

Design von Nanostrukturen auf Silizium

Vom Fachbereich Physik
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Jörg Viernow
geboren am 25. Mai 1970
in Nienburg/Weser

1999

Referent: Prof. Dr. M. Henzler

Korreferent: Prof. Dr. F.J. Himpel, University of Wisconsin-Madison, USA

Tag der Promotion: 10. Februar 1999

*Liebe Eltern,
sie ist vollendet!
Durch eure Unterstützung in allen Lebenslagen
ist diese Dissertation zur „Vollendeten“
und nicht zur „Unvollendeten“ geworden.
Vielen Dank,*

Jörg

Vorwort

Vor über 500 Jahren hat sich Kolumbus auf den Weg gemacht, um neue Welten zu entdecken. Auch der Physiker zieht bei jedem seiner Experimente aus, um „neue Welten“ zu erkunden. Diese findet der Naturforscher sowohl in Dimensionen, in denen die kleinste Längeneinheit das Lichtjahr ist, als auch im Mikrokosmos, in dem die kleinste Längeneinheit ungefähr dem Durchmesser eines Wasserstoffatoms entspricht. Zwischen diesen beiden Extremen liegt die immer wieder faszinierende und überraschende Welt, die uns umgibt und von der der Mensch mit seinen angeborenen Sinnen nur einen sehr kleinen Teil „messen“ kann. Als Ergänzung hat die Natur ihm die Fähigkeit verliehen, über sich und seine Umwelt reflektieren zu können. Erst in dieser Kombination des Denkens und des Messens kann der Physiker Punkte erreichen, an denen er anfängt, von Naturgesetzen zu sprechen. Experimentierfreude und Ausdauer machen es möglich, im optimalen Fall eine Vision entstehen zu lassen, wie die Grenze der Erkenntnis in eine neue Welt geschoben werden kann. Auf diesem Weg entlockt der Physiker der Natur immer neue Geheimnisse, ohne zu wissen, ob er jemals zur endgültigen Erkenntnis gelangen wird.

Ähnlich wie Kolumbus' Wege führten auch meine in eine neue Welt, in der es um das Design von Nanostrukturen geht. Auf diesem Weg bin ich immer wieder von der Natur überrascht worden, und immer wieder sind mir Grenzen gezeigt worden, an denen sie sich nicht weiter in die Karten schauen ließ. Im Ergebnis ist eine Tür geöffnet worden, die Raum für neue Visionen schafft.

Ich möchte an dieser Stelle ausdrücklich Herrn Prof. Dr. M. Henzler für den Freiraum und die Unterstützung danken, die Öffnung dieser Tür an der University of Wisconsin-Madison, Madison, USA zu versuchen. Herrn Prof. Dr. F.J. Himpel vom Department of Physics der University of Wisconsin-Madison danke ich für die Betreuung und die Möglichkeit, diese Experimente in seinem Labor durchführen zu dürfen. Außerdem danke ich der Familie Himpel für die Unterstützung und guten Tips, die den Auslandsaufenthalt erleichterten und angenehmer machten. I also want to give special thanks to Dr. Jia-Ling Lin and Dmitri Petrovykh from Prof. Himpels team in Madison for their support and fruitful discussions not only during my visits. Ferner bedanke ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts

für Festkörperphysik der Universität Hannover für die Möglichkeit, die Promotion in der geplanten Zeit zu beenden. Dank sagen möchte ich auch dem Team des Regionalen Rechenzentrums für Niedersachsen für die Hilfe bei der technischen Umsetzung der Dissertation. Insbesondere bedanke ich mich bei meinem langjährigen Schulfreund Dirk Stelling und bei Dr. Kai-Martin Schröder für das mehrfache Lesen und Korrigieren des Manuskriptes.

Hannover, Dezember 1998

Jörg Viernow

Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit ist die Herstellung von Strukturen im Step-Flow-Mode, die eine Größe von wenigen Nanometern haben, und die Charakterisierung der Größen, mit denen sich die entstehende Struktur gezielt beeinflussen läßt. Zu diesem Zweck wurde Kalziumfluorid auf eine gestufte Siliziumoberfläche gedampft und mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops untersucht. Diese Adsorbat/Substrat-Kombination ist sowohl physikalisch als auch technologisch interessant. Kalziumfluorid besitzt bei Raumtemperatur eine Gitterkonstante, die nur um 0,6 % größer ist als die des Siliziums. Damit stellt CaF_2 auf Silizium ein optimales System für die Untersuchung von heteroepitaktischem Wachstum eines ionisch gebundenen Adsorbats auf einem kovalent gebundenen Substrat dar. Technologisch ist dieses System interessant, da man einen Isolator mit einem Halbleiter kombiniert und damit eine sehr gute Ausgangssituation für die Herstellung von Bauelementen schafft.

Im ersten Schritt zum Design von Nanostrukturen ist die gestufte Ausgangsfläche, eine $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Oberfläche, die in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung um $1,1^\circ$ fehlgeneigt ist, mit einer Perfektion von einem Kink auf einer Fläche von $340 \times 400 \text{ nm}^2$ präpariert worden. Die durchschnittliche Breite der Terrassen beträgt 15 nm. Damit ist es gelungen, eine universelle Ausgangsfläche für Nanostrukturierungen herzustellen, die in ihrer Kinkfreiheit um zwei Größenordnungen besser ist, als dies mit anderen Präparationsmethoden bisher möglich war.

Der zweite Schritt bestand darin, auf der vorstrukturierten Oberfläche Strukturen aus CaF_2 zu wachsen, die nur wenige Nanometer groß sind. Durch Veränderung der Parameter Aufdampf-temperatur und Bedeckung sowie Anpassung des Nachtemperaturzyklus für die aufgewachsene CaF_2 -Schicht ließen sich drei verschiedene Strukturen erzeugen:

- 1) Regelmäßig an den Stufenkanten des Siliziums angeordnete CaF_2 -Dots, die eine Größe von $8 \times 10 \text{ nm}^2$ haben,
 - 2) CaF_2 -Streifen auf dem Silizium und
 - 3) CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface, die eine Breite von durchschnittlich 8 nm haben und auf einer Fläche von $0,16 \mu\text{m}^2$ vollständig durchgängig und voneinander separiert sind.
- Zu diesen Wachstumsmodi werden Modelle präsentiert, die Auskunft darüber geben, wann sich eine Dot- oder Streifenstruktur auf dem Si-Substrat ergibt und warum sich die perfekte

Streifenstruktur auf dem CaF_1 -Interface einstellt.

Im dritten Schritt werden die Untersuchungen an dem System $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$ durch rastertunnelspektroskopische Messungen komplettiert. Es wird ein universelles Verfahren zur Diskriminierung eines Isolators mit verschiedenen chemischen Spezies, die sich auf der Substratoberfläche befinden, am Beispiel des hier untersuchten Kalziumfluorids etabliert. Mit einer lateralen Auflösung von unter einem Nanometer läßt sich durch das Tunneln in Leitungsbandminima der Nachweis einer bestimmten chemischen Spezies auf kleinster Längenskala erbringen.

Schlüsselworte zum Inhalt:

Nanostrukturen, STM/STS Messungen an Isolatoren, $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1$ Wachstum auf Si.

Abstract

Aim of this work is the step flow growth of structures on the nanometer scale and to determine and characterize the important parameters for this process. For this purpose thin Calciumfluoride films on stepped Silicon were investigated by scanning tunneling microscopy (STM). This combination of an insulator and a semiconductor is interesting not only from the physical point of view but also from the technological one. CaF_2 on Si is a perfect system to investigate the heteroepitaxial growth of an ionic adsorbate on a covalent substrate. The lattice mismatch of 0.6 % at room temperature is very small and the insulator - semiconductor combination as a starting point for microdevices makes this system interesting for technological applications.

The first step in growing nanostructures is to prepare a defect free single step on the Si(111)- 7×7 substrate with a miscut of 1.1° in the $[\bar{1}\bar{1}2]$ direction. Therefore the substrate went through an annealing cycle that lead to a kink density of one kink in 20,000 lattice sites. This kink density is two orders of magnitude lower than kink densities that could have been reached by other methods. The perfect single step of this universal usable nanostructured surface has an average terrace width of 15 nm.

The second step is to grow Calciumfluoride on these Silicon steps and, by following the nanostructured substrate surface, to create an insulator structure on the nanometer scale. Varying the substrate temperature during growth, the CaF_2 coverage, and the postannealing sequence for the thin film it was possible to design three different nanostructures:

- 1) A regular array of CaF_2 dots that are aligned equally spaced at the Silicon step edges with an average size of $8 \times 10 \text{ nm}^2$,
- 2) CaF_2 stripes on Si that are aligned at the lower terrace edge, and
- 3) CaF_2 stripes on a CaF_1 interface that are aligned at the higher terrace edge. These stripes are continuous and separated from each other on an area of at least $0.16 \mu\text{m}^2$. They have an average width of 8 nm.

To complete this step of preparation there is a presentation of models to explain the growth regimes and the positioning of the stripes on the Si and on the CaF_1 interface.

The third step in the characterization of the insulator nanostructures were scanning tunneling spectroscopy (STS) measurements at the system CaF_2/Si and $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$. It was possible to establish a method for distinguishing different chemical configurations of an insulator by tun-

neling in conduction band minima. The lateral resolution of this method is less than one nanometer and it is usable for all kinds of insulators.

Key Words:

Nanostructures, STM/STS measurements at insulators, $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1$ growth on Si.

Inhaltsverzeichnis

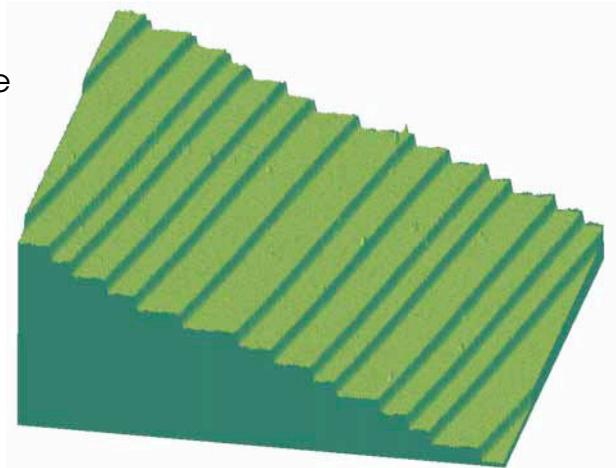
	Seite
Vorwort	5
Zusammenfassung	7
Abstract	9
1. Einleitung	13
2. Theoretische Grundlagen und experimenteller Aufbau	17
2.1 Die theoretischen Prinzipien der Rastertunnelmikroskopie	17
2.2 Rastertunnelspektroskopie - theoretische Grundlagen	21
2.3 Der experimentelle Aufbau	24
2.3.1 Das Rastertunnelmikroskop	26
2.3.2 Die Präparation der Spitze	29
2.3.3 Der Probenhalter für das Silizium	30
2.3.4 Der CaF ₂ -Verdampfer	31
3. Die perfekte Einfachstufe auf Si(111)	35
3.1 Die Si(111)-7×7-Ausgangsfläche	35
3.2 Die Präparation der Proben	38
3.3 Die für die Einfachstufe entscheidenden Faktoren	40
3.3.1 Der Fehlwinkel und die azimuthale Orientierung	41
3.3.2 Der Heizzyklus	44

4. Das Wachstum von CaF_2 auf gestuftem Silizium und das Design von Nanostrukturen	57
4.1 Welche Faktoren spielen für das Design von Nanostrukturen eine Rolle?	57
4.2 Das Interface von CaF_2 auf Silizium	60
4.3 Das Wachstum für Schichtdicken unter einer Monolage - Dots und Streifen	62
4.3.1 Der Einfluß der Temperatur beim Wachstum und Nachtempern	62
4.3.2 Die Bedeckungsabhängigkeit	66
4.4 Das Wachstum für Schichtdicken zwischen einer und zwei Monolagen - CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface	73
4.4.1 Der „richtige“ Heizzyklus für das Wachstum von Streifen	74
4.4.2 Das Einstellen der Streifenbreite	81
4.5 Die Ursachen für das verschiedenartige Wachstum von CaF_2 auf Silizium	82
5. Rastertunnelspektroskopie an CaF_1 und CaF_2	91
5.1 CaF_2 auf Silizium - Tunneln auf Isolatoroberflächen	91
5.2 Die Leitungsbandminima von CaF_1 und CaF_2	95
5.3 Chemische Selektivität	100
6. Ausblick	105
Schlußwort - Die Natur als Künstlerin	109
Abkürzungsverzeichnis	111
Abbildungsverzeichnis	113
Literaturverzeichnis	117

1. Einleitung

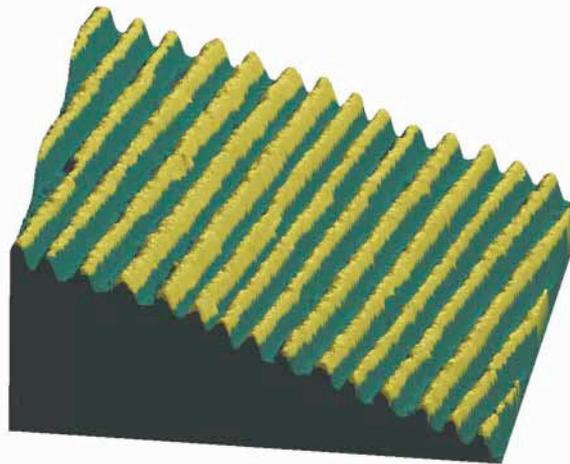
Seit der Herstellung des ersten Rastertunnelmikroskops von Binnig und Rohrer 1982 (Physiknobelpreis 1986) ist es möglich geworden, Atome zu „sehen“. Von diesen „atomoi“, den unteilbaren Bausteinen, spricht man schon seit über 2000 Jahren. Der griechische Philosoph Demokrit bezeichnete damit den unteilbaren Baustein, der allen Dingen, die wir wahrnehmen, zugrunde liegt. Kurz nachdem man 1982 die ersten Atome gesehen hatte, ist es sehr schnell möglich geworden, diese auch mit Hilfe der Tunnelspitze des Rastertunnelmikroskopes zu bewegen. Damit war eine gezielte Manipulation der Oberfläche möglich, und es ist denkbar geworden, Strukturen zu schaffen, die vorher bestimmte Eigenschaften besitzen oder bestimmte Anforderungen erfüllen. Und dies alles auf einer Größenskala von wenigen Nanometern, einer Größendimension die etwa 50000 mal kleiner ist als der Durchmesser eines menschlichen Haares. In der Chemie ist das Design von Molekülen, die bestimmte Eigenschaften haben, schon lange Routine. Man denke nur an Kunststoffe oder an Wirkstoffe in Medikamenten, die sehr gezielt die Möglichkeit haben, die Auswirkungen von Viren im menschlichen Körper zu verhindern. Auch die Biologie nutzt in der Gentechnologie die Manipulation der kleinsten Bausteine der Biologie, der Gene, aus, um gezielt bestimmte Stoffe in großer Menge produzieren zu können. Das prominenteste Beispiel hierfür ist die Produktion menschlichen Insulins. Vor diesem Hintergrund ist es nur naheliegend anzustreben, auch in der Physik auf (fast) kleinster Größenskala das Design von Strukturen zu versuchen, die bestimmte Eigenschaften haben. In der hier vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie sich Nanostrukturen auf einer einige Mikrometer großen Flächen gezielt aufbauen lassen. Dies geschieht nicht durch die direkte Beeinflussung einzelner Atome, also das Schreiben mit der Tunnelspitze, sondern in Form einer Selbstanordnung auf der Oberfläche, die durch das Substrat und die Aufwuchsparameter gesteuert werden kann. Als System ist die Kombination des Isolators Kalziumfluorid mit dem Halbleiter Silizium gewählt worden. Das Silizium dient hierbei als Substrat, auf dem die Nanostrukturen aus Kalziumfluorid aufgewachsen werden. So entsteht die Kombination eines Halbleiters mit einem Isolator, der eine voreinstellbare Struktur hat und damit in vielfältiger Weise als Vorlage für weitere Anwendungen möglich ist. Durch die Kombination mit einem Metall wäre es denkbar, vollständig isolierte Drähte auf dem Halbleiter zu produzieren. Es ließen sich so Transistoren, Tunnelioden, verschiedene Arten von Sensoren oder auch magnetische Speichermedien schaffen, die eine Größendimension kleiner sind als Strukturen,

Ausgangsfläche -
die perfekte Siliziumstufe



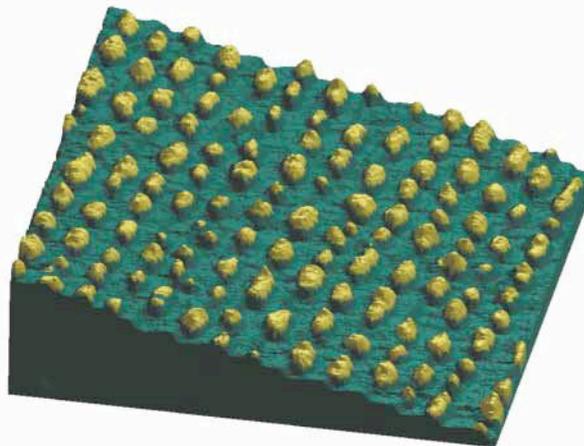
$200 \times 200 \text{ nm}^2$

CaF₂-Streifen auf
einem CaF₁-Interface



$200 \times 200 \text{ nm}^2$

CaF₂-Dots auf Silizium



$200 \times 200 \text{ nm}^2$

Abb. 1.1: 3D-Darstellung der hergestellten Silizium- beziehungsweise Kalziumfluorid-Nanostrukturen¹

¹ Die Bildbearbeitung der hier in einer dreidimensionalen Form gezeigten Abbildungen 3.14, 4.7 und dem Ausschnitt aus Abbildung 4.10 ist von D.Y. Petrovykh, Department of Physics, University of Wisconsin-Madison, USA, durchgeführt worden.

die heute technische Anwendung in der Halbleiterindustrie finden.

In Abbildung 1.1 sind die gezielten Nanostrukturierungen auf einer Siliziumoberfläche gezeigt, die durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen möglich geworden sind. Als Ausgangsfläche dient eine um $1,1^\circ$ in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung fehlgeneigte Si(111)-Fläche, auf der in bisher unerreichter Perfektion Stufen erzeugt worden sind (oberes Teilbild). Mit einer durchschnittlichen Terrassenbreite von 15 nm und einer Kinkdichte der Stufenkanten von 1 Kink in 20000 Einheitszellen steht nunmehr eine universell verwendbare Ausgangsfläche zur Verfügung. Exemplarisch werden in dieser Arbeit die Mechanismen dargestellt, wie sich auf dieser Ausgangsfläche null- und eindimensionale Strukturen aus dem Isolator Kalziumfluorid herstellen lassen (mittleres und unteres Teilbild). Bei dem System CaF_2 auf Si handelt es sich um ein Beispielsystem für das heteroepitaktische Wachstum eines Isolators auf einem Halbleiter, da bei Raumtemperatur die Gitterkonstante des Ionenkristalls CaF_2 nur um 0,6 % größer ist als die des kovalent gebundenen Siliziums. Im mittleren Teilbild sind CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface zu sehen, die auf einer Fläche von $0,16 \mu\text{m}^2$ eine durchschnittliche Breite von 7 nm haben, mit einem Abstand von circa 8 nm vollständig voneinander separiert sind und keine Unterbrechung aufweisen. Eine sehr regelmäßige Anordnung von CaF_2 -Dots an den Siliziumstufenkanten, die eine durchschnittliche Größe von $8 \times 10 \text{ nm}^2$ haben, ist im unteren Teilbild von Abbildung 1.1 zu erkennen.

Wie ist nun das gezielte Design von Kalziumfluoridstrukturen mit einer Größe von wenigen Nanometern auf Silizium möglich? Welche Faktoren spielen hierbei eine Rolle und mit Hilfe welcher Einflußgrößen läßt sich die gestufte Siliziumoberfläche perfekt im Nanometerbereich vorstrukturieren? Das Schemabild in Abbildung 1.2 zeigt qualitativ die Antworten auf diese Fragen. Der grün unterlegte Teil des Schaubildes markiert die für die Nanostrukturierung der Siliziumoberfläche entscheidenden Einflußgrößen, während dasgleiche für die darauf zu designenden Kalziumfluoridstrukturen im gelb unterlegten Bereich dargestellt ist.

Hieran läßt sich auch die Konzeption der hier vorliegenden Arbeit erkennen. Nachdem in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen und technischen Hintergründe für die durchgeführten Experimente erläutert werden, beschäftigt sich Kapitel 3 mit der Präparation der Siliziumoberfläche, also dem grün unterlegten Block des Schaubildes. In Kapitel 4 werden die im gelb unterlegten Bereich des Schaubildes aufgezeigten Faktoren für das Design der Kalziumfluoridstrukturen diskutiert. Die außerdem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rastertun-

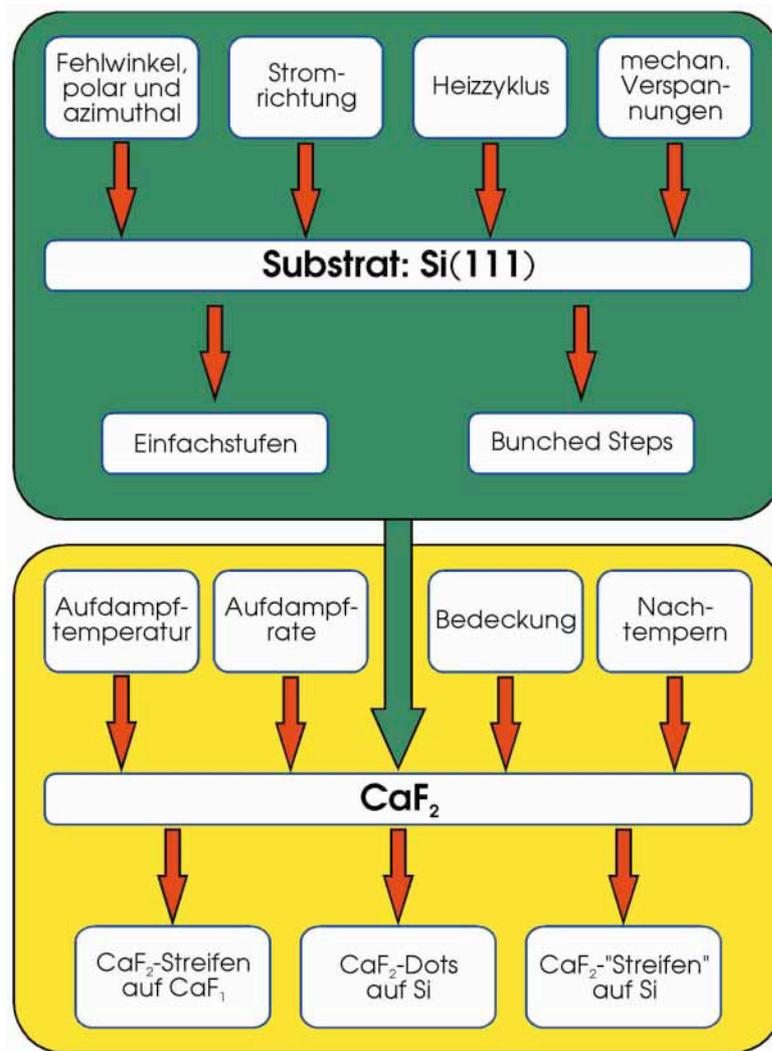


Abb. 1.2: Für Nanostrukturierung entscheidende Faktoren und Konzeption der Arbeit

nelspektroskopiemessungen an den gewachsenen Nanostrukturen werden in Kapitel 5 erläutert. Mit einer lateralen Auflösung von unter einem Nanometer ist es möglich geworden, Silizium gegenüber CaF_2 und CaF_1 gegenüber CaF_2 zu diskriminieren, indem gezielt in die entsprechenden Leitungsbandminima getunnelt worden ist.

Zusätzlich ist zu bemerken, daß alle in dieser Arbeit gezeigten Topographieaufnahmen, die aus Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop erstellt worden sind, in Form von rotabgestuften Bildern gezeigt werden. Die zugehörigen Ableitungen dieser Bilder in x-Richtung, die einer imaginären Beleuchtung der Bilder von der linken Seite entspricht, sind als Graustufenbilder dargestellt.

2. Theoretische Grundlagen und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen behandelt, die zu einem Verständnis der angewendeten Meßmethoden der Mikroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop (STM: Scanning Tunneling Microscope) und der Rastertunnelspektroskopie (STS: Scanning Tunneling Spectroscopy) erforderlich sind. Außerdem wird ein Überblick über den experimentellen Aufbau gegeben, der durch die nähere Betrachtung einiger für den Erfolg der Experimente wichtiger Elemente, wie den Probenhalter, ergänzt wird.

2.1 Die theoretischen Prinzipien der Rastertunnelmikroskopie

Die sich im folgenden anschließende theoretische Betrachtung der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops orientiert sich an den Ausführungen von *Hamers*² und an dem Übersichtsartikel von *Kubby, Boland*³.

Das Funktionsprinzip eines STM beruht auf dem quantenmechanischen Phänomen des Tunneleffektes, bei dem davon ausgegangen wird, daß sich ein Teilchen aufgrund seiner Wellennatur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch in einem Raumbereich aufhalten kann, an dem es sich nach klassischen Überlegungen nicht aufhalten könnte. Die Tunnelspitze des STM nähert sich also der Probe und bei einer positiven Tunnelspannung können Elektronen bereits vor dem mechanischen Kontakt von Tunnelspitze und Probe durch die Vakuumbarriere, die klassisch verbotene Zone, in die Probe tunneln, so daß zwischen Spitze und Probe ein Strom fließt. Ein Verständnis dieses Prinzips ergibt sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für eine eindimensionale rechteckige Potentialbarriere der Höhe V_0 und der Breite s . Trifft ein Teilchen der Energie $E = \frac{1}{2}V_0$ von links auf die Potentialbarriere, so hat die Schrödinger-Gleichung

$$-\left(\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 / (2m)\right)\psi'' + [V(x) - E]\psi = 0 \quad (2.1)$$

2 Hamers (1994).

3 Kubby, Boland (1996).

die Lösungen

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (x < 0) \\ Ce^{-lx} + De^{lx} & (0 < x < s) \\ Fe^{ikx} & (x > s) \end{cases}, \quad (2.2),$$

mit $(\hbar/(2\pi))k = \sqrt{2mE}$ und $(\hbar/(2\pi))l = \sqrt{2m(V_0 - E)}$.

Die Wellenfunktion ψ fällt innerhalb der Barriere auf einer Länge von $1/l$ exponentiell ab. Für ein Elektron am Fermi-Niveau eines Leiters mit einer Austrittsenergie von ϕ würde sich eine Länge für den exponentiellen Abfall von $\sqrt{(\hbar/(2\pi))^2/(2m\phi)}$ ergeben. Bei einer Austrittsarbeit von 4,5 eV erhält man für den exponentiellen Abfall eine Länge von 0,9 Å. Werden die Randbedingungen von Gleichung 2.2 bei $x = 0$ und $x = s$ für ψ und ψ' angepaßt, so ergibt sich der Transmissionskoeffizient T wie in Gleichung 2.3 beschrieben. Diese gilt für eine Tunnelbarriere mit der Breite s , die sehr viel größer als die exponentielle Abklinglänge der Wellenfunktion ist.

$$T = |F/A|^2 \approx \frac{16l^2k^2}{l^2 + k^2} e^{-2ls} \quad (2.3).$$

Das heißt, daß der Transmissionskoeffizient exponentiell von der Breite der Tunnelbarriere abhängt. Diese Tatsache macht es jedoch erst möglich, daß man mit dem Rastertunnelmikroskop atomare Auflösung erreichen kann, da hierdurch eine entsprechend große Signaländerung für den Tunnelstrom (nahezu eine Größenordnung bei einer Veränderung der Breite der Potentialbarriere um 1 Å) erreicht wird.

Eine allgemeinere Betrachtung des Tunneleffektes findet sich bei *Simmons*⁴. Er hat den Tunnelstrom durch eine nicht näher spezifizierte Tunnelbarriere mit Hilfe der WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Näherung berechnet.

4 Vgl. Simmons (1963).

Im folgenden soll näher betrachtet werden, was es bedeutet, ein Topographiebild der Oberfläche zu generieren. Um ein Topographiebild der Probenoberfläche zu erhalten, wird der durch die Tunnelbarriere zwischen Tunnelspitze (Tip) und Probe fließende Strom über eine Feedbackregelung konstant gehalten und die Änderung der Tunnelspannung in z-Richtung gemessen (Constant-Current-Mode). Das heißt, daß das Topographiebild auf der Abstandsänderung Tip - Oberfläche beruht, die über die Änderung der Tunnelspannung meßbar wird. Hierbei rastert der Tip in x- und y-Richtung zeilenweise über die Probe. Tersoff, Hamann⁵ haben quantitativ den Tunnelvorgang zwischen einer idealen runden Spitze und einer Oberfläche beschrieben. Der Störungstheorie folgend wird der Tunnelstrom in erster Ordnung gemäß der Gleichung 2.4 berechnet:

$$I = ((2\pi e)/(h/(2\pi))) \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (2.4),$$

mit der Fermi-Funktion $f(E) = 1/(1 + \exp[(E - E_F)/(kT)])$, der Fermi-Energie E_F , der Tunnelspannung V , dem Matrix-Element $M_{\mu\nu}$ zwischen den ungestörten Zuständen ψ_μ und ψ_ν von Tip und Probe und der Energie E_μ die der Zustand ψ_μ hat, wenn nicht getunnelt wird. Unter der Annahme, daß man bei kleinen Spannungen und geringer Temperatur tunnelt, läßt sich dieser Ausdruck wie folgt vereinfachen:

$$I = ((2\pi e^2)/(h/(2\pi))) V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F), \quad (2.5).$$

Eine einfache Interpretation dieser Gleichung erhält man unter der Annahme, daß der Tip eine punktförmige Ausdehnung hat. In diesem Fall lassen sich die Wellenfunktionen des Tips nicht lokalisieren und das Matrixelement $M_{\mu\nu}$ ist proportional zur Amplitude der Wellenfunktion ψ_ν der Probe an der Stelle r_0 des Tips. Damit läßt sich der Tunnelstrom auf folgende Proportionalität vereinfachen:

5 Vgl. Tersoff, Hamann (1985).

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) = \rho(r_0, E_F), \quad (2.6).$$

Bei dem Ausdruck $\rho(r_0, E_F)$ handelt es sich um die lokale Zustandsdichte (LDOS: Local Density of States) auf der Oberfläche am Punkt r_0 des Tips und bei der Energie E_F . Das bedeutet, daß Bilder der Probenoberfläche, die im Constant-Current-Mode aufgenommen worden sind, also Topographiebilder, eine Darstellung von Flächen gleicher Zustandsdichte auf der Oberfläche sind. Diese müssen nicht unbedingt den Ort angeben, an dem sich beispielsweise ein Atom auf der Oberfläche befindet.⁶ Gerade beim Tunneln auf Halbleitern findet eine Vermischung von geometrischen und elektronischen Aussagen im Topographiebild der Oberfläche statt, da üblicherweise Effekte von Oberflächenzuständen mit in die LDOS einfließen.

Nichtsdestotrotz ist es aber möglich, gezielt in die unbesetzten Zustände der Probe zu tunneln, indem eine entsprechend hohe positive Tunnelspannung an den Tip gelegt wird. Dabei werden Elektronen vom Tip in die unbesetzten Zustände der Probe injiziert. Die Energie eV ist größer als Null. Ist $eV < 0$, so wird von den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände des Tips getunnelt, und es entsteht ein Bild der Oberfläche durch die Elektronen, die sich nahe am Fermi-Niveau der Probe befinden.

6 Vgl. Beispiele in Kubby, Boland (1996).

2.2 Rastertunnelspektroskopie - theoretische Grundlagen

Die Rastertunnelspektroskopie stellt eine komplementäre Methode zur Rastertunnelmikroskopie dar, um Aussagen über die Zustandsdichteverteilung auf der Oberfläche der Probe zu erhalten. Anstatt die Tunnelspannung bei einem konstanten Tunnelstrom zu messen, wird bei STS-Messungen üblicherweise der Abstand zwischen Tip und Probenoberfläche konstant gehalten und an einer Stelle auf der Probe der Tunnelstrom in Abhängigkeit von verschiedenen Tunnelspannungen gemessen.⁷ Auf diesem Weg lässt sich ein Spektrum generieren, welches charakteristisch für die LDOS an der entsprechenden Stelle ist. Die experimentellen Details zur Durchführung von STS-Messungen sind in Abschnitt 5.2 erläutert.

Die Interpretation und Analyse von Tunnelspektren ist nicht trivial, da die Zustandsdichte des Tips üblicherweise unbekannt ist. Dieses Problem lässt sich durch den Vergleich von Spektren lösen, die an verschiedenen Stellen auf der Probe mit dem gleichen Tip gemessen worden sind. Man sollte gleiche Spektren erhalten, da die Zustandsdichte der Tunnelspitze konstant ist und damit einen konstanten Untergrund in den Spektren produziert.

Wie lassen sich nun die entstehenden Spektren, wie sie beispielsweise in Abbildung 5.2 gezeigt sind, verstehen? Tunnelt man auf Halbleitern, so gelten die Voraussetzungen, die für Gleichung 2.6 gemacht worden sind, also geringe Tunnelspannung und niedrige Temperatur, nicht mehr. Auf sauberen Siliziumoberflächen wird mit Spannungen zwischen 1 und 2 V gearbeitet, die im Vergleich zu kT bei Raumtemperatur (26 meV) nicht mehr klein sind. Für den Tunnelstrom an einer Stelle r_0 auf der Oberfläche bei einer angelegten Tunnelspannung eV gilt daher:

$$I(r_0, V) \propto \int_{E_F}^{(E_F + eV)} dE \rho_T(E + eV) \rho_S(r_0, E) T(r_0, E, eV), \quad (2.8),$$

mit den Zustandsdichten $\rho_T(E + eV)$ und $\rho_S(r_0, E)$ von Tip beziehungsweise Probe an der Stelle r_0 . $T(r_0, E, eV) = e^{-2\kappa s}$ ist die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons. 2κ

⁷ Für einen Überblick über andere Methoden, um STS-Messungen durchzuführen vgl. Kubby, Boland (1996).

ist die Abklingkonstante im Vakuum mit $\kappa = \sqrt{[(2m\phi)/(h/(2\pi))^2] + k^2}$. Die mittlere Höhe der Tunnelbarriere zwischen Tip und Probe wird durch $\phi = \left[\frac{1}{2}(\phi_t - \phi_s) - E + \frac{1}{2}(eV) \right]$ beschrieben, mit den Austrittsarbeiten ϕ_s und ϕ_t von Probe und Tip.

Bei Betrachtung von Gleichung 2.8 fällt auf, daß sowohl die Zustandsdichte der Tunnelspitze als auch die der Probe einen Beitrag zum gemessenen Spektrum leisten. Im allgemeinen ist es aber so, daß nur die Zustände der Probe, insbesondere die unbesetzten, von Interesse sind. Um also eine Dominanz entsprechender Zustände im Spektrum zu erhalten, kann zum einen der aus Wolfram bestehende Tip durch adsorbiertes Probenmaterial, beispielsweise Silizium, verunreinigt werden. Das hat zur Folge, daß das Energiespektrum der Tunnelspitze konturlos wird und im gemessenen Tunnelspektrum die Oberflächenzustände des Siliziums dominieren. Da im wesentlichen die nahe am Fermi-Niveau der Elektronenquelle befindlichen Elektronen einen Beitrag zum Tunnelstrom leisten, weil sie die kleinste „Hürde“ überwinden müssen, ergibt sich hieraus eine zweite Möglichkeit, die Dominanz der unbesetzten Probenzustände im Tunnelspektrum zu steuern. Tunnelt man also vom Tip in die Probe, so gehen die Elektronen in die unbesetzten Zustände der Probe. Die Zustandsdichte der Tunnelspitze kann hierbei im Vergleich zur angelegten Tunnelspannung als konstant angesehen werden, und das generierte Spektrum enthält Informationen über die unbesetzten Zustände der Probe. Dieser Mechanismus steht auch hinter den in Kapitel 5 gezeigten Spektren. Tunnelt man in entgegengesetzter Richtung, so erhält man ein Spektrum von den unbesetzten Zuständen des Tips.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die Veränderung des Tunnelstromes in Abhängigkeit von der Veränderung der Tunnelspannung an einem Punkt r_0 als Ableitung von Gleichung 2.8 zu

$$(dI)/(dV) \propto e\rho_S(eV)T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho_S(E) \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE, \quad (2.9),$$

die wie folgt normalisiert werden kann:

$$\frac{(dI)/(dV)}{I/V} \propto \frac{e\rho_S(eV) + e \int_0^{eV} \frac{\rho_S(E)}{T(eV, eV)} \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} dE \rho_S(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)}}, \quad (2.10).$$

Hierbei wird die Zustandsdichte der Tunnelspitze als konstant angenommen. Der erste Ausdruck im Zähler beschreibt die Zustandsdichte der Probe, während der Nenner hierfür eine Normalisierung gibt. Die Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten von der Tunnelspannung wird im zweiten Ausdruck des Zählers beschrieben. Eine Veränderung der Tunnelspannung verändert das Potential in der Tunnelbarriere und damit auch die Wellenfunktionen dort.

2.3 Der experimentelle Aufbau

Die Experimente sind im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt worden. Der Aufbau der hierzu erforderlichen Vakuumkammer ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Sie besteht aus drei Teilkammern, der STM-Kammer, der Sputter-Kammer und der Präparationskammer, die durch Plattenventile voneinander getrennt sind. Die drei Kammern sind auf nicht miteinander verbundenen Stahlrahmen montiert und stehen auf 5 mm dicken Viton-Stücken direkt auf dem Betonboden. Die Kammern selbst sind nur durch Membranbalge miteinander verbunden, um Schwingungsübertragungen zu minimieren. In der STM-Kammer herrscht ein Basisdruck von 10^{-11} mbar, während in der Sputter-Kammer und in der Präparationskammer der Basisdruck 3×10^{-10} mbar beträgt.⁸ Das Pumpensystem besteht aus Ionengetterpumpen und wird für die STM-Kammer und die Präparationskammer durch Titansublimatorpumpen ergänzt. Die Sputter-Kammer kann außerdem über eine Drehschieberpumpe und eine Turbomolekularpumpe evakuiert werden.

An der Sputter-Kammer befindet sich ein Gaseinlaßsystem und eine Sputter-Kanone. Dadurch ist es möglich, sowohl Metallkristalle zu reinigen als auch eine neu in das Vakuum gebrachte STM-Spitze (Tip) mit Argonionen zu sputtern. Ferner kann man über den Einlaß von Sauerstoff Siliziumproben gezielt oxidieren.

Die STM-Kammer beinhaltet neben dem Vitonstack, auf dem das STM (siehe Kapitel 2.3.1) steht, noch ein Filament, welches das Ausglühen des Tips durch Elektronenstoß ermöglicht. Hiermit ist eine schnelle und einfache Möglichkeit gegeben, um den Tip von ungewollten Verunreinigungen zu reinigen. Außerdem ist in die STM-Kammer ein Probenmagazin zur Aufnahme von drei Proben eingebaut. Der an der STM-Kammer befindliche Manipulator dient zum Probentransfer in das und aus dem STM. Ferner besitzt er einen Mechanismus zum Wechseln und zum Halten des Tips beim Heizen vor dem Filament. Um die Proben im STM festzuschrauben und um den Tip-Halter aus dem STM zu lösen, ist der Wobblestick mit einem Inbusschlüssel ausgestattet.

⁸ 10^{-10} mbar = 10^{-8} Pa

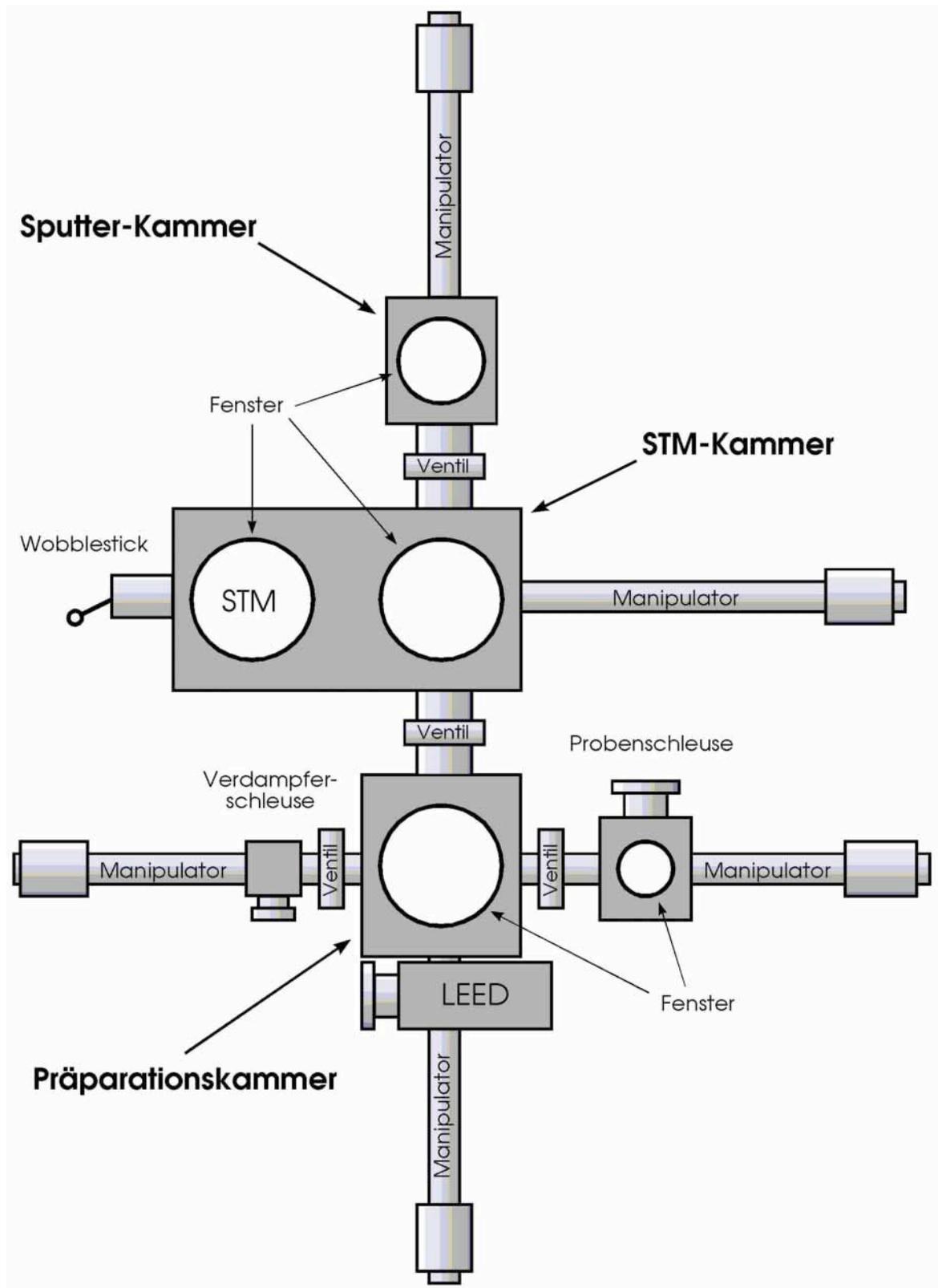


Abb. 2.1: Schemazeichnung der Vakuumkammer (Draufsicht)

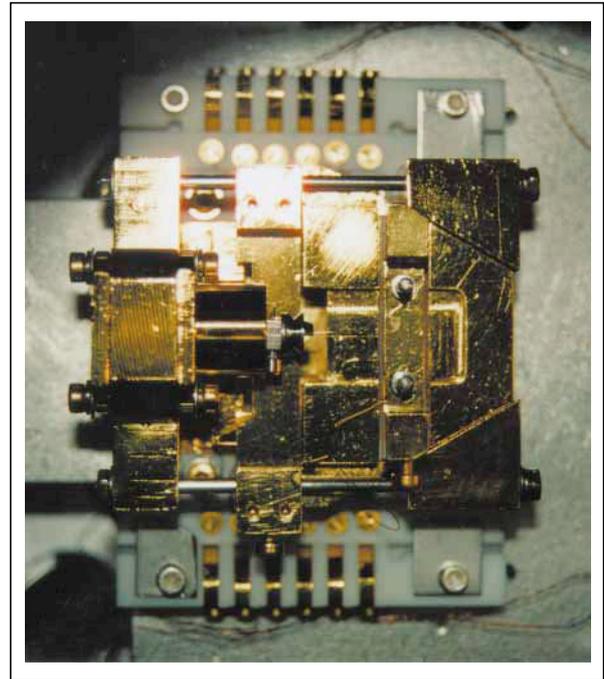
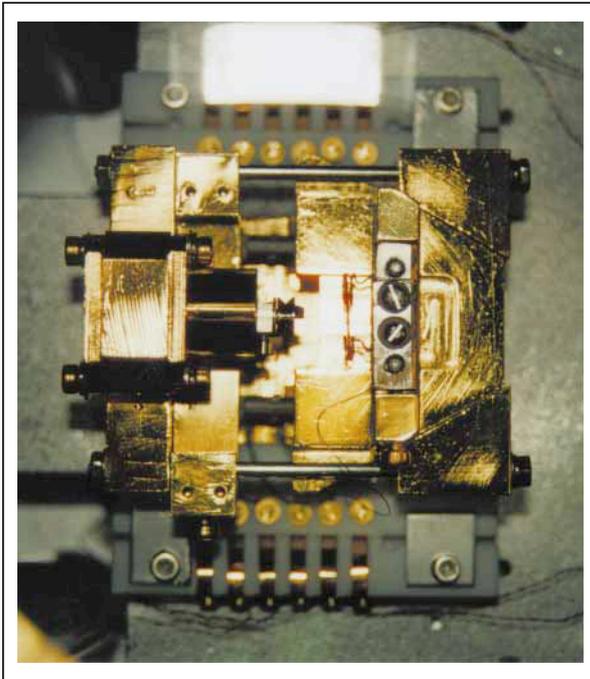
An der Präparationskammer befindet sich neben dem eingezeichneten optischen LEED (Low Energy Electron Diffraction) noch ein Schwingquarz zur Eichung der Verdampfungsrate der eingeschleusten Verdampfer und ein Shutter zum Abschatten eines Teils der Probe beim Bedampfen. Der Manipulator, der sich links von der Präparationskammer befindet, dient der Aufnahme der eingeschleusten Verdampfer (siehe Abschnitt 2.3.4). Hier besteht außerdem die Möglichkeit, drei Verdampfer im Vakuum zu lagern. Auf der rechten Seite der Präparationskammer befindet sich eine Probenschleuse, die, genauso wie die Verdampferschleuse, unabhängig von der Präparationskammer evakuiert werden kann. Der Manipulator dort dient der Aufnahme der eingeschleusten Proben und dem Transfer in die Präparationskammer. In der Präparationskammer werden die Siliziumproben ausgegast und, nachdem sie in der STM-Kammer den endgültigen Präparationsschritten unterzogen worden sind, auch bedampft. (Zur Präparation der sauberen Siliziumproben siehe Kapitel 3.2 und 3.3.2. Zum Aufwachsen von CaF_2 siehe Kapitel 4.3 und 4.4.)

Durch die nach Abbildung 2.1 in vertikaler Richtung angeordneten Manipulatoren lassen sich die Proben in die drei Kammern transferieren und können dort durch die nach Abbildung 2.1 horizontal angeordneten Manipulatoren aufgenommen werden. Hierzu sind die Köpfe der Manipulatoren jeweils mit einem Paar Edelstahlpins in Form einer Gabel ausgestattet. Der Aufbau des Probenhalters ist in Abschnitt 2.3.3 und Abbildung 2.3 dargestellt. Dieser einfache Mechanismus macht einen schnellen Transfer von einem Manipulator auf den anderen möglich.

2.3.1 Das Rastertunnelmikroskop

Zur Aufnahme der in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder und zur Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen STS-Messungen ist ein modifiziertes 5 Kelvin STM der Firma OMICRON VAKUUMPHYSIK GmbH benutzt worden. In Abbildung 2.2 sind Photos und eine Schemazeichnung dieses Tieftemperatur-STM gezeigt. Die Modifikation des Gerätes besteht in der Probenaufnahme, die an das vorhandene System angepaßt worden ist.

STM ohne Probenhalter



STM mit Probenhalter

Schemazeichnung des STM

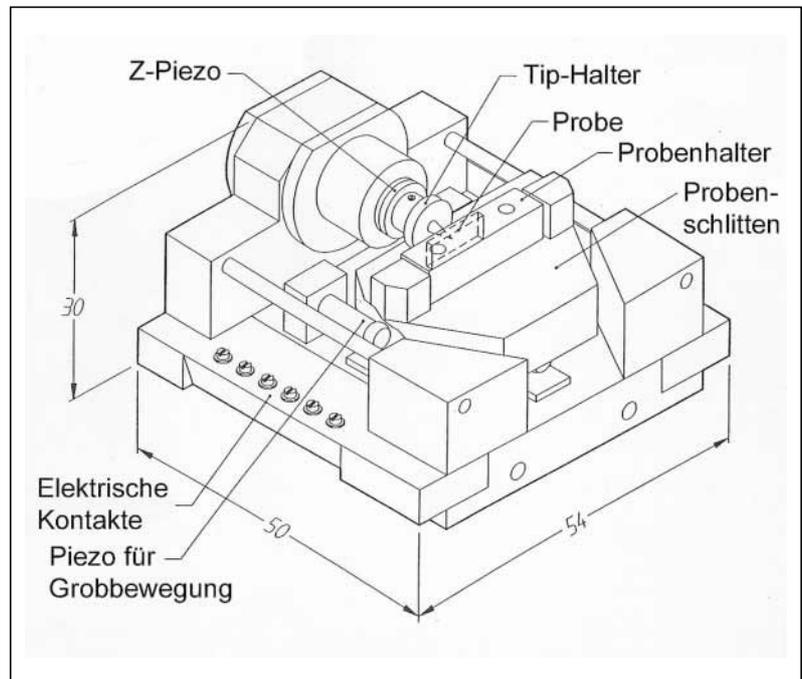


Abb. 2.2: Photos und Schemazeichnung des Rastertunnelmikroskops (Größenangaben in mm)

Die Steuerung, das Scannen und die Durchführung der STS-Messungen wird von einer UNIX-Workstation mit Hilfe der mitgelieferten Software „SPM“⁹ durchgeführt, über die die Steuerelektronik angesprochen wird. Diese besitzt außerdem ein Interface auf der Basis des Bildverarbeitungsprogramms „IDL“, um die aufgenommenen Bilder entsprechend weiterverarbeiten zu können.

Der Probenhalter mit der darauf montierten Probe wird vom Probenschlitten aufgenommen, der auf Piezos für die Grobbewegung der Probe liegt. Zum Scannen wird die Probe grob an den Tip angenähert, wobei man diesen Vorgang über eine Optik beobachten kann, die mit einer CCD (Charges Coupled Device)-Kamera ausgestattet ist. Die eigentliche Annäherung des Tips an die Probe mit Hilfe des Z-Piezos erfolgt über eine entsprechende Automatik der Steuerelektronik.

Neben der Bewegung in Richtung des Tips beziehungsweise wieder weg von ihm, kann man den Probenschlitten mit der Probe auch noch in horizontaler Richtung vor dem Tip bewegen. Damit hat man die Möglichkeit, zum Beispiel unterschiedliche Bedeckungen, die mit Hilfe des Shutters beim Aufdampfen erzeugt worden sind, in einem Arbeitsgang auf der Probe zu untersuchen.

Das STM zeigte sich als sehr unanfällig gegenüber Vibrationen. Es liegt auf einem Stapel, der aus drei Edelstahlplatten besteht, die durch Vitonelemente getrennt sind. Dieser Vitonstack wird von einer Grundplatte gehalten, die mit Hilfe von vier Säulen auf einem Flansch befestigt ist. Diese Konstruktion erlaubt es, auf pneumatische Füße unter der STM-Kammer zu verzichten.

Die Steuer- und Meßsoftware „SPM“ stellt die Meßmodi Constant-Current-Mode, Constant-Height-Mode und Spectroscopy-Mode zur Verfügung. So wird im Constant-Current-Mode der Strom, der zwischen Tip und Probe fließt, konstant gehalten und über die Messung der sich beim Scannen verändernden Spannung ein Topographiebild der Probenoberfläche generiert (siehe Bilder in den Kapiteln 3 und 4). Hält man die zwischen Tip und Probe angelegte Spannung konstant und erzeugt aus dem sich verändernden Strom ein Bild, so befindet man sich im Constant-Height-Mode. Eine entsprechende Aufnahme ist in Abschnitt 5.3 gezeigt. Um Aussagen über die lokale Zustandsdichte (LDOS: Local Density of States) in einem kleinen Bereich¹⁰ der Oberfläche zu erhalten, geht man in den Spectroscopy-Mode (siehe Kapitel 5).

9 SPM: Scanning Probe Microscopy

10 Die in Kapitel 5 diskutierten Messungen sind auf einer Fläche von $3 \times 3 \text{ nm}^2$ vorgenommen worden.

Hierbei wird der Strom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen. Für mehrere Spannungen geschieht dies am gleichen Punkt, bevor der Tip zum nächsten Rasterpunkt auf der zu untersuchenden Fläche bewegt wird. Diese Messungen erfordern eine hohe Qualität des Tips und eine komplette Driftfreiheit. Eine gute Tunnelspitze erhält man durch das im folgenden Abschnitt beschriebene Präparationsverfahren. Driftfreiheit wird gewährleistet, wenn ein entsprechend langer Zeitraum zwischen dem Heizen der Probe und dem Beginn der Messung liegt. Dadurch hat sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Probe, Probenhalter und STM eingestellt, so daß eine thermische Drift ausgeschlossen wird. Die zweite Driftquelle, ein durch extreme Auslenkung der Piezos hervorgerufener Piezocreep, wird durch die Vermeidung entsprechender Bewegungen direkt vor der Messung verhindert.

2.3.2 Die Präparation der Spitze

Entscheidend für die gute Qualität von STM-Bildern und notwendige Voraussetzung für STS-Messungen ist die hohe Qualität der Tunnelspitze des STM (Tip).¹¹

Die Tunnelspitzen, die bei den hier vorliegenden Messungen verwendet wurden, sind durch Ätzen eines 0,25 mm dicken Wolframdrahtes in einer 2-molaren NaOH-Lauge hergestellt worden. Dieser ist vorher an einen Tip-Halter gepunktet worden. Durch Eintauchen des Drahtes in den Elektrolyten wird das Wolfram durch einen elektrochemischen Prozeß in erster Linie an der Flüssigkeitsoberfläche abgetragen. Nachdem der Wolframdraht durchgeätzt ist, fällt das eingetauchte Stück des Drahtes ab, und durch eine elektronische Schaltung wird die Stromzufuhr sofort unterbrochen.¹² Je länger der Zeitraum zwischen Durchätzen und Abschalten der Stromzufuhr ist, um so stärker wird die Spitze noch weitergeätzt und um so größer wird der Krümmungsradius der Spitze.¹³ Anschließend wird der so entstandene Tip in destilliertem Wasser gespült. Nach dem Einschleusen in die Vakuumapparatur wird der Tip mit Hilfe des Filamentes in der STM-Kammer mehrfach kurzzeitig auf circa 2000 °C erhitzt. Während des sich anschließenden Sputterns in der Sputter-Kammer wird die Spitze gleichmäßig von allen Seiten für circa 20 min mit 1 kV Argonionen bombardiert. Der Sputterstrom liegt im Bereich

11 Einen Überblick über Herstellungsmethoden gibt A.J. Melmed (1991).

12 Vgl. Zahl (1996).

13 Vgl. Ibe, Bey, Brandow, Brizzolara, Branham, DiLella, Lee, Marrian, Colton (1990).

einiger Mikroampere. Bevor die neue Tunnelspitze in das STM eingesetzt wird, wird sie erneut einmal bis auf circa 2000 °C erhitzt, um die in das Wolfram eingedrungenen Argonionen an die Oberfläche diffundieren zu lassen, von wo sie anschließend desorbieren. Dieser Präparationszyklus hat im Rahmen der in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse die qualitativ besten und zuverlässigsten Tunnelspitzen ergeben. So hat man zum Beispiel beim ersten Arbeiten mit einem neuen Tip nahezu keine Abscheidungen von Verunreinigungen auf der Probe.

2.3.3 Der Probenhalter für das Silizium

Der Probenhalter ist aus Edelstahl gefertigt und besteht aus zwei Hälften, die durch Keramiken voneinander elektrisch isoliert sind. Abbildung 2.3 zeigt die Seitenansicht und Draufsicht des Probenhalters.

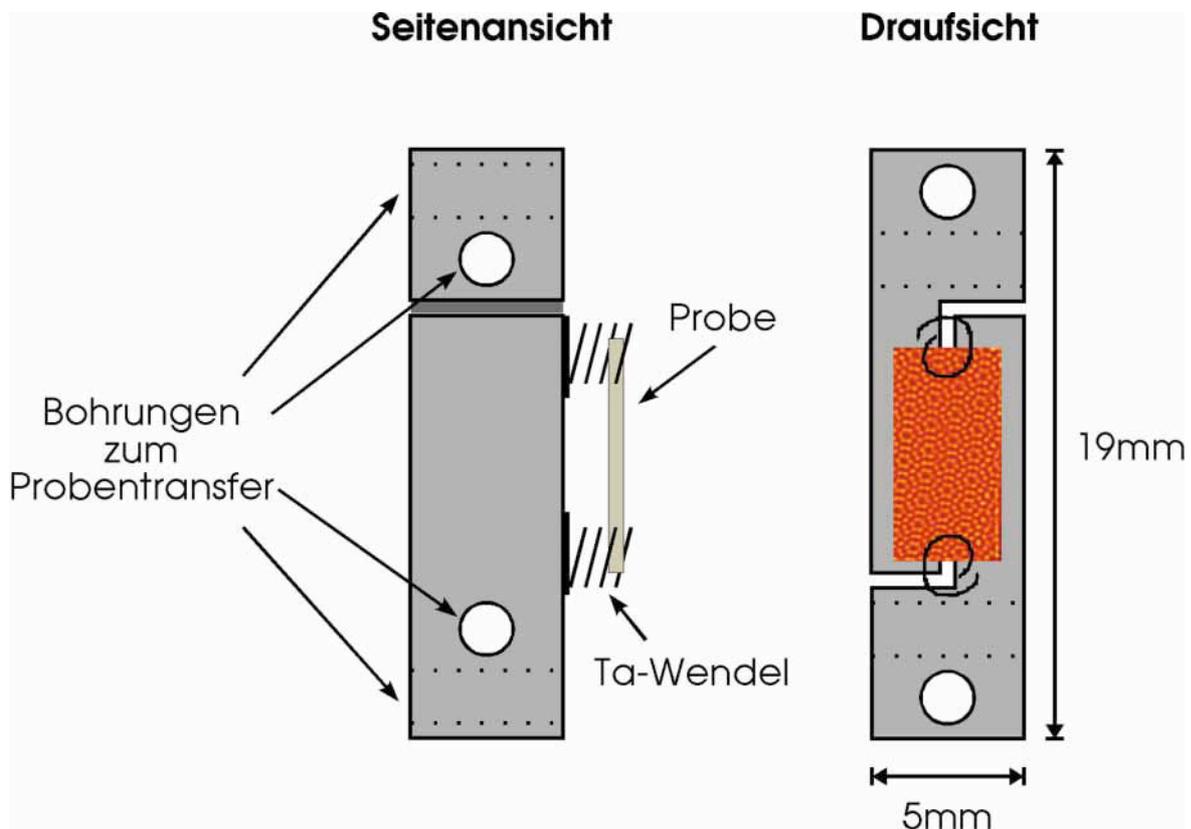


Abb. 2.3: Schemazeichnung des Probenhalters

Die Siliziumproben werden durch zwei Tantaldrähte von 0,5 mm Durchmesser gehalten, die spiralförmig gebogen sind. Die Drähte sind an die beiden Teile des Probenhalters gepunktet und dienen damit auch gleichzeitig als Stromzufuhr zur Widerstandsheizung der Probe. Durch die Aufhängung des Siliziums an Tantaldrähten wird die Probe nahezu spannungsfrei gehalten, da sich die beim Einbau auftretenden mechanischen Verspannungen bei einer maximalen Heiztemperatur von 1260 °C durch Verformungen der Wendeln in den Drähten wieder ausgleichen (siehe auch Kapitel 3.3). Die Proben sind aus einem präzisionsorientierten Siliziumwafer geschnitten und haben eine Größe von circa 7 mm × 3 mm.

Wie man in Abbildung 2.3 erkennen kann, besitzt der Probenhalter an seinen Enden jeweils zwei um 90 ° gegeneinander verdrehte Bohrungen. Diese dienen dem Probentransfer und nehmen die in Abschnitt 2.3 angesprochenen Pinpaare auf, über die der Probenhalter dann auf dem Manipulator gehalten wird und über die die Stromzufuhr für das Heizen der Probe erfolgt. Der Probenhalter ist vor der ersten Benutzung mit Hilfe von Dummy-Proben aus Silizium, die nicht für Messungen verwendet werden sollten, gründlich ausgeheizt worden. Hierdurch vermeidet man eine Verunreinigung der für die Experimente vorgesehenen Proben durch den Probenhalter.

2.3.4 Der CaF₂-Verdampfer

Der Aufbau des CaF₂-Verdampfers ist schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt. Als Halterung dient ein in Abschnitt 2.3.3 beschriebener Probenhalter. Dadurch wird der Verdampfer schleusbar und kann so nachgefüllt werden, ohne die Präparationskammer belüften zu müssen. Auf dem Probenhalter befinden sich zwei Zylinder aus Bornitrid (BN), die paßgenau ineinander gesteckt werden. In die Wand des inneren Zylinders ist eine Aussparung gefräst worden, die spiralförmig an dem Zylinder hochläuft. Sie dient der Aufnahme eines dünnen Tantalstreifens, der als Heizwendel verwendet wird. Der ganze Verdampfer ist zusätzlich von einem Hitzeschild umgeben, welches in Abbildung 2.4 nicht gezeigt wird. Außerdem ist die obere Tantalzuleitung zur Heizwendel an der Austrittsöffnung des Verdampfers abgeschirmt worden, so daß die austretenden CaF₂-Moleküle nicht durch die heiße Zuleitung dissoziiert werden.

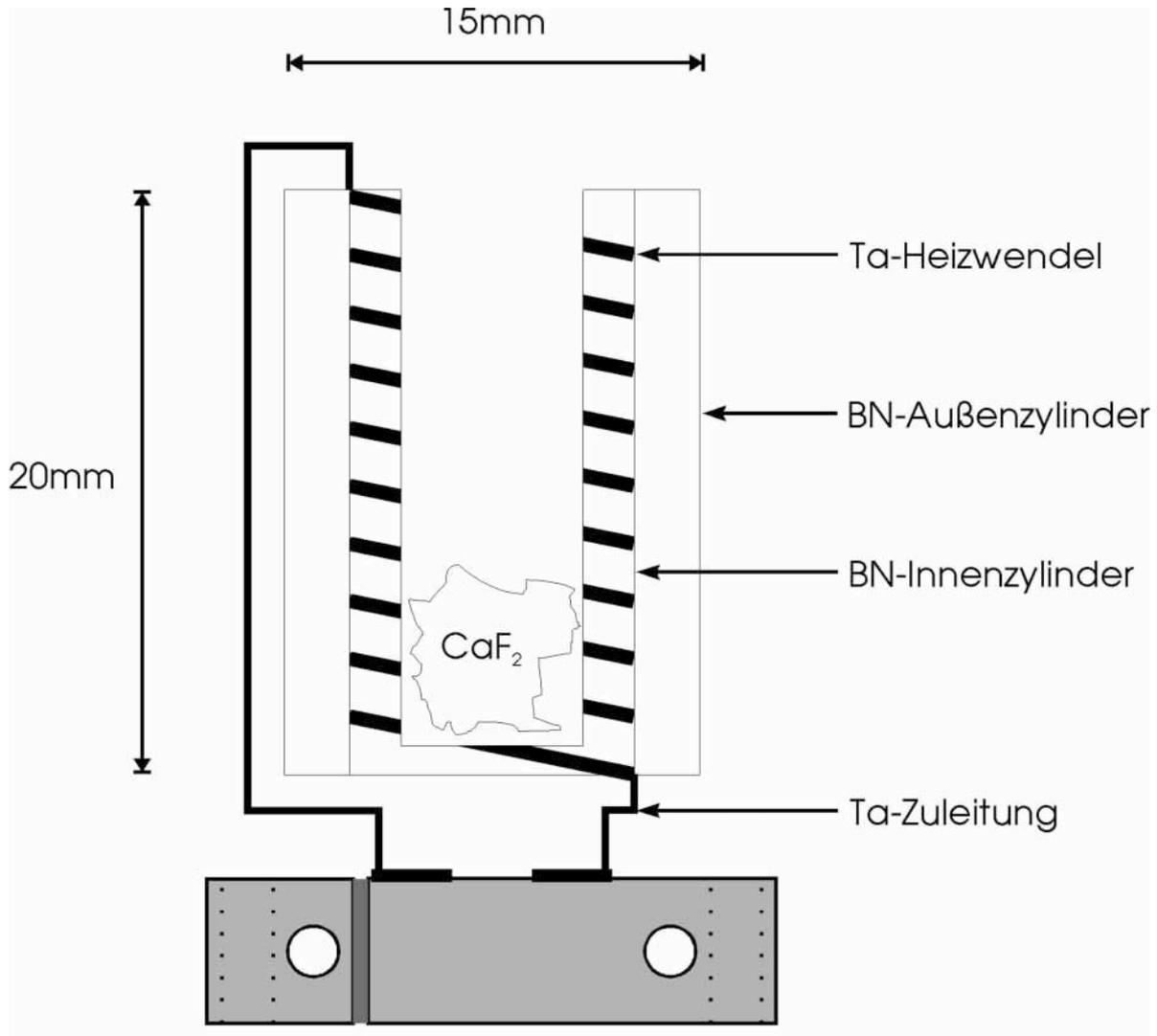


Abb. 2.4: Schemazeichnung des CaF₂-Verdampfers

Vor dem Befüllen und dem Einschleusen in die Präparationskammer ist der Verdampfer in einem separaten Pumpstand bei sehr hohen Temperaturen (circa 1300 °C) mehrfach über längere Zeiträume (circa 5 min) ausgegast worden. Bornitrid setzt in der Anfangsphase des Erhitzens sehr viel Stickstoff frei, der beim Verdampfen zu einer Verschlechterung des Druckes führt. Dieser Effekt lässt sich durch gründliches Ausgasen des Verdampfers deutlich verringern. Nach dem Befüllen mit einem größeren CaF₂-Kristall ist der Verdampfer über die Verdampferschleuse in die Präparationskammer gebracht worden. Angeschlossen hat sich wiederum eine Phase des Ausgasens, diesmal jedoch im wesentlichen für das Kalziumdifluorid, welches von

hygroskopisch angezogenem Wasser befreit werden muß, bevor man eine vernünftige CaF_2 -Schicht erzeugen kann. CaF_2 sublimiert bei Temperaturen über $1100\text{ }^\circ\text{C}$ als Molekül und wächst anschließend stöchiometrisch auf der Probe. Die Eichung des Verdampfers erfolgte mit einem Schwingquarz in der Präparationskammer. Die Schichten sind anschließend bei einer Rate von 0,1 bis 0,5 TL/sec aufgewachsen worden.¹⁴ Der Hintergrunddruck betrug beim Aufdampfen 2×10^{-8} mbar.¹⁵

14 TL = Triple Layer, bezeichnet eine Monolage CaF_2 , bestehend aus 2 F- und 1 Ca-Atom.

15 Der schlechte Hintergrunddruck entsteht durch N_2 , welches aus den BN-Zylindern ausgast. Es wird jedoch weder Stickstoff noch Bor in die CaF_2 -Schicht eingebaut.

Vgl. Denlinger, Rotenberg, Hessinger, Leskovar, Olmstead (1995).

3. Die perfekte Einfachstufe auf Si(111)

In diesem Kapitel wird die Herstellung einer regelmäßigen Stufenstruktur auf einer Siliziumoberfläche diskutiert, die als Vorlage für das Aufwachsen von Nanostrukturen aus CaF₂ dient. Charakterisiert wird die so entstehende perfekte Si(111)-Oberfläche durch ein bisher nicht erreichtes Maß an Kinkfreiheit an den Stufenkanten (1 Kink in einer Stufenkantenlänge von circa 8 μm)¹⁶. Diese liegt um zwei Größenordnungen höher als bei der Präparation durch Wasserstoffterminierung der Oberfläche.¹⁷

In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wird die Si(111)-7×7-Ausgangsfläche beziehungsweise die erste Reinigung der Proben im Vakuum vorgestellt. Welche Faktoren für die Präparation der regelmäßigen Stufenfolge eine Rolle spielen, wird in Abschnitt 3.3 beleuchtet.

Alle in diesem Kapitel gezeigten STM-Bilder sind bei einer Tunnelspannung von +2 V und einem Tunnelstrom von 0,4 nA aufgenommen worden.

3.1 Die Si(111)-7×7-Ausgangsfläche

Silizium ist ein elementarer Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,14 eV bei 300 K.¹⁸ Bei Raumtemperatur liegt Silizium in der Diamantstruktur vor, welche durch zwei fcc-Gitter charakterisiert wird, die gegeneinander verschoben sind. Die vier Bindungen des Siliziumatoms sind stark kovalent und haben eine Bindungslänge von 2,35 Å. Sie schließen jeweils einen Winkel von 109°28' ein, so daß die Gitterkonstante bei Raumtemperatur eine Größe von 5,43 Å hat.¹⁹

Die Oberfläche des Silizium-Kristalls rekonstruiert auf der (111)-Fläche durch Spalten in der metastabilen 2×1-Form und durch Erhitzen in der stabilen langreichweitigen 7×7-Form. In Abbildung 3.1 ist die Einheitszelle der Si(111)-7×7-Oberfläche nach dem „Dimer-Adatom-

16 Vgl. Viernow, Lin, Petrovykh, Leibsle, Men, Himpfel (1998).

17 Vgl. Jakob, Chabal, Kuhnke, Christman (1993).

18 Vgl. Kittel (1993).

19 Vgl. Meier (1997).

Vgl. Schowalter, Fathauer (1989).

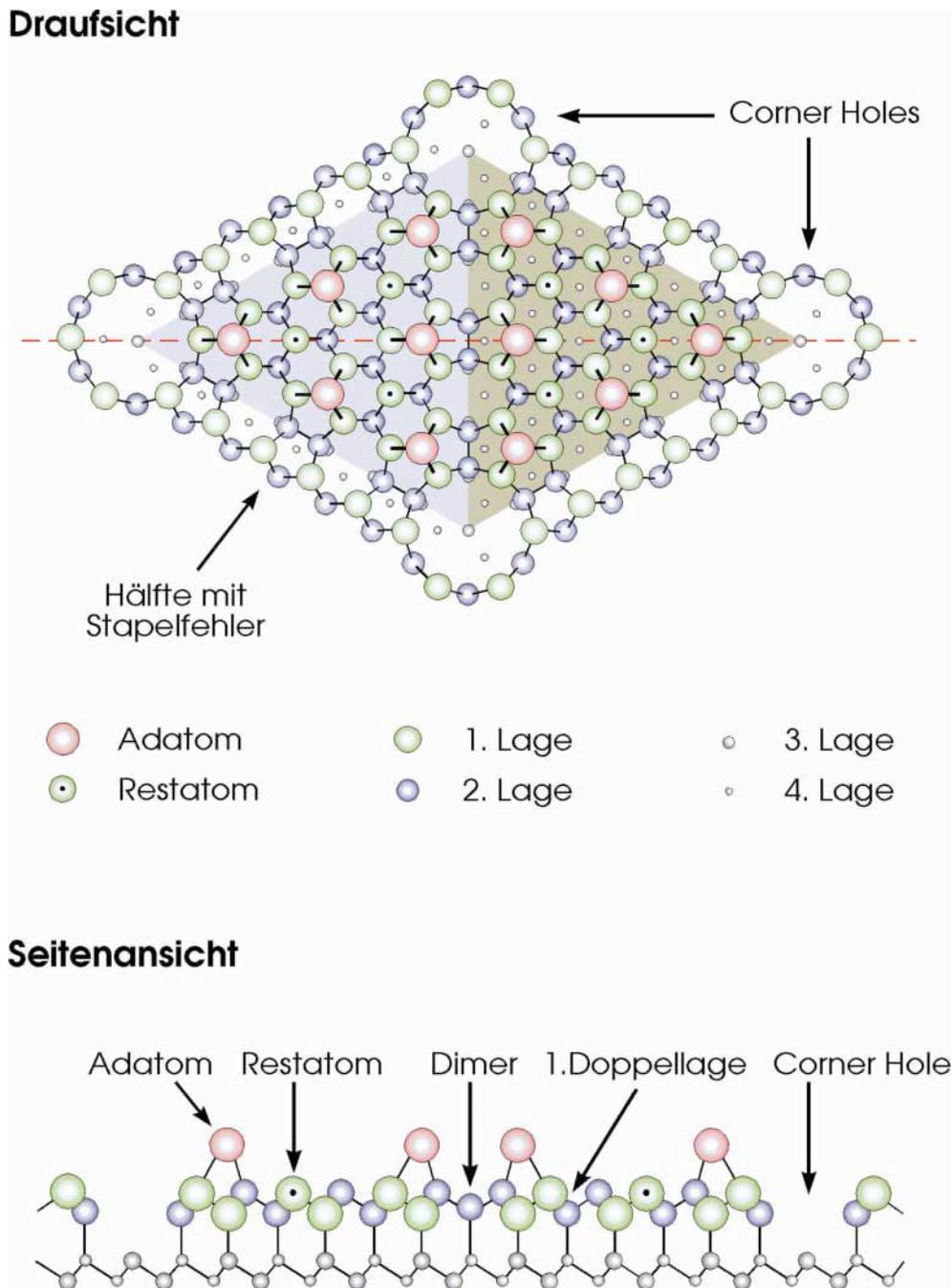


Abb. 3.1: DAS-Modell der Si(111)-7×7-Einheitszelle²⁰

²⁰ Vgl. Takayanagi, Tanishiro, Takahashi, Takahashi (1985).

Stacking fault“-Modell (DAS-Modell) dargestellt.²¹

Die 7×7-Rekonstruktion entsteht auf der Si(111)-Fläche unterhalb einer Übergangstemperatur von 870 °C. Oberhalb dieser Temperatur hat die Oberfläche eine ungeordnete 1×1-Rekonstruktion.²²

Ausgangsfläche für die Experimente ist eine Si(111)-7×7-Fläche, die eine Fehlneigung von $1,1^\circ$ in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung hat. Dadurch bilden sich auf der Oberfläche Einfachstufen, die aus einer Doppellage von Siliziumatomen bestehen und eine Höhe von $3,13 \text{ \AA}$ haben.²³ Schematisch ist das Aussehen dieser Fläche in Abbildung 3.2 gezeigt. Welche Bedeutung dem Fehlwinkel in azimuthaler und polarer Richtung für die Ausbildung der Einfachstufen zukommt, wird in Abschnitt 3.3.1 diskutiert.

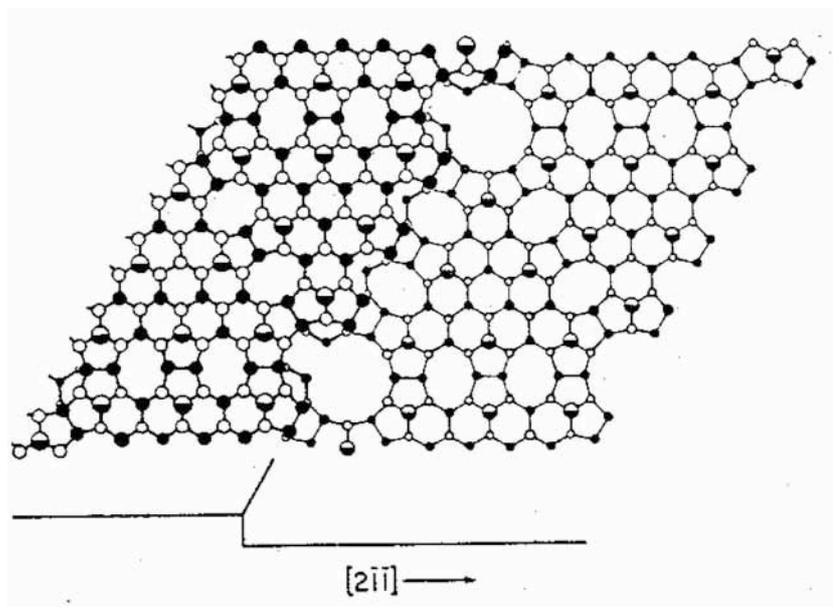


Abb. 3.2: Schematische Darstellung einer Einfachstufe auf der Si(111)-7×7-Fläche in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung²⁴

Bei den ausgefüllten Kugeln handelt es sich um die zweite und bei den leeren Kugeln um die erste Atomlage. Die halbgefüllten Kugeln stellen die Adatome dar.

21 Vgl. Takayanagi, Tanishiro, Takahashi, Takahashi (1985).

22 Vgl. Phaneuf, Williams (1990).

23 Vgl. Becker, Golovchenko, McRae, Swartzentruber (1985).

24 Vgl. Fig. 9 in Phaneuf, Williams (1990).

3.2 Die Präparation der Proben

Die Proben mit einer Größe von circa $7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ sind mit einem Diamantschneider aus 3“-Wafers herausgeschnitten worden, die n-dotiert sind und einen spezifischen Widerstand von $0,021 - 0,025 \text{ } \Omega\text{cm}$ haben. Der Wafer ist präzisionsorientiert (auf $0,25^\circ$ genau in polarer und azimuthaler Richtung) und hat einen Fehlwinkel von $1,1^\circ$ in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Die Stufenkanten verlaufen somit in die $[\bar{1}10]$ -Richtung.

Nach dem Schneiden sind die Proben ohne weitere Behandlung auf dem Probenhalter montiert und in die Vakuumkammer eingeschleust worden. Anschließend ist die Siliziumprobe in der Präparationskammer langsam (innerhalb von circa 5 min) auf eine Temperatur von 700°C erhitzt und bei dieser Temperatur für circa eine halbe Stunde bei einem Hintergrunddruck von 3×10^{-10} mbar ausgegast worden. Durch die relativ niedrige Temperatur und das langsame Hochheizen bleibt das natürliche Oxid auf dem Silizium, und die sich auf dem Oxid befindlichen Verunreinigungen können desorbieren, ohne daß zum Beispiel langkettige Moleküle aufbrechen und Kohlenstoffverunreinigungen hinterlassen. Es folgte der Transfer in die STM-Kammer, in der die Probe bei einem Hintergrunddruck im Bereich von 10^{-11} mbar mehrfach für jeweils circa 10 sec auf eine Temperatur von 1260°C geflasht worden ist. Dadurch desorbiert das Oxid von der Oberfläche, Kohlenstoff kann in das Silizium segregieren und die beim Einschleusen der Probe in die Tantalwendeln aufgebauten mechanischen Verspannungen werden abgebaut, da das Tantal bei dieser Temperatur bereits sehr weich ist und beim Abkühlen auch weich bleibt.

Die Proben sind durch Widerstandsheizung geheizt worden, wobei der Stromfluß in Richtung der Stufenkanten erfolgte. Die Temperaturmessung wurde mit einem optischen Infrarotpyrometer des Typs Minolta-Land-Cyclops 52 vorgenommen.²⁵ Die Eichung erfolgte anhand des $1 \times 1 \leftrightarrow 7 \times 7$ -Phasenübergangs, der im LEED bei 860°C beobachtet werden konnte. Um die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung zu gewährleisten, ist diese immer durch das gleiche Fenster in der STM-Kammer vorgenommen worden.²⁶ In Abbildung 3.3 ist die große Homogenität beim Heizen der Probe zu erkennen. So ließen sich auf der Probe neun Meßpunkte plazieren, und es zeigte sich, daß der Temperaturunterschied zwischen den äußersten

²⁵ Die Emissivität wurde auf einen Wert von 0,4 eingestellt.

²⁶ Vgl. Lin, Petrovykh, Viernow, Men, Seo, Himpsel (1998).

Meßpunkten in horizontaler beziehungsweise vertikaler Richtung nie mehr als 10 °C betragen hat.

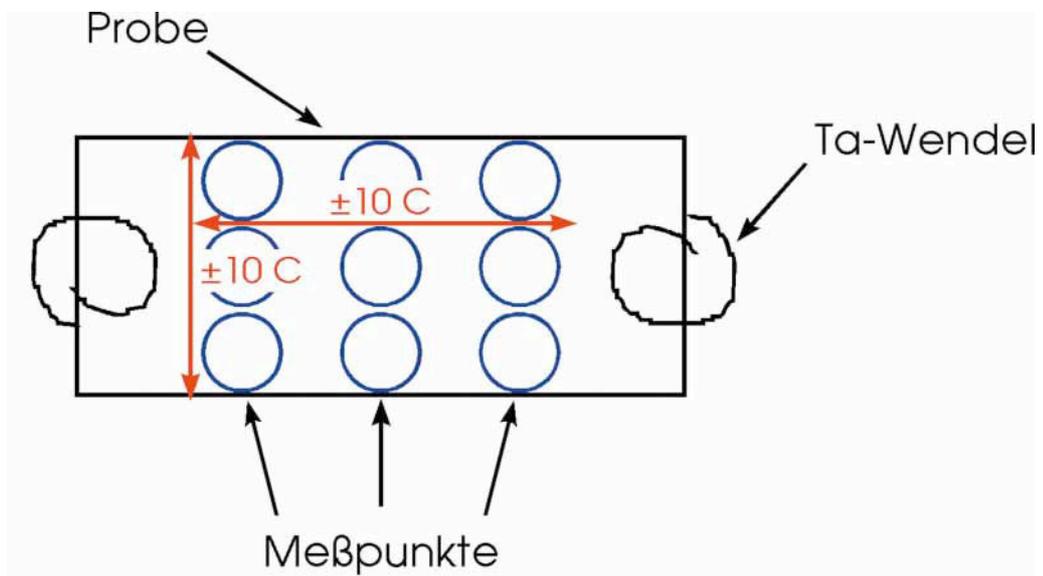


Abb. 3.3: Temperaturunterschiede auf der Probe

3.3 Die für die Einfachstufe entscheidenden Faktoren

In Abbildung 3.4 sind die entscheidenden vier Faktoren zusammengefaßt, die sich auf die Ausbildung einer perfekten Stufenstruktur auf der Siliziumoberfläche auswirken können. Es handelt sich hierbei um den zur Präparation verwendeten *Heizzyklus* und die *Fehlneigung* des Wafers, sowohl in polarer als auch in azimuthaler Richtung. Ferner wirken sich die bei der Widerstandsheizung gewählte *Stromrichtung* (senkrecht oder parallel zur Stufenkante) und die *mechanischen Verspannungen* in der Probe, die durch ihre Aufhängung hervorgerufen werden, auf das Ausbilden einer regelmäßigen Stufenabfolge aus.

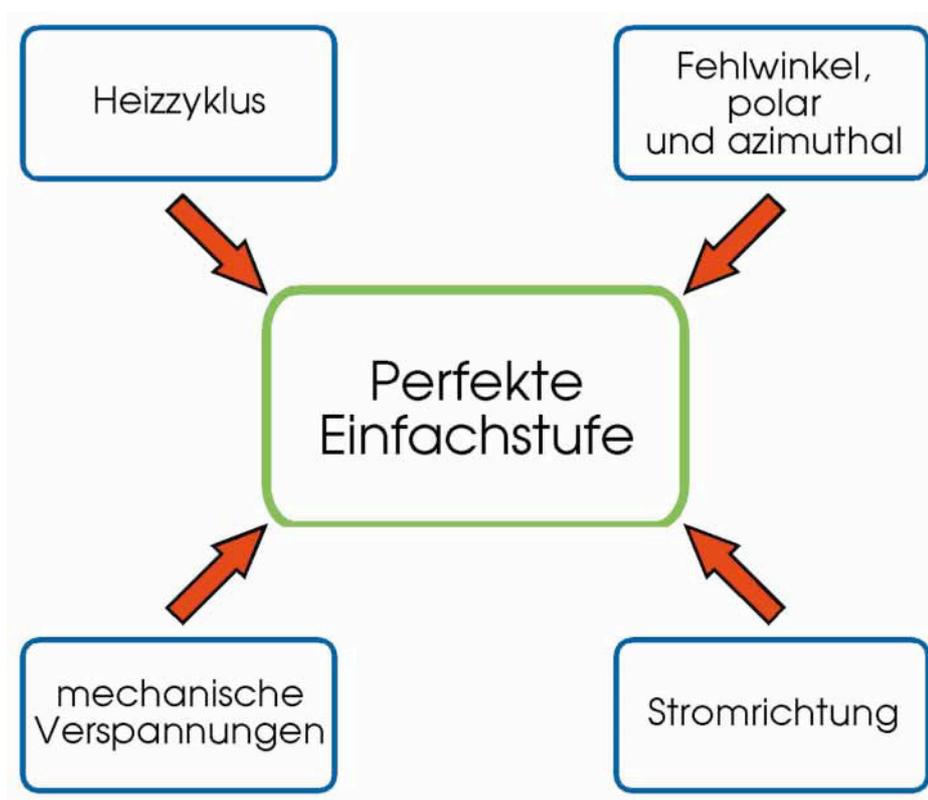


Abb. 3.4: Die für die Einfachstufe entscheidenden Faktoren

Daß *mechanische Verspannungen* in der Probe einen Einfluß auf die Ausbildung von Bunched Steps (Anhäufung von eng benachbarten Stufen im Wechsel mit großen Terrassen) oder Einfachstufen haben, ist bereits ausführlich an der Si(001)-Fläche untersucht worden.²⁷ Um diese

²⁷ Vgl. Webb (1994) und Referenzen dort.

Einflüsse auf der hier verwendeten Si(111)-Fläche zu minimieren, ist die Probe (wie bereits in Abschnitt 2.3.3 ausführlich beschrieben) an Ta-Wendeln aufgehängt worden.

Außerdem ist die *Stromrichtung* zum Heizen der Proben in Richtung der Stufenkanten gewählt worden. Hierdurch werden Elektromigrationseffekte vermieden, die ebenfalls zum Auftreten von Bunched Steps führen können.²⁸

Welche Rolle die Auswahl des richtigen *Fehlwinkels* und die Optimierung des *Heizzyklus* spielen, wird in den nun folgenden Abschnitten gezeigt.

3.3.1 Der Fehlwinkel und die azimuthale Orientierung

Der Fehlwinkel gibt die Abweichung des Wafers von der nominalen Orientierung an und stellt das entscheidende Kriterium für die Ausbildung von Bunched Steps oder Einzelstufen auf der Oberfläche dar. Hinzu kommt, in welche Richtung der Wafer geneigt ist. Bei den hier verwendeten Proben ist die Oberfläche um $1,1^\circ$ in die $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung geneigt. Da die Stufen in die $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufen, wäre auch eine Neigung der Oberfläche in die $[11\bar{2}]$ -Richtung denkbar gewesen. Wie sich jedoch bei Untersuchungen des epitaktischen Wachstums von Silizium auf Si(111)- 7×7 -Oberflächen gezeigt hat, ist die $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung die stabilere, so daß mit einer Neigung in dieser Richtung auch die stabileren Stufenkanten zu erwarten gewesen sind.²⁹ Wie man aus dem Diagramm in Abbildung 3.5 erkennen kann und wie bereits früher berichtet worden ist³⁰, dominieren bei Fehlwinkeln $\leq 2^\circ$ Einfachstufen, wenn die Proben bei Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges $1\times 1 \leftrightarrow 7\times 7$ getempert werden (siehe auch Abschnitt 3.3.2).

28 Vgl. Homma, McClelland, Hibino (1990) und Referenzen dort.

Vgl. Yang, Fu, Williams (1996) und Referenzen dort.

29 Vgl. Hamers, Köhler, Demuth (1989).

30 Vgl. Jentzsch, Henzler (1988).

Vgl. Phaneuf, Williams (1990).

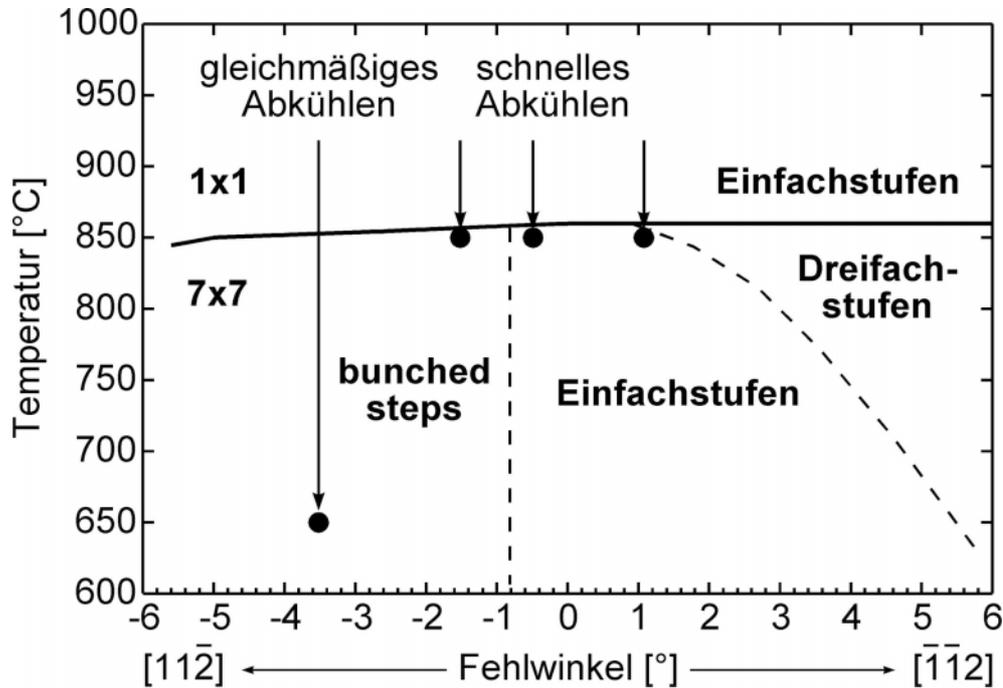


Abb. 3.5: Dominierende Stufenstrukturen bei unterschiedlichen Fehlwinkeln
Die Pfeile deuten verschiedene Heizzyklen an, um regelmäßige Stufenstrukturen zu erzeugen.³¹

Vor diesem Hintergrund war die hier gewählte Fehlneigung von $1,1^\circ$ in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung die Orientierung, bei der Einfachstufen zu erwarten gewesen sind. Wählt man eine größere Fehlneigung in dieser Richtung beziehungsweise eine Fehlorientierung des Wafers in der $[11\bar{2}]$ -Richtung, so erhält man keine Einfachstufen, sondern Bunched Steps.

Neben der möglichst exakten Orientierung des Wafers auf $1,1^\circ$ in der polaren Ebene, spielt auch die exakte Orientierung der azimuthalen Ebene, die parallel zur Oberfläche liegt, in die $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung eine wichtige Rolle. Abbildung 3.6 zeigt die Aufnahme einer regelmäßigen Stufenstruktur, die eine Abweichung von der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung um ungefähr 1° aufweist. Dieser Fehlwinkel in der azimuthalen Richtung ist aus dem mittleren Kinkabstand berechnet worden.

³¹ Vgl. Lin, Petrovykh, Viernow, Men, Seo, Himpsel (1998).

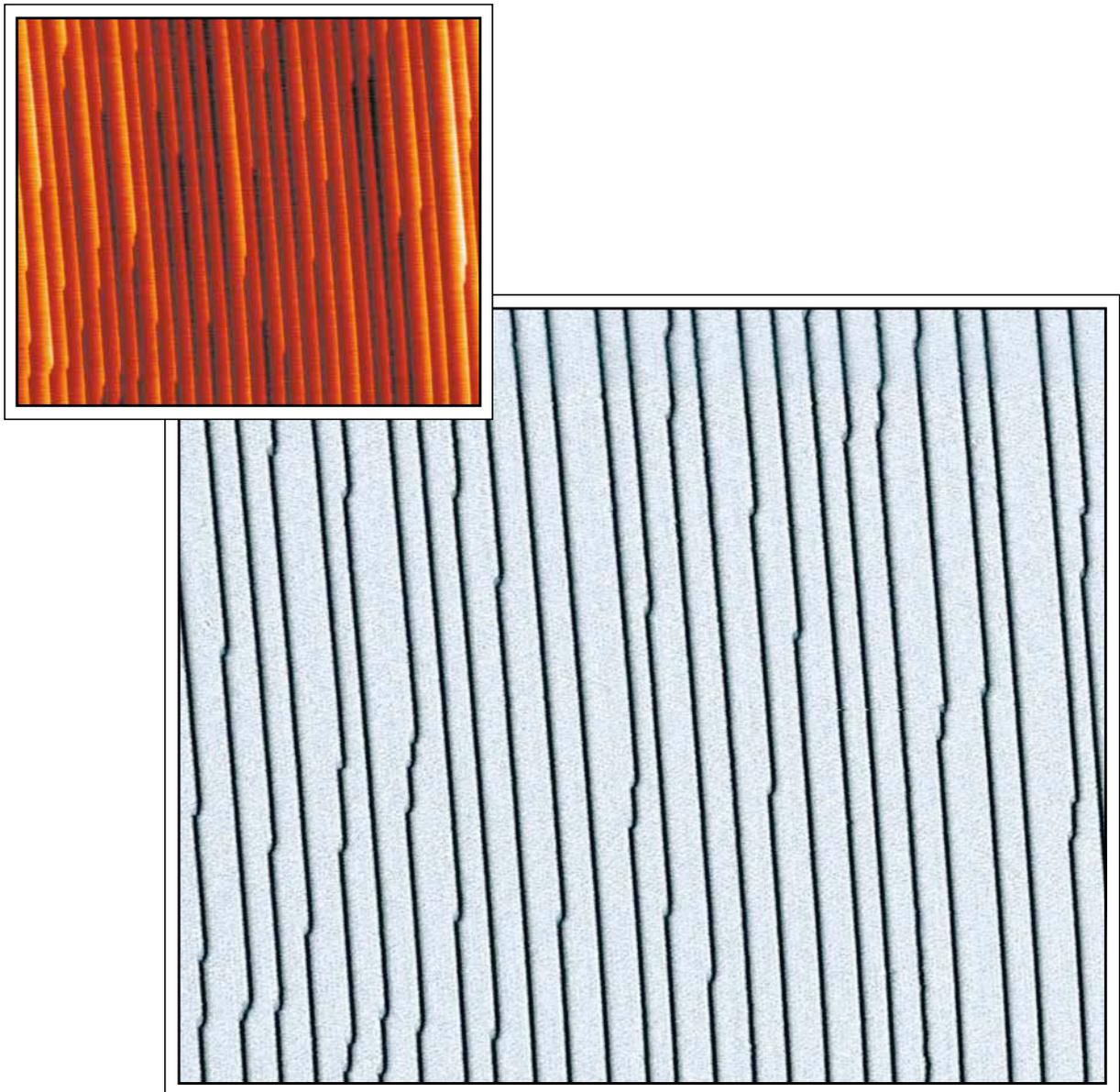


Abb. 3.6: Azimuthale Fehlorientierung um 1° aus der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung ($400 \times 350 \text{ nm}^2$)³²

Wie man erkennen kann, weisen die sich an den Stufenkanten befindlichen Kinken alle in eine Richtung und haben jeweils eine Breite von 2,3 nm. Dies entspricht der Hälfte einer 7×7 -Einheitszelle. Die 7×7 -Rekonstruktion auf der Terrasse besteht nur aus einer einzigen Domäne.

³² Vgl. Viernow, Lin, Petrovykh, Leibsle, Men, Himpfel (1998).

3.3.2 Der Heizzyklus

Neben dem *Fehlwinkel* des Wafers stellt der *Heizzyklus* ein weiteres, wenn nicht sogar das entscheidende Kriterium für die Ausbildung von perfekten Einfachstufen auf der Oberfläche dar. Wird durch den *Fehlwinkel* in polarer Richtung die Fixierung auf Einfachstufen eingestellt und durch die exakte Einhaltung der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung in der azimuthalen Ebene Kinken an den Stufenkanten vermieden, so gewährleistet das richtige Tempern der Probe eine vollständige 7×7 -Rekonstruktion der Terrassen in einer Domäne und ermöglicht dadurch das Ausbilden einer sehr regelmäßigen Einfachstufenstruktur über eine Fläche von bis zu $1,5 \mu\text{m}^2$.³³

Im Rahmen dieser Arbeit sind insgesamt zwölf verschiedene Heizzyklen untersucht worden, die als Übersicht in Abbildung 3.7 dargestellt sind. Exemplarisch werden im folgenden an den Zyklen I, IV, V und IX Fehler gezeigt, die durch das „falsche“ Heizen der Probe auftreten können. Der Heizzyklus XII stellt schließlich im Zusammenhang mit den bereits diskutierten Faktoren das beste Rezept für die Herstellung einer kinkfreien Einfachstufe dar.

33 Vgl. Williams, Bartelt (1991).

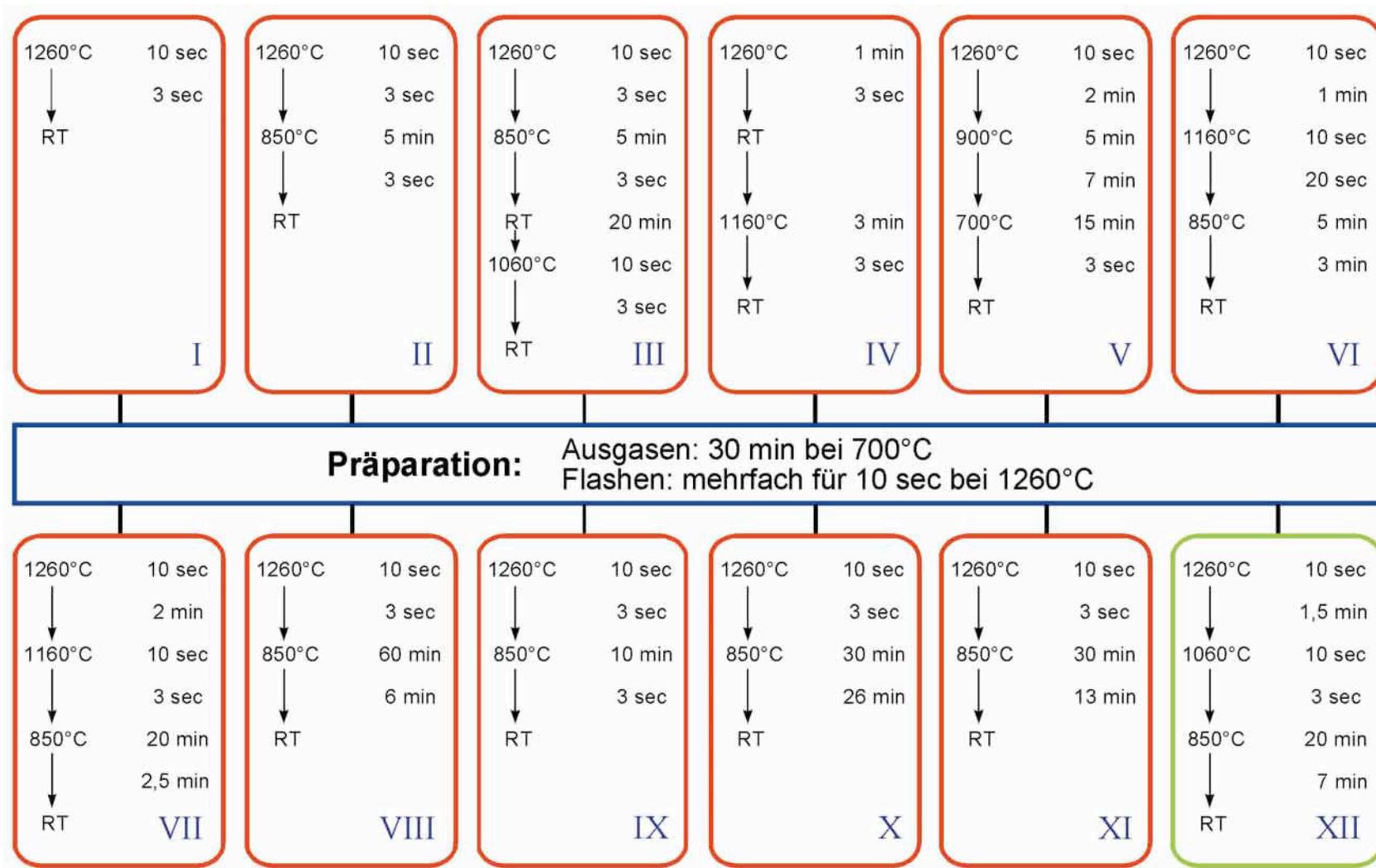


Abb. 3.7: Übersicht über die untersuchten Heizzyklen

In Abbildung 3.8 ist die Struktur der Oberfläche bei einer Temperatur von 1260 °C nach einer Heizzeit von 10 sec durch schnelles Abkühlen (innerhalb von 3 sec) eingefroren worden. Die auf dem Topographiebild zu erkennenden Stufen verlaufen abfallend von links nach rechts. Dies ist auch in den übrigen Bildern dieses Abschnittes der Fall. Es zeigt sich eine aus Einfach-



Abb. 3.8: Bei 1260 °C eingefrorene Struktur der Siliziumoberfläche ($200 \times 200 \text{ nm}^2$)

stufen aufgebaute, zerklüftete Oberfläche.³⁴ Die Terrassen weisen keine einheitliche Breite auf, und die Stufenkanten sind übersät von Kinken unterschiedlicher Breite. Da sie in unterschiedliche Richtungen zeigen, deutet dies nicht auf einen Fehlwinkel in azimuthaler Richtung hin.

Auf der Probe sind keine Pinning-Zentren, die aus Siliziumcarbid-Partikeln bestehen und an

³⁴ Ein Linescan senkrecht zu den Stufenkanten hat eine Stufenhöhe von 3 Å gezeigt.

denen sich konkave Stufenzüge bilden, gefunden worden.³⁵ Dies ist auf die vollständige Desorption von Kohlenstoff durch den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Präparationszyklus zurückzuführen.

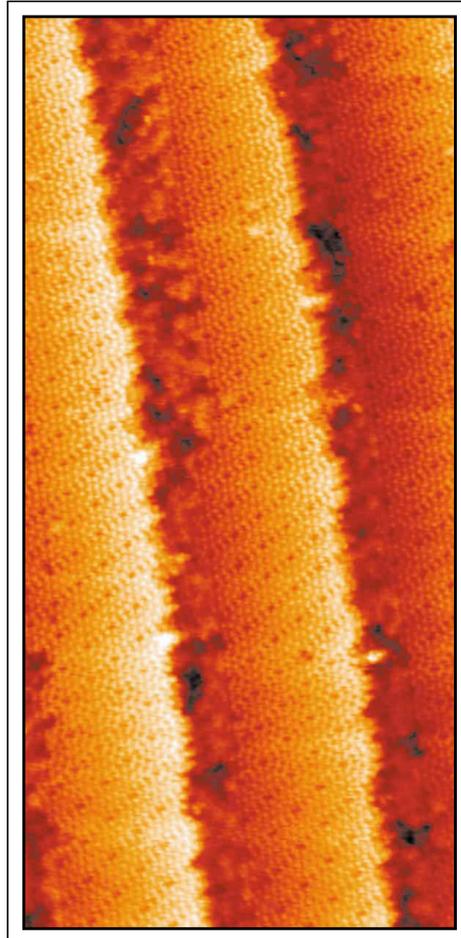


Abb. 3.9: Zwei Terrassen einer nach dem Heizzyklus IV präparierten Probe ($35 \times 75 \text{ nm}^2$)

Wie man in Abbildung 3.8 bereits ansatzweise erkennen kann, weist die Oberfläche offenbar eine 7×7 -Rekonstruktion auf. Daß dies tatsächlich der Fall ist, läßt sich in dem in Abbildung 3.9 gezeigten Ausschnitt erkennen. Diese Probe ist nach dem Heizzyklus IV präpariert worden. Sie ist somit nach dem Heizen bei $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem weiteren Tempersschritt von 3 min Dauer bei $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt worden. Die gezeigten Einfachstufen haben nahezu gleiche Breite und besitzen eine 7×7 -Rekonstruktion. Diese scheint von der Kante auszugehen, dehnt sich aber nicht über die komplette Terrassenbreite

35 Vgl. AFM-Aufnahme in Klust (1996), S. 45.

von 15 nm aus. Die Stufenkante wirkt ausgefranst, zeigt aber keine eindeutigen Kinken.

Ein Heizen der Probe bei 1160 °C und ein darauf folgendes schnelles Abkühlen und damit auch ein sehr schnelles Durchlaufen des Phasenüberganges von der 1×1- zur 7×7-Rekonstruktion, führt zu Einfachstufen mit nahezu gleicher Breite und einer einsetzenden vollständigen 7×7-Rekonstruktion der Terrassen. Hierbei bleiben die Stufenkanten aber immer noch rau und ausgefranst. Die Einfachstufen, die bei der hohen Temperatur von 1160 °C entstehen, werden durch das Abkühlen konserviert. Die 7×7-Rekonstruktion ist noch nicht vollständig, da den Siliziumatomen offenbar nicht genügend Energie zur Verfügung gestellt worden ist, um sich vollständig neu anzordnen. Wie lassen sich diese noch bestehenden Fehler beheben?

Die Idee ist, die Einfachstufe, die auch bei der hohen Temperatur vorliegt, über den Phasenübergang zu retten, aber der Probenoberfläche bei entsprechend hoher Temperatur genügend kinetische Energie zu geben, um vollständig in die Form der 7×7-Einheitszelle zu rekonstruieren. Ein erster Anlauf hierzu ist im Heizzyklus V verwirklicht worden, dessen Ergebnis in Abbildung 3.10 zu sehen ist.

Beim Abkühlen von 1260 °C ist die Probe zuerst für 5 min bei 900 °C gehalten worden. Anschließend ist die Temperatur der Probe in 7 min auf 700 °C gesenkt worden, um sie dort für 15 min zu halten. Daraufhin ist der Heizstrom auf Null gedreht worden, so daß die Probe in sehr kurzer Zeit Raumtemperatur erreicht hat. Dieses Vorgehen bringt zwei Ergebnisse. Zum einen erhält man im Vergleich zu den vorhergehenden Heizzyklen sehr glatte Stufenkanten, die, offenbar aufgrund eines Fehlwinkels in azimuthaler Richtung (siehe auch Abschnitt 3.3.1), nur Kinken in eine Richtung aufweisen. Zum anderen entsteht eine Stufenstruktur, die sich aus einer Mischung von Einfach- und Dreifachstufen zusammensetzt. Die Terrassen weisen eine vollständige 7×7-Rekonstruktion auf, wobei die Breite der Stufen nicht sehr gleichmäßig ist. Das Auftreten der Dreifachstufen ist das Erstaunliche an diesem Heizzyklus. Offenbar werden diese nicht nur durch den polaren Fehlwinkel beeinflusst³⁶, sondern auch durch die Geschwindigkeit, mit der man über den Phasenübergang 1×1 ↔ 7×7 geht. Es zeigte sich, daß ein langsames Durchlaufen des Phasenüberganges (0,5 °C/sec) generell Bunched Steps fördert.³⁷ Auf der anderen Seite ist durch das lange Verweilen bei 700 °C (15 min) die Rekonstruktion der Oberfläche gefördert worden. Sowohl die Stufenkanten erwecken nicht mehr den Eindruck, als seien sie ausgefranst, auch die Terrassen sind offenbar vollständig in der stabilen 7×7-Phase

36 Vgl. Williams, Phaneuf, Wei, Bartelt, Einstein (1993).

37 Vgl. Lin, Petrovykh, Viernow, Men, Seo, Himpsel (1998).

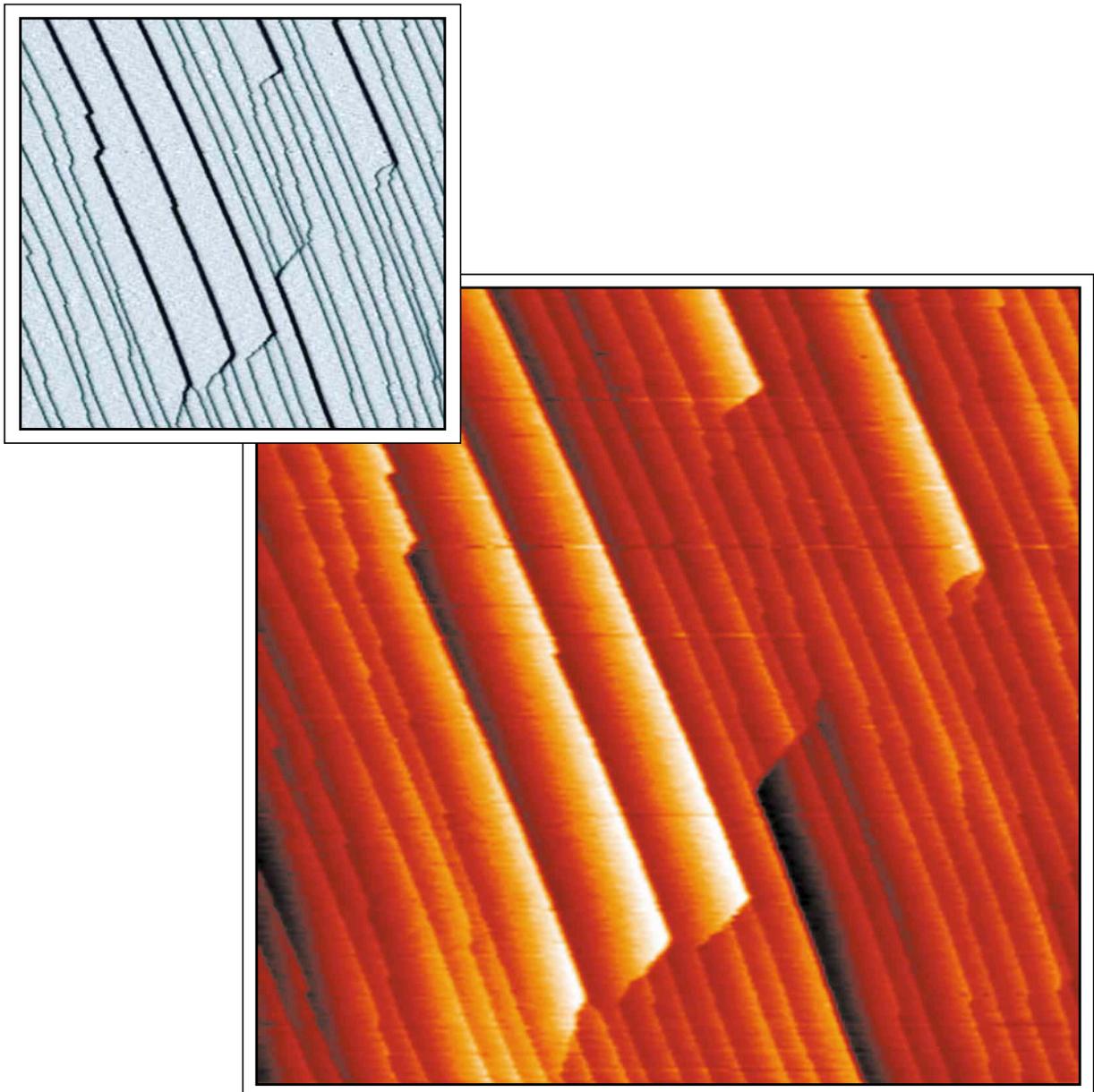


Abb. 3.10: Dreifach- und Einfachstufen ($200 \times 200 \text{ nm}^2$)

rekonstruiert.

Es bleibt die Frage, wie man die Dreifachstufen „wegheizen“ kann, ohne die gute Rekonstruktion und die Einfachstufen zu verlieren. Eine erste Antwort darauf gibt Abbildung 3.11. Man sieht einen $400 \times 400 \text{ nm}^2$ großen Scan einer nach dem Heizzyklus IX behandelten Probe. Sie hat nur noch Einfachstufen, die in ihrer Terrassenbreite sehr regelmäßig verteilt sind und eine vollständige 7×7 -Rekonstruktion aufweisen.

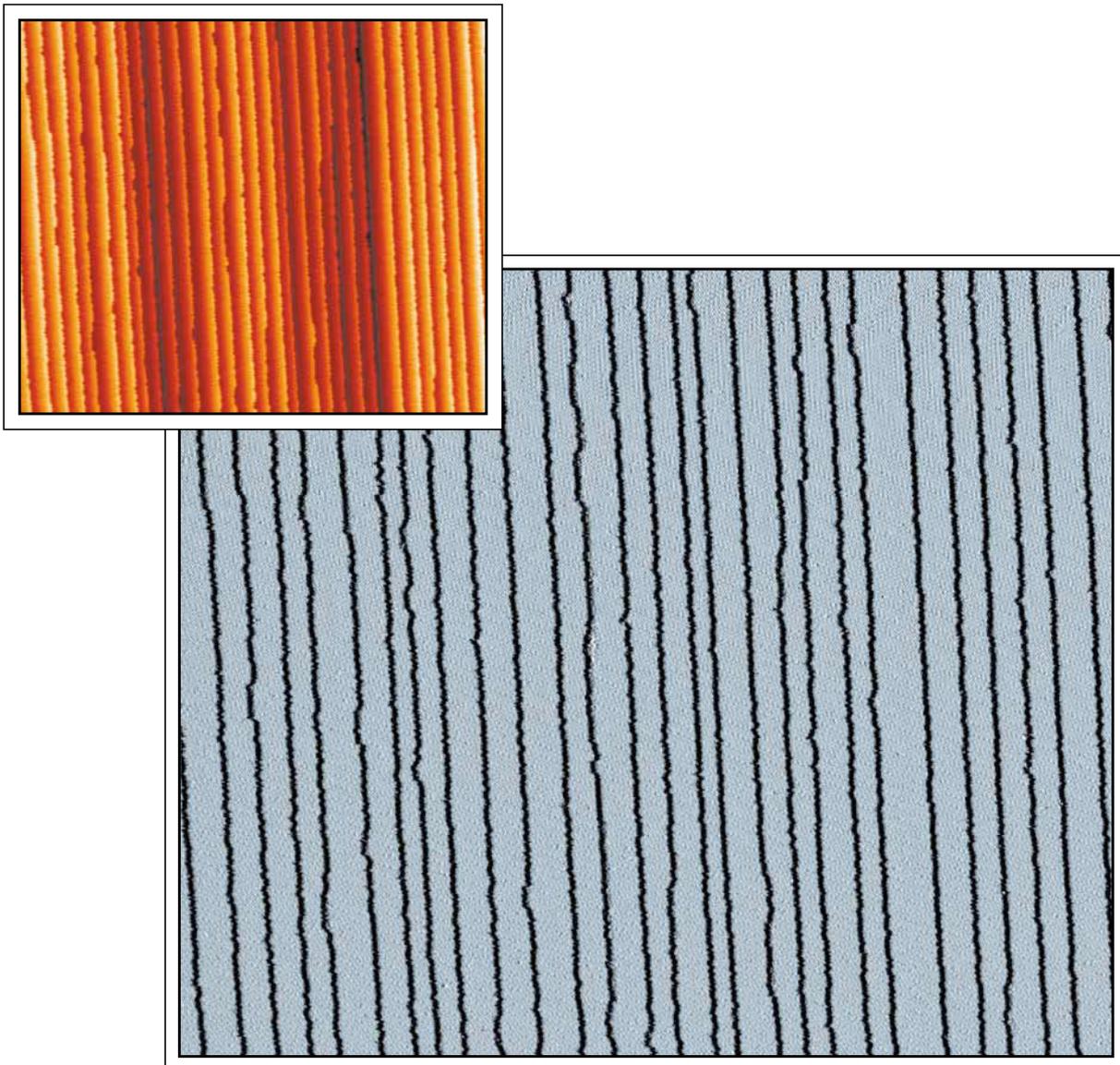


Abb. 3.11: Regelmäßige Stufenabfolge von Einfachstufen mit rauhen Stufenkanten
($400 \times 400 \text{ nm}^2$)

Als „Schönheitsfehler“ bleiben sehr ausgefranste Stufenkanten. Erreicht worden ist dieses Ergebnis durch ein sehr schnelles Durchlaufen³⁸ des offenbar Dreifachstufen fördernden Temperaturbereiches direkt oberhalb des Phasenüberganges und ein Halten der Probe (10 min) bei

³⁸ Die Probe ist in circa 3 sec von 1260 °C auf 850 °C abgekühlt worden. Technisch ist dies durch die Verwendung von zwei Netzteilen realisiert worden: Bei dem zweiten Gerät ist die 850 °C entsprechende Stromstärke voreingestellt worden, so daß nur zwischen den beiden Geräte umgeschaltet werden mußte, um die niedrigere Temperatur möglichst schnell zu erreichen.

einer Temperatur von 850 °C direkt unterhalb des Phasenüberganges.

Durch Kombination der auszugsweise dargestellten Ergebnisse aus den Heizzyklen I bis XI hat sich der in Abbildung 3.12 graphisch wiedergegebene Heizzyklus XII ergeben. Dargestellt ist der Verlauf der Stromstärke des Heizstromes, der aber weitestgehend proportional zur Proben-temperatur ist. Der exponentielle Temperaturverlauf macht sich im wesentlichen oberhalb von 850 °C bemerkbar und ist durch entsprechend stärkere Reduzierung der Stromstärke kompensiert worden. Die Probe wird für 10 sec bei 1260 °C geflasht, um anschließend in 1,5 min auf 1060 °C abgekühlt zu werden. Bei 1060 °C wird die Abkühlung des Siliziums für 10 sec angehalten, um es anschließend in circa 3 sec auf 850 °C zu kühlen. Nach einer Verweildauer von 20 min wird die Probe nun in 7 min auf Raumtemperatur abgekühlt, das heißt, daß der Heizstrom in dieser Zeitspanne linear auf Null geregelt wird.

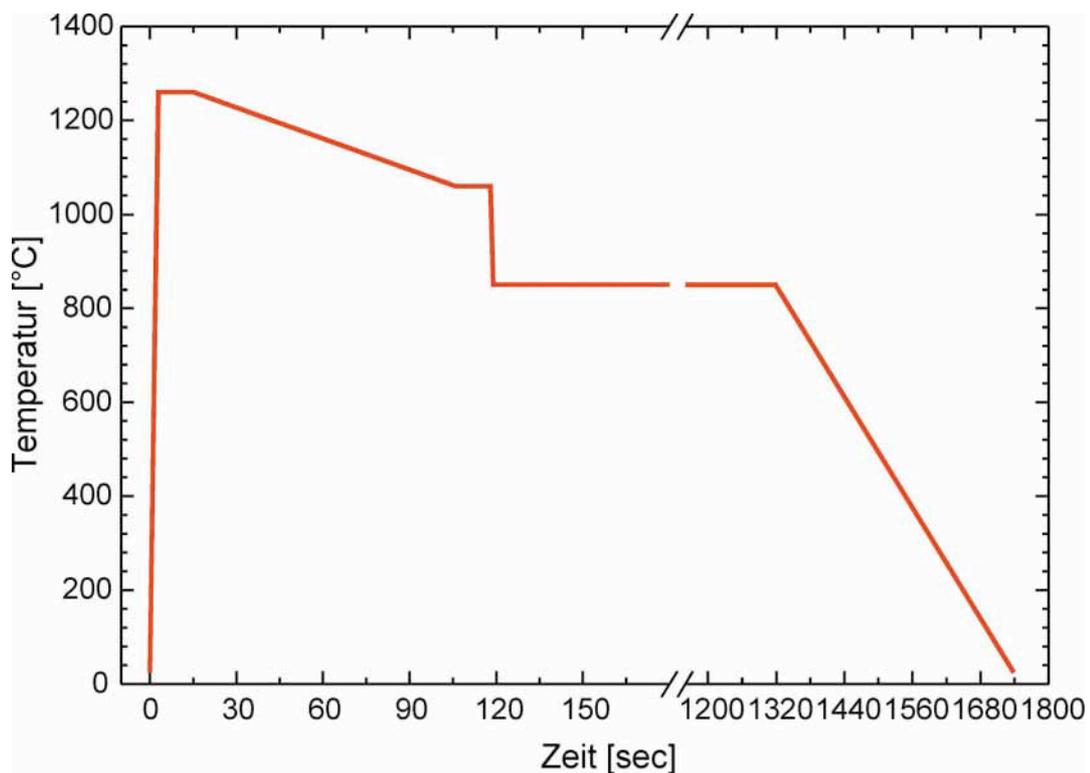


Abb. 3.12: Der Heizzyklus für die perfekte Einfachstufe

In den Abbildungen auf den folgenden Seiten sind Topographiebilder und deren Ableitungen von Proben dargestellt, die nach dem Heizzyklus XII präpariert worden sind. Die Ecktemperaturen werden im Anschluß daran noch detailliert diskutiert.

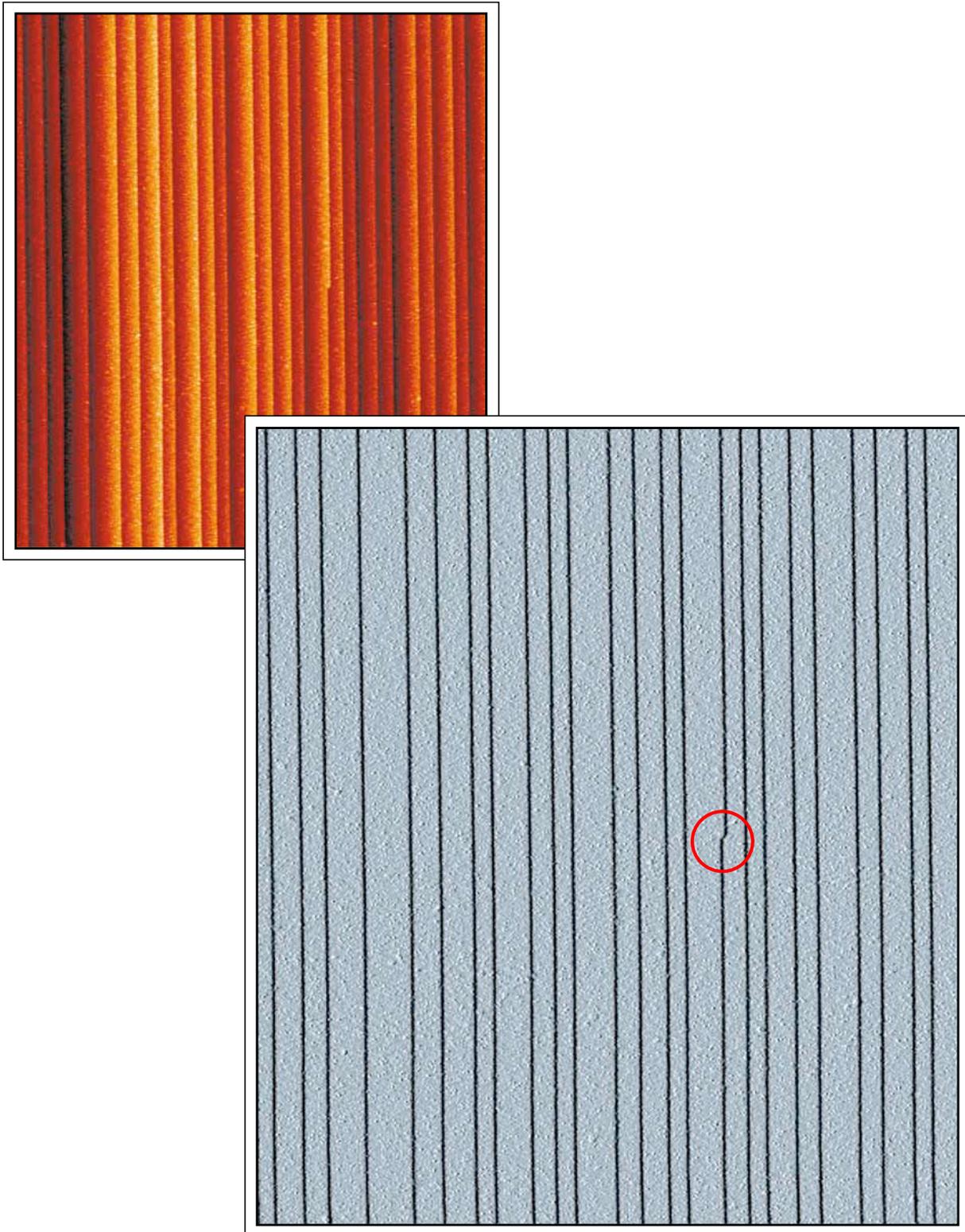


Abb. 3.13: Einzelner Kink auf einer Fläche von $340 \times 400 \text{ nm}^2$
Der Kink ist durch den roten Kreis hervorgehoben.³⁹

³⁹ Vgl. Viernow, Lin, Petrovykh, Leible, Men, Himpel (1998).

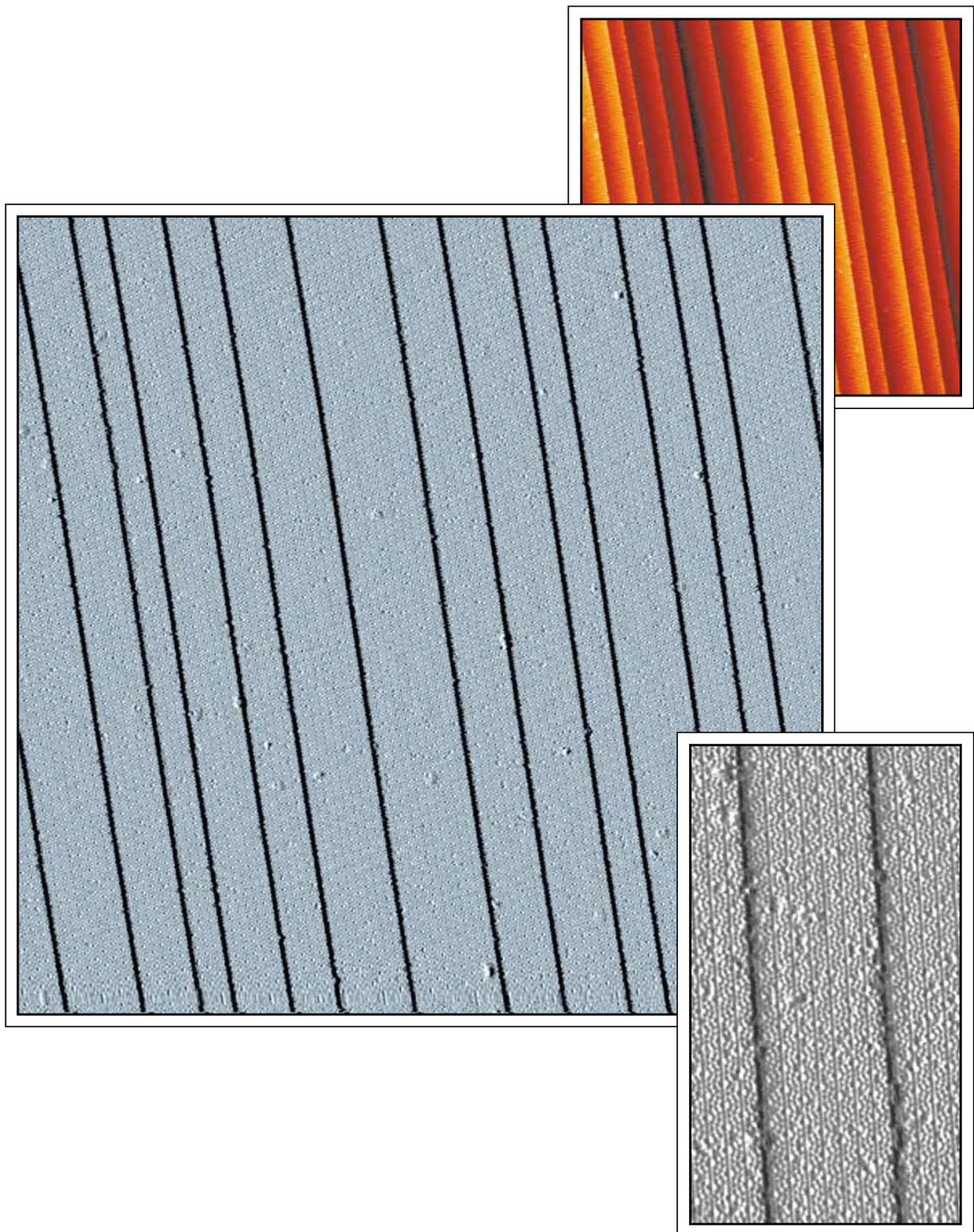


Abb. 3.14: Ausschnitt ohne Kink ($200 \times 200 \text{ nm}^2$)

Das Inset im Ableitungsbild zeigt eine weitere Vergrößerung ($40 \times 70 \text{ nm}^2$), wiederum als Ableitung dargestellt.⁴⁰

⁴⁰ Vgl. Lin, Petrovykh, Viernow, Men, Seo, Himpel (1998).

Im Inset in Abbildung 3.14 erkennt man, daß sich die sehr gerade Stufenkante aus einer Reihe von Corner Holes aufbaut. Weiterhin läßt sich bei genauerer quantitativer Untersuchung der Terrassenbreiten feststellen, daß diese quantisiert ist. Als Einheit zählt die Hälfte einer 7×7 -Einheitszelle mit einer Größe von 2,3 nm, wobei die durchschnittliche Terrasse eine Breite von circa 14 nm entsprechend 6 Quantisierungseinheiten hat.⁴¹

Im wesentlichen setzt sich der in Abbildung 3.12 gezeigte Heizzyklus nur aus zwei Abschnitten zusammen. Im ersten Teil wird die Ausbildung der Einfachstufe auf der Oberfläche gefördert, und im zweiten Teil wird ihre perfekte Ausbildung im Sinne einer glatten Stufenkante und einer vollständigen 7×7 -Rekonstruktion gewährleistet. Durch das Flashen der Probe bei 1260 °C wird bereits die Grundlage für Einfachstufen gelegt, wie man aus Abbildung 3.8 erkennen kann. Um diese Einfachstufenstruktur in kurzer Zeit zu verbessern, ist eine hohe kinetische Energie erforderlich, damit sich die Stufenzüge entsprechend ausbilden können. Daher wird die Probe nach dem Flashen relativ langsam (innerhalb von 90 sec) auf 1060 °C abgekühlt, um bei dieser Temperatur die Abkühlung der Probe für 10 sec anzuhalten und damit der Ausbildung der Stufenzüge noch mehr Zeit zu geben. Es stellt sich die Frage, warum die Temperatur gerade bei 1060 °C gehalten werden muß? Zum einen ist bei dieser Temperatur die Mobilität der Oberflächenatome und damit auch der Stufenkanten noch so hoch, daß sich sehr schnell die Einfachstufen ausbilden können. Zum anderen ist die Temperatur auch noch nicht so niedrig, daß sich eine Oberfläche bildet, die aus einer Mischung von Einfach- und Dreifachstufen besteht.⁴² Zur Vermeidung der Dreifachstufen dient auch der sich nun anschließende Temperatursprung auf 850 °C. Dadurch wird die bei der hohen Temperatur erzeugte Einfachstufe konserviert. Nun beginnt die zweite Phase der Präparation, und zwar die kinkfreie Ausbildung der Stufenkante und vollständige 7×7 -Rekonstruktion der Terrasse. Um auch hier wieder eine möglichst große Kinetik zu erreichen, geht man mit der Temperatur direkt unter den Phasenübergang von der 1×1 - zur 7×7 -Rekonstruktion. Bei entsprechend langer Verweildauer, in diesem Zyklus sind es 20 min, bildet die Probe eine fehlerfreie 7×7 -Rekonstruktion aus und formt dadurch eine perfekte Einfachstufe. Durch das langsame Abkühlen wird die so entstandene Struktur langsam „eingefroren“.

41 Vgl. Viernow, Lin, Petrovykh, Leible, Men, Himpsel (1998).

Vgl. außerdem Williams, Bartelt (1991).

42 Vgl. Abbildung 3.10 und Williams, Bartelt (1991).

Es ist also festzuhalten, daß für die Erzeugung einer gleichmäßigen Abfolge von kinkfreien Einfachstufen folgende Kriterien zu beachten sind: Minimierung von Elektromigrationseffekten durch Heizen der Probe parallel zu den Stufenkanten, Minimierung von mechanischen Verspannungen durch eine entsprechende Probenhalterung, exakte Orientierung des Wafers in polarer und azimuthaler Richtung und Verwendung eines geeigneten Heizzyklus'.

4. Das Wachstum von CaF_2 auf gestuftem Silizium und das Design von Nanostrukturen

Nachdem in Kapitel 3 der Weg und die Mechanismen diskutiert worden sind, um eine im Nanometerbereich strukturierte Siliziumoberfläche herzustellen, wird in diesem Kapitel die Methodik erläutert, um null- und eindimensionale Strukturen aus CaF_2 auf der Siliziumoberfläche wachsen zu lassen. Außerdem wird der Versuch unternommen, auf Grundlage der vorliegenden STM-Messungen eine Erklärung für das Wachstum von Dots und Streifen zu geben. Bevor in Abschnitt 4.2 eine Erläuterung der zwei unterschiedlichen beim Wachstum von CaF_2 auf Silizium auftretenden Interfacestrukturen (F- beziehungsweise Ca-terminiert) vorgenommen wird, findet in Abschnitt 4.1 eine grundsätzliche Betrachtung und Abgrenzung der für das Wachstum von CaF_2 -Nanostrukturen entscheidenden Parameter statt.

Die Abschnitte 4.3 und 4.4 beschäftigen sich mit den mit dem STM untersuchten Bedeckungen unter einer Monolage beziehungsweise zwischen einer und zwei Monolagen und den dabei auftretenden Strukturen.⁴³ Alle STM-Bilder in diesem Kapitel sind bei einer typischen Tunnelspannung von +4 V und Tunnelströmen zwischen 0,5 und 1,0 nA aufgenommen worden. In Abschnitt 4.5 werden die Mechanismen diskutiert, die den gewachsenen Strukturen zugrundeliegen.

4.1 Welche Faktoren spielen für das Design von Nanostrukturen eine Rolle?

Für das Entstehen einer null- oder eindimensionalen Nanostruktur beim Wachstum von CaF_2 auf Silizium sind folgende fünf Parameter entscheidend: die Oberflächenstruktur des Substrates, die Aufdampftemperatur, die Aufdampfrate, die Bedeckung und ein sich an das Aufdampfen anschließendes Nachtempern. Der Zusammenhang zwischen entstehender Struktur und den Parametern ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

43 Vgl. AFM-Untersuchungen:

Wollschläger, Pietsch, Klust (1998).

Wollschläger, Klust, Pietsch (1998).

Pietsch, Klust, Meier, Wollschläger (1997).

LEEM-Untersuchungen vgl. Tromp, Reuter (1994).

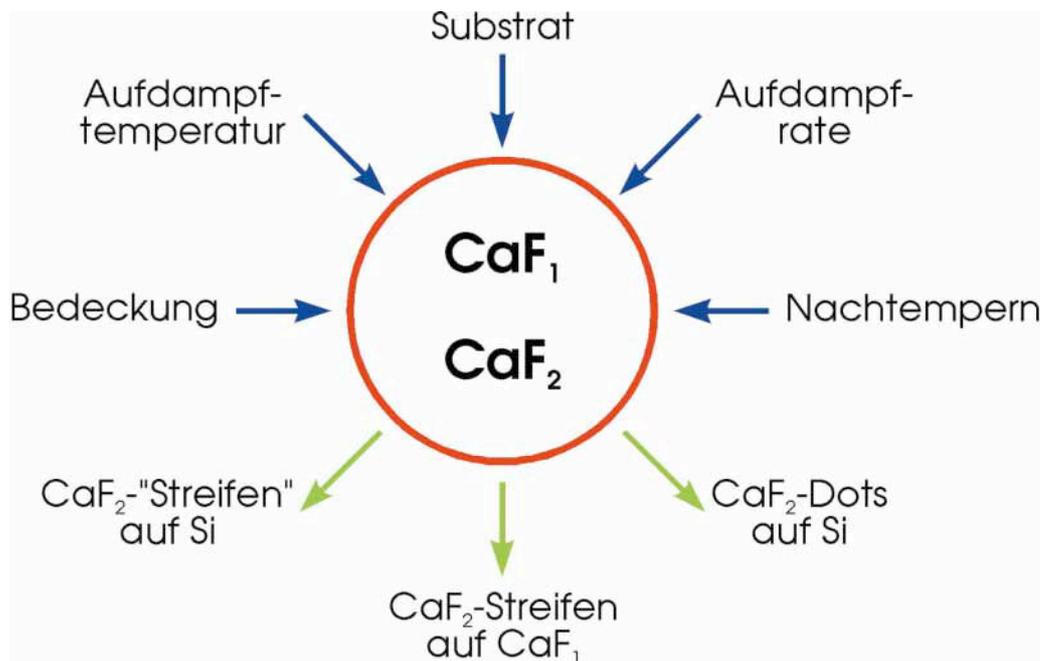


Abb. 4.1: Darstellung der entstehenden Nanostrukturen und der beeinflussenden Parameter

Der Einfluß des Substrates ist bei den hier durchgeführten Experimenten nicht untersucht worden, da über die Vorgabe einer Einfachstufenstruktur mit einer durchschnittlichen Terrassenbreite von 15 nm bereits eine gezielte Beeinflussung der entstehenden CaF_2 -Struktur vorgenommen werden sollte. Denkbar ist jedoch die Variation des azimuthalen und polaren Fehlwinkels mit dem Ziel, auf einer Bunched Step-Struktur aufzuwachsen, um damit den Einfluß der Terrassenbreite auf die entstehende CaF_2 -Struktur untersuchen zu können.

Bei den Messungen hat sich herausgestellt, daß eine Veränderung der Aufdampftrate einen unbedeutenden Einfluß auf die entstehende Nanostruktur hat. So ist die Aufdampftrate zwischen 0,1 TL/sec und 0,5 TL/sec variiert worden. Die hier gezeigten Ergebnisse sind alle bei einer Rate von 0,2 TL/sec aufgewachsen worden. Mit dem Ziel, null- beziehungsweise eindimensionale Strukturen zu erzeugen, war dies im Zusammenhang mit der hier gewählten Aufdampftemperatur von 620 °C (siehe Abschnitte 4.3.1 und 4.4.1) die optimale Rate.⁴⁴

Neben der Aufdampftemperatur spielt auch ein sich an das Aufdampfen anschließendes Nachtempern eine entscheidende Rolle für die entstehende Struktur. Durch die Erhöhung der

⁴⁴ Vgl. Denlinger, Rotenberg, Hessinger, Leskovar, Olmstead (1995).

Vgl. Hessinger, Leskovar, Olmstead (1995).

Substrattemperatur beim Aufdampfen über 700 °C⁴⁵ oder einen Nachtempersschritt von 830 °C läßt sich das Interface von einer F-terminierten (CaF₂) in eine Ca-terminierte (CaF₁) Struktur umwandeln (siehe Abschnitt 4.2). Durch die Veränderung des Interface und weitere Nachtempersschritte lassen sich bei einer Bedeckung zwischen einer und zwei Monolagen perfekte CaF₂-Streifen wachsen (siehe Abschnitt 4.4).

Über die Bedeckung läßt sich bei Schichtdicken unterhalb einer Monolage eine Dot- oder Streifenstruktur einstellen (siehe Abschnitt 4.3.2), während oberhalb einer Monolage die Breite der CaF₂-Streifen bedeckungsabhängig ist.

Wesentlich für das Entstehen eines eindimensionalen CaF₂-Streifens oder eines nulldimensionalen CaF₂-Dots auf der einfach gestuften Siliziumoberfläche ist die richtige Kombination von Aufdampftemperatur, Bedeckung und eines optimierten Nachtemperzyklus'. Dieses Zusammenspiel wird in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels diskutiert.

45 Vgl. Rieger, Himpfel, Karlsson, McFeely, Morar, Yarmoff (1986).

4.2 Das Interface von CaF₂ auf Silizium

Das Wachstum von CaF₂ auf Si(111) gilt als beispielhaft für heteroepitaktisches Wachstum eines Isolators auf einem Halbleiter beziehungsweise für das Wachstum eines Materials, welches ionisch bindet, auf einem Material, das kovalenten Bindungscharakter hat. Vergleicht man die Gitterkonstanten von CaF₂ und Si, so hat CaF₂ bei Raumtemperatur einen um 0,6 % größeren Gitterabstand als Silizium. Dieser Gittermisfit erhöht sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten auf circa 2,4 % bei 700 °C.⁴⁶

Aufgrund des Modellcharakters des Systems CaF₂/Si(111) sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Untersuchungen sowohl an dem Interface als auch an der Kristallstruktur des aufwachsenden CaF₂ vorgenommen worden.⁴⁷ Exemplarisch seien an dieser Stelle nur die XSW (X-ray Standing Waves)-Untersuchungen von *Zegenhagen, Patel*⁴⁸, die NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure)-Messungen von *Himpsel et alii*⁴⁹, die PES (Photoemission Spectroscopy)-Messungen von *Olmstead et alii*⁵⁰ und die MEIS (Medium Energy Ion Scattering)-Untersuchungen von *Tromp, Reuter*⁵¹ zu nennen. Beim Wachstum von CaF₂ auf Silizium erhält man in Abhängigkeit von der Substrattemperatur zwei verschiedene Interfacestrukturen. Für niedrige Temperaturen (≤ 700 °C) ergibt sich ein überwiegend F-terminiertes Interface. Geht man beim Aufdampfen beziehungsweise beim Nachtempern der gewachsenen CaF₂-Schicht auf eine Substrattemperatur, die über ≈ 700 °C liegt, so erhält man ein überwiegend Ca-terminiertes Interface. Schematisch sind diese Formationen in Abbildung 4.2 dargestellt.

46 Vgl. Lucas, Loretto, Wong (1994).

47 Für einen Überblick vgl. Auflistung in Salehpour, Satpathy, Das (1991).

48 Vgl. Zegenhagen, Patel (1990).

Vgl. Zegenhagen (1993).

49 Vgl. Himpsel, Karlsson, Morar, Rieger, Yarmoff (1986).

50 Vgl. Olmstead, Uhrberg, Bringans, Bachrach (1987).

51 Vgl. Tromp, Reuter (1988).

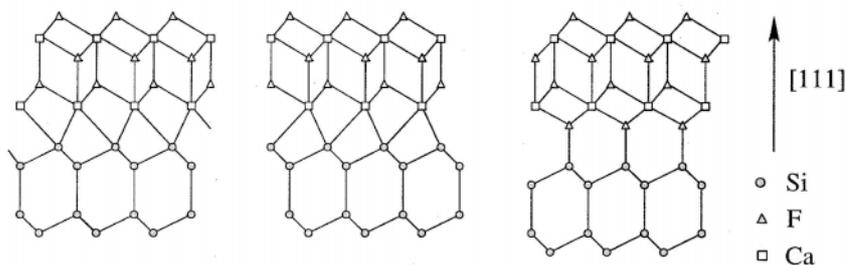


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Ca- beziehungsweise F-terminierten Interface⁵²
Das linke Schema zeigt Ca-Atome auf T_4 -Positionen, das mittlere auf H_3 -Positionen und im rechten Schema befindet sich zwischen den Si- und den Ca-Atomen eine Schicht F-Atome.

Bei niedrigen Temperaturen dissoziiert das auf die Substratoberfläche auftreffende CaF_2 -Molekül nur unvollständig oder gar nicht, so daß sich eine Fluorschicht am Interface bildet. Mit zunehmender Temperatur dissoziiert das CaF_2 und F desorbiert.⁵³ Hierbei findet eine Umordnung der Ca-Atome statt, so daß überwiegend H_3 - und T_4 -Positionen bevölkert werden und die Fluorschicht entfällt. Die Veränderung der Position der Ca-Atome ist stark temperaturabhängig.⁵⁴

Neben der Veränderung des Interface in Abhängigkeit von der Temperatur kann das CaF_2 noch in zwei verschiedenen Orientierungen in bezug auf die Orientierung des Substrates wachsen.⁵⁵ Bei der A-Orientierung, die bei Substrattemperaturen unter $400\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht, ist die kristallographische Orientierung des CaF_2 -Films gleich der des Substrates. Ist die Wachstumstemperatur höher als $400\text{ }^\circ\text{C}$, so entsteht die B-Orientierung, bei der die kristallographische Orientierung des Films in bezug auf die Orientierung des Substrates um 180 ° in azimuthaler Richtung gedreht ist.⁵⁶ Bei den im Rahmen dieser Arbeit gewachsenen Schichten handelt es sich immer um die B-Orientierung.

52 Vgl. Zegenhagen, Patel (1990).

53 Vgl. Rieger, Himpfel, Karlsson, McFeely, Morar, Yarmoff (1986).

54 Vgl. Zegenhagen, Patel (1990).

55 Vgl. Asano, Ishiwara (1983).

56 Vgl. Cho, Liu, Gnade, Kim, Nishioka (1992).

4.3 Das Wachstum für Schichtdicken unter einer Monolage - Dots und Streifen

Mit der Motivation, eine eindimensionale Streifenstruktur aus einem Isolator auf einem Halbleiter zu wachsen, welche dann als Photoresist für Lithographie oder als Vorlage zum Wachstum von Metalldrähten dienen kann, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse des ersten, intuitiven Weges der Herstellung solcher Strukturen dargestellt. Auf die nach der in Kapitel 3 beschriebenen Methodik vorstrukturierte Siliziumoberfläche wird CaF_2 mit dem Ziel aufgedampft, daß sich das CaF_2 selbständig entlang der Stufenkanten anordnet und so im Step-Flow-Mode eine Streifenstruktur entsteht. Für diesen Mechanismus sind die während des Aufdampfens und in Nachtempereschritten eingestellten Substrattemperaturen entscheidend (Abschnitt 4.3.1). Über den Grad der Bedeckung der Terrassen läßt sich einstellen, ob man eine lineare Anordnung von nulldimensionalen Dots oder einen eindimensionalen Streifen aus CaF_2 entlang der Stufenkanten erhält (Abschnitt 4.3.2).

4.3.1 Der Einfluß der Temperatur beim Wachstum und Nachtempern

Nach der Präparation der Einfachstufenstruktur in der STM-Kammer ist die Probe in die Präparationskammer transferiert worden, in der das CaF_2 auf das Silizium gedampft worden ist. Das Einstellen der entsprechenden Substrattemperaturen erfolgte anhand der zum Heizen einzustellenden Stromstärke, nachdem diese vorher in der STM-Kammer mit Hilfe des Pyrometers auf die entsprechende Temperatur geeicht worden ist.

Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch Bilder von Ausschnitten aus drei bei unterschiedlichen Temperaturen aufgewachsenen und nachgetemperten CaF_2 -Schichten.

Es sind drei Schichten dargestellt, die bei einer Substrattemperatur von 600 °C, 610 °C und 620 °C innerhalb von 10 sec aufgewachsen und für jeweils 5 min bei der Aufdampftemperatur nachgetempert worden sind. Die Stufenabfolge der Siliziumprobe ist von links nach rechts abfallend. Wie man deutlich erkennen kann, ordnet sich das CaF_2 in allen drei Fällen an die unteren Stufenkanten an. Jedoch unterscheiden sich das Aussehen der entstehenden Streifen und die Anzahl der auf den Terrassen zurückgebliebenen CaF_2 -Inseln ganz erheblich.

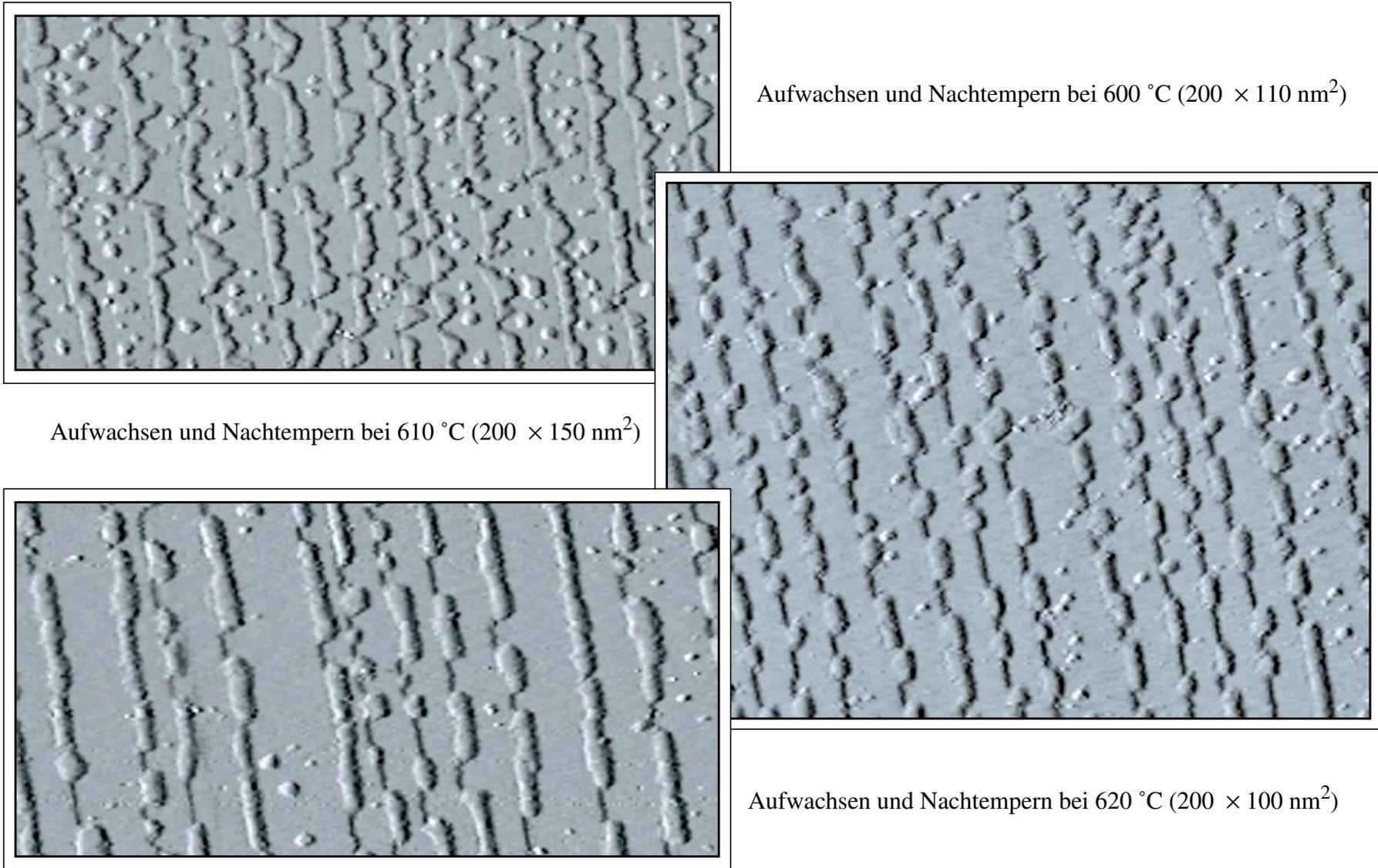


Abb. 4.3: Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbildung der entstehenden Struktur

Wird CaF_2 bei einer Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewachsen und die Schicht anschließend bei dieser Temperatur nachgetempert, so entsteht an den Stufenkanten eine Streifenstruktur, die sich durch eine dreieckig ausgefrante freie Kante (die Seite des Streifens, die der Terrasse zugewandt ist) charakterisieren läßt. Außerdem bleiben auf den Terrassen sehr viele CaF_2 -Inseln zurück. Wie sich herausgestellt hat, läßt sich die so entstandene Struktur durch weitere Nachtemperschritte nicht mehr wesentlich verändern. Durch höhere Temperaturen beim Nachtempern lassen sich die kleinen Inseln von den Terrassen desorbieren, und die freie Kante des Streifens wird geringfügig glatter. Die großen Inseln verbleiben jedoch auf den Terrassen und fangen bei Temperaturen ab circa $700\text{ }^\circ\text{C}$ an, in einem Ätzprozeß zu desorbieren (siehe unten). Interessanterweise ließ sich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten STS-Untersuchungen an solchen Inseln keine Umwandlung in ein Ca-terminiertes Interface nachweisen, bevor die Inseln desorbiert waren (siehe Kapitel 5).

Erhöht man die Aufdampftemperatur um $10\text{ }^\circ\text{C}$ auf $610\text{ }^\circ\text{C}$, so zeigt sich ein völlig anderes Bild: Die Terrassen sind nahezu frei von CaF_2 -Inseln, und die freie Kante der circa 5 bis 7 nm breiten CaF_2 -Streifen sieht wesentlich glatter aus. Dieses Ergebnis läßt sich noch einmal bei einer Temperaturerhöhung auf $620\text{ }^\circ\text{C}$ verbessern. Vor dem Hintergrund aller durchgeführten Experimente hat sich herausgestellt, daß lediglich auf überdurchschnittlich breiten Terrassen von 20 bis 25 nm CaF_2 -Inseln zurückbleiben, die sich nicht mehr bewegen lassen. Es zeigte sich, daß eine weitere Temperaturerhöhung sowohl während des Aufdampfens als auch während des Nachtemperns zu keiner weiteren Verbesserung des Ergebnisses führt.

Bei einer durchschnittlichen Terrassenbreite von 15 nm und einer Streifenbreite von 5 bis 7 nm erreicht man bei einer Temperatur von $620\text{ }^\circ\text{C}$ eine Diffusionslänge für die CaF_2 -Moleküle von circa 8 bis 9 nm, wenn man eine Bedeckung von einer halben Monolage annimmt. Damit ist es allen CaF_2 -Molekülen möglich, an die Stufenkante zu diffundieren, so daß kein CaF_2 auf der Terrasse zurückbleibt. Gestützt wird diese Aussage durch das Ergebnis, daß sich auf den breiteren Terrassen die übriggebliebenen Inseln nahezu in der Mitte der Terrasse befinden. Hier wäre eine Diffusionslänge von 10 bis 12 nm nötig, um eine CaF_2 freie Terrasse zu erhalten. Voraussetzung für diese Überlegungen ist, daß das CaF_2 nicht über die Stufenkanten wandert. Damit ist eine untere Temperaturgrenze für ein optimales Aufwachsen von CaF_2 im Step-Flow-Mode gegeben. Die obere Grenze des sich so öffnenden Temperaturfensters ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

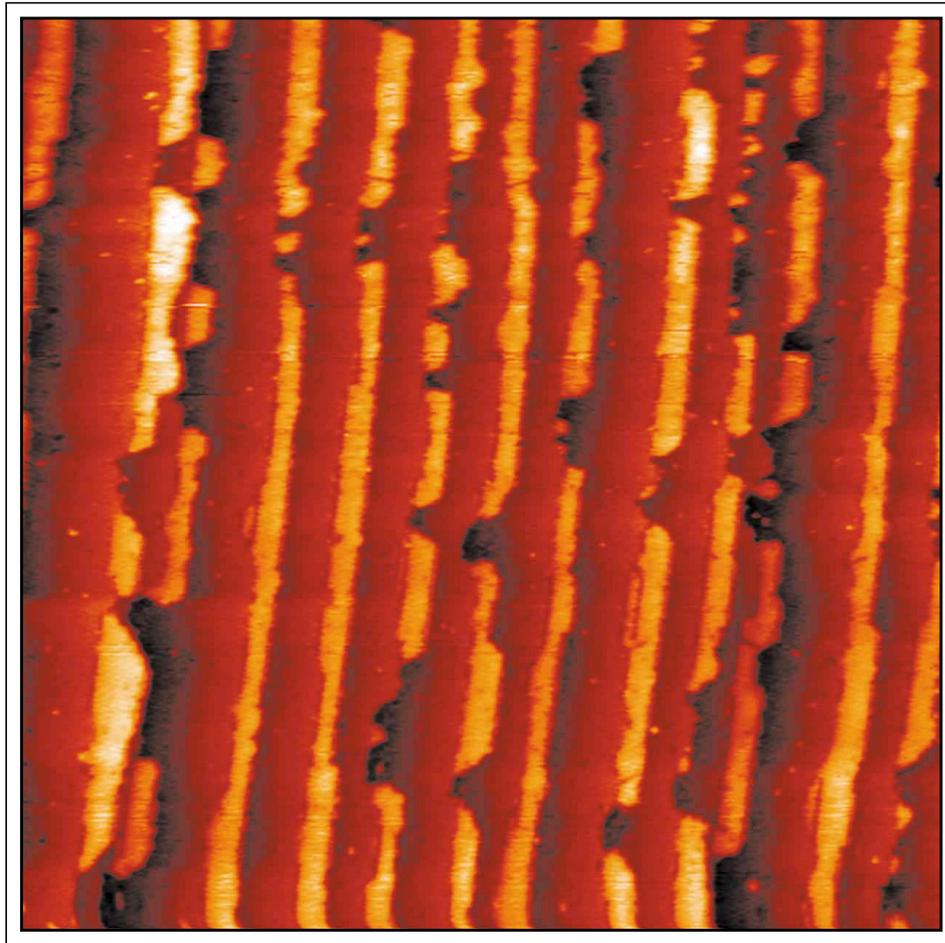


Abb. 4.4: Ätzen von Stufenkanten durch CaF_2 ($200 \times 200 \text{ nm}^2$)

Die hier gezeigten CaF_2 -Streifen sind bei einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ in 10 sec gewachsen worden. Anschließend ist die Schicht für 10 sec bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgetempert worden. An diesem Bild fallen zwei Dinge auf. Zum einen haben die CaF_2 -Streifen eine sehr glatte freie Kante und eine nahezu konstante Breite von ungefähr 5 nm, wobei die Terrassen frei von CaF_2 -Inseln sind. Zum anderen erkennt man jedoch, daß die Streifen unterbrochen sind und an den Unterbrechungen eine Art „Lochfraß“ in das Silizium eingesetzt hat. Die vor dem Aufdampfen perfekte Stufenstruktur des Siliziums ist offenbar durch das CaF_2 zerstört worden. Durch die hohen Temperaturen, insbesondere das Nachtempern bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$, hat eine stark endotherme Reaktion vom Typ „ $5 \text{ Si} + 2 \text{ CaF}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{ CaSi}_2$ “ stattgefunden, wobei das sehr flüchtige Siliziumtetrafluorid entsteht.⁵⁷ Auf der Oberfläche bleiben an den Stufenkanten Löcher

⁵⁷ Vgl. Himpsel, Hillebrecht, Hughes, Jordan, Karlsson, McFeely, Morar, Rieger (1986).

zurück, an denen Silizium fehlt. Außerdem läßt das Kalziumdifluorid nur noch das Kalzium zurück, welches mit dem Silizium Kalziumsilizid bildet. Heizt man eine solche Schicht so lange, bis das Fluor vollständig desorbiert ist, findet eine Ca-induzierte 3×1-Rekonstruktion der Oberfläche statt, die sich sehr deutlich im LEED zeigt.

Vor diesem Hintergrund ist festzuhalten, daß ein Wachstum im Step-Flow-Mode nur in einem kleinen Temperaturfenster von circa 30 Kelvin stattfindet und daß durch Nachtempern nur eine geringfügige Veränderung der aufgewachsenen Struktur erzielt werden kann.

4.3.2 Die Bedeckungsabhängigkeit

Wie läßt sich also eine null- oder eindimensionale Struktur an den Siliziumstufen erzeugen, wenn man nur ein sehr kleines Temperaturfenster zur Verfügung hat, welches aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärke nur eine Diffusion des CaF₂ senkrecht zu den Stufenkanten, aber offenbar nicht entlang der Stufenkanten erlaubt? Die Antwort auf diese Frage wird in den Abbildungen 4.5 und 4.7 gegeben. Bei ähnlichen Präparationstemperaturen ist lediglich die aufgedampfte Menge CaF₂ geändert worden, die im ersten Fall zum Entstehen von Streifen und im zweiten Fall zu einer regelmäßigen Anordnung von Dots geführt hat.

In Abbildung 4.5 ist ein $400 \times 400 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt einer bei 620 °C aufgewachsenen und für 2 min nachgetemperten Schicht gezeigt.

Die Terrassen sind nahezu frei von CaF₂-Inseln, und die freien Kanten der Streifen beziehungsweise der Streifenabschnitte sind sehr glatt. Außerdem weisen die Streifen eine einheitliche Breite von circa 5 nm auf. Störend an diesem Bild sind die Unterbrechungen in den Streifen. Diese ließen sich weder durch gezielte Nachtemperschritte noch durch eine Veränderung der anderen für das Entstehen von Nanostrukturen entscheidenden Faktoren (siehe Abschnitt 4.1) verhindern. Das Dilemma, in dem man sich an dieser Stelle des Designs von Nanostrukturen befindet, liegt in dem kleinen Temperaturfenster begründet, das einem für Wachstum und Nachtempern zur Verfügung steht. Ginge man über die obere Temperaturgrenze von circa 650 °C hinaus, könnte man ausreichend kinetische Energie aufbringen, um eventuell auch eine Mobilität der Streifenabschnitte entlang der Stufenkanten zu erzeugen. Das könnte dann dazu führen, daß sich die Lücken in den Streifen schließen. Wie Abbildung 4.4

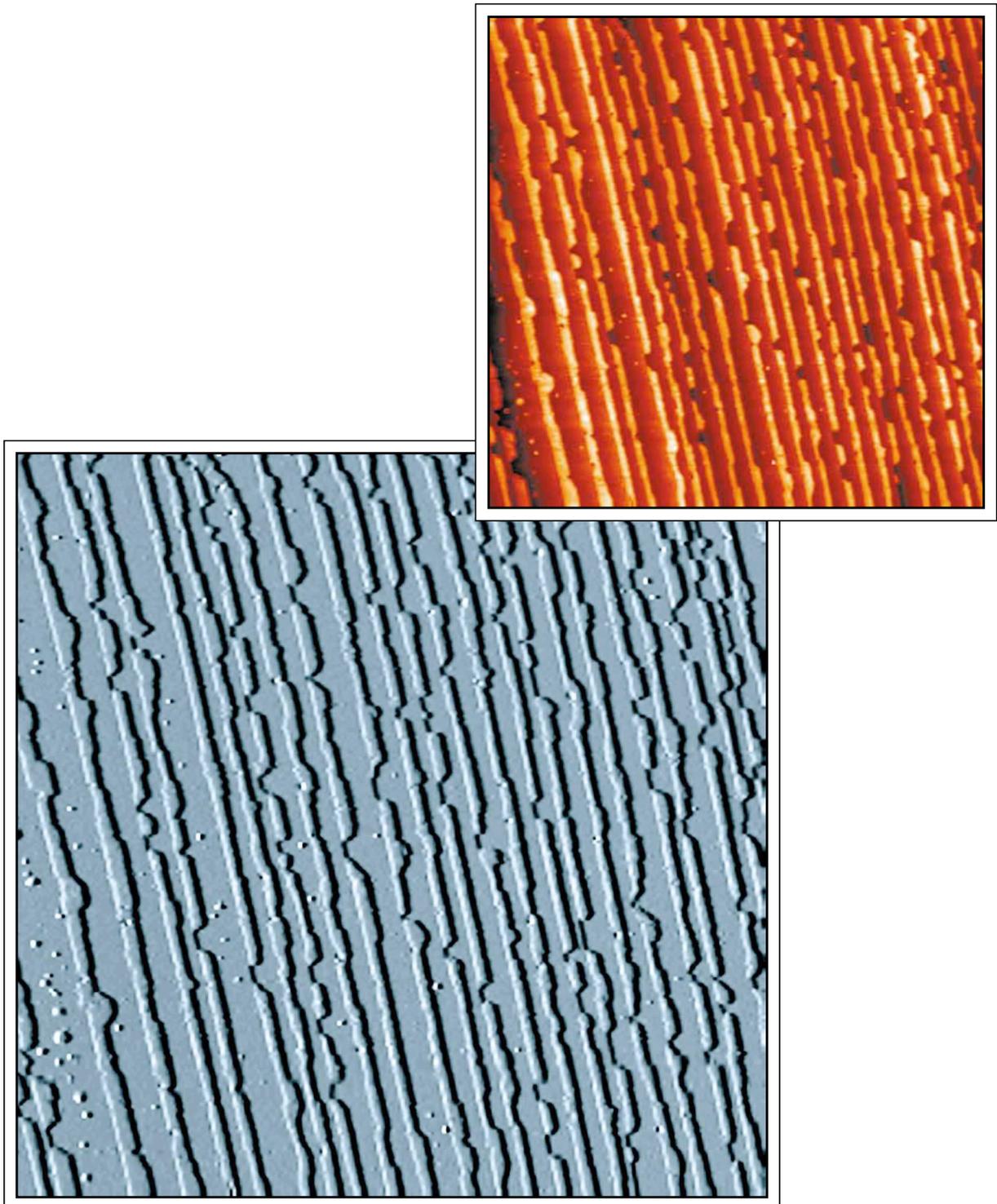


Abb. 4.5: CaF_2 -Streifen auf einer gestuften Siliziumoberfläche ($400 \times 400 \text{ nm}^2$)

aber zeigt, zerstört man dabei bereits die Stufenstruktur durch den oben beschriebenen Ätzprozeß. Bleibt man unter der unteren Temperaturgrenze von circa $620 \text{ }^\circ\text{C}$, so reicht selbst bei sehr

langen Temperschritten von 20 min die kinetische Energie nicht aus, um die Terrassen von den beim Aufdampfen übriggebliebenen CaF₂-Inseln zu befreien. Da die Mobilität entlang der Stufenkanten aufgrund der stärkeren Bindung erwartungsgemäß geringer ist, ist die Wahrscheinlichkeit für ein Schließen der Lücken in den Streifen sehr gering. Vor diesem Hintergrund stellt die in Abbildung 4.5 gezeigte Streifenstruktur das beste Ergebnis für CaF₂-Streifen auf Silizium dar, die ein F-terminiertes Interface besitzen.

Bedeckungen, die zwischen circa 0,6 TL und 1 TL sind, führen zu einem durchgehenden CaF₂-Streifen, der die ganze Terrasse bedeckt. Er besitzt eine sehr unregelmäßige freie Kante. Vor dem Hintergrund der Herstellung von eindimensionalen Nanostrukturen, die als Vorlage für Metalldrähte dienen können, ist diese Struktur damit jedoch ungeeignet.

In Abbildung 4.6 ist ein Linescan über zwei CaF₂-Streifen und eine nicht mit CaF₂ dekorierte Siliziumstufe gezeigt. Interessanterweise wächst das CaF₂ offenbar in Form von zwei Tripellagen auf⁵⁸, was einer Höhe von circa 6 Å entspricht. Im Linescan sind zwei einzelne CaF₂-Streifen mit der dazugehörigen Siliziumstufe aufgelöst. Man erkennt die Überhöhung an der Stufenkante der oberen Terrasse von circa 2 Å. Die Einfachstufenhöhe des Siliziums wird hier mit circa 3 Å nahezu korrekt wiedergegeben, so daß sich für die Gesamthöhe des CaF₂-Streifens nur 5 Å ergeben. Daß es sich tatsächlich um ein F-terminiertes Interface handelt, haben an dieser Stelle sowohl die Präparation bei einer Temperatur deutlich unterhalb des Überganges von der F- zur Ca-Terminierung als auch sich anschließende STS-Untersuchungen ergeben. Legt man den Linescan durch andere Streifen auf dieser Probe, so ergibt sich auch dort eine Streifenhöhe von circa 5 Å. Zwei Gründe kann es für die Höhendifferenz von 1 Å geben. Zum einen ist es denkbar, daß die Tunnelspannung von +4,01 V zu gering gewesen ist. Der Tip berührt beim Scannen den Isolator und gibt damit keine korrekte Höhenauflösung wieder. In diesem Zusammenhang ist es auch denkbar, daß der Feedback zu langsam war und es damit dem Tip an der dekorierten Stufenkante nicht möglich war, der Oberflächenkontur korrekt zu folgen. Auf der anderen Seite könnten aber auch die Bindungslängen an dem CaF₂-CaF₂-Interface geringer sein, als an dem CaF₂-Si-Interface, so daß nominell eine geringere Höhe der Doppellage korrekt ist. Die 6 Å erhält man unter der Annahme, beide Schichten seien einschließlich des Interface 3 Å hoch, wobei diese Höhe auf Silizium gemessen worden ist.⁵⁹

58 Vgl. Tromp, Reuter (1994).

59 Vgl. Zegenhagen, Patel (1990).

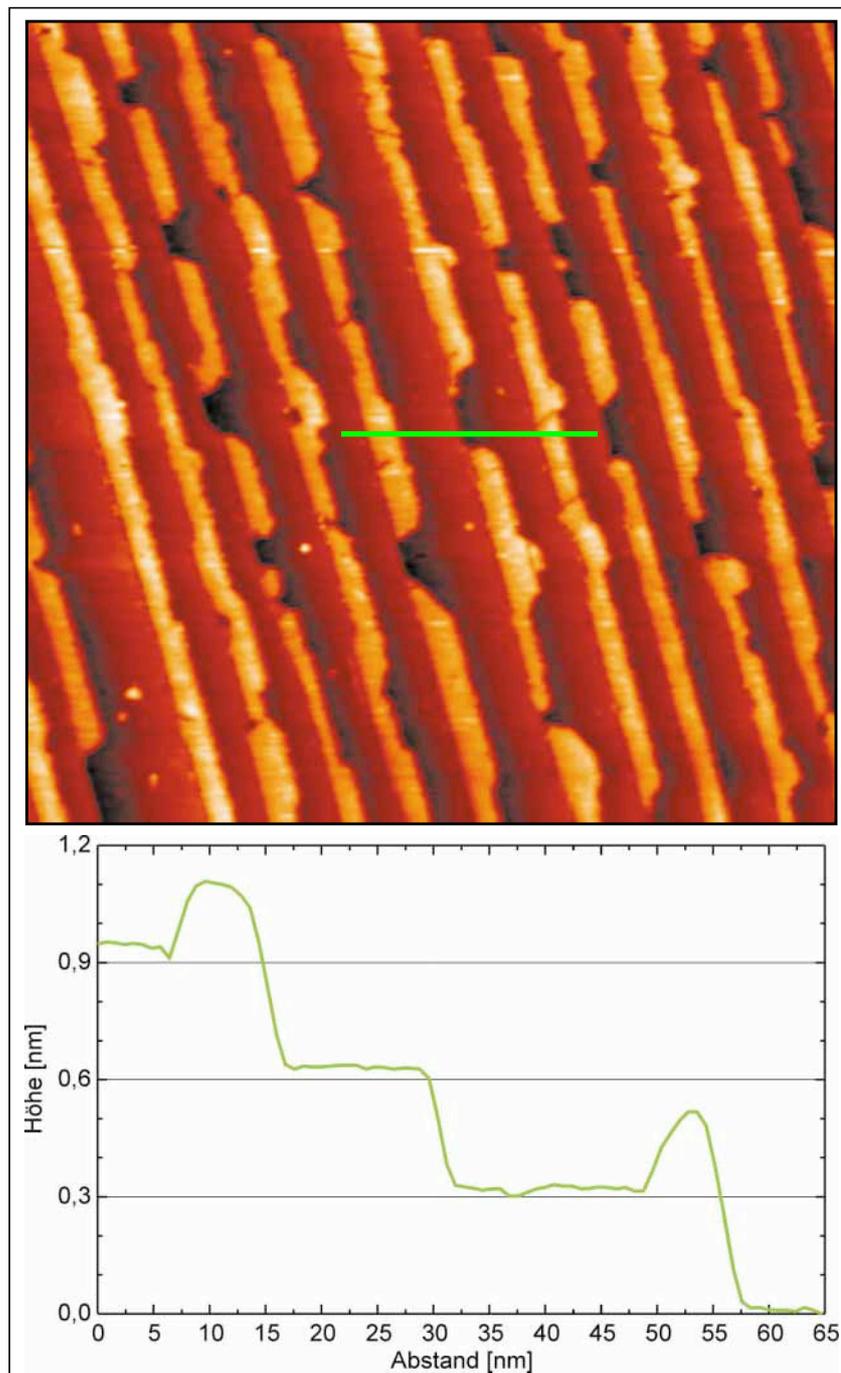


Abb. 4.6: Linescan einer Siliziumstufe und von CaF₂-Streifen auf Silizium

In Abbildung 4.7 sind zwei Wachstumsbilder von sehr geringen Bedeckungen gezeigt. Es entsteht eine sehr regelmäßige Dot-Struktur. Als „Raster“ für die Anordnung dienen auch in diesem Fall die Siliziumstufen. Wiederum verlaufen in beiden Bildern die Stufen von links nach rechts abfallend. Die Dots lagern sich genauso wie die Streifen an die Unterkante der Stufen an.

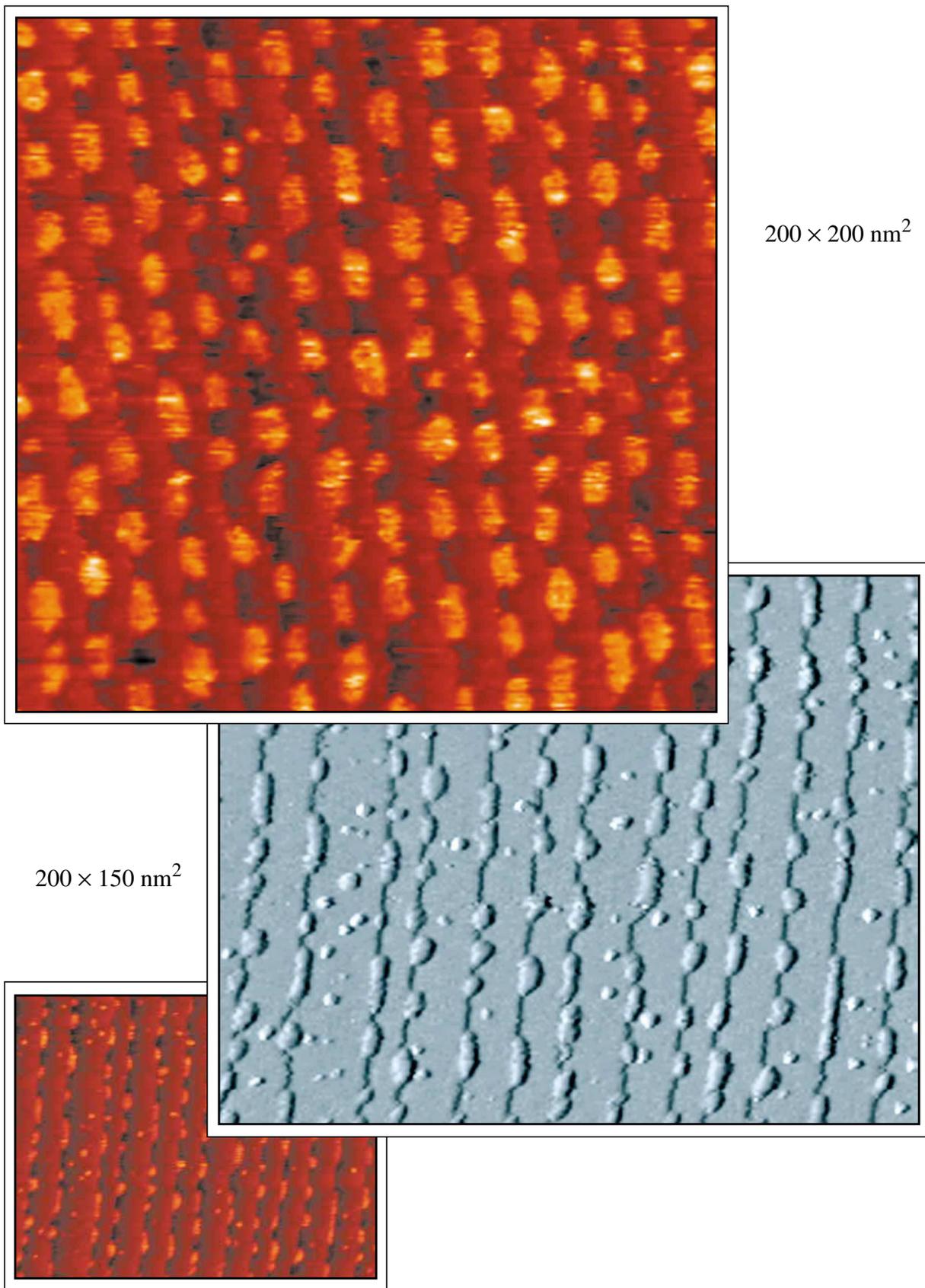


Abb. 4.7: Regelmäßige Anordnung von CaF_2 -Dots auf gestuftem Silizium⁶⁰

Der im oberen Teil von Abbildung 4.7 gezeigte Bildausschnitt stammt von einer Probe, auf die bei einer Temperatur von 650 °C innerhalb von 10 sec 0,2 TL CaF₂ aufgedampft worden sind. Es hat sich ein Nachtempersschritt von 10 sec bei 700 °C angeschlossen, der, bei genauem Hinschauen, schon zu ersten Ätzangriffen auf die Stufenkanten geführt hat. Es entsteht eine Dot-Struktur, die aus circa 10 nm breiten und 10 bis 15 nm langen Dots besteht. Das untere Teilbild zeigt den Bildausschnitt aus einer bei 600 °C präparierten Probe, die für 5 min bei 610 °C nachgetempert worden ist. Auch diese Probe weist stellenweise eine sehr regelmäßige Anordnung von CaF₂-Dots gleicher Größe und gleichen Abstandes auf. Wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Proben ist die Größe der Dots, die im zweiten Fall lediglich 5 nm breit sind.

Vor dem Hintergrund der im Abschnitt 4.3 gezeigten Ergebnisse drängt sich die Frage auf, ob es einen selbstbegrenzenden Mechanismus für das Entstehen von Nanostrukturen von CaF₂ auf Silizium gibt, bei denen das Interface F-terminiert ist. Dieser Mechanismus scheint es sehr wohl möglich zu machen, eine regelmäßige nulldimensionale Struktur zu erzeugen. Andererseits scheint es aber unmöglich zu sein, eine eindimensionale Struktur über eine Länge von wenigstens 400 nm herzustellen, die keine Unterbrechungen aufweist und eine so regelmäßige freie Kante besitzt, daß sie als Vorlage für Metalldrähte dienen kann. Aus den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen läßt sich keine endgültige Antwort auf diese Frage ableiten. Betrachtet man jedoch alle vorliegenden Ergebnisse, so verstärkt sich der Eindruck, daß sich ein Streifen, der länger als 200 nm ist, auf diesem Weg nicht herstellen läßt. Die präferierte Struktur ist der nulldimensionale Dot beziehungsweise der kurze, circa 20 nm lange Streifen. Ein weiterer in diesem Zusammenhang interessanter Aspekt ist die Breite des Streifens. Betrachtet man im Hinblick auf diese Größe wieder alle vorliegenden Ergebnisse, so erhält man den Eindruck, als wenn die Streifenbreite immer in ganzzahligen Vielfachen von 5 nm eingestellt wird. Eine andere Interpretation ist, daß die Streifenbreite immer ein oder zwei Drittel der Terrassenbreite beträgt. Welche dieser Thesen richtig ist, läßt sich über eine Veränderung des polaren Fehlwinkels und eine damit verbundene Änderung der Terrassenbreite beantworten. Dieses Experiment ist für die Zukunft geplant.

Eine genauere Betrachtung des Zusammenhanges zwischen der entstehenden Struktur, entweder Dot oder regelmäßiger Streifen in Abhängigkeit von der Bedeckung, wird in Abschnitt 4.5

unter Einbeziehung eines Modells unternommen, welches die These stützt, daß ein ununterbrochener Streifen nur bei Bedeckungen über 0,6 TL möglich ist. Dieser ist dann zwar ohne Lücken, hat aber nicht notwendigerweise eine sehr glatte freie Kante, die ihn als Vorlage für eine weitere Nanostrukturierung geeignet machen würde.

4.4 Das Wachstum für Schichtdicken zwischen einer und zwei Monolagen - CaF₂-Streifen auf einem CaF₁-Interface

Vor dem eher ernüchternden Ergebnis des Abschnittes 4.3, daß es auf dem intuitiven Weg des Aufdampfens von weniger als einer Monolage CaF₂, welches sich dann im Step-Flow-Mode als Streifen an die Stufenkante anlagert, eine eindimensionale Struktur gewünschter Abmessungen zu erzeugen, stellte sich die Frage, welche Möglichkeiten im in Abschnitt 4.1 abgegrenzten Parameterraum noch übrigbleiben. Der in Abbildung 4.8 gezeigte Bildausschnitt von einer Probe, die circa 1 ° in der [11 $\bar{2}$]-Richtung fehlgeneigt ist, gibt darauf eine Antwort.

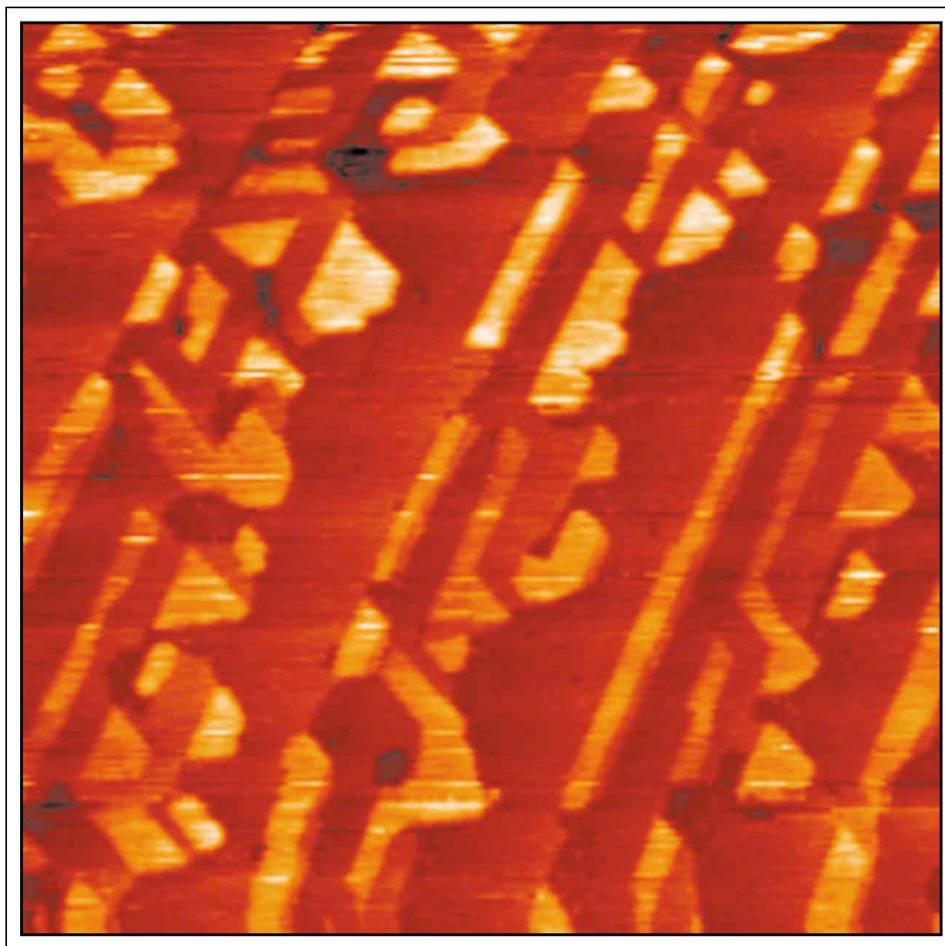


Abb. 4.8: 1,2 TL CaF₂ auf einer in der [11 $\bar{2}$]-Richtung um circa 1 ° fehlgeneigten Probe (200 × 200 nm²)

Die Oberfläche hat eine unregelmäßige Stufenstruktur und ist bei einer Temperatur von 620 °C

mit 1,2 TL CaF_2 bedampft worden. Diese Schicht ist anschließend mit kurzen Nachtempererschritten (jeweils 10 sec) bei 750 °C und 830 °C behandelt worden. Das Erstaunliche an dem sich nun bietenden Bild ist das Entstehen von sehr regelmäßigen CaF_2 -Strukturen, die auf einem CaF_1 -Interface liegen. Dieses CaF_1 -Interface ist zwar bei den hier verwendeten Tunnelbedingungen (Tunnelspannung +4 V, Tunnelstrom 0,7 nA) transparent, es ist aber im Rahmen der durchgeführten STS-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen worden (siehe Kapitel 5). Das CaF_2 hingegen zeichnet sich durch einen deutlichen farblichen Kontrast in den Topographiebildern ab. Besonderes Augenmerk ist auf die sich in erster Linie an den Stufenoberkanten befindlichen CaF_2 -Streifen zu richten. Es stellt sich die Frage, ob man solche hier eher zufällig erhaltenen Strukturen auch gezielt auf der nach den in Kapitel 3 beschriebenen Techniken auf der perfekt gestuften Siliziumoberfläche erzeugen kann.

Der Schlüssel zur Herstellung einer eindimensionalen Nanostruktur liegt also in einer Bedekung zwischen 1 und 2 TL und der anschließenden Erzeugung eines Ca-terminierten Interface, auf dem sich das CaF_2 in einer Streifenstruktur anordnen kann. Die Stufen der Ausgangsfläche bleiben dabei als Vorlage für die Anordnung der CaF_2 -Streifen erhalten. Der hierzu erforderliche Präparationszyklus wird im Abschnitt 4.4.1 diskutiert. Der Versuch eine Antwort auf die Frage zu formulieren, warum sich das CaF_2 in dieser Weise verhält, wird in Abschnitt 4.5 unternommen.

4.4.1 Der „richtige“ Heizzyklus für das Wachstum von Streifen

Für die Gestaltung eines geeigneten Heizzyklus gibt es im wesentlichen zwei Randbedingungen. Zum einen soll ein Ätzen der Oberfläche durch freiwerdendes Fluor vermieden werden, zum anderen muß die im Step-Flow-Mode gewachsene erste Monolage mit einem F-terminierten Interface in eine Ca-terminierte Schicht umgewandelt werden. In einem zweiten Schritt soll dann die Anordnung des auf dem CaF_1 -Interface liegenden CaF_2 auf eine eindimensionale Struktur hin optimiert werden. Diese Randbedingungen werden durch den in Abbildung 4.9 gezeigten Heizzyklus erfüllt. Schematisiert ist die Veränderung des Heizstromes dargestellt, die aber weitestgehend proportional zur Veränderung der Proben temperatur ist. Ähnlich wie in Abschnitt 3.3.2 für die Siliziumoberfläche sind auch zur Optimierung des hier dargestellten

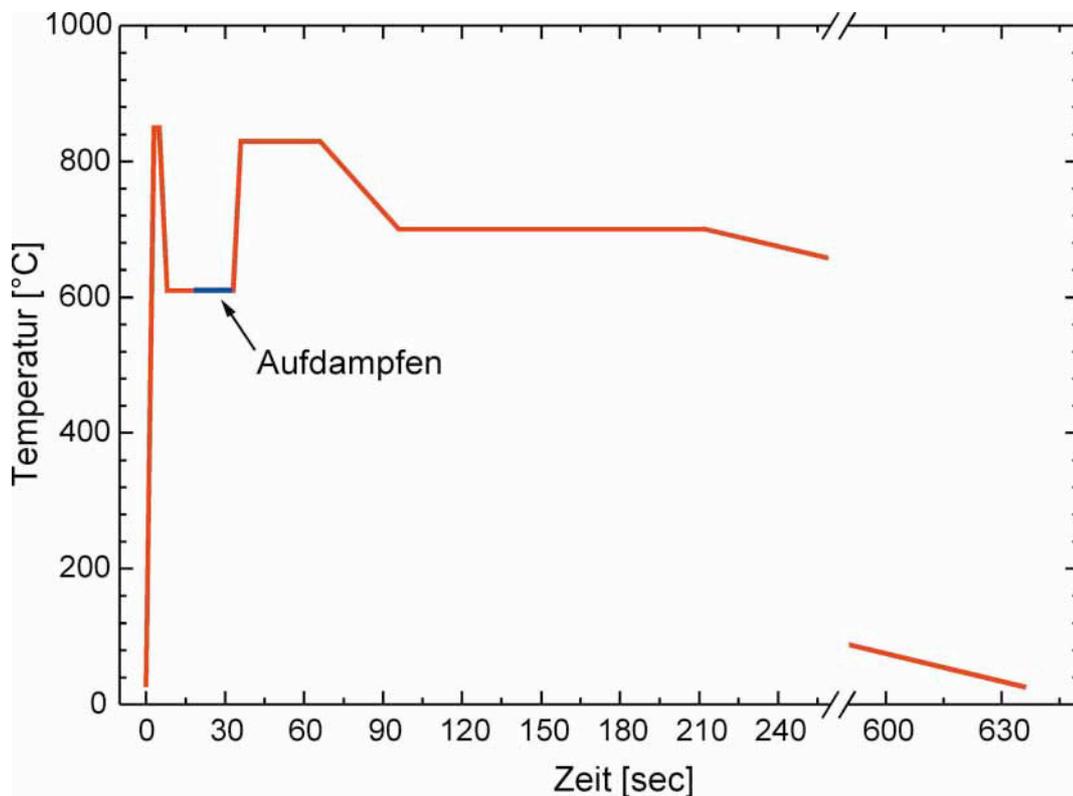


Abb. 4.9: Heizzyklus zur Herstellung von CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface

Zyklus' mehrere Iterationen notwendig gewesen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

In der STM-Kammer werden die zu den Ecktemperaturen 610 °C, 700 °C und 830 °C gehörigen Stromstärken geeicht, so daß der Heizzyklus ohne zusätzliche Temperaturmessung durchlaufen werden kann. Anschließend wird die Probe nach dem in Abbildung 3.12 dargestellten Zyklus präpariert und in die Präparationskammer transferiert. Die Probe ist nun vom Verdampfer abgewandt und wird vor der Deposition von CaF_2 noch einmal für 2 sec auf 850 °C geflasht, um die sich eventuell auf der Oberfläche angesammelten Verunreinigungen zu desorbieren. Dies hat keine Auswirkungen auf die bereits präparierten Stufen. Nach den 2 sec wird die Proben temperatur anhand der Stromstärke auf 610 °C eingestellt, und es werden weitere 5 sec gewartet, um das Einstellen eines Temperaturgleichgewichtes zu gewährleisten. Um 1,5 TL CaF_2 aufzudampfen wird, die Probe für 15 sec dem Verdampfer zugewandt. Danach wird die Schicht vom Verdampfer weggedreht und die Substrattemperatur für 30 sec auf

830 °C erhöht. In dieser Phase des Heizzyklus' findet die Umwandlung der ursprünglich F-terminierten ersten Monolage durch Fluordesorption in das Ca-terminierte Interface statt. Wie bereits in Abschnitt 4.2 dargelegt, erfordert das Erzeugen einer CaF_1 -Schicht eine Temperatur von über 700 °C. Da der Umwandlungsprozeß temperaturabhängig ist und eine möglichst vollständige Umwandlung angestrebt wird, ist diese relativ hohe Temperatur gewählt worden.⁶¹ Ein durch die hohen Temperaturen einsetzendes Ätzen der Stufenkanten und eine sich anschließende Ca-induzierte 3×1 -Rekonstruktion der Oberfläche kann an dieser Stelle ebenfalls ausgeschlossen werden, da dieser Effekt nur bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage auftritt (siehe Abschnitt 4.3.1).⁶² Nach diesem Umwandlungsprozeß wird die Substrattemperatur innerhalb von 30 sec auf 700 °C abgesenkt und dort für weitere 2 min gehalten. Einerseits wird dadurch die Umwandlung zum CaF_1 vervollständigt. Andererseits wird damit dem auf dem CaF_1 verbliebenen CaF_2 ausreichend kinetische Energie und Mobilität gegeben, um sich in Form von ununterbrochenen Streifen an den Stufenoberkanten anzuordnen. Abschließend wird der Heizstrom in einem Zeitraum von 7 min auf Null heruntergedreht, so daß die Probe langsam und gleichmäßig abkühlen kann. Wie die auf diesem Weg hergestellten Nanostrukturen aussehen, ist in den Abbildungen 4.10 und 4.11 gezeigt.

Die Streifen haben eine Breite von circa 7 nm und sind über eine Länge von mindestens 400 nm ohne Unterbrechung. Sie sind vollständig voneinander separiert und bilden damit eine ideale Vorlage für das Wachstum von beispielsweise Metalldrähten auf den zwischen den einzelnen Streifen existierenden CaF_1 -Flächen. Wie man in Abbildung 4.11 erkennen kann, befinden sich bereits einige CaF_2 -Cluster auf diesen Flächen. Es hat sich gezeigt, daß die Anzahl der Cluster bei häufigem Scannen über den gleichen Probenausschnitt zunimmt. Somit liegt die Vermutung nahe, daß immer wieder einzelne Cluster durch den Tip von den Streifen abgetragen werden, die sich dann auf den CaF_1 -Flächen zwischen den Streifen ablagern. Für den Nachweis, daß es sich hierbei tatsächlich um CaF_2 -Cluster handelt, waren wiederum STS-Messungen entscheidend (siehe Constant-Height-Image in Kapitel 5).

61 Nach *Rieger et alii (1986)* ist selbst bei 777 °C noch SiF nachweisbar.

62 Vgl. *Olmstead, Uhrberg, Bringans, Bachrach (1987)*.

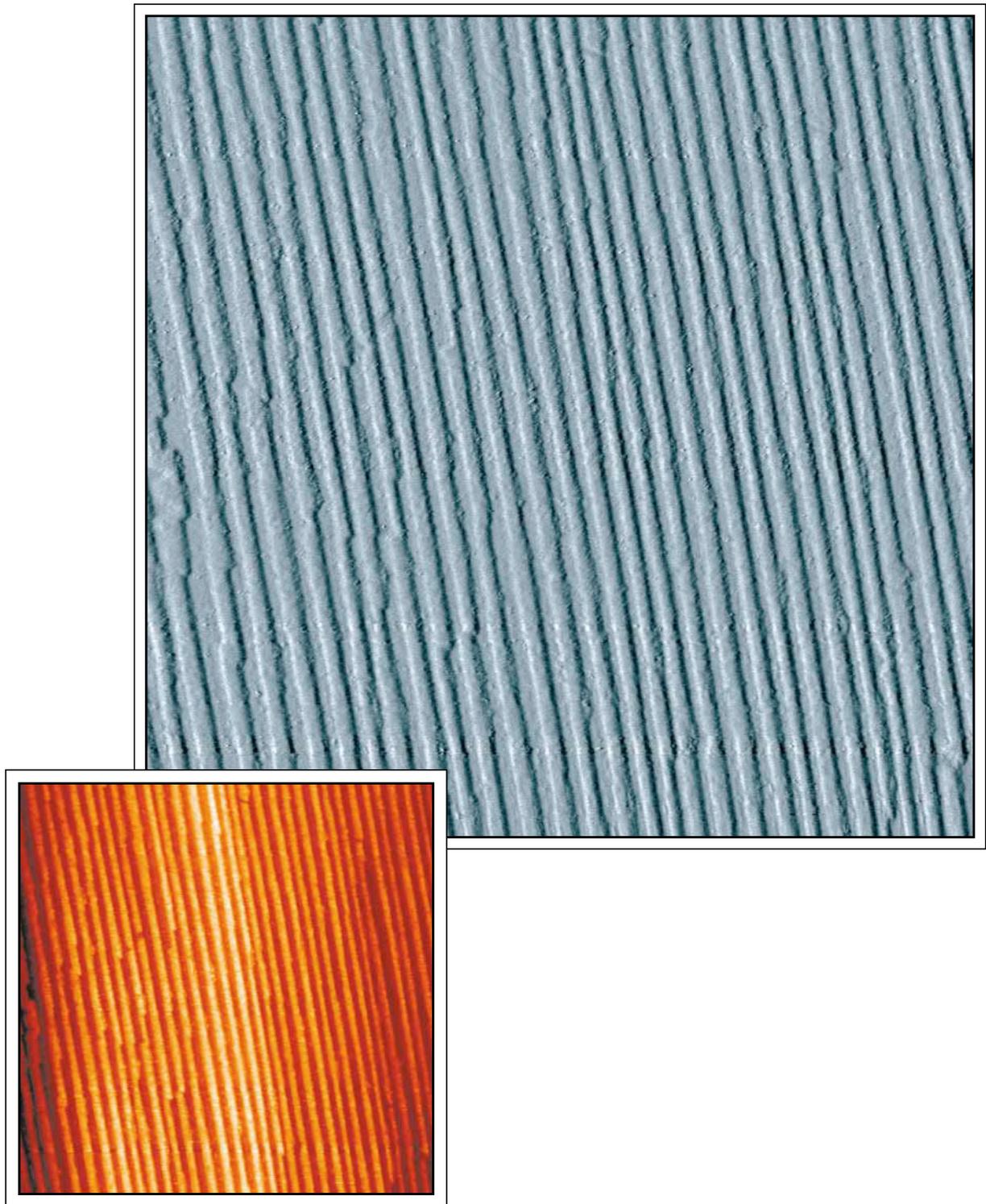


Abb. 4.10: CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface ($400 \times 400 \text{ nm}^2$)

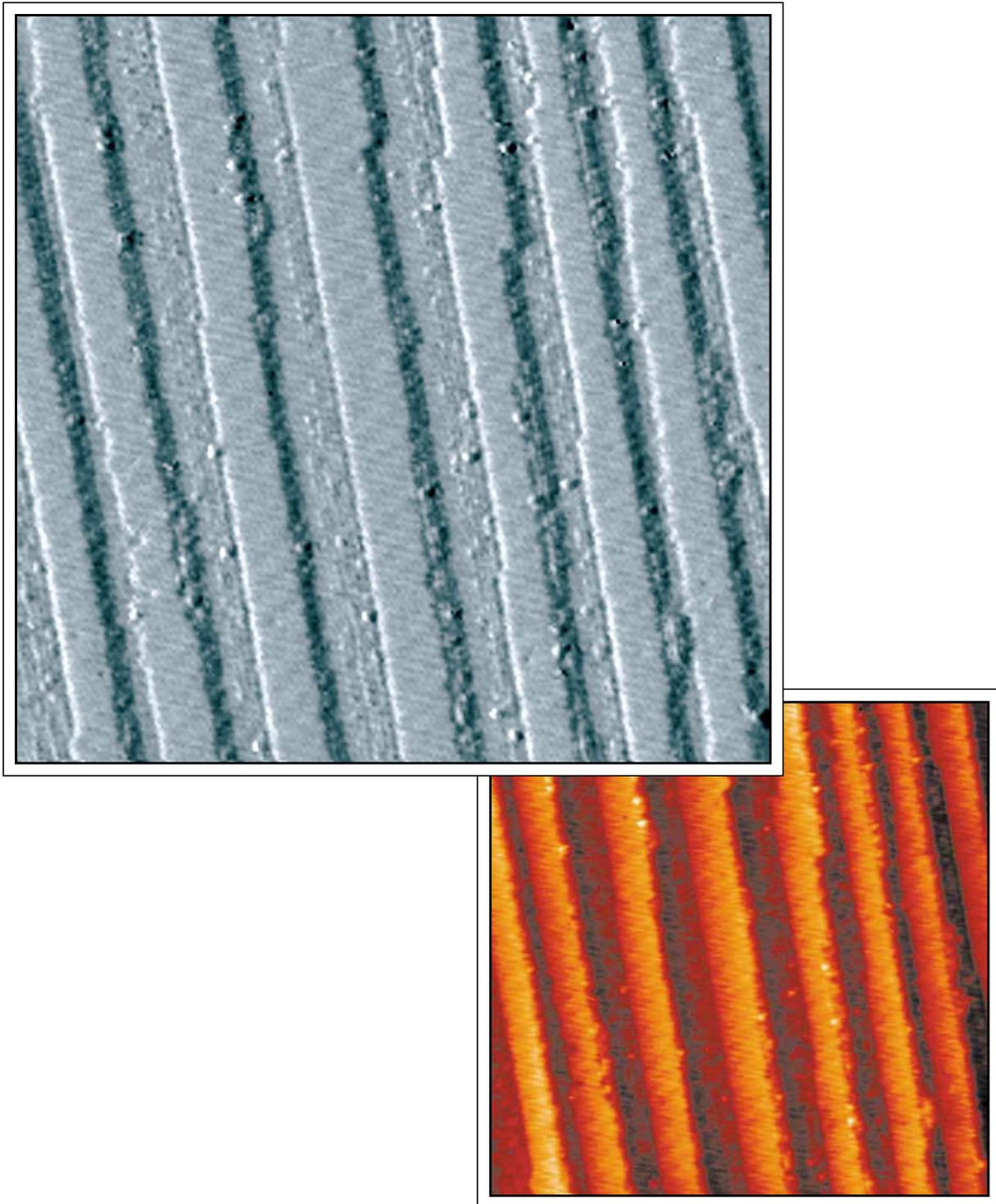


Abb. 4.11: Ausschnittsvergrößerung von CaF_2 -Streifen ($100 \times 100 \text{ nm}^2$)

Die bizarre Struktur, die in Abbildung 4.12 gezeigt ist, soll noch einmal den hohen Stellenwert des richtigen Heizzyklus' unterstreichen.

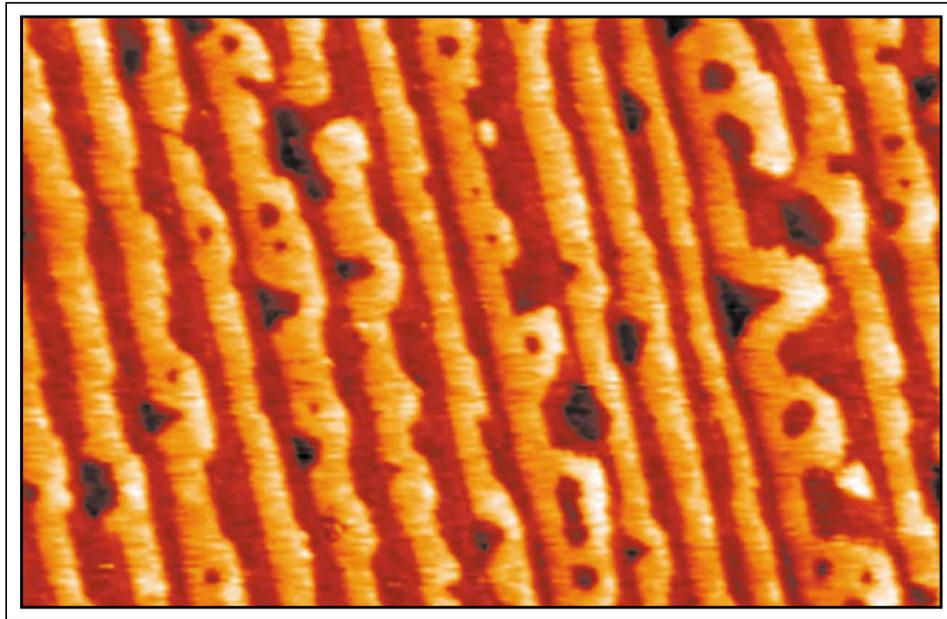


Abb. 4.12: Bizarres Wachstum von CaF_2 auf einem CaF_1 -Interface ($200 \times 130 \text{ nm}^2$)

Auch hier sind 1,5 TL CaF_2 in 15 sec bei einer Temperatur von 610°C aufgedampft worden. Es haben sich jedoch andere Nachtempersschritte angeschlossen, die bei Temperaturen von 610°C und 700°C für 15 min beziehungsweise 35 sec stattgefunden haben.

An dieser Stelle bleiben im wesentlichen noch zwei offene Fragen. Woher weiß man, ob es sich tatsächlich um eine Kombination von CaF_1 und CaF_2 handelt? Und welche Indizien zeigen bei den vorliegenden STM-Untersuchungen an, daß die CaF_2 -Streifen auf den Stufenoberkanten und nicht an den intuitiv zu erwartenden Stufenunterkanten liegen? Auf die erste Frage wird die Antwort durch die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten STS-Messungen gegeben, die detailliert in Kapitel 5 diskutiert werden. Eine erste Antwort auf die zweite Frage wird in Abbildung 4.13 dargestellt.

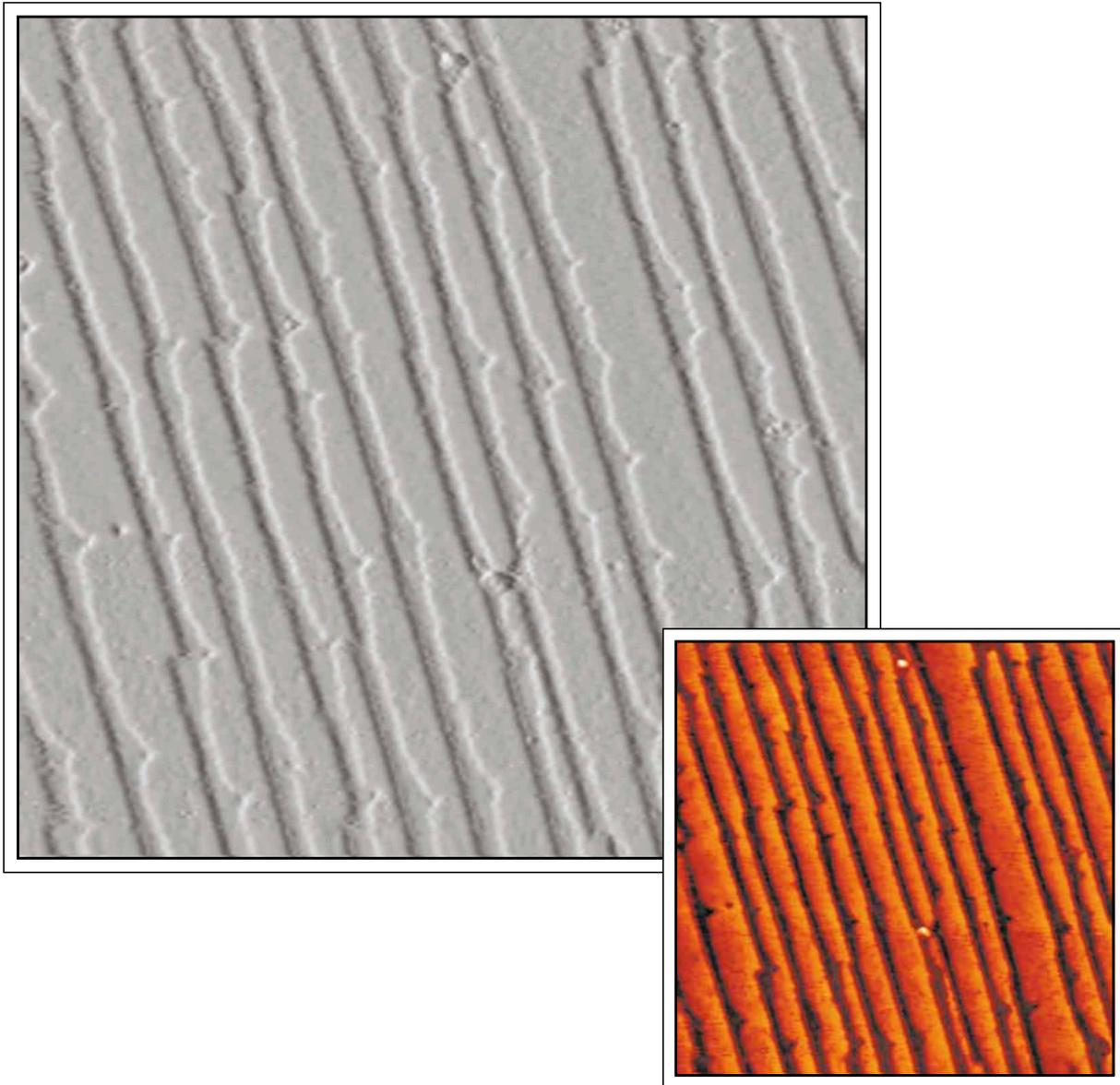


Abb. 4.13: Einseitig ausgefranste CaF_2 -Streifen auf CaF_1 ($200 \times 200 \text{ nm}^2$)

Der Stufenverlauf der Siliziumoberfläche ist abfallend von links nach rechts, und es sind circa 1,7 TL CaF_2 aufgedampft worden. Wie man deutlich erkennen kann, wird an der jeweils rechten Seite des Streifens die in diesem Fall obere Kante der Siliziumstufe einschließlich ihrer Kinks exakt nachgebildet. Die linke Kante des Streifens, die auf der Terrasse liegt und damit die freie Kante darstellt, weist dreieckige Einkerbungen und eine Rauigkeit auf, die in dieser Form nicht an einer Siliziumstufenkante vorkommen. Eine detailliertere Betrachtung der Wachstumsmechanismen findet in Abschnitt 4.5 statt.

4.4.2 Das Einstellen der Streifenbreite

Wie man bereits in Abbildung 4.13 erkennen kann, läßt sich die Breite der entstehenden Strukturen über die Menge des aufgedampften CaF_2 steuern. Verwendet man den in Abschnitt 4.4.1 vorgestellten Heizzyklus, so sind die CaF_2 -Streifen variabler Breite auch an ihrer freien Kante völlig glatt. Bei den vorgenommenen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß selbst bei einer Bedeckung von nahezu 2 TL eine Lücke zwischen der unteren Stufenkante und dem CaF_2 -Streifen bleibt. Dort ist immer noch CaF_1 sichtbar.

Es ließ sich jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen nicht nachweisen, ob auch für das System $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$ eine gleiche oder ähnliche Quantisierung der Streifenbreite gilt, wie dies bereits in Abschnitt 4.3.2 für das System CaF_2/Si angedeutet worden ist.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die CaF_2 -Streifen bei zunehmender Breite eine steigende Anzahl von Defekten in Form von dreieckigen Löchern aufweisen. Die Schicht reißt offensichtlich auf.

Vor dem Hintergrund der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse ist festzuhalten, daß man über die richtige Kombination von Bedeckung, Aufdampftemperatur und dem richtigen Nachtempern die Möglichkeit hat, sowohl nulldimensionale Strukturen mit dem System CaF_2/Si herzustellen als auch eindimensionale Strukturen mit dem System $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$ zu designen. Welche Mechanismen dies ermöglichen, soll im letzten Abschnitt dieses Kapitels beleuchtet werden.

4.5 Die Ursachen für das verschiedenartige Wachstum von CaF_2 auf Silizium

In diesem letzten Abschnitt des Kapitels 4 soll auf zwei Fragen näher eingegangen werden, die in der bisherigen Diskussion über das Wachstum von Nanostrukturen aus CaF_2 auf Si ausgespart worden sind. Zum einen soll es um die Bedingungen gehen, unter denen sich ununterbrochene CaF_2 -Streifen direkt auf dem Silizium wachsen lassen. Auf der anderen Seite geht es um die Beantwortung der Frage, warum sich die CaF_2 -Streifen auf dem CaF_1 -Interface auf der Stufenoberkante und nicht an der Stufenunterkante anordnen, wie dies intuitiv zu erwarten gewesen wäre.

Um herauszufinden, ab welcher Bedeckung zwischen Null und einer Trippellage nur noch ununterbrochene CaF_2 -Streifen auf dem Silizium entstehen, wird von dem im folgenden skizzierten Modell ausgegangen.⁶³

Auf einer nicht gestuften Si(111)-Fläche wird folgendes Experiment zum Ostwald-Ripening von CaF_2 -Inseln durchgeführt. Bei Raumtemperatur werden 0,5 TL CaF_2 aufgedampft und anschließend wird diese Schicht bis zu einer Temperatur von 900 °C nachgetempert. Ab dieser Temperatur nehmen die Inseln in ihrer Größe nicht mehr zu sondern es setzt die Desorption des CaF_2 ein. Man erhält auf diesem Weg dreieckige Inseln mit einer für das System CaF_2/Si charakteristischen Seitenlänge L_0 von 8 nm.

Betrachtet man nun die Wachstumsmodi beim Aufdampfen von CaF_2 auf der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten gestuften Oberfläche, so kann sowohl eine Nukleation an den unteren Stufenkanten als auch auf den Terrassen stattfinden. Dies hängt jedoch sehr stark vom Fluß, der Substrattemperatur und der Terrassenbreite ab.⁶⁴ Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente fanden immer im Step-Flow-Mode statt. Das Kalziumfluorid trifft also auf die Terrasse, hat aufgrund der Substrattemperatur genügend kinetische Energie, um an die untere Stufenkante zu gelangen und nukleiert dort zu größeren Inseln. Diese Inseln haben eine maximale Seitenlänge von etwa 8 nm, die der beim Ostwald-Ripening charakteristischen Seitenlänge L_0 entspricht. Was passiert nun aber mit dem weiterhin auftreffenden Material, nach-

63 Private Mitteilung von F. Liu, Materials Research Center, University of Wisconsin-Madison, USA und bei Physical Review Letters eingereichtes Manuskript von F. Liu, J. Viernow, D.Y. Petrovykh, F.J. Himpsel.

64 Vgl. Hessinger, Leskovar, Olmstead (1995).

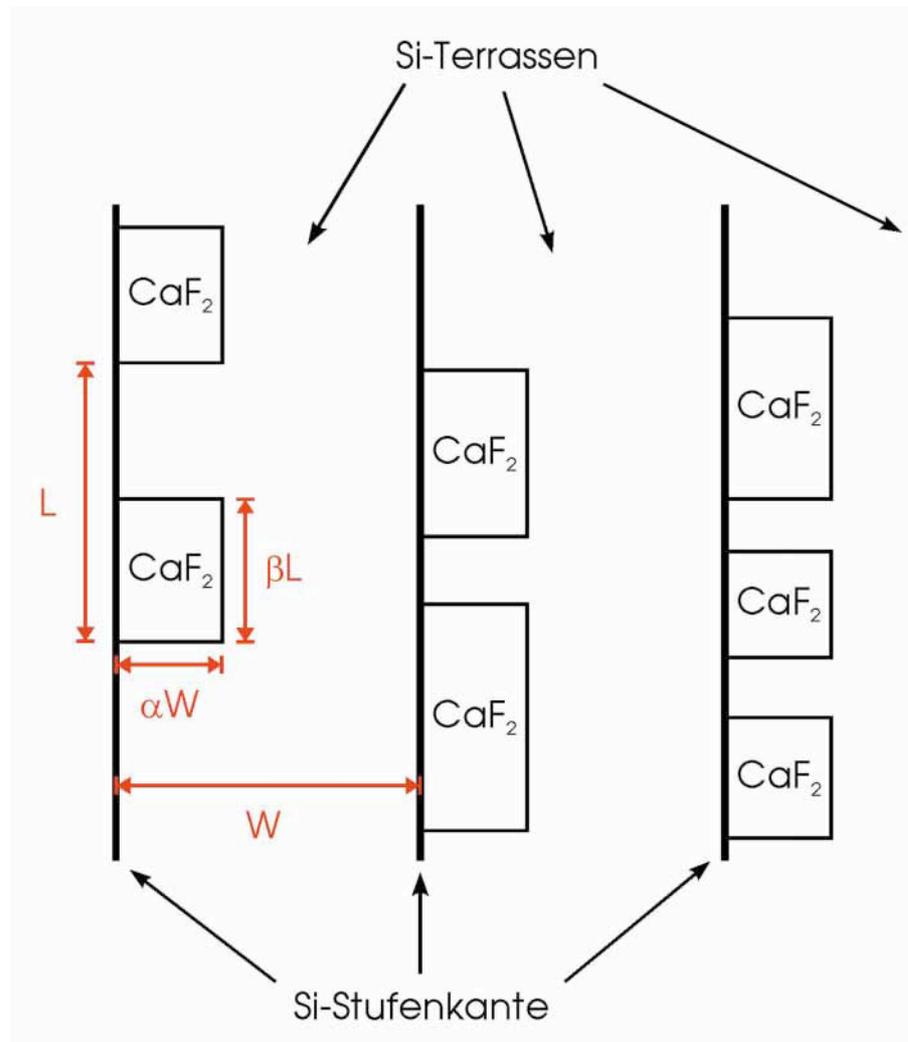


Abb. 4.14: Modell zum Wachstum von CaF_2 -Streifen auf Silizium

dem sich diese Inseln gebildet haben? Auch dieses CaF_2 wird sich an die unteren Stufenkanten bewegen, um die bereits dort befindlichen CaF_2 -Inseln weiter wachsen zu lassen. Betrachtet man Abbildung 4.14, so ergeben sich für das Wachstum der originären Inseln verschiedene Möglichkeiten, in welcher Richtung sie sich bei zunehmender Bedeckung ausdehnen. Zum einen können sie eine maximale Länge βL behalten und anschließend nur noch eine größere Breite αW bekommen. Andererseits kann sich dieser Vorgang genau umgekehrt abspielen, so daß vor einem Wachstum in der Länge ein Breitenwachstum einsetzt. Eine dritte Möglichkeit erhält man, wenn die Insel in beiden Raumrichtungen gleichzeitig wächst. Diese unterschiedlichen Modi hängen von dem Verhältnis der Terrassenbreite W zur charakteristischen Seitenlänge L_0 der CaF_2 -Insel ab.

Grundlage der in den Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellten Simulationen für das Verhalten der Faktoren α und β ist die energetische Betrachtung des Gleichgewichtszustandes für die jeweilige Schichtdicke. Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, daß Energie aufgewendet werden muß, wenn die CaF_2 -Insel bei zunehmendem Materialangebot weiter wachsen will. Bei dieser Betrachtung wird neben dem Unterschied zwischen der Inselkante, die sich an der Stufenkante befindet, und den Inselkanten, die frei sind, auch die Wechselwirkung zwischen Inseln berücksichtigt, die dicht nebeneinander an der Stufenkante liegen.

Bei einer durchschnittlichen Terrassenbreite von 15 nm und einer charakteristischen Seitenlänge der CaF_2 -Insel von etwa 8 nm ergibt sich für den Quotienten aus W und L_0 ein Wert von circa 2. Außerdem sind noch die beiden Parameter α und β zu betrachten, die angeben, um welchen Faktor die Breite W und die Länge L der sich an der Stufenunterkante befindlichen CaF_2 -Insel in Abhängigkeit von der zunehmenden Bedeckung verändert, wenn W/L_0 konstant gehalten wird. In Abbildung 4.15 ist eine entsprechende Simulation von α und β für $W/L_0=1$ gezeigt.

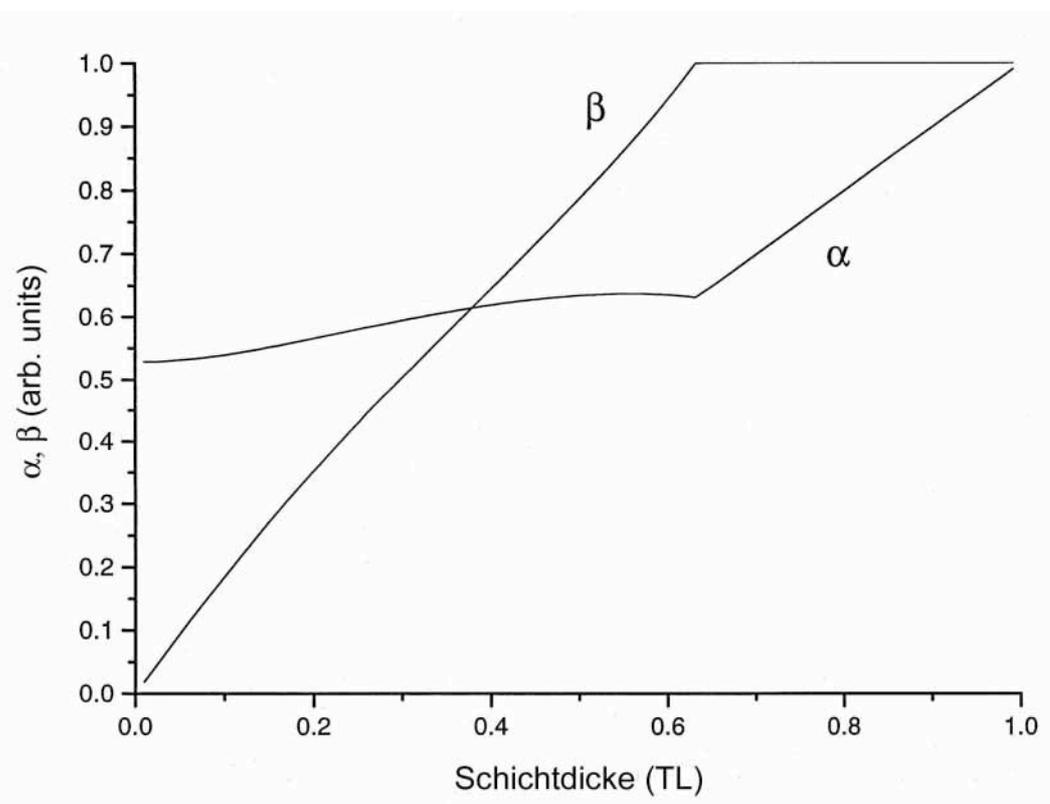


Abb. 4.15: Simulation der Veränderung der Faktoren α und β für $W/L_0=1$ bei zunehmender Schichtdicke

Wie man sehr deutlich erkennen kann, bleibt die Breite des an der Stufenunterkante entstehenden CaF₂-Streifens, dargestellt durch die Veränderung des Faktors α , bis zu einer Bedeckung von etwas über 0,6 TL nahezu konstant. Auf der anderen Seite kann man einen nahezu linearen Anstieg des Faktors β , und damit der Streifenlänge, bis zur gleichen Bedeckung von circa 0,6 TL beobachten. Das heißt, daß die Streifenlänge linear mit der Bedeckung zunimmt, bis die Streifen geschlossen sind, während die Streifenbreite bis zu dieser kritischen Bedeckung konstant bleibt und erst dann anfängt zu wachsen. Das Wachstum endet erst mit der vollständigen Bedeckung der Terrasse. Dieser Zusammenhang zwischen dem Seitenverhältnis der Insel in Abhängigkeit von der Bedeckung ist graphisch in Abbildung 4.16 dargestellt.

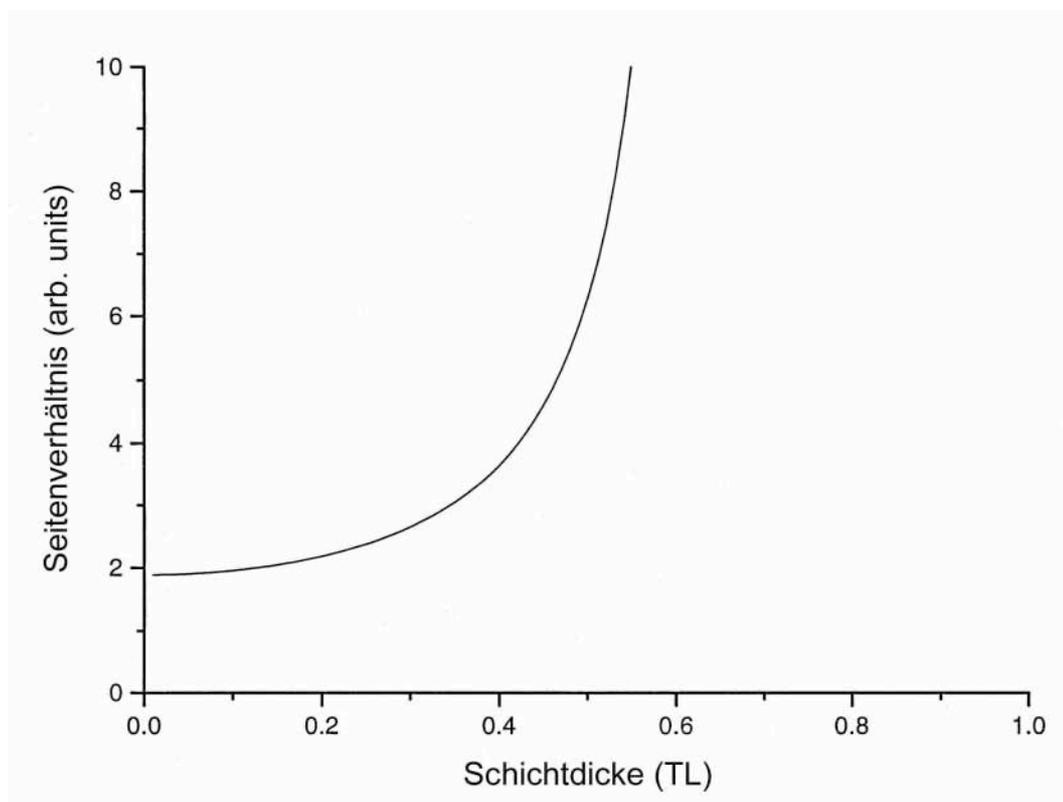


Abb. 4.16: Seitenverhältnis der CaF₂-Insel in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Bei einer Bedeckung von circa 0,6 TL „explodiert“ das Seitenverhältnis $\beta L / \alpha W$, da an dieser Stelle die Länge des Streifens quasi unendlich wird. Alle Lücken zwischen den einzelnen Streifenabschnitten sind geschlossen.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich eine weitgehende Konsistenz mit den im Abschnitt 4.3 dis-

kutierten Ergebnissen. So ergibt sich für Bedeckungen unterhalb einer kritischen Bedeckung von circa 0,6 TL eine Struktur auf der Oberfläche, die im wesentlichen aus Dots und kurzen Streifen besteht. Entsprechende Beispiele sind in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 gezeigt. Diese kurzen Streifen sind in ihrer Breite sehr einheitlich, was einem nahezu konstanten α entspricht, zeigen aber eine große Variation bezüglich ihrer individuellen Länge. Eine Sonderstellung nehmen hierbei die in Abbildung 4.7 gezeigten regelmäßigen CaF₂-Dots ein. Hier hat man sowohl eine einheitliche Länge als auch eine einheitliche Breite, die in der Größenordnung der maximalen Seitenlänge von 8 nm für eine CaF₂-Insel auf einer nicht gestuften Fläche liegt. Offenbar ist an dieser Stelle die Bedeckung, im Einklang mit den übrigen Aufwuchsparametern wie sie in Abbildung 4.1 für die Ausbildung von CaF₂-Nanostrukturen skizziert sind, optimiert. Begibt man sich sehr dicht an die kritische Bedeckung von 0,6 TL, wie dies in Abbildung 4.5 gezeigt ist, so werden die Streifen sehr regelmäßig, haben fast keine Lücken mehr und zeigen eine einheitliche Breite von circa 7 nm. Geht man zu Bedeckungen von 0,8 TL oder mehr, so findet man geschlossene Streifen, die aber eine sehr unregelmäßige freie Kante auf der Terrasse haben. Diese läßt sich durch Nachtempern nur unwesentlich glätten. Es ist festzuhalten, daß der Parameter „Bedeckung“ die entscheidende Größe für die entstehende Struktur ist. Durch eine kritische Bedeckung von in diesem Fall circa 0,6 TL werden zwei Strukturmerkmale unterschieden. Bei Bedeckungen oberhalb dieser ergeben sich geschlossene Streifen mit einer ausgefransten Kante. Unterhalb einer Bedeckung von 0,6 TL ist die entstehende Struktur in der Mehrzahl der Fälle eine Mischung aus Dots und kurzen Streifen, die alle die gleiche Breite haben. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen und der eingestellte Fluß steuern, daß man im Step-Flow-Mode arbeitet. Wird die entstandene Struktur nachgetempert, so zeigt sich im wesentlichen eine Glättung der zum Teil rauhen Dot- beziehungsweise Streifenkanten.

Nun zu der Frage, warum sich bei einer Bedeckung zwischen 1 und 2 TL die auf dem CaF₁-Interface befindlichen CaF₂-Streifen auf der Stufenoberkante anordnen. Die intuitiv zu erwartende Anordnung an der Stufenunterkante wird vermieden. Selbst bei einer Bedeckung von nahezu 2 TL bleibt ein Streifen an der Stufenkante über, an dem immer noch das CaF₁-Interface sichtbar ist. Abbildung 4.17 zeigt schematisch eine Erklärung für die hier wirkenden Mechanismen.

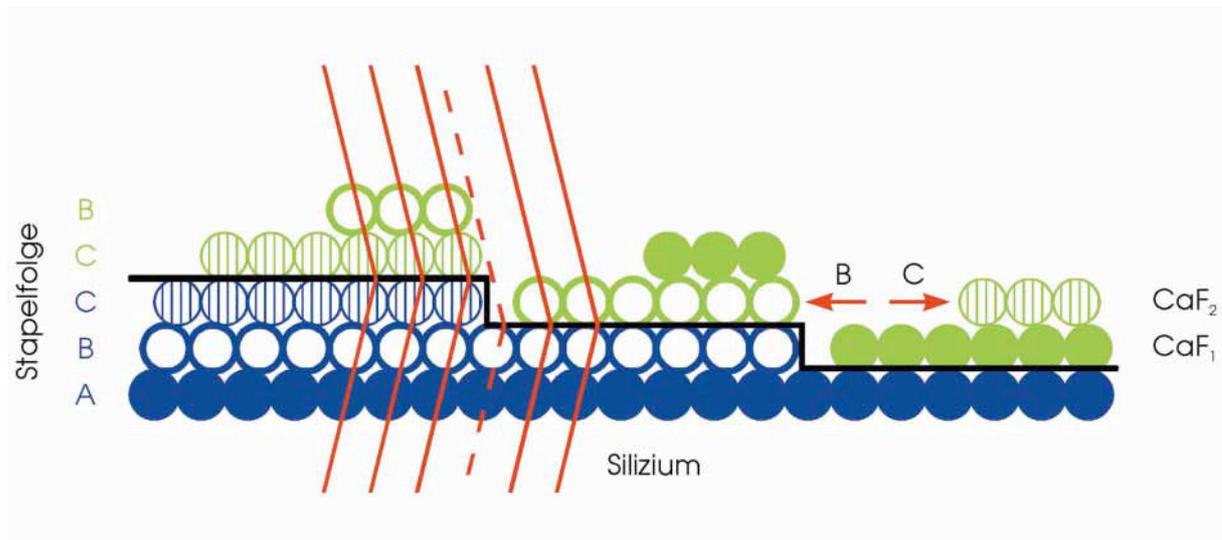


Abb. 4.17: Schematische Darstellung von CaF_2 -Streifen auf dem CaF_1 -Interface
 Symbolisiert dargestellt ist nur eines der zwei Siliziumatome (blau) in der Basis des Diamantgitters und nur das Kalziumatom (grün) des CaF_2 . Die roten Linien zeigen die $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Ebenen in der Seitenansicht.

Gezeigt ist die Seitenansicht der nach dem in Abschnitt 4.4.1 vorgestellten Heizzyklus präparierten Probe. Für die gestufte Siliziumoberfläche ist stellvertretend für die Basis des Diamantgitters ein Siliziumatom dargestellt. Die CaF_1 - beziehungsweise CaF_2 -Schicht wird durch ein Kalziumatom repräsentiert.

Wie bereits in Abschnitt 4.2 gezeigt, wächst das CaF_2 bei einer Temperatur von $620\text{ }^\circ\text{C}$ in der B-Orientierung auf das Siliziumsubstrat auf. Diese Rotation der Orientierung der CaF_1 -Schicht um 180 ° im Vergleich zur Orientierung des Siliziums zieht eine Umkehrung der Stapelfolge nach sich. Aus „A-B-C“ für das Silizium wird „C-B-A“ für das $\text{CaF}_1/\text{CaF}_2$ -System. Die Folge ist eine Unregelmäßigkeit in der Schicht an der Stufenkante, da hier passende Bindungspartner für die auf der unteren Stufe gewachsene CaF_1 -Schicht fehlen.⁶⁵ Ferner bedingt die relativ hohe Substrattemperatur eine Erhöhung des Gittermisfits von $0,6\text{ }%$ bei Raumtemperatur auf circa $1,9\text{ }%$ bei $625\text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁶ Daraus folgt, daß in die CaF_1 -Schicht eine große Dehnungsspannung

⁶⁵ Vgl. Cho, Liu, Gnade, Kim, Nishioka (1992).

⁶⁶ Vgl. Schowalter, Fathauer (1989).

in der Ebene parallel zur Oberfläche eingebaut wird, die während des Aufdampfens nur bedingt durch die Stufen abgebaut werden kann. Wird die Probe jedoch anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, so bleibt die Spannung in der Schicht erhalten, da der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von CaF_2 mit $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ circa achtmal so groß ist wie der von Silizium, der einen Wert von $2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur hat.⁶⁷ Die Folge ist ein nicht relaxiertes CaF_1 -Interface, das an den Stufenkanten eine Unregelmäßigkeit in der Schichtbildung aufweist. Diese Unregelmäßigkeit stellt das Nicht-Schließen der Interface-schicht dar. Es entsteht eine Art Spalt an der Stufenunterkante. Welche Folgen ergeben sich daraus nun für die CaF_2 -Streifen, die sich in der zweiten Lage auf dem CaF_1 -Interface befinden? Nach dem Aufdampfen der 1,5 TL in der B-Orientierung bei einer Substrattemperatur von $620 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die erste Lage bei einer Temperatur von $830 \text{ }^\circ\text{C}$ in ein Ca-terminiertes Interface umgewandelt. Im sich anschließenden Nachtempern bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ wird dem nun vorhandenen $\text{CaF}_1/\text{CaF}_2$ -System Zeit und Energie zur Relaxation gegeben. In dieser Phase des Heizzyklus' sprechen zwei Argumente gegen eine Anordnung der auf dem CaF_1 -Interface beweglichen CaF_2 -Streifen an der Stufenunterkante. Zum einen existiert dort eine Inkompatibilität in der Stapelfolge. Dadurch findet das wachsende CaF_2 keinen geeigneten Bindungspartner zum CaF_1 an der Stufenkante. Zum anderen, und das ist das stärkere Argument, existiert im Interface an der Stufenunterkante eine wesentlich stärkere Spannung aufgrund des Gittermisfits als an der Stufenoberkante. Dort findet die CaF_1 -Schicht eine freie Kante vor, die eine stärkere Relaxation der Schicht erlaubt. Damit wird es für das sich darauf befindliche CaF_2 energetisch günstiger, sich an der Stufenoberkante anzulagern, da die Relaxation des Interface aufgrund der großen Entfernung von der Stufenunterkante dort am größten ist. So kann auch der CaF_2 -Streifen an dieser Stelle stärker relaxieren und damit eine energetisch günstigere Formation einnehmen. Dieser Effekt wird durch die unterschiedlichen Längenausdehnungskoeffizienten von Substrat und Interface bei der Abkühlung auf Raumtemperatur noch verstärkt. Durch das langsame Abkühlen wird versucht, sowohl dem Interface als auch dem Streifen ausreichend Zeit zur Relaxation zu geben. Vergleicht man die Abbildungen 4.11 und 4.12 miteinander, so zeigt die bizarre Struktur in Abbildung 4.12 sehr deutlich die Auswirkungen eines nicht ausreichend relaxierten Interface. Die CaF_2 -Streifen weisen eine sehr unregel-

⁶⁷ Vgl. Schowalter, Fathauer (1989).

mäßige Anordnung auf, was auf Spannungen in der Schicht schließen läßt. Außerdem ist den Streifen beim Abkühlen nicht ausreichend Zeit zur Relaxation gegeben worden.

Vor dem Hintergrund der in Abschnitt 4.4 diskutierten Meßergebnisse ist festzuhalten, daß bei der Präparation von CaF_2 -Streifen auf dem CaF_1 -Interface auf eine gleichmäßige und größtmögliche Relaxation der Schicht während des Wachstums und beim sich anschließenden Abkühlen zu achten ist. Aufgrund der B-Orientierung des CaF_1 -Interface treten zwei Effekte auf. Zum einen verändert sich die Stapelfolge, zum anderen treten an der Stufenkante Unregelmäßigkeiten in der Interfaceausbildung auf. Die Folge ist, daß selbst bei einer Bedeckung von nahezu zwei Monolagen eine Art abstoßende Wechselwirkung zwischen den Schichten auf benachbarten Terrassen zu beobachten ist, die aus den fehlenden „Bindungspartnern“ resultiert.

Diese drei Besonderheiten, die durch die Kombination des CaF_1 -Interface mit der sich darauf befindenden CaF_2 -Schicht auf der gestuften Siliziumoberfläche entstehen, steht zwar dem Schichtwachstum im Step-Flow-Mode entgegen, es fördert jedoch die Entstehung von perfekten Nanostrukturen.

5. Rastertunnelspektroskopie an CaF₁ und CaF₂

In diesem Kapitel wird die Frage beantwortet, wie es mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie möglich ist, CaF₁, CaF₂ und Silizium bei STM-Messungen zu unterscheiden. In Abschnitt 5.1 wird zunächst die Frage diskutiert, wie man auf Isolatoren tunnelt. In den Abschnitten 5.2 und 5.3 werden dann die Ergebnisse der STS-Messungen vorgestellt. Der Abschnitt 5.2 stellt die im Rahmen dieser Arbeit an dem System CaF₂/CaF₁/Si gemessenen Spektren vor und dient mit der Bestimmung der Leitungsbandminima von CaF₁ und CaF₂ als Grundlage für die in Abschnitt 5.3 im Constant-Height-Mode gemessenen Bilder. Die so entstehenden chemisch selektiven Bilder haben eine Auflösung von 1 nm und bieten damit die Möglichkeit, Isolatoren in Nanostrukturen abzubilden. Es handelt sich hierbei um eine Methode, die bislang in der hochauflösenden Mikroskopie gefehlt hat.⁶⁸

5.1 CaF₂ auf Silizium - Tunneln auf Isolatoroberflächen

Bei CaF₂ handelt sich um einen Isolator mit einer Bandlücke von 12,1 eV.⁶⁹ Damit stellte sich zu Beginn der Messungen die Frage, wie man STM-Untersuchungen an einem Isolator vornehmen kann. Hinzu kam das Problem, daß für CaF₂ zwei unterschiedliche Interfacestrukturen entstehen können (siehe Abschnitt 4.2), die in den STM-Aufnahmen unterschieden werden sollten. Wie diese Anforderung erfüllt werden kann, ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt.

68 Für einen Überblick vgl. Jung, Himpsel, Schlittler, Gimzewski (1998).
Für die Identifikation verschiedener chemischer Spezies bei TEM vgl.
Browning, Chisholm, Pennycook (1993).
Muller, Tzou, Raj, Silcox (1993).
Batson (1993).

69 Vgl. Schowalter, Fathauer (1989).

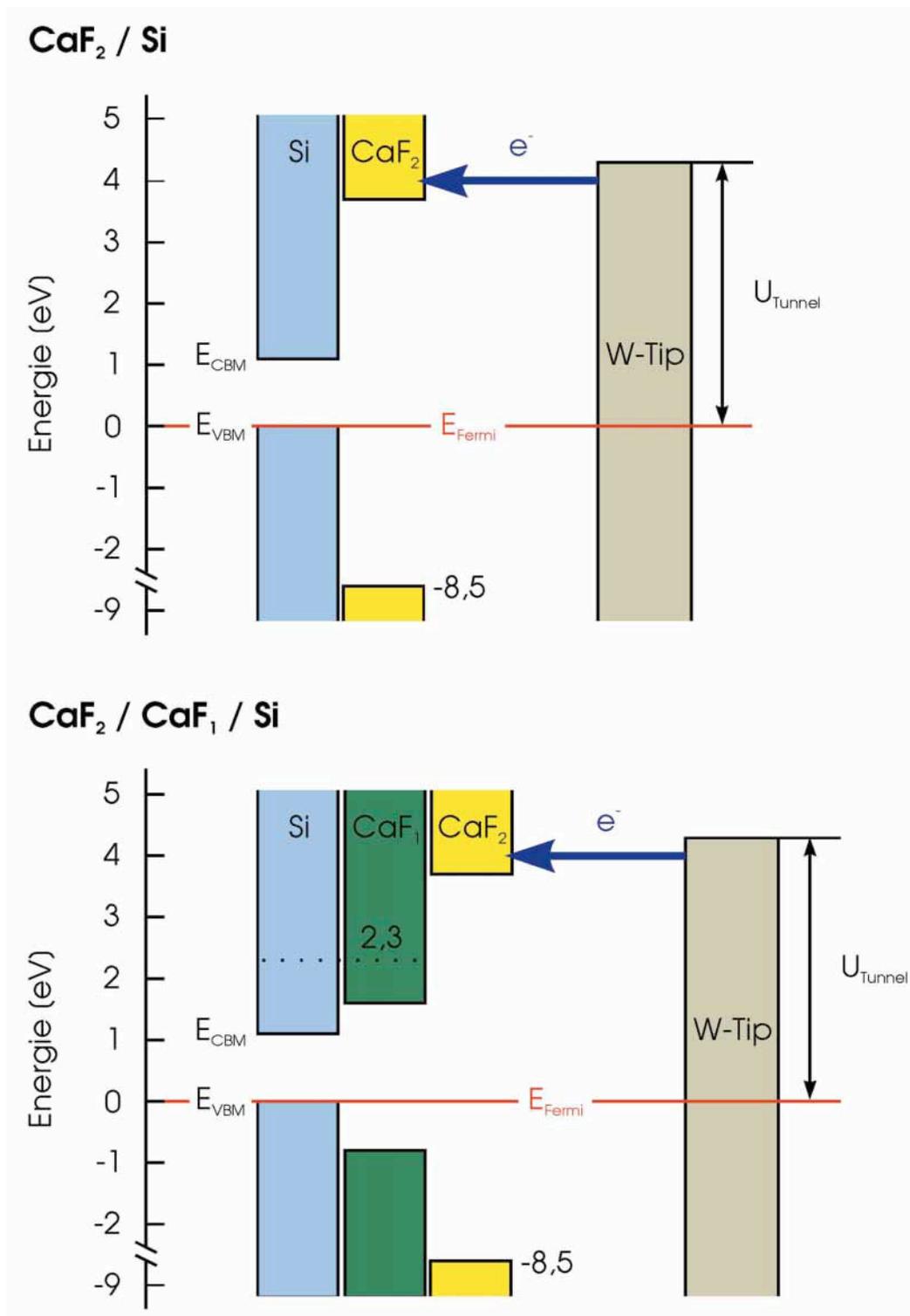


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des chemisch-selektiven Tunnelns an den Systemen CaF_2/Si und $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$ ⁷⁰

⁷⁰ Die Zahlenwerte für die Abstände zwischen VBM und Fermi-niveau beziehungsweise CBM und Fermi-niveau sind aus Heinz, Himpfel, Palange, Burstein (1989) entnommen.

Die STS-Messungen ergeben für E_{CBM} von CaF_1 einen Wert von 2,3 eV.

Wie aus der Literatur bekannt ist, kann man in das Leitungsbandminimum (CBM: Conduction Band Minimum) tunneln, wenn eine entsprechend hohe Tunnelspannung U_{Tunnel} angelegt wird.⁷¹ Hierbei tunneln Elektronen vom Tip in die Probe. Im oberen Teilbild ist das System CaF₂ auf Silizium dargestellt, während im unteren Teilbild das System CaF₂/CaF₁/Si gezeigt ist. Auf der linken Seite im oberen Teil sind die Bandlücken des Siliziumsubstrates und der CaF₂-Nanostruktur dargestellt. Im unteren Bild ist dies um das CaF₁-Interface ergänzt. Auf den jeweils rechten Seiten der Teilbilder der Abbildung 5.1 ist der metallische Tip aus Wolfram eingezeichnet. Das Fermi-niveau liegt direkt am Valenzbandmaximum (VBM: Valence Band Maximum) des Siliziumsubstrates, welches eine Bandlücke von 1,1 eV besitzt. Der Abstand des CBM vom Fermi-niveau beträgt beim CaF₁ zwischen 1,4 und 1,8 eV.⁷² Da das F-terminierte Interface eine optische Bandlücke von 2,4 eV aufweist, liegt das VBM in einem entsprechenden Abstand unterhalb des Fermi-niveaus. Beim CaF₂ verhält es sich ähnlich. Der Abstand Fermi-niveau - CBM beträgt 3,6 eV, und das VBM liegt 8,5 eV unterhalb des Fermi-niveaus.⁷³ Weiterhin ist der bei den hier durchgeführten STS-Messungen gemessene Wert von 2,3 eV für den Abstand Fermi-niveau - CBM vom CaF₁ in das untere Teilbild eingetragen. Eine nähere Diskussion dieses Wertes findet in Abschnitt 5.2 statt.

Um das CaF₂ bei dem System CaF₂/Si in den STM-Bildern sichtbar zu machen, legt man eine Tunnelspannung U_{Tunnel} an, die oberhalb des CBM liegt und demnach ≥ 4 V sein muß. Der Tunnelstrom beträgt dann zwischen 0,3 und 1,0 nA. Man tunnelt nun direkt in das Leitungsband vom CaF₂, so daß die CaF₂-Nanostrukturen sichtbar werden. Die hierbei in den Isolator tunnelnden Elektronen gehen durch diesen hindurch in das darunterliegende Substrat und verhindern so, daß sich das CaF₂ auflädt. Dies funktioniert aber nur, wenn der Isolatorfilm dünner als ≈ 10 nm ist, der mittleren freien Weglänge am CBM. Bei Tunnelspannungen unterhalb des

71 Vgl. Avouris, Wolkow (1989).

Vgl. Ludeke, Bauer, Cartier (1995).

Vgl. LaBella, Schowalter, Ventrice (1997).

Vgl. Cuberes, Bauer, Wen, Prietsch, Kaindl (1994).

Vgl. Nakayama, Katayama, Selva, Aono (1994).

Vgl. Sumiya, Miura, Tanaka (1996).

72 Vgl. Heinz, Himpsel, Palange, Burstein (1989).

Vgl. McLean, Himpsel (1989).

Vgl. Bouzidi, Coletti, Debever, Longueville, Thiry (1992).

73 Vgl. Heinz, Himpsel, Palange, Burstein (1989).

CBM versucht der Tip, sich an das Siliziumsubstrat anzunähern, wobei häufig CaF_2 -Cluster vom Tip aufgenommen werden und die Tunnelspitze so isolierend wird und ein weiteres Tunneln unmöglich ist.

Befindet sich zwischen CaF_2 -Nanostruktur und Siliziumsubstrat noch ein CaF_1 -Interface, so ist hierbei eine Unterscheidung zwischen CaF_2 und CaF_1 über dieselbe Methode wie bei Si und CaF_2 möglich. Befindet man sich mit der Tunnelspannung oberhalb des CBM vom CaF_2 , also bei circa +4 V, so bildet man die CaF_2 -Struktur ab. Geht man mit U_{Tunnel} zwischen die CBM von CaF_1 und CaF_2 , U_{Tunnel} beträgt dann circa +3 V, dann ist über einen kurzen Zeitraum zwar noch ein relativ stabiles Tunneln auf dem CaF_1 möglich, aber nach kurzer Zeit wird auch hier der Tip aufgrund von aufgenommenen CaF_2 -Clustern isolierend. Die CaF_2 -Strukturen sind bei diesen Tunnelspannungen nicht mehr sichtbar. Eine Diskriminierung von CaF_1 gegen Si ist nicht durchgeführt worden, da im wesentlichen geschlossene CaF_1 -Schichten gewachsen worden sind. Auf denen läßt sich aber problemfrei bei Tunnelspannungen von ≈ 3 V scannen.

Die chemische Selektivität beim Tunneln wird für die verschiedenen Spezies des Isolators Kalziumfluorid über die Höhe der eingestellten Spannung und der Messung des dazugehörigen Tunnelstromes erreicht. Der Tip wird bei diesem Meßvorgang bei ausgeschalteter Feedbackregelung in einem konstanten Abstand zur Probe gehalten. Entsprechende Constant-Height-Bilder sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 für die Diskriminierung von CaF_2 gegen Silizium beziehungsweise gegen CaF_1 gezeigt.

5.2 Die Leitungsbandminima von CaF₁ und CaF₂

Um gezielt eine Information über die lokale chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu erhalten, ist auf einer Fläche von $3 \times 3 \text{ nm}^2$ eine spektroskopische Untersuchung des atomar flachen Oberflächenausschnittes durchgeführt worden. Für reproduzierbare Meßergebnisse ist es zwingend erforderlich, daß man sowohl Driftfreiheit von Probe und Tip hat als auch eine sehr hohe Qualität der Tunnelspitze. Hierzu ist eine Probe, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, präpariert worden. Anschließend ist die Probe ausreichend lange im STM abgekühlt worden, so daß thermische Drifteffekte ausgeschlossen werden konnten, die neben Piezocreep dominierend sind. Die sehr hohe Qualität der Spitze, für die es im engeren Sinn kein quantitatives Maß gibt, ist die andere Voraussetzung für reproduzierbare Spektroskopieergebnisse, da die Form der Spitze einen Einfluß auf das Meßergebnis hat.⁷⁴ Um also Einflüsse der Tunnelspitze auszuschließen, sollten die jeweiligen Messungen auf unterschiedlichen Proben und mit unterschiedlichen Spitzen reproduziert werden.

Ziel der Messung war es, sowohl zwischen zwei CaF₂-Streifen, also auf dem CaF₁-Interface, als auch direkt auf einem CaF₂-Streifen konkret das CBM zu messen, um hiermit einen eindeutigen Beweis für die aufgrund der Präparation vermutete Schichtstruktur zu erhalten. Da diese Nanostrukturen jeweils nur circa 7 nm breit sind und sich eine Verkleinerung des Meßfeldes unter 9 nm^2 ungünstig auf die Statistik der Meßwerte auswirkt, ist es zwingend erforderlich, eine driftfreie Probe zu haben. Ansonsten kann es passieren, daß die Spitze, während die Feedbackregelung abgeschaltet ist, in eine andere Struktur crasht und dadurch beschädigt werden kann beziehungsweise die Meßergebnisse verfälscht.

In das 9 nm^2 große Feld wird ein gleichmäßiges Raster von 400 Meßpunkten gelegt, an denen Strom-Spannungs-Kurven (I/V-Kurven) gemessen werden. Zu diesem Zweck wird an dem jeweiligen Meßpunkt die Feedbackregelung der Spitze abgeschaltet und in Abhängigkeit von der Tunnelspannung der Tunnelstrom gemessen. An jedem Punkt wird jedoch nicht nur eine einzige Spannung eingestellt, sondern es wird ein ganzes Spektrum generiert, das beispielsweise von 2 V bis 4 V in 0,1 V-Schritten durchfahren wird. Bei jeder dieser auf diese Weise eingestellten Tunnelspannungen des Intervalls wird der zugehörige Tunnelstrom gemessen. Dieser Vorgang wiederholt sich an jedem der 400 Meßpunkte auf der Probe. Um von einem

⁷⁴ Vgl. Feenstra (1994).

zum nächsten Meßpunkt im Raster zu gelangen, wird die Feedbackregelung wieder eingeschaltet, und bei einem voreingestellten Tunnelstrom wird der Tip an den nächsten Rasterpunkt bewegt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Messungen am stabilsten sind, wenn die Stabilisierungsspannung, also der konstante Abstand zwischen Tip und Probe während der Aufnahme des Spektrums, 0,3 V über der oberen Grenze des Meßintervalls liegt. Für ein Intervall von 2 bis 4 V wären das also 4,3 V.

Aus den so generierten I/V-Kurven lassen sich aber noch nicht direkt Aussagen ableiten. Hierfür ist die Berechnung der differentiellen Leitfähigkeit dI/dV beziehungsweise ihre normalisierte Version $(dI/dV)/(I/V)$ interessant, da man aus ihr die Zustandsdichte ableiten kann (siehe Abschnitt 2.2).⁷⁵ Abbildung 5.2 zeigt die bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten STS-Messungen am System $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$ erhaltenen dI/dV -Kurven (unterer Bildteil) beziehungsweise die normalisierten $(dI/dV)/(I/V)$ -Kurven (oberer Bildteil).

Dargestellt sind mehrere Spektren, die über unterschiedliche Spannungsintervalle (durch unterschiedliche Farben dargestellt) gemessen worden sind, um eine Sättigung des Verstärkers für den Tunnelstrom zu vermeiden und um die Höhe des Tips über der Probe zu variieren. Im linken Teil sind die auf der CaF_1 -Fläche generierten Spektren gezeigt (Spektren mit kreisförmigen Symbolen), während im rechten Teil die Messungen auf den CaF_2 -Streifen dargestellt sind (Spektren mit quadratischen Symbolen). Die Position der Leitungsbandkanten über dem Fermi-niveau lassen sich aus den lokalen Maxima in den dI/dV -Kurven ablesen, die zu wohldefinierten Peaks in der normierten differentiellen Ableitung werden. Der Peak für das CaF_2 liegt bei 3,7 eV und der für CaF_1 bei 2,3 eV. Photoemission⁷⁶ und Inverse Photoemission⁷⁷ lassen einen CBM-Wert für das CaF_2 von 3,6 bis 3,8 eV und für das CaF_1 von 1,4 bis 1,8 eV oberhalb des Fermi-niveaus erwarten. Ersterer stimmt sehr gut mit den hier gemessenen 3,7 eV überein. Hingegen liegen die 2,3 eV vom CaF_1 deutlich über den bisher gemessenen Leitungsbandkan-

⁷⁵ Vgl. Duke (1969).

Vgl. Lang (1986).

Vgl. Feenstra (1994).

⁷⁶ Vgl. Rieger, Himpsel, Karlsson, McFeely, Morar, Yarmoff (1986).

Vgl. Olmstead, Uhrberg, Bringans, Bachrach (1987).

Vgl. Heinz, Himpsel, Palange, Burstein (1989).

Vgl. McLean, Himpsel (1989).

⁷⁷ Vgl. Bouzidi, Coletti, Debever, Longueville, Thiry (1992).

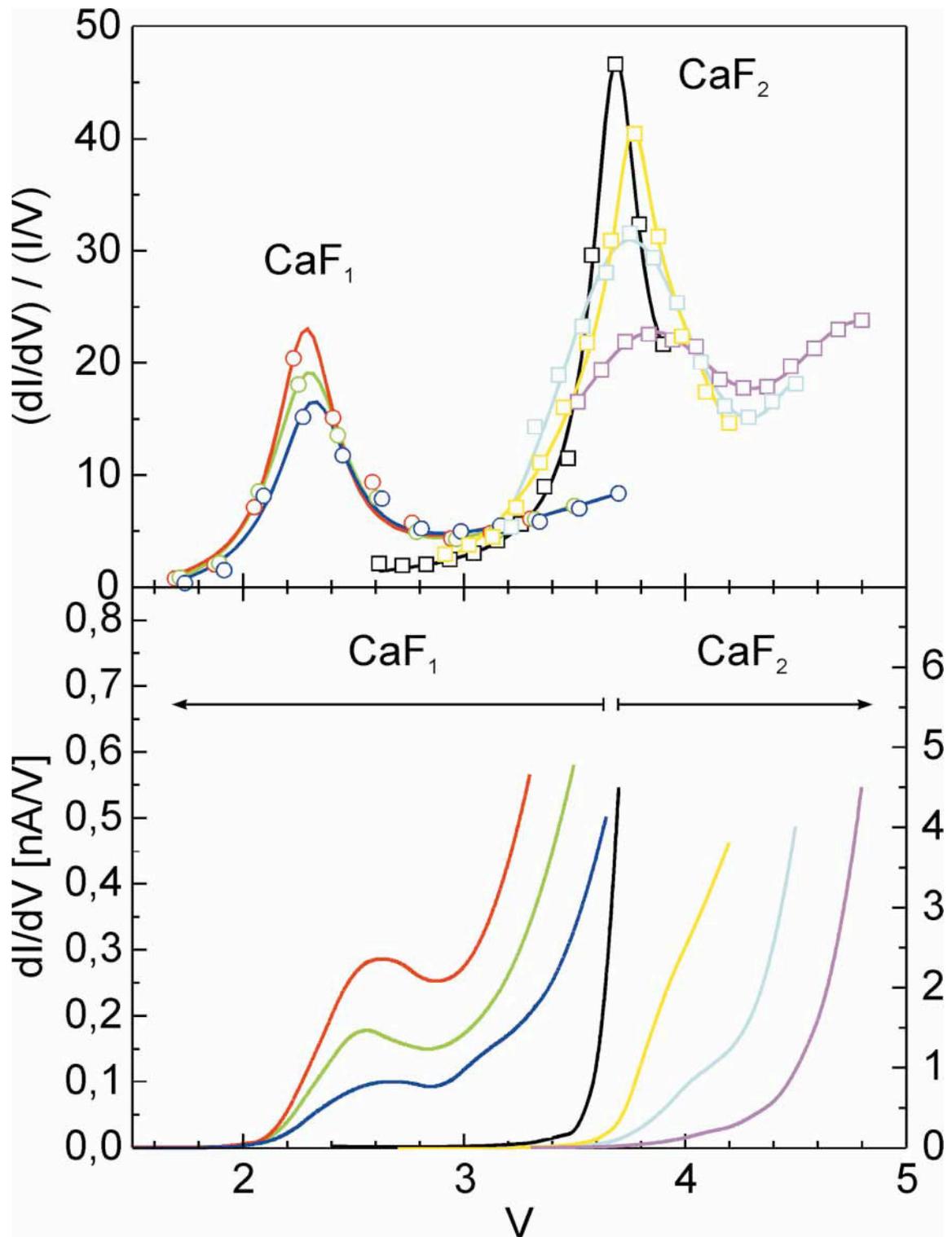


Abb. 5.2: Differentielle Leitfähigkeit von CaF_1 - und CaF_2 -Nanostrukturen
 Die unterschiedlich eingefärbten Kurven zeigen die unterschiedlichen Spannungsintervalle, in denen die Spektren gemessen worden sind.

ten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Hybridisierung des Ca 4s-Zustandes mit dem L_1 -Zustand des Siliziums, der gerade bei 2,4 eV liegt und mit dem CBM der Si(111)-Oberfläche bei $\bar{\Gamma}$ zusammenfällt.⁷⁸ Weiterhin fällt auf, daß sowohl der CaF_1 - als auch der CaF_2 -Peak für geringere Abstände des Tips zur Probe, also kleinere Stabilisierungsspannungen, einen leichten Shift zu niedrigeren Spannungen zeigen. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch Bildladungen, die vom Tip im Substrat induziert werden (siehe unten).

Während die lokalen Maxima in den Kurven der differentiellen Leitfähigkeiten bereits aus STS-Messungen an Halbleitern bekannt sind, waren die in den $(dI/dV)/(I/V)$ -Kurven mit großer Intensität eindeutig hervortretenden Peaks eine Überraschung.⁷⁹ Welche Gründe kann es dafür geben?

An erster Stelle sei hier die Wechselwirkung zwischen Tip und Oberfläche genannt. Wie *Feenstra (1994)* bereits im Zusammenhang mit Halbleitern eine Tip-induzierte Veränderung der Bandstruktur diskutiert hat, ist dies auch im Zusammenhang mit dem hier untersuchten Isolator denkbar, der eine ionische Struktur hat. So wäre es möglich, daß das elektrische Feld der Tunnelspitze die Ionen im Kristall beeinflusst. Um dies herauszufinden, sind, wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, Spektren in unterschiedlichen Spannungsintervallen mit verschiedenen Stabilisierungsspannungen und damit bei verschiedenen Abständen Tip - Oberfläche gemessen worden. Es zeigt sich, daß die Intervalle, die bei 2,6 beziehungsweise 2,9 V beginnen, die Halbwertsbreite (FWHM: Full Width at Half Maximum) reduzieren und damit den Wert für das CBM deutlicher herausstellen, aber in weit geringerem Maße zu einer Verschiebung der eigentlichen Peakposition beitragen. Der Tip beeinflusst also wesentlich stärker die Intensität, aber nicht die Position des Peaks.

Ein weiterer Grund für die hohen Intensitäten kann im sogenannten resonanten Tunneln in Bildzustände liegen. Dieser Vorgang ist bereits an Metalloberflächen beobachtet worden und wäre auch für Isolatoren denkbar.⁸⁰

Eine bei den hier durchgeführten Messungen nicht auftretende Divergenz der normalisierten

78 Vgl. Himpfel (1990).

79 Vgl. Salemink, Albrektsen, Koenraad (1992).

Vgl. Gwo, Chao, Shih, Sadra, Streetman (1993).

Vgl. Goldman, Feenstra, Silfvenius, Stalnacke, Landgren (1997).

Vgl. berechnete Spektren in Viernow, Petrovykh, Kirakosian, Lin, Men, Henzler, Himpfel (1999).

80 Vgl. Jung, Mo, Himpfel (1995).

Vgl. Himpfel, Jung, Seidler (1998).

differentiellen Leitfähigkeit am CBM kann ein weiterer Grund für die hohen Intensitäten sein. Wie *Feenstra (1994)* bereits herausgestellt hat, divergieren $(dI/dV)/(I/V)$ -Spektren für Halbleiter am Leitungsbandminimum. Die differentielle Leitfähigkeit behält einen endlichen Wert, und bei der Annäherung an das Leitungsbandminimum von oben geht der Tunnelstrom in der Bandlücke auf Null, so daß der Quotient I/V Null wird und damit die $(dI/dV)/(I/V)$ -Spektren an dieser Stelle divergieren. Bei den hier untersuchten dünnen Isolatorschichten bleibt der Tunnelstrom in der Bandlücke jedoch endlich, und damit geht I/V auch nicht auf Null zurück. Die vom Siliziumsubstrat herrührenden Zustände zeigen einen exponentiellen Abfall im CaF_2 -Isolatorfilm. An der CaF_1 - beziehungsweise CaF_2 -Oberfläche bleibt dann eine endliche Zustandsdichte, in die ebenfalls getunnelt werden kann. Dadurch zeigen die jeweiligen Peaks eine sehr große Intensität.

Vor diesem Hintergrund ist festzuhalten, daß auf diesem Weg eine Zuordnung der verschiedenen chemischen Spezies in einer Größenordnung von wenigen Nanometern möglich ist. Das dazu nicht immer komplette I/V -Spektren generiert werden müssen, wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

5.3 Chemische Selektivität

In diesem Abschnitt soll eine Antwort auf die Frage gegeben werden, wie sich STM-Bilder aufnehmen lassen, auf denen eindeutig zu erkennen ist, welche Spezies des Isolators sich an welcher Stelle auf der Oberfläche befindet. Hier geht es um die Unterscheidung von CaF_1 und CaF_2 aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen, nicht strukturellen Eigenschaften. Erreichen läßt sich das mit Messungen im Constant-Height-Mode, indem man Bilder aus der Änderung des Tunnelstromes bei festgehaltener Tunnelspannung generiert. Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die Diskriminierung von CaF_2 gegenüber Silizium beziehungsweise von CaF_1 gegenüber CaF_2 .

Die in Abbildung 5.3 dargestellten Inseln und Streifen sind auf einer Si(111)-Probe bei 650°C gewachsen worden, die um $1,3^\circ$ in $[11\bar{2}]$ -Richtung fehlgeneigt ist. Das obere Teilbild zeigt die Ableitung der Topographieaufnahme, die bei einer Tunnelspannung von +4 V und einem Tunnelstrom von 1 nA gescannt worden ist. Eine Verteilung des gemessenen Tunnelstromes bei einer Spannung von 2 V zeigt das untere Teilbild. Genauso wie bei der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Generierung von kompletten Spektren, wird auch hier für die Messung des Tunnelstromes die Feedbackregelung abgeschaltet und der Abstand Tip - Probe bei einem Wert von in diesem Fall 4 V festgehalten. Nun stellt man eine Spannung von 2 V ein, ohne daß sich der Abstand von der Tunnelspitze zur Probe verändert und mißt den zu 2 V gehörigen Tunnelstrom. Anschließend wechselt die Tunnelspannung wieder zu 4 V, die Feedbackregelung wird wieder eingeschaltet und die Spitze wandert an die nächste Stelle auf der Probe, wo sich der ganze Vorgang wiederholt. In den so erstellten Bildern der Oberfläche ist keine Höheninformation mehr enthalten. Sie geben vielmehr Auskunft über die Bereiche, an denen sich in diesem Fall CaF_2 befindet.

Bei einer Tunnelspannung von 2 V wird direkt durch die Bandlücke vom CaF_2 in das Leitungsband des Siliziums getunnelt, so daß an den Stellen, an denen sich CaF_2 befindet, quasi kein Tunnelstrom zu messen ist. Dadurch entstehen die dunklen Bereiche im unteren Bild, bei denen es sich um die CaF_2 -Inseln handelt beziehungsweise um die mit CaF_2 bedeckten Stufenkanten der Bunched Steps. Die Inseln erscheinen im oberen Bild durch den bei der Ableitung entstehenden Eindruck des Schattenwurfes erhöht.

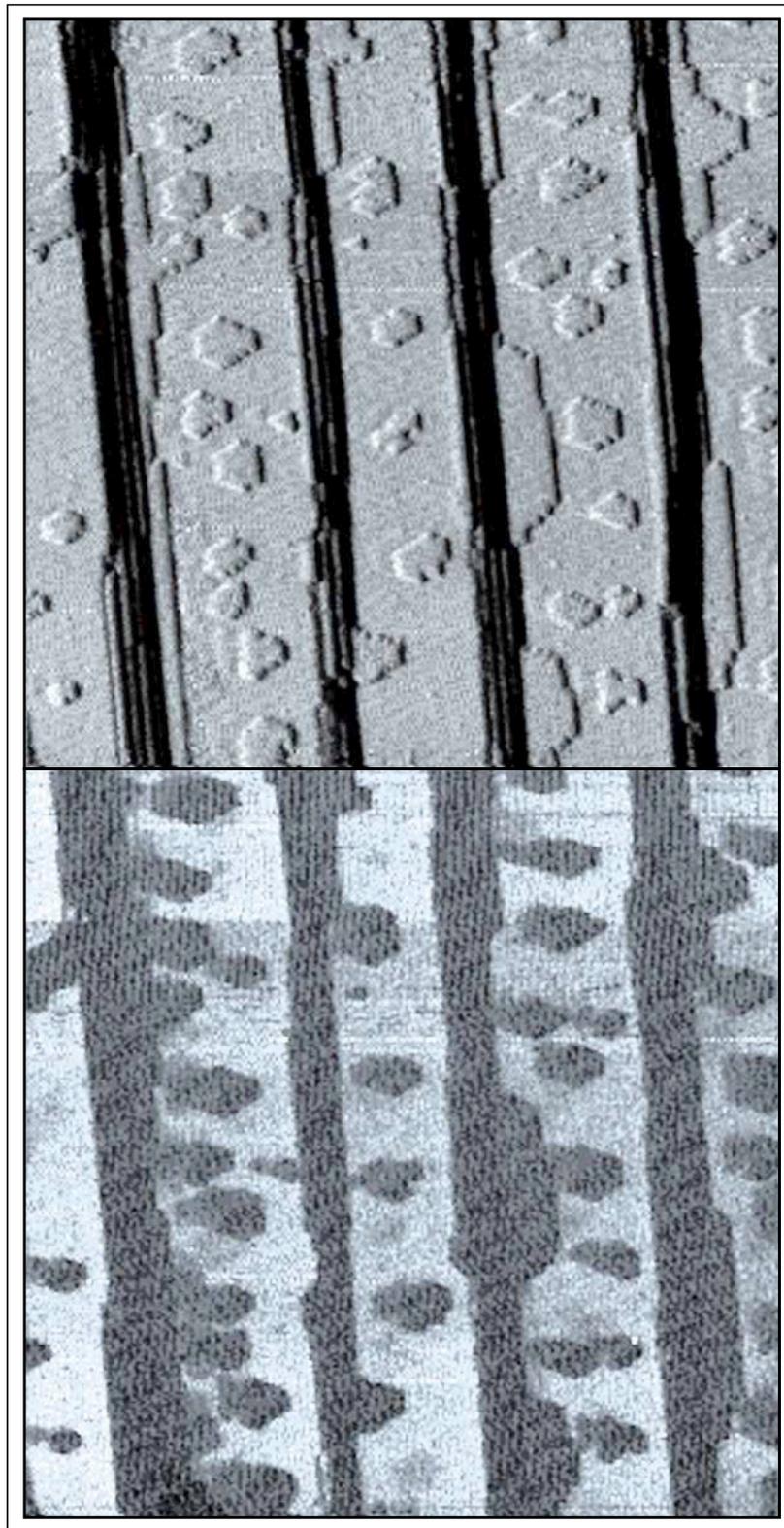


Abb. 5.3: Chemisch-selektive Aufnahme von CaF_2 -Inseln auf Silizium ($200 \times 200 \text{ nm}^2$)
Das obere Teilbild zeigt die Ableitung des bei +4 V aufgenommenen Topographiebildes. In der unteren Hälfte ist die Verteilung der Stromstärke bei einer Tunnelspannung von +2 V zu sehen.

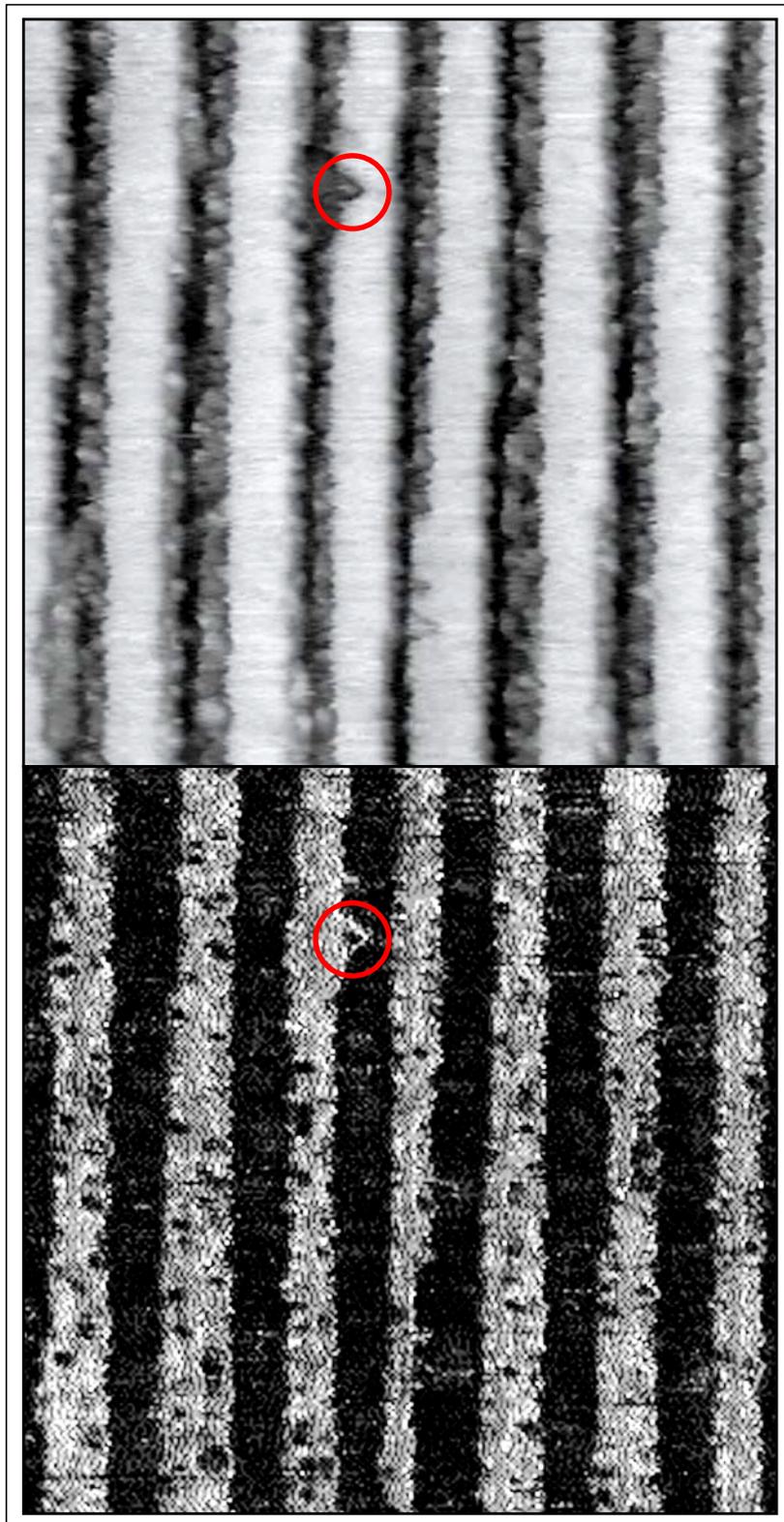


Abb. 5.4: Unterscheidung von CaF_1 und CaF_2 ($100 \times 100 \text{ nm}^2$)
Der rote Kreis markiert einen sichtbar gewordenen CaF_2 -Cluster. Das obere Teilbild zeigt die bei +4,3 V aufgenommene Topographie. Unten ist die Verteilung des Tunnelstromes bei +3,7 V dargestellt.

In Abbildung 5.4 ist das Ergebnis einer auf gleichem Weg erstellten Messung zu sehen, nur daß es hierbei um die Diskriminierung von CaF_1 gegenüber CaF_2 -Streifen beziehungsweise CaF_2 -Clustern ging.

Im oberen Teil des Bildes ist wiederum die Topographieaufnahme der nach der in Abschnitt 4.4 diskutierten Methode präparierten Probe zu erkennen. Das Bild ist bei einer Tunnelspannung von +4,3 V und einem Tunnelstrom von 0,4 nA aufgenommen worden. Der untere Teil zeigt die Verteilung der Größe des Tunnelstromes auf dem gleichen Ausschnitt der Oberfläche bei einer Spannung von +3,7 V. Die Bereiche, die eine größere Bandlücke aufweisen, also das CaF_2 , erscheinen deutlich dunkler als die übrigen mit CaF_1 bedeckten Flächen. Auch hier tritt eine Invertierung des Kontrastes zwischen Topographie- und „Strombild“ auf, die zeigt, an welcher Stelle sich welche chemische Spezies auf der Oberfläche befindet. Daß bei diesem Verfahren selbst Cluster von 1 nm Größe identifiziert werden, zeigt der vom roten Kreis eingeschlossene Bereich.

Eine genauere Betrachtung dieser sehr hohen lateralen Auflösung zeigt Abbildung 5.5.

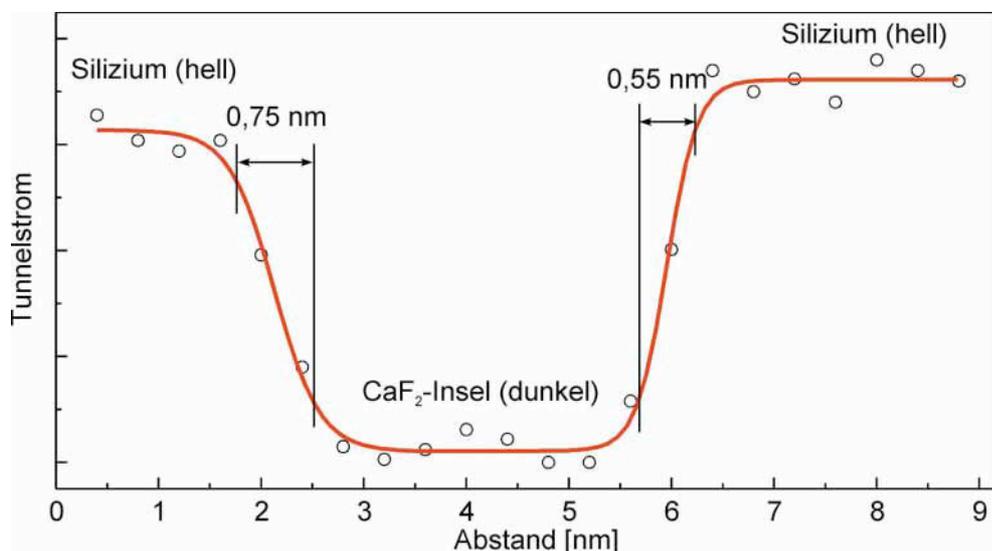


Abb. 5.5: Laterale Auflösung bei chemisch-selektivem Tunneln

Gezeigt ist ein Linescan eines chemisch-selektiven Bildes einer CaF_2 -Insel auf einer $\text{Si}(111)$ -Oberfläche, die bei 550 °C gewachsen worden ist. Genauso wie der untere Teil von Abbildung 5.3 ist auch das Bild, dem der hier gezeigte Linescan entnommen ist, bei 2 V generiert worden,

so daß der Tunnelstrom auf dem Silizium höher ist als auf den vom CaF_2 bedeckten Flächen. Nimmt man die Schärfe der Inselkanten als Kriterium für die laterale Auflösung, so liegt der Bereich, in dem die Stromstärke von 85 % auf 15 % seines Maximalwertes abfällt, bei unter 1 nm. Dies macht es möglich, selbst Cluster unterschiedlicher Spezies durch chemisch-sensitives Tunneln zu unterscheiden.

Mit den hier beschriebenen Meßmethoden ist es möglich, über die Variation der angelegten Tunnelspannung bei festgehaltenem Abstand Tip - Oberfläche eindeutig nachzuweisen, welche chemische Spezies des Isolators auf der Oberfläche vorliegt. Damit wird auch die eingangs gestellte Frage nach STM-Bildern beantwortet, die eine diskriminierende Aussage zwischen verschiedenen chemischen Spezies aufgrund von chemischen und nicht strukturellen Informationen zulassen. Durch das Tunneln in verschiedene Leitungsbandminima wird diese Unterscheidung mit großer Exaktheit und auf einer sehr kleinen Längenskala möglich.

Die in diesem Kapitel diskutierte Rastertunnelspektroskopie stellt mit seiner chemischen Selektivität auf einer Längenskala von einem Nanometer eine wichtige Ergänzung zur reinen Topographieinformation dar, die durch die Rastertunnelmikroskopie zur Verfügung steht. Die hier am Beispiel des Isolators Kalziumfluorid vorgestellte Methodik zur Identifikation verschiedener chemischer Spezies ist generell auch auf andere Isolatoren anwendbar und stellt somit ein neues Hilfsmittel zur Charakterisierung der Beschaffenheit von Oberflächen im atomaren Bereich dar.

6. Ausblick

In dieser Arbeit ist auf einer gestuften Siliziumoberfläche durch Wachstum von Kalziumfluorid im Step-Flow-Mode eine perfekte eindimensionale Nanostruktur hergestellt worden. Hierzu ist es erforderlich gewesen, eine fehlerfreie Ausgangsfläche zu erzeugen, die als Vorlage für das Wachstum von Streifen einer Breite von 5 bis 10 nm dient. Diese CaF_2 -Streifen dekorieren die Stufenkanten und bilden damit eine isolierende Barriere zwischen den aneinanderliegenden Terrassen. Bei der Präparation der $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Ausgangsfläche, die um $1,1^\circ$ in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung fehlgeneigt ist, ist es gelungen, im Durchschnitt 15 nm breite Terrassen herzustellen, die aus einer Domäne bestehen. Die Stufenkanten besitzen eine um zwei Größenordnungen höhere Kinkfreiheit als alle bisher auf Silizium erzeugten Stufen (ein Kink in 20000 Einheitszellen).⁸¹ Auf einer so präparierten Oberfläche sind CaF_2 -Streifen mit einer durchschnittlichen Breite von 7 nm gewachsen worden, die sich auf einem CaF_1 -Interface befinden und auf der Oberkante einer Stufe liegen. Betrachtet man eine Fläche von $0,16 \mu\text{m}^2$ so hat man dort 30 Streifen, die ununterbrochen und voneinander separiert sind. Außerdem war es möglich, die Siliziumstufenkanten mit regelmäßig angeordneten CaF_2 -Dots zu dekorieren, die eine durchschnittliche Größe von $8 \times 10 \text{ nm}^2$ haben. Neben der Dekoration der Stufenkanten mit nulldimensionalen Dots ist dies auch mit eindimensionalen CaF_2 -Streifen gelungen, die jedoch noch eine Vielzahl von Unterbrechungen aufweisen. Ergänzend zu den verschiedenen Wachstumsbedingungen für Nanostrukturen eines Isolators auf einem Halbleiter ist im Rahmen von STS-Untersuchungen an den gewachsenen Strukturen ein universelles Verfahren zur Messung von Leitungsbandminima etabliert worden. Damit ist es möglich, Isolatorstrukturen mit einer lateralen Auflösung von unter einem Nanometer auf einer Halbleiteroberfläche chemisch zu unterscheiden.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse ergeben sich zwei Fragestellungen, die im Rahmen zukünftiger Projekte beantwortet werden sollten. Zum einen ist es wünschenswert, ergänzende Untersuchungen am Interface zwischen den CaF_2 -Streifen und der darunterliegenden CaF_1 -

81 Vgl. Jacob, Chabal, Kuhnke, Christman (1993): 1 Kink / 100 Einheitszellen.

Vgl. Wei, Wang, Bartelt, Williams, Tung (1991): 1 Kink / 500 Einheitszellen.

Vgl. Goldberg, Wang, Bartelt, Williams (1991): 1 Kink / 600 Einheitszellen.

Vgl. Williams (1998): 1 Kink / 400 Einheitszellen.

Schicht durchzuführen, um das in Abschnitt 4.5 vorgestellte Strukturmodell zu untermauern. Denkbar hierfür wären Ionenstreuung, Röntgenstreuung oder TEM. Weniger gut geeignet sind Methoden wie LEED, da ein zu starker Beschuß der $\text{CaF}_1/\text{CaF}_2$ -Schicht mit Elektronen zu einer Aufladung und Zerstörung der Schicht führt.

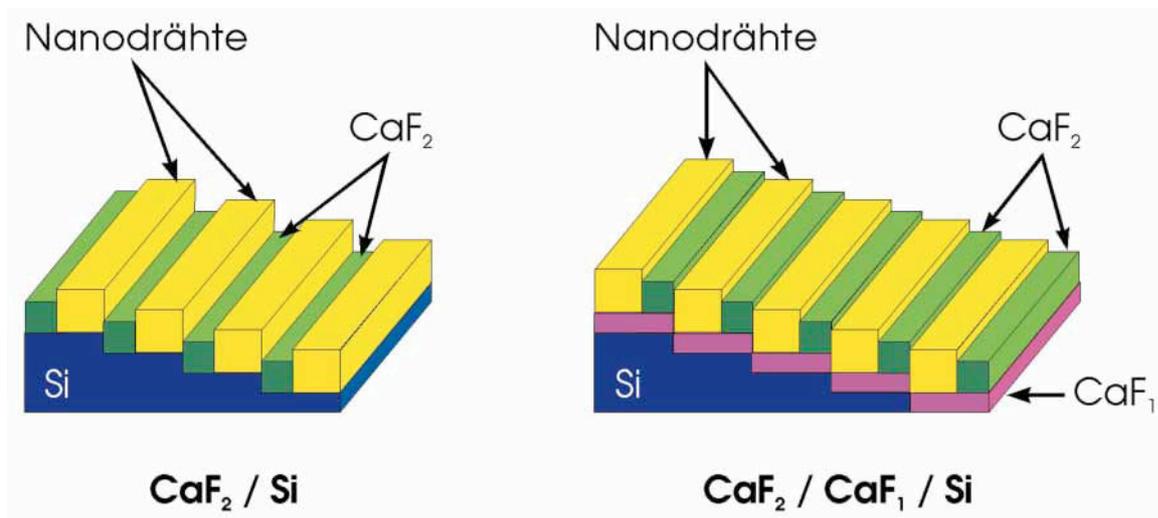


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Anordnung von Nanodrähten

Die zweite Frage ist, wie die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen eine mögliche technologische Anwendung finden können. Denkbar ist hier die weitere Verkleinerung elektronischer Bauelemente in die nächste Größendimension, also von Mikrometer- in Nanometerdimensionen.⁸² Hierbei handelt es sich um ein bereits lange verfolgtes Ziel. Neben einem Halbleiter und einem Isolator muß die Struktur noch um ein Metall ergänzt werden, welches vorzugsweise zwischen zwei isolierenden CaF_2 -Streifen liegen sollte. Schematisch ist dies in Abbildung 6.1 dargestellt. Um es gezielt dort zu positionieren, sind verschiedene Wege denkbar, von denen an dieser Stelle die chemisch-selektive Anordnung eines Metalls mit Hilfe eines Cursor-Moleküls näher betrachtet werden soll. Man spricht hierbei auch von selektiver Chemical Vapor Deposition (CVD). Das in Abbildung 6.2 gezeigte Bis(cyclopentadienyl)eisen (Ferrocen), bei dem das Eisenatom auch durch ein Nickel- oder Kobaltatom ersetzt werden kann, dient als Cursor-Molekül für das Metall. Wie sich in Versu-

⁸² Vgl. Klein, Roth, Lim, Alivisatos, McEuen (1997).

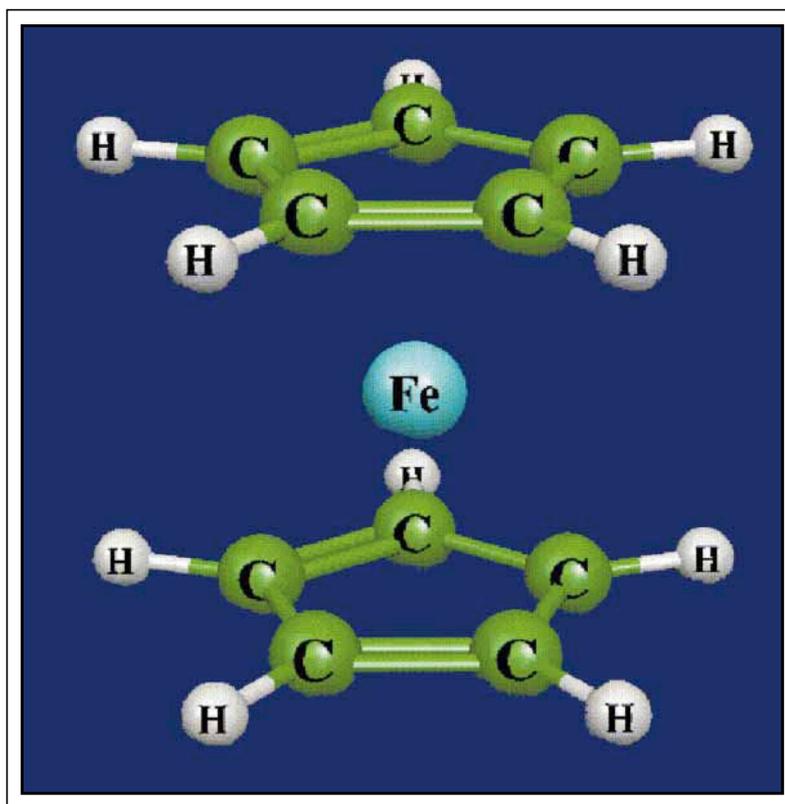


Abb. 6.2: Kugelmodell des Ferrocen-Moleküls

chen herausgestellt hat, haftet das Ferrocen besser auf den CaF_1 -Flächen als auf den CaF_2 -Streifen, so daß eine gezielte Dekoration der Streifenzwischenräume zu realisieren ist. Mit Hilfe eines Lasers geeigneter Wellenlänge und Intensität lassen sich nun die Bindungen zwischen dem Metallatom und dem Cyclopentadienyl aufbrechen, so daß das Metallatom an der jeweiligen Stelle zurückbleibt, während die volatilen Cyclopentadienylmoleküle von der Oberfläche desorbieren, ohne vorher aufzubrechen und eventuell Kohlenstoff als Verunreinigung zurückzulassen.⁸³ Somit lassen sich die „freien“ Flächen zwischen den CaF_2 -Streifen beispielsweise mit Eisen füllen, so daß auf diesem Weg ein metallischer Draht entsteht, der nur wenige Nanometer breit ist und gegenüber dem Silizium durch das CaF_1 und gegenüber seinen „Nachbarn“ durch das CaF_2 isoliert ist. Gelänge es, diesen Draht zu kontaktieren, so wären verschiedene Folgemessungen denkbar, wie zum Beispiel Leitfähigkeitsuntersuchungen⁸⁴ an

83 Vgl. Welipitiya, Green, Woods, Dowben, Robertson, Byun, Zhang (1996).

Vgl. Welipitiya, Waldfried, Borca, Dowben, Boag, Jiang, Gobulukoglu, Robertson (1998).

84 Vgl. Lüer (1997).

diesen Nanodrähten. Außerdem wäre es interessant, die magnetischen Eigenschaften dieser linearen Strukturen zu kennen, da eine mögliche Anwendung die Herstellung von Schreib-Leseköpfen beziehungsweise Speichermedien ist, bei denen man sich durch ein Übereinanderschichten verschiedener magnetischer Materialien den sogenannten Giant-Magneto-Resistance (GMR) Effekt zunutze machen könnte.⁸⁵ Ähnlich ließen sich die Zwischenräume bei den in Abbildung 4.7 gezeigten CaF_2 -Dots füllen, die dann als linear auslesbares Speichermedium dienen könnten und bei einer Dichte von 3×10^{11} dots/cm² eine tausendfach höhere Kapazität als heute verfügbare magnetische oder optische Speichermedien hätten. Zur Verwirklichung dessen sind aber noch eine Vielzahl anderer Schritte auf dem Feld der Ätztechniken⁸⁶ und im Bereich der Deposition⁸⁷ von beispielsweise magnetischen Materialien notwendig.

Die CaF_2 -Strukturen könnten außerdem in der Lithographie als Photoresist beziehungsweise Ätzmasken Anwendung finden, um Strukturen im Nanometerbereich herzustellen.

Neben dem hier vorgestellten Beispiel der Dekoration der Siliziumstufen mit einem Isolator hat diese perfekte Nanometerstruktur einen universellen Charakter. So ist es auch denkbar, daß die Stufen als Vorlage zur Anordnung von Nanotubes⁸⁸ oder großen organischen Molekülen⁸⁹ dienen könnten. Über das Design von Molekülen mit bestimmten Eigenschaften wäre es denkbar, auf der universell nutzbaren Ausgangsfläche eine Struktur aufzubauen, die als Schnittstelle zwischen organischen und anorganischen Anwendungen auf kleinstem Raum geeignet wäre.

85 Vgl. Himpfel, Ortega, Mankey, Willis (1998).

86 Vgl. Boland, Weaver (1998).

Vgl. Younkin, Berggren, Johnson, Prentiss, Ralph, Whitesides (1997).

87 Vgl. Shen, Wang, Tucker (1997).

Vgl. Adams, Mayer, Swartzentruber (1996).

88 Vgl. Tans, Devoret, Dai, Thess, Smalley, Geerligs, Dekker (1997).

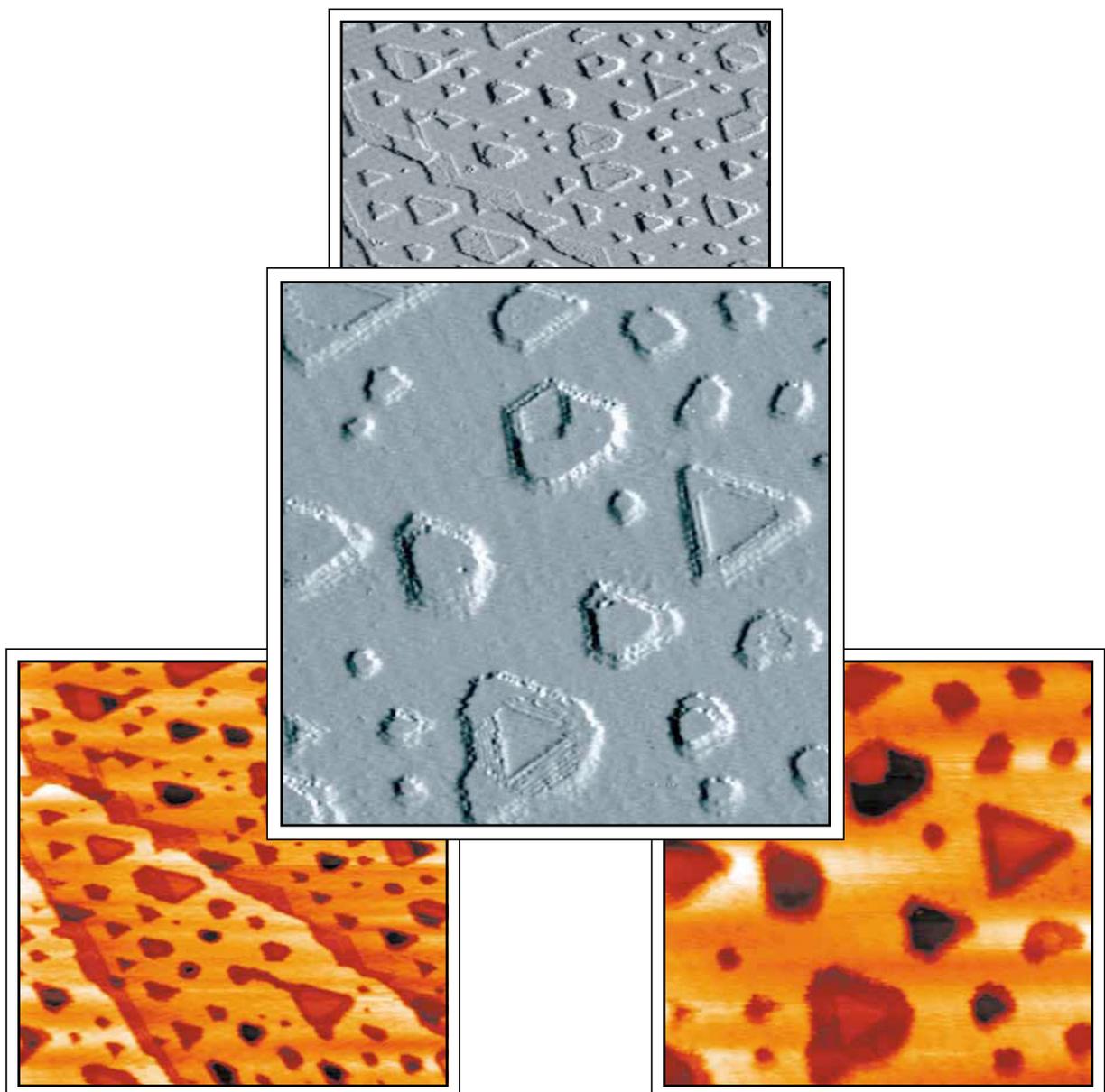
Vgl. Wildöer, Venema, Rinzler, Smalley, Dekker (1998).

89 Vgl. Jung, Schlittler, Gimzewski, Tang, Joachim (1996).

Vgl. Jung, Schlittler, Gimzewski (1997).

Schlußwort - Die Natur als Künstlerin

Bei der Betrachtung der Bilder auf dieser Seite, es handelt sich um circa 1,8 TL Kalziumfluorid auf einer nominell flachen Siliziumfläche, läßt sich die Frage, ob die Natur eine Künstlerin ist oder nicht, sicherlich mit „Ja“ beantworten. Im engeren Sinn gilt dies aber nur, wenn man den Einfluß des Menschen auf das Ergebnis, also das Kunstwerk, mit einbezieht. Denn unter Kunst wird üblicherweise die schöpferisch gestaltende Tätigkeit des Menschen verstanden. In dem Moment, in dem der Physiker anfängt, Nanostrukturen zu gestalten, zu designen, ist er also ein Künstler, der für sein Kunstwerk gezielt bestimmte Eigenschaften von Elementen der



Natur ausnutzt. In diesem kreativen Prozeß hilft ihm eine weitere Größe, die er nicht beeinflussen kann - die Zeit. Es ist die Zeit, die diese gestalterischen Prozesse lenkt. Sie schreitet kontinuierlich und unendlich fort, und wir haben bei einem Experiment nur die Möglichkeit alle anderen Elemente, wie zum Beispiel Temperaturen, an diese kontinuierlich voranschreitende Größe anzupassen, und über diesen Weg Einfluß auf das Ergebnis zu nehmen. Der Mensch, der ein Element der Natur ist, wird natürlich durch die Zeit begrenzt und dadurch beeinflußt.

Diese Erkenntnis war die Prämisse meines Handelns in den letzten Jahren und wird dies auch weiterhin sein. Daraus leitet sich das Ziel ab, in geplanten Zeiträumen mit vorgegebenen Ressourcen zu einem bestimmten Ergebnis zu kommen.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy
CBM	Conduction Band Minimum
FWHM	Full Width at Half Maximum
LDOS	Local Density of States
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
MEIS	Medium Energy Ion Scattering
NEXAFS	Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure
PES	Photoemission Spectroscopy
STM	Scanning Tunneling Microscope
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
UHV	Ultrahochvakuum
VBM	Valence Band Maximum
XSW	X-ray Standing Waves

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abbildung 1.1: 3D-Darstellung der hergestellten Silizium- beziehungsweise Kalziumfluorid-Nanostrukturen	14
Abbildung 1.2: Für Nanostrukturierung entscheidende Faktoren und Konzeption der Arbeit	16
Abbildung 2.1: Schemazeichnung der Vakuumkammer	25
Abbildung 2.2: Photos und Schemazeichnung des Rastertunnelmikroskops	27
Abbildung 2.3: Schemazeichnung des Probenhalters	30
Abbildung 2.4: Schemazeichnung des CaF ₂ -Verdampfers	32
Abbildung 3.1: DAS-Modell der Si(111)-7×7-Einheitszelle	36
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Einfachstufe auf der Si(111)-7×7-Fläche in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung	37
Abbildung 3.3: Temperaturunterschiede auf der Probe	39
Abbildung 3.4: Die für die Einfachstufe entscheidenden Faktoren	40
Abbildung 3.5: Dominierende Stufenstrukturen bei unterschiedlichen Fehlwinkeln	42
Abbildung 3.6: Azimuthale Fehlorientierung um 1 ° aus der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung	43
Abbildung 3.7: Übersicht über die untersuchten Heizzyklen	45
Abbildung 3.8: Bei 1260 °C eingefrorene Struktur der Siliziumoberfläche	46
Abbildung 3.9: Zwei Terrassen einer nach dem Heizzyklus IV präparierten Probe	47
Abbildung 3.10: Dreifach- und Einfachstufen	49
Abbildung 3.11: Regelmäßige Stufenabfolge von Einfachstufen mit rauen Stufenkanten	50
Abbildung 3.12: Der Heizzyklus für die perfekte Einfachstufe	51

Abbildung 3.13:	Einzelner Kink auf einer Fläche von $340 \times 400 \text{ nm}^2$	52
Abbildung 3.14:	Ausschnitt ohne Kink	53
Abbildung 4.1:	Darstellung der entstehenden Nanostrukturen und der beeinflussenden Parameter	58
Abbildung 4.2:	Schematische Darstellung des Ca- beziehungsweise F-terminierten Interface	61
Abbildung 4.3:	Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbildung der entstehenden Struktur	63
Abbildung 4.4:	Ätzen von Stufenkanten durch CaF_2	65
Abbildung 4.5:	CaF_2 -Streifen auf einer gestuften Siliziumoberfläche	67
Abbildung 4.6:	Linescan einer Siliziumstufe und von CaF_2 -Streifen auf Silizium	69
Abbildung 4.7:	Regelmäßige Anordnung von CaF_2 -Dots auf gestuftem Silizium	70
Abbildung 4.8:	1,2 TL CaF_2 auf einer in der $[11\bar{2}]$ -Richtung um circa 1° fehlgeneigten Probe	73
Abbildung 4.9:	Heizzyklus zur Herstellung von CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface	75
Abbildung 4.10:	CaF_2 -Streifen auf einem CaF_1 -Interface	77
Abbildung 4.11:	Ausschnittsvergrößerung von CaF_2 -Streifen	78
Abbildung 4.12:	Bizarres Wachstum von CaF_2 auf einem CaF_1 -Interface	79
Abbildung 4.13:	Einseitig ausgefrante CaF_2 -Streifen auf CaF_1	80
Abbildung 4.14:	Modell zum Wachstum von CaF_2 -Streifen auf Silizium	83
Abbildung 4.15:	Simulation der Veränderung der Faktoren α und β für $W/L_0=1$ bei zunehmender Schichtdicke	84
Abbildung 4.16:	Seitenverhältnis der CaF_2 -Insel in Abhängigkeit von der Schichtdicke	85
Abbildung 4.17:	Schematische Darstellung von CaF_2 -Streifen auf dem CaF_1 -Interface	87

Abbildung 5.1:	Schematische Darstellung des chemisch-selektiven Tunnelns an den Systemen CaF_2/Si und $\text{CaF}_2/\text{CaF}_1/\text{Si}$	92
Abbildung 5.2:	Differentielle Leitfähigkeit von CaF_1 - und CaF_2 -Nanostrukturen	97
Abbildung 5.3:	Chemisch-selektive Aufnahme von CaF_2 -Inseln auf Silizium	101
Abbildung 5.4:	Unterscheidung von CaF_1 und CaF_2	102
Abbildung 5.5:	Laterale Auflösung bei chemisch-selektivem Tunneln	103
Abbildung 6.1:	Schematische Darstellung der Anordnung von Nanodrähten	106
Abbildung 6.2:	Kugelmodell des Ferrocen-Moleküls	107

Literaturverzeichnis

- Adams, D.P., Mayer, T.M., Swartzentruber, B.S. (1996):**
„Selective area growth of metal nanostructures“, Appl. Phys. Lett. **68**, 2210.
- Asano, T., Ishiwara, H. (1983):**
„Epitaxial relations in group-IIa fluoride/Si(111) heterostructures“, Appl. Phys. Lett. **42** (6), 517.
- Avouris, Ph., Wolkow, R. (1989):**
„Scanning tunneling microscopy of insulators: CaF₂ epitaxy on Si(111)“, Appl. Phys. Lett. **55** (11), 1074.
- Batson, P.E. (1993):**
„Simultaneous STEM imaging and electron energy-loss spectroscopy with atomic-column sensitivity“, Nature **366**, 727.
- Becker, R.S., Golovchenko, J.A., McRae, E.G., Swartzentruber, B.S. (1985):**
„Tunneling Images of Atomic Steps on the Si(111)7×7 Surface“, Phys. Rev. Lett. **55**, 2028.
- Boland, J.J., Weaver, J.H. (1998):**
„A Surface View of Etching“, Physics Today **August**, 34.
- Bouzidi, S., Coletti, F., Debever, J.M., Longueville, J.L., Thiry, P.A. (1992):**
„The formation of the epitaxial CaF₂/Si(111) interface investigated by k-resolved inverse photoemission spectroscopy“, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 821.
- Browning, N.D., Chisholm, M.F., Pennycook, S.J. (1993):**
„Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope“, Nature **366**, 143.
- Cho, C.-C., Liu, H.Y., Gnade, B.E., Kim, T.S., Nishioka, Y. (1992):**
„Epitaxial relations and electrical properties of low-temperature-grown CaF₂ on Si(111)“, J. Vac. Sci. Technol. A **10** (4), 769.
- Cuberes, M.T., Bauer, A., Wen, H.J., Prietsch, M., Kaindl, G. (1994):**
„Probing the CaF₂ density of states at Au/CaF₂/n-Si(111) interfaces with photoelectron spectroscopy and ballistic-electron emission microscopy“, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (4), 2646.
- Denlinger, J.D., Rotenberg, E., Hessinger, U., Leskovar, M., Olmstead, M.A. (1995):**
„Growth kinetics of CaF₂/Si(111) heteroepitaxy: An x-ray photoelectron diffraction study“, Phys. Rev. B **51**, 5352.

Duke, C.B. (1969):

„Tunneling in Solids“ in: Solid State Physics - Advances in Research and Applications, Supplement 10, Herausgeber: F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, New York.

Feenstra, R.M. (1994):

„Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct-gap III-V semiconductors“, Phys. Rev. B **50**, 4561.

Goldberg, J.L., Wang, X.-S., Bartelt, N.C., Williams, E.D. (1991):

„Surface height correlation functions of vicinal Si(111) surfaces using scanning tunneling microscopy“, Surf. Sci. **249**, L285.

Goldman, R.S., Feenstra, R.M., Silfvenius, C., Stålnacke, B., Landgren, G. (1997):

„Morphological and compositional variations in strain-compensated InGaAsP/InGaP superlattices“, J. Vac. Sci. Technol. B **15** (4), 1027.

Gwo, S., Chao, K.-J., Shih, C.K., Sadra, K., Streetman, B.G. (1993):

„Direct Mapping of Electronic Structure Across Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs Heterojunctions: Band Offsets, Asymmetrical Transition Widths, and Multiple-Valley Band Structures“, Phys. Rev. Lett. **71**, 1883.

Hamers, R.J. (1994):

„STM on Semiconductors“ in: Scanning Tunneling Microscopy I - General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces, Herausgeber: H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York.

Hamers, R.J., Köhler, U.M., Demuth, J.E. (1989):

„Nucleation and growth of epitaxial silicon on Si(001) and Si(111) surfaces by scanning tunneling microscopy“, Ultramicroscopy **31**, 10.

Heinz, T.F., Himpsel, F.J., Palange, E., Burstein, E. (1989):

„Electronic Transitions at the CaF₂/Si(111) Interface Probed by Resonant Three-Wave-Mixing Spectroscopy“, Phys. Rev. Lett. **63**, 644.

Hessinger, U., Leskovar, M., Olmstead, M.A. (1995):

„Role of Step and Terrace Nucleation in Heteroepitaxial Growth Morphology: Growth Kinetics of CaF₂/Si(111)“, Phys. Rev. Lett. **75**, 2380.

Himpsel, F.J. (1990):

„Inverse photoemission from semiconductors“, Surf. Sci. Rep. **12**, 1.

Himpsel, F.J., Hillebrecht, F.U., Hughes, G., Jordan, J.L., Karlsson, U.O., McFeely, F.R., Morar, J.F., Rieger, D. (1986):

„Structure and bonding at the CaF₂/Si(111) interface“, Appl. Phys. Lett. **48** (9), 596.

Himpsel, F.J., Jung, T., Seidler, P.F. (1998):

„Electronic States in Magnetic Nanostructures“, IBM J. Res. Develop. **42**, 33.

- Himpsel, F.J., Karlsson, U.O., Morar, J.F., Rieger, D., Yarmoff, J.A. (1986):**
„Determination of Interface States for CaF₂/Si(111) from Near-Edge X-Ray-Absorption Measurements“, Phys. Rev. Lett. **56**, 1497.
- Himpsel, F.J., Ortega, J.E., Mankey, G.J., Willis, R.F. (1998):**
„Magnetic nanostructures“, Advances in Physics **47**, 511.
- Homma, Y., McClelland, R.J., Hibino, H. (1990):**
„DC-Resistive-Heating-Induced Step Bunching on Vicinal Si(111)“, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (12), L 2254.
- Ibe, J.P., Bey, P.P., Brandow, S.L., Brizzolara, R.A., Branham, N.A., DiLella, D.P., Lee, K.P., Marrian, C.R.K., Colton, R.J. (1990):**
„On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy“, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3570.
- Jakob, P., Chabal, Y.J., Kuhnke, K., Christman, S.B. (1993):**
„Monohydride structures on chemically prepared silicon surfaces“, Surf. Sci. **302**, 49.
- Jentzsch, F., Henzler, M. (1988):**
„LEED Investigations on Pure and Metal Treated Vicinal Silicon(111)“, Appl. Phys. A **46**, 119.
- Jung, T.A., Schlittler, R.R., Gimzewski, J.K. (1997):**
„Conformational identification of individual adsorbed molecules with STM“, Nature **386**, 696.
- Jung, T.A., Schlittler, R.R., Gimzewski, J.K., Tang, H., Joachim, C. (1996):**
„Controlled Room-Temperature Positioning of Individual Molecules: Molecular Flexure and Motion“, Science **271**, 181.
- Jung, T.A., Himpsel, F.J., Schlittler, R.R., Gimzewski, J.K. (1998):**
„Chemical Information from Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy“
in: Scanning Probe Microscopy - Analytical Methods,
Herausgeber: Roland Wiesendanger, Berlin, Heidelberg.
- Jung, T., Mo, Y.W., Himpsel, F.J. (1995):**
„Identification of Metals in Scanning Tunneling Microscopy via Image States“, Phys. Rev. Lett. **74**, 1641.
- Kittel, Ch. (1993):**
„Einführung in die Festkörperphysik“, 10. Auflage, München/Wien/Oldenbourg.
- Klein, D.L., Roth, R., Lim, A.K.L., Alivisatos, A.P., McEuen, P.L. (1997):**
„A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal“, Nature **389**, 699.

Klust, A. (1996):

„Das Wachstum dünner CaF₂-Schichten auf der Si(111)-Oberfläche“, Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover, Hannover.

Kubby, J.A., Boland, J.J. (1996):

„Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces“, Surf. Sci. Rep. **26**, 61.

LaBella, V.P., Schowalter, L.J., Ventrice, Jr., C.A. (1997):

„Scanning tunneling microscopy and ballistic electron emission spectroscopy studies of molecular beam epitaxially grown Pt/CaF₂/Si(111) structures“, J. Vac. Sci. Technol. B **15** (4), 1191.

Lang, N.D. (1986):

„Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope“, Phys. Rev. B **34**, 5947.

Lin, J.-L., Petrovykh, D.Y., Viernow, J., Men, F.K., Seo, D.J., Himpsel, F.J. (1998):

„Formation of regular step arrays on Si(111)7×7“, J. Appl. Phys. **84** (1), 255.

Lucas, C.A., Loretto, D., Wong, G.C.L. (1994):

„Epitaxial growth mechanisms and structure of CaF₂/Si(111)“, Phys. Rev. B **50**, 14340.

Ludeke, R., Bauer, A., Cartier, E. (1995):

„Hot electron transport in SiO₂ probed with a scanning tunnel microscope“, Appl. Phys. Lett. **66** (6), 730.

Lüer, T. (1997):

„Transportphänomene ultradünner Schichten auf Silizium (111)“, Dissertation, Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover, Hannover.

McLean, A.B., Himpsel, F.J. (1989):

„Band dispersion of an interface state: CaF₂/Si(111)“, Phys. Rev. B **39**, 1457.

Meier, A. (1997):

„Der Schritt von atomaren Stufen zu Superterrassen auf vicinalem Si (001)“, Dissertation, Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover, Hannover.

Melmed, A.J. (1991):

„The art and science and other aspects of making sharp tips“, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 601.

Muller, D.A., Tzou, Y., Raj, R., Silcox, J. (1993):

„Mapping sp² and sp³ states of carbon at sub-nanometre spatial resolution“, Nature **366**, 725.

- Nakayama, T., Katayama, M., Selva, G., Aono, M. (1994):**
„Mechanism of Epitaxial Growth of Monolayer CaF on Si(111)-(7×7)“,
Phys. Rev. Lett. **72**, 1718.
- Olmstead, M.A., Uhrberg, R.I.G., Bringans, R.D., Bachrach, R.Z. (1987):**
„Photoemission study of bonding at the CaF₂-on-Si(111) interface“,
Phys. Rev. B **35**, 7526.
- Phaneuf, R.J., Williams, E.D. (1990):**
„Step-height-tripling transition on vicinal Si(111)“, Phys. Rev. B **41**, 2991.
- Pietsch, H., Klust, A., Meier, A., Wollschläger, J. (1997):**
„Growth instabilities of CaF₂ adlayers deposited at high temperature on Si(111)“,
Surf. Sci. **377-379**, 909.
- Rieger, D., Himpsel, F.J., Karlsson, U.O., McFeely, F.R., Morar, J.F., Yarmoff, J.A. (1986):**
„Electronic structure of the CaF₂/Si(111) interface“, Phys. Rev. B **34**, 7295.
- Salehpour, M.R., Satpathy, S., Das, G.P. (1991):**
„Electronic structure of the CaF₂/Si(111) interface“, Phys. Rev. B **44**, 8880.
- Salemink, H.W.M., Albrechtsen, O., Koenraad, P. (1992):**
„Tunneling spectroscopy across GaAs/Al_xGa_{1-x}As interfaces at nanometer resolution“,
Phys. Rev. B **45**, 6946.
- Schowalter, L.J., Fathauer, R.W. (1989):**
„Growth and characterization of single crystal insulators on silicon“,
CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **15**, 367.
- Shen, T.-C., Wang, C., Tucker, J.R. (1997):**
„Al Nucleation on Monohydride and Bare Si(001) Surfaces: Atomic Scale
Patterning“, Phys. Rev. Lett. **78**, 1271.
- Simmons, J.G. (1963):**
„Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes
Separated by a Thin Insulating Film“, J. Appl. Phys. **34**, 1793.
- Sumiya, T., Miura, T., Tanaka, S.-I. (1996):**
„Initial growth stage of CaF₂ on Si(111)-7×7 studied by high temperature UHV-STM“,
Surf. Sci. **357-358**, 896.
- Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, S., Takahashi, M. (1985):**
„Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron
diffraction“, Surf. Sci. **164**, 367.

- Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R.E., Geerligs, L.J., Dekker, C. (1997):**
„Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires“, *Nature* **386**, 474.
- Tersoff, J., Hamann, D. (1985):**
„Theory of the scanning tunneling microscope“, *Phys. Rev. B* **31**, 805.
- Tromp, R.M., Reuter, M.C. (1988):**
„Structure of the Si(111)-CaF₂ Interface“, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1756.
- Tromp, R.M., Reuter, M.C. (1994):**
„Kinetic Instability in the Growth of CaF₂ on Si(111)“, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 110.
- Viernow, J., Lin, J.-L., Petrovykh, D.Y., Leibslle, F.M., Men, F.K., Himpsel, F.J. (1998):**
„Regular step arrays on silicon“, *Appl. Phys. Lett.* **72** (8), 948.
- Viernow, J., Petrovykh, D.Y., Kirakosian, A., Lin, J.-L., Men, F.K., Henzler, M., Himpsel, F.J. (1999):**
„Chemical imaging of insulators by STM“, *Phys. Rev. B* **59**.
- Webb, M.B. (1994):**
„Strain effects on Si(001)“, *Surf. Sci.* **299/300**, 454.
- Wei, J., Wang, X.-S., Bartelt, N.C., Williams, E.D., Tung, R.T. (1991):**
„The precipitation of kinks on stepped Si(111) surfaces“, *J. Chem. Phys.* **94**, 8384.
- Welipitiya, D., Green, A., Woods, J.P., Dowben, P.A., Robertson, B.W., Byun, D., Zhang, J. (1996):**
„Ultraviolet and electron radiation induced fragmentation of adsorbed ferrocene“, *J. Appl. Phys.* **79**, 8730.
- Welipitiya, D., Waldfried, C., Borca, C.N., Dowben, P.A., Jiang, H., Gobulukoglu, J., Robertson, B.W. (1998):**
„The adsorption of nickelocene - Part 2: decomposition and selective area deposition“, *Surf. Sci.* **418**, 466.
- Wildöer, J.W.G., Venema, L.C., Rinzler, A.G., Smalley, R.E., Dekker, C. (1998):**
„Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes“, *Nature* **391**, 59.
- Williams, E.D. (1998):**
„Nanostructure evolution and electromigration on silicon: experimental application of length-scaling predictions“, *Solid State Comm.* **107**, 681 (1998).
- Williams, E.D., Bartelt, N.C. (1991):**
„Thermodynamics of Surface Morphology“, *Science* **251**, 393.

- Williams, E.D., Phaneuf, R.J., Wei, J., Bartelt, N.C., Einstein, T.L. (1993):**
„Thermodynamics and statistical mechanics of the faceting of stepped Si(111)“, Surf. Sci. **294**, 219.
- Wollschläger, J., Klust, A., Pietsch, H. (1998):**
„Inhomogeneous growth of CaF₂ adlayers on Si(111) at intermediate temperatures“, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 496.
- Wollschläger, J., Pietsch, H., Klust, A. (1998):**
„Competition between terrace and step nucleation: epitaxy of CaF₂ on vicinal Si(111) studied by atomic force microscopy“, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 29 (1998).
- Yang, Y.-N., Fu, E.S., Williams, E.D. (1996):**
„An STM study of current-induced step bunching on Si(111)“, Surf. Sci. **356**, 101.
- Younkin, R., Berggren, K.K., Johnson, K.S., Prentiss, M., Ralph, D.C., Whitesides, G.M. (1997):**
„Nanostructure fabrication in silicon using cesium to pattern a self-assembled monolayer“, Appl. Phys. Lett. **71**, 1261.
- Zahl, P. (1996):**
„Kinetik der Vielfachstufenbildung von Si(001) durch Ag Adsorption“, Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover, Hannover.
- Zegenhagen, J. (1993):**
„Surface structure determination with X-ray standing waves“, Surf. Sci. Rep. **18**, 199.
- Zegenhagen, J., Patel, J.R. (1990):**
„CaF₂/Si(111) heteroepitaxy: Importance of stoichiometry, interface bonding, and lattice mismatch“, Phys. Rev. B **41**, 5315.

Lebenslauf

geboren	25. Mai 1970
Mai 1989	Abitur
Juni 1989 - Juli 1991	Ausbildung zum Reserveoffizier
Okt. 1991 - Sept. 1996	Studium der Physik an der Universität Hannover Nebenfächer: Physikalische Chemie Betriebswirtschaftslehre Abschluß mit dem Grad Diplom-Physiker
Febr. 1994 - April 1994	Praktikum im Forschungsbereich der Linde AG in Höllriegelskreuth und Zürich
Aug. 1994 - Juli 1995	Studium an der Pennsylvania State University, USA, und Gasttätigkeiten am T.J. Watson Research Center der IBM in Yorktown Heights, USA
Okt. 1996 - Feb. 1999	Promotion im Fachbereich Physik der Universität Hannover
Dez. 1996 - Mai 1997	wiss. Mitarbeiter im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover
Juni 1997 - Nov. 1997	Honorary Fellow des Department of Physics der University of Wisconsin-Madison, USA
Dez. 1997 - April 1998	wiss. Mitarbeiter im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover
April 1998 - Juli 1998	wiss. Mitarbeiter im Department of Physics der University of Wisconsin-Madison, USA
Aug. 1998 - Dez. 1998	wiss. Mitarbeiter im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover

Präsentationen

März 1997 März 1998	Vortrag auf dem March Meeting der American Physical Society in Kansas City beziehungsweise Los Angeles, USA
März 1997 März 1998	Vortrag auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikali- schen Gesellschaft in Regensburg
Okt. 1997	Teilnahme am Workshop „Correlated Electron Systems“ am Synchrotron Radiation Center in Stoughton, USA