Arbeit keine systematische Rastertunnelspektroskopie durchgeführt wurde, sind detailliertere Aussagen zu den Messungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ an dieser Stelle nicht möglich.

Der Widerstand zwischen einer beliebigen Kombination *zweier* Spitzen enthält Beiträge eines möglicherweise auftretenden Kontaktwiderstandes zwischen Spitzen und Oberfläche. Prinzipiell ist für einen Metall-Metall-Kontakt kein solcher Beitrag zu erwarten. Culcer *et al.* führen in [Cul10] erste vorläufige Berechnungen über den Einfluss metallischer Kontakte auf die Stabilität der topologischen Oberflächenzustände durch. Danach kann es abhängig von der Kopplungsstärke zwischen topologischem Oberflächenzustand und Metall potentiell zu signifikanten Abweichungen in der Dispersion des Oberflächenzustands kommen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auf $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Zwei-Punkt-Widerstände von 300-700 Ω bei 30 K und 50-70 Ω bei 300 K gemessen. Diese stimmen in etwa mit den Vier-Punkt-Widerständen überein. Damit wird hier kein signifikanter Einfluss der Kontaktwiderstände festgestellt.

Während der mittels Vier-Spitzen-Kontaktierung bei Raumtemperatur erhaltene Widerstand in Abhängigkeit vom Kontaktabstand die Signatur eines zweidimensionalen Systems zeigt (Abbildung 6.3), trifft dies nicht auf die in Abbildung

6.6 in rot gezeigten Daten zu, die ebenfalls bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Diese zeigen eine inverse Abstandsabhängigkeit, wie sie nach Gleichung 3.7 für ein dreidimensionales System erwartet wird. Diese Daten wurden mit Hilfe einer monolithischen 12-Punkt-Apparatur² unter vergleichbaren Bedingungen (insbesondere in Bezug auf Vakuum und Alter der Oberfläche) ermittelt. Da die Kontaktfinger in diesem Fall starr miteinander verbunden sind, können sie nicht einzeln kontrolliert auf die Oberfläche aufgesetzt werden, wie es im Vier-Spitzen-STM-SEM der Fall ist. Damit werden die Kontakte tendenziell mit größerem Druck auf die Oberfläche gepresst und dringen tiefer in das Material ein. Dies ist ein möglicher Grund dafür, dass diese Messmethode weniger oberflächensensitiv ist, und stattdessen die Volumeneigenschaften des Materials vermisst.

Wenn in diesem Fall also tatsächlich der Volumenbeitrag das Transportverhalten dominiert, dann sollten diese Daten nach Gleichung 3.7 konsistent mit dem spezifischen Volumenwiderstand (Abbildung 6.1) bei Raumtemperatur sein. Mit $\rho_V(300\text{ K}) = 0,04\ \Omega\text{cm}$ entspricht Gleichung 3.7 der in Abbildung 6.6 in rot eingezeichneten Geraden, die sehr gut mit den Raumtemperaturdaten der monolithischen 12-Punkt-Apparatur übereinstimmt. Diese Methode misst also bei Raumtemperatur sowohl in Bezug auf die Abhängigkeit vom Kontaktabstand als auch die quantitativen Widerstandswerte die Volumeneigenschaften von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

Die Abstandsunabhängigkeit des Widerstandes bei 30 K, die bereits in Abbildung 6.3 vorgestellt wurde, zeigt Abbildung 6.6 für einen erweiterten Kontaktabstandsbereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$. Diese Daten stammen ebenfalls vom Vier-Spitzen-STM-SEM. Im Mittel ergibt sich im gesamten Bereich ein konstanter Widerstand, was ein eindeutiger Beleg für die Zweidimensionalität des vermessenen Systems ist. Aus dem mittleren Widerstand von $408(20)\ \Omega$ folgt nach Gleichung 3.8 eine Oberflächenleitfähigkeit $\sigma_{\square} = 1/\rho_{\square}$ von

$$\sigma_{\square} = 5,3(3) \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} \quad (6.2)$$

Mit Hilfe von Gleichung 3.7 und dem spezifischen Volumenwiderstand aus der in Abbildung 6.1 gezeigten Messung lässt sich auch für 30 K überprüfen, welcher Beitrag des Volumens zum gemessenen Transport zu erwarten ist. Dies ist die in Abbildung 6.6 eingezeichnete blaue Gerade. Für kleine Kontaktabstände liegt die zu erwartende Volumenleitfähigkeit fast zwei Größenordnungen unter der gemessenen Leitfähigkeit. Der zu erwartende Beitrag des Volumens zum Transport ist im Vergleich zum gemessenen Wert also sehr gering, so dass der wesentliche Beitrag zum Transport von der Oberfläche stammen muss.

Nach der zuletzt genannten Überlegung sollte sich für Kontaktabstände $\geq 20\ \mu\text{m}$ (Kreuzungspunkt) ein Übergang zu volumendominiertem Verhalten zeigen, weil der Beitrag des Volumens zur Leitfähigkeit den der Oberfläche übersteigt. Die

²Die monolithische 12-Punkt-Apparatur besteht aus 12 starr miteinander verbundenen Kontakten mit unterschiedlichem Abstand in kollinearer Anordnung. Hiermit lassen sich äquidistante Vier-Punkt-Messungen mit variablem Kontaktabstand nachahmen. In diesem Sinne handelt es sich bei den mit dieser Apparatur gemessenen Daten in Abbildung 6.6 um korrigierte Widerstände und Kontaktabstände, die jedoch direkt vergleichbar sind mit den mittels des Vier-Spitzen-STM-SEMs erhaltenen Daten. Detailliertere Informationen zu dieser Methode finden sich in [Per13].

Datenpunkte sollten sich also der blauen Geraden annähern. Dies lässt sich jedoch nicht beobachten. Das spricht dafür, dass der spezifische Volumenwiderstand im unmittelbaren Bereich der *lokalen* Transportmessung größer ist als durch die makroskopische Messung bestimmt. Es gibt mehrere Gründe, die für eine solche Situation sprechen. Zum einen führt die in Abschnitt 2.5.1 beschriebene Phasenseparation von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ und das Auftreten unterschiedlicher Defekte potentiell zu nicht vollständig homogenen Kristallen und damit zu Gebieten unterschiedlicher Leitfähigkeit. Eine makroskopische Messung wird in diesem Fall eher eine höhere Leitfähigkeit feststellen, da sie von perkolierten Pfaden höherer Leitfähigkeit dominiert ist, die bei makroskopischen Messungen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit kontaktiert sind. Für die Leitfähigkeitsmessungen im Vier-Spitzen-STM-SEM wurden jedoch mit Hilfe des Elektronenmikroskops gezielt möglichst defektfreie Bereiche ausgesucht, in denen eine vergleichsweise niedrige spezifische Volumenleitfähigkeit zu erwarten ist. Dies ist ein Grund dafür, dass der Beitrag der Oberfläche auch für Kontaktabstände $\geq 20 \mu\text{m}$ das Leitfähigkeitsverhalten dominiert.

Ein weiterer möglicher Grund dafür ist eine Anisotropie des spezifischen Volumenwiderstandes. Aufgrund des Aufbaus der Kristallstruktur aus fünfer-Lagen (Abschnitt 2.5.1), die im Wesentlichen nur durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind, ist das Auftreten einer solchen Anisotropie senkrecht zur Oberfläche in $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wahrscheinlich. Untersuchungen dazu ergaben für Bi_2Te_3 eine Anisotropie $\rho_{||}/\rho_{\perp}$ von etwa 5, etwa konstant im Temperaturbereich von 0,5 K bis 300 K [Abd09]. Für Bi_2Se_3 wurde eine Anisotropie $\rho_{||}/\rho_{\perp}$ von bis zu 4,4 bei 2 K festgestellt [Xu13]. Wenn also senkrecht zu den Lagen und damit auch senkrecht zur Oberfläche eine niedrigere Leitfähigkeit vorliegt, dringt der auf der Oberfläche eingeprägte Strom weniger leicht in das Volumen des Materials ein. Dann wäre bei den Vier-Punkt-Messungen ein geringerer Volumenbeitrag zu beobachten, als aufgrund der makroskopischen Messungen erwartbar. Die genannten Anisotropie-Werte lassen sich als Abschätzung für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ verwenden, da die Bandstruktur-Berechnungen aller drei Legierungen sehr ähnlich sind (vergleiche [Zha09], [Nie12] und [Lar02]) und somit ein vergleichbares Anisotropie-Verhalten zu erwarten ist. Geht man für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ beispielsweise von einem im Vergleich zum gemessenen Wert fünffach höheren spezifischen Volumenwiderstand aus, so verschiebt sich in Abbildung 6.6 die blaue Kurve derart, dass ein Kreuzungspunkt erst bei einem Kontaktabstand von $90 \mu\text{m}$ erwartet wird. Wenn die Messung des spezifischen Volumenwiderstandes im Wesentlichen durch den Widerstand parallel zu den Lagen bestimmt ist, würde dies die erhaltenen Messwerte erklären.

Mit der Methode der Vier-Spitzen-Kontaktierung lässt sich also bei 30 K die Oberflächenleitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ bestimmen. Im folgenden Abschnitt soll nun geklärt werden, ob es sich bei der beobachteten Leitfähigkeit um einen Beitrag des topologischen Oberflächenzustands handelt.

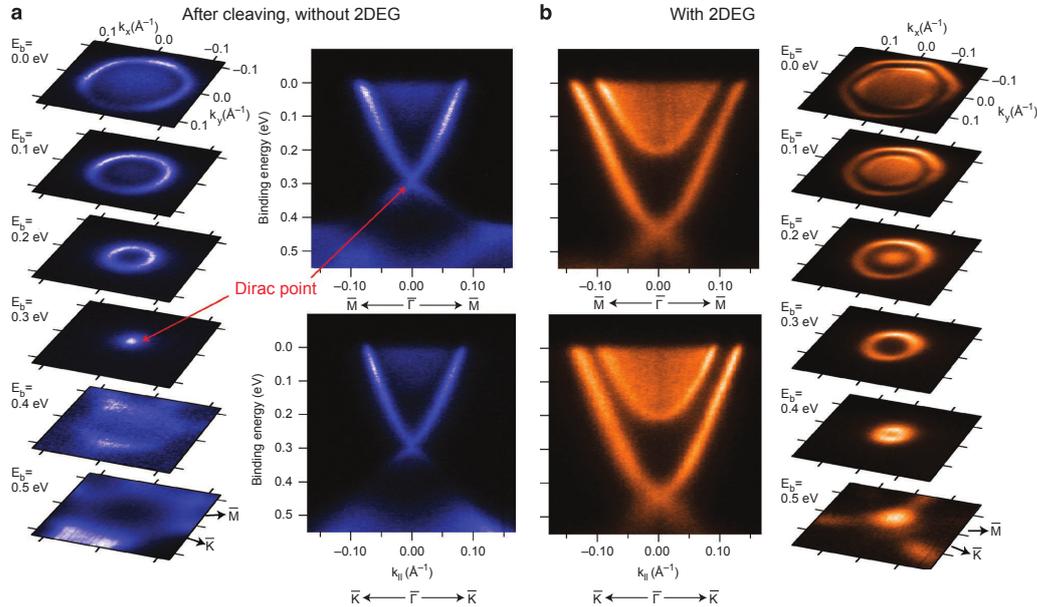


Abbildung 6.7: Die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ gemessen mit ARPES. a) 30 min nach Oberflächenerzeugung. Die scharfe, V-förmige Struktur stammt vom topologischen Zustand, die diffuse Intensität vom Leitungs- bzw. Valenzband des Volumens. b) Nach 3 h im UHV hat sich das chemische Potential verschoben und am unteren Rand des Leitungsbandes ist die scharfe Struktur eines zweidimensionalen Elektronengases sichtbar geworden. Die äußeren Spalten zeigen Querschnitte der Bandstruktur bei verschiedenen konstanten Energien. Aus [Bia10].

6.3 Ursprung der zweidimensionalen Transporteigenschaften der Oberfläche von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Abschnitt 6.2 hat gezeigt, dass an der Oberfläche von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ zweidimensionale Transporteigenschaften zu beobachten sind. Neben dem topologischen Oberflächenzustand gibt es weitere mögliche Ursachen für das Auftreten von zweidimensionalen Transportkanälen, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

Von Bi_2Se_3 ist bekannt, dass sich an seiner Oberfläche auch bei tiefen Temperaturen aufgrund einer Bandverbiegung ein zweidimensionales Elektronengas bildet [Bia10]. Dieses besteht zusätzlich zum topologischen Oberflächenzustand und beeinflusst diesen, sowie auch die Transporteigenschaften der Oberfläche. Abbildung 6.7a) zeigt eine ARPES-Messung³ von Bianchi *et al.* unmittelbar nach Erzeugung einer neuen Oberfläche im UHV. Zu sehen ist der topologische Zustand mit dem Dirac-Punkt bei etwa 0,3 eV neben diffusen Strukturen, die vom Valenz- und Leitungsband des Volumens stammen. Über einen Zeitraum von einigen Stunden

³Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie: Durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung werden Photoelektronen aus dem Festkörper gelöst. Austrittsrichtung und kinetische Energie dieser Elektronen werden detektiert und ermöglichen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Festkörpers bzw. der Festkörper-Oberfläche. Nur der besetzte Teil der Bandstruktur kann auf diese Weise untersucht werden.

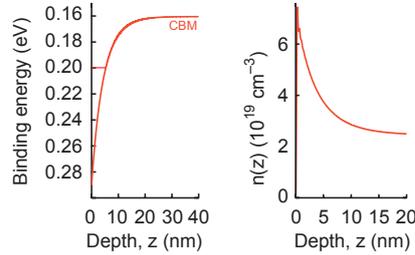


Abbildung 6.8: Berechnung der Leitungsbandverbiegung an der Oberfläche von Bi_2Se_3 und des entsprechenden Anstiegs der Ladungsträgerdichte in der Nähe der Oberfläche, die zu der Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases führen. Aus [Bia10].

(abhängig von der Temperatur der Probe) verändert sich dieses Bild, erreicht dann jedoch einen relativ stabilen Zustand, Abbildung 6.7b). Hier hat sich das chemische Potential zu höheren Energien verschoben und am Rand der diffusen Intensität des Leitungsbandes hat sich eine intensive, scharfe Kante ausgebildet. Zusammengenommen führen die Autoren dies auf die Bildung eines quantisierten zweidimensionalen Elektronengases an der Oberfläche aufgrund von Bandverbiegung durch Defekte zurück. Da die (1×1) -LEED-Charakteristik der Oberfläche in dieser Zeit bestehen bleibt, kann der Einfluss einer Oberflächenrekonstruktion ausgeschlossen werden. Ein möglicher Grund für diesen Alterungsprozess ist die Adsorption von Restgas auf der Oberfläche. Berechnungen liefern eine maximale Bandverbiegung an der Oberfläche von 0,13 eV und einen entsprechenden Anstieg der Ladungsträgerkonzentration, wie in Abbildung 6.8 gezeigt [Bia11]. Der durch die Bandverbiegung an der Oberfläche gebildete Potentialtopf führt zur Ausbildung eines quantisierten zweidimensionalen Elektronengases mit einem Zustand etwa 40 meV unterhalb der Leitungsbandkante des Volumens. Dieser zeigt sich in der ARPES-Messung als scharfes Band am Rand der Leitungsbandsignatur. In [Bia11] zeigen die Autoren, dass dieser Alterungsprozess deutlich beschleunigt und verstärkt werden kann durch eine Erhöhung des CO-Partialdrucks auf $8 \cdot 10^{-9}$ mbar. Da CO ein typisches Restgasmolekül im UHV ist, ist es möglich, dass auch das Alterungsverhalten im UHV auf Adsorption von CO zurückzuführen ist.

Für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ kann die Möglichkeit eines Adsorbat-induzierten zweidimensionalen Elektronengases bei tiefen Temperaturen weitestgehend ausgeschlossen werden. Zum einen lässt sich wie in Abbildung 6.9a) gezeigt in den Leitfähigkeitsmessungen in einem Zeitraum von 3 – 30 Stunden nach der Oberflächenpräparation keine systematische Änderung der Leitfähigkeit feststellen. Diese Messungen wurden bei 30 K durchgeführt. Wie schon die in Abbildung 6.3 und 6.6 dargestellten Messungen zeigten, führt die räumliche Inhomogenität der Probe zu einer Streuung der Messwerte, hier insbesondere bei den in den ersten Stunden aufgenommenen Messwerten⁴. Auch nach etwa 30 Stunden zeigt sich keine signifikante Abweichung von dem gemittelten Widerstand aus Abbildung 6.6, der bei $408(20) \Omega$ liegt. Anders als für Bi_2Se_3 liegt für die $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Oberfläche also kein

⁴Für jeden Messpunkt wurde eine neue Position angefahren. Die senkrechten Fehlerbalken ergeben sich aus mehreren Messungen am gleichen Ort.

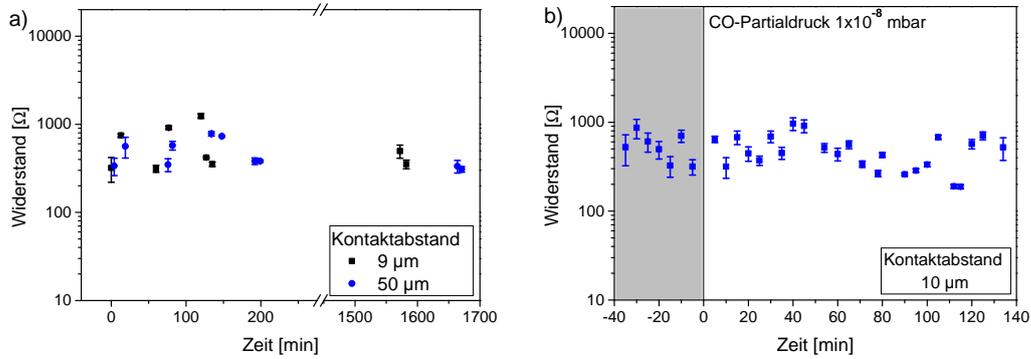


Abbildung 6.9: a) Vier-Punkt-Widerstandsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ in Abhängigkeit von der Zeit zeigen auch nach 30 h im UHV keine signifikante Änderung der Oberflächenleitfähigkeit. b) Auch nach Erhöhung des CO-Partialdrucks auf $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei Minute 0 ergibt sich keine signifikante Änderung. Die Fehlerbalken beziehen sich in a) und b) auf die Mittelung von bis zu zehn Messungen am gleichen Ort und geben nicht eine mögliche räumliche Inhomogenität der Oberfläche wieder. Die Messungen wurden bei einer Proben­temperatur von 30 K durchgeführt.

signifikantes Alterungsverhalten vor, das auf einen Einfluss der Restgasadsorption hindeuten würde.

Um dies genauer zu überprüfen, wurde die Oberfläche einem bewusst erhöhten CO-Partialdruck von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde die Oberflächenleitfähigkeit über zwei Stunden hinweg kontinuierlich gemessen. Dabei zeigte sich keinerlei systematische Veränderung der Messergebnisse. Damit verhält sich die $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Oberfläche deutlich anders als die Bi_2Se_3 -Oberfläche.

Für ein zweidimensionales Elektronengas neben dem topologischen Zustand liefert auch die mit ARPES gemessene elektronische Oberflächenstruktur derselben $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Probe keinen Hinweis [Bar14]. Die Messung in Abbildung 6.10a) zeigt die scharfe, V-förmige Charakteristik des topologischen Zustands mit dem Dirac-Punkt bei etwa 360 meV, jedoch keine Intensität innerhalb dieses Vs. Die Messung wurde bei einer Proben­temperatur von 70 K durchgeführt. Der Querschnitt bei der Fermienergie in Abbildung 6.10b) zeigt eine sehr schwache, diffuse Intensität innerhalb der Kontur des topologischen Zustands (sichtbar hier aufgrund einer anderen Farbskalierung als in Abbildung 6.10a)). Es gibt also einen schwachen Einfluss des Volumenleitungsbandes, jedoch keinen Einfluss eines weiteren zweidimensionalen Elektronengases⁵. Das deutlich weniger stark ausgeprägte Alterungsverhalten des Topologischen Isolators $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ führt zu einer Stabilität der elektronischen Struktur seiner Oberfläche für mindestens 30 h und ist ein wichtiger Vorteil dieser Legierung gegenüber Bi_2Se_3 .

Bei der Betrachtung tiefer Temperaturen von 30 K führt auch die temperaturinduzierte Bandverbiegung nicht zu einer Besetzung der Raumladungszone mit

⁵Die Messung wurde mit einer Photonenergie von 17,5 eV durchgeführt. Bei dieser Energie hat das Volumenleitungsband die niedrigste Bindungsenergie und reicht somit maximal in den Messbereich hinein.

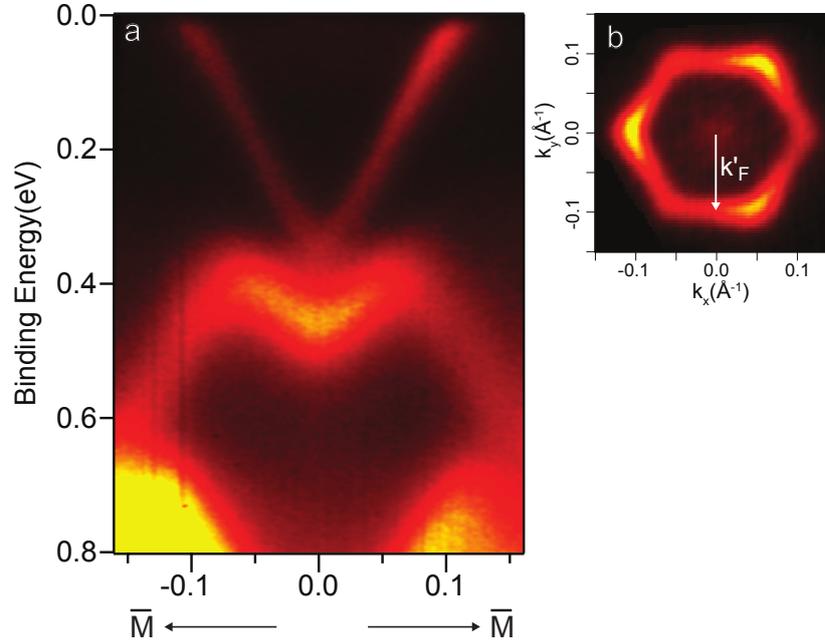


Abbildung 6.10: Elektronische Struktur der für die Leitfähigkeitsmessungen verwendeten $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Probe, gemessen mit ARPES mit einer Photonenenergie von 17,5 eV bei einer Proben temperatur von 70 K etwa 4 h nach Präparation einer neuen Oberfläche. a) Scharfe, V-förmige Charakteristik des topologischen Zustands mit dem Dirac-Punkt bei etwa 360 meV. b) Der Querschnitt bei der Fermienergie zeigt einen äußerst schwachen Einfluss des Volumenleitungsbandes (hier sichtbar aufgrund einer anderen Farbskalierung als in a). Aus [Bar14].

beweglichen Ladungsträgern.

Nach Diskussion der möglichen Beiträge zu dem in Abschnitt 6.2 beobachteten zweidimensionalen Leitfähigkeitsverhalten lässt sich der topologische Zustand als alleinige Ursache desselben identifizieren. Dieser soll im Folgenden quantifiziert werden. Die gemessene Flächenleitfähigkeit des topologischen Oberflächenzustands beträgt $\sigma_{\square} = 5,3(3) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. Seine Ladungsträgerdichte lässt sich mit Hilfe der ARPES-Daten bestimmen: Sei der Abstand vom Zentrum der Fermienergie-Kontur in Abbildung 6.10 b) zur Kantenmitte des Hexagons k'_F . Dann liefert $n_s = \frac{\sqrt{3}}{2\pi^2} (k'_F)^2$ mit $k'_F = 0,0997(4) \text{ \AA}^{-1}$ eine Flächenladungsträgerdichte von

$$n_s = 8,71(7) \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2} \quad (6.3)$$

Mit $\sigma = ne\mu$ ergibt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit von

$$\mu = 390(30) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (6.4)$$

Ren *et al.* finden eine demgegenüber um einen Faktor von etwa 3 erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [Ren10]. Dies wurde bei einer niedrigeren Temperatur von 1,6 K gemessen. Die Ladungsträgerdichte bestimmten sie zu $n_s = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^2$, sie ist damit niedriger als in der vorliegenden Arbeit gemessen. Xiong *et al.* beobachten eine Oberflächenmobilität von

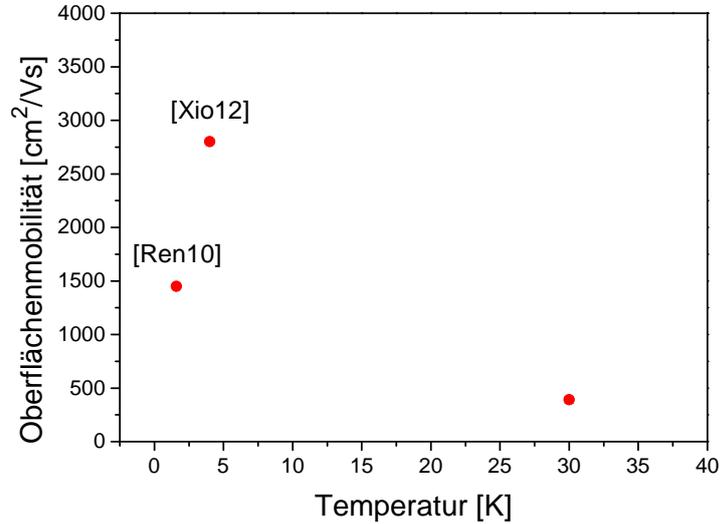


Abbildung 6.11: Gemessene Oberflächenmobilitäten von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ aus der vorliegenden Arbeit und der Literatur.

sogar $\mu=2800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 4 K [Xio12]. Eine Übersicht der genannten Werte in Abhängigkeit von der Temperatur findet sich in Abbildung 6.11. Eine mögliche Erklärung für die in der Literatur genannten höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten ist die jeweils etwas niedrigere Temperatur, die zu einer reduzierten Elektron-Phonon-Streuung in diesem metallischen System führt. Bei den Messungen von Ren *et al.* kommt die im Vergleich niedrigere Ladungsträgerdichte hinzu, die eine höhere Mobilität der Ladungsträger aufgrund eines verkleinerten Phasenraumes für Streuung ermöglicht. Höhere Mobilitäten bei niedrigeren Ladungsträgerdichten wurden auch für auf Siliziumkarbid epitaktisch gewachsenes Graphen beobachtet [Ted09].

Schlussendlich spiegeln unterschiedliche Ladungsträgermobilitäten unterschiedliche Gütegrade der untersuchten Kristalle wieder, da Unordnung und Defekte die Mobilität herabsetzen. Wie in Abschnitt 2.5.1 dargestellt sind diese eine inherente Eigenschaft der Legierung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben haben Oberflächenmobilitäten, die vergleichbar sind mit den höchsten bisher veröffentlichten. Sie erlauben direkte Transportmessungen an den topologischen Oberflächenzuständen.

6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde bei 30 K in direkten Transportmessungen eine zweidimensionale Signatur auf der Oberfläche des dreidimensionalen Topologischen Isolators $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ beobachtet. Dies wurde ermöglicht durch die Verwendung von Kristallen mit einem hohen spezifischen Volumenwiderstand von etwa $5 \Omega\text{cm}$ im betrachteten Temperaturbereich, die von der Arbeitsgruppe Iversen an der Universität Aarhus [Bar14] hergestellt wurden. Die gemessene Oberflächenleitfähigkeit kann mit Hilfe von ARPES-Messungen eindeutig dem topologischen Ober-

flächenzustand zugeordnet werden. Es gibt keine Anzeichen für das Auftreten weiterer zweidimensionaler Elektronengase, die etwa durch Adsorption ausgelöst sein könnten. Die gemessene Oberflächenleitfähigkeit beträgt $\sigma_{\square} = 5,3(3) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ bei 30 K und die Mobilität der Ladungsträger ergibt sich daraus zu $\mu = 390(30) \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Kontaktierung der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Oberflächen wurde mit Wolframspitzen durchgeführt, die dies zuverlässig ermöglichten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel von Leitfähigkeitsmessungen an nanostrukturierten Silizium-Oberflächen wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, wie sich reine und defektarme Oberflächen auch auf Silizium-Nanostrukturen realisieren lassen. Die Nanostrukturierung von Silizium-Oberflächen wurde dafür mit verschiedenen Ansätzen verfolgt. Dazu gehören das Wachstum von Silizium-Nanorods sowie eine lithographische Strukturierung der Oberfläche.

Für das Wachstum von Silizium-Nanorods nach dem Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus lassen sich die benötigten Metall-Katalysator-Cluster entweder durch Selbstorganisation des Katalysator-Materials oder mittels eines Strukturierungsverfahrens wie zum Beispiel der Lithographie erzeugen. Es wurde gezeigt, dass es bei der Goldclusterbildung durch Selbstorganisation, deren Vorteil die ausschließlich *in situ* ablaufende Prozessierung ist, zu einer Kontamination der gesamten Silizium-Oberfläche mit dem Katalysator Gold kommt. Ein weiterer Nachteil der Clusterbildung durch Selbstorganisation ist die fehlende Kontrolle über die Positionierung der Silizium-Nanorods. Auf der anderen Seite gehen die meisten Strukturierungsverfahren für das Katalysatormaterial (Elektronenstrahlolithographie, Lichtlithographie, Phasenverschiebungslithographie) mit der Verwendung organischer Substanzen/Lacke einher, die ebenfalls zu einer Kontamination der Oberfläche führen. Eine vielversprechende Ausnahme davon bildet der Laser-Induced Forward Transfer, bei dem mit Hilfe eines fokussierten Laserpulses kleine Mengen Gold aufgeschmolzen und als annähernd kugelförmige Cluster in regelmäßiger Anordnung auf ein Substrat transferiert werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die noch ausstehende Implementierung im UHV unbedingt erforderlich ist.

Mit die kleinsten regelmäßigen Strukturen lassen sich mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie erzeugen. Dieses Verfahren wurde daher für die Untersuchung der Nanostrukturierung von dünnen Goldfilmen auf Silizium-Substraten angewandt, die als Katalysator für das Wachstum von Silizium-Nanorods eingesetzt wurden. Es wurden kreisförmige Filmstrukturen mit Durchmessern von $0,4\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ erzeugt. Bei der Nanorod-Wachstumstemperatur bilden sich aus diesen Goldfilmen flüssige Cluster. Idealerweise sollten diese Cluster mindestens den gleichen Durchmesser wie die ursprünglichen Goldfilme aufweisen, da nur so eine definierte Position der Cluster (bzw. Nanorods) in der regelmäßigen Anordnung erzielt wird. Es wurde gezeigt, dass dazu ein geeignetes Verhältnis von Durchmesser zu Dicke des ursprünglichen Goldfilms gewählt werden muss.

Hat eine Nanostrukturierung des Metall-Katalysators stattgefunden, ist eine geeignete Passivierung der Silizium-Oberfläche um die Strukturen herum notwendig, um eine Diffusion des Clustermaterials in die Oberfläche und eine Anlagerung an dieser zu vermeiden. Für Goldcluster auf einer Silizium-Oberfläche wird dies bis zu Temperaturen von $450\ ^\circ\text{C}$ erfolgreich von einer Wasserstoffpassivierung be-

wirkt.

Reine und defektarme Silizium-Oberflächen werden typischerweise mittels eines *Flash*-Vorgangs realisiert, bei dem die Probe für jeweils einige Sekunden auf Temperaturen von 1150 °C bis 1200 °C gebracht wird, so dass es zu signifikanter Desorption von der Oberfläche ebenso wie Oberflächendiffusion kommt. Genau dies muss jedoch an nanostrukturierten Oberflächen vermieden werden, um diese Nanostrukturen zu erhalten. Es wurde gezeigt, dass ein *Flash*-Vorgang mit einer Maximaltemperatur von 900 °C sowohl zur Ausbildung einer Oberflächenrekonstruktion, also einer atomar definierten Oberfläche führt, als auch eine Nanostrukturierung erhält. Auf diese Weise lassen sich also Oberflächen präparieren, an denen sich der Einfluss lateraler Begrenzungen auf der Nanoskala auf die Oberflächenleitfähigkeit untersuchen lässt.

Die Oberflächenleitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe eines Vier-Spitzen-STMs durchgeführt. Bei der Kontaktierung einer Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion zeigt sich, dass die Art der Kontaktierung selbst dabei von entscheidender Bedeutung ist. Dies ist vermutlich auf eine Modifikation der atomaren Struktur der Oberfläche bei bestimmten Kontaktarten zurückzuführen. So liefert eine Messung in kollinear, äquidistanter Vier-Punkt-Anordnung mit reinen Wolframspitzen eine 50-fach kleinere Flächenleitfähigkeit als mit goldbedampften Wolframspitzen. Mit goldbedampften Wolframspitzen ergibt sich eine Oberflächenleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-4} \text{ S}/\square$. Es ist davon auszugehen, dass das Gold eine kontaktvermittelnde Wirkung entfaltet, und so die äußerst harten Wolframspitzen die Oberfläche nicht berühren und damit nicht beschädigen. An dieser ausgeprägten Abhängigkeit von der Kontaktierungsart zeigt sich die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag-Oberflächenrekonstruktion von der genauen atomaren Struktur der Oberfläche, die sich auch in der großen Spannweite der in der Literatur angegebenen Oberflächenleitfähigkeiten widerspiegelt.

Für die Kontaktierung von Nanostrukturen sind nicht nur tunnelfähige Kontaktspitzen notwendig, sondern auch solche mit definierter, scharf zulaufender Geometrie mit einem Krümmungsradius (je nach Struktur) $\leq 50 \text{ nm}$. Für die Herstellung solcher Spitzen ist Wolfram ein geeignetes Material. Der Einfluss lateraler Grenzen zweidimensionaler Systeme auf deren Flächenleitfähigkeit wurde anhand 70 ML dicker Silberfilme auf Silizium-Mesa-Strukturen untersucht. Dabei zeigte sich überraschenderweise nicht eine Erhöhung des gemessenen Widerstandes, wie sie aufgrund der Einschränkung zu erwarten wäre, sondern eine tendenzielle Reduktion. Dies lässt sich vermutlich auf eine Herabsetzung der Austrittsarbeit des Silbers und damit eine Reduktion der Schottky-Barriere an den Flanken der Mesa-Struktur zurückführen.

Für den Topologischen Isolator Bi₂Te₂Se wurde erstmalig eine direkte Messung des Transports in den topologischen Oberflächenzuständen durchgeführt. Dies geschah an einem Kristall mit einem der höchsten derzeit verfügbaren spezifischen Volumenwiderstände von 5 Ωcm bei 30 K aufgrund einer entsprechend hohen kristallinen Qualität. In kollinear, äquidistanter Vier-Punkt-Messung wurde unter Variation des Kontaktabstands eindeutig die kontaktabstandsunabhängige Signatur eines zweidimensionalen Systems festgestellt. Die sich daraus ergebende Oberflächenleitfähigkeit beträgt $\sigma_{\square} = 5,3(3) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ bei 30 K und die Mobilität der

Ladungsträger ergibt sich zu $\mu = 390(30) \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das Vorhandensein zusätzlicher zweidimensionaler Elektronengase neben dem topologischen Oberflächenzustand muss aufgrund von ARPES-Messungen ausgeschlossen werden, so dass die beobachtete Oberflächenleitfähigkeit eindeutig dem topologischen Oberflächenzustand zugeschrieben werden kann.

Ganz im Gegensatz zur $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Oberflächenrekonstruktion lassen sich Oberflächenleitfähigkeitsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sehr zuverlässig und reproduzierbar durchführen. Dafür wurden ausschließlich nach dem Ätzen nicht weiter behandelte Wolframspitzen verwendet. Auch zeigten verschiedene Teile desselben Kristalls ebenso wie vielzählige neugespaltene Oberflächen das gleiche Leitfähigkeitsverhalten. Dies beweist die Robustheit der topologischen Oberflächenzustände gegenüber nicht zu großen Modifikationen der Oberfläche, wie sie bei der Kontaktierung potentiell entstehen. Damit ist eindrucksvoll veranschaulicht, dass der physikalische Ursprung der Oberflächenzustände von Topologischen Isolatoren in den elektronischen Eigenschaften des Materialvolumens liegt und nicht wie bei der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ -Rekonstruktion in der atomaren Struktur der Oberfläche.

Die Untersuchungen zeigen, dass eine Kombination von Oberflächenphysik mit Methoden der Nanostrukturierung möglich ist. Jedoch ergeben sich dadurch neue Randbedingungen. So müssen bei der lithographischen Erzeugung regelmäßig angeordneter Goldcluster für das Wachstum von Silizium-Nanorods geeignete Verhältnisse von Durchmesser zu Dicke der Goldfilme eingehalten werden, um Artefakte der Strukturierung zu verhindern. Auch bei den Silizium-Mesa-Strukturen zeigen sich parasitäre Effekte der Flächenbegrenzungen. Außerdem kommt es zu prozessbedingten Rauigkeiten der Oberflächen. Noch überwiegen also parasitäre Effekte, dennoch lassen sich charakteristische Parameter der Oberflächenleitfähigkeit auch an diesen Oberflächen untersuchen.

Für zukünftige weitergehende Untersuchungen erscheint in Bezug auf eine Optimierung von Siliziumoberflächen im Hinblick auf Defekte, Verunreinigungen und Rauigkeit eine *in-situ*-Lithographie vorteilhaft. Eine solche Methode wäre zum Beispiel eine lokale Reduktion von Siliziumoxid mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls, die reine Siliziumoberflächen in einer Umgebung von Siliziumoxid freilegt [Blo08].

Als besonders geeignet für weitergehende Untersuchungen zweidimensionaler Elektronengase stellen sich jedoch die Topologischen Isolatoren dar, an denen sich Oberflächenleitfähigkeitsmessungen besonders zuverlässig durchführen ließen. Dabei ergibt sich die interessante Fragestellung, ob und wie sich eine Nanostrukturierung des zweidimensionalen Elektronengases an der Oberfläche eines Topologischen Isolators erzielen lässt. Geht man von einem Volumenkristall aus, so müsste der topologische Zustand um den gewünschten Teilbereich herum durch zum Beispiel geeigneten Teilchenbeschuss zerstört werden. Dies müsste in den lateral angrenzenden Bereichen und gegebenenfalls auch in den darunterliegenden Bereichen der Nanostruktur erreicht werden, was in der Realisation schwierig erscheint. Vielversprechender erscheint der Weg der Etablierung von epitaktischem Wachstum von Topologischen Isolatoren auf geeigneten Substraten. Dann könnten mit einer geeigneten Methode der Nanostrukturierung lateral eingeschränkte Fil-

me eines Topologischen Isolators hergestellt werden, um den Einfluss der lateralen Einschränkung auf die zweidimensionale Leitfähigkeit zu charakterisieren. Zusätzlich böte ein solches Verfahren die Möglichkeit, Wechselwirkungen zwischen den zweidimensionalen Kanälen an Ober- und Unterseite der Filme zu untersuchen. Erste vielversprechende Arbeiten zu epitaktischem Wachstum von Topologischen Isolatoren wurden bereits veröffentlicht, als Beispiel sei [Che11] genannt.

Literaturverzeichnis

- [Abd09] NA Abdullaev, S Sh Kakhramanov, TG Kerimova, KM Mustafayeva und SA Nemov, *Conductivity anisotropy in the doped Bi_2Te_3 single crystals*, Semiconductors **43** (2009), no. 2, 145–151.
- [Alt09] Pietro P Altermatt, Yang Yang, Thomas Langer, Andreas Schenk und Rolf Brendel, *Simulation of optical properties of Si wire cells*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE, IEEE, 2009, pp. 000972–000977.
- [And13] Yoichi Ando, *Topological Insulator Materials*, Journal of the Physical Society of Japan **82** (2013), no. 10.
- [Ban07] Amin Bannani, *Ladungstransport in dünnen metallischen Filmen*, Ph.D. thesis, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [Bar14] Lucas Almeida Miranda Barreto, Lisa Kühnemund, Frederik Edler, Christoph Tegenkamp, Jian-Li Mi, Martin Bremholm, Bo Brummerstedt Iversen, Christian Frydendahl, Marco Bianchi und Philip Hofmann, *Surface-Dominated Transport on a Bulk Topological Insulator*, Nano letters **14** (2014), no. 7, 3755–3760.
- [Bia10] Marco Bianchi, Dandan Guan, Shining Bao, Jianli Mi, Bo Brummerstedt Iversen, Philip DC King und Philip Hofmann, *Coexistence of the topological state and a two-dimensional electron gas on the surface of Bi_2Se_3* , Nature communications **1** (2010), 128.
- [Bia11] Marco Bianchi, Richard C Hatch, Jianli Mi, Bo Brummerstedt Iversen und Philip Hofmann, *Simultaneous Quantization of Bulk Conduction and Valence States through Adsorption of Nonmagnetic Impurities on Bi_2Se_3* , Physical Review Letters **107** (2011), no. 8, 086802.
- [Blo08] T Block und H Pfnür, *Generation of ultrasmall nanostructures in oxide layers assisted by self-organization*, Journal of Applied Physics **103** (2008), no. 6, 064303.
- [Bou96] H Ghoumari Bouanani, D Eddike, B Liautard und G Brun, *Solid state demixing in Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 - In_2Se_3 phase diagrams*, Materials research bulletin **31** (1996), no. 2, 177–187.
- [Che11] Xi Chen, Xu-Cun Ma, Ke He, Jin-Feng Jia und Qi-Kun Xue, *Molecular beam epitaxial growth of topological insulators*, Advanced Materials **23** (2011), no. 9, 1162–1165.

- [Chu06] Chen-Kuei Chung und Bo-Hsiung Wu, *Thermally induced formation of SiC nanoparticles from Si/C/Si multilayers deposited by ultra-high-vacuum ion beam sputtering*, Nanotechnology **17** (2006), no. 13, 3129.
- [Cra05] JN Crain, MC Gallagher, JL McChesney, M Bissen und FJ Himpsel, *Doping of a surface band on Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag*, Physical Review B **72** (2005), no. 4, 045312.
- [Cui01a] Yi Cui, Lincoln J Lauhon, Mark S Gudiksen, Jianfang Wang und Charles M Lieber, *Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires*, Applied Physics Letters **78** (2001), no. 15, 2214–2216.
- [Cui01b] Yi Cui und Charles M Lieber, *Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks*, Science **291** (2001), no. 5505, 851–853.
- [Cul10] Dimitrie Culcer, EH Hwang, Tudor D Stanescu und S Das Sarma, *Two-dimensional surface charge transport in topological insulators*, Physical review B **82** (2010), no. 15, 155457.
- [Eng93] Thomas Engel, *The interaction of molecular and atomic oxygen with Si (100) and Si (111)*, Surface science reports **18** (1993), no. 4, 93–144.
- [Fan06] Hong Jin Fan, Peter Werner und Margit Zacharias, *Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth*, small **2** (2006), no. 6, 700–717.
- [Fau13] T Fauster, L Hammer, K Heinz und MA Schneider, *Oberflächenphysik*, Oldenbourg, 2013.
- [Fu07] Liang Fu und Charles L Kane, *Topological insulators with inversion symmetry*, Physical Review B **76** (2007), no. 4, 045302.
- [Gar06] G Gardinowski, J Schmeidel, H Pfnür, T Block und C Tegenkamp, *Switchable nanometer contacts: Ultrathin Ag nanostructures on Si (100)*, Applied physics letters **89** (2006), no. 6, 063120.
- [Gei07] Andre K Geim und Konstantin S Novoselov, *The rise of graphene*, Nature materials **6** (2007), no. 3, 183–191.
- [Gie03] Franz J Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, Reviews of modern physics **75** (2003), no. 3, 949.
- [Gün92] HJ Güntherodt und R Wiesendanger (eds.), *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer, 1992.
- [Gup88] P Gupta, VL Colvin und SM George, *Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces*, Physical Review B **37** (1988), no. 14, 8234.

- [Han06] JB Hannon, S Kodambaka, FM Ross und RM Tromp, *The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires*, Nature **440** (2006), no. 7080, 69–71.
- [Has92] Shuji Hasegawa und Shozo Ino, *Surface structures and conductance at epitaxial growths of Ag and Au on the Si (111) surface*, Physical Review Letters **68** (1992), no. 8, 1192.
- [Has97] Shuji Hasegawa, Xiao Tong, Chun-Sheng Jiang, Yuji Nakajima und Tadaaki Nagao, *Electrical conduction via surface-state bands*, Surface Science **386** (1997), no. 1, 322–327.
- [Has99] Shuji Hasegawa, Xiao Tong, Sakura Takeda, Norio Sato und Tadaaki Nagao, *Structures and electronic transport on silicon surfaces*, Progress in Surface Science **60** (1999), no. 5, 89–257.
- [Has00] Shuji Hasegawa, Norio Sato, Ichiro Shiraki, Cristian L Petersen, Peter Bøggild, Torben M Hansen, Tadaaki Nagao und Francois Grey, *Surface-State Bands on Silicon – Si (111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface Superstructure–*, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000), 3815–3822.
- [Has02] Shuji Hasegawa, Ichiro Shiraki, Takehiro Tanikawa, Christian L Petersen, Torben M Hansen, Peter Boggild und Francois Grey, *Direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method*, Journal of Physics: Condensed Matter **14** (2002), no. 35, 8379.
- [Has03] Shuji Hasegawa, Ichiro Shiraki, Fuhito Tanabe, Rei Hobara, Taizo Kanagawa, Takehiro Tanikawa, Iwao Matsuda, Christian L Petersen, Torben M Hansen, Peter Boggild und Francois Grey, *Electrical conduction through surface superstructures measured by microscopic four-point probes*, Surface Review and Letters **10** (2003), no. 06, 963–980.
- [Has07] Shuji Hasegawa, *Surface one-dimensional structures*, Chinese Journal of Physics **45** (2007), no. 4, 385–411.
- [Has10] M Zahid Hasan und Charles L Kane, *Colloquium: Topological insulators*, Reviews of Modern Physics **82** (2010), no. 4, 3045.
- [Hea09] James R Heath, *Molecular electronics*, Annual Review of Materials Research **39** (2009), 1–23.
- [Hei08] Thomas Heinzel, *Mesoscopic electronics in solid state nanostructures*, John Wiley & Sons, 2008.
- [Hen94] Martin Henzler und Wolfgang Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, 1994.
- [Hen98] M Henzler, T Lüer und A Burdach, *Nonmetallic conductivity of epitaxial monolayers of Ag at low temperatures*, Physical Review B **58** (1998), no. 15, 10046.

- [Hen02] W Henrion, M Rebien, H Angermann und A Röseler, *Spectroscopic investigations of hydrogen termination, oxide coverage, roughness, and surface state density of silicon during native oxidation in air*, Applied surface science **202** (2002), no. 3, 199–205.
- [Hof09] Ph Hofmann und JW Wells, *Surface-sensitive conductance measurements*, Journal of Physics: Condensed Matter **21** (2009), no. 1, 013003.
- [Hsi08] David Hsieh, Dong Qian, Lewis Wray, YuQi Xia, Yew San Hor, RJ Cava und M Zahid Hasan, *A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase*, Nature **452** (2008), no. 7190, 970–974.
- [Hua98] Lin Huang, S Jay Chey und JH Weaver, *Metastable structures and critical thicknesses: Ag on Si (111)-7×7*, Surface science **416** (1998), no. 1, L1101–L1106.
- [Ibe90] JP Ibe, PP Bey Jr, SL Brandow, RA Brizzolara, NA Burnham, DP DiLella, KP Lee, CRK Marrian und RJ Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A **8** (1990), no. 4, 3570–3575.
- [Jun02] Wang Jun, CEJ Mitchell, RG Egdell und JS Foord, *Real time STM observation of Au-assisted decomposition of SiO₂ films on Si (111) at elevated temperatures*, Surface science **506** (2002), no. 1, 66–79.
- [Kam04] Keisuke Kametani, Koichi Sudoh und Hiroshi Iwasaki, *Growth of SiC nanodots on Si(111) by exposure to ferrocene and annealing studied by scanning tunneling microscopy*, Thin solid films **467** (2004), no. 1, 50–53.
- [Kay07] Brendan M Kayes, Michael A Filler, Morgan C Putnam, Michael D Kelzenberg, Nathan S Lewis und Harry A Atwater, *Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (> 1cm²) with Au and Cu catalysts*, Applied Physics Letters **91** (2007), no. 10, 103110.
- [Kro13] Peter Krogstrup, Henrik Ingerslev Jørgensen, Martin Heiss, Olivier Demichel, Jeppe V Holm, Martin Aagesen, Jesper Nygard und Anna Fontcuberta i Morral, *Single-nanowire solar cells beyond the Shockley-Queisser limit*, Nature Photonics **7** (2013), no. 4, 306–310.
- [Kro14] Franciszek Krok, Mark R Kaspers, Alexander M Bernhart, Marek Nikiel, Benedykt R Jany, Paulina Indyka, Mateusz Wojtaszek, Rolf Möller und Christian A Bobisch, *Probing the electronic transport on the reconstructed Au/Ge (001) surface*, Beilstein journal of nanotechnology **5** (2014), no. 1, 1463–1471.
- [Kuz12] Arseniy I Kuznetsov, Claudia Unger, Jürgen Koch und Boris N Chichkov, *Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films*, Applied Physics A **106** (2012), no. 3, 479–487.

- [Lan71] ND Lang und W Kohn, *Theory of metal surfaces: work function*, Physical Review B **3** (1971), no. 4, 1215.
- [Lar02] P Larson, VA Greanya, WC Tonjes, Rong Liu, SD Mahanti und CG Olson, *Electronic structure of Bi_2X_3 ($X= S, Se, T$) compounds: Comparison of theoretical calculations with photoemission studies*, Physical review B **65** (2002), no. 8, 085108.
- [Lew03] Kok-Keong Lew und Joan M Redwing, *Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates*, Journal of crystal growth **254** (2003), no. 1, 14–22.
- [Li13] An-Ping Li, Kendal W Clark, X-G Zhang und Arthur P Baddorf, *Electron Transport at the Nanometer-Scale Spatially Revealed by Four-Probe Scanning Tunneling Microscopy*, Advanced Functional Materials **23** (2013), 2509–2524.
- [Lif95] VG Lifshits, AA Saranin und AV Zotov, *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures, and Properties*, John Wiley and Sons, New York, NY (United States), 1995.
- [Löp14] P. Löptien, L. Zhou, J. Wiebe, A. A. Khajetoorians, J. L. Mi, B. B. Iversen, Ph. Hofmann und R. Wiesendanger, *Screening and atomic-scale engineering of the potential at a topological insulator surface*, Phys. Rev. B **89** (2014), 085401.
- [Lüt10] Hans Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 5th ed., Springer, 2010.
- [Lu06] Wei Lu und Charles M Lieber, *Semiconductor nanowires*, Journal of Physics D: Applied Physics **39** (2006), no. 21, R387.
- [MadH11] Kastur Meyer auf der Heide, *Selektives Wachstum von Nanodrähten aus Metallfilmen auf Si(111): Charakterisierung der Grenzflächen zwischen Metallfilmen und Substrat sowie der umgebenden Si-Oberfläche*, Master’s thesis, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [Mat04] Iwao Matsuda, Masashi Ueno, Toru Hirahara, Rei Hobara, Harumo Morikawa, Canhua Liu und Shuji Hasegawa, *Electrical resistance of a monatomic step on a crystal surface*, Physical Review Letters **93** (2004), no. 23, 236801.
- [Mat07] Iwao Matsuda, Canhua Liu, Toru Hirahara, Masashi Ueno, Takehiro Tanikawa, Taizo Kanagawa, Rei Hobara, Shiro Yamazaki, Shuji Hasegawa und Katsuyoshi Kobayashi, *Electron-phonon interaction and localization of surface-state carriers in a metallic monolayer*, Physical Review Letters **99** (2007), no. 14, 146805.
- [Mee11] W Meevasana, PDC King, RH He, SK Mo, M Hashimoto, A Tamai, P Songsiriritthigul, F Baumberger und ZX Shen, *Creation and control*

- of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO₃ surface*, Nature materials **10** (2011), no. 2, 114–118.
- [Mi12] Jian-Li Mi, Martin Bremholm, Marco Bianchi, Kasper Borup, Simon Johnsen, Martin Søndergaard, Dandan Guan, Richard C Hatch, Philip Hofmann und Bo B Iversen, *Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of Bi₂Te₂Se Topological Insulator*, Advanced Materials **25** (2012), 889–893.
- [Mir64] A Mircea, *Semiconductor sheet resistivity measurements on square samples*, Journal of Scientific Instruments **41** (1964), no. 11, 679.
- [Mot12] Nevill Francis Mott und Edward A Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford University Press, 2012.
- [Nak96] Yuji Nakajima, Gen Uchida, Tadaaki Nagao und Shuji Hasegawa, *Two-dimensional adatom gas on the Si (111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface detected through changes in electrical conduction*, Physical Review B **54** (1996), no. 19, 14134.
- [Nak97] Yuji Nakajima, Sakura Takeda, Tadaaki Nagao, Shuji Hasegawa und Xiao Tong, *Surface electrical conduction due to carrier doping into a surface-state band on Si (111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag*, Physical Review B **56** (1997), no. 11, 6782.
- [Neu12] M Neupane, S-Y Xu, LA Wray, A Petersen, R Shankar, N Alidoust, Chang Liu, A Fedorov, H Ji, JM Allred, YS Hor, T-R Chang, H-T Jeng, H Lin, A Bansil, RJ Cava und MZ Hasan, *Topological surface states and Dirac point tuning in ternary topological insulators*, Physical Review B **85** (2012), no. 23, 235406.
- [Nie01] J.-F. Nielsen, J. P. Pelz, H. Hibino, C.-W. Hu und I. S. T. Tsong, *Enhanced Terrace Stability for Preparation of Step-Free Si(111)-(2×1) Surfaces*, Physical Review Letters **87** (2001), 136103.
- [Nie12] D Niesner, Th Fauster, SV Eremeev, TV Menshchikova, Yu M Koroteev, AP Protogenov, EV Chulkov, OE Tereshchenko, KA Kokh, O Alekperov, A Nadjafov und N Mamedov, *Unoccupied topological states on bismuth chalcogenides*, Physical Review B **86** (2012), no. 20, 205403.
- [Per13] Edward Perkins, Lucas Barreto, Justin Wells und Philip Hofmann, *Surface-sensitive conductivity measurement using a micro multi-point probe approach*, Review of Scientific Instruments **84** (2013), no. 3, 033901–033901.
- [Rei77] Gerhard Reimer, Ludwig und Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer, 1977.

- [Ren10] Zhi Ren, AA Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa und Yoichi Ando, *Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi_2Te_2Se* , Physical Review B **82** (2010), no. 24, 241306.
- [Res03] B Ressel, KC Prince, S Heun und Y Homma, *Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys*, Journal of applied physics **93** (2003), no. 7, 3886–3892.
- [Rin92] MA Ring und HE O’Neal, *Mechanism of the thermally induced gas-phase decomposition of silane: a revisitiation*, The Journal of Physical Chemistry **96** (1992), no. 26, 10848–10855.
- [Sca12] DO Scanlon, PDC King, RP Singh, A de la Torre, S McKeown Walker, G Balakrishnan, F Baumberger und CRA Catlow, *Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects*, Advanced Materials **24** (2012), no. 16, 2154–2158.
- [Sch05] Volker Schmidt, Stephan Senz und Ulrich Gösele, *Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires*, Nano letters **5** (2005), no. 5, 931–935.
- [Sch06] Dieter K Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley & Sons, 2006.
- [Sch08] H Schmid, MT Björk, J Knoch, H Riel, W Riess, P Rice und T Topuria, *Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si (111) using silane*, Journal of Applied Physics **103** (2008), no. 2, 024304.
- [Sch10] V Schmidt, JV Wittemann und U Gösele, *Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires*, Chemical reviews **110** (2010), no. 1, 361–388.
- [Sch12] J. P. Schmeidel, *A step towards molecular electronics: the ferrocene molecule on a metal-semiconductor system*, Ph.D. thesis, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2012.
- [Shi97] Junsheng Shi und Yicai Sun, *New method of calculating the correction factors for the measurement of sheet resistivity of a square sample with a square four-point probe*, Review of scientific instruments **68** (1997), no. 4, 1814–1817.
- [Shi01] Ichiro Shiraki, Fuhito Tanabe, Rei Hobara, Tadaaki Nagao und Shuji Hasegawa, *Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum*, Surface science **493** (2001), no. 1, 633–643.
- [Smi58] FM Smits, *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*, Bell System Technical Journal **37** (1958), no. 3, 711–718.

- [SS11] AF Santander-Syro, O Copie, T Kondo, F Fortuna, S Pailhes, R Weht, XG Qiu, F Bertran, A Nicolaou, A Taleb-Ibrahimi et al., *Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃*, Nature **469** (2011), no. 7329, 189–193.
- [Sub10] Kittitat Subannajui, Firat Güder und Margit Zacharias, *Bringing order to the world of nanowire devices by phase shift lithography*, Nano letters **11** (2010), no. 9, 3513–3518.
- [Tak85] Kunio Takayanagi, Yasumasa Tanishiro, Shigeki Takahashi und Masaetsu Takahashi, *Structure analysis of Si(111)7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*, Surface science **164** (1985), no. 2, 367–392.
- [Tak88] Toshio Takahashi, Shinichiro Nakatani und Naoko Okamoto, *Study on the Si(111)√3 × √3-Ag Surface Structure by X-Ray Diffraction*, Japanese journal of applied physics **27** (1988), no. 5, L753–L755.
- [Tan11] S Tanuma, CJ Powell und DR Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*, Surface and Interface Analysis **43** (2011), no. 3, 689–713.
- [Tao11] Chenggang Tao, Liying Jiao, Oleg V Yazyev, Yen-Chia Chen, Juanjuan Feng, Xiaowei Zhang, Rodrigo B Capaz, James M Tour, Alex Zettl, Steven G Louie, Hongjie Dai und Michael F Crommie, *Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons*, Nature Physics **7** (2011), no. 8, 616–620.
- [Ted09] Joseph L Tedesco, Brenda L VanMil, Rachael L Myers-Ward, Joseph M McCrate, Stephen A Kitt, Paul M Campbell, Glenn G Jernigan, James C Culbertson, Charles R Eddy Jr und D Kurt Gaskill, *Hall effect mobility of epitaxial graphene grown on silicon carbide*, Applied Physics Letters **95** (2009), no. 12, 122102.
- [Ter85] J Tersoff und DR Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31** (1985), no. 2, 805–813.
- [Uda98] M Uda, A Nakamura, T Yamamoto und Y Fujimoto, *Work function of polycrystalline Ag, Au and Al*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena **88** (1998), 643–648.
- [Wag64] RS Wagner und WC Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Applied Physics Letters **4** (1964), no. 5, 89–90.
- [Wan93] KJ Wan, XF Lin und J Nogami, *Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system*, Physical Review B **47** (1993), no. 20, 13700.
- [Wan08] N Wang, Y Cai und RQ Zhang, *Growth of nanowires*, Materials Science and Engineering: R: Reports **60** (2008), no. 1, 1–51.

- [Wat97] Heiji Watanabe, Ken Fujita und Masakazu Ichikawa, *Thermal decomposition of ultrathin oxide layers on Si (111) surfaces mediated by surface Si transport*, Applied physics letters **70** (1997), no. 9, 1095–1097.
- [Wei96] HH Weiering, JP Sullivan, RJ Carolissen, R Pérez-Sandoz, WR Graham und RT Tung, *Inhomogeneous Schottky barriers at Ag/Si (111) and Ag/Si (100) interfaces*, Journal of applied physics **79** (1996), no. 10, 7820–7829.
- [Wel07] JW Wells, JF Kallehauge und Ph Hofmann, *Thermal switching of the electrical conductivity of Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag due to a surface phase transition*, Journal of Physics: Condensed Matter **19** (2007), no. 17, 176008.
- [Wel08] J. Wells, F. Song, K. Handrup, SN Bao, K. Schulte, M. Ahola-Tuomi, L. Mayor, JC Swarbrick, EW Perkins und P. Hofmann.
- [Wes97] John Westwater, DP Gosain, S Tomiya, S Usui und H Ruda, *Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor–liquid–solid reaction*, Journal of Vacuum Science & Technology B **15** (1997), no. 3, 554–557.
- [Xio12] Jun Xiong, AC Petersen, Dongxia Qu, YS Hor, RJ Cava und NP Ong, *Quantum oscillations in a topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ with large bulk resistivity (6 Ωcm)*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **44** (2012), no. 5, 917–920.
- [Xu10] Su-Yang Xu, LA Wray, Y Xia, R Shankar, A Petersen, A Fedorov, H Lin, A Bansil, YS Hor, D Grauer et al., *Discovery of several large families of Topological Insulator classes with backscattering-suppressed spin-polarized single-Dirac-cone on the surface*, arXiv preprint arXiv:1007.5111 (2010).
- [Xu13] Zhongjie Xu, Xin Guo, Mengyu Yao, Hongtao He, Lin Miao, Lu Jiao, Hongchao Liu, Jiannong Wang, Dong Qian, Jinfeng Jia et al., *Anisotropic Topological Surface States on High-Index Bi_2Se_3 Films*, Advanced Materials (2013), 1557–1562.
- [Yan12] Binghai Yan und Shou-Cheng Zhang, *Topological materials*, Reports on Progress in Physics **75** (2012), no. 9, 096501.
- [Zha09] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang und Shou-Cheng Zhang, *Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface*, Nature physics **5** (2009), no. 6, 438–442.

Lebenslauf

Lisa Kühnemund
geboren am 01.10.1982 in Hannover

- Seit 2009 **Leibniz-Universität Hannover**: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Festkörperphysik
- 2002-2009 **Georg-August-Universität Göttingen**: Studium der Physik mit der Ausrichtung Festkörper- und Materialphysik, Abschluss mit dem Diplom
- 2005-2006 **Universität Uppsala (Schweden)**: Auslandssemester
- 1995-2002 **Gymnasium Leibnizschule** in Hannover, Abschluss mit dem Abitur

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Christoph Tegenkamp für die Betreuung dieser Arbeit bedanken. Er war für mich immer ansprechbar und hat in zahlreichen konstruktiven Diskussionen viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. Herbert Pfnür danke ich für die Möglichkeit, die Promotion an seinem Lehrstuhl durchzuführen und sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Prof. Dr. Joachim Wollschläger gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit. Bei Prof. Dr. Eric Jeckelmann bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungskommissionsvorsitzes der Disputation.

Den Kooperationspartnern an anderen Universitäten und Instituten danke ich für die gute Zusammenarbeit. Nennen möchte ich für die Leitfähigkeitsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Prof. Dr. Philip Hofmann und Dr. Lucas Barreto von der Universität Aarhus in Dänemark, für die Herstellung von Silizium-Nanorods mittels Phasenverschiebungslithographie Prof. Dr. Margit Zacharias und Dr. Kittitat Subannajui am IMTEK in Freiburg sowie am MBE der Leibniz Universität Hannover Prof. Dr. Andreas Fissel, Dr. Jan Krügener und Guido Glowatzki für die Herstellung von Silizium-Mesa-Strukturen.

Allen Mitarbeitern der Abteilung ATMOS danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und jederzeitige Hilfsbereitschaft. Insbesondere gebührt mein Dank Kastur Meyer auf der Heide für die gemeinsame Arbeit beim Wachstum von Silizium-Nanorods und Frederik Edler für viele mit Leitfähigkeitsmessungen verbrachte Stunden. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dr. Thomas Langer, Jens Baringhaus und Dr. Ilio Miccoli für die gute Zusammenarbeit am Vier-Spitzen-STM-SEM und die Diskussionen über Leitfähigkeitsmessungen. Für ihr sorgfältiges Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich ebenfalls bei Frederik Edler und Jens Baringhaus bedanken.

Der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Anfertigung zahlreicher Bauteile und die Durchführung von Reparaturarbeiten, die falls notwendig auch sofort erledigt wurden.