

UHV-Lithographiemethoden zur Herstellung und Charakterisierung von metallischen Nanosystemen

Der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Dipl.–Phys. Tammo Block
geboren am 15. März 1975
in Nienburg (Weser)

2007

Referent: Prof. Dr. H. Pfnür
Korreferent: Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen
Tag der Promotion: 25. Mai 2007

Abstract

The development of a new technology for the generation and subsequent characterization of metallic nanostructures in ultra high vacuum will be presented. A combination of scanning electron microscopy with scanning tunneling microscopy (SEM and STM) is used to achieve structure width in the range of a few nanometers.

We use and extend the **Electron Beam Stimulated Selective Thermal Desorption** (EBSTD), pioneered by Ichikawa, to generate these nanostructures. In this technique an electron beam is used to create oxide vacancies in a thin oxide film via the Knotek-Feibelman process. Subsequent heating of the sample leads to windows in the oxide film, which are just a few nm wide but up to several μm long. This process is supported by additional etching due to silicon adatoms.

On top of these structures metals (Dy, Ag or Pb) are deposited. Dysprosium forms a silicide, that leads to self-organized thin wires on the Si(100) surface, which are limited to the lithographically prepared silicon areas. In the range of a single metal monolayer of Ag or Pb conducting superstructures form inside these windows on the Si(111) surface, again constricted by the lithographical process. Multilayers of the same metals lead to thin metal wires with uniform height due to electronically stabilized ("magic") film thickness.

Different techniques for electrical characterization of metallic nanowires via titanium silicide contact pads are presented. On one hand, these pads are prepared ex-situ via conventional e-beam lithography. As an alternative, deposition of titanium inside the ultra high vacuum can be used. These methods are compared and first results with connected metallic nanowires are presented.

Keywords : Nanostructures, UHV-Lithography, Metal epitaxy

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer Technik zur Herstellung und anschließenden Charakterisierung von metallischen Nanostrukturen im Ultrahochvakuum vorgestellt. Dazu wird die Kombination aus einem Rasterelektronen- mit einem Rastertunnelmikroskop verwendet, um Strukturbreiten von nur wenigen nm erzielen zu können.

Zur Herstellung dieser Nanostrukturen wird die von Ichikawa entwickelte ultrahochvakuumtaugliche Lithographietechnik der **Electron Beam Stimulated Selective Thermal Desorption** (EB-STD) genutzt und weiterentwickelt. Hierzu werden mit Hilfe des Elektronenstrahles über den Knotek-Feibelman-Mechanismus Sauerstoff-Fehlstellen in einem ultradünnen Oxidfilm erzeugt. Durch anschließendes Heizen der Proben können so Fenster im Oxid erzeugt werden, die nur wenige nm breit, aber mehrere μm lang sind. Dieser Prozeß wird zusätzlich durch einen Ätzvorgang über Siliziummonomere unterstützt.

Auf diese Strukturen werden anschließend Metalle (Dy, Ag oder Pb) aufgebracht. Dysprosium bildet ein Silizid, das auf der Si(100)-Fläche selbstorganisiert dünne Drähte ausbildet, die wiederum auf die lithographisch erstellten Bereiche limitiert sind. Im Bereich einer Metall-Monolage bilden sowohl Silber als auch Blei leitfähige Überstrukturen in Fenstern auf der Si(111)-Fläche aus. Für Multilagendieser Materialien entstehen innerhalb der Oxidfenster Metalldrähte, deren Höhe durch das Auftreten von elektronisch stabilisierten Schichtdicken ("Magic Height") uniform ist.

Zur elektrischen Charakterisierung metallischer Nanostrukturen werden verschiedene Techniken zur Herstellung von Titandisilizidkontakten vorgestellt. So können die Kontakte mit Hilfe der konventionellen Elektronenstrahlolithographie ex-situ hergestellt werden, die Alternative besteht in der Titanepitaxie im Ultrahochvakuum. Diese Methoden werden miteinander verglichen und erste Experimente zur Kontaktierung von metallischen Nanostrukturen vorgestellt.

Schlagerworte : Nanostrukturen, UHV-Lithographie, Metallepitaxie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	4
2.1	Aufbau	4
2.1.1	Präparationskammer	5
2.1.2	Analysekammer	5
2.1.3	Probenhalter	6
2.2	Elektronenmikroskopie	7
2.2.1	Wechselwirkung Elektron - Materie	8
2.2.2	Geometrie	10
2.2.3	Sekundärelektronenmikroskopie	10
2.2.4	Augerspektroskopie und -mikroskopie	11
2.2.5	Beugung schneller Elektronen	12
2.2.6	Dunkelfeldmikroskopie	13
2.2.7	Lithographie	14
2.3	Rastersondenmikroskopie	14
2.3.1	Rastertunnelmikroskopie - STM	15
2.3.2	Rastertunnelspektroskopie - STS	16
2.3.3	Current Imaging Tunneling Spectroscopy - CITS	18
2.4	Die Proben	18
2.4.1	Silizium	18
2.4.2	Probenpräparation	20
2.5	Zusammenfassung	21
3	UHV-Lithographie	22
3.1	Einleitung	22
3.1.1	Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption	22
3.1.2	Siliziumdioxid	23
3.2	Ultradünne Oxidfilme	24
3.2.1	Herstellungsprozess	24
3.2.2	Oxidbildung im UHV	24
3.2.3	Kontrolle der Oxidfilme	25
3.3	Belichtung	28
3.3.1	Einleitung	28
3.3.2	Theorie der Defektmechanismen	29
3.3.3	Technik der Defekterzeugung	30
3.3.4	Sekundäre Effekte	31
3.3.5	Kontrolle der Strukturen	31

3.4	Entwicklung	33
3.4.1	Einleitung	33
3.4.2	Ätzprozesse	34
3.5	Zusammenfassung	41
4	Metallepitaxie	43
4.1	Einführung	43
4.1.1	Dysprosium und Dysprosiumdisilizid	43
4.1.2	Silber und Blei	44
4.1.3	Experimentelle Details	45
4.2	Selbstorganisierte Nanodrähte	46
4.2.1	Dysprosiumsilizid auf Si(100)	46
4.3	Metallinduzierte Überstrukturen	48
4.3.1	Silbermonolagen auf Si(111)	49
4.3.2	Bleimonolagen auf Si(111)	53
4.4	Multilagen	56
4.4.1	Silbermultilagen auf Si(111)	57
4.4.2	Bleimultilagen auf Si(111)	60
4.5	Zusammenfassung	63
5	Mesoskopische Kontakte	64
5.1	Einleitung	64
5.1.1	Titan und Titandisilizid	64
5.2	Lithographische Methoden	66
5.2.1	Konventionelle Elektronenstrahlolithographie	66
5.2.2	Schattenmaskentechnik	67
5.3	Elektrische Eigenschaften	68
5.3.1	Leitfähigkeit geschlossener Filme	68
5.3.2	Leitfähigkeit von Kontaktpads	69
5.4	Strukturelle Eigenschaften	70
5.5	Der Übergangsbereich Silizium - Titandisilizid	72
5.5.1	Ex-Situ Titanepitaxie	72
5.5.2	In-Situ Titanepitaxie	73
5.6	Metallstrukturen zwischen Silizidkontakten	77
5.6.1	Leitfähigkeitsmessungen	77
5.6.2	Strukturellen Veränderungen	79
5.6.3	Vergleich zu makroskopischen Messungen	79
5.7	Zusammenfassung	80
6	Schlußbetrachtung und Ausblick	81
	Literaturverzeichnis	83
	Abkürzungsverzeichnis	92

1 Einleitung

Die elektronischen Eigenschaften von Leitern ändern sich dramatisch, wenn sie in einer oder mehreren Raumrichtungen eingeschränkt werden. In der Natur kann es aber nur dreidimensionale Systeme geben. Wenn trotzdem von niedrigdimensionalen Systemen die Rede ist, so meint man in der Festkörperphysik eine räumliche Ausdehnung im Bereich der Fermiwellenlänge der Elektronen. Bei diesen Dimensionen werden die elektronischen Zustände in Richtung der reduzierten Abmessungen diskret. Abb. 1.1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte und der eingeschränkten Dimensionalität des Leiters. Aus diesem Grund sind auch die III-V-Halbleiter mit ihren großen Wellenlängen seit Jahren ein beliebtes Modellsystem zur Herstellung von Nanostrukturen für elektronische Messungen. Allerdings sind die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Zuständen sehr klein, weshalb die Transportmessungen bei sehr tiefen Temperaturen erfolgen müssen. Benutzt man dagegen "echte" Metalle und Isolatoren, ist es erforderlich die Strukturgröße deutlich zu reduzieren, da die Fermiwellenlängen der Metalle im Bereich weniger Å liegen. Im Gegenzug vergrößern sich dafür die energetischen Abstände, was es letztendlich ermöglichen soll interessante Effekte bereits bei Raumtemperatur zu beobachten. Für die praktische Verwendung in neuartigen Bauteilen ist dies ein nahezu unverzichtbarer Vorteil.

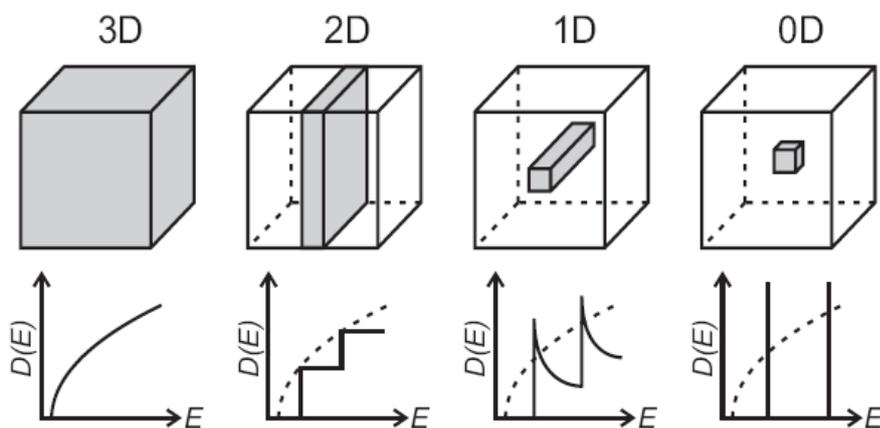


Abbildung 1.1:

Änderung der Zustandsdichte als Folge der Reduzierung der Dimensionen

Die Herstellung von zweidimensionalen Strukturen ist dabei durch Epitaxie auf isolierenden oder halbleitenden Oberflächen vergleichsweise einfach möglich. Ein Beispiel ist die Monolage von Ag/Si(111) [27], wo sich ein durch Adatome durchstimmbares zweidimensionales Elektronengas bildet. Zur Herstellung von eindimensionalen Strukturen wird häufig auf eine Art von Selbstorganisation zurückgegriffen, so z. B. durch Verspan-

nungen (Bsp. Dy/Si(100) [67]) oder vizinale Flächen (Bsp. Au/Si(557) [79]). Allerdings können diese Drähte nicht direkt kontaktiert werden, eine Messung der Transporteigenschaften findet üblicherweise indirekt und an vielen Drähten gleichzeitig statt, z. B. mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie [10] oder makroskopischen Transportmessungen [94].

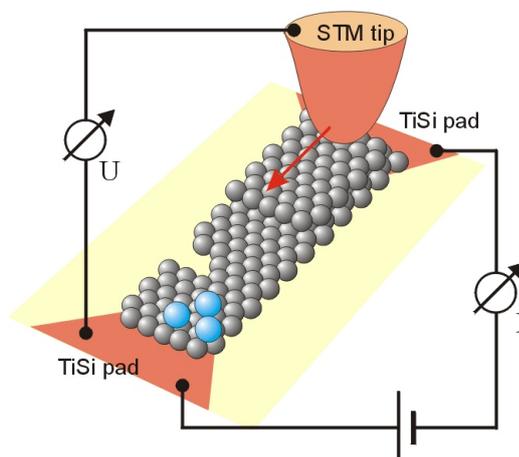


Abbildung 1.2: Idealisierter Messaufbau für Nanostrukturen

Ziel dieser Arbeit ist es daher, lithographische Methoden zur Herstellung und zur direkten Vermessung von metallischen Nanostrukturen zu entwickeln. Ein idealisierter Messaufbau hierzu ist in Abb. 1.2 dargestellt. Auf einem Substrat wird eine lithographisch hergestellte, niedrigdimensionale Nanostruktur aufgebracht und von außen kontaktiert. An der Struktur können mit Hilfe der Kontakte elektrische Transportmessungen vorgenommen werden. Dabei kann gleichzeitig die Spitze eines Tunnelmikroskops als Potentialsonde dienen und den Einfluß einzelner Defekte (Domängrenzen, Stufen, Adsorbate, etc.) auf den Transport bestimmen. Die Verwendung von lithographischen Methoden ermöglicht es außerdem Strukturen von nahezu beliebiger Form herzustellen, ganz im Gegensatz zur Selbstorganisation. Allerdings kann die Lithographie auch mit Selbstorganisationstechniken kombiniert werden, wie noch an den Beispielen Dy/Si(100) und Si(557) gezeigt wird.

Um dieses Ziel zu erreichen sind einige Rahmenbedingungen einzuhalten. Zunächst ist eine hohe Qualität der Nanostrukturen notwendig, um einzelne Defekte überhaupt separieren zu können. Wir werden in dieser Arbeit daher alle Herstellungsschritte im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden lassen, um Verunreinigungen ausschließen zu können. Die Erzeugung der Metallstrukturen erfolgt durch Molekularstrahlepitaxie auf die Oberfläche eines niedrig dotierten Siliziumkristalls. Zusätzlich wurde ein UHV-kompatibles Lithographieverfahren entwickelt, das die Herstellung von Strukturgrößen bis hinunter zu 8 nm erlaubt.

Im Folgenden sollen also zunächst in Kap. 2 die verwendeten experimentellen Methoden kurz vorgestellt werden. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um eine Kombination aus Elektronenmikroskop und Rastertunnelmikroskop. Diese Kombination erlaubt sowohl die Herstellung der Strukturen mit dem Elektronenstrahl, als auch die anschließenden

Untersuchungen mit der Tunnelspitze im gleichen Instrument durchzuführen, d. h. den vollständigen Prozess in-situ stattfinden zu lassen.

In Kap. 3 erfolgt die Vorstellung der ursprünglich von Ichikawa und Mitarbeitern entwickelten UHV-Lithographiemethode, der **E**lectron **B**eam stimulated **S**elective **T**hermal **D**esorption (EB-STD [20]). Dazu wird auf der Probenoberfläche eine ultradünne Oxidschicht erzeugt. In dieser Schicht wird anschließend mit Hilfe des Elektronenstrahles die gewünschte Struktur geschrieben. Dabei werden über den Knotek-Feibelman-Mechanismus Teile des Sauerstoffes aus der Oxidschicht entfernt und somit die Stöchiometrie der Schicht verändert. Wird die Probe anschließend erwärmt, desorbiert das entstandene Siliziummonoxid von der Oberfläche. Ein Ätzprozess des überschüssigen Siliziums mit dem SiO_2 unterstützt dabei den Desorptionsvorgang. Das Ergebnis des Lithographieprozesses ist demzufolge ein Fenster in der Oxidschicht, durch das man direkt auf die Oberfläche des Siliziumsubstrates sieht.

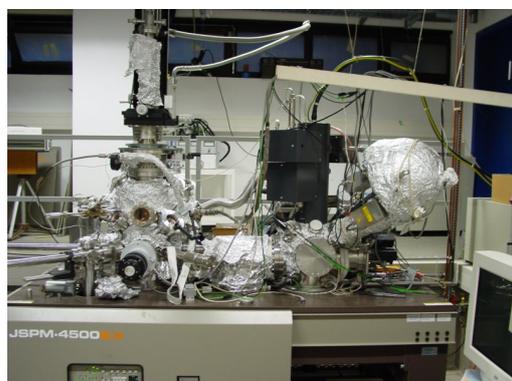
Auf die so präparierte Probe wird im anschließenden Kapitel 4 Metall aufgedampft. Dabei bilden sich innerhalb des Siliziumfensters, je nach Bedeckung und Material, verschiedene epitaktische Strukturen, während das Material auf der Oxidschicht keine leitfähige Form annimmt. Dysprosium bildet auf Si(100) selbstorganisiert Nanodrähte aus DySi_2 , die allerdings mit dem Sauerstoff der Oxidschicht reagieren können. Bei Bedeckungen im Bereich einer einzelnen Monolage von Blei oder Silber entstehen auf der Si(111)-Fläche Überstrukturen, die jeweils einen leitfähigen Oberflächenzustand ausbilden. Bei Verwendung von Multilagern der selben Metalle können innerhalb der Siliziumfenster auch Drähte gewachsen werden, deren Höhe durch elektronische Energiebeiträge uniform ist.

Im abschließenden Kapitel 5 werden verschiedene Verfahren zur Herstellung von Kontakten vorgestellt. Als Material dient dabei TiSi_2 , das sowohl gut leitend, als auch temperaturstabil ist. Es wird sowohl eine konventionelle ex-situ, als auch eine UHV-kompatible in-situ Methode vorgestellt. Besonderes Augenmerk muss bei beiden Verfahren auf den Randbereich der Silizidstrukturen, also den Übergang vom TiSi_2 -Kontakt auf die Si-Fläche, gelegt werden, da hier der Anschluß an die Nanostrukturen erfolgt.

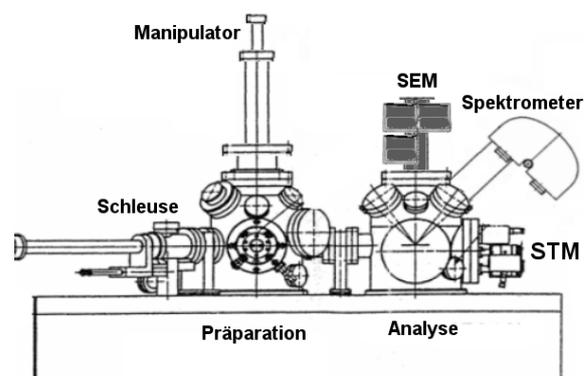
2 Experimentelle Methoden

Nahezu alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem kombinierten Rastertunnel- und Rasterelektronenmikroskop vom Typ “JEOL 4500SX” (Kap. 2.1) durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Verbindung aus dem “Vacuum Scanning Tunneling Microscope (JSPM-4500S)” (Kap. 2.3) und dem “Field Emission Auger Microprobe (JAMP-7830F)” (Kap. 2.2). Die Auflösungsbereiche der beiden Mikroskope ergänzen sich dabei ideal und es ist somit möglich einen Bereich von etwa acht Größenordnungen, also von mehreren Millimetern bis hinab zu Bruchteilen von Nanometern, nahtlos abzudecken. Die in Kapitel 3 gezeigten Nanostrukturen werden mit Hilfe des Elektronenstrahles erzeugt und anschliessend mit Hilfe des STM untersucht. Auch wäre das “Auffinden” dieser winzigen Strukturen im STM ohne die Hilfe des Elektronenmikroskops nahezu unmöglich. Details zu Funktionsweise und Aufbau des Gerätes, sowie zu den verwendeten Proben, sollen in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

2.1 Aufbau



(a) Photographie der Apparatur



(b) Schematischer Aufbau

Abbildung 2.1: Aufbau des Gesamtapparatur

In Abb. 2.1 sind ein Photo und eine Schemaskizze des “JEOL 4500SX” [44] dargestellt. Im Wesentlichen besteht das System aus zwei voneinander unabhängigen Kammern, jeweils links im Bild die Präparationskammer (Kap. 2.1.1) und rechts die Analysechamber (Kap. 2.1.2) mit dem kombinierten STM-SEM Gerät. Zusätzlich befindet sich an der Präparationsseite eine dritte, kleinere Kammer, die als Schleuse dient um den Proben- oder STM-Spitzentausch ohne Zerstörung des Vakuums zu ermöglichen. Zur Vakuumerzeugung werden sowohl Präparations- als auch Analysechamber mit Hilfe von je einer Ionengetterpumpe (300 l/s) und je einer Titansublimationspumpe (1600 l/s) evakuiert.

An der Schleuse befindet sich eine Turbomolekularpumpe (240 l/s), über welche alle Kammern auch nach dem Belüften abgepumpt werden. Fast alle Teile der Kammer können bei bis zu 200 °C ausgeheizt werden, eine Ausnahme bilden die beiden Mikroskope, deren Maximaltemperatur bei etwa 150 °C liegt. Das Ausheizen erfolgt halbautomatisch über innerhalb der Kammern montierte Infrarotstrahler, zusätzliche Heizbänder an eventuell weit abstehenden Teilen (z.B. Manipulatorstäbe) sind allerdings notwendig. Nach einer Heizzeit von 48 h wird bei Raumtemperatur ein Basisdruck von 5×10^{-8} Pa erreicht. Nach dem Schleusen einer neuen Probe oder nach dem Oxidationsprozess (Kap. 3.2) verschlechtert sich der Druck in der Präparationskammer um etwa eine Größenordnung, fällt jedoch ohne weiteres wieder wenn der Infrarotstrahler der Präparationskammer für wenige Stunden (z.B. über Nacht) eingeschaltet wird. Die gesamte Apparatur steht zur Schwingungsisolation auf Luftdruckfüßen und ist außerdem im Keller des Gebäudes aufgestellt.

2.1.1 Präparationskammer

An der Präparationskammer befinden sich mehrere Verdampfer für die Metallepitaxie, Dosierventile für den kontrollierten Einlass verschiedener Gase, sowie ein Massenspektrometer zur Analyse des Restgases. In der Probengarage können bis zu jeweils drei STM-Spitzen und drei Proben geparkt und auch dort geheizt werden. Zusätzlich gibt es einen beweglichen, kühl- und heizbaren Manipulator, mit dem Experimente bei verschiedenen Probentemperaturen im Bereich von 80-1200 K durchgeführt werden können. Dabei erfolgt die Temperaturmessung für hohe Temperaturen mittels eines Pyrometers, für tiefe Temperaturen muss eine Vergleichsmessung mit einer Temperaturdiode auf einer "Dummy"-Probe gemacht werden. Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Argon können über ein Feindosierventil eingelassen werden, bei höheren Partialdrücken wird dazu die Ionengetterpumpe abgeschaltet und die Kammer ausschließlich über die Turbomolekularpumpe evakuiert. Ausserdem können Proben mit Hilfe einer Sputterkanone gereinigt werden, was jedoch mit den verwendeten Siliziumproben nicht notwendig ist.

2.1.2 Analysekammer

Abb. 2.2(b) zeigt schematisch den Aufbau der Analysekammer, also des rechten Teils aus Abb. 2.1. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde auf das UHV-Grundgerüst des STM die elektronenoptische Einheit des Augermikroskopes aufgesetzt. Zusätzlich wurde das STM so modifiziert, dass die Aufnahme von Beugungsbildern mit schnellen Elektronen möglich ist (RHEED). In der Mitte ist die STM-Spitze (rechts) mit der Probe (links) zu erkennen, von oben ragt der Konus der Objektivlinse des SEM in das Bild. Die Einheit aus STM und Probenhalter kann gegenüber der Elektronenkanone sowohl in alle Raumrichtungen verschoben, als auch verdreht werden ($\sim 30^\circ$). Die Drehung erfolgt dabei euzentrisch, also um den Aufstoßpunkt der STM-Spitze auf die Probe, so dass bei Verkippung der Probe der beobachtete Bereich weiterhin im Fokus des Mikroskopes bleibt.

Dabei ist die Verwendung beider Methoden durch den konfokalen Aufbau sowohl am gleichen Ort auf der Probe, als auch zur gleichen Zeit möglich. Jedoch ist die gleichzeitige

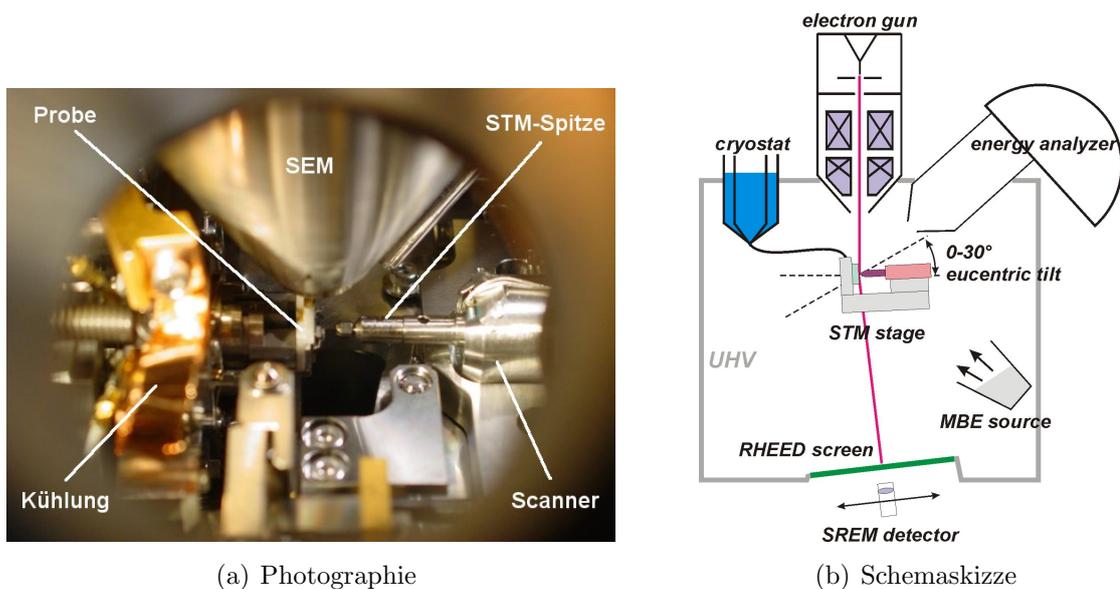


Abbildung 2.2: Aufbau der Analysekammer mit SEM-STM-System

Verwendung mit leichten Einschränkungen in der erreichbaren Auflösung der Instrumente verbunden, da die gesamte STM-Konstruktion für die Elektronenmikroskopie entweder an der Kammer fixiert oder für STM-Aufnahmen zur Schwingungsdämpfung auf Vitonfüßen gelagert wird, dann aber gegenüber der Elektronenkanone schwingen kann.

Wird die Probe nur sehr wenig gekippt, also ein kleiner Winkel zwischen Elektronenstrahl und Probenoberfläche eingestellt, kann man Beugungsexperimente mit schnellen Elektronen durchführen. Dazu ist unter dem STM ein phosphorisierender Leuchtschirm montiert, über dessen Fläche ein Photodetektor verfahren werden kann, um Dunkelfeldmikroskopie (SREM) mit den Überstrukturefflexen des Beugungsbildes zu betreiben.

Über Kupfer und Silberbänder ist der Probenhalter mit einem Kryostaten (Im Photo hinter der Elektronenkanone) verbunden, der mit flüssigem Helium oder Stickstoff betrieben werden kann. Die Temperatur auf der Probenoberfläche kann somit auf 140 K (mit ℓN_2), bzw 80 K (ℓHe) gekühlt werden. Über Heizung durch Stromdurchgang können Temperaturen von über 1000 K im STM erreicht werden.

2.1.3 Probenhalter

In Abb. 2.3 ist eine Aufnahme des SEM bei niedrigster Vergrößerung (40-fach) des Probenhalters mit zusätzlichen Kontakten zur Vier-Punkt-Messung des elektrischen Widerstandes zu sehen. Die Aufnahme ist unter einem schrägen Winkel aufgenommen, daher ist die Skala für die vertikale und horizontale Richtung verschieden (Kap. 2.2.2). Das Bild wurde aus zwei Einzelaufnahmen zusammengesetzt, daher ist senkrecht in der Mitte eine Versatzkante zu erkennen. Oben ins Bild ragt die Spitze des STM, mit einer Drahtstärke von $300\ \mu\text{m}$. Jeweils links und rechts außen sind die Schrauben der Molybdänklemmen zu sehen, mit denen die Probe auf dem Halter fixiert wird und die sowohl als Stromkontakte, als auch zur Heizung per Stromdurchgang dienen. Die beiden Titandrähte, die

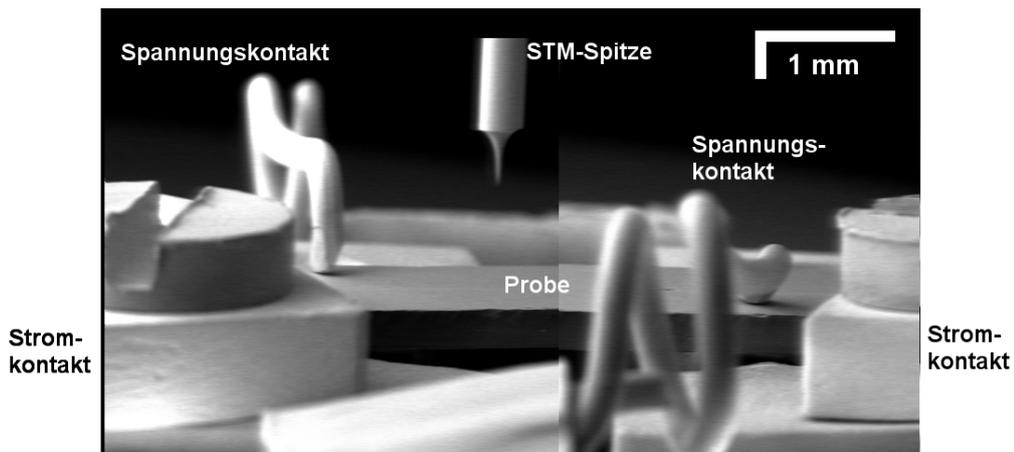


Abbildung 2.3: SEM Aufnahme der Probe mit 4-Punkt-Kontakten

als Spannungskontakte fungieren, sind spiralförmig aufgerollt, um die Federwirkung zu erhöhen und so den Kontakt zur Probenoberfläche zu verbessern.

2.2 Elektronenmikroskopie

Das von Knoll und Ruska [50] entwickelte Elektronenmikroskop war wohl das erste direkt abbildende Instrument, mit dem die Begrenzungen der Wellenoptik überschritten werden konnten. Auch heute noch finden die verschiedenen Varianten des Elektronenmikroskops (Rasternd oder Ruhebild, Transmission oder Rückstreuung) in zahlreichen Gebieten der Naturwissenschaften Verwendung. In diesem Unterkapitel sollen das verwendete Instrument und insbesondere die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten vorgestellt werden. Es kann nämlich zum einen der “ruhende” Elektronenstrahl als Instrument für Beugungsexperimente mit schnellen Elektronen (RHEED, Kap. 2.2.5) oder zur lokalen Augerspektroskopie (AES, Kap. 2.2.4) verwendet werden, zum andern kann der “bewegte“, oder besser rasternde, Elektronenstrahl sowohl zur Lithographie (EBSTD, Kap. 3) als auch für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz kommen. Dabei stehen verschiedene Quellen zur Erzeugung eines Bildkontrastes zur Verfügung : Sekundärelektronen (SEM, Kap. 2.2.3), Augerelektronen (AEM, Kap. 2.2.4) oder die Intensitäten von RHEED-Beugungsreflexen (SREM, Kap. 2.2.6)

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Elektronenkanone handelt es sich um ein Jeol JAMP-7830F mit einer Primärspannung von 500 V bis 25 kV und einen Stahlstrom im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-7} A (Typisch 2×10^{-10} A) [42]. Als Elektronenquelle dient ein Zirkoniumoxid/Wolfram Filament, es wird ein Emissionsstrom von $75 \mu\text{A}$ verwendet. Bei Messungen mit dem Tunnelmikroskop ist dabei zu beachten, dass die Tunnelströme etwa in der selben Größenordnung liegen und daher bei gleichzeitigen Verwendung beider Instrumente ein relativ hoher Tunnelstrom verwendet werden muss, um Störungen durch den Elektronenstrahl zu minimieren. Im Sekundärelektronen-Modus kann eine maximale Auflösung von 4 nm erzielt werden, entsprechend einer Vergrößerung von 300000. Da an der selben Probenposition auch die Rastertunnelmikroskopie durchgeführt

wird, ist die Probenhalterung zur mechanischen Dämpfung von Umgebungseinflüssen auf Viton-Füßen gelagert. Bei der Verwendung des Elektronenstrahles für die Mikroskopie führt dies allerdings zu einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens, da die Probe gegenüber der fest mit der Kammer verbundenen Elektronenkanone schwingen kann (Typisch ~ 50 nm). Daher ist es möglich den Probenhalter an der Kammer zu fixieren, was allerdings wiederum zu Störungen bei der Verwendung des STM führen kann, da die Schwingungsdämpfung verschlechtert wird. Außerdem muss das Vakuum in der Analyse-kammer stets besser als 10^{-7} Pa sein, da sich ansonsten bei hohen Elektronendosen in der UHV-Lithographie Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Probe ansammeln.

2.2.1 Wechselwirkung Elektron - Materie

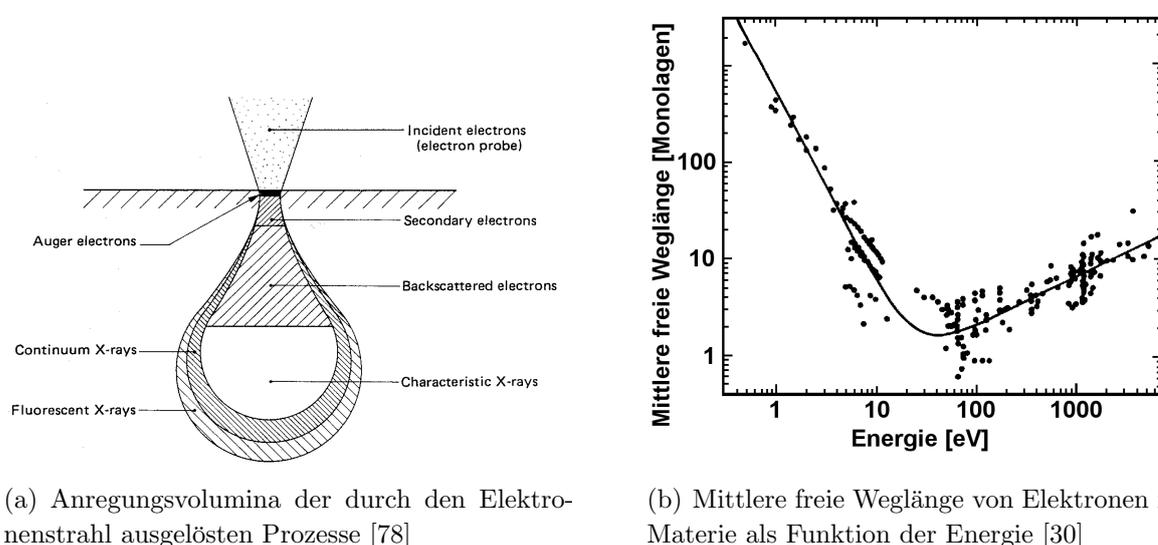
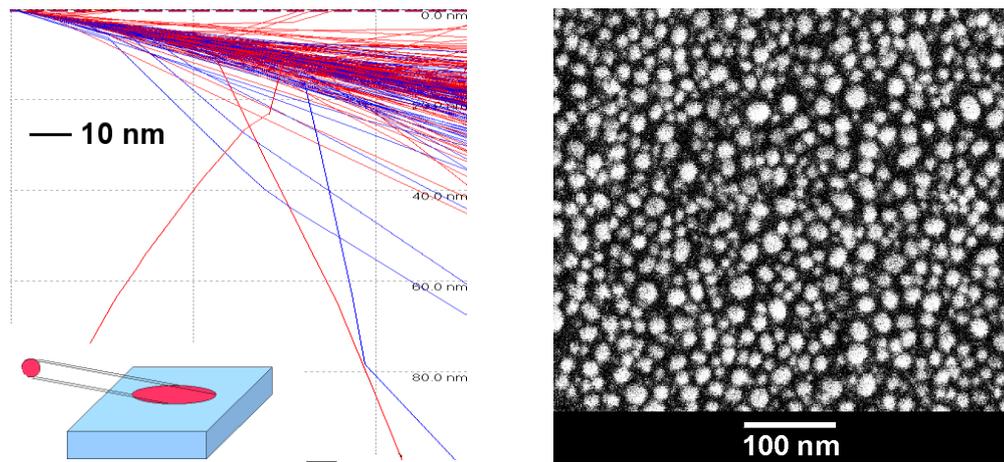


Abbildung 2.4: Anregungsvolumina und Reichweiten der Elektronen im SEM

Die mit hohen Energien auf die Probe treffenden Elektronen können in diversen Prozessen sowohl Photonen, als auch Elektronen auslösen. In Abb. 2.4(a) sind schematisch die Anregungsvolumina der verschiedenen Prozesse dargestellt [78]. Photonen, also im speziellen die charakteristische Röntgen- und Bremsstrahlung, sollen hier nicht betrachtet werden, dies gilt auch für die wiederum durch Photonen ausgelösten Elektronen. Zunächst kann zwischen den primären Elektronen des Strahles und den durch sekundäre Prozesse ausgelösten Elektronen unterschieden werden. Das Energiespektrum dieser Spezies ist dabei sehr verschieden, der primäre Strahl hat eine Energie von 25 kV und die Augerelektronen decken den Bereich von 50-2500 eV ab, während die Sekundärelektronen mit einem typischen Energiebereich von 0 etwa 50 eV die niedrigste Energie besitzen. Die typischen mittleren Reichweiten im Festkörper sind in Abb. 2.4(b) gezeigt, man beachte die doppelt logarithmische Skala.

Zunächst zu den Primärelektronen. In Abb. 2.5(a) ist mit Hilfe des Monte-Carlo-Simulationsprogrammes CASINO [12] der Weg von 2000 Elektronen mit 25 kV Primärenergie unter schrägem Einfallswinkel von 10° durch eine Siliziumprobe simuliert wor-



(a) Monte-Carlo-Simulation der Elektronenwege bei 25kV unter schrägem Einfall - Bildgröße 100 nm x 100 nm

(b) Goldinseln auf Graphit bei 300000-facher vergrößerung

Abbildung 2.5: Zum Auflösungsvermögen des SEM

den. Wie man sofort erkennt, liegt die Reichweite der Elektronen deutlich über 100 nm, der Größe des Bildausschnittes. Im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind die verwendeten Proben so dick, dass sie nicht durchdrungen werden können, die transmittierten Elektronen also im Probenmaterial verbleiben. Tief im Festkörper können dann weitere Elektronen ausgelöst werden, die aufgrund ihrer limitierten Reichweite ebenfalls nicht detektiert werden und daher sowohl für die Mikroskopie, als auch für die Lithographie keine Rolle spielen. Hier zeigt sich auch ein wichtiger Unterschied zur Verwendung einer ultradünnen Oxidschicht ($\sim 3 \text{ \AA}$) im Vergleich zu PMMA-Lacken. In den über 100 nm dicken Filmen müssen all diese Effekte, also gestreute und sekundäre Elektronen, berücksichtigt werden und führen zu wesentlich größeren belichteten Bereichen. Ein großer Teil der rückgestreuten Elektronen, die die Probe wieder verlassen können, wird aufgrund seiner hohen Energie ebenfalls nicht direkt gemessen, kann aber weitere sekundäre Elektronen auslösen, die wiederum detektiert werden können. Die Simulation zeigt aber deutlich, dass nur sehr wenige ($< 1 \%$) der Elektronen rückgestreut werden. Wesentlich für die hier präsentierten Messungen sind also Sekundär- und Augerelektronen. Beiden gemeinsam ist, dass sie zwar überall entlang des Pfades der Primärelektronen entstehen, aber nur aus einem relativ kleinen und oberflächennahen Bereich heraus detektiert werden können, da die Reichweite im Festkörper insbesondere in diesem Energiebereich begrenzt ist, wie in den Abbildungen 2.4(a) und 2.4(b) gezeigt. Details zum Auflösungsvermögen von Mikroskopie und Lithographie werden in den folgenden Kapiteln jeweils zu Sekundärelektronen (Kap. 2.2.3) und Augerelektronen (Kap. 2.2.4) vorgestellt

2.2.2 Geometrie

Die kombinierte Verwendung von Rastertunnelmikroskopie und Elektronenmikroskopie bringt eine weitere Besonderheit des hier verwendeten Instrumentes mit sich. Da die Spitze des STM im Idealfall senkrecht auf der Probenoberfläche steht, muss der Elektronenstrahl unter einem schrägen Winkel verwendet werden (Abb. 2.2). Mit Hilfe eines speziellen Probenhalters und nach Entfernung der Spitze des Tunnelmikroskopes kann die Probe auch senkrecht zum Elektronenstrahl positioniert werden. Typischerweise besteht zwischen der Probenoberfläche und dem Elektronenstrahl jedoch ein Winkel im Bereich von 0 bis 30°. Dadurch wird aus dem ursprünglich runden Strahlprofil ein ellipsoider bestrahlter Bereich auf der Probenoberfläche, wie in der Skizze links unten in Abb. 2.5(a) angedeutet. Dies führt zu einer Verschlechterung der Auflösung des SEM in Kipprichtung der Probe um fast eine Größenordnung, nicht jedoch in der Richtung senkrecht dazu.

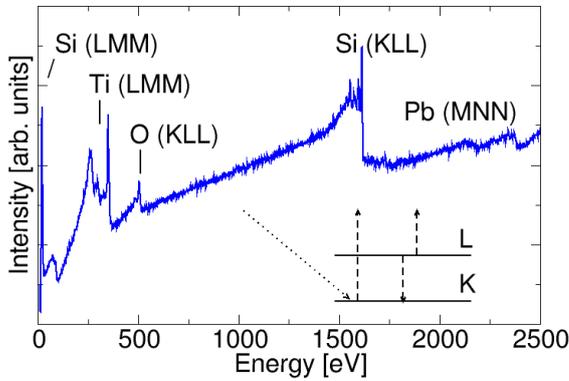
Aus diesem Grund sind auch die Angaben der Skalen in den Bildern jeweils in Richtung der Kippachse angegeben, auf den Bildern ist das die horizontale Richtung. In dieser Richtung ändern sich die Verhältnisse nicht, wenn Bilder unter schrägem Einfall aufgenommen werden. Senkrecht dazu, also in Kipprichtung, ist die Skala verzerrt und etwa um eine halbe Größenordnung kleiner. Alle Angabe zu den Größen in SEM-Aufnahmen beziehen sich im Folgenden jeweils auf die horizontale, unverzerrte Achse.

2.2.3 Sekundärelektronenmikroskopie

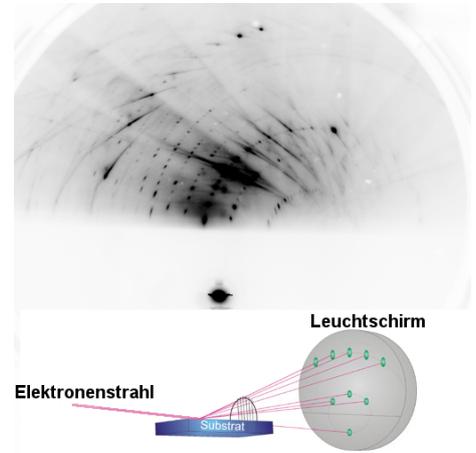
Die Standardmethode der Elektronenmikroskopie ist die Rasterelektronenmikroskopie mit Sekundärelektronen. Dabei wird der Elektronenstrahl auf einen möglichst kleinen Punkt der Probe fokussiert und die Intensität der dabei entstehenden Sekundärelektronen gemessen. Ähnlich wie bei einer Bildröhre wird das Gesamtbild durch Abrasterung erzeugt. Der Eindruck der Bilder ist dabei der konventionellen optischen Mikroskopie sehr ähnlich, allerdings mit vertauschten Rollen von Lichtquelle und Lichtdetektor. Es scheint, als wäre das Bild aus der Richtung der Elektronenkanone aufgenommen und der Ort des Detektors wäre der Ort der Lichtquelle, legt also die Schatten fest. Ein weiterer wichtiger Effekt ist die Materialabhängigkeit der Sekundärelektronenerzeugung. Diese kann auch in der in Abb. 2.5(b) gezeigten hochauflösenden Aufnahme einer mit Gold bedampften Graphitprobe gut gesehen werden. Eine genaue Analyse der Flanken der Ränder der Goldcluster ergibt das Auflösungsvermögen des Mikroskopes von 4 nm¹ bei 25 kV und senkrechten Einfall. Diese Aufnahme zeigt auch noch einmal deutlich, daß auch die Sekundärelektronen nur innerhalb dieses Bereiches von 4 nm entstehen. Sollte die Erzeugung von Sekundärelektronen durch (rück-) gestreute Elektronen einen signifikante Effekt darstellen, wäre eine derart hochauflösende Aufnahme nicht möglich, da zu jeder Zeit Elektronen in einem mehrere hundert Nanometer weiten Bereich auf der Oberfläche entstehen. Diese Aussage ist insbesondere auch für die Lithographie an sehr dünnen Schichten von Bedeutung, da so der belichtete Bereich abgeschätzt werden kann. Der Durchmesser des Elektronenstrahles ist allerdings nicht scharf begrenzt, sondern eher als gaußförmiges Profil mit einer Halbwertsbreite von 4 nm anzunehmen.

¹Definiert als den Abstand, in dem die Intensität von 80 auf 20% der Maximalintensität abfällt

2.2.4 Augerspektroskopie und -mikroskopie



(a) Augerspektrum und Augerprozess



(b) RHEED-Aufnahme der Si(111)-7x7 Rekonstruktion

Abbildung 2.6: Beispielmessungen für Augerspektroskopie und RHEED

Zusätzlich zu den Sekundärelektronen werden durch den Elektronenstrahl in Oberflächennähe auch Augerelektronen ausgelöst, mit deren Hilfe man auf die chemische Zusammensetzung der bestrahlten Materie schließen kann. Im Augerprozess wird ein Elektron der inneren Schalen entfernt und sogleich durch ein Elektron der nächsthöheren Schale (oder des Valenzbandes) ersetzt. Die dabei freiwerdende Energie kann genutzt werden ein drittes Elektron aus dem Atom zu entfernen (Skizze in Abb.2.6(a)). Dabei entspricht die Energie dem Gewinn aus dem Übergang des zweiten Elektrons, ist also eine spezifische Eigenschaft des Atoms. Außerdem muss die Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Festkörper berücksichtigt werden. In Abb.2.6(a) ist ein Spektrum einer mit vier verschiedenen Elementen bedeckten Oberfläche zu sehen. Die Kennzeichnung der einzelnen Signale erfolgt mit dem jeweiligen Übergängen der Schalen (K,L,M,N,...) der beteiligten Elektronen. Zusätzlich erkennt man ein kontinuierliches Spektrum von inelastisch gestreuten und Sekundärelektronen. Aus den relativen Intensitäten der einzelnen Augersignale kann auch auf die Häufigkeit der einzelnen Elemente an der Oberfläche geschlossen werden. Dabei sind allerdings die verschiedenen, von der Primärenergie abhängigen, Wirkungsquerschnitte und die Reichweiten der Augerelektronen innerhalb der Probe zu berücksichtigen.

Die Messung der kinetischen Energien der Elektronen geschieht mit einem elektrostatischen Halbkugelanalysator vom Typ SPECS Phoibos 100. Das vor dem Analysator angeordnete Linsensystem sorgt erstens für eine Abbildung der Elektronen auf den Eintrittsspalt, zweitens kann zwischen zwei Gittern ein elektrisches Feld aufgebaut werden, das die Elektronen um den Retardierungsfaktor $R = \frac{E_{kin}}{E_{pass}}$ beschleunigt bzw. verlangsamt, wobei E_{kin} die zu Messende kinetische Energie und E_{pass} die Passenergie des Spektrometers ist. Damit kann der Analysator in zwei verschiedenen Modi betrieben werden: Im FRR-Modus (Fixed Retarding Ratio) wird der Retardierungsfaktor R konstant gehalten,

durch Änderung der Paßenergie E_{pass} wird das Elektronenspektrum durchgeführt. Dadurch ist die Auflösung nicht konstant, ΔE und die integrale Intensität I sind proportional zu E_{kin} . Im FAT-Modus (Fixed Analyser Transmission) hingegen wird die Paßenergie E_{pass} konstant gehalten und durch Änderung des Retardierungsfaktors R das Spektrum durchgeführt. Dadurch ist die Auflösung ΔE konstant und die integrale Intensität ist proportional zu E_{pass}^2 . Das Spektrometer erlaubt außerdem eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Optimierung der räumlichen Auflösung, die allerdings nicht benötigt werden, da durch die Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahles bereits eine wesentlich höhere Ortsauflösung erreicht werden kann.

In den meisten Fällen wird die Augerspektroskopie zur qualitativen chemischen Analyse eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche zu bestimmen und insbesondere nach Verunreinigungen zu suchen. Eine quantitative, und insbesondere absolute Analyse der chemischen Zusammensetzung ist jedoch aufgrund der zahlreichen einwirkenden Faktoren, wie Anregungsquerschnitt, Austrittswahrscheinlichkeit und Energieabhängigkeit der Peakintensität, schwierig. Die Daten wurden daher meist im Vergleich zu anderen Messungen mit bekannter chemischer Zusammensetzung ausgewertet.

Diese elementspezifische Methode kann sogar mit der Auflösung des Elektronenmikroskopes kombiniert werden, um so die lokale chemische Zusammensetzung an einem bestimmten Ort der Probenoberfläche zu bestimmen, das sogenannte μ -Auger. In Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie kann so ein elementspezifisches Realraumbild der Oberfläche erstellt werden, die sogenannte Augerelektronenmikroskopie. Diese Methode soll hier aber nicht näher beschrieben werden da sie im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung fand.

2.2.5 Beugung schneller Elektronen

Die Kombination aus hochenergetischem Elektronenstrahl und justierbarem schrägem Einfall eröffnet den Weg zu einer weiteren experimentellen Methode, der Beugung mit schnellen Elektronen (RHEED - "Reflection High Energy Electron Diffraction"). In Abb. 2.6(b) sind sowohl eine Prinzipskizze, als auch eine Beispielaufnahme einer Si(111)-7x7 Oberfläche dargestellt. Obwohl mit hochenergetischen Elektronen gearbeitet wird, ist diese Methode sehr oberflächensensitiv, da durch den geringen Eintrittswinkel ($\sim 4^\circ$) der Impuls senkrecht zur Probenoberfläche stark reduziert wird. Daher können z.B. das epitaktische Wachstum oder die Ausbildung von Rekonstruktionen gut verfolgt werden. Die Auswertung der Bilder gestaltet allerdings schwieriger als bei der Beugung mit langsamen Elektronen ("LEED"), da der flache Eintrittswinkel die Ewaldkonstruktion verzerrt. In der RHEED-Aufnahme 2.6(b) sind außerdem sogenannte Kikuchilinien erkennbar, die durch die dynamische Streuung an den Gitterebene entstehen. Diese wurden hier allerdings nicht zur Auswertung herangezogen.

Auch diese Methode kann, in Grenzen, mit der Ortsauflösung des Elektronenmikroskopes verbunden werden. Beim sogenannten μ -RHEED wird der Elektronenstrahl bei sehr flachem Einfallswinkel auf die Probenoberfläche fokussiert und dabei das Beugungsbild beobachtet. Dabei sind zwei Einschränkungen in Kauf zu nehmen. Zum einen ist durch den sehr flachen Einfallswinkel die Auflösung in Kipprichtung sehr stark reduziert. Zum anderen schließen sich eine gute Ortsauflösung und eine gute Beugungsaufnahme gegen-

seitig aus, da die Qualität der Beugung unter anderem mit der Größe des beleuchteten Bereiches ("Transferweite") zusammenhängt. So sind scharfe Überstrukturreflexe, wie in Abb.2.6(b) auch nur bei räumlich defokussiertem Elektronenstrahl möglich. Verbessert man dagegen die Ortsauflösung, verbreitern sich die Reflexe der Beugungsbilder so stark, daß sie auf den mit Hilfe einer CCD-Kamera erstellten Aufnahme nicht mehr zu erkennen sind.

2.2.6 Dunkelfeldmikroskopie

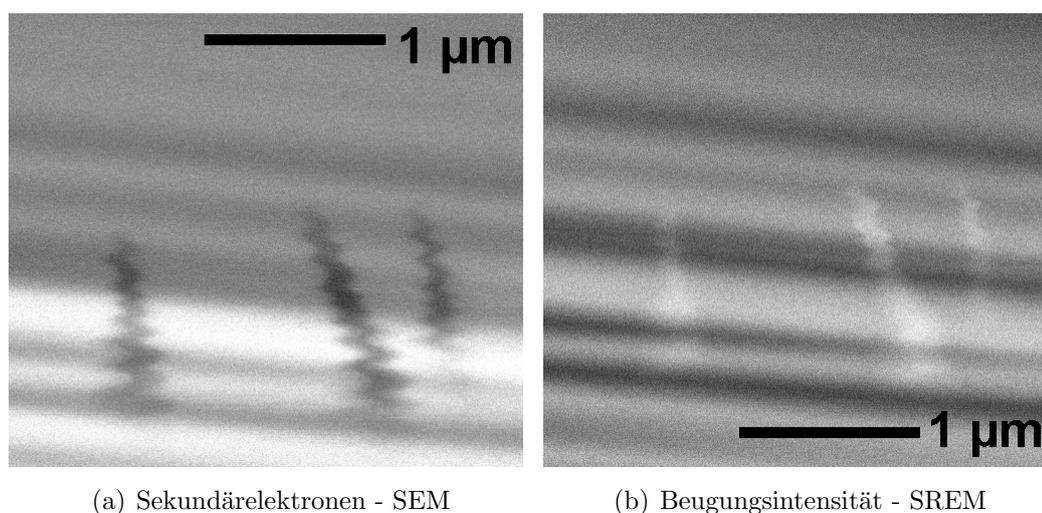


Abbildung 2.7:

Vergleich von SEM- mit SREM-Messungen. Details siehe Text in Kap. 2.2.6

Aber auch diese stark verbreiterten Reflexe lassen sich zu Messungen verwenden. Mit Hilfe eines über dem RHEED-Leuchtschirm verschiebbaren Photodetektors können auch sehr geringe Intensitäten gemessen werden. Die Kombination dieser Sonde mit der Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die Dunkelfeldmikroskopie mit Beugungsreflexen (SREM - "Scanning Reflection Electron Microscope"). Das bedeutet also, dass die Intensität eines einzelnen Beugungsreflexes als Funktion des Ortes auf der Probe vermessen werden kann. Die Auflösung dieses Verfahrens ist an die Auflösung des Elektronenstrahles gekoppelt, beträgt also theoretisch bis zu 4 nm. In Abb. 2.7 sind Aufnahmen von der gleichen Struktur mit Sekundärelektronen und reflektierten Elektronen gegenübergestellt worden. Bei der Struktur handelt es sich um drei Fenster innerhalb einer dünnen Oxidschicht auf einer Si(111) Oberfläche, wie sie im Detail noch in Kap. 3 vorgestellt werden. Innerhalb dieser Fenster ist die reine Oberfläche des Silizium zu sehen. In beiden Aufnahmen sind die Fenster als drei senkrechte Linien zu erkennen, in der SEM-Aufnahme dunkel und in der SREM-Aufnahme hell. Diese Kontrastinversion spiegelt die unterschiedlichen Mechanismen zur Intensitätsbestimmung wieder. Innerhalb der Fenster ist die Struktur kristallin geordnet, während die Umgebung, also das SiO₂, amorph ist. Daher wird innerhalb der Si-Strukturen ein größerer Teil der Elektronen gebeugt und steht somit nicht zur

Erzeugung von Sekundärelektronen zur Verfügung, trägt andererseits aber zur erhöhten Intensität des Beugungsreflexes und somit zum Kontrast im SREM-Bild bei.

Anhand dieser Aufnahmen sollen noch zwei weitere Aspekte gezeigt werden. Die horizontal verlaufenden Linien sind Step-Bunches, die trotz ihrer geringen Höhe von einigen Nanometern aufgrund des sehr flachen Winkels zwischen Probenoberfläche und Elektronenstrahl leicht aufzulösen sind. Außerdem fällt auf, dass die Si-Fenster wellenförmig verlaufen. Dies ist die bereits beschriebene Folge der in diesem Falle nicht fixierten STM-Konstruktion, die zu Schwingungen der Probe gegenüber der Elektronenkanone führen. Dies ist hier zur Verdeutlichung allerdings absichtlich herbeigeführt worden, für alle folgenden Aufnahmen ist dies natürlich nicht der Fall.

2.2.7 Lithographie

In diesem Kapitel sollen noch einmal einige der bereits benannten Aspekte im Zusammenhang mit der Lithographie beschrieben werden. Als erstes wäre die Elektronendosis bei der Erstellung von SEM-, SREM- oder Augerdaten zu nennen. Wie in Kapitel 3.3 noch im Detail beschrieben wird, benötigt man etwa eine Dosis von 50 C/cm^2 um Sauerstoff aus einer SiO_2 -Schicht zu entfernen. Für die lithographischen Prozesse wird der Strom der Elektronenkanone im Vergleich zum Mikroskopiebetrieb ($\sim 2 \times 10^{-10} \text{ A}$) nicht zusätzlich erhöht. Allein über die Verweildauer an einem Ort wird in den Experimenten die Dosis verändert. Für Aufnahmen mit dem SEM bei maximaler Vergrößerung und einer Belichtungszeit von einer Minute kann so eine Dosis von etwa $0,1 \text{ C/cm}^2$ abgeschätzt werden, also zwei Größenordnungen unter der kritischen Grenze. Für die Lithographie muss auch das elliptische Strahlprofil berücksichtigt werden. Da der beleuchtete Fleck auf der Probe in der Kipprichtung deutlich verlängert ist, werden in der UHV-Lithographie die Linien entlang dieser Richtung geschrieben, um die Linienbreite der besseren Auflösung senkrecht dazu zu nutzen.

2.3 Rastersondenmikroskopie

Seit der ersten Erwähnung eines stabilen Tunnelkontaktes durch Binnig, Rohrer und Mitarbeiter im Jahre 1982 [3] hat das Rastertunnelmikroskop eine rasante Entwicklung erfahren und sich zu einem der Hauptinstrumente der Oberflächenphysik entwickelt. Neben zahlreichen beugenden und spektroskopischen Verfahren sind die rastersondenmikroskopischen Verfahren (STM, AFM) bis heute wohl die einzige Möglichkeit direkte Realraumabbildungen einer Oberfläche mit atomarer Auflösung zu erzielen². Ein weiteres Vorteil der Rastersondenmikroskopie ist die Flexibilität. Es gibt wohl nur noch sehr wenige physikalische Parameter, die nicht mit Hilfe einer solchen lokalen Sonde gemessen werden können. So listen z.B. Friedbacher und Fuchs über ein dutzend verschiedene Rastersondenverfahren auf[19]. Besonders wichtig ist dabei die Möglichkeit die Tunnelspannung bei konstantem Tunnelabstand zu variieren, die sogenannte Tunnelspektroskopie,

²Abgesehen vielleicht von der etwas exotischen Feldemissionsmikroskopie die aber nur für sehr spitze und stabile metallische Proben geeignet ist, aber zumindest vor dem STM existierte

die Rückschlüsse über die lokale Zustandsdichte als Funktion der Energie am Probenort erlaubt.

2.3.1 Rastertunnelmikroskopie - STM

2.3.1.1 Einführung

Die Grundidee des Rastertunnelmikroskops ("Scanning Tunneling Microscope" - STM) ist verblüffend einfach. Eine sehr scharfe, metallische Spitze wird in kleinen Abstand zu einer zu leitenden Probe gebracht. Bei hinreichend kurzen Distanzen (~ 1 nm) können Elektronen das Vakuum zwischen Spitze und Probe durchtunneln. Um netto einen Strom zu erreichen wird eine Spannung (BIAS) zwischen Metallspitze und Probe angelegt. Eine einfache eindimensionale Berechnung [9] des Tunnelstromes I ergibt dann eine Abhängigkeit vom Abstand z von

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

Der Wert für κ^{-1} liegt bei etwa 1 \AA , das heisst also, dass bereits winzigste Änderungen des Abstandes eine deutliche Änderung des Stromes zur Folge haben, was die Erklärung für das hervorragende Auflösungsvermögen des STM ist. Eine nähere störungstheoretische Betrachtung von Tersoff und Hamann [95], die auch eine sphärische Spitze berücksichtigt, ergibt für

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

mit der Elektronenmasse m , der Austrittsarbeit Φ und der BIAS-Spannung V . Im Tunnelmikroskop wird nun die Probenoberfläche abgerastert und der Abstand zwischen der Oberfläche und der Spitze so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom konstant ist. Aus dem Regelsignal kann so eine Fläche konstanter Tunnelbarrieren rekonstruiert werden, die der Topographie entspricht. Dieser Betriebsmodus wird Konstantstrommodus genannt, im Gegensatz zum Konstanthöhenmodus, der allerdings in dieser Arbeit nicht verwendet wird. Da die Darstellung der Aufnahmen einer Faltung der Spitze mit der Probenoberfläche entspricht, ist das erreichbare Auflösungsvermögen insbesondere auch von der Qualität der Spitze abhängig, also von deren Spitzenradius [95].

Die STM-Spitzen werden aus einem $300 \mu\text{m}$ dicken Wolframdraht in einer NaOH-Lösung geätzt, indem eine Spannung von 12 Volt angelegt wird. Nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer werden die Spitzen dann mit Hilfe des Ausheizmechanismus bei etwa $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h ausgegast. Eine weitere Hochtemperaturbehandlung zur Entfernung von Sauerstoff fand hingegen nicht statt. Die geometrische Qualität der Spitzen kann jederzeit mit Hilfe des Elektronenmikroskopes überprüft werden.

2.3.1.2 JSPM-4500S

Das in dieser Arbeit verwendete STM [43] ist vom Typ JSPM-4500S. Die maximale Bildgröße beträgt $6 \mu\text{m}$, mit einer elektronisch bedingten Präzision von 16-bit. Das ergibt bei voller Bildgröße eine laterale Auflösung von 140 pm und eine vertikale Auflösung von 10 pm . Die Messgeschwindigkeit kann zwischen $0,8 \text{ ms}$ und 5 s pro Linie und der Tunnelstrom von 30 pA bis zu $1 \mu\text{A}$ variiert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten STM-Aufnahmen sind typischerweise bei Strömen von 100 pA und Spannungen von 2 V

aufgenommen worden. Bei der Verwendung von Blei als Adsorbat musste häufig auf eine wesentlich höhere Spannung von 8 V bei weiterhin kleinen Strömen zurückgegriffen werden, da sich bei geringerem Spitze-Probe-Abstand Metall an der STM-Spitze abscheidet und damit sowohl die Probe zerstört als auch den Tunnelvorgang erschwert. Auch darf für den störungsfreien Betrieb des Tunnelmikroskopes die STM-Konstruktion nicht an der Kammer fixiert sein, wie dies für SEM-Aufnahmen notwendig ist. Beim gleichzeitigen Betrieb von Elektronenmikroskop und Tunnelmikroskop muss ein Tunnelstrom deutlich oberhalb des Strahlstromes des SEM gewählt werden, um Störungen weitgehend zu vermeiden. Um optimale Ergebnisse zu erzielen wurden alle hier gezeigten Aufnahmen aber bei abgeschaltetem Elektronenstrahl erstellt.

2.3.2 Rastertunnelspektroskopie - STS

2.3.2.1 Einführung

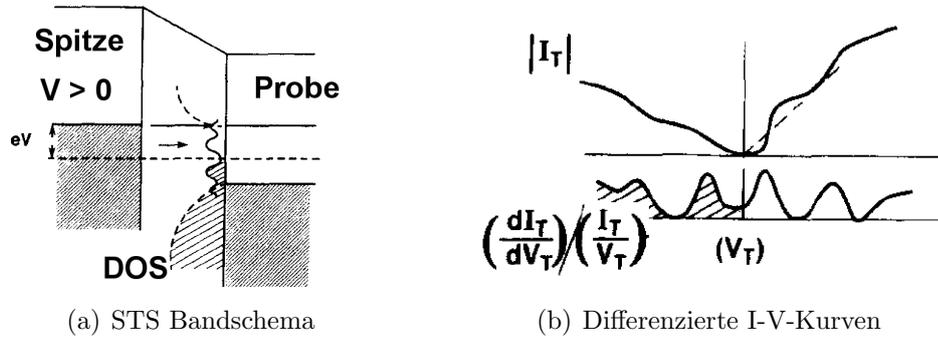


Abbildung 2.8: Zur Funktionsweise der Tunnelspektroskopie (STS)

Die Tunnelspitze kann auch verwendet werden, um lokal aufgelöste Spektroskopie zu betreiben. Der Tunnelstrom an einem Ort r_0 auf der Probe und bei BIAS-Spannung V ist nämlich, wie in Abb. 2.8(a) angedeutet, in etwa

$$I(r_0, V) \propto \int_0^{eV} \rho_S(E + eV) \rho_P(r_0, E) T(r_0, E, eV) dE \quad (2.3)$$

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

$$I(r_0, V) \propto \int_0^{eV} \rho_P(r_0, E) T(r_0, E, eV) dE \quad (2.4)$$

Mit dem Ausdruck für die Transmissionswahrscheinlichkeiten von $T(r_0, E, eV) = e^{-2\kappa z}$, zeigt Feenstra am Beispiel der Si(100)-2x1 Oberfläche, dass die normalisierte Zustandsdichte $\rho(\vec{r}, E)$ proportional zur lokalen Zustandsdichte am Ort der Spitze ist [18], also

insbesondere gilt am Ort der Spitze :

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \approx \rho_P(eV) \quad (2.5)$$

Daher kann aus den Ableitungen von Strom-Spannungs-Kennlinien, zumindest für positive Spannungen, auf die lokale elektronische Zustandsdichte (LDOS) geschlossen werden, insbesondere auf die energetische Lage der Zustände, wie in Abb. 2.8(b) schematisch dargestellt.

2.3.2.2 Spektroskopie an dünnen Isolatorschichten

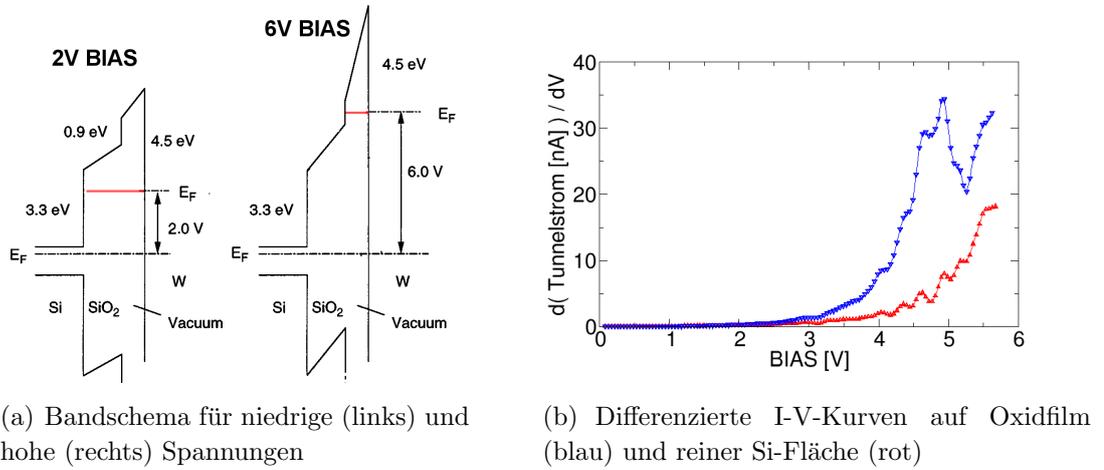


Abbildung 2.9: Zur Tunnelspektroskopie an dünnen Isolatorfilmen

Ein für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen besonders wichtiger Spezialfall ist die Spektroskopie mit dem Tunnelmikroskop an sehr dünnen Isolatorfilmen. Dünn bedeutet in diesem Zusammenhang kleiner als der Tunnelabstand für leitende Proben von etwa 1 nm. Im einfachsten Fall, für einen perfekten Isolator mit grosser Bandlücke, können die Elektronen den Isolator dann ebenso durchtunneln wie das Vakuum. Allerdings senkt die Anwesenheit eines Dielektrikums in der zu durchtunnelnden Lücke die Barrierenhöhe etwas ab, so dass eine Isolatorschicht, unterhalb ihrer Bandlücke, etwas dünner als eine gleichdicke Vakuumücke erscheint. Das ergibt sich auch aus folgender Übersichtsrechnung für das SiO₂: Für topographische Bilder wird der Tunnelstrom auf einen konstanten Wert geregelt, und es gilt $I_t \sim \exp(-2\kappa s)$ mit dem Spitze-Probe Abstand s und der Abklingkonstante κ . Dabei ist $\kappa \sim \sqrt{\Phi - E}$ und unter der Bedingung konstanten Stromes ergibt sich für eine Änderung der Höhe der Tunnelbarriere : $\Delta s/s = -\Delta\Phi/[2(\Phi - E)]$ [23]. Wir erwarten also, dass für niedrige Spannungen das Oxid fast “unsichtbar” ist, wie im linken Teil von Abb. 2.9(a) verdeutlicht. In dieser groben Schemaskizze werden alle Bänder als flach angenommen und das Fermi-niveau für die gezeigte n-Dotierung 0,3 eV unter das Leitungsband gesetzt [91]. Das Leitungsbandoffset zwischen Si und SiO₂ wird auf etwa 3,3 eV abgeschätzt, da die Oxidbandlücke (8,8 eV) und das Valenzbandoffset (4,4 eV) für eine 1,8 nm Oxidschicht aus XPS-Messungen bekannt sind [1]. Das ergibt

also für eine Wolframaustrittsarbeit von 4,5 V und einen Abstand der Leitungsbänder zwischen SiO₂ und Vakuum von 0,9 V [91] eine Änderung $\Delta s = 0,15$ nm bei einem Abstand s von 1,0 nm. In den topographischen Aufnahmen sieht man dann also Grenzfläche Si/SiO₂ statt der Oberfläche des Oxides. Rechts in Abb. 2.9(a) erkennt man, dass sich bei Spannungen oberhalb der Leitungsbandkante des SiO₂ die Tunnelbedingungen ändern. Die Elektronen können dann in die Zustände des Leitungsbandes des SiO₂ tunneln, das Oxid wird also “sichtbar” [23]. Diese Eigenschaft wird auch im Vergleich der nichtnormierten, aber differenzierten Tunnelspektren in Abb. 2.9(b) deutlich. Oberhalb von etwa 3 V ist für die Oxidschicht (blau) bereits ein starker Anstieg zu beobachten, der über dem Silizium (rot) nicht beobachtet wird. Diese Eigenschaft kann dazu genutzt werden, bei relativ niedrigen Spannungen die Grenzfläche Si/SiO₂ zu dem STM mikroskopieren, während bei hohen Spannungen die Oxidschicht selbst untersucht werden kann (Kap. 3.2.3).

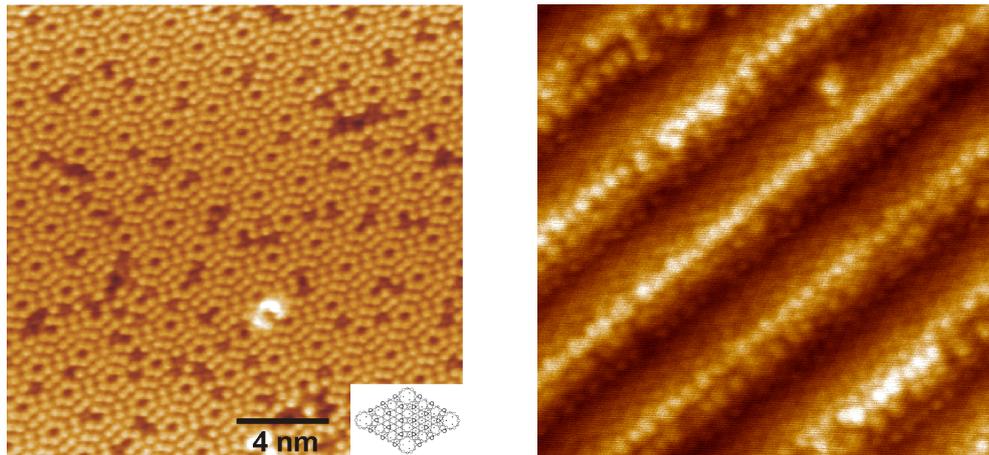
2.3.3 Current Imaging Tunneling Spectroscopy - CITS

Die lokale Spektroskopie kann auch mit der Mikroskopie kombiniert werden. Diesen Betriebsmodus nennt man “Current Imaging Tunneling Spectroscopy” (CITS). Dabei wird die Tunnelspitze, wie im normalen Konstantstrommodus bei fester Tunnelspannung rasternd über die Probe bewegt und der Abstand auf einen festen Tunnelstrom geregelt. Zusätzlich wird jedoch an jedem Messpunkt auch eine Strom-Spannungs-Kennlinie bei festgehaltenem Abstand Probe-Spitze aufgenommen. Daraus können dann anschließend sogenannte “Strombilder” gewonnen werden. Diese zeigen exakt den gleichen Bildausschnitt, wie das gleichzeitig erstellte topographische Bild, als Intensitätsinformation dient jedoch der Strom bei festem Abstand und konstanter Spannung. Idealerweise zeigen diese Strombilder keinerlei Konturen bei der für die topographische Aufnahme gewählten Spannung, da bei diesem Wert der Abstand ja gerade auf einen fixen Strom geregelt wird. Bei höheren oder niedrigeren Spannungen jedoch, kann auf die relative räumliche Verteilung der Zustandsdichten bei einer bestimmten Energie geschlossen werden. In Kap. 3.3 wird diese Technik verwendet, um die durch Elektronenbeschuss entstandenen Schäden in den SiO₂-Schichten zu untersuchen.

2.4 Die Proben

2.4.1 Silizium

Silizium ist nach dem Sauerstoff das meistverbreitete Element in der Erdkruste, und zwar besteht der uns zugängliche Teil der Erdhülle zu über $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes aus Si. Noch wichtiger für uns ist allerdings die enorme Bedeutung des Siliziums in der Technologie, insbesondere der Halbleiterindustrie. Daher ist Silizium auch sehr gut untersucht und auch in höchster Reinheit leicht zu beschaffen. Chemisch gehört es zur Gruppe der vierwertigen Halbleiter (3s²3p²-Konfiguration) und bildet seine Bindungen daher in tetragonaler Struktur aus. Der Kristall besitzt die Struktur von Diamant mit der Gitterkonstanten von 5,43 Å und einem Si-Si Bindungsabstand von 2,35 Å. In den folgenden



(a) STM-Bild der Si(111)-7x7-Struktur
Bildgrösse 20 nm BIAS 1,4 V bei 100 pA

(b) Aufnahme der Si(557)-Struktur
Grösse 20 nm BIAS 1,4 V bei 100 pA

Abbildung 2.10: Die Si(111) und Si(557) Oberfläche im STM

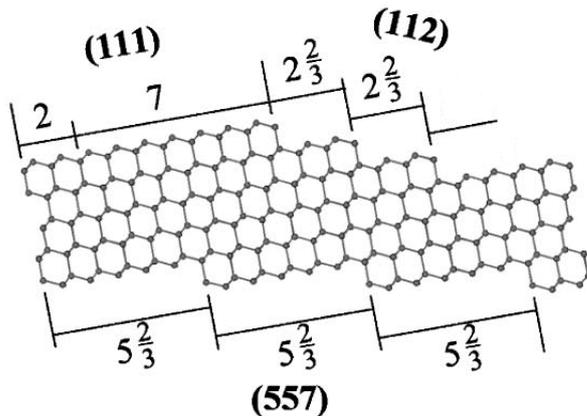
Unterkapiteln sollen noch einmal kurz die für diese Arbeit relevanten Oberflächen des Siliziumkristalles vorgestellt werden.

2.4.1.1 Si(111)

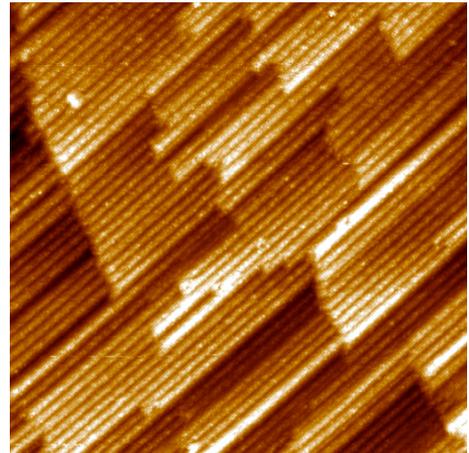
Der wohl populärste Vertreter der Si-Oberflächen ist die Si(111), eine hexagonale Fläche. In dieser Richtung entspricht eine Monolage $7,8 \times 10^{14}$ Si-Atomen/cm². Die Stufenhöhe beträgt 0,31 nm, es handelt sich dabei immer um Doppelstufen. Die Atome der obersten Lage haben auf der unrekonstruierten Spaltfläche jeweils eine freie Bindung, die in das Vakuum ragt. Zur Minimierung der Energie rekonstruiert daher die Oberfläche bei Raumtemperatur in die 2x1 Rekonstruktion bei Temperaturen oberhalb von 1100 K in die energetisch stabilere 7x7-Struktur, die erstmals von Takayanagi vollständig durch das “Dimer-Adatom-Stacking-Fault” Modell beschrieben wurde [92]. Dabei reduziert sich die Zahl der freien Bindungen von 49 auf 19, wodurch Energie gewonnen werden kann. In Abb. 2.10(a) ist dieser Klassiker unter den STM-Aufnahmen dargestellt, mit einem maßstabsgetreuen Bild des DAS-Modelles.

2.4.1.2 Si(557)

Ein eng mit der Si(111)-Fläche verwandtes System ist Si(557). Dabei handelt es sich um die um 9,45° fehlgeneigte Si(111)-Fläche. Die Oberfläche besteht dann abwechselnd aus Terrassen von Si(111) und je drei Doppelstufen, also einer Si(211)-Facette, wie in Abb. 2.11(a) zu sehen [48]. Innerhalb der Si(111)-Facette bilden sich jeweils die halben Einheitszellen der 7x7 Überstruktur aus. Je nach azimuthalem Fehlwinkel der Proben, können die Si(111)-Terrassen sehr lang werden oder durch Kinken begrenzt sein, wie beispielsweise in der STM-Aufnahme in Abb. 2.11(b) zu sehen ist.



(a) Schemaskizze der vizinalen Si(557)-Flächen



(b) Aufnahme der Si(557)-Struktur
Grösse 200 nm BIAS 1,8 V bei 100 pA

Abbildung 2.11: Die Si(557) Oberfläche

2.4.1.3 Si(100)

Die technologisch relevanteste Oberfläche von Silizium ist die in der Halbleiterindustrie verwendete Si(100)- 2×1 rekonstruierte Fläche. Auf ihr entspricht eine Monolage $6,8 \times 10^{14}$ Atomen/cm² und die Einfachstufenhöhe beträgt 0,14 nm [22]. Die Oberfläche besteht aus einer quadratischen Anordnung von Siliziumatomen im Abstand von 3,84 Å, deren Einheitsvektoren in $\langle 110 \rangle$ und $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ Richtung weisen. In der nichtrekonstruierten Geometrie, also der Spltfläche, hat jedes Atom zwei ungesättigte Bindungen (“dangling bonds”), die aus der Oberfläche herausragen. Daher relaxieren die Atome der Fläche zu Dimeren (2×1 -Rekonstruktion), auf diese Weise bleibt pro Atom nur noch eine ungesättigte Bindung zurück. Da übereinander liegende Schichten der Si(100) Richtung jeweils senkrecht aufeinander stehen, wird die Orientierung der Überstruktur mit jeder Monoatomaren Stufe um 90° gedreht, die Reihen der Dimere laufen also jeweils abwechselnd in die $\langle 110 \rangle$ und die $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ Richtung.

2.4.2 Probenpräparation

Bei allen Proben, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, handelt es sich um Silizium-Einkristalle, in den unterschiedlichen kristallographischen Richtungen Si(111), Si(100) und Si(557). Da letztendlich elektrische Messungen an Strukturen auf der Kristalloberfläche stattfinden sollen und das Silizium dann nur noch als Trägermaterial fungiert, sind die Proben mit 1-5 kΩcm bei Raumtemperatur niedrig p-dotiert³. Bei Messungen an gekühlten Proben kann so der parallel durch das Substrat fließende Strom vernachlässigt werden. So frieren beispielsweise die Dotierniveaus einer 3 kΩcm Bor-dotierten Probe unterhalb von 200 K ein [73], das Silizium wird zum Isolator. Alle Proben wurden entlang der jeweiligen kristallographischen Richtungen aus 380 μm dicken Wafern geschnitten

³Eine Restleitfähigkeit ist allerdings für STM Messungen unerlässlich

und haben Abmessungen von etwa 1,5 x 8 mm. Anschließend werden die äußeren Enden der Probe mit einem etwa 150 nm Titanfilm bedampft. Dieser Bereich der Proben wird beim Einbau in den Halter des STM verdeckt, so dass zur elektrisch leitfähigen Verbindung der TiSi₂-Kontakte (Kap. 5.1) mit den Klemmen des Probenhalters diese zusätzlichen Makrokontakte notwendig sind.

Bei Proben die nicht mit konventioneller Lithographie behandelt werden, werden keinerlei zusätzliche chemischen Reinigungsschritte benötigt, ansonsten erfolgt die Reinigung, wie bereits in Kap. 2.2.7 beschrieben, mit Flußsäure zur Entfernung des Oxides an der Waferoberfläche und Aceton zur Entfernung des Lackes. Der Halter wird dann über die Schleuse in das Ultrahochvakuum überführt und vorsichtig mittels Stromdurchgang geheizt. Die Probe kann dann bei einer Temperatur von 650 °C für mindestens 12 Stunden ausgasen, bevor weiter Prozessierungsschritte durchgeführt werden.

Nach dem Ausgasen werden die Proben gereinigt, indem sie für kurze Zeit (~ 10 s) auf Temperaturen von 1150 °C gebracht werden, ohne dabei einen Kammerdruck von $\sim 3 \times 10^{-7}$ Pa zu überschreiten. Die Erhöhung und Absenkung der Temperatur erfolgt innerhalb weniger Sekunden. Typischerweise wird dieser Schritt dreimal wiederholt. Lediglich beim letzten Zyklus wird die Probe im Bereich von 840-860 °C langsamer heruntergekühlt, um dem Phasenübergang der Si(111)-1x1 in die Si(111)-7x7 genügend Zeit zur Ausbildung der Überstruktur zu geben. Abschließend kann die Qualität der Si-Oberfläche mit STM (Siehe Abb. 2.10(a)) oder RHEED (Siehe Abb. 2.6(b)) getestet, sowie die chemische Zusammensetzung mittels Augerelektronenspektroskopie überprüft werden.

2.5 Zusammenfassung

Im Verlauf dieses Kapitels wurden, neben einigen wesentlichen Eigenschaften der relevanten Oberflächen des Silizium, die verschiedenen zur Verfügung stehenden Meßinstrumente, insbesondere die Kombination aus Tunnel- und Elektronenmikroskopie vorgestellt. In Verbindung mit einem kippbaren Probenhalter und Detektoren für Sekundär- und Auger-, sowie gebeugten Elektronen ist es so möglich in der selben UHV-Kammer Mikroskopie, Beugung und Spektroskopie nicht nur an der selben Probe, sondern sogar auf dem selben Meßfleck auf der Probenoberfläche zu betreiben. Mit leichten Einschränkungen ist sogar der zeitgleiche Betrieb verschiedener Methoden möglich.

Der durch den fokussierten Elektronenstrahl (Kap. 2.2) belichtete Fleck hat eine Halbwertsbreite von etwa 4 nm. Es wurde gezeigt, dass bei den verwendeten Materialien und Schichtdicken gestreute Primärelektronen in Mikroskopie und Lithographie keine Rolle spielen und die detektierbaren Sekundär- und Augerelektronen (fast) ausschließlich aus dem 4 nm Breich stammen.

Für das Tunnelmikroskop (Kap. 2.3) wurde neben der Mikroskopie auch die Spektroskopie und insbesondere deren Verwendung zur Untersuchung von dünnen Isolatorschichten vorgestellt. Es stellt sich heraus, dass je nach verwendeter Tunnelspannung entweder die Grenzschicht zwischen Substrat und Isolator oder aber für höhere Spannungen der Isolator selbst abgebildet werden können.

3 UHV-Lithographie

3.1 Einleitung

Als Erstes soll nun die zur Herstellung von metallischen Nanostrukturen verwendete Lithographietechnik in SiO_2 vorgestellt werden. Siliziumdioxid bietet in diesem Zusammenhang zwei wesentliche Vorteile gegenüber der klassischen Lithographie: Zum einen wird das gesamte Verfahren UHV-kompatibel, da auf Stoffe mit inakzeptabel hohen Dampfdrücken (z.B. Polymethylmethacrylat) verzichtet werden kann, wodurch Oberflächen von atomar definierter Qualität und Reinheit ermöglicht werden. Zum anderen sind aufgrund der sehr geringen Dicke der "lichtempfindlichen" Schicht kleine Strukturen möglich als mit den hunderte Nanometer dicken Lacken, die in der konventionellen Lithographie verwandt werden.

3.1.1 Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption

In der ursprünglichen Form wurde die verwendete ultrahochvakuumtaugliche Lithographietechnik der **Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption (EB-STD)** von Ichikawa und Mitarbeitern (siehe z.B. [20] [38] [64]) entwickelt. Diese Methode soll in dieser Arbeit benutzt und insbesondere auch auf die Erzeugung epitaktischer metallischer Nanostrukturen angewandt werden.

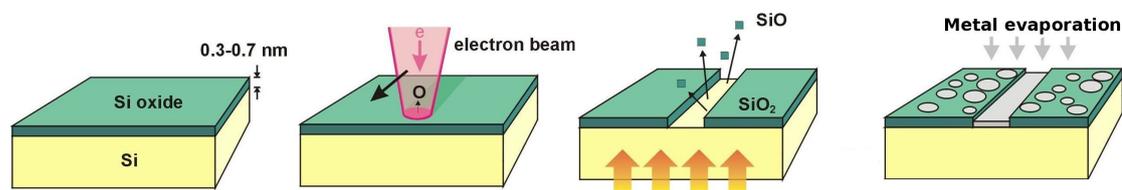


Abbildung 3.1: Der UHV-Lithographieprozess

Wie in Abb. 3.1 zu sehen, sind die einzelnen Schritte in etwa analog zur klassischen Lithographie, wie sie etwa auch zur Herstellung der TiSi_2 -Strukturen (Kap. 5.1) zur Anwendung kommt, jedoch wird anstatt eines organischen Lackes eine ultradünne SiO_2 -Schicht benutzt. Die drei folgenden Unterkapitel werden also die ersten drei Schritte der Lithographie beschrieben, das anschließende Kapitel beschreibt ausführlich den vierten Schritt, die nachfolgende Metallepitaxie :

1. "Belacken" (Hier : Herstellung einer ultradünnen Oxidschicht – Kap. 3.2)
2. "Belichten" (Hier : Gezielte Defekterzeugung in der Oxidschicht – Kap. 3.3)
3. "Entwickeln" (Hier : Entfernung der defektreichen Oxidbereiche – Kap. 3.4)
4. "Bedampfen" (Hier : UHV-Epitaxie von Metallen – Kap. 4)

3.1.2 Siliziumdioxid

Siliziumdioxid ist, sicherlich auch aufgrund seiner Relevanz in der Halbleiterindustrie, wahrscheinlich einer der bestuntersuchten Isolatoren überhaupt. Technologisch bietet SiO_2 wesentliche Vorteile : Es ist vergleichsweise einfach herzustellen, besitzt eine große Bandlücke sowie eine scharfe Grenzfläche zum Silizium. Einen ausführlichen Überblick zu diesem Thema, insbesondere zu sehr dünnen Filmen, bietet z.B. der zweiteilige Übersichtsartikel von Engel et. al ([15], [14]) oder von Ishizaka [41].

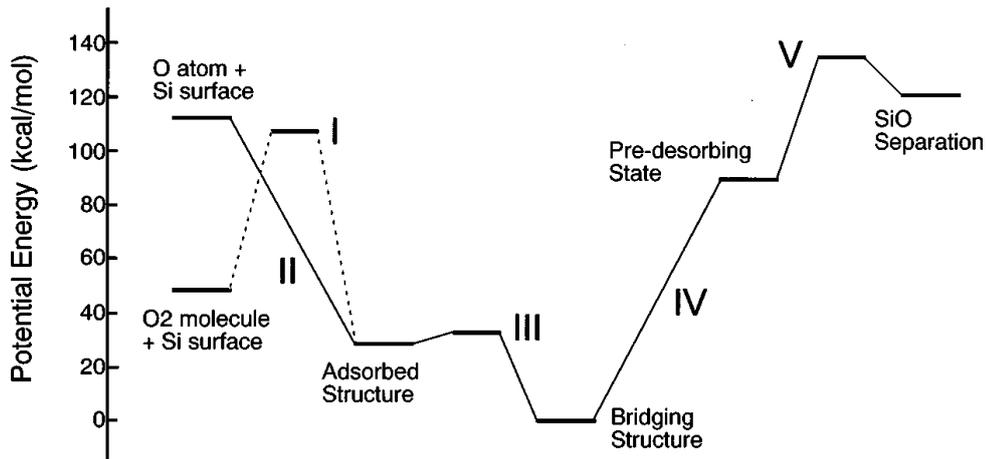


Abbildung 3.2:

Potentielle Energie der Adsorption und anschließenden Desorption von atomarem (II) und molekularem (I) Sauerstoff an einem $\text{Si}_{22}\text{H}_{21}$ Molekül (Aus [36])

In Abb. 3.2 sind die Ergebnisse einer theoretischen Berechnung (ab-initio Hartree-Fock Molekularorbitalmethode) der Adsorption und Desorption von Sauerstoff auf Silizium dargestellt [36]. Obwohl in dieser Berechnung nur die Reaktion eines einzelnen Sauerstoffmoleküls (bzw. -atoms) an einem Siliziumcluster ($\text{Si}_{22}\text{H}_{21}$) berücksichtigt wird, ergibt sich trotzdem eine gute Abschätzung des gesamten Reaktionsweges und der dabei benötigten Energien für die einzelnen Schritte der EB-STD. Es wird dabei zwischen der Dissoziation und Adsorption von molekularem Sauerstoff (I) und der Adsorption von atomarem Sauerstoff (II) unterschieden. Beide Spezies werden dann in einer Brückenposition zwischen zwei Si-Atomen eingebaut (III). Dies entspricht der Position in der ultradünnen SiO_2 -Schicht (α -Quartz). Zur Desorption muss dann zuerst eine Si-Si Bindung gelöst werden (IV), das sich bildende SiO kann dann relativ leicht von der Oberfläche desorbiert werden (V). Man kann dabei sogar davon ausgehen, dass α -Quartz und amorphes SiO_2 in solch dünnen Schichten vergleichbare Eigenschaften besitzen [96]. Die einzelnen Schritte werden in den folgenden Kapiteln jeweils ausführlich erläutert.

Im Ultrahochvakuum werden Oxidfilme routinemäßig mit Wasser [76], atomarem oder molekularem Sauerstoff [14] erzeugt. Da die Moleküle dabei dissoziiert werden müssen und die dazu erforderlichen Energien sich stark unterscheiden, sind die benötigten Temperaturen und Reaktionszeiten für die verschiedenen Methoden ebenso sehr unterschiedlich ($\approx 300 - 1000\text{K}$). Da die erzeugten Isolatorfilme jedoch vergleichbare Eigenschaften ha-

ben, wird hier molekularer Sauerstoff verwendet. O_2 benötigt im Gegensatz zu O keine zusätzliche Plasmaquelle und ist ausserdem vakuumtechnisch einfacher zu handhaben als H_2O . Die dabei im Vergleich zu atomarem Sauerstoff oder Wasser, benötigten höheren Temperaturen stellen in der UHV-Technologie kein Problem dar.

Es wird dieser Arbeit hauptsächlich mit Si(111) oder Si(557) gearbeitet, da die abschließende Metallepitaxie von Silber und Blei auf diesen kristallographischen Richtungen besonders gut funktioniert. Allerdings soll bemerkt werden, dass sowohl die Herstellung von ultradünnen Oxidfilmen [70], als auch die Lithographieprozesse [64] unter den gleichen Bedingungen auch auf Si(100) durchgeführt werden können, was in Kap. 3.4.2.2 an einem Beispiel kurz gezeigt wird.

3.2 Ultradünne Oxidfilme

3.2.1 Herstellungsprozess

Soweit nicht explizit andere Werte angegeben sind, wurden die in den folgenden Kapiteln gezeigten Oxidfilme nach dem gleichen "Rezept" hergestellt, das in diesem Unterkapitel detailliert beschrieben werden soll. Die Prozedur ist dabei unabhängig von der kristallographischen Richtung der Probe, also für die verwendeten Proben Si(111), Si(100) und Si(557) gleich. Nach der Reinigung der Si-Oberfläche durch Temperaturstöße von $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Kap. 2.4.2) wird die Probe mittels Stromdurchgang auf eine konstante Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Bei dieser Temperatur ist die reine Si-Oberfläche stabil. Anschließend wird bei abgeschalteter Ionengetterpumpe der Sauerstoffpartialdruck auf $P_{O_2} = 2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ erhöht. Dabei muss die Dosis des Gaseinlasses stetig kontrolliert werden, da die Sättigung der Edelstahlwände der Vakuumapparatur mit Sauerstoff zu einem Nachlassen der Pumpleistung und somit zu einer stetigen Druckerhöhung führt. Druck- und Temperaturwerte werden nun also für 10 min konstant gehalten, was einer Sauerstoffdosis von etwa 900 Langmuir entspricht. Abschließend wird zuerst die Sauerstoffzufuhr gestoppt und dann die Pumpen wieder gestartet. Der Druck fällt dabei innerhalb weniger Sekunden wieder auf Werte unterhalb von $\sim 10^{-7}\text{ Pa}$, womit die weitere Adsorption von Sauerstoff im gegebenen Zeitrahmen von einigen Minuten vor dem Transfer in die Hauptkammer als beendet angesehen werden kann. Die Heizung der Probe erfolgt noch für weiter 60 s, um evtl. noch auf der Probenoberfläche vorhandenem ungebundenem Sauerstoff die Möglichkeit zu bieten entweder zu desorbieren, oder ebenfalls zu dissoziieren und in die Oxidschicht eingebaut zu werden. Ausserdem können so eventuelle Defekte an der SiO_2/Si Grenzschicht teilweise ausgeheilt werden [106]. Abschließend werden die Proben in die Analysekommer transferiert und können dort über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten wieder auf Raumtemperatur abkühlen, bevor die weitere Prozessierung erfolgt.

3.2.2 Oxidbildung im UHV

In [63] wurden verschiedene derartig hergestellte Oxidfilme auf ihre Eigenschaften bezüglich des EB-STD-Prozesses, also insbesondere auf ihre Stabilität und Zusammensetzung, untersucht. Es zeigt sich, dass im allgemeinen Filme bei höheren Bildungsstempe-

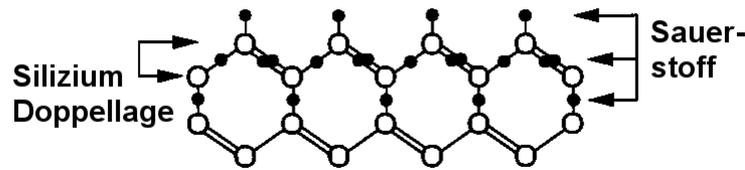


Abbildung 3.3: Schemaskizze der oxidierten Si-Doppellage

raturen weniger Defekte an der Grenzschicht zum Silizium aufweisen und daher auch thermisch stabiler sind. In XPS-Untersuchungen der chemischen Verschiebung des $\text{Si}2p$ Signals können die verschiedenen Si-Oxidationsstufen aufgelöst werden. Dabei gehört Si^{0+} zum Siliziumsubstrat und Si^{4+} zum vollständig oxidierten SiO_2 . Jedoch verringert sich das relative Si^{1+} -, Si^{2+} - und Si^{3+} -Signal, das die am Interface beteiligten Anteile von Silizium und Sauerstoff darstellt, für höhere Oxidationstemperaturen. Die Qualität der Si/ SiO_2 Grenzschicht ist auch für den anschließenden Desorptionsprozess von grosser Bedeutung, da Desorptions-Temperatur und -Geschwindigkeit von der Qualität des Oxidfilmes abhängen [64]. Näheres dazu im Rahmen der Desorption von O und SiO in Kap. 3.4, wo der unterstützende Einfluß von Defekten auf den Zersetzungsprozess von Siliziumoxidschichten betrachtet wird.

3.2.3 Kontrolle der Oxidfilme

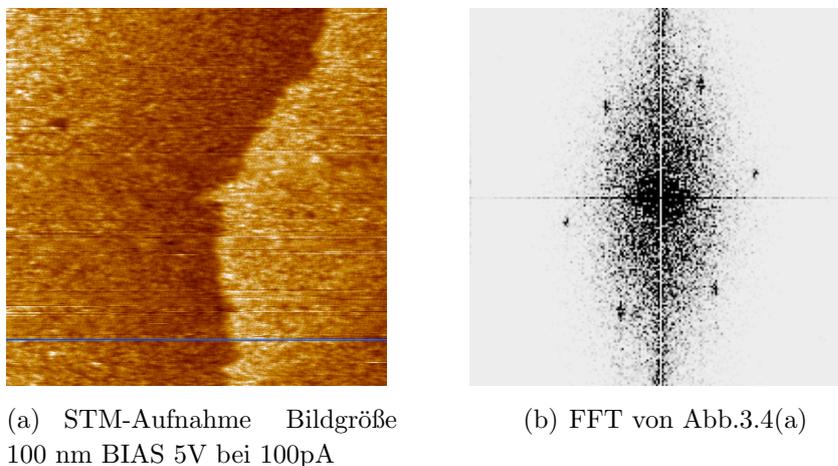


Abbildung 3.4:

STM Bild und Fouriertransformierte der ultradünnen Oxidschicht auf Si(111)

Obwohl die Rastertunnelmikroskopie prinzipbedingt eigentlich nur für elektrisch leitende Proben geeignet ist, können an sehr dünnen isolierenden Schichten ebenso Messungen vorgenommen werden. Dünn bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die nichtleitende Schicht durchtunnelt werden kann, die Schichtdicke also im Bereich eines typischen Tunnelabstandes für Leiter liegt. Der Einfluß einer Oxidschicht auf die Tunnelbilder

wurde bereits in Kap. 2.3.2.2 beschrieben. Für ultradünne Oxidschichten auf Si(111) stellen Ichikawa und Mitarbeiter hierzu fest, dass eine tunneltroskopische Aufnahme von Siliziumdioxid bei 4 V nur bis zu einer Schichtdicke von 1 nm möglich ist [23], für höhere Spannungen sind entsprechend auch dickere Schichten messbar. Allerdings tunneln die Elektronen dann bereits in das Leitungsband des Oxides, es ändert sich also auch der Kontrastmechanismus, siehe das Bandschema in Abb. 2.9(a). Dieser Effekt kann sogar genutzt werden um einen chemischen Kontrast zu erzeugen, wenn STM-Aufnahmen verschiedener Spannungen miteinander kombiniert werden (Siehe z.B. [100]). Strom und Spannung sollten dabei möglichst niedrig gewählt werden, um eine Schädigung der Filme zu vermeiden. Ab einem elektrischen Feld von 15 MeV/cm, was bei einem Tunnelabstand von 3 nm einer Spannung von nur 4,5 V entspricht, können Schäden im Oxid entstehen [23]. Da sich aber die Morphologie der Probe durch die Messung nicht änderte, kann man davon ausgehen, dass die kritische Schwelle nicht überschritten wurde.

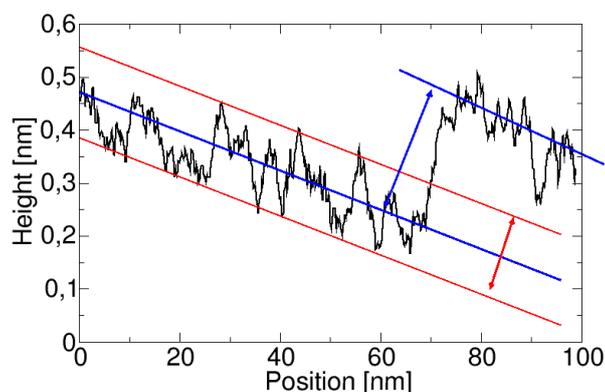
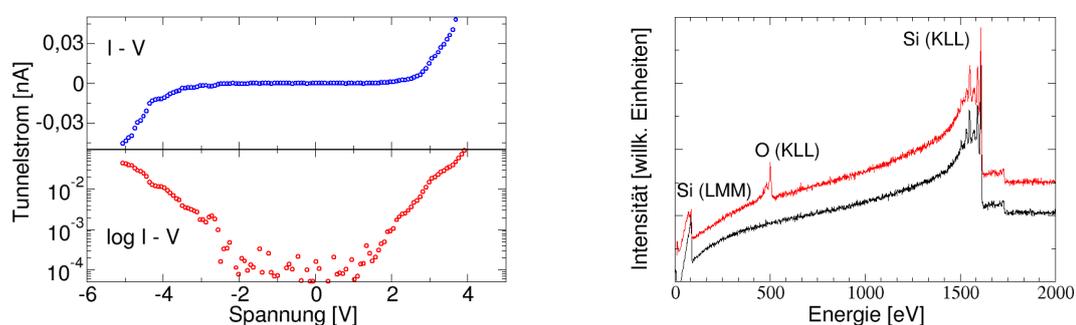


Abbildung 3.5: Profil über die SiO₂-Schicht in Abb. 3.4(a) mit Si(111)-Doppelstufe

Abb. 3.4(a) zeigt eine STM-Aufnahme einer typischen ultradünnen Oxidschicht auf der Si(111)-Oberfläche bei einer Tunnelspannung von 5 Volt und einem Tunnelstrom von 100 pA. Deutlich erkennbar ist eine senkrecht verlaufende Stufe, da die Siliziumdoppelstufen der reinen Fläche auch nach der Lage-für-Lage-Oxidation, also durch den Oxidfilm, noch sichtbar sind [35] [104] [80] [103]. Wie bereits in [23] gezeigt, kann auch die Si(111)-7x7 Struktur [92] auch nach der Oxidation der Oberfläche noch im STM beobachtet werden. Dazu müssen allerdings Spannungen oberhalb der Oxidleitungsbandkante verwendet werden, da bei niedrigeren Spannungen direkt in das Silizium getunnelt wird. Bei der in dieser Aufnahme verwendeten Spannung von 5 V kann man bereits in die SiO₂ Zustände tunneln. In Abb. 3.4(b) ist die Fouriertransformierte des STM-Bildes aus Abb.3.4(a) dargestellt, die leichte Asymmetrie der hexagonal angeordneten Fourierkomponenten entstammt einer leichten thermischen Drift während der Aufnahme des STM-Bildes. Die gut erkennbaren Reflexe der Si(111)-7x7 Oberfläche sind ein Indiz für eine sehr dünne, geschlossene Oxidschicht, mit zunehmender Dicke der Filme werden diese schwächer [23].

Die RMS-Rauigkeit in diesen Bildern beträgt 75 (± 20) pm. Dies ist auch im Profil

3.5 zu erkennen. Die Si-Stufenhöhe von 0,3 nm ist durch die blauen und die Rauigkeit der Oberfläche durch die roten Linien markiert. Im AFM wurde für solche ultradünnen Oxidfilme eine Oberflächenrauigkeit von 30 pm bestimmt [98]. Die Diskrepanz liegt allerdings deutlich unter der Stufenhöhe von Si mit 314 pm, bzw. etwa 150 pm, wenn man die Eigenschaften des STM bezüglich eines Oxides berücksichtigt (Kap. 2.3.2.2). Da die Oxidschicht im Lage-für-Lage Wachstum entsteht, muss für den Unterschied zwischen STM und AFM ein schwacher elektronischer Beitrag verantwortlich sein, der wahrscheinlich von der abweichenden Stöchiometrie an der Si/SiO₂-Grenzschicht herührt. Auch ein geschädigter Oxidfilm zeigt im STM eine deutlich höhere Rauigkeit von etwa 350 pm [103], wobei einzelne Defekte (quasibreakdown spots) im STM bis zu 1 nm hoch erscheinen.



(a) Tunnelspektroskopie - I-V-Kennlinie einer 0,3 nm dicken SiO₂ Schicht in linearer (blau) und logarithmischer (rot) Darstellung

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

Abbildung 3.6: Spektroskopische Aufnahmen der ultradünnen Oxidschicht

Als weiterer Test für die Qualität der Schicht kann die Rastertunnelspektroskopie (STS, siehe Kap. 2.3.2) dienen. Abb. 3.6(a) zeigt ein typisches I-V-Spektrum (blau) und seine logarithmische Ableitung (rot) bei einem Tunnelabstand von etwa 1 nm. Für höhere Spannungen erkennt man in der logarithmischen Darstellung einen linearen Verlauf der Kurven. Ichikawa ordnet diesen Teil des Spektrums dem Valenz-, bzw. Leitungsband des Oxides zu [22], da bekannt ist, dass die Struktur des Isolatorfilmes nur in diesem Spannungsbereich aufgelöst werden kann [23]. Daher kann man aus dem Kurvenverlauf sehr grob auf eine Bandlücke des ultradünnen Oxides von etwa 6 eV schließen, einem Wert der deutlich unterhalb des Bulkwertes von 9 eV [91] liegt. Dies ist wegen der äußerst geringen Dicke der Schicht auf den Einfluss des Interfaces SiO₂/Si auf die Bandstruktur des Oxides zurückzuführen [103]. Insbesondere zeigt diese Messung aber auch, dass eine deutlich erkennbare Bandlücke überall an der Oberfläche der Probe existiert, die Oxidschicht also geschlossen und isolierend ist. Diese Eigenschaft ist für elektrische Untersuchungen, insbesondere nach Metallbedampfung, zwingend erforderlich um eventuelle Leckströme zu vermeiden.

Außerdem wurden alle Oxidschichten mittels der Augerspektroskopie (AES; siehe Kap. 2.2.4) überprüft. Abb. 3.6(b) zeigt ein typisches Spektrum bei einer Primärenergie von 25 kV vor und nach der Oxidation. Zur quantitativen Bewertung der Spektren müssen

die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Elemente, hier also Silizium und Sauerstoff, und Reichweiten der Augerelektronen in der Materie berücksichtigt werden. Es ist ausserdem bekannt, dass für die gegebenen Parameter eine Lage-für-Lage-Oxidation der Siliziumoberfläche erfolgt [26] [38]. Man kann daher davon ausgehen, dass die gesamte Oberfläche eine Struktur wie in dem Modell in Abb. 3.3 besitzt. Daher können am Sauerstoff erzeugte Augerelektronen von 508 eV überhaupt nur in der obersten (Doppel-) Lage entstehen, während Elektronen des Silizium im vollen Bereich der freien Weglänge der Si-Elektronen bei 1619 eV von $\ell_{Si}=11$ Lagen [30] entstehen können. Es ergibt sich so mit den Intensitäten $I_{Si}=75$ und $I_{Ti}=19$ und unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte von $S_{Si}=0,04$ und $S_O=0,35$ [11] und der Energieabhängigkeit im FRR-Modus (Kap. 2.2.4) ein relatives Verhältnis von nur 1:1,1, statt der zu erwartenden 1:2 für eine einzelne oxidierte Doppellage auf einem Si-Substrat. Abgesehen vom prinzipiell hohen Fehler dieser Art der qualitativen Auswertung von Augerspektren, kann der zu niedrige Sauerstoffanteil auf die Schädigung durch den Messvorgang selbst zurückgeführt werden, da die im folgenden Kap. 3.3 beschriebenen Effekte (Knotek-Feineman-Prozesse) auch bei der Augerspektroskopie auftreten. So kann das auf die hier beschriebene Weise gemessene Si/O Intensitätsverhältnis als Untergrenze für die tatsächliche Sauerstoffmenge angesehen werden.

Letztendlich kann die Dicke dieser Isolatorschichten sehr einfach und präzise nach Abschluß der Lithographieschritte bestimmt werden, da dabei "Löcher" in die SiO₂-Schicht geschrieben werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich freie Si-Monomere mit Sauerstoff verbinden, also über einen Ätzprozess zusätzliches Si verbraucht wird. Die im STM gemessene Höhe der Kanten der Strukturen ist also ein Maß für die maximal mögliche Dicke der Oxidschicht. So wird die Schichtdicke im STM, unter Berücksichtigung der isolierenden Eigenschaften, ebenfalls auf 0,3 nm bestimmt, näheres hierzu siehe Kap. 3.4. Dies bestätigt die Vorstellung einer einzelnen oxidierten Si-Doppellage, mit einer Schichtdicke von etwa 0,3 nm, in Übereinstimmung mit der Literatur (z.B. XPS-Messungen in [64]).

Die Analyse der Oxidschichten mit Hilfe der Augerspektroskopie erfolgte relativ, also im Vergleich zu Proben, deren Oxiddicke mit Hilfe des STM vermessen wurden. Abschließend soll noch angemerkt werden, dass bei gleichen Parametern auf der Si(100)-Oberfläche ebenfalls eine Oxidschicht von 0,3 nm Dicke entsteht, analog zur hier gezeigten Si(111)-Oberfläche [64].

3.3 Belichtung

3.3.1 Einleitung

Der nächste Schritt für die EB-STD ist die "Belichtung" der SiO₂-Schichten mit Elektronen, also die gezielte Defekterzeugung im Oxid. Auch in diesem Fall kann uns bereits Abb. 3.2 wertvolle Indizen über den Ablauf liefern. Man sieht, dass der energetisch dominante Schritt die Lösung einer Si-Si-Bindung zur Bildung eines SiO Precursors ist. Um also die Desorption der Oxidschicht lokal zu "erleichtern", also die dazu benötigte Energie abzusenken, muss in irgendeiner Form überschüssiges Silizium zur Verfügung stehen. So wird z.B. in [108] ein Verfahren vorgestellt, mit dem bereits bei geringen

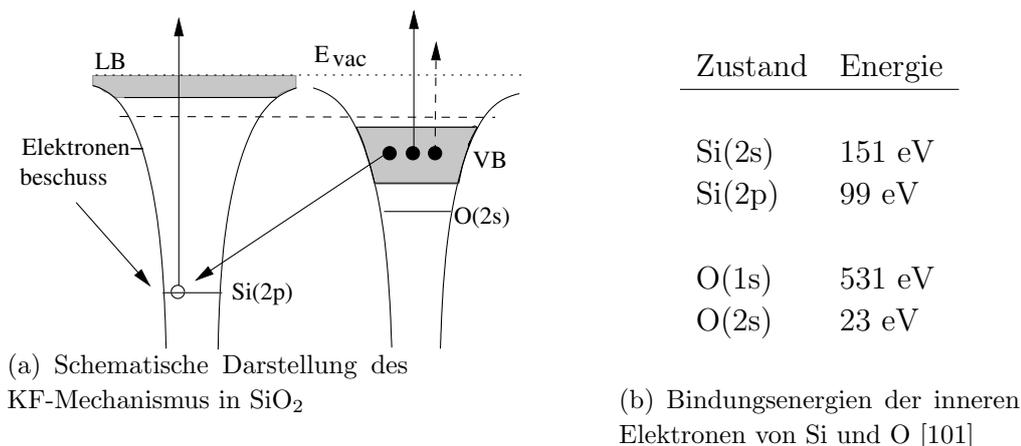


Abbildung 3.7: Der Knotek-Feibelman-Mechanismus

Temperaturen ($780\text{ }^\circ\text{C}$) eine Oxidschicht vom Si(100) entfernt werden kann und dabei eine atomar glatte und saubere Oberfläche entsteht, indem zusätzliches Silizium auf die SiO_2 -Schicht aufgedampft wird. Wir wollen hier jedoch dem umgekehrten Weg gehen, und Teile des Sauerstoffs entfernen um die Stöchiometrie lokal zu ändern. Prinzipiell werden dazu Elektronen mit hoher ($\geq 150\text{ eV}$) Energie verwendet, die dann über den Knotek-Feibelman-Mechanismus Sauerstoffionen desorbieren [51] [52].

3.3.2 Theorie der Defektmechanismen

Grundsätzlich lassen sich zwei wesentliche Defektmechanismen in dünnen SiO_2 -Schichten unterscheiden. Zum einen gibt es, insbesondere im unteren Energiebereich das aus der Halbleiterelektronik bekannte (oder besser gefürchtete) “dielectric breakdown”, also elektronische Schäden im Oxid, die bei hohen äußeren Feldern ab etwa $14 - 15\text{ MeV/cm}$ entstehen und die isolierenden Eigenschaften der Oxidschicht zerstören [56]. Dabei handelt es sich um durch heisse Elektronen generierte lokalisierte Zustände im Oxid (Traps) [82], über die Elektronen durch den Isolator tunneln können. Auf diese Weise kann ein leitender Pfad durch das Oxid entstehen und über joulesche Wärme das Oxid lokal zerstören. Solche Defekte können auch mit dem STM hergestellt werden [103], sind aber nicht für lithographische Prozesse geeignet, da sie die Stöchiometrie der Oxidschicht nicht ändern.

Zum anderen entstehen für höhere Elektronenenergien Farbzentren über den Knotek-Feibelman-Mechanismus (für SiO_2 siehe [53]) Dieser Vorgang ist schematisch in Abb. 3.7(a) dargestellt und ähnelt dem Auger-Prozess, ist aber im Vergleich dazu interatomar. Durch den Elektronenbeschuss wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau des Kations (Hier also Si) angeregt. Ein intraatomarer Zerfall des entstandenen Lochs ist ausgeschlossen, wenn die Valenzelektronen hauptsächlich am Anion (Hier O) lokalisiert sind [8] [5]. Folglich kommt es zu einem interatomaren Übergang, wobei die dabei frei werdende Energie zu einer weiteren Ionisierung des Anions verwendet werden kann. Dies führt zu einer Umladung des Anions und es kann desorbieren.

In der Tabelle 3.7(a) sind die Bindungsenergien der inneren Elektronen von Silizium und Sauerstoff aufgelistet. In zahlreichen Messungen konnte der Vergleich der Schwell-

werte für die Sauerstoffdesorption sich gut mit dem Auger- und KF-Mechanismus in Einklang bringen. Mit Hilfe der elektroneninduzierten Desorption konnten so sowohl die Sauerstoffdesorption über den Augerzerfall des O(2s) [53] als auch über den Knotek-Feibelman-Mechanismus mit Si(2s) und Si(2p) [72] bestätigt werden.

Iwasaki und Mitarbeiter haben mit Hilfe heißer Elektronen, die mit einem STM in die auf 630 °C geheizte Probe injiziert wurden, die Wirkungsquerschnitte für diese Prozesse im Bereich von 0-200 eV bestimmt [39] [40]. Dazu wurde dosisabhängig die Größe des durch den Beschuss in der Oxidschicht entstandenen Loches bestimmt und daraus der Wirkungsquerschnitt abgeleitet. Diese Messung wurde dann für verschiedenen Energien wiederholt, so dass die Zerfallsausbeute für den Augerzerfall des O(2s) bei einer Energie von 50 eV auf etwa 5×10^{-7} und für den KF-Prozess über Si(2s) bei einer Energie von 120 eV auf 5×10^{-6} bestimmt werden konnte.

Für weit höhere Energien sind die Wirkungsquerschnitte ebenfalls bestimmt worden [105]. Bei 30kV ist eine Dosis von 50C/cm² notwendig, um die Hälfte des Sauerstoffes zu entfernen, entsprechend einem Wirkungsquerschnitt von 10^{-21} cm² oder 5×10^{-6} . Trotz der grossen Differenz in den Energien und der Vernachlässigung von Sekundärelektronen (Kap. 2.2.1) für den hochenergetischen Fall, sind die Wirkungsquerschnitte oberhalb der Anregungsenergie des Si(2p)-Elektrons in beiden Fällen etwa gleich. Interessanterweise ist aber, aufgrund der hohen BIAS-Spannung von bis zu 150 V, die laterale Auflösung des Verfahrens mit dem STM schlechter (50 nm [39]) als mit dem SEM (10 nm Kap. 3.4).

3.3.3 Technik der Defekterzeugung

Für die in dieser Arbeit gezeigten Experimente wurde, sofern nicht explizit andere Werte angegeben sind, eine Dosis von 100-200 C/cm² bei einer Primärenergie von 25 kV verwendet. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die bestrahlte Fläche nur sehr diffus begrenzt ist. Für die Berechnung der Elektronendosis wurde ein gaußsches Profil mit einer Halbwertsbreite von 4 nm angenommen, was dem maximalen Auflösungsvermögen des Mikroskopes entspricht. Da die Proben unter schrägem Einfall (Siehe Kap. 2.1.2) belichtet wurden, muss ausserdem eine elliptische Form des bestrahlten "Fleckes" angenommen werden. Da die Qualität der geschriebenen Strukturen von der Kombination aus Belichtungszeit und anschließender Heizzeit abhängt (Kap. 3.4) werden in einem Lithographieschritt üblicherweise mehrere Strukturen mit verschiedenen Dosen nebeneinander geschrieben (Siehe z.B. Abb. 3.13(a)). Wichtig ist ausserdem, während des Schreibvorganges Bewegungen der Probe relativ zur Elektronenkanone zu vermeiden, weshalb die STM-Stage fixiert wird (Kap. 2.1.2).

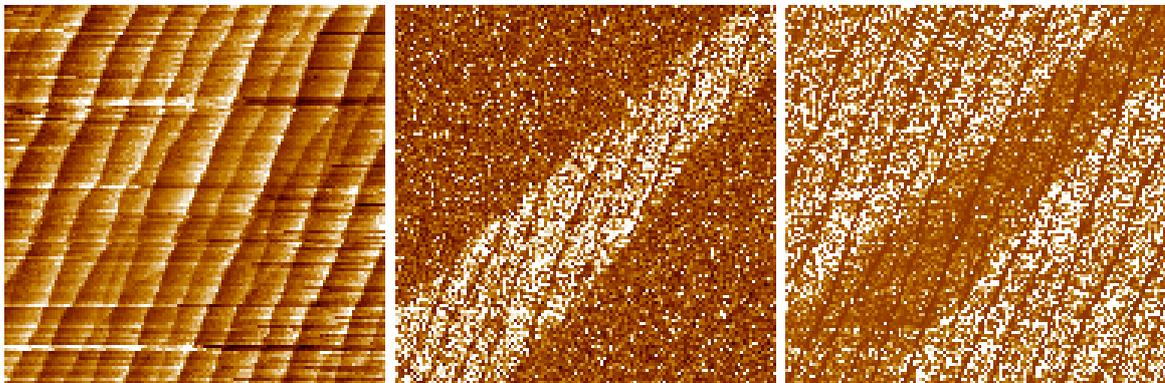
Für Oxidfehlstellen, also Farbzentren, ist bekannt, dass sie durch Sauerstoff aus dem Restgas abgesättigt werden können. Dieser Prozess wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht, es zeigte sich aber im Rahmen der Experimente, dass belichtete Proben nicht über Nacht im UHV gelagert werden können. Da aber bei Raumtemperatur O₂ nicht dissoziiert wird ist atomarer Sauerstoff oder Wasser notwendig um die Farbzentren abzusättigen. Der Restgasdruck von $P_{O_2} \leq 10^{-7}$ Pa entspricht dabei einer Monolagenzeit von einigen Stunden, trotzdem wird nach Abschluss des Lithographieprozesses der folgende Heizschritt in zeitlich möglichst kurzem Abstand (< 1h) durchgeführt.

3.3.4 Sekundäre Effekte

Vernachlässigt wurde auch die Ausbildung der “Keule” von gestreuten Elektronen. Das ist akzeptabel, da die Primärelektronen hoher Energie sich nach einem Streueignis fast ausschließlich innerhalb Si-Kristalls und nicht an dessen Oberfläche befinden. Die Simulationsrechnung in Abb. 2.5(a) verdeutlicht diese Verhältnisse, auch unter Berücksichtigung des schrägen Winkels. Die ausgelösten Sekundärelektronen entstehen ebenso größtenteils im Kristall und erreichen die Oxidschicht nicht. Außerdem haben sie zum größten Teil Energien unterhalb der Anregungsschwelle für den KF-Mechanismus und tragen daher auch kaum zur Oxiddesorption bei. Näheres zu diesem Thema wurde bereits in Kap. 2.2.1 erörtert. Auch die Auswirkung des schrägen Einfallswinkels kann vernachlässigt werden, da die Richtung der geschriebenen Linien immer mit der Richtung der großen Halbachse des elliptisch belichteten Bereiches übereinstimmte. Das heißt, die Verzerrung geschieht entlang der Linien und ist damit vernachlässigbar.

Alle bisher beschriebenen Effekte treten natürlich auch bei der Erzeugung von Mikroskopieaufnahme (SEM, SREM, ..) auf. Für diesen Zweck wird sogar exakt der gleiche Strahlstrom verwendet, wie für die Lithographie. Allerdings ist, wie bereits in Kap. 2.2.7 hochgerechnet die Dosis trotzdem zwei Größenordnungen unterhalb der kritischen Schwelle, da bei der Mikroskopie die Elektronen bei ähnlichen Zeitskalen (~ 1 Minute) über einen wesentlich größeren Bereich ($\sim 1 \mu\text{m}^2$) verteilt werden als bei der Lithographie.

3.3.5 Kontrolle der Strukturen



(a) Topografische Aufnahme

(b) Strombild bei 1,0 V

(c) Strombild bei 4,5 V

Abbildung 3.8:

CITS-Bilder der bestrahlten Oxidschicht - Bildgröße 200 nm BIAS 2,2V bei 200pA

Nach der Belichtung wurden die geschriebenen Strukturen mit den verschiedenen zur Verfügung stehenden Techniken untersucht. Dabei ist die Untersuchung im SEM die einfachste Methode und wurde daher an allen geschriebene Strukturen vorgenommen. Der Kontrastmechanismus ist dabei der gleiche wie für die geheizten Strukturen (Kap. 3.4), allerdings deutlich schwächer, da erst durch das Heizen auch die Reste von Sauerstoff

entfernt werden. Es ergibt sich also ein dunkler Kontrast im SEM (Kap. 2.2.3) und ein heller Kontrast im SREM (Kap. 2.2.6), wie bereits in Abb. 2.7 exemplarisch dargestellt. Die Erfahrung zeigt sogar, dass bereits die reine Existenz eines Kontrastes im Elektronenmikroskop immer zur Ausbildung von Strukturen im SiO_2 führt.

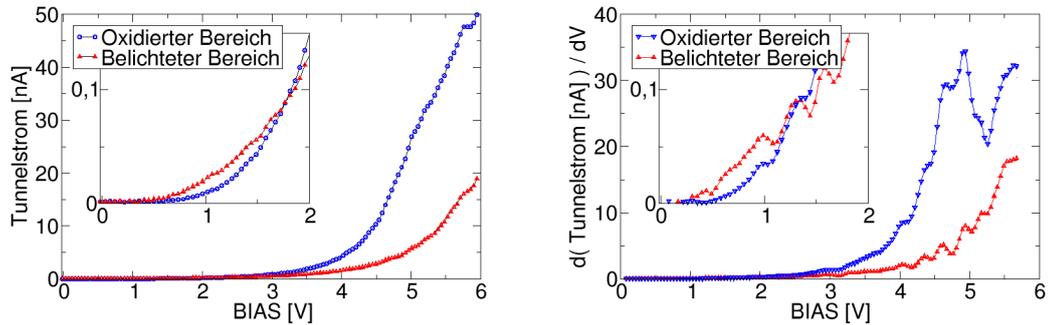
Eine andere Möglichkeit der Untersuchung stellt die Tunnelmikroskopie dar. In Abb. 3.8(a) ist eine Topographische STM-Aufnahme einer ultradünnen Oxidschicht zu sehen. Deutlich zu erkennen sind insbesondere eine große Zahl von unten nach oben verlaufenden Si-Stufen mit einer Höhe von 0,3 nm. Quer über das Bild, von links unten nach rechts oben, wurde ein etwa 100 nm breiter Streifen mit einer außergewöhnlich hohen Elektronendosis von etwa 500 C/cm^2 belichtet. Im Topographiekontrast ist dieser Streifen jedoch äußerst undeutlich zu erkennen. Einziges Indiz ist die etwas verringerte Rauigkeit in diesem Bereich.

Das wird verständlich, wenn man sich vor Augen führt, dass ein Isolator mit grosser Bandlücke, in unserem Falle SiO_2 , für das STM quasi wie das Vakuum erscheint, wenn die Unterkante des Leitungsbandes in der Nähe des Vakuumniveaus liegt. Die Überschlagsrechnung in Kap. 2.3.2.2 ergibt also für eine Wolframaustrittsarbeit von 4,5 V und einen Abstand der Leitungsbander zwischen SiO_2 und Vakuum von 0,9 V [91] eine Änderung von höchstens $\Delta s = 0,15 \text{ nm}$ bei einem Abstand s von 1,0 nm und Austausch der gesamten Vakuumücke durch Oxid. Da in diesem Falle die Oxidschicht noch nicht vollständig entfernt ist, sollte dieser Effekt sogar noch deutlich kleiner auftreten und ist tatsächlich auf Topographiebildern kaum messbar. Wir erwarten also, dass für niedrige Spannungen das Oxid fast "unsichtbar" ist, wie auch schon in Abb.2.9(a) verdeutlicht. Erst bei Spannungen oberhalb der Leitungsbandkante des SiO_2 ändern sich die Tunnelbedingungen.

Völlig anders stellt sich die Situation für Strombilder (Siehe Kap. 2.3.3) dar, wie sie in Abb. 3.8(b) für 1 V und in Abb. 3.8(c) für 4,5 V dargestellt sind. Die Daten sind, ebenso wie die topographische Aufnahme, lediglich in der Helligkeit optimiert, ansonsten aber unbearbeitet. Man erkennt in beiden Aufnahmen wieder den Verlauf der Si-Stufen, zusätzlich aber auch deutlich den belichteten Bereich. Allerdings erscheint der Siliziumreiche Bereich für niedrigere Spannungen heller und für höhere Spannungen dunkler als die umgebende Oxidschicht.

In Abb. 3.9 sind die aus diesem Bild extrahierten I-V Kennlinien und deren Ableitungen auf und neben dem belichteten Bereich zu sehen. Die Ursache der Kontrastinversion in den Strombildern ist hier ebenso deutlich zu erkennen. Für den Spannungsbereich von etwa 0,5 bis 1,8 V ist die Kurve des belichteten Bereiches (rot) höher als die der Oxidschicht (blau), während für Spannungen oberhalb 2V das Gegenteil der Fall ist. Dieses Verhalten ist sowohl für die Strom-Spannungs-Kennlinie (Abb. 3.9(a)), als auch für deren Ableitung (Abb. 3.9(b)) zu finden. Für den Fall höherer Spannungen ist die Erklärung wieder in der Bandstruktur der dünnen Oxidschicht zu finden. Bei (fast) gleichem Abstand der STM-Spitze zur Si/ SiO_2 -Grenzschicht, bzw. zur Si-Oberfläche, erscheint für größere Spannungen das Oxid deutlich höher, da bereits in Zustände des SiO_2 -Leitungsbandes getunnelt werden kann. Die entsprechende Bandstruktur wurde bereits in Abb. 2.9(a) im Kap. 2.3.2.2 vorgestellt.

Für niedrigere Spannungen hingegen erscheint der belichtete Bereich näher, bzw. die Kurven leicht nach links verschoben. Dies können zum einen Oberflächenzustände der Si(111)-Fläche sein, deren Lage aber bei niedrigeren Spannungen zu erwarten ist [29]



(a) Vergleich der I-V-Kurven

(b) Vergleich der differenzierten I-V-Kurven

Abbildung 3.9:

Aus den CITS-Aufnahmen in Abb. 3.8 extrahierte Tunnelspektren auf den belichteten (rot) und unbelichteten Bereichen (blau)

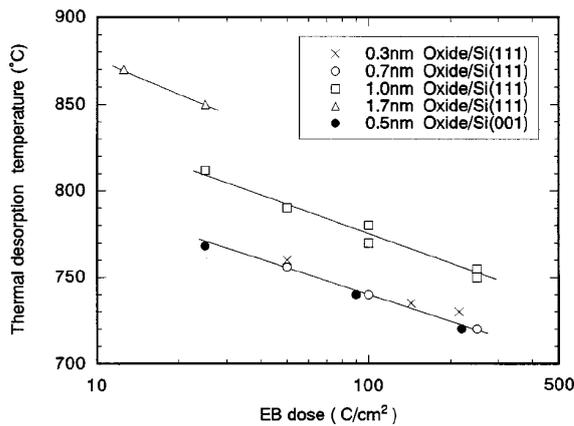
[68]. Bei der Bewertung der energetischen Lage der Zustände im Bereich von 0,3 bis 1 V muss aber auch berücksichtigt werden, dass die Siliziumfläche nicht vollständig rekonstruiert ist und daher sicherlich Werte aufzeigt, die von denen der Si(111)-7×7 Phase abweichen. Eine andere mögliche Ursache für die Verschiebung der Zustände kann die elektrische Aufladung von Defekten sein. Von solchen “gefangenen” Elektronen ist ebenfalls eine Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Werten zu erwarten [69]. Da in diesen Experimenten aber keine Lock-In-Technik verwendet wurde, gestaltet eine quantitative Auswertung der Lage der Zustände als schwierig.

3.4 Entwicklung

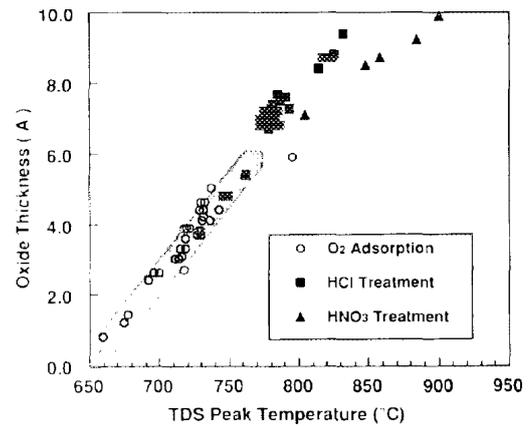
Als dritter Schritt des EB-STD-Prozesses werden die Proben geheizt, um verbleibende Reste von Oxiden in den belichteten Bereichen zu entfernen. Auch dabei kann uns das Energieschema aus Abb. 3.2 erste Indizien liefern. Wie man sofort erkennt, ist der Schritt IV, also das Aufbrechen einer Si-Si-Bindung zur Bildung von Siliziummonoxid der energetisch größte aller notwendigen Schritte ist. Für unbelichtete Filme liegen die benötigten Temperaturen daher auch bei etwa 700-900 °C, für belichtete darunter. Der genaue Wert der Temperaturen hängen sowohl von der Beschaffenheit der Oxidschicht, als auch von der Intensität der vorhergehenden Belichtung ab.

3.4.1 Einleitung

In Abb. 3.10(a) ist die Abhängigkeit der Desorptionstemperatur (T_D) als Funktion der Elektronendosis für verschieden präparierte ultradünne Oxidfilme abgetragen [21]. Dabei ist die T_D durch das Erscheinen einer Si(111)-7×7 bzw. Si(100)-2×1 Überstruktur nach 30 s definiert. Für sämtliche Filmdicken sinkt T_D mit steigender Elektronendosis, eine Verdopplung der Dosis entspricht dabei etwa einem Temperaturunterschied von 15 °C. Dies



(a) Desorptionstemperatur als Funktion von Minimaldosis und Oxiddicke (aus [21])



(b) Desorptionstemperatur als Funktion der Oxiddicke für verschiedene Herstellungsverfahren (aus [54])

Abbildung 3.10: Zur Desorptionstemperatur von SiO₂

ist auf die verstärkte Desorption von Sauerstoff und damit erhöhte Menge an schwächer gebundenem Silizium zurückzuführen. Auffällig ist auch die sprunghafte Erhöhung der benötigten Temperatur bei Oxiddicken über 0,7 nm. Für dickere Schichten stellt die Diffusion von SiO durch das verbleibende Oxid den limitierenden Prozess dar. Daher steigt T_D auch für mehrere oxidierte Lagen weiter an. Für alle Filme unterhalb von 0,7 nm hingegen liegen die Meßpunkte auf der gleichen Kurve. Ausserdem soll an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich erwähnt werden, dass die Lithographiemethode auch auf der Si(100)-Oberfläche funktioniert. Es ist in Abb. 3.10(a) deutlich sichtbar, dass die benötigten Werte, also Elektronendosis und Heiztemperatur, für die 0,5 nm Oxidschicht der Si(100)-Oberfläche auf der selben Gerade liegen wie die 0,3 und 0,7 nm Schichten der Si(111)-Fläche.

3.4.2 Ätzprozesse

Mit Hilfe von TPD-Messungen konnte von Engel [15] festgestellt werden, dass bei der Zersetzung von dünnen Siliziumdioxidschichten ausschließlich Siliziummonoxid von der Oberfläche desorbiert. Dieser Vorgang startet an einzelnen Defekten im SiO₂ oder an der Si/SiO₂ Grenzschicht, da ohne den Lithographieprozess nur dort reines Silizium zur Verfügung steht, um die Reaktion $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2 \times \text{SiO}$ ablaufen zu lassen. Insbesondere für dickere Schichten ($\geq 1,8$ ML) ist die Diffusion von Siliziummonoxid von der Grenzschicht durch die Dioxidschicht in das Vakuum der limitierende Prozess. Die Zersetzungstemperatur ist daher auch eine Funktion der Oxiddicke, aber auch der Qualität, also der Defektdichte. Für dünnere Schichten bilden sich schnell Löcher in der Oxidschicht, an deren Rändern dann der Zersetzungsprozess von SiO₂ stattfinden kann. Seabaugh und Mitarbeiter finden für ähnliche wie die hier in der Entwicklung benutzten Schichtdicken und Temperaturen (0,3 nm / 750 °C) schon nach 30 Sekunden Heizzeit eine Oxidschicht vor, die durch zahlreiche Löcher gestört ist. Weiteres Heizen lässt im wesentlichen die

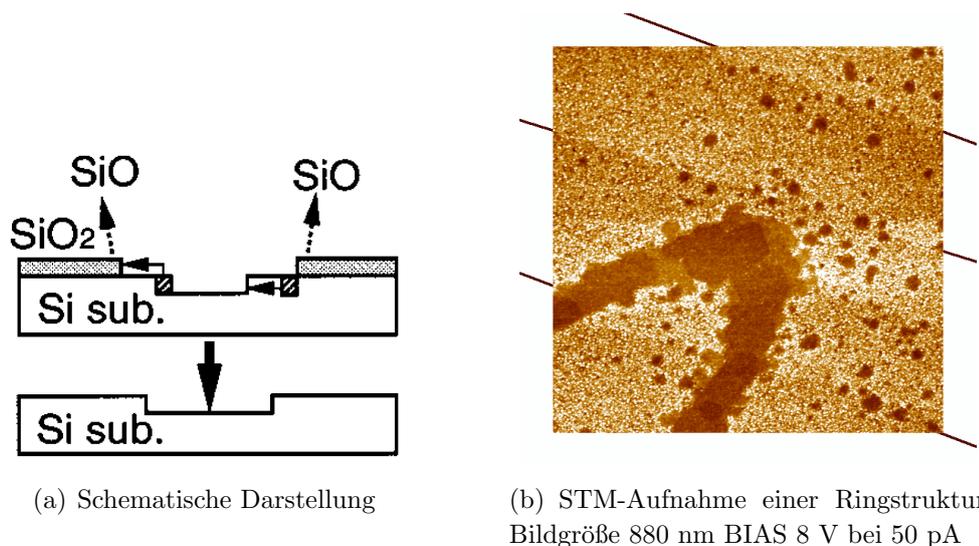


Abbildung 3.11: Ätzprozesse in dünnen Oxidschichten

Fläche der Löcher anwachsen, aber auch weitere Löcher entstehen [107]. Solche Löcher sind auch in den hier erstellten Strukturen erkennbar, beispielsweise neben der lithographisch erstellten Ringstruktur in Abb. 3.11(b). Auffällig ist dabei, dass sich die Löcher nicht bevorzugt an den Stufenkanten des Siliziumsubstrates bilden, sondern statistisch auf der Probe verteilt sind. Innerhalb dieser Löcher ist die Bildung von freien Siliziummonomeren der wesentliche Faktor, also die Reaktion $\text{Si(K)} \rightarrow \text{Si(A)} \rightarrow \text{Si(R)}$, wie in Abb. 3.11(a) schematisch dargestellt [47]. Es muss also zuerst ein Atom aus dem Kristall (K) gelöst werden, welches dann als Adatom über die Oberfläche diffundiert (A). Die Bildung des Adatoms ist dabei mit $1,4\text{--}4,0 \text{ eV}^1$ verglichen mit etwa $0,75 \text{ eV}$ für die Diffusion der bestimmende Faktor [84]. Erst, wenn das freie Atom den Rand (R) des Loches in der Oxidschicht erreicht, kann es am Monoxidbildungsprozess teilnehmen. Aus diesem Grund ist die Rate des Ätzprozesses auch proportional zur Größe der Siliziumfläche (Adatombildung) nicht zum Rand der Siliziumfläche (Monoxidbildung) [47].

Unter der Annahme der gleichen Versuchsfrequenz von $2 \times 10^{11 \pm 1} \text{ Hz}$ [55] für verschiedene Konfigurationen von Silizium kann bei einer Heizzeit von 45 s und einer Temperatur von $760 \text{ }^\circ\text{C}$ die Wahrscheinlichkeit ein Atom aus der Oberfläche zu lösen, grob abgeschätzt werden. Diese Näherung ist berechtigt, da der Vorfaktor nur linear in die Gleichung eingeht, während der Einfluß der Bindungsenergie exponentiell ist. Für ein Atom in der Oberfläche mit einer Bindungsenergie von $E_B \sim 3,4 \text{ eV}$ ergibt sich so eine Wahrscheinlichkeit in der Größenordnung von 10^{-6} zur Bildung eines Adatoms. Das heißt, es bildet sich während des gesamten Heizprozesses ein einziges Adatom auf etwa $5 \text{ }\mu\text{m}$ Drahtlänge (bei 20 nm Breite). Ein Atom an der Stufenkante mit $E_B \sim 1,6 \text{ eV}$ hat bereits eine Ablösewahrscheinlichkeit von über 10^3 während des Heizzyklus von 45 Sekunden. Die Zahl der auf diesem Wege erzeugte Atome ist natürlich linear von der Stufendichte abhängig, pro Stufe könnten bis zu 50000 Atome “geliefert” werden, wenn die Diffusion

¹Je nach kristallographischer Richtung und Koordination der Si-Atome an Stufen etc.

unendlich schnell ist und keine Rekombination stattfindet. Die tatsächliche Rate ist daher natürlich niedriger, trotzdem ist daher an Stufenkanten auch verstärkt ein Ätzprozess zu beobachten [22].

Die Anzahl der Platzwechsel bei einer Energie von $E_{hop} \sim 0,75$ eV ist bereits bei über 10^6 , somit stellt die Diffusion also zweifellos nicht die Begrenzung des Prozesses dar. Innerhalb des Heizzitraumes ist die Reichweite der Adatome im Bereich von wenigen μm und daher eher vom Erreichen der Ränder der Struktur oder vom Einbau in eine Oberflächenfehlstelle limitiert. Da die Wahrscheinlichkeiten der drei Prozesse sich jeweils um mindestens drei Größenordnungen unterscheiden, würde eine Berücksichtigung verschiedener Vorfaktoren, also Versuchsfrequenzen, den generellen Trend nicht verändern.

Die Defekterzeugung durch Elektronenbeschuß verstärkt diese Effekte in den belichteten Bereichen so stark, dass dort schon für niedrigere Temperaturen aller Sauerstoff entfernt werden kann. Dafür sind mehrere Faktoren verantwortlich. Zuerst wird durch das Entfernen von Sauerstoff die Oxidschicht direkt zerstört und nach dem Knotek-Feibelman-Prozess $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{SiO}$ volatiles Siliziummonoxid erzeugt. Dadurch nimmt die Oxidschichtdicke im belichteten Bereich ab und mit ihr die Zersetzungstemperatur und zwar um etwa 15°C bei Verdopplung der Dosis [21]. Gleichzeitig wird natürlich die Defektdichte im Oxidfilm deutlich erhöht, was wiederum die Bildung von Löchern und freien Adatomen erleichtert. Bei hinreichend hohen Dosen können sogar im reinen Silizium mit Hilfe des Elektronenstrahles Defekte erzeugt werden [66]. All diese Faktoren führen zu einer Absenkung der wesentlichen Schwelle des Ätzprozesses, der Bildung freier Siliziummonomere und damit zu einer dosisabhängig verringerten Aktivierungsenergie. Daher kann das SiO_2 in den belichteten Bereichen entfernt werden, wie die Struktur in Abb. 3.11(b) zeigt.

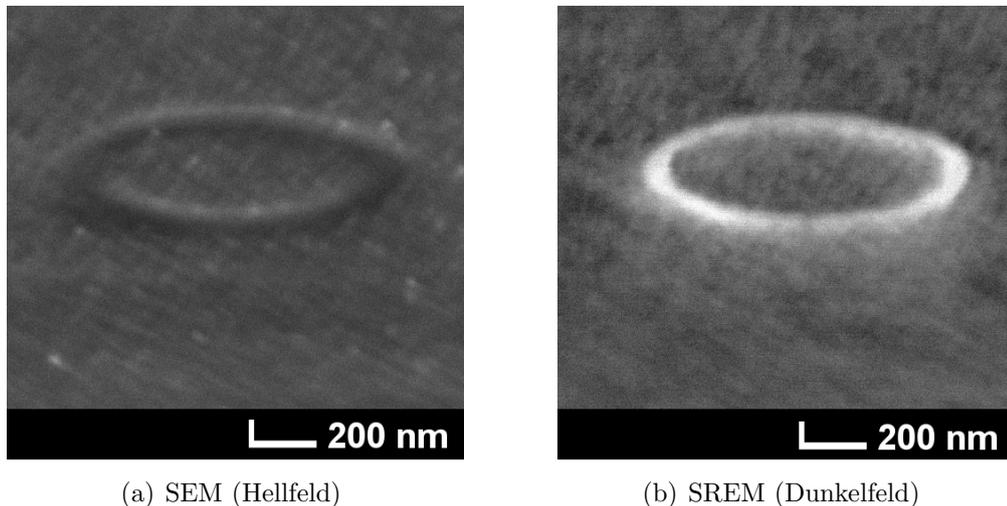
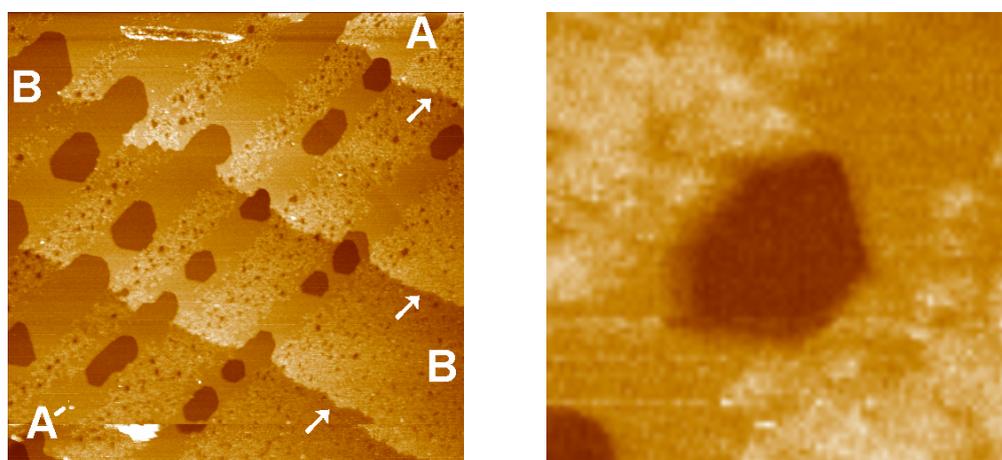


Abbildung 3.12: Elektronenmikroskopie an der Ringstruktur aus Abb. 3.11(b)

In Abb. 3.11(b) ist eine STM-Aufnahme einer lithographisch erstellten Ringstruktur zu sehen. Die typische Heizzeit von 45 Sekunden ist hier bereits um 15 s überschritten, so dass die Ätzeffekte verstärkt sichtbar sind. Im beschriebenen Bereich, also der Ringstruktur, ist keinerlei Oxid zu erkennen, aber auch ausserhalb dieses Gebietes sind

kleine Löcher (“etch pits”) zu erkennen, die sich an Defekten in der Oxidschicht gebildet haben. Auffällig ist auch, dass an den, durch schwarze Linien markierten, Si-Stufenkanten keine erhöhte Dichte von Ätzeffekten zu erkennen ist. Stufenkanten leisten also keinen zusätzlichen Beitrag zum initialen Ätzprozess, sondern spielen erst dann eine Rolle, wenn die Si-Oberfläche freigelegt ist, wie z.B. in Abb. 3.13(a) deutlich zu sehen ist.

Die gleiche Ringstruktur ist auch mit SEM (Abb. 3.12(a)) und SREM (Abb. 3.12(a)) am (10)-Reflex des Si(111) untersucht worden. Deutlich ist die Kontrastinversion zwischen Hell- und Dunkelfeldmethode zu erkennen. Insbesondere lässt der hohe Kontrast innerhalb des Ringes auf eine reine Si-Oberfläche schließen, da im kristallinen Siliziumfenster mehr Elektronen gebeugt werden und zur Intensität in der Dunkelfeldmikroskopie beitragen (Siehe Kap. 2.2.6).



(a) STM - Bild 880nm / 2,0V / 100 pA
Pfeile markieren Si-Stufen - Profile A-A
in Abb. 3.14(a) und B-B in Abb. 3.14(b)

(b) Detail aus Abb. 3.13(a)

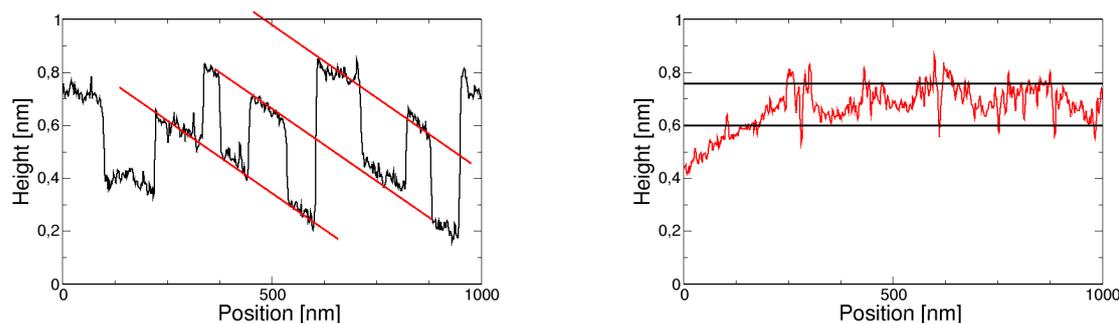
Abbildung 3.13: Linienstrukturen mit verschiedenen Dosen in Si(111) Flächen

Was ist nun aber der limitierende Faktor für die Strukturgröße? Wir wissen, dass die Strukturbreite mit der Belichtungszeit ansteigt und aus Kap. 2.2.3 ist bekannt, dass der Elektronenstrahl eine Halbwertsbreite von 4 nm hat. Die schmalste bisher erzeugte Struktur hat hingegen eine Breite von 8 nm, also den doppelten Wert. Dafür kann es im Wesentlichen zwei Ursachen geben. Zum einen ist der Elektronenstrahl natürlich nicht auf die Halbwertsbreite begrenzt. Es werden daher die Bereiche neben dem 4 nm breiten Kernstrahl ebenso belichtet, wenn auch schwächer. Die Zunahme der Linienbreite erklärt sich dann aus der erhöhten Belichtung der Randbereiche.

Zum anderen kann in belichteten Bereich hinreichend schwach gebundenes Silizium zur Verfügung stehen, um den Ätzprozess über diesen Bereich hinaus stattfinden zu lassen. Die Linienbreiten ergeben sich dann über die mit der Belichtungszeit zunehmende Menge an Si. Dieser Effekt kann allerdings nur über relativ kurze Reichweiten stattfinden, da ansonsten große belichtete Bereiche die Tendenz hätten sich wesentlich stärker zu vergrößern, als dies bei schmalen Linien der Fall ist, da wesentlich mehr Oberfläche, und somit Si, zur Verfügung steht. Dies konnte aber, auch bei 500 nm breiten Strukturen,

nicht festgestellt werden. Allerdings ist die Diffusion von freien Adatomen durch die nach der Belichtung sehr rauhen Oberfläche sicherlich auch limitiert, da die Adatome in Si-Fehlstellen der Oberfläche eingebaut werden.

3.4.2.1 Si(111)



(a) Höhenprofil entlang Drahtstruktur A-A
Die roten Geraden zeigen die Si-Stufenhöhe

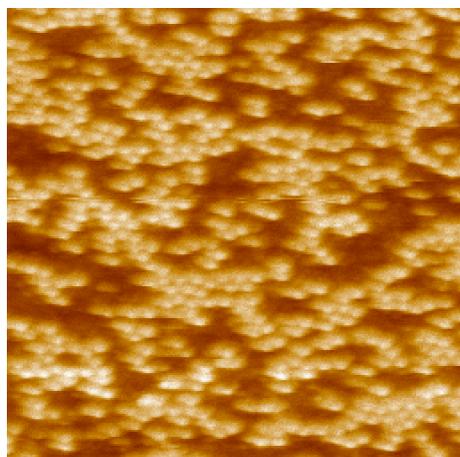
(b) Höhenprofil senkrecht zu Draht B-B
Schwarze Geraden zeigen RMS-Rauhigkeit der SiO₂-Fläche

Abbildung 3.14: Höhenprofil aus Abb.3.13(a)

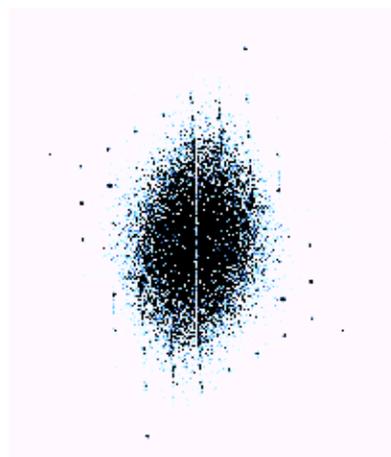
In Abb. 3.13(a) ist eine STM-Aufnahme von mehreren lithographisch erstellten Linien auf einer Si(111)-Oberfläche dargestellt. Die verwendeten Elektronendosen variieren zwischen 100 C/cm² für die schmalste und 200 C/cm² für die breiteste Linie. Anschließend wurde die Probe für 60 Sekunden auf 760 °C geheizt. Diese Heizzeit ist etwas oberhalb des optimalen Wertes von 45 Sekunden. Gut erkennbar sind dadurch Ätzeffekte an den Stufen des Si(111)-Substrates, die von rechts unten nach links oben durch das Bild laufen, also senkrecht zu den lithographischen Strukturen. Dabei fallen zum Einen die "Ausbuchtungen" auf, die entlang der Strukturrichtung in Si-Stufenkanten geätzt wurden. Außerdem erkennt man in der Detailvergrößerung Abb. 3.13(b) die sechszählige Symmetrie des Siliziumsubstrates wieder. Auch hier erkennt man bereits kleinere Löcher zwischen den belichteten Bereichen, wo an Defekten der Ätzprozess auch ohne zusätzlichen Elektronenbeschuss bereits begonnen hat. Ausserdem ist deutlich das bevorzugte Ätzen an den Schnittpunkten von Si-Stufen mit den per Elektronenbeschuss erzeugten Linien zu erkennen, da Si-Monomere hier wesentlich leichter abgelöst werden können. Daher ist auf Proben mit hoher Stufendichte auch eine höhere Atzrate zu erwarten [22].

Aus der in Abb. 3.13(a) zusätzlich weggeätzten Si-Fläche lässt sich auch eine sehr grobe Abschätzung der durch den Elektronenbeschuss entfernten Sauerstoffmenge ableiten [22]. Da ausschließlich SiO von der Oberfläche desorbiert und die Oxidschicht aus einer Doppellage SiO₂ besteht, wird eine zusätzliche Doppellage von Silizium aus dem Substrat benötigt, um allen Sauerstoff zu entfernen. Offensichtlich ist aber keine komplette zweite Lage entfernt worden, sondern es wurde lediglich etwa $\frac{1}{3}$ der obersten Si-Doppellage abgeätzt. Mehr Silizium wurde nicht benötigt, da der weitere Sauerstoff bereits durch den

Elektronenbeschuß entfernt wurde. Daraus lässt sich folgern, dass durch die Belichtung etwa $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs bereits durch das Belichten entfernt wurde.



(a) STM Aufnahme - Bildgröße 15 nm



(b) FFT aus Abb. 3.15(a)

Abbildung 3.15: Unvollständige 7x7-Rekonstruktion innerhalb der Strukturen

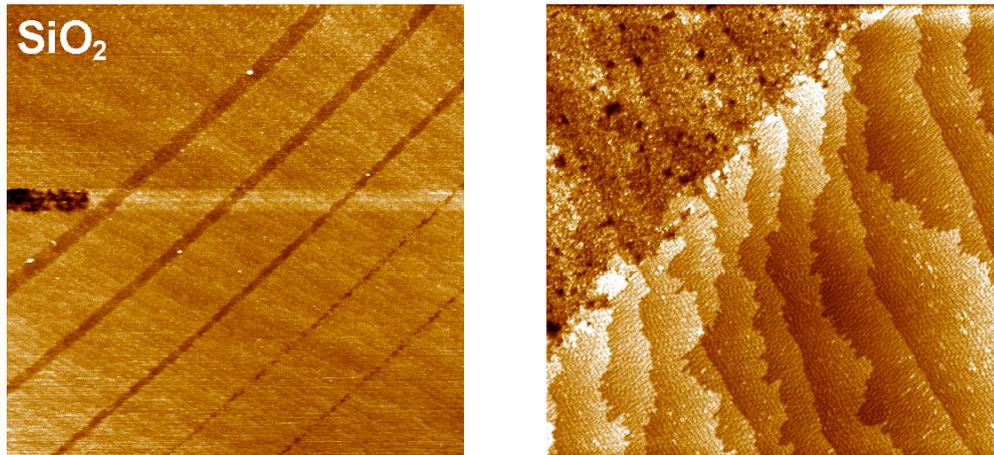
Mit Hilfe von Profilen entlang der Drahtstruktur (Abb. 3.14(a)) und senkrecht dazu (Abb. 3.14(b)) kann die Zusammensetzung der Probe noch einmal bestätigt werden. Man erkennt in Drahtrichtung ausschließlich Stufen mit einer Höhe von 0,3 nm, was den Stufen der reinen Siliziumfläche entspricht. Die Bereiche zwischen den Stufen hingegen sind glatt, also frei von Oxiden. Senkrecht dazu, auf dieser Probe entlang einer Si-Terrasse und parallel zu den Siliziumstufen, ist die maximale Höhenvariation bei etwa 0,15 nm, also dem Wert der schon am Ende von Kap. 2.3.2 als im STM sichtbare Höhe für eine 0,3 nm dicke SiO₂ Doppellage vorhergesagt wurde. Entlang dieser Richtung gibt es also ausschließlich Stufen zwischen dem Siliziumsubstrat und einer oxidierten Siliziumdoppellage, wie sie in Abb. 3.3 dargestellt ist.

Die STM-Aufnahme in Abb. 3.15(a) zeigt die Siliziumfläche innerhalb eines solchen lithographisch freigelegten Bereiches. Es kann auch hier atomare Auflösung erzielt werden, jedoch ist die Qualität der Si(111)-7x7 Überstruktur deutlich schlechter als zum Beispiel in Abb. 2.10(a). Da die Überstruktur bei der Oxidation jedoch sehr stark gestört wird, und die zur Ausbildung einer Si(111)-7x7-Phase notwendigen Temperaturen von etwa 860 °C² nicht erreicht werden, ist dieser Effekt zu erwarten.

3.4.2.2 Si(100)

Der gesamte EB-STD Prozess wurde auch für die Si(100) Oberfläche getestet. In Abb. 3.16(b) ist der Rand eines größeren per Elektronenbeschuß erzeugten Feldes zu sehen. Die Grenze zwischen Oxidfilm und reiner Siliziumoberfläche verläuft von links unten nach rechts oben durch das Bild. Gut zu erkennen sind auch die abwechselnd glatten und

²Abhängig von der Qualität der Oberfläche kann dieser Wert natürlich variieren, die höchste hier im Experiment erreichte Temperatur liegt allerdings bei lediglich 760 °C



(a) Linien mit verschiedenen Dosen
Bildgröße 880 nm BIAS 2 V bei 200 pA

(b) Randbereich eines großen Fensters
Bildgröße 220 nm BIAS 2 V bei 200 pA

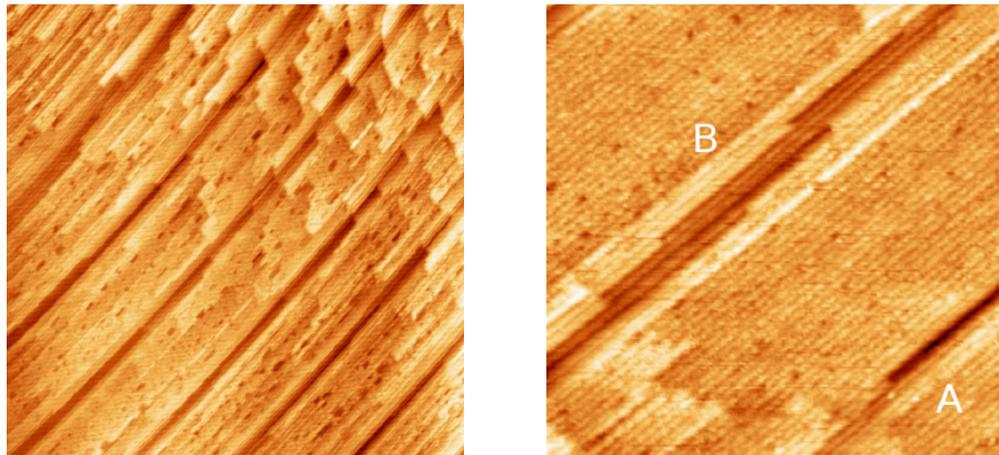
Abbildung 3.16: EB-STD Lithographie auf Si(100)

rauen Stufen [6] der Si(100)-2x1-Fläche von rechts unten nach links oben. Bemerkenswert ist auch, dass die Stufen auch noch unter der Oxidschicht dieses Verhalten zeigen. Im belichteten Bereich ist eine nx2-Überstruktur zu erkennen, die vermutlich durch eine leichte Kontamination mit Ni verursacht wurde (“Missing dimer row” [99]).

3.4.2.3 Si(557)

Ein weiterer interessanter Verwendungszweck der EB-STD-Methode ist der Einsatz auf vizinalen Si(557)-Proben, die bereits in Kap. 2.4.1.2 vorgestellt wurden. Dabei handelt es sich um im Winkel von $9,45^\circ$ fehlgeneigte Si(111)-Flächen, die im Abstand von 5,73 nm aus abwechselnd je einer Terasse aus Si(111) und Si(211) bestehen [48]. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Messungen zu eindimensionalen Effekten an extrem dünnen (~ 1 Monolage) Metallfilmen auf solchen Proben durchgeführt [79] [94]. Alle diese Untersuchungen erfolgten jedoch an Oberflächen, also letztendlich zweidimensionalen “Bündeln” aus eindimensionalen Ketten. Es soll nun also versucht werden wenige (im Idealfall einzelne), eindimensionale Strukturen der Si(557) Fläche mit Hilfe der EB-STD zu separieren, um die Wechselwirkungen der eindimensionalen Strukturen untereinander zu untersuchen. Dabei unterscheidet sich die Lithographie in zwei wesentlichen Punkten von der auf Si(111). Erstens muss die Richtung der geschriebenen Strukturen möglichst genau mit der Richtung der Si(557) Stufen übereinstimmen. Ausserdem ist der intrinsische Abstand der Si(111) Terrassen von 5,73 nm kleiner als die Minimalgröße der lithographisch erzeugten Strukturen auf der Si(111)-Flächen.

Da die für das Metallwachstum relevante Terasse der vizinalen Fläche die Si(111)-Struktur ist, werden die Si(557)-Proben in genau der gleichen Weise wie die Si(111)-Proben präpariert, oxidiert, belichtet und geheizt. Abb. 3.17(a) zeigt eine STM-Aufnahme von sechs mit verschiedenen Dosen im Bereich von 100 - 200 C/cm^2 geschriebenen Linien, die von links unten nach rechts oben verlaufen. Die Si(557)-Terrassen verlaufen in die



(a) Größe 880 nm BIAS 4 V bei 200 pA

(b) Größe 220 nm BIAS 4 V bei 200 pA

Abbildung 3.17: Lithographische Linien in Si(557) Flächen

gleiche Richtung, gut zu erkennen sind auch Kinken an den Enden der Si(111)-Terrassen, wie auch schon auf der reinen Fläche in Abb. 2.11(b). Zwischen den Strukturen sind bereits einzelne kleinere Löcher in der Oxidschicht erkennbar, die um vereinzelte Defekte herum entstanden sind. Die Entstehung von Ätzlöchern im freigelegten Siliziumbereich ist bei diesen Proben nicht zu beobachten, da die notwendige Si-Adatome viel leichter an den, auf vizinalen Flächen zahlreich vorhandenen, Stufenkanten abgelöst werden können [22].

Im Extremfall kann es aber sogar möglich sein, eine einzelne Si(111)-Terasse aus der Si(557)-Oberfläche herauszupräparieren, was im unteren rechten Teil der STM-Aufnahme in Abb. 3.17(b) zu sehen ist (A). Da die im EB-STD-Prozess belichtete Fläche allerdings größer (oder besser breiter) als die intrinsische Breite der Si(111)-Terrassen ist, kann eine solche Struktur nur über eine unvollständige Belichtung und sehr vorsichtiges Heizen hergestellt werden. Die reproduzierbare Herstellung einzelner Terrassen über längere Distanzen ist bisher nicht gelungen. Es muss aber dazu angemerkt werden, dass dies keine Limitierung des EB-STD-Prozesses an sich, sondern eine apparative Beschränkung durch das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes ist.

In der Abb. 3.17(b) ist im oberen Teil des Bildes zusätzlich eine Struktur aus 3 nebeneinander liegenden Si(111)-Terrassen zu sehen (B). Man erkennt aber auch, dass nur eine der drei Terrassen durchgängig ist, da die Schreibrichtung beim EB-STD-Prozess nicht exakt mit der Stufenrichtung der Si(557)-Fläche übereinstimmt. Eine solche Struktur könnte eventuell dazu verwendet werden die Wechselwirkungen von Drähten untereinander, bzw. den elektrischen Transport zwischen den Drähten zu untersuchen.

3.5 Zusammenfassung

Bisher wurden die ersten drei Schritte des vierstufigen EB-STD-Lithographieprozesses aus Abb. 3.1 vorgestellt, dem letzten Schritt, der Metallepitaxie, ist das folgende Kapitel

gewidmet. Es wurde also in Kap. 3.2 zuerst die Herstellung von Oxidfilmen mit einer Dicke von nur einer Si-Doppellage im Ultrahochvakuum vorgestellt. Derartige Schichten wachsen Lage-für-Lage und besitzen daher eine einheitliche Dicke über die ganze Probenoberfläche.

Anschließend wurden in Kap. 3.3 mit Hilfe des Elektronenstrahles gezielt Defekte in diesem Film erzeugt. Über den Knotek-Feibelman-Mechanismus werden so Teile des Sauerstoffs aus der Oberfläche entfernt.

Durch Heizen desorbiert das dabei entstandene Monoxid von der Oberfläche. Begleitet wird dieser Vorgang durch einen Ätzprozess von freien Si-Adatomen an das Dioxid, wie in Kap. 3.4 gezeigt. Die Erzeugung solcher Monomere stellt den limitierenden Faktor für diesen Ätzprozess dar. Die Lithographiemethode konnte erfolgreich an Si(111), Si(557) und Si(100) Oberflächen durchgeführt werden, die minimale bisher erzielte Strukturweite beträgt 8 nm.

4 Metallepitaxie

Der letzte Schritt zur Herstellung von Nanostrukturen ist die Epitaxie auf den mit Hilfe der im vorherigen Kapitel vorgestellten EB-STD-Technik hergestellten Siliziumfenstern. Auch Ichikawa und Mitarbeiter haben bereits epitaktisch Silizium [63] und Germanium [85] auf lithographisch erzeugte Strukturen gewachsen. Wir wollen hier allerdings einen Schritt weiter gehen und Metalle zur Epitaxie verwenden, im speziellen Dysprosium, Blei und Silber.

4.1 Einführung

Dabei werden drei grundsätzlich verschiedene Methoden verwendet. Zuerst werden Nano-drähte aus Silizid, in unserem Fall Dyprosiumdisilizid, auf dem Siliziumsubstrat durch Aufdampfen von Metall erzeugt (Kap. 4.2.1). Durch das günstige Verhältnis der Gitterkonstanten von Si und DySi_2 wachsen, bei entsprechend gewählten Temperaturen und Bedeckungen, auf der Si(100)-Oberfläche diese Strukturen selbstorganisiert zu dünnen und langen Drähten. Ziel der Kombination mit der EB-STD ist die Separation einiger weniger dieser Drähte. Die zweite Methode ist die Herstellung einer leitfähigen Überstruktur durch Epitaxie von etwa einer Monolage Metall (Kap. 4.3). Sowohl bei Blei, als auch bei Silber entsteht so eine Überstruktur mit einem leitfähigen Oberflächenzustand. Zu guter Letzt können natürlich Multilagen von Metallen verwendet werden, um metallisch leitfähige Strukturen zu erzeugen (Kap. 4.4). Dieses Verfahren wird durch das Auftreten von elektronisch stabilisierten Schichtdicken (“Magic height”) unterstützt.

Im folgenden wird zunächst jeweils Wachstum der Strukturen in zwei Dimensionen untersucht, insbesondere auch um einen direkten Vergleich mit dem durch die lithographischen Strukturen beeinflussten Wachstum zu ermöglichen. Dabei sollen zuerst die Eigenschaften von selbstorganisierten Siliziden, dann die Bedeckungen von Blei und Silber bis 1,5 Monolagen skizziert werden. Diese geringen Bedeckungen zeichnen sich, insbesondere beim Blei, durch eine Vielzahl verschiedener Überstrukturen aus, die zum Teil mit drastischen Änderungen in der Leitfähigkeit verbunden sind. Anschließend sollen die dickeren Schichten (≥ 1 ML) vorgestellt werden, bei denen insbesondere der “Quantum Size Effect” (QSE) eine wesentliche Rolle spielt.

4.1.1 Dysprosium und Dysprosiumdisilizid

Dysprosium (von griech. “unzugänglich”) gehört zu den Lanthanoiden und wird den Metallen der Seltenen Erden zugeordnet. Obwohl im Experiment Dy als reines Element verdampft wird, ist die eigentlich interessante Verbindung das Silizid, genauer DySi_2 , das sich für erhöhte Temperaturen (≥ 400 °C) auf der Oberfläche des Substrates bildet. Dieses Verhalten wurde auch für verschiedene weitere Seltene Erden gefunden, wie z.B. für Nd, Sm, Ho, Er und Yb [67]. Dysprosium im Speziellen bildet dabei eine hexagonale

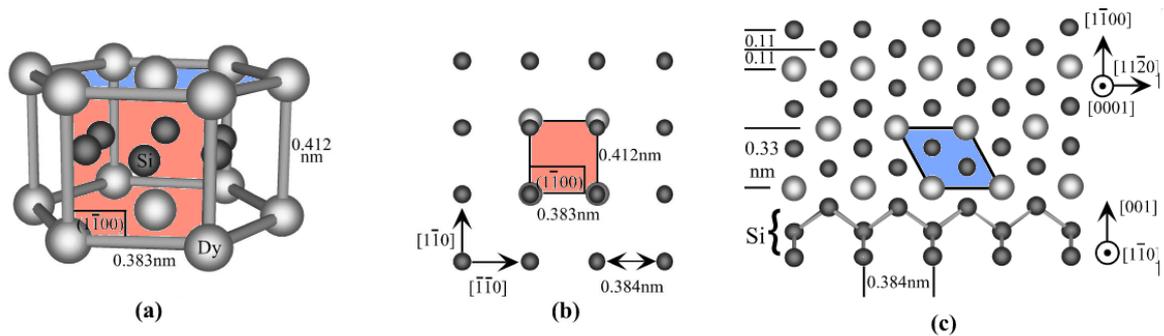


Abbildung 4.1:

Schematische Darstellung der Struktur von Dysprosiumsilizid (a) und der DySi₂/Si(100) Grenzfläche in der Drauf- (b) und Seitenansicht (c) [58]

AlB₂-Struktur, also abwechselnde hexagonale Schichten aus Dy und Si, wie in der schematischen Darstellung 4.1(a) zu sehen. Zur Bildung von selbstorganisierten Nanodrähten ist eine weitere Besonderheit hilfreich. Die Gitterkonstanten der Si(100)-Oberfläche von 384 pm hat fast exakt den gleichen Wert wie die Einheitszelle des DySi₂ in hexagonaler Richtung mit 383 pm. Senkrecht dazu, also entlang der c-Achse des Silizides, ist dagegen mit einem Wert von 412 pm der Gitterfehler bei 7%. Diese Verhältnisse sind in Abb. 4.1(b) in der Draufsicht und in Abb. 4.1(c) im Querschnitt graphisch verdeutlicht. Die uniaxiale Verspannung des Silizides führt zum Wachstum von Drähten, da eine kontinuierliche Struktur nur in der gitterangepassten Richtung wächst, während senkrecht dazu die Verspannungen nach wenigen Nanometern ein durchgängiges Wachstum verhindern. Die Drähte richten sich dabei an den $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen der Si(100)-2x1 Überstruktur aus, wachsen also nach jeder Siliziumstufe abwechselnd in je einer anderen Richtung, entsprechend dem Wechsel der Domänen der Si(100)-2x1-Oberfläche an Einfachstufen.

4.1.2 Silber und Blei

	Ag	Pb	Si
Gitterstruktur	fcc	fcc	Diamant
Gitterkonstante	409 pm	495 pm	543 pm
Stufenhöhe (111)	236 pm	286 pm	314 pm (Doppelstufe)
spez. Leitfähigkeit	62×10^6 S/m	$4,84 \times 10^6$ S/m	$2,52 \times 10^{-4}$ S/m
Schmelzpunkt	1234 K	600 K	1683 K

Tabelle 4.1: Einige Angaben zu Ag und Pb im Vergleich zu Si

Auch für die Strukturen aus reinen Metallen stellt sich die Frage : Warum gerade Blei und Silber ? Beide Metalle besitzen, gerade in Verbindung mit Silizium als Substrat einige Vorteile. So bilden sie keine Silizide, können auf Silizium epitaktisch wachsen und ihre Leitfähigkeit in zwei Dimensionen ist bereits ausführlich untersucht worden. Ausserdem

können beide Materialien durch Heizen rückstandsfrei von der Siliziumoberfläche entfernt werden. Für mehrere Monolagen dicke Schichten von Metall wurde sowohl beim Silber [25], als auch beim Blei [71] ein elektronischer Wachstumsmodus beobachtet, der zu Inseln mit konstanter Höhe führt (“Magic height”). Interessant sind aber auch die niedrigen Bedeckungen im Bereich der einzelnen Monolage, die sowohl für Blei, als auch für Silber bereits deutliche Oberflächenleitfähigkeit zeigen. In Tabelle 4.1 sind einige Eigenschaften von Blei und Silber im Vergleich zu denen des Siliziums dargestellt, die im Folgenden noch eine Rolle spielen werden.

Bei der Verwendung von Blei als Adsorbat musste im Tunnelmikroskop häufig auf eine hohe BIAS-Spannung von 8 V bei kleinen Strömen zurückgegriffen werden, da sich bei geringerem Spitze-Probe-Abstand Metall an der STM-Spitze abscheidet und damit sowohl die Probe zerstört als auch den Tunnelvorgang erschwert.

4.1.3 Experimentelle Details

Die Aufbringung der Metalle erfolgte je nach Material bei sehr unterschiedlichen Temperaturen. Blei und dickere Silberfilme wurden bei tiefen Probertemperaturen im Bereich von etwa 140 K aufgedampft. Die Messung der Temperatur in diesem Bereich erfolgte mit Hilfe einer “Dummy”-Probe auf der eine Diode vom Typ Lake Shore Cryotronics DT-470 aufgebracht war. Ein solches Bauteil ermöglicht eine präzise Bestimmung der Temperatur auch bei wenigen Kelvin. Da sich allerdings beim Aufdampfprozess selbst keine Diode auf der Probe befindet, muss der Fehler in den Temperaturangaben trotzdem mit ± 5 K angegeben werden. Hohe Temperaturen für die Epitaxie von Dysprosium und Silbermonolagen werden mittels Stromdurchgang durch das Siliziumsubstrat erzeugt. Die Messung wird mit Hilfe eines Pyrometers vom Typ IPAC IGA 140 durchgeführt, auch hier wiederum mit einem Fehler von etwa ± 5 K. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Heizung der Probe auch deren Umgebung aufwärmt und daher bei konstantem Heizstrom die Temperatur der Probe zunehmen kann und daher laufend korrigiert werden muss.

Die Metalle wurden mit Hilfe eines wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfers auf die Proben aufgebracht. Die Menge des verdampften Materials wurde über einen Schwingquartz kontrolliert und mit Hilfe des STM kalibriert. Dabei befinden sich die Dysprosium- und Silberverdampfer in der Präparationskammer, während der Bleiverdampfer in der Analyse- und Transferkammer montiert ist. Die Bleiprobe können daher im STM untersucht werden, ohne den Transfer aus der Präparationskammer durchzuführen, bei dem sich die Probe geringfügig (~ 20 K) erwärmt, da der Transferstab nicht gekühlt wird. Anschließend werden die Metallschichten im STM untersucht und dann ausgeheilt. Für dickere Filme von Ag oder Pb muss dabei lediglich Raumtemperatur erreicht werden. Dazu werden die Proben aus dem Kryostaten entfernt und für mindestens zwei Stunden ohne Kühlung in der Präparationskammer gelagert. Für höhere Ausheiltemperaturen muss die Si-Spitze mittels Stromdurchgang geheizt werden. Dieser Vorgang ist äußerst vorsichtig durchzuführen, da die Kontakte gleichzeitig auch zum elektrischen Anschluß der metallischen Nanostrukturen dienen. Ein unkritischer Weg die Metallfilme bei etwa 150 °C auszuheilen ist die Verwendung des Ausheizmechanismus der Vakuumkammer, der allerdings mit einer temporären Verschlechterung des Vakuums verbunden ist.

4.2 Selbstorganisierte Nanodrähte

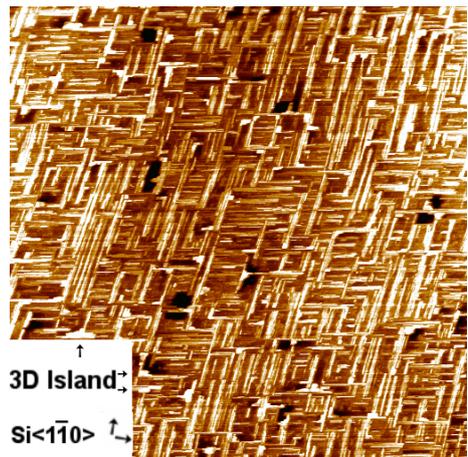
Selbstorganisierte Nanostrukturen haben in den letzten Jahren ein großes Interesse in der Physik gefunden [32]. Sie bieten die Möglichkeit mit relativ einfachen Mitteln große Mengen atomar perfekter Strukturen herzustellen. Populäre Beispiele sind uniaxiale Überstrukturen (In/Si(111)- 4×1 [93]), Dekoration von vizinalen Flächen (Au/Si(557) [79] und Pb/Si(557) [94]) oder, wie im hier diskutierten Fall, die Verwendung von uniaxialem Stress (Dy/Si(100) [67]). Der Vorteil der gleichzeitigen Erzeugung riesiger Mengen von Nanodrähten kann, z.B. bei elektrischen Transportmessungen, zum Nachteil werden. Es sind dann nämlich nur Messungen an ganzen Ensembles von Drähten möglich. Die Kombination der selbstorganisierten Strukturen mit der EB-STD daher die Möglichkeit bieten einige wenige Drähte zu selektieren.

4.2.1 Dysprosiumsilizid auf Si(100)

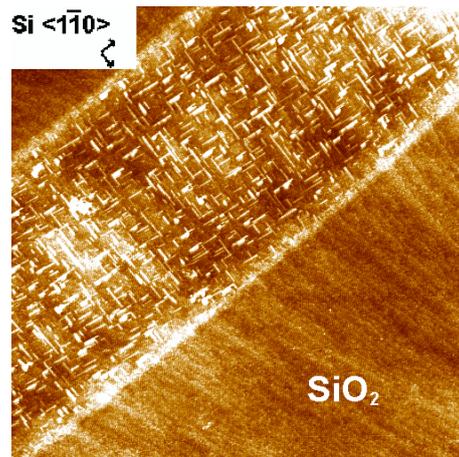
Wie bereits in Kap. 4.1.1 erwähnt, bilden zahlreiche Seltene Erden Silizide. Einige, insbesondere Dy, Er und Ho sind aber aufgrund ihrer Gitterkonstanten besonders geeignet Nanodrähte auszubilden [67]. Je nach Bedeckung und Temperatur können sich dabei unterschiedliche Arten von Silizidstrukturen ausbilden. Besonders wichtig sind dabei Nanodrähte, die durch den bereits in Abb. 4.1 beschriebenen uniaxialen Stress entstehen. Durch Verwendung vizinaler Flächen mit nur einer Domänenrichtung können die Siliziddrähte, die sonst in zwei senkrecht zueinander stehenden Typen existieren, sogar parallel zueinander ausgerichtet werden [57]. Dysprosium wurde hier gewählt, da sich Drähte in einem besonders weiten Parameterbereich erzeugen lassen, ohne dass das Wachstum dreidimensionaler Inseln den dominanten Prozess darstellt.

4.2.1.1 Wachstum ohne Strukturen

In Abb. 4.2(a) sind STM-Aufnahmen einer DySi₂-Strukturen auf der Si(100)-Oberfläche zu sehen. Hierzu wurden 3 ML Dysprosium bei einer Probertemperatur von 600 °C aufgedampft und die Probe anschließend für weitere 5 Minuten auf 600 °C gehalten. Zunächst erkennt man die zwei senkrecht aufeinander stehenden Arten von Drahtstrukturen des DySi₂ entlang der Si $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen, die sich aufgrund der anisotropen Verzerrung entlang der Si-Dimere, also senkrecht zu den Dimerreihen der reinen Fläche, gebildet haben. Die Drähte sind dabei bis zu einigen 100 Nanometer lang. Bevorzugt an den Kreuzungspunkten der beiden Drahtrichtungen kann bei diesen Bedeckungen bereits eine dritte Art von Struktur beobachtet werden. Es handelt sich um die Bildung erster dreidimensionaler Inseln, wie sie für höhere Bedeckungen und Temperaturen typisch sind [57]. Einige dieser kleinen Inseln sind im STM-Bild markiert. Die Dichte der Nanodrähte kann über die Dysprosiumbedeckung beeinflusst werden. Außerdem kann die Bildung der dreidimensionalen Inseln durch eine geringe Bedeckung nahezu vollständig unterdrückt werden, was hier aber nicht gezeigt wird. Die Silizidstrukturen wachsen nicht über Stufenkanten des Substrates hinweg, können aber bei hinreichend hohen Temperaturen das Wachstum der Stufen beeinflussen und diese "pinnen" [67]. Für sehr lange Nanodrähte sind daher auch Substrate mit sehr geringer Stufendichte erforderlich.



(a) 3 Monolagen Dysprosium auf einer reinen Si(100)-Fläche - Bildgröße 880 nm



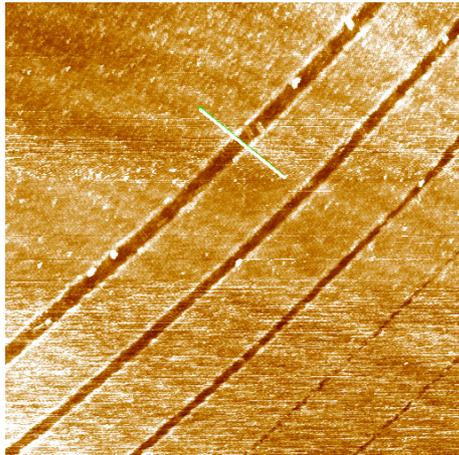
(b) 2 Monolagen Dy innerhalb eines 500 nm breiten lithographisch hergestellten Fensters - Bildgröße 880 nm

Abbildung 4.2:

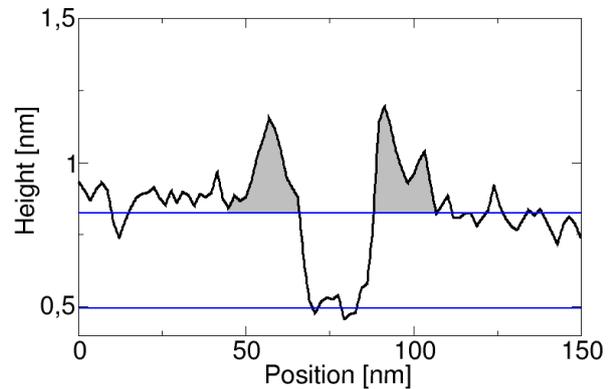
Silizidnanostrukturen auf Si(100), hergestellt bei 600 °C Aufdampftemperatur - Bildgröße 880nm - BIAS 2V bei 100pA

4.2.1.2 Wachstum in Strukturen

Im nächsten Schritt wurde versucht, solche DySi₂-Nanodrähte mit der EB-STD-Technik zu kombinieren. Dazu wurden zuerst verschiedene lithographische Strukturen, also verschiedene Silizium-Fenster, auf einer oxidierten Si(100)-Oberfläche hergestellt. Details dazu wurden bereits in Kap. 3.4.2.2 beschrieben. Solche Strukturen sind bei den DySi₂-Bildungstemperaturen stabil. In Abb. 4.2(b) sind 2 Monolagen Dy bei 600 °C auf ein etwa 500 nm breites Fenster im SiO₂aufgedampft und anschließend für weitere 5 Minuten bei gleicher Temperatur ausgeheilt worden. Die Parameter zur Bildung des Silizides entsprechen damit denen auf der unbehandelten Siliziumfläche im vorherigen Kapitel. Wie man deutlich sieht, hat sich innerhalb des Fensters eine Struktur ähnlich wie in Abb. 4.2(a) gebildet. Auf dem umgebenden Siliziumdioxid ist im STM kein Dysprosium erkennbar, die Oberfläche besitzt immer noch die von vom SiO₂bekannte Rauigkeit. Es zeigt sich jedoch in der Augerspektroskopie, dass das Metall noch vollständig auf der gesamten Probenoberfläche zu finden ist, also offensichtlich in den Oxidfilm eingebaut wurde. In Abb. 4.3(a) ist die gleiche Vorgehensweise an deutlich schmalere lithographisch erzeugten Linien (Siehe Abb. 3.16(a)) angewendet worden. Der Bildausschnitt hat mit 880 nm die gleiche Größe wie in den beiden vorhergehenden Aufnahmen. Allerdings sind innerhalb der Siliziumfensters keine DySi₂-Strukturen mehr erkennbar. Im Profil in Abb. 4.3(b), gemessen entlang der markierten Linie quer zur Drahtstruktur in Abb. 4.3(a), sind aber deutliche Erhöhungen an den Randbereichen des Siliziumoxides erkennbar. Offensichtlich ist bei den gewählten Temperaturen ein Dysprosiumoxid/Siliziumoxid-Gemisch entstanden. Dies erklärt auch das "Verschwinden" des Dysprosiums in der Tunnelmikroskopie auf der Oxidfläche. Für die breite Struktur in Abb. 4.2(b) reichen die Diffusionslängen bei



(a) Bildgröße 880nm - BIAS 2V bei 150pA



(b) Linescan über Linie in Abb. 4.3(a)

Abbildung 4.3:

Nach Aufdampfen von 2 ML Dy auf schmalen lithographischen Strukturen bei 600 °C

der gegebenen Aufdampfgeschwindigkeit von 0,4 ML/min nicht aus, um den Rand der Struktur zu erreichen und es können sich daher DySi₂-Strukturen innerhalb des Fensters bilden.

Wie man also sieht, ist die Erzeugung von Dysprosiumdisilizidstrukturen in lithographisch hergestellten Strukturen in begrenztem Maße möglich. Da sich jedoch bei den zur Bildung des Silizides benötigten Temperaturen offensichtlich auch Dysprosiumoxide bilden können, ist die Herstellung sehr schmaler Strukturen, bzw. einzelner Drähte, nicht gelungen. Die untere Grenze ist abhängig von der Diffusion von Dy und den Bildungsenergien für DyO und DySi₂. Da sich die Änderung der Temperatur, und somit der Boltzmann-Faktor, auf beide Bildungsprozesse gleich auswirkt, ist die Diffusion von Dysprosium der bestimmende Faktor. Durch Absenkung der Substrattemperatur und Erhöhung der Aufdampfrate kann die Kinetik des DySi₂-Bildungsvorganges sicherlich noch verbessert, also die minimale Strukturbreite verkleinert werden. Nähere Untersuchungen hierzu wären daher wünschenswert.

4.3 Metallinduzierte Überstrukturen

Im nächsten vorzustellenden Verfahren soll nun die in Kap. 3 vorgestellte EB-STD Methode mit metallinduzierten Oberflächenrekonstruktionen kombiniert werden. Ziel ist es dabei die Dimensionen der Strukturen von zwei auf eine zu reduzieren, also die Oberflächenstruktur "einzuschnüren". Eine Anwendungsmöglichkeit ist Messung des Einflusses verschiedener Effekte auf Wachstum und Transport durch die Strukturen. So sollte sich beispielsweise mit dem STM der Einfluß von Störungen wie Domänengrenzen oder Stufenkanten auf den elektrischen Transport untersuchen lassen.

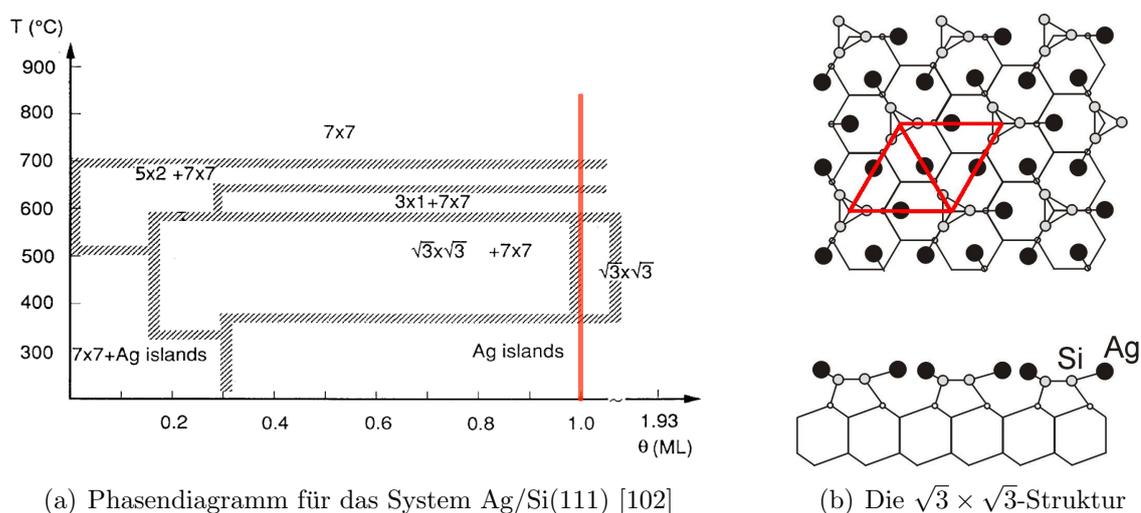
Für viele Systeme von Metallmonolagen auf Halbleiteroberflächen bildet sich bereits

bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage ein ausgedehnter Oberflächenzustand aus. Bekannte Beispiele sind Gold auf Silizium (Au/Si(111)-(5×2)[46] oder Au/Si(557)[79]) und Indium auf Silizium (In/Si(111)-4×1[93]). Alle diese System zeigen deutliche Oberflächenleitfähigkeit bereits bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage, teilweise sogar stark anisotrop.

4.3.1 Silbermonolagen auf Si(111)

Das erste Beispiel für die Epitaxie von Metallmonolagen auf Halbleiteroberflächen ist Silber auf Si(111), insbesondere deren $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion. In diesem System bildet sich ein zweidimensionaler halbleitender Oberflächenzustand, der durch geringste Mengen an zusätzlichem Silber dotiert werden kann, wie bereits mit ARUPS [10] und makroskopischen Leitfähigkeitsmessungen [65] gezeigt werden konnte.

4.3.1.1 Wachstum ohne Strukturen



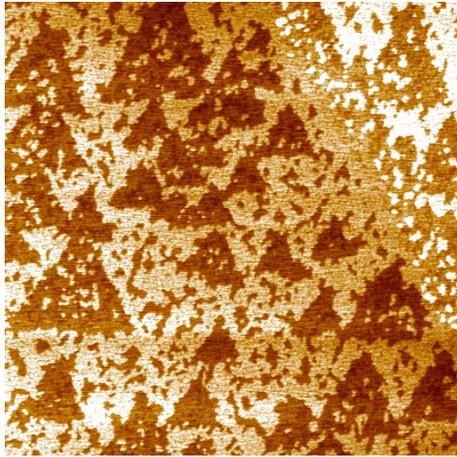
(a) Phasendiagramm für das System Ag/Si(111) [102]

(b) Die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur

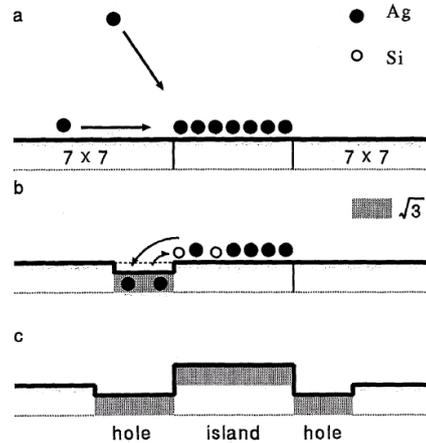
Abbildung 4.4: Das System Silber auf Si(111) bei etwa einer Monolage

In der Abb. 4.4(a) ist das Phasendiagramm für geringe Bedeckungen von Silber auf der Si(111)-Oberfläche dargestellt [102]. Der für diese Arbeit wesentliche Teil des Diagramms ist die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase bei etwa einer Monolage Silber, deren Struktur auch in Abb. 4.4(b) zu sehen ist. Die Phase existiert im Temperaturbereich von etwa 350 °C bis 600 °C, für niedrigere Bedeckungen auch in Koexistenz mit der Si(111)-7x7-Phase. Dabei wird die Hälfte der Siliziumatome entfernt und durch Silberatome ersetzt. Jedes Silberatom geht dabei eine Bindung mit einem Siliziumatom des Substrates ein, die wiederum Trimere bilden. Es existieren zwei Silberdreiecke in der Einheitszelle, die die hexagonale Struktur bilden. Dieses System ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung und wurde als HTC-Modell (“honeycomb-chained-triangle”) identifiziert [27]. Da keine ungesättigten Siliziumbindungen zurück bleiben, führt diese Bedeckung zu einer energetisch sehr stabilen Oberfläche. Bei Temperaturen unterhalb von 62 K bildet sich die IET

(“inequivalent-triangle”) Phase, in der in einem der beiden Dreiecke der Einheitszelle die Silberatome näher zusammenrücken, während sie sich in der anderen voneinander entfernen [27]. Bei den in den hier vorgestellten Experimenten verwendeten Temperaturen tritt diese Struktur allerdings noch nicht auf.



(a) Die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur auf Si(111)
Bildgröße 440 nm - BIAS 1,7V bei 80pA



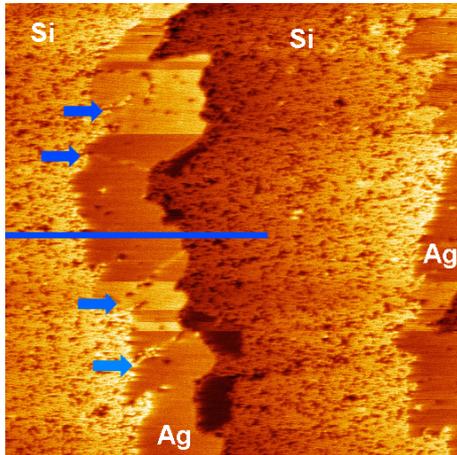
(b) Insel- und Lochbildung durch Austausch von Silber- und Siliziumatomen

Abbildung 4.5: Silbermonolage auf Si(111)

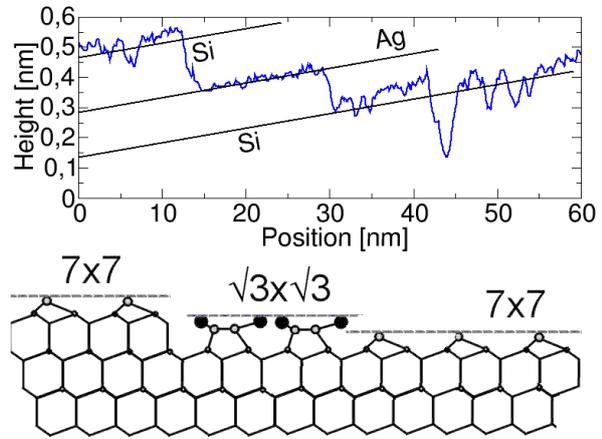
In Abb. 4.5(a) ist eine STM-Aufnahme einer mit etwa 1 Monolagen bedeckten Si(111) Oberfläche zu sehen. Die Substrattemperatur während des Aufdampfvorganges betrug $520\text{ }^\circ\text{C}$. Die Probenoberfläche ist etwa zur Hälfte mit Inseln bedeckt, deren äußere Form die dreizählige Symmetrie des Substrates widerspiegelt. Sie besitzen jeweils eine Höhe von 3 \AA , also der Siliziumdoppelstufenhöhe. Der Entstehungsprozess dieser Inseln ist in Abb. 4.5(b) schematisch dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen bilden sich auf der Si(111)- 7×7 -Oberfläche lediglich Inseln aus adsorbiertem Silber. Im Temperaturbereich der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase jedoch kommt es zum Austausch von Silizium- und Silberatomen, wie in der mittleren Skizze angedeutet. Da für die Bildung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur jedes zweite Atom Siliziumatom der Si(111)- 7×7 -Phase durch ein Silberatom ersetzt wird, entsteht so aus den überschüssigen Atomen eine 50 % Bedeckung der Oberfläche mit Inseln in die Silizium hineindiffundiert ist, bzw. 50 % Löcher, aus denen Silizium herausdiffundiert ist [83].

Neben den strukturellen sind insbesondere auch die elektronischen Eigenschaften dieses Systems von besonderem Interesse. So bildet sich ein zweidimensionaler halbleitender Oberflächenzustand, der durch geringste Mengen an zusätzlichem Silber dotiert werden kann. In diesem Sinne stellt die Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche also ein durchstimmbares zweidimensionales Elektronengas (2DEG) dar, das durch ein zweidimensionales Adatomgas (2DAG) auf der Oberfläche bis hin zur Entartung dotiert werden kann. Dabei kann die Unterkante des Oberflächenzustandes von $0,19\text{ eV}$ über dem Valenzbandmaximum (VBM) bis zu $0,30\text{ eV}$ unter dem VBM verschoben werden [10]. So lässt sich die Leitfähigkeit einer solchen Struktur in einem weiten Bereich einstellen, Hasegawa berichtet von einer Verdopplung der zweidimensionalen Leitfähigkeit durch $0,088$ zusätzliche

Monolagen von Silber von 40 auf fast $80 \mu\text{S}/\square$ [65].



(a) STM Aufnahme - Wachstum der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur an Stufen Bildgröße 100 nm BIAS 1,7V bei 80pA



(b) Profil entlang der blauen Linie in Abb. 4.6(a) und Schemaskizze zur Erklärung der unterschiedlichen Stufenhöhen

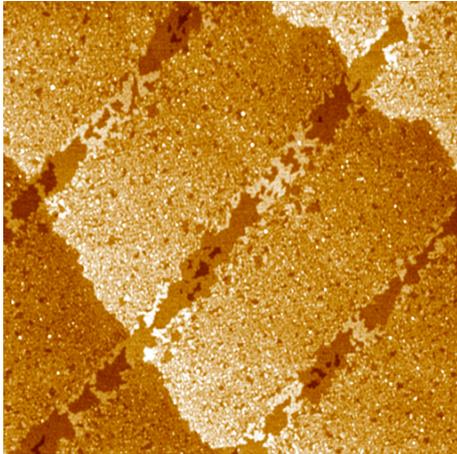
Abbildung 4.6:

Koexistenz der Si(111)- 7×7 und Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Domänen bei $\Theta = \frac{1}{4}$

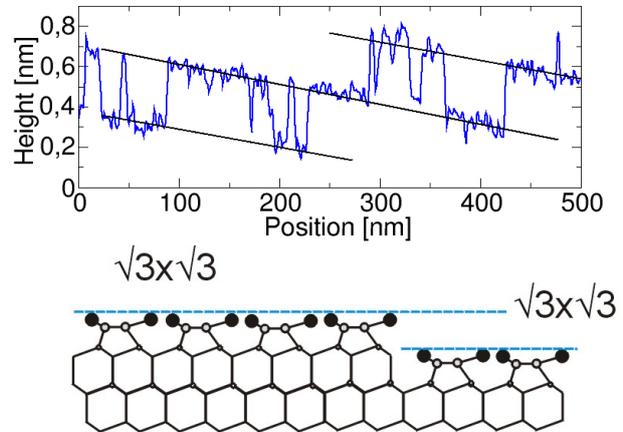
In Abb. 4.6(a) ist eine STM-Aufnahme einer zu $\frac{1}{4}$ mit Silber bedeckten Oberfläche zu sehen, dass bei etwa 580°C aufgedampft wurde. Durch den ausgedehnten Oberflächenzustand der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase erscheint der silberbedeckte Teil der Probe glatt, während die Adatome der Si(111)-Oberfläche rau wirken. Man sieht außerdem, dass das Wachstum der Silberphase bevorzugt an den Silizium-Stufenkanten stattfindet. Auch lassen sich Domänengrenzen der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur erkennen, die im Bild mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Der Einfluss solcher Störungen (Stufenkanten, Domänengrenzen) auf den elektrischen Transport ist bisher unklar, da die direkten Leitfähigkeitsmessungen über makroskopische Abstände vorgenommen werden müssen. Eine elektrische Charakterisierung einzelner Defekte dieser Art stellt daher eines der möglichen Ziele der lithographischen EB-STD Methode dar. Entlang der blauen Linie im STM-Bild wurde ein Höhenprofil erstellt, dass in Abb. 4.6(b) zu sehen ist. Darunter ist zur Erklärung eine modellhafte Darstellung der Stufenhöhen abgebildet. Man erkennt einen deutlichen Unterschied zwischen den Siliziumdoppelstufen von 0,3 nm und den Bereichen mit Silberadatomen, die nur etwa halb so hoch erscheinen. Die exakte gemessene Höhe ist dabei abhängig von der angelagten Tunnelspannung des STM und variiert im Bereich von 1,2 bis 1,9 Å[62], es lassen sich aber auf jeden Fall die Si-Si und die Ag-Si Stufen leicht voneinander unterscheiden.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass man mit der Epitaxie von einer Monolage Silber auf eine Si(111) Oberfläche eine Überstruktur erzeugen kann, die ein nahezu ideales zweidimensionales Elektronengas ausbildet, welches mit Hilfe von Adatomen, oder genauer einem zweidimensionalen Adatomgas, in seinen Eigenschaften in weiten Bereichen beeinflusst werden kann.

4.3.1.2 Wachstum in Strukturen



(a) Bildgröße 440 nm BIAS 2 V bei 20 pA



(b) Höhenprofil entlang der Struktur in Abb. 4.7(a) und Schemaskizze zur Erklärung der einheitlichen Silizium-Stufenhöhen von 3\AA

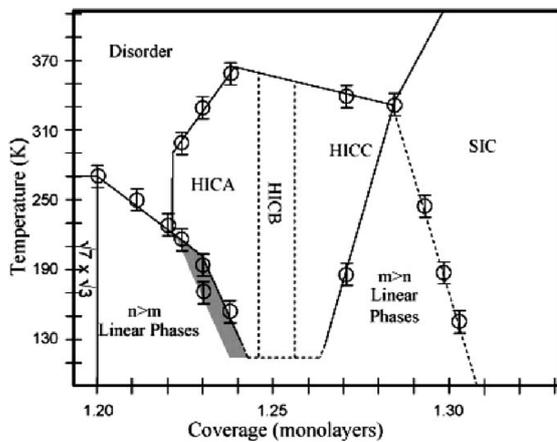
Abbildung 4.7: 0,5 Monolagen Silber auf lithographischen Strukturen

Wir gehen nun zur Herstellung von strukturierten Silberphasen über. Dazu werden mit Hilfe der EB-STD-Technik Linien verschiedener Breite in eine oxidierte Si(111)-Fläche geschrieben, ähnlich wie schon in Abb. 3.13(a) gezeigt. Auf diese Strukturen werden nun etwa 0,5 ML Silber bei $520\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $0,13\text{ ML/s}$ aufgebracht. Die sich daraus ergebende Struktur wurde dann bei Raumtemperatur im STM untersucht, siehe Abb. 4.7(a). Innerhalb des Siliziumfensters bildet sich exakt die gleiche Struktur wie auf der zweidimensionalen Si(111) Oberfläche in Abb. 4.5(a). Auch hier werden durch den wechselseitigen Austausch von Silber und Silizium monoatomare Inseln gebildet, die etwa die Hälfte der durch die Lithographie freigelegten Fläche bedecken. Im direkten Vergleich zum Wachstum ohne Strukturen in Abb. 4.5(a) und Abb. 4.6(a) erkennt man aber auch, dass die Menge an Silber höher ist, als für 0,5 ML Bedeckung zu erwarten und bei exakt einer Monolage liegt. Man kann bei der gewählten Aufdampftemperatur von $520\text{ }^\circ\text{C}$ von einer hohen Beweglichkeit der Silberatome ausgehen, dass zusätzliches Silber von den oxidierten Bereichen in den Siliziumbereich hineindiffundiert ist. Außerdem wurde ein Profil entlang der lithographischen Struktur erstellt, welches in Abb. 4.7(b) zu sehen ist. Auch hier erkennt man ausschließlich Stufen von $0,3\text{ nm}$ Höhe, also Doppelstufen der Si(111) Oberfläche, aber keine Silberstufen. Dies ist für die vollständig mit einer Monolage Silber bedeckte Fläche zu erwarten, wie in der Schemaskizze in Abb.4.7(b) zu sehen ist.

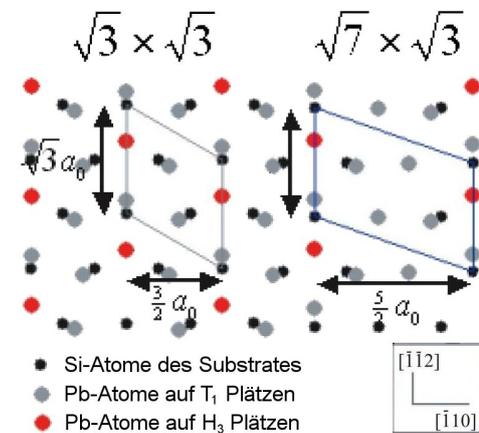
Man sieht also, dass es möglich ist mit Hilfe der Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase ein zweidimensionales Elektronengas innerhalb einer durch die EB-STD-Lithographie erstellten Struktur in der gleichen Weise wie in zwei Dimensionen zu erzeugen.

4.3.2 Bleimonolagen auf Si(111)

Ein weiteres Beispiel für eine metallinduzierte Halbleiteroberfläche ist Pb/Si(111). Auch bei diesem System werden bei niedrigen Bedeckungen Siliziumadatomate durch Bleiatome ersetzt. Das Blei kann dabei prinzipiell drei verschiedene Adsorptionsplätze einnehmen. So gibt es die T_1 -Position über den Atomen der obersten Siliziumlage. Das Bleiatom ist dann einfach an das Substrat gebunden (“on-top”). Die zweite Möglichkeit ist die Position über den Atomen der zweiten Lage, zwischen den 3 Atomen der ersten Lage (T_4). Das Bleiatom ist in dieser Konfiguration 4-fach gebunden. Die H_3 -Position dagegen befindet sich zwischen den Atomen der ersten und zweiten Lage. Das Bleiatom ist hier 3-fach gebunden (“hollow-site”). Aus dem geringen Energieunterschied zwischen diesen Adsorptionsplätzen ergeben sich eine Fülle möglicher Strukturen, je nach Bedeckung und Temperatur [7].



(a) Ausschnitt des Pb/Si(111) Phasendiagrammes im Bereich um eine physikalischen Monolage [87] Weitere Details hierzu im Text



(b) Die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ und $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ Phasen [109] Verschiedene Mischungen dieser Strukturen ergeben das Phasendiagramm 4.8(a)

Abbildung 4.8: Das System Pb/Si(111) - Phasendiagramm

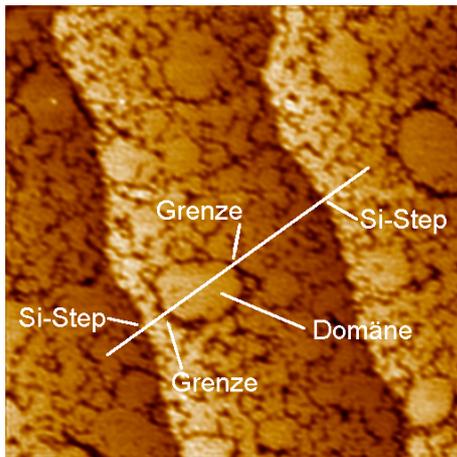
In Abb. 4.8(a) ist ein Ausschnitt des Phasendiagrammes abgebildet. Die Bedeckung ist in Einheiten des Siliziumsubstrates angegeben, das heißt eine Monolage entspricht einem Bleiatom pro Silizium-Oberflächenatom. Die erste Bleilage ist aber aufgrund der sehr unterschiedlichen Atomdurchmesser erst bei etwa 1,3 Monolagen physikalisch geschlossen.

Besonders zahlreich sind die Überstrukturen in dem im Phasendiagramm in Abb. 4.8(a) dargestellten Bedeckungsbereich von $6/5 < \Theta < 4/3$ ML. In diesem engen Ausschnitt lassen sich etwa 15 (!) verschiedene Phasen beobachten (“Devil’s staircase” [110]), die sich aus verschiedenen Kombinationen der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - und $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen zusammensetzen. Diese beiden Grundelemente sind in Abb. 4.8(b) zu sehen. Zusätzlich existieren für etwas höhere Temperaturen verschiedenen Varianten der HIC (“hexagonal incommensurate”) Phase (HICA,HICB,HICC), sowie für Bedeckungen oberhalb von 1,3 ML die SIC (“striped incommensurate”) Phase. Für noch höhere Temperaturen entsteht die 1x1 Überstruktur (“disorder”), während für tiefere Temperaturen die “Linearen Phasen” nach

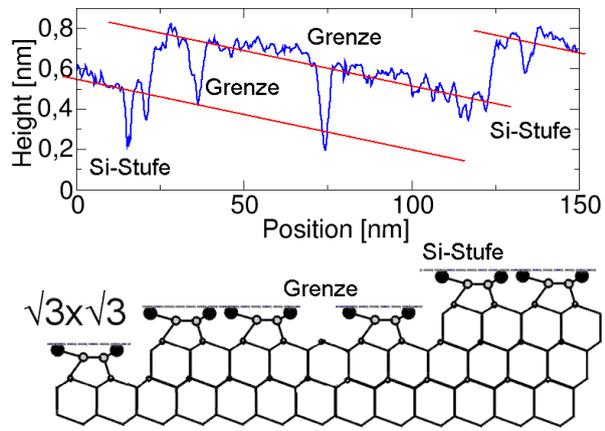
der Majorität von $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ - und $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unterschieden werden können. Der grau unterlegte Bereich markiert die Koexistenz von Linearer und HICA Phase [109].

Ein hiermit eng verwandtes, aber quasi-eindimensionales System, ist eine Monolage von Blei auf der vizinalen Si(557) Fläche [94]. Hier konnte ein reversibler Phasenübergang bei $T_C=80$ K gefunden werden, bei dem oberhalb der Übergangstemperatur die Oberfläche halbleitend ist, während unterhalb von T_C isolierende Eigenschaften senkrecht zu den Stufenkanten und metallische Leitfähigkeit parallel dazu auftreten.

4.3.2.1 Wachstum ohne Strukturen



(a) Größe 200 nm BIAS 8 V bei 50 pA



(b) Profil entlang Linie in Abb. 4.9(a). Es sind ausschließlich Stufen von 3Å Höhe erkennbar

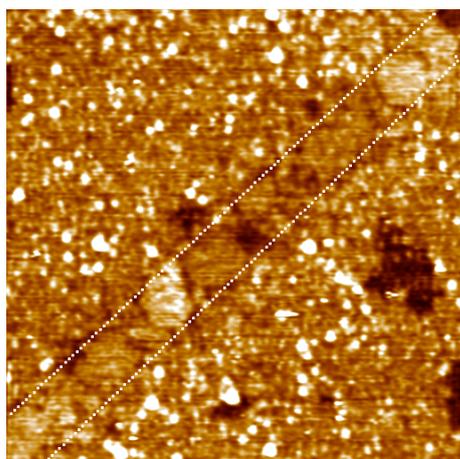
Abbildung 4.9: 1,23 Monolagen Blei auf Si(111)

Die Herstellung von Bleimonolagen auf der Si(111)-Oberfläche geschieht über die Epitaxie bei von Multilagen bei 140 K und anschließender Desorption der überschüssigen Lagen bei 640 K für 5 Minuten. Bei dieser Temperatur, etwas oberhalb der Schmelztemperatur (Siehe Tab. 4.1), bleibt nur etwa eine Monolage von Blei auf der Si(111)-Fläche zurück, da alle weiteren Lagen abdampfen [94]. Die sich daraus resultierende Bleistruktur ist in Abb. 4.9(a) zu sehen. Es handelt sich um eine Bedeckung knapp unterhalb der physikalischen geschlossenen Lage bei 1,23 Monolagen. Teilweise haben sich bereits einzelne größere Domänen gebildet, während immer noch zahlreiche Gräben, bzw. Domänenwände, zu erkennen sind. Bei den Domänen handelt es sich wahrscheinlich um eine Lineare Phase, im STM konnte die atomare Struktur aber nicht aufgelöst werden. Entlang der markierten Linie wurde ein Profil erstellt, das in Abb. 4.9(b) zu sehen ist. Hier sind, wie bereits beim Silber, ausschließlich Siliziumdoppelstufen zu erkennen, wie für eine Bedeckung einer Monolage zu erwarten.

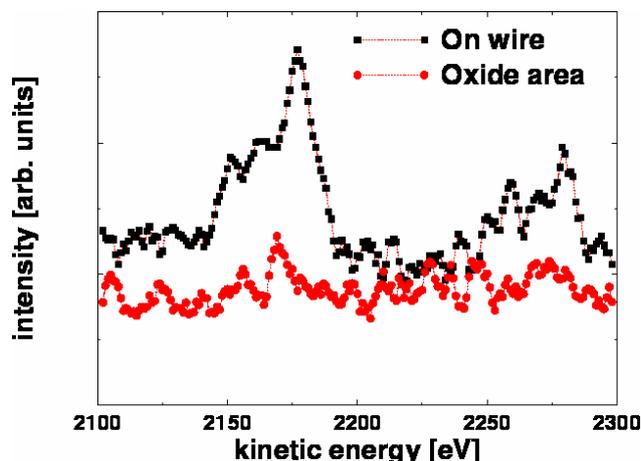
In der Gruppe von Hasegawa wurden die Leitfähigkeiten bei solch geringen Bedeckungen mit Hilfe einer 4-Punkt Messmethode bei Raumtemperatur untersucht, wobei die Überstrukturen gleichzeitig im RHEED beobachtet werden konnten [97]. Dabei wurde zuerst eine $\beta - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur bei einer Bedeckung von $\Theta = \frac{1}{3}$ präpariert, auf

die man dann weiteres Blei aufgedampft hat. Bei einer Bedeckung von etwa 0,8 ML steigt die Leitfähigkeit dann schnell um $350\mu\text{S}/\square$ an, zeitgleich mit dem Übergang in die kommensurable $\alpha - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase. Offensichtlich bildet sich bei dieser Bedeckung ein zusätzlicher metallischer Oberflächenzustand. Übereinstimmend finden Henzler und Mitarbeiter einen Anstieg bei etwa 0,8 ML [75], der Perkolationsschwelle für die physikalische Monolage, und einen weiteren bei 4-5 Monolagen, der Schwelle zur Bildung eines geschlossenen Metallfilmes, wie später in Kap. 4.4.2 noch ausführlich gezeigt wird.

4.3.2.2 Wachstum in Strukturen



(a) Bildgröße 200 nm - BIAS 2V bei 40pA



(b) Auger-Spektroskopie des Bleisignales bei 2170 eV auf und neben der Bleistruktur

Abbildung 4.10: 1 ML Pb in Linienstruktur auf Si(111)

Die Bleistruktur in Abb. 4.10(a) wurde in gleicher Weise hergestellt. Allerdings wurde hier das Blei nicht auf die reine Siliziumoberfläche, sondern auf eine lithographisch erzeugte Struktur aufgebracht. Dazu wurden wieder zuerst 7 Monolagen Blei bei einer Temperatur von 140 K aufgedampft und dann bei Raumtemperatur ausgeheilt. Die dabei entstehende Struktur wird noch in Kap. 4.4.2 im Detail vorgestellt. Anschließend wurde die Probe für 5 Minuten auf 640 K geheizt, es bleibt, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, nur etwa eine Monolage von Blei auf der Si(111)-Fläche zurück, da alle weiteren Lagen abdampfen. In der STM-Aufnahme Abb. 4.10(a) kann man die Bleistrukturen in den lithographisch vom Oxid befreiten Bereichen als flache Inseln erkennen. Dabei handelt es sich um Domänen der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur. Im Vergleich mit der nicht strukturierten, aber ansonsten gleich prozessierten Probe aus Abb. 4.9(a) fällt insbesondere die gleiche Verteilung und Größe der Domänen auf. Auf dem Oxidfilm hingegen ist das Blei fast vollständig entfernt, wie man in der ortsaufgelösten Auger-Spektroskopie (μ -AES) in Abb. 4.10(b) erkennen kann. Hier wurde die Möglichkeit genutzt, die Ortsauflösung des Elektronenmikroskopes mit der Elektronenspektroskopie zu verbinden. So ist in Bereichen neben den Strukturen fast kein Blei mehr zu erkennen (rot). Man kann davon ausgehen, dass lediglich an Defekten der Oxidschicht noch geringe Mengen von Blei ge-

bunden sind. Wird der Elektronenstrahl hingegen auf die Bleistruktur fokussiert, ist ein deutliches Bleisignal zu erkennen (schwarz). Aufgrund der geringen Menge, des geringen Wirkungsquerschnittes von Blei ($\frac{1}{4}$ des Si-Wertes) und der geringen Strukturgröße relativ zum Meßfleck bei der μ -Auger-Spektroskopie ist eine quantitative Auswertung des Signales allerdings nicht möglich.

Man sieht aber, dass es möglich ist, Bleistrukturen im unteren Bedeckungsbereich und deren Überstrukturen auch innerhalb von lithographisch erzeugten Strukturen herzustellen. Besonders interessant ist diese Technik auch in Verbindung mit dem Si(557) Substrat, da hier bei vergleichbaren Bleibedeckungen, wie bereits oben erwähnt, ein ungewöhnlicher Phasenübergang von ein- in zweidimensionale Leitfähigkeit beobachtet wurde [94]. Die Kombination mit der EB-STD zur Separation einzelner Drähte könnte hier eine Möglichkeit zur genaueren Untersuchung dieses Effektes liefern, wie auch in Kap. 3.4.2.3 näher ausgeführt wird.

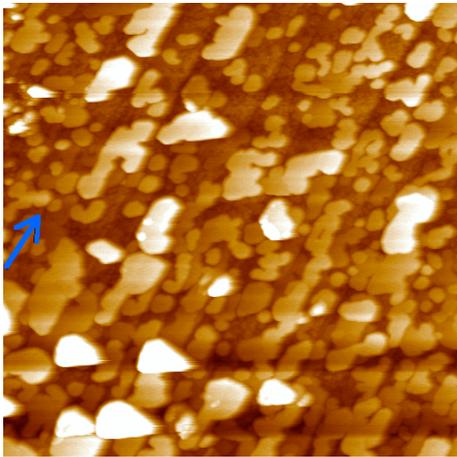
4.4 Multilag

Ein weiterer Weg zur Herstellung metallischer Strukturen ist die Epitaxie mehrerer Lagen von Metall auf die in Kap. 3 vorgestellten EB-STD Strukturen. Für zahlreiche Anwendungen ist es wünschenswert einen atomar flachen und einheitlich hohen metallischen Film zu erzeugen. So wachsen die hier genutzten Metalle Blei und Silber auf der Si(111)-Oberfläche unter dem Einfluss des elektronischen Wachstumsmodus, der auf den "Quantum Size Effect" (QSE) zurückgeführt wird. Bei Raumtemperatur ist dieser Modus eine spezielle Form des Stranski-Krastanov-Wachstums, also der Ausbildung von Inseln nach der Bedeckung der Oberfläche durch eine dünne benetzende Metallschicht ("Wetting Layer"). Nach Aufdampfen bei tieferen Temperaturen und eventuellem Ausheilen bei Raumtemperatur oder höher können auch metastabile pseudomorphe Filme entstehen. Das Ergebnis des QSE ist nun aber eine Ungleichverteilung der Insel- oder Filmhöhen durch stehende Elektronenwellen in den Strukturen senkrecht zur Oberfläche. Durch diesen elektronischen Beitrag wird für bestimmte Dicken die Gesamtenergie einer Insel abgesenkt. Diese Inselhöhen, oder Filmdicken, wachsen daher bevorzugt auf der Oberfläche. Auch das Einsetzen einer linear mit der Schichtdicke ansteigenden metallischen Leitfähigkeit ist typischerweise mit einer solchen Schwelle verknüpft, da sich ein perkoliertes Metallfilm erst bei Erreichen der kritischen Filmdicke bilden kann. Zusätzlich ist, sowohl für Blei als auch für Silber, das Wachstum mit einem morphologischen Übergang von dreidimensionalen Clustern in das zweidimensionale Inselwachstum verknüpft [88]. Dieser Effekt konnte, neben den hier vorgestellten Systemen, auch auf diversen weiteren Materialkombinationen beobachtet werden, so z.B. Pb/Cu [71], Ag/GaAs(111) [86] oder Ag/Fe(100) [59]. In den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten werden die Metalle, also Blei und Silber, typischerweise bei 140 K aufgedampft und dann bei Raumtemperatur ausgeheilt. Bei der richtigen Wahl von Metallmenge, Aufdampf- und Ausheiltemperatur wird so erreicht, dass innerhalb des Si-Fensters große perkolierte Inseln konstanter Höhe entstehen, während sich auf dem ultradünnen Oxidfilm Cluster bilden, die elektrisch nicht verbunden sind.

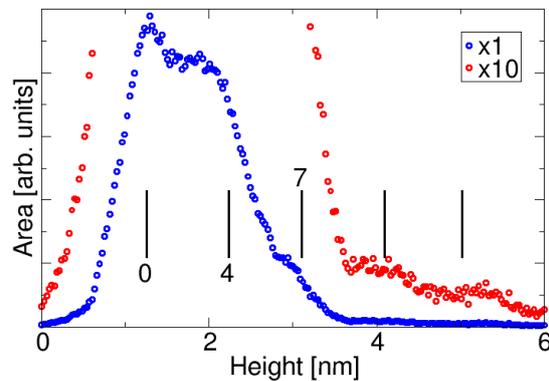
4.4.1 Silbermultilagen auf Si(111)

Wie bereits für die metallinduzierten Überstrukturen, soll auch in diesem Kapitel mit der Epitaxie von Silber begonnen werden. Dieses Material bildet kein Silizid und lässt sich durch Heizen der Probe von der Oberfläche entfernen, ohne die lithographischen Strukturen zu zerstören. Mit seiner hohen spezifischen Leitfähigkeit von 62×10^6 S/m und der Möglichkeit, epitaktische Filme auf der Si(111)-Fläche zu wachsen, bietet sich Silber natürlicherweise an. Es soll allerdings noch bemerkt werden, dass auch für das System Ag(111)/Si(100) epitaktisches Wachstum mit einem Versetzungsnetzwerk bei einer Temperatur von 140 K gefunden wurde und daher auch dieses System für die folgenden Messungen geeignet wäre [34] [33].

4.4.1.1 Wachstum ohne Strukturen



(a) Bildgröße 220 nm BIAS 1V bei 50pA



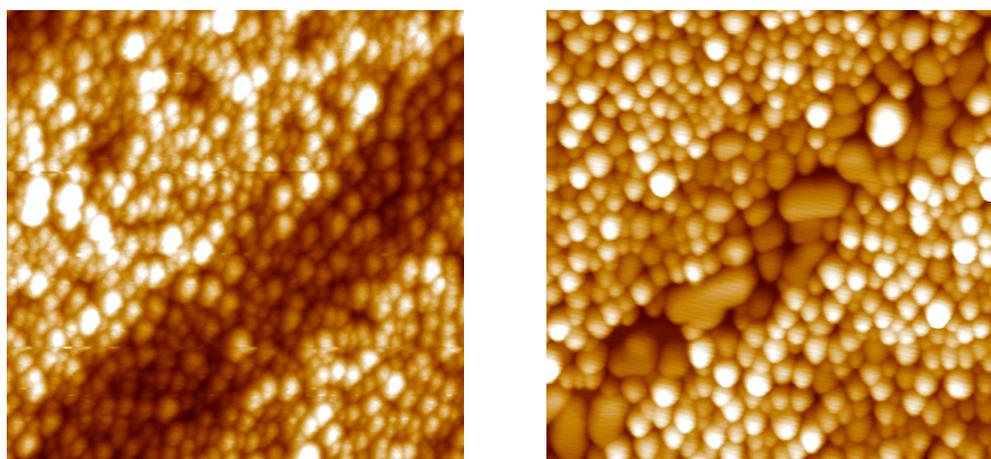
(b) Histogramm der Abb. 4.11(a)

Abbildung 4.11: STM Aufnahme einer Ag Multilage auf Si(111)

In Abb. 4.11(a) ist eine mit 5 Monolagen Silber bedampfte Si(111)-Oberfläche zu sehen. Das Metall wurde bei 140 K aufgebracht und die Probe anschließend auf Raumtemperatur geheizt, um den Film auszuheilen. Die Stufen der Siliziumunterlage verlaufen entlang der Pfeilrichtung. Da die Stufendichte relativ hoch ist, ist das Inselwachstum senkrecht dazu durch das Substrat begrenzt, die Silberinseldichte also erhöht, da die Silberinseln die Stufenkanten nicht überwachsen. Die relative Höhenverteilung (Histogramm) der Inseln auf dieser Probe ist daneben in Abb. 4.11(b) dargestellt, dazu wurde die Verteilung der Höheninformation des unbearbeiteten STM-Bildes abgetragen. Als Nullpunkt wurde das niedrigste Maximum gewählt. Wie man sieht, gibt es weitere bevorzugte Werte, insbesondere ausgeprägte Häufungen bei 4 und bei 7 Ag-Monolagen hohen Inseln. Auch für ausgeheilte geschlossene Metallfilme ist dieser Effekt beobachtet worden. So berichtete Weaver von nahezu perfekten, geschlossenen Filmen für Schichtdicken größer 6 ML, die bei 50K aufgedampft und anschließend bei Raumtemperatur ausgeheilt wurden [37]. Eine Perkolation eines metallischen Silberfilmes kann allerdings bereits ab 2 ML stattfinden [25]. Übereinstimmend mit diesem Ergebnis beobachtet man für diesen Wert auch

das Einsetzen der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit dünner Silberfilme lässt sich bis hinunter zu 2 ML durch das Drudemodell beschreiben, ist also bereits hier metallisch [31]. Ein deutlicher Ausheilerfolg kann aber auch hier erst ab einer Filmdicke von 6 ML beobachtet werden, also den durch den QSE stabilisierten Film. Ein direkter Nachweis der energetischen Ursache dieser bevorzugten Schichtdicken im Silber ist beispielsweise auch mit Hilfe der Tunnelspektroskopie möglich [89]. So wurden jeweils Resonanzen in der Transmission für 4 und 7 Monolagen nachgewiesen, die durch ein Modell stehender freier Elektronen im Quantentopf beschrieben werden können.

4.4.1.2 Wachstum in Strukturen



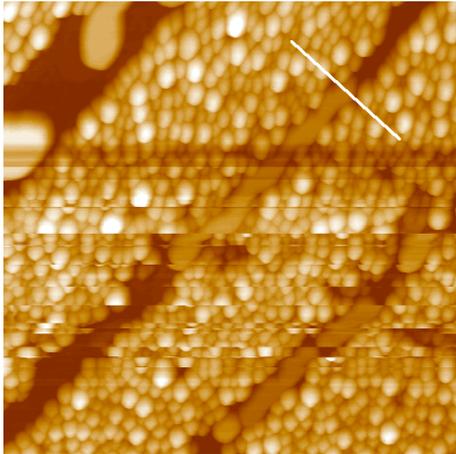
(a) Direkt nach dem Aufdampfen bei 140 K - BIAS 4V bei 50 pA

(b) Nach dem Ausheilen bei Raumtemperatur - BIAS 8V bei 50pA

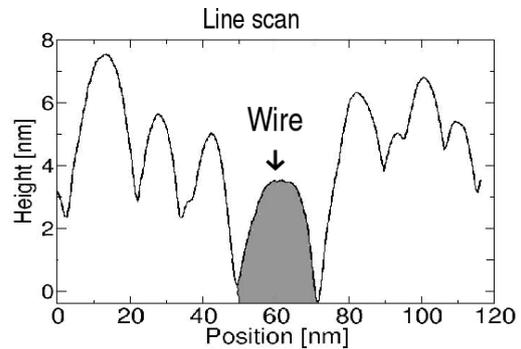
Abbildung 4.12:

Nanostrukturen aus 7 Monolagen Silber auf Si(111)-Fenstern aufgedampft bei 140 K - STM Aufnahmen - Bildgröße 150 nm

In Abb. 4.12(a) ist eine STM-Aufnahme einer durch EB-STD erstellten Struktur die mit Silber bedampft wurde, ähnlich der in Abb. 3.13(a) gezeigten. Die Temperatur der Si(111)-Probe betrug dabei 140 K und es wurden 7 Monolagen Silber mit einer Rate von 0,023 ML/s aufgebracht. Die gesamte Fläche, also sowohl der Si als auch der SiO₂-Bereich, ist mit Silberclustern von etwa 10 nm Durchmesser oder kleiner bedeckt. Dies ist auf die durch die tiefe Temperatur reduzierte Kinetik zurückzuführen. Die lithographisch erstellten Siliziumfenster sind als leichte Vertiefung quer über das Bild noch zu erkennen, die Clusterform und -größe unterscheiden sich auf und neben der Struktur jedoch nicht. Anschließend wurde die Probe für etwa 5 min auf Raumtemperatur geheizt und wieder herabgekühlt. Dies führt zu einer erhöhten Mobilität innerhalb des Siliziumbereiches. Das Ergebnis dieses Schrittes ist in Abb. 4.12(b) zu sehen. Man erkennt das Wachstum größerer, aber noch nicht perkolierender, Inseln innerhalb des Si-Fensters, auf den Oxidbereichen bleiben die Silberinseln allerdings nach wie vor noch unverändert.



(a) Bildgröße 440 nm BIAS 8V bei 50 pA



(b) Profil über Silberdraht in Abb. 4.13(a)

Abbildung 4.13: Silber-Nanostrukturen aus Abb. 4.12(a) nach Ausheilen bei 300 °C

Anschließend wurde die Probe für 30 Sekunden auf 300 °C geheizt und wieder auf 140 K abgekühlt. In Abb. 4.13(a) treten nun sehr deutliche Unterschiede zwischen Oxid- und Siliziumbereich auf. Auf dem Oxid befinden sich weiterhin Cluster, deren Größe immer noch im Bereich von 10 nm liegt. Auf dem Siliziumbereich hingegen haben sich große, flache Inseln gebildet, ähnlich denen in Abb. 4.11(a). Während dort allerdings die längliche Form der Inseln auf die Stufen des Substrates zurückgeführt werden konnte, sind hier die Metallinseln durch die lithographischen Strukturen in ihrer Breite begrenzt. Wie auch in der zweidimensionalen Aufnahme sind die Silberinseln durch den QSE flach und einheitlich hoch. Auf dem Oxidbereich reicht die Diffusion der Silberatome bei diesen Temperaturen offensichtlich immer noch nicht aus, um größere Insel auf dem Oxid zu bilden.

In Abb.4.13(b) ist ein Profil der Silberstruktur aus Abb. 4.13(a) dargestellt. Bei der Bewertung muss hier allerdings die Form der STM-Spitze mit berücksichtigt werden, da das STM-Bild eine Faltung der Oberfläche mit der Spitzenform darstellt. Daher lässt der Raum zwischen den einzelnen Silberclustern sich nicht abbilden, die einzelnen Cluster wirken verbunden. Die Silberstruktur ist aus zwei Gründen tieferliegend als die umgebenden Cluster: Zum einen ist unterhalb des Drahtes die Oxidschicht entfernt, zum anderen wird für das Wachstum einer geschlossenen Struktur mehr Material benötigt als für einzelne Cluster. Zusätzlich sind innerhalb der Struktur große Teile des Ag in den Draht diffundiert, was noch einmal deutlich den Unterschied der Diffusion auf der reinen und oxidierten Fläche zeigt. Allerdings ist, im Gegensatz zur Monolagenepitaxie bei hohen Temperaturen in Kap. 4.3.1.2 auch nicht ersichtlich, dass Material von der Oxidoberfläche in den Bereich des Siliziumfensters transportiert worden ist.

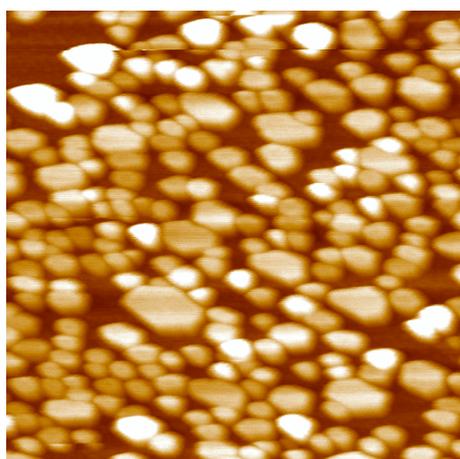
Zur Herstellung sehr großer Strukturen müssen Proben mit einem sehr kleinen Fehlwinkel verwendet werden, um störende Stufen im Substrat zu vermeiden. Außerdem muss die aufgedampfte Menge von Silber so gewählt sein, dass zwar die Nanostruktur geschlossen, die Cluster auf dem Oxid aber noch nicht perkoliert sind. So gelingt es also auf einer

Siliziumoberfläche, metallische Nanostrukturen aus Silber zu erzeugen, deren äußere laterale Form durch die EB-STD limitiert ist, und die durch den QSE eine konstante Höhe aufweisen.

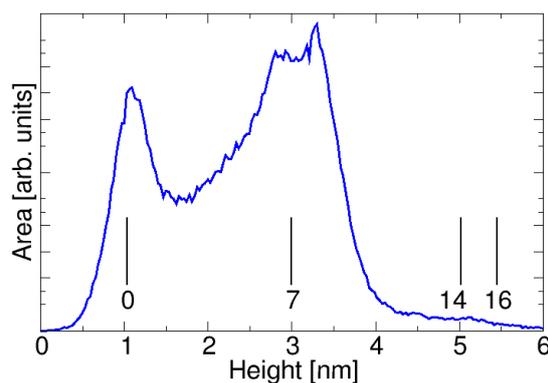
4.4.2 Bleimultilagen auf Si(111)

Als letzte Variante der Metallepitaxie in lithographischen Strukturen soll das System Pb/Si(111) vorgestellt werden. Multilagen von Blei auf Silizium sind dem Wachstum von Silber auf Si(111) sehr ähnlich. Auch hier bilden sich keine Silizide und Blei kann durch Heizen von der Oberfläche entfernt werden, ohne die Siliziumoxidschicht und damit die lithographisch erstellten Strukturen zu zerstören. Des weiteren kann Pb pseudomorph auf Si(111) wachsen und dabei durch den QSE unterstützt bevorzugte Schichtdicken ausbilden.

4.4.2.1 Wachstum ohne Strukturen



(a) Bildgröße 220 nm BIAS -8V bei 50 pA



(b) Histogramm der STM Aufnahme in Abb. 4.14(a) - Markiert sind die die stabilen Höhen bei 7 und 14 ML

Abbildung 4.14:

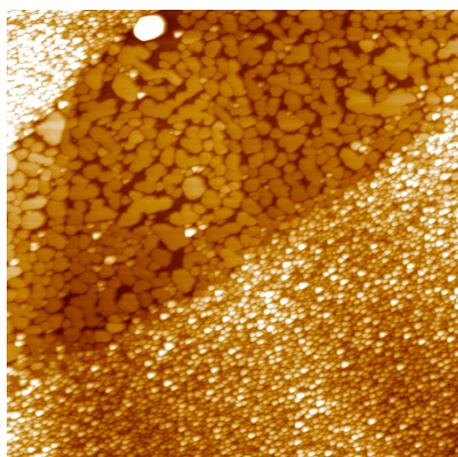
Bleimultilagen auf Si(111) - 5 Monolagen aufgedampft bei 140 K und ausgeheilt bei Raumtemperatur

Für die STM-Aufnahme in Abb. 4.14(a) wurden etwa 5 Monolagen Blei bei 140 K aufgedampft und anschließend bei Raumtemperatur ausgeheilt. Die Stufendichte des Substrates ist gering, so dass die Inseln hier isotrop wachsen konnten. Die sechszählige Symmetrie der (111)-Fläche ist, insbesondere bei den größeren Inseln, zu erkennen. In Abb. 4.14(b) ist wieder die relative Verteilung der Inselhöhen dargestellt, auch hier wurde die Höhenverteilung rohen STM-Daten aufgetragen und das niedrigste Maximum als Nullpunkt ausgewiesen. Ein weiteres ausgeprägtes Maximum ist bei 7 Monolagen zu erkennen, es wird dem QSE zugeordnet. Die ausgeprägte Stabilität dieser Schichtdicke

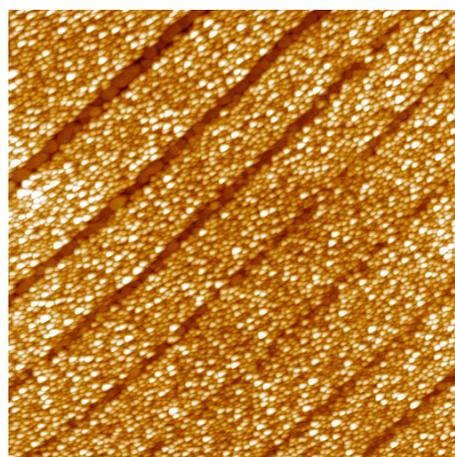
wurde bereits mittels Tunnelmikroskopie [90], SPA-LEED[4] und Photoelektroenspektroskopie [49][61] bestätigt. Letztere finden eine weitere stabile Inselhöhe bei 16 Monolagen Blei, die bei den hier verwendeten Bleimengen allerdings noch nicht sichtbar ist.

Auch die elektrische Leitfähigkeit zweidimensionaler Bleifilme ist bereits intensiv untersucht worden. So beobachtet man während der Bleiepitaxie bei Temperaturen von 15 K eine Perkolationschwelle bei 0,85 Monolagen (Perkolation der Monolagenbedeckung) und einen weiteren steileren Anstieg bei etwa 5 ML [74]. Für 70 K, also etwas höhere Temperaturen, liegt diese Schwelle wegen der stärkeren Diffusion von Blei bei etwa 4 Monolagen [73]. Bei der Beschreibung der Leitfähigkeit flacher Filme bei tiefen Temperaturen muss im Wesentlichen die Streuung der Elektronen an der je nach Bedeckung mehr oder minder rauen Oberfläche berücksichtigt werden (“Fuchs-Sondheimer-Streuung”).

4.4.2.2 Wachstum in Strukturen



(a) Bleiinseln innerhalb eines etwa 500 nm breiten Si-Fensters



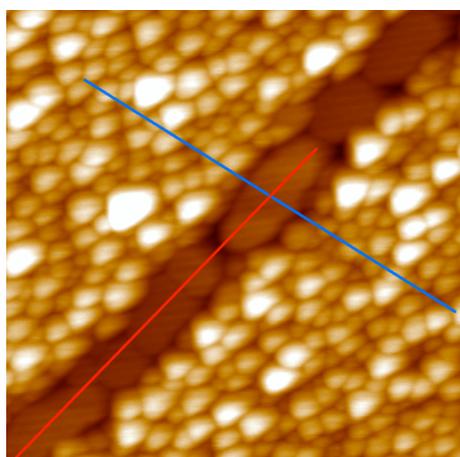
(b) Blei-Nanodrähte mit verschiedenen dosisabhängigen Breiten

Abbildung 4.15:

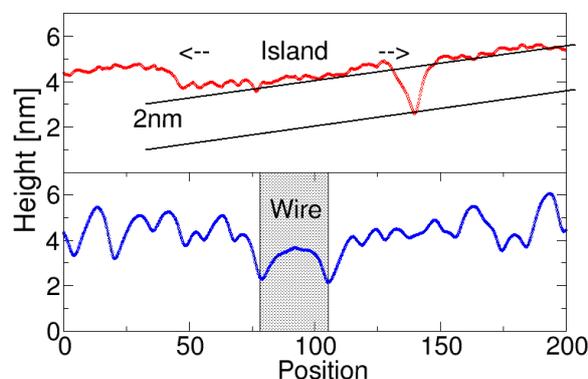
7 Monolagen Blei auf lithographisch erstellten Strukturen in Si(111) aufgedampft bei 140 K und ausgeheilt bei Raumtemperatur - Bildgrößen 880 nm bei 8 V und 50 pA

Ähnliche metallische Strukturen wie zuvor mit Silber können auch mit Blei hergestellt werden. Dazu wurden hier auf die bereits mehrfach vorgestellten lithographischen Linien bei einer Temperatur von 140 K mit einer Rate von 0,023 ML/s wiederum 7 Monolagen Blei aufgebracht. Anschließend wird die Probe dem Kryostaten entnommen, und langsam auf Raumtemperatur aufgetaut (über ~ 2 Stunden) und anschließend wieder auf 140 K gekühlt. Die lithographischen Strukturen hatten dabei zwei verschiedene Formen. Im STM-Übersichtsbild Abb. 4.15(a) ist ein Teil eines etwa 500 nm breiten und mehrere μm langen Fensters zu sehen, während in der Abb. 4.15(b) Drähte wie in Abb. 3.13(a) mit Blei bedampft wurden. Auch hier erkennt man in beiden Aufnahmen kleinere Bleicluster auf dem Oxidbereich der Probe und flache, durch die Geometrie der Lithographie begrenzte,

Inseln im Siliziumbereich. Wie für die nichtstrukturierten Proben sind die Inselhöhen durch den QSE stabilisiert und uniform.



(a) STM Aufnahme der Drahtstruktur
Bildgröße - 220 nm BIAS 8 V bei 50 pA



(b) Profile entlang (rot) und senkrecht (blau) zu Drahtstruktur in Abb. 4.16(a)

Abbildung 4.16: Details der Blei-Nanostruktur aus Abb. 4.15(b)

In Abb. 4.16(a) ist eine Vergrößerung des linken oberen Drahtes aus Abb. 4.15(b) zu sehen. Wie schon beim Silber, sieht man auf dem Oxid Cluster einer durchschnittlichen Größe von etwa 10 nm. Die Inseln im Siliziumfenster dagegen haben eine Länge von 30 bis 100 nm, ihre Breite ist durch die Lithographie begrenzt. Im Höhenprofil 4.16(b), das jeweils entlang der (rot) und quer zur (blau) Drahtstruktur erstellt wurde, ist die konstante Schichtdicke der Bleiinseln ebenfalls erkennbar. Sie beträgt 7 ML, entsprechend 2 nm, wie man aus dem Vergleich mit dem Histogramm 4.14(b) und der Tiefe des Grabens zwischen zwei Inseln rückschließen kann. Die Insel links im Bild hingegen ist bereits etwa 4 nm hoch, entsprechend der nächsten stabilen Schichtdicke bei 14 ML. Wie auch bei den Silbermultilagenn ist keine Verschiebung von Metall von der Oxidfläche in die Siliziumfenster zu beobachten, wie dies für die Monolagenbedeckung teilweise der Fall war. Allerdings sind im hier beschriebenen Fall die Temperaturen auch niedriger und somit die Diffusion wesentlich geringer als bei den Monolagenstrukturen.

Da diese metallischen Nanodrähte bisher noch nicht kontaktiert wurden, kann an dieser Stelle eine Aussage über die Leitfähigkeit noch nicht getroffen werden. Auch die Tunnelspektroskopie hilft uns hier nicht weiter, da die Elektronen auf jeden Fall durch das halbleitende Substrat abfließen müssen. Die Kontaktierung und elektrische Vermessung eines breiten Fensters, ähnlich dem in Abb. 4.15(a), wird noch in Kap. 5.6.1 vorgestellt. Es konnte so auch gezeigt werden, dass sich die EB-STD-Lithographie mit der Metallepitaxie verwenden lässt, um Nanostrukturen unter kontrollierten UHV-Bedingungen herzustellen.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie mit Hilfe der Verbindung der EB-STD-Lithographie mit der Metallepitaxie im UHV verschiedenste metallische Nanostrukturen erzeugt werden konnten. So konnten als erste Variante in Kap. 4.2 DySi_2 -Strukturen innerhalb der Si-Fenster hergestellt werden. Die hohe chemische Reaktivität des Dy schränkt die minimale Strukturgröße allerdings ein. Eine Optimierung der Aufdampfparameter und die Verwendung diffusionslimitierender vizinaler Oberflächen könnten hier allerdings noch Verbesserungen erzielen.

Auch die Erzeugung von metallinduzierten Oberflächenrekonstruktionen in Kap. 4.3 konnte mit der Lithographie verbunden werden. Sowohl mit Silber, als auch mit Blei wurden im Monolagenbereich Strukturen erzeugt, von denen bekannt ist, dass sie ein über die Bedeckung kontrollierbares zweidimensionales Elektronengas ausbilden.

Zu guter Letzt konnten mit denselben Metallen auch Multilagensysteme erstellt werden, wie in Kap. 4.4 gezeigt. Das Wachstum dieser Strukturen wird dabei durch Ausbildung des QSE unterstützt, so bilden sich epitaktische Nanodrähte konstanter Schichtdicke.

5 Mesoskopische Kontakte

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, wie mit Hilfe der EB-STD Lithographietechnik in Kombination mit der UHV-Epitaxie metallische Nanostrukturen hergestellt werden. Um elektrische Messungen an solchen Strukturen durchführen zu können, müssen diese von außen kontaktiert werden. Ein relativ neues Konzept hierzu ist beispielsweise die Verwendung eines Tunnelmikroskopes mit vier getrennten Spitzen die zur Kontaktierung von Strukturen im μm -Bereich verwendet werden können [28]. Ein Beispiel aus unserer eigenen Arbeitsgruppe sind ultradünne Silberkontakte, deren Lücke mit Hilfe der Elektromigration hergestellt werden [24]. Diese Kontakte, zeichnen sich insbesondere durch den extrem kleinen und variablen Abstand im Bereich von Moleküldurchmessern, also wenigen nm, aus. In diesem Kapitel wird nun gezeigt, wie zur Kontaktierung metallischer Nanostrukturen Kontaktflächen aus TiSi_2 präpariert werden. Obwohl dieser Schritt hier als letzter vorgestellt wird, findet er eigentlich *vor* der UHV-Lithographie statt, so dass die Nanostrukturen beliebig auf der Probe und somit zwischen den Kontakten positioniert werden können.

5.1 Einleitung

Welche Bedingungen muss also unser Kontakt erfüllen? Zunächst einmal muss er selbstverständlich elektrisch leitfähig sein. Wünschenswert sind dabei metallische Eigenschaften, also ein möglichst niedriger Widerstand verbunden mit einfacher Temperaturabhängigkeit. Das ideale Material lässt sich auf der Skala von mehreren Millimetern (Größen der Kontaktklemmen) bis hinunter zu wenigen μm (Länge der Nanodrähte) einfach strukturieren und präparieren. Im Zusammenhang mit der EB-STD Lithographietechnik tauchen weitere Forderungen auf. Zum einen müssen die Kontakte kompatibel mit dem verwendeten Ultrahochvakuum sein, zum anderen müssen die Temperaturen der einzelnen Prozessschritte unbeschadet überstanden werden. Aus diesem Grund scheiden beispielsweise Blei oder Silber als Kontaktmaterialien aus, da bei der verwendeten Temperatur von $760\text{ }^\circ\text{C}$ alles Metall desorbieren würde. Trotzdem können die zu untersuchenden Nanostrukturen aus diesen Materialien hergestellt werden, da die dafür notwendige Metallepitaxie erst *nach* den Hochtemperaturschritten erfolgt. Für eben diese epitaktischen Strukturen ist auch eine Sauberkeit des Zwischenbereiches der Kontakte auf atomarer Skala notwendig. Hier können kleinste Verunreinigungen das Wachstum eines perkolierten Metalldrahtes verhindern.

5.1.1 Titan und Titandisilizid

Wir wollen dazu mesoskopische Strukturen aus Metallsiliziden verwenden. Alle diese hochschmelzenden Silizide, wie TiSi_2 , MoSi_2 , TaSi_2 oder WSi_2 besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine relativ hohe thermische Stabilität und Kompatibilität mit den

nachfolgenden Prozessschritten. Mit etwa $15 \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur besitzt TiSi_2 die beste Leitfähigkeit aller dieser Materialien und soll daher hier verwendet werden [60]. Damit ist die Leitfähigkeit des Silizides sogar besser als die des reinen Metalles mit $42 \Omega\text{cm}$. Je nach Temperatur und Titanmenge können sich sechs unterschiedliche Strukturen von Ti_nSi_m bilden [45]. Durch die Verwendung der Kontakte in Kombination mit der EB-STD UHV-Lithographie (Kap. 3) sind dem möglichen Temperaturbereich jedoch enge Grenzen gesetzt. So erfolgt die Herstellung der ultradünnen SiO_2 -Schicht bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ für etwa 10 min und die Entwicklung der belichteten Oxidstrukturen bei $760 \text{ }^\circ\text{C}$ für etwa 1 min. Es stellt sich also die Frage, welche Titanmenge notwendig ist, um einen gut leitfähigen TiSi_2 -Film herzustellen, der diese Temperaturschritte unbeschadet übersteht. Messungen an geschlossenen Filmen, wie noch in Abb. 5.4(a) gezeigt, ergeben, dass eine Ti-Schicht von etwa 50 nm auch hohen Temperaturen ($\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$) für Minuten standhalten kann.

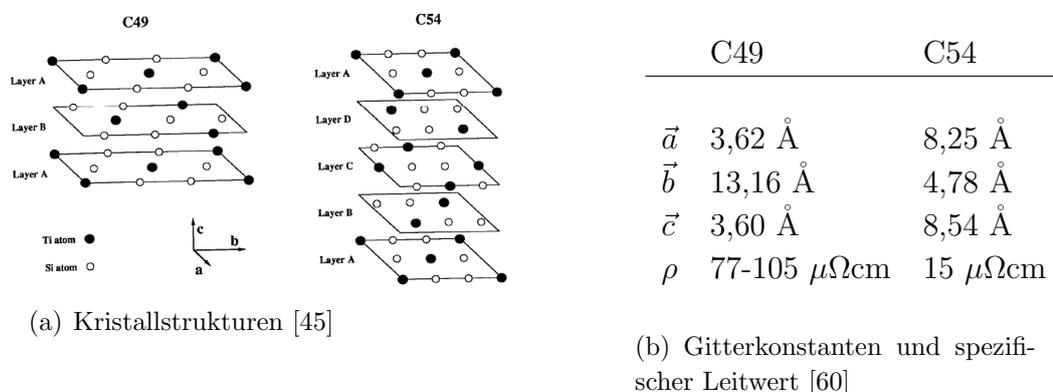


Abbildung 5.1: Die C49 und C54 Struktur des TiSi_2

Wie bereits erwähnt kommt TiSi_2 in verschiedenen Phasen vor, von denen insbesondere die metastabile C49 und die besser leitende stabile C54 Phase von Interesse sind [13]. In Abb. 5.1 sind die kristallographischen Strukturen und die Leitfähigkeit der beiden Phasen für dünne Schichten dargestellt. Das reine Metall hat die hexagonal dichteste Struktur, mit Gitterkonstanten von 295,08 bzw. 468,55 pm. Für die C49 Phase hängen die elektrischen Eigenschaften zudem noch von der kristallographischen Richtung ab, daher variieren die Werte von 77 (in b-Richtung) bis zu $105 \mu\Omega \text{ cm}$ (in a-Richtung). Bei den für die Herstellung von Kontakten benutzten Temperaturen ($\geq 650 \text{ }^\circ\text{C}$) und Schichtdicken ($\geq 20\text{nm}$) bildet sich allerdings immer die geschlossene C54-Phase. Die Aktivierungsenergie zur Umwandlung der C49 in die C54 beträgt 4,9 eV, so dass sich ein 15 nm dicker Titanfilm bei $720 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits nach 20 Sekunden vollständig in die C54-Phase umgewandelt hat [77].

Es soll an dieser Stelle noch eine Anmerkung zur Definition der Filmdicken gemacht werden. Ein Silizidfilm, der aus einer bestimmten Menge an Titan hergestellt wurde, nimmt durch die Verbindung mit zwei Teilen Silizium fast das dreifache Volumen an. Auf Oberflächen entspricht das natürlich ebenso der dreifachen Dicke des TiSi_2 -Films. Dabei kann sich die dabei entstehende Titansilizidstruktur teilweise auch unterhalb der (ehemaligen) Ti/Si-Grenzfläche befinden, da bei der Siliziderzeugung Silizium an der

Ti/Si-Grenzfläche in die Titanschicht diffundiert und umgekehrt auch Titan in den Siliziumkristall. Da die exakte Dicke des Silizidfilmes daher nicht vermessen werden kann, werden, wenn nicht explizit anders erwähnt, immer die reinen Titanmengen als Schichtdicke angegeben. Diese entspricht dann in etwa dem Teil des Silizides, welches oberhalb der ehemaligen Grenzfläche Ti/Si liegt.

5.2 Lithographische Methoden

Die Herstellung der Titanstrukturen erfolgt auf verschiedene Weise. Zum einen wird die konventionelle Elektronenstrahlolithographie verwendet, die mit Hilfe eines Elektronenmikroskopes Strukturen in PMMA-Lacken schreibt. Zum Anderen wird ein dünner Wolframdraht als Schattenmaske verwendet, diese Methode kann auch unter UHV-Bedingungen verwendet werden. In beiden Fällen werden direkt vor dem Einschleusen der Probe in das UHV an den linken und rechten Rändern der Makropads aus Ti aufgebracht. Dazu wird in einem einfachen Pumpstand ein 0,2 mm dicker Titandraht über der in der Mitte abgedeckten Probe angebracht. Bei einem Strom von etwa 2,2 A durch diesen Draht entsteht innerhalb von 10 Minuten durch Abdampfen eine etwa 150 nm dicke Titanschicht auf der Probe, bevor der Draht durchbrennt. Die Schichtdicke wurde stichprobenartig mit Hilfe eines AFM kontrolliert. Dieses Vorgehen ist notwendig, da die Klemmen des STM-Probenhalters (siehe auch Abb. 5.3(a)) die Enden der Probe abdecken und nur mit Hilfe dieser Makropads ein elektrischer Kontakt zu den Klemmen gewährleistet werden kann.

5.2.1 Konventionelle Elektronenstrahlolithographie

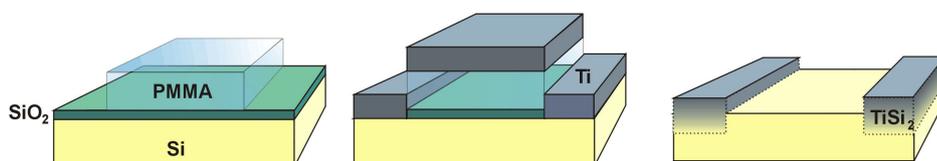
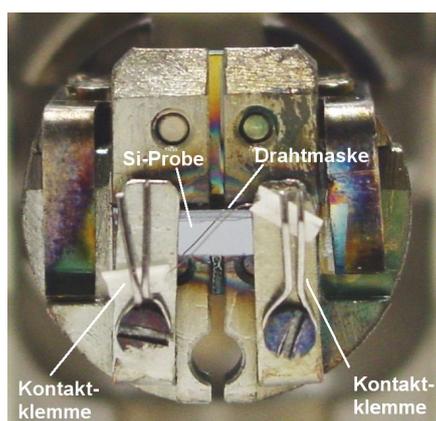


Abbildung 5.2: Der konventionelle Lithographieprozess

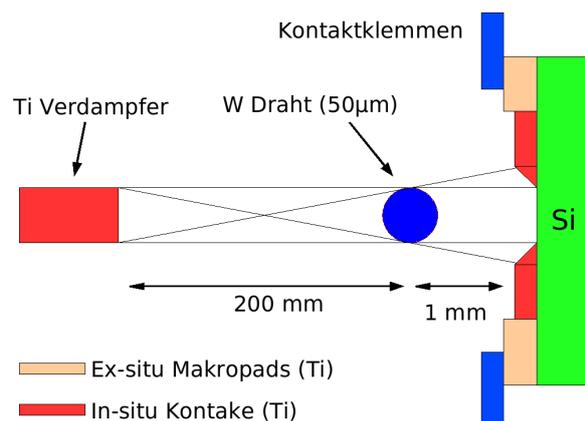
Die hier vorgestellte ex-situ Präparation der Siliziumproben mit Hilfe der konventionellen Elektronenstrahlolithographie wurden von S. Vagt und J. Rönspies durchgeführt [81] und soll der Vollständigkeit halber kurz beschrieben werden. Die Ti-Filmdicke wird bei dieser Methode höher gewählt, da nach dem Einschleusen in das UHV die Proben einem Hochtemperaturschritt bei 1150 °C unterzogen werden und nur relativ dicke Titanfilme diesem Prozessschritt standhalten. Bei der im nächsten Abschnitt beschriebenen Schattenmaskentechnik erfolgt die Epitaxie von Titan erst nach diesem Heizzyklus und es können daher auch dünnere Filme verwandt werden. Die wesentlichen Schritte sind in der Skizze 5.2 zu sehen. Zuerst werden die Wafer dazu mit Hilfe von Flußsäure (1%),

SC1¹ und SC2² gereinigt. Direkt anschließend wird dann der PMMA-Lack (“Plexiglas“) mit Hilfe der “Spin-On“-Technik, also einem schnell rotierenden Teller, aufgetragen und dann getempert (140 °C - 2 min). Das Resultat ist ein gleichmäßiger Lackfilm von etwa 300 nm Dicke. Nach dem Transfer in das Hochvakuum-Elektronenmikroskop können dann die gewünschten Strukturen geschrieben werden. Hierbei muss insbesondere die “Keule“ aus rückgestreuten und Sekundärelektronen berücksichtigt werden, siehe Kap. 2.2.1. Der belichtete Teil des Lackes wird dann mit Hilfe von MIBK (Methylisobuthylketon) herausgelöst und im freigelegte Bereich wiederum das Siliziumoxid durch Flußsäure entfernt. Der nächste Schritt ist das Bedampfen des Wafers mit Titan bei Raumtemperatur im Hochvakuum ($\sim 10^{-5}$ Pa), die typische Dicke der Titanfilme beträgt etwa 50 nm. Dabei bedeckt das Metall jetzt zwar sowohl den belichteten, als auch den unbelichteten Teil der Probe. Beim abschließenden Entfernen des restlichen Lackes mit Hilfe von Aceton oder 1-Methyl-2-Pyrrolidon bleibt jedoch ausschließlich das in den belichteten Teilen aufgebrauchte Titan zurück.

5.2.2 Schattenmaskentechnik



(a) Photo des Probenhalters mit Schattenmaske/Wolframdraht quer zur Si-Probe



(b) Schemaskizze des Aufdampfprozesses mit dünnem Draht als Schattenmaske (Nicht maßstabsgetreu)

Abbildung 5.3: Die Schattenmasken-Technik

Eine andere Methode der Strukturierung ist die Schattenmaske. Dabei wird ein dünner Wolframdraht ($\leq 50 \mu\text{m}$) im Abstand von weniger als einem Millimeter auf dem Probenhalter quer über die Probe gespannt. Das Photo 5.3(a) zeigt die Draufsicht auf die Probe mit den beiden Mo-Klemmen des Probenhalters links und rechts und dem diagonal verlaufenden Draht in Keramikhalterungen. Diese Konstruktion ist in Abb. 5.3(b) schematisch und nicht maßstabsgetreu dargestellt. Links im Bild ist der Titanverdampfer, rechts die Siliziumprobe (grün). Die bereits vorher aufbrachte Makrokontakte (orange)

¹Ammoniumhydroxid, Wasserstoffperoxid, DI-Wasser im Verhältnis 1:1:5

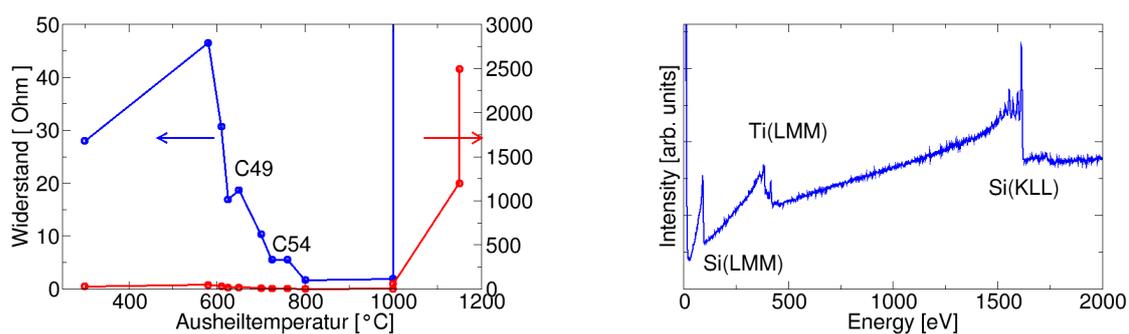
²Salzsäure, Wasserstoffperoxid, DI-Wasser im Verhältnis 1:1:6

sind teilweise unter den Anschlussklemmen (blau) verborgen. Im Halbschatten des Wolframdrahtes (blauer Kreis) bildet sich ein Gradient in der Dicke der aufgetragenen Titanschicht (rot) von der maximalen Schichtdicke bis herunter zur reinen Siliziumoberfläche im Kernschatten des Drahtes. Dieser Halbschatten hat eine Breite von wenigen μm und wird im Folgenden noch näher untersucht. Anschließend wird die Probe dann, wie in Kap. 2.4.2 beschrieben, in die UHV-Kammer eingeschleust, ausgegast und geflasht. Erst nach diesen Reinigungsschritten wird Titan aufgedampft, diesmal allerdings unter UHV-Bedingungen. Anschließend wird die Schattenmaske, also der Wolframdraht, mit Hilfe eines Manipulators entfernt, um auch STM-Messungen zu ermöglichen. So kann das Titan wahlweise gleich bei erhöhten Temperaturen aufgebracht werden, oder die Silizidbildung erfolgt später nach Aufdampfen bei Raumtemperatur. Im Vergleich zur konventionellen Lithographie ist bei dieser Technik sowohl die eigentliche Lücke zwischen den Kontakten, als auch der Übergangsbereich zwischen dem TiSi_2 -Kontakt und dem reinen Si-Substrat in der Lücke deutlich breiter. Vorteile dieser Methode sind der Verzicht auf extrem hohe Temperaturen zur Reinigung der Kontaktpads und die durchgängige Prozessierung im Ultrahochvakuum.

5.3 Elektrische Eigenschaften

Nach der Herstellung folgt nun zunächst eine Untersuchung der wichtigsten Eigenschaft der TiSi_2 -Kontakte, ihrer Leitfähigkeit. Dazu sollen zuerst die elektrischen Eigenschaften eines unstrukturierten geschlossenen Titanfilmes als Funktion der Temperatur getestet werden. Anschließend wird versucht den Widerstand der Silizidkontakte auch mit einer Lücke zwischen den beiden Kontakten zu messen.

5.3.1 Leitfähigkeit geschlossener Filme



(a) Widerstand der Schicht als Funktion der Ausheiltemperatur zur Bildung von TiSi_2

(b) Augerspektrum der Schicht nach Titansilizidbildung bei 900 °C im FRR-Modus

Abbildung 5.4: Titansilizidfilm aus 50 nm Titan auf Si(111)

In Abb. 5.4(a) ist der Vier-Punkt-Widerstand einer durchgängigen 50 nm dicken Ti-Schicht auf einer Si(111) Oberfläche bei Raumtemperatur als Funktion der Ausheiltemperatur

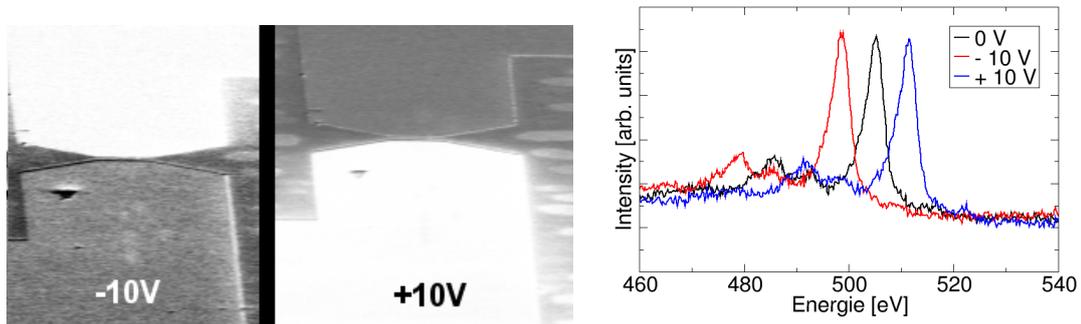
peratur abgetragen. Die Probe hat eine Breite von 2 mm und der Abstand zwischen den inneren Kontakten beträgt 4 mm. Der Aufbau ist bereits in Abb. 2.3 gezeigt worden. Dabei wurde die Probe für jeweils 10 s konstant auf Temperatur gehalten, für 1150 °C sogar mehrmals. Deutlich zu erkennen ist der fallende Widerstand ab etwa 600 °C, der Bildungstemperatur der C49-Phase des TiSi_2 . Oberhalb von etwa 700 °C fällt der Widerstand erneut, die C54-Phase bildet sich aus. Der minimale Widerstand liegt bei 2 Ω , was genau dem für einen spezifischen Widerstand von $15\mu\Omega\text{ cm}$ zu erwartenden Wert der C54-Phase entspricht. Erst bei Temperaturen von $T_{max}=1000\text{ °C}$ und mehr kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung des Leitwertes, da Ti in das Silizium diffundiert und sich an der Si/ TiSi_2 -Grenzschicht unterstöchiometrisches Silizid mit einer deutlich schlechteren Leitfähigkeit entwickelt. Das bedeutet also, dass lediglich das initiale “Flaschen” zur Reinigung der Probe eine Bedrohung für die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes darstellt. Alle weiteren Schritte der UHV-Lithographie, wie sie in in Kap. 3 vorgestellt wurde, benötigen Temperaturen von unterhalb 800 °C.

Alle TiSi_2 -Schichten wurden mit Hilfe der Augerspektroskopie (AES; siehe Kap. 2.2.4) auf ihre Stöchiometrie und Reinheit getestet. In Abb. 5.4(b) ist ein typisches Spektrum einer 50 nm Ti-Schicht nach der Silizidierung bei 900 °C für 30 s dargestellt, aufgenommen mit 25kV Primärspannung und mit konstantem Verhältnis von Passenergie zu kinetischer Energie (FRR-Modus, siehe 2.2.4). Aus den relativen Höhen der Augerelektronen des Si(KLL) und des Ti(LMM)-Signales wird die Stöchiometrie der TiSi_2 -Schicht abgeschätzt. So reduziert sich die Intensität des Titansignales auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes, entsprechend dem Verhältnis von Ti zu Si. Außerdem ergibt sich aus der gezeigten Messung nach der Silizidbildung mit den Zählraten $I_{Si}=30000$ und $I_{Ti}=8000$ und unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte³ von $S_{Si}=0,04$ und $S_{Ti}=0,35$ [11], der Energieabhängigkeit im FRR-Modus, sowie der freien Weglängen von etwa $\ell_{Ti}=3\text{ ML}$ und $\ell_{Si}=11\text{ ML}$ [30] ein relativer Anteil von 10 zu 22, also fast 1:2, wie für TiSi_2 zu erwarten.

5.3.2 Leitfähigkeit von Kontaktpads

Eine solche Messung des Gesamtwiderstandes eines TiSi_2 -Filmes wird bei strukturierten Kontakten durch die Lücke in der die Nanostrukturen erzeugt werden sollen, behindert. Allerdings ist ein Test für die Funktion der Kontaktpads mit dem Elektronenmikroskop und der Augerspektroskopie in einfacher Weise möglich. Durch Anlegen einer äußeren Spannung an die Kontakte kann im SEM eine starke Änderung des Kontrastes beobachtet werden, wenn die Kontakte leitfähig und die Lücke zwischen den Kontakten isolierend ist. In diesem Fall fällt nämlich die gesamte Spannung auf den wenigen μm in der Si-Lücke ab. Wie in Abb. 5.5(a) zu sehen, kann bereits eine Spannungen von 10 V die niederenergetischen Sekundärelektronen sehr stark beeinflussen und somit den Kontrast der beiden Teilkontakte ändern. Die quantitative Verschiebung des Potentials am Ort der Lücke zwischen den Kontakten kann sogar über die Verschiebung von Augerelektronensignalen bestimmt werden, wie in Abb. 5.5(b) für das O(KLL)-Signal bei 508 eV dargestellt. Dabei wurden $\pm 10\text{ V}$ an einen der Kontakte angelegt, der andere jeweils auf Masse gehalten.

³Relativ zum KLL Signal von Silber bei einer Primärspannung von 5 kV



(a) Kontraständerung im SEM

(b) Verschiebung der O(KLL)-Augerspektren

Abbildung 5.5: Auswirkung einer Biasspannung von ± 10 V

Man erkennt in der Beispielmessung, dass nicht die vollen 10V, sondern lediglich 6 V über die Lücke abfallen. Wird die Kombination aus linkem und rechtem Kontaktpad als Reihenschaltung zu einem Widerstand der die Lücke repräsentiert angenommen, wird so der relative Anteil des Widerstandes der Lücke im Verhältnis zum Widerstand der Kontakte abgeschätzt, da der Gesamtwiderstand bekannt ist. Bei einem Gesamtwiderstand von 10 k Ω ist also der Widerstand eines einzelnen der beiden Kontaktpads durch mehrerer Heizzyklen bei 1150 °C auf 2 k Ω gestiegen. Mit Hilfe dieser Methode wurden daher die Kontakte nach den jeweiligen Hochtemperaturschritten auf ihre elektrische Funktion hin getestet.

5.4 Strukturelle Eigenschaften

Als nächstes soll nun die topographische und kristallographische Struktur der Silizidfilme vermessen werden. Mit dem Tunnelmikroskop lassen sich die verschiedenen Phasen des TiSi₂ unterscheiden und so kann auch die mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen gefundene untere Grenze der Titanmenge von etwa 20 nm auf die Bildung eines geschlossenen Filmes der C54-Struktur zurückgeführt werden.

In Abb. 5.6 sind STM Aufnahmen von Titandisilizidstrukturen verschiedener Dicken dargestellt. Die Herstellung erfolgte in beiden Fällen in-situ nach Flashen der Probe auf 1150 °C durch Aufdampfen von Titan bei einer Proben temperatur von etwa 700 °C. Für die geringere Bedeckung (Abb. 5.6(a) ~ 5 nm Ti) erkennt man verschiedene Inseltypen. Matsumoto und Mitarbeiter haben die Daten aus der Tunnelmikroskopie mit TEM-Messungen verglichen und können so die runden Strukturen (B) als TiSi₂ in der C49-Phase und die rechtwinklig-länglichen Inseln (A) als C54-Phase identifizieren [17]. Sie haben auch festgestellt, dass die länglichen C54-Inseln sich entlang der Symmetrie des Si(111)-Substrates ausrichten [16]. Dies kann beispielsweise an den drei mit A gekennzeichneten Inseln beobachtet werden, die im 120°-Winkel zueinander stehen. Bei höheren Temperaturen (≥ 900 °C) können sogar mehrere μm lange Drähte entstehen, deren Bildungskinetik z.B. mit dem LEEM untersucht wurde [2]. Bei den hier verwendeten nied-

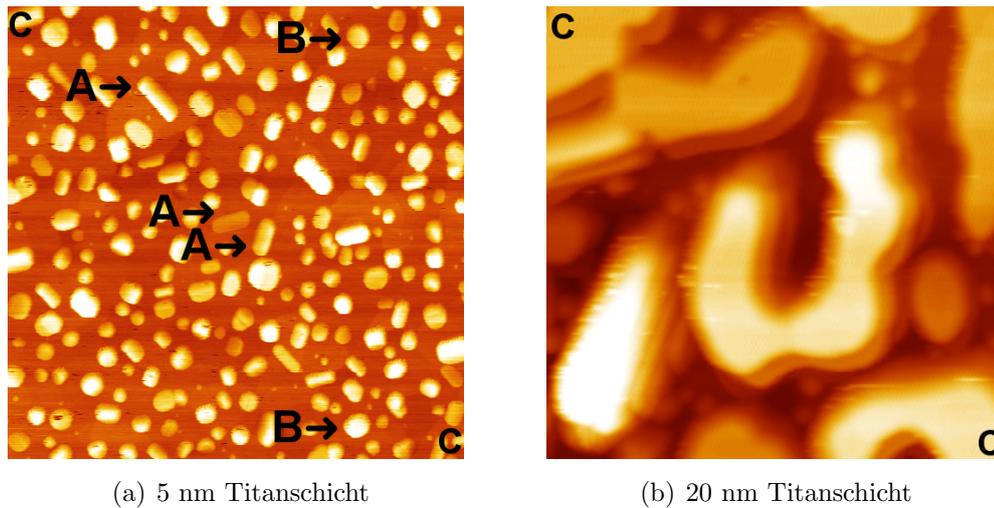
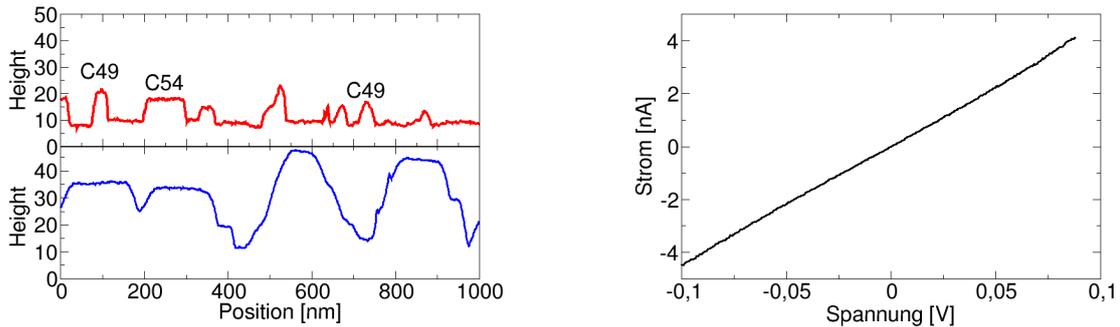


Abbildung 5.6:

STM Aufnahme von TiSi_2 Strukturen auf Si(111) mit verschiedenen Schichtdicken. Bildgröße 880nm BIAS 2V bei 200pA - Rechts ist ein Doppelspitzenereffekt zu erkennen Die Markierungen : A) C54 B) C49 C) Start- und Endpunkte der Profile in Abb. 5.7(a)

rigeren Temperaturen wurde dieser Effekt jedoch nicht beobachtet. Eine völlig andere Struktur erkennt man für höherer Bedeckungen (Abb. 5.6(b) \sim 20 nm Ti). Die Struktur lässt sich wieder im Vergleich zu den STM-Arbeiten von Matsumoto erklären [16]. Es bilden sich größere und perkolierte Inseln, die vollständig aus der C54-Phase bestehen und bei genügend hoher Bedeckung und moderaten Temperaturen den gewünschten gut leitfähigen Film bilden. Die unteren Schwellen zur Bildung eines solchen geschlossenen Filmes in der C54-Struktur liegen bei etwa 20 nm Titanbedeckung und 700 °C Ausheiltemperatur [45].

Die Unterscheidung der beiden Phasen gelingt auch mit Profilen, die aus den STM Aufnahmen in Abb. 5.6 extrahiert wurden. Diese Höhenlinien sind in Abb. 5.7(a) zu sehen. Während auf dem dünneren TiSi_2 -Film (Rote Linie) sowohl Inseln mit flachem, als auch mit rundem Profil zu erkennen sind, ist die dicke Schicht (Blaue Linie) nahezu vollständig mit der flachen Spezies bedeckt. Auch hier zeigt ein Vergleich mit TEM-Messungen, dass es sich bei den runden Strukturen um die C49 und bei den flachen Inseln um die C54 Phase handelt [17]. Die Leitfähigkeit der TiSi_2 -Struktur kann mit Hilfe der Tunnelmikroskopie, bzw. Tunnelspektroskopie, getestet werden. Hierzu wurde eine I-V-Kennlinie (Siehe Kap. 2.3.2) auf dem TiSi_2 -Film in Abb. 5.6(b) vermessen. Der streng lineare Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt den metallische Charakter des Silizides, die Bandlücke des Halbleiters (Si) ist nicht mehr erkennbar. Aus dieser Messung kann aber kein absoluter Wert für die Leitfähigkeit vorhergesagt werden. Die Bedeckung der gesamten Fläche mit der C54-Phase führt zum also gewünschten Ergebnis, einem geschlossenen, dünnen und metallisch leitfähigen Film.



(a) Profile entlang der Linie C-C in Abb. 5.6
Rote Linie Abb. 5.6(a) - Blaue Linie Abb. 5.6(b)
Man erkennt flache C54 und runde C49 Phase

(b) Die I-V-Kurve des STS auf der Struktur aus
Abb. 5.6(b) zeigt metallisches Verhalten

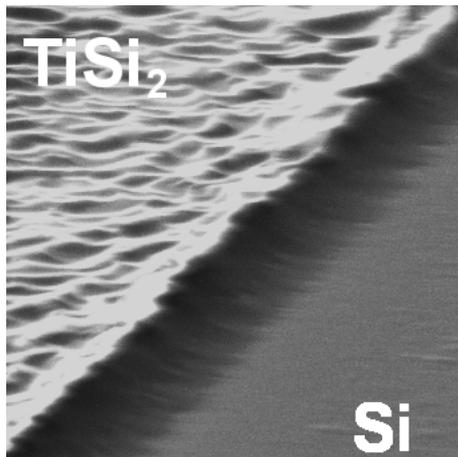
Abbildung 5.7: Höhenprofile und I-V-Kurve für TiSi_2 Strukturen auf $\text{Si}(111)$

5.5 Der Übergangsbereich Silizium - Titandisilizid

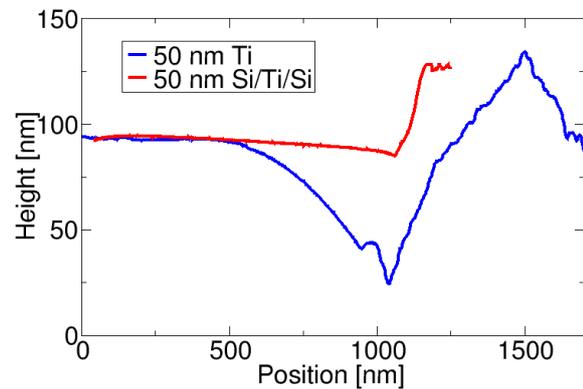
Neben den geometrischen und elektrischen Eigenschaften des geschlossenen TiSi_2 -Filmes muss besonderes Augenmerk auf den Übergangsbereich zwischen TiSi_2 -Struktur und dem Siliziumsubstrat gelegt werden. Die Eigenschaften dieses Randbereiches sind entscheidend für die Verwendbarkeit der mesoskopischen Silizidfilme als Kontakt zu wesentlich kleineren Nanostrukturen die mit Hilfe der UHV-Lithographie (Kap. 3) hergestellt werden können. Für diese Lithographiemethode muss die oberste Doppellage des Siliziumsubstrates oxidiert werden (Kap. 3.2). Bei der Verwendung der konventionellen Lithographie muss dieser Oxidationsschritt nach der Herstellung der Kontakte erfolgen, bei der Schattenmaskentechnik hat man allerdings die Wahl, ob die Oxidation vor oder nach der Titanepitaxie stattfinden soll. Es gilt daher die drei verschiedenen Möglichkeiten zu unterscheiden, alle drei Fälle sollen nun getrennt voneinander betrachtet werden.

5.5.1 Ex-Situ Titanepitaxie

Der erste Fall ist die konventionelle ex-situ Lithographie, wie sie von S. Vagt und J. Rönspies durchgeführt und in Kap. 5.2.1 beschrieben wurde. Bei dieser Methode muss die Probe zur Reinigung des Silizium-Zwischenbereiches einem Heizschritt bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ unterzogen werden. Bei diesen Temperaturen ist die Beweglichkeit der Atome bereits sehr hoch, für dickere Titanfilme kann durch Diffusion von Silizium in den Randbereichen des Kontaktes ein Graben entstehen. Die Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten und Kristallstrukturen von Si und TiSi_2 , die zu starken Verspannungen an der Grenzfläche führen können. In Abb. 5.8(a) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme dieses Übergangsbereiches zwischen einem 150 nm TiSi_2 -Kontakt und dem Siliziumsubstrat zu sehen. Dies entspricht 50 nm aufgedampftem Titan in der TiSi_2 -Stöchiometrie. Ein mit Hilfe des STM gemessenes Profil über diese Struktur ist daneben in Abb. 5.8(b) dargestellt. Man erkennt einen Graben von fast 100 nm Tiefe, so tief sind Ti und Si ineinander diffundiert, um die stabile TiSi_2 C54-Phase zu bilden. Ein solcher



(a) 50 nm Titan nach der Silizidierung SEM-Aufnahme - Bildgröße 5x25 μm



(b) Profile über TiSi_2 -Kante - Blau aus Abb. 5.8(a) - Rot mit 50 nm Si/Ti/Si Multilag

Abbildung 5.8: Grabenstrukturen an TiSi_2 -Kante einer Struktur aus 50 nm Ti

Graben stellt für die UHV-Lithographie und für die Kontaktierung von Nanostrukturen ein großes Hindernis dar.

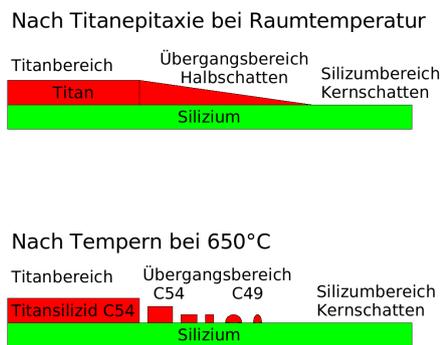
Dieser Effekt kann jedoch durch abwechselndes Aufdampfen von Titan und Silizium im Verhältnis 1:2 deutlich reduziert werden. In diesem Fall ist das notwendige Verhältnis von Si zu Ti bereits innerhalb der aufgedampften Struktur gegeben und eine weitere Diffusion von Si aus dem Substratkristall ist nicht notwendig. Der Schnitt durch den Rand einer derart erstellten Schicht ist in Abb. 5.8(b) in dem roten Profil im gleichen Maßstab abgebildet. Aber auch hier treten durch Verspannungen an den Ränder weiterhin leicht erhöhte Stufendichten auf. Die Verspannungen können aber so deutlich reduziert werden, dass die Kontakte für elektrischen Messungen an metallischen Nanostrukturen geeignet sind, wie z.B. noch in Kap. 5.6.1 gezeigt wird.

5.5.2 In-Situ Titanepitaxie

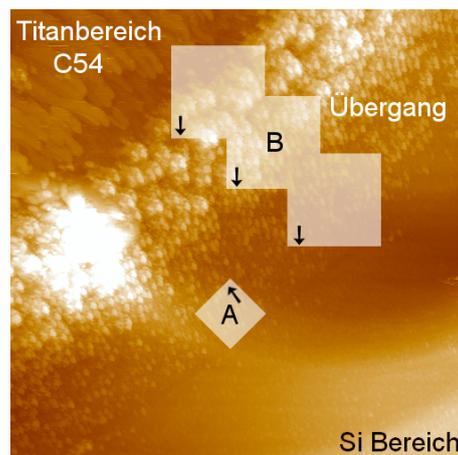
Eine Alternative zur konventionellen Lithographie ist die Verwendung der Schattenmaskentechnik (Kap. 5.2.2). Dabei werden die Titanschichten erst nach der Reinigung des Siliziumsubstrates bei 1150 $^{\circ}\text{C}$ aufgebracht. Im Gegensatz zur ex-situ Lithographie erhält man allerdings einen wesentlich breiteren Übergang zwischen den TiSi_2 und Si Bereichen. Dieser Teil wird im folgenden Kapitel noch einmal vorgestellt. Außerdem kann die für die EB-STD-Lithographie notwendige Oxidschicht entweder vor (Kap. 5.5.2.2) oder nach (Kap. 5.5.2.2) der Titanepitaxie erzeugt werden.

5.5.2.1 Schattenmasken und Halbschatten

Durch die in Kap. 5.2.2 vorgestellte Schattenmaskentechnik entsteht an den Rändern der Titanschicht ein sanfter Übergang in den Kernschatten, also die reine Si-Oberfläche, über einen Bereich von mehreren μm . Diese Geometrie ist im oberen Teil von Abb. 5.9(a) dargestellt. Im Halbschatten sind also verschiedene Titanfilmdicken zu finden und demzufol-



(a) Schemaskizze zur Entstehung des Halbschattens im Übergangsbereiches
Vergleiche dazu Abb. 5.3(b)



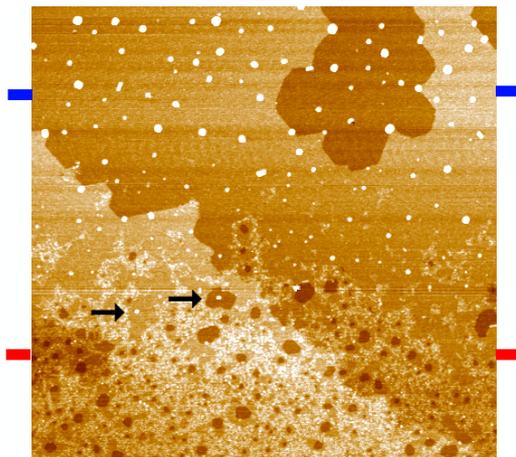
(b) STM-Bild des Übergangsbereiches
Größe 2200 nm BIAS 6 V bei 100 pA
Die schattierten Markierungen zeigen
A) Abb. 5.10(a) und B) Abb. 5.11

Abbildung 5.9: Halbschatten durch die Schattenmaskentechnik

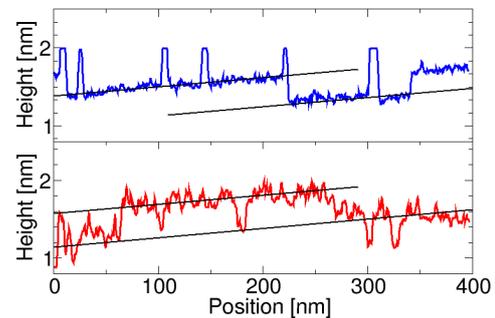
ge, nach der Silizidierung durch Heizen auf 650 °C, auch die verschiedenen TiSi_2 -Strukturen aus der Abb. 5.6. So entsteht für hinreichend dicke Schichten (≥ 20 nm) im Titanbereich die geschlossene C54-Phase. Für abnehmende Titanfilmdicken im Halbschatten geht dieser Bereich dann zuerst in einzelne, flache C54-Inseln und dann in C49-Inseln über, wie im unteren Teil der Abb. 5.9(a) dargestellt ist. Ein STM Übersichtsbild ist in Abb. 5.9(b) zu sehen. Als schattierte Bereiche sind hier außerdem die ungefähren Lage der STM-Aufnahmen in den folgenden Kapiteln markiert, die Bilder wurden aber nicht an dieser Struktur erstellt und die Markierungen dienen lediglich zur groben Orientierung.

5.5.2.2 Titanepitaxie auf Oxidschicht

Die erste Alternative bei Verwendung der Schattenmaskentechnik (Kap. 5.2.2) ist die Oxidation der Probe vor dem Aufdampfen von Titan. Dazu wird die Probe, wie in Kap. 3.2 beschrieben, oxidiert, also 10 Minuten bei 650 °C in einer Sauerstoffatmosphäre von 2×10^{-4} Pa gehalten. Anschließend wird, nach Beendigung der Sauerstoffzufuhr und einer Minute Ausheilzeit, bei gleicher Temperatur das Titan mit einer Rate von etwa 0,1 ML/s aufgedampft. Die Gesamtmenge von Oxid beschränkt sich dann allerdings auf die oberste Lage des Substrates, da nur eine Doppellage Silizium oxidiert wird. Verglichen mit Titanmengen von 20-50 nm ist die Oxidmenge also sehr gering. Zusätzlich kommen uns die reaktiven Eigenschaften des Titans zugute, wie man in der Tunnelmikroskopie erkennen kann. In Abb. 5.10(a) ist der Übergangsbereich zwischen dem TiSi_2 -Kontakt (oben im Bild) und dem oxidierten Siliziumsubstrat (unten im Bild) mit Hilfe des STM untersucht worden. Durch den Halbschatten der Drahtmaske (Abb. 5.9(a)) verläuft der Titangradient über das gesamte Bild, die Position des Ausschnittes im Übergangsbereich ist in Abb. 5.9(b) mit A markiert. Der geschlossene TiSi_2 -Film beginnt erst außerhalb



(a) Bildgröße 400nm BIAS 2,4 V bei 100 pA
Titangradient auf oxidierte Siliziumprobe -
Der geschlossene Titanfilm befindet sich oberhalb
des Bildausschnittes



(b) Linescans entlang der farblich markierten
Stellen aus Abb. 5.10(a) mit Markierungen zur
Si-Stufenhöhe von 3 Å

Abbildung 5.10: TiSi_2 Strukturen auf Si(111)

des Bildes in etwa 1 μm Entfernung. Es fällt sofort auf, dass im oberen Bereich des Bildes die Oxidschicht komplett entfernt wurde, obwohl die maximale Temperatur dieser Probe bei nur 700 °C lag. Bei dieser Temperatur ist ein geschlossener Oxidfilm in Abwesenheit von Titan stabil. Im unteren Bereich des Bildes, in dem sich kein Titan befindet, ist die Oxidschicht hingegen noch intakt. Das wird auch aus den Profilen in Abb. 5.10(b) deutlich. Das blaue obere Profil wurde im Titanbereich aufgenommen und zeigt neben den Titanclustern die typischen Siliziumdoppelstufen von 3 Å, sowie eine atomar glatte Oberfläche dazwischen. Im Gegensatz dazu sind im oxidierten Bereich (rote untere Kurve) keine Silizidcluster, aber eine deutlich erhöhte Rauigkeit, wie sie für die ultradünnen Oxidschichten im STM typisch ist, zu sehen (Vergleiche Abb. 3.5 für eine reine Oxidfläche).

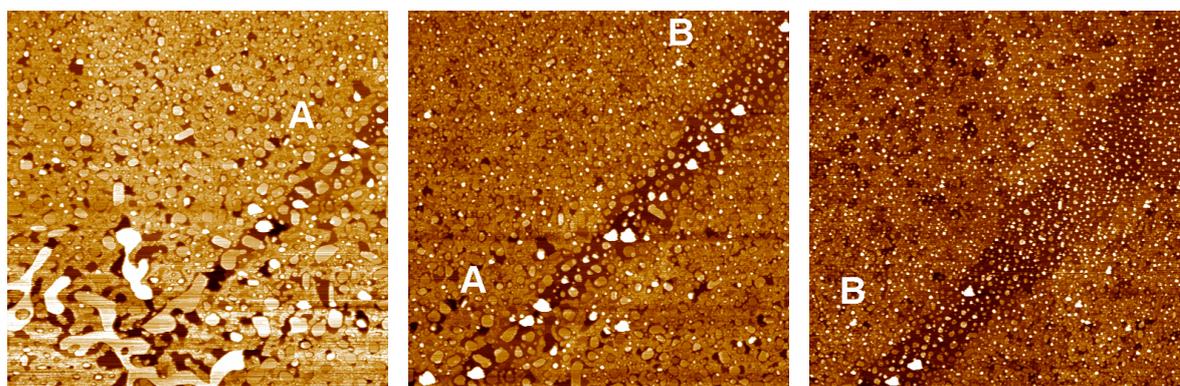
Auffällig ist die relativ hohe Dichte an kleineren, monolagentiefen Löchern in der Oxidschicht, die bereits auch im STM-Bild erkennbar sind. Vermutlich wurden hier durch bereits geringste Mengen an Ti Nukleationszentren für den Ätzprozess der Oxidschicht gebildet, wie er im Detail in Kap. 3.4 beschrieben wird. Es wird also durch das Titan zuerst der Oxidfilm zerstört, und dann Silizium geätzt um TiSi_2 zu bilden. Dieser Effekt ist auch gut an den kleineren, mit Pfeilen markierten Silizidclustern in Abb. 5.10(a) zu sehen. In der Umgebung dieser Cluster ist der Oxidfilm bereits zerstört, in der Nähe der rechten Struktur ist sogar bereits die nächste Siliziumdoppellage weggeätzt. Im unteren Teil des STM-Bildes befinden sich auch größere Ätzlöcher, in denen sich noch kein TiSi_2 gebildet hat.

Wesentlich ist jedoch, dass der Übergangsbereich Kontakt-Substrat vollständig oxidfrei und fast stufenfrei ist und somit einer Kontaktierung UHV-Lithographisch erstellter Strukturen nichts⁴ im Weg steht. Man kann daher auch davon ausgehen, dass in der ersten

⁴ Zumindest aber kein Isolator !

Phase der Titanepitaxie derselbe Effekt auch auf dem nun von Titan bedeckten Bereich stattfand, und sich ebenso kein Oxid mehr an der vergrabenen Grenzfläche Si/TiSi₂ befindet.

5.5.2.3 Oxidation von Titansilizid



(a) Links unten beginnt der geschlossene C54 Titanfilm (b) Übergangsbereich mit großen nichtperkolierten C54-Inseln (c) Gemischte C49/C54 Struktur, ähnlich denen in Abb. 5.6(a)

Abbildung 5.11:

Übergangsbereich TiSi₂-Si mit Lithographie - Bildgröße 880nm BIAS 4V bei 150 pA
Die Bilder schließen aneinander an, die Punkte A und B befinden sich jeweils an der gleichen Position, siehe auch Abb. 5.9(b)

Bei Verwendung der Schattenmaske lässt sich auch der umgekehrten Weg zur Oxidation beschreiten. Dann müssen zuerst die TiSi₂-Kontakte erzeugt und erst danach die Probe oxidiert werden. Dazu werden 20 nm Titan bei Raumtemperatur mit einer Rate von etwa 0,1 ML/s aufgebracht. Anschließend wird die Probe auf 650 °C erwärmt, um den Silizidbildungsprozess zu starten. Nach 10 Minuten wird dann zusätzlich bei konstanter Temperatur der Sauerstoffpartialdruck auf 2×10^{-4} Pa erhöht, um die Probe zu oxidieren. Nach 10 Minuten wird die Sauerstoffzufuhr und nach einer weiteren Minute auch die Heizung gestoppt. In diesem Fall befindet sich dann sowohl auf dem Silizid, als auch am Übergangsbereich Kontakt-Substrat eine Oxidschicht. Anschließend wurde die EB-STD UHV-Lithographie und die Oxiddesorption bei 760 °C durchgeführt. Dabei wurden die Strukturen bis weit in den Kontaktbereich hinein geschrieben. Das Ergebnis ist in Abb. 5.11 dargestellt. Die drei Aufnahmen schließen jeweils aneinander an und zeigen den Übergangsbereich vom geschlossenen Titanfilm (erstes Bild, links unten - vergleiche 5.6(b)) bis in den Siliziumbereich (letztes Bild, rechts oben - vergleiche 5.6(a)). Die Positionen innerhalb der Ausschnitte im Übergangsbereich ist in Abb. 5.9(b) mit B markiert und relativ dazu um 90° gedreht. Deutlich sind wieder die flachen Inseln der C54-Phase des TiSi₂ zu erkennen. Der Kontakt befindet sich im unteren linken Bereich der STM-Aufnahme. Von dort aus ist quer über das Bild die belichtete Linie zu erkennen.

Zusätzlich tritt auch hier im Titanoxid der Knotek-Feibelman-Mechanismus auf, angenommen wurde er dort sogar zum ersten mal beobachtet [51]. Die durch den Ätzprozess freigelegte Fläche liegt deutlich tiefer (~ 1 nm) als dies bei der reinen SiO_2 -Fläche der Fall ist ($\sim 0,3$ nm), was vermutlich auf die Verstärkung des Ätzprozesses durch das Titan zurückzuführen ist. Ein ähnliches Bild ergab sich bereits im Randbereich der nachträglich aufgedampften Titanfilme aus dem vorhergehenden Kapitel.

Im Vergleich zur Titanepitaxie nach der Oxidation, wie sie im vorherigen Kapitel 5.5.2.2 gezeigt wurde, findet man hier einen wesentlichen Unterschied. Obwohl die Dichte an Titansilizidinseln im Übergangsbereich bei beiden Methoden vergleichbar ist, ergeben sich auf der voroxidierten Probe wesentlich bessere "Anschlußbedingungen" für metallische Nanostrukturen. In der Abb. 5.10(a) ist nämlich fast die gesamte Halbschatten-Region von Oxid befreit und nicht ausschließlich der durch den Elektronenstrahl belichtete Teil. Daher benetzt nach der EB-STD Lithographie aufgebracht Silber oder Blei (Kap. 4) nicht nur im belichteten Bereich, sondern an den Rändern auf der gesamten Si-Fläche. Es ist daher für Nanostrukturen wesentlich einfacher einen elektrisch leitenden, also perkolierten, Pfad zum TiSi_2 -Kontakt auszubilden.

5.6 Metallstrukturen zwischen Silizidkontakten

Abschließend soll nun der eigentliche Verwendungszweck der Titansilizide, also die Kontaktierung von metallischen Nanostrukturen, getestet werden. Dazu wird also zwischen die Kontakte mit Hilfe der EB-STD (Kap. 3) eine mesoskopische Struktur hergestellt, die dann mittels Metallepitaxie (Kap. 4) bedampft wird, um so eine metallische Struktur herzustellen.

5.6.1 Leitfähigkeitsmessungen

Der erste Schritt hierzu ist die Herstellung von Titansilizidkontakten wie sie im Verlauf dieses Kapitels vorgestellt wurden. Im Speziellen wurde für dieses Experiment die ex-situ Lithographie aus Kap. 5.2.1 benutzt. Der Abstand der beiden Kontakte beträgt etwa $5 \mu\text{m}$, hergestellt aus einer Schichtstruktur mit jeweils 50 nm Si auf 50 nm Ti auf 50 nm Si. Die Probe wird anschließend in das UHV transferiert, für 12 Stunden bei etwa 600°C ausgegast und dann für 10 Sekunden bei 1150°C geheizt, um eine saubere Siliziumfläche zwischen den Titankontakten zu erzeugen.

An dieser Struktur wurden nun drei elektrische Vergleichsmessungen durchgeführt, bei denen jeweils die Leitfähigkeit der Probe in beiden Stromrichtungen als Funktion der Aufdampfzeit von Blei gemessen wurde (Abb. 5.12(a)). Als erstes wurden 7 ML Blei bei 140 K vor der Oxidation der Probe aufgebracht (Blaue Kurve). Man erkennt eine Perkolationsschwelle bei 500 s und dann einen starken Anstieg der Leitfähigkeit. Das ist natürlich zu erwarten da die gesamte Probenoberfläche bedampft wird und zur Leitfähigkeit beitragen kann. Zum Vergleich ist mit der grünen Kurve eine um den Faktor 5 herunterskalierte Messung von Pfenningstorf hinzugefügt, die den Verlauf der Leitfähigkeit beim Aufdampfen von Blei für 70 K beschreibt [73]. Der Beginn der metallischen Leitfähigkeit bei etwa 4 Monolagen entspricht dabei dem auch auf makroskopischen Proben

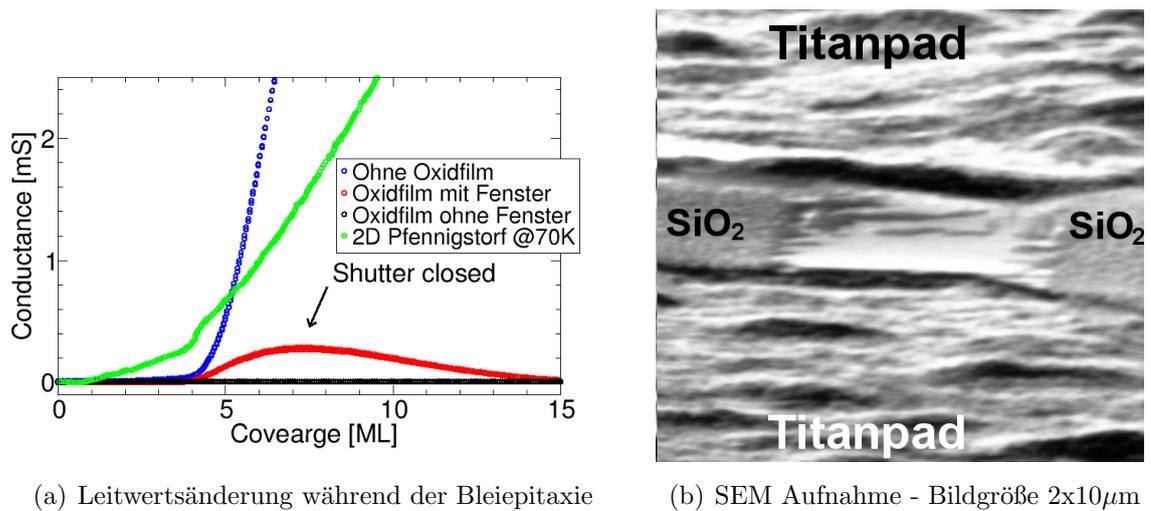


Abbildung 5.12: Mesoskopische Bleistrukturen zwischen Kontakten

gemessenen Wert. Die absoluten Werte sind wegen der unterschiedlichen Geometrie allerdings nur bedingt vergleichbar. Im unteren Temperaturbereich, also der Leitfähigkeit über eine Monolage Pb, ist eventuell die in der Nähe der Titankontakte erhöhte Stufendichte für den schwächeren Anstieg verantwortlich. Für Bedeckungen oberhalb von 4 Monolagen sorgt die höhere Temperatur für ein schnelleres Ausheilen des Filmes, so wurde für tiefere Temperaturen (40K) auf nicht ausgeheilten Filmen eine noch schlechtere Leitfähigkeit gemessen [74].

Anschließend wurde das Blei durch Heizen auf 500 °C wieder vollständig entfernt und die Probe, wie in Kap. 3.2 beschrieben, oxidiert. Auf diese (geschlossene) Isolatorschicht wurde dann wiederum 7 ML Blei aufgedampft (Schwarze Kurve). Es ist lediglich eine winzige Veränderung (10 μ S) der Leitfähigkeit zu beobachten, wahrscheinlich durch die Erwärmung der Probe durch den Verdampfer, da sie instantan mit der Beendigung des Aufdampfvorganges auf den Ausgangswert zurückgeht. Das zeigt uns, dass der Oxidfilm auf der gesamten Probenoberfläche isolierend ist, und sich bei dieser Bleibedeckung noch keine leitenden Pfade über das Oxid bilden können. Das Blei wurde nun wiederum entfernt und die EB-STD Lithographie durchgeführt, um eine Struktur wie in Abb. 5.12(b) herzustellen. Der helle Bereich in der Mitte stellt die glatte Oberfläche der Bleistruktur dar, die durch die hohen Temperaturen von 1150 °C aufgerauten TiSi_2 -Kontakte jeweils oben und unten im Bild. Links und rechts davon, also auf dem oxidierten Bereich, erscheinen die nicht perkolierten Bleicluster als kleine helle Punkte. Der Leitfähigkeitsverlauf ist in der roten Kurve in Abb. 5.12(a) dargestellt. Nach einer Perkolationsschwelle, wie bereits für den nichtoxidierten Fall, steigt die Leitfähigkeit zunächst an, fällt aber nach Beendigung des Aufdampfvorganges wieder ab. Die maximale Leitfähigkeit beträgt 0,3 mS, was bei einer Strukturgröße von $1 \times 5 \mu\text{m}$ und einer Schichtdicke von etwa 3 nm einem Leitwert von $1,5 \mu\text{S cm}$ entspricht (Bulkwert $4,84 \mu\text{ S/m}$). Der daraus resultierende Schichtwiderstand beträgt $1,5 \text{ mS}/\square$. Der anschließende Abfall des Leitwertes ist wahrscheinlich auf die Zerstörung des geschlossenen Bleifilmes durch den Strom der Messung zurückzuführen. Der Strom zur Messung des Schichtwiderstandes betrug $10 \mu\text{A}$, was einer

Stromdichte von $0,3 \text{ MA/cm}^2$ entspricht.

5.6.2 Strukturellen Veränderungen

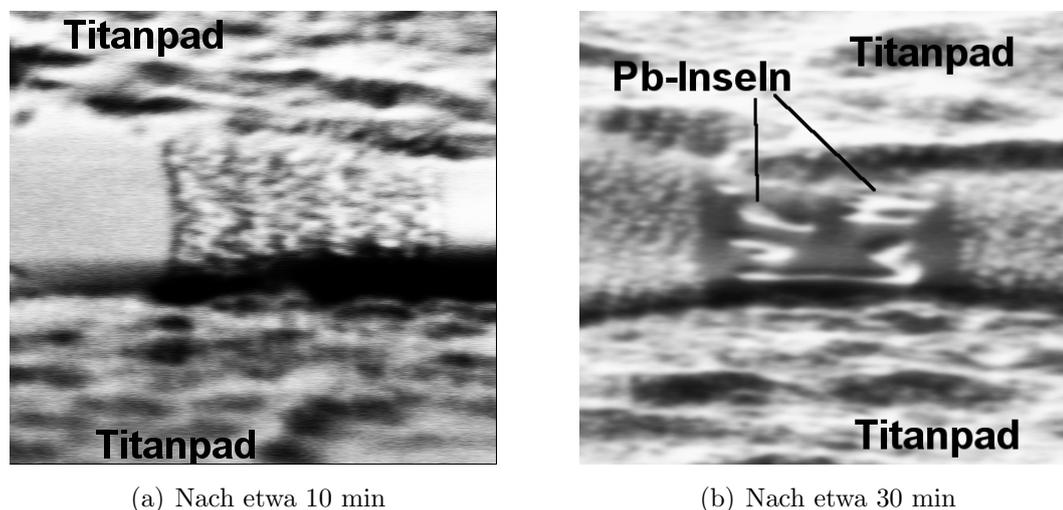


Abbildung 5.13: Ostwaldreifung zwischen Kontakten - Bildgröße $2 \times 10 \mu\text{m}$

Um die Ursache des Abfallens der Leitfähigkeit zu verstehen, soll nun die Topographie der Bleistruktur etwas näher betrachtet werden. Für die verwendete Menge von 7 ML Blei würde man bei 140 K große Inseln erwarten, wie sie auch schon in Abb. 4.15(a) gezeigt wurden. Hier läuft der belichtete Bereich von links unten nach rechts oben, und ist durch die großen, flachen und perkolierten Bleiinseln leicht zu erkennen. Daneben erkennt man die kleinen Cluster auf der Oxidschicht. Tatsächlich erscheint das bleibedampfte Siliziumfenster auch im Elektronenmikroskop zunächst sehr flach, wie in Abb. 5.12(b) gezeigt wurde. Auch die kleinen Cluster links und rechts davon lassen sich leicht zuordnen. Ein anderes Bild ergibt sich *nach* der Leitfähigkeitsmessung, wie in Abb. 5.13(a) zu sehen ist. Nach etwa 10 Minuten erkennt man im Elektronenmikroskop das Zusammenlaufen des Bleies zu größeren Inseln (Ostwald-Reifung), getrieben durch lokale Erwärmung und durch den elektrischen Strom selbst (Elektromigration), nach weiteren 20 Minuten ist die Struktur zerstört, siehe Abb. 5.13(b).

5.6.3 Vergleich zu makroskopischen Messungen

Im Vergleich zu Messungen der Leitfähigkeit von dünnen Bleischichten mit makroskopischen Kontakten ergibt sich für diese mesoskopische Struktur ein vergleichbares Ergebnis. So stimmt insbesondere die Perkolationsschwelle bei 4 Monolagen mit den Ergebnissen der Gruppe von Henzler bei 70 K überein [73]. Der gemessene Schichtleitwert von $1,5 \text{ mS}/\square$ weicht von dem Wert aus dieser Messung von etwa $6 \text{ mS}/\square$ ab, liegt aber noch in der gleichen Größenordnung. Wahrscheinliche Ursache für den erhöhten Widerstand sind die bereits während des Aufdampfens auftretenden Elektromigrationseffekte bzw. die Ostwald-Reifung. Abschließend kann gesagt werden, dass die TiSi_2 -Kontakte

ein Ergebnis liefern, welches die mit makroskopischen Methoden gemachten Messungen reproduzieren kann. Daher scheinen diese Kontakte als geeignete Kandidaten für weitere Untersuchungen.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von TiSi_2 -Kontakten untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Verwendung der C54-Phase von Titansilizid zu flachen, elektrisch gut leitenden, ohmschen Kontakten führt. Ein besonderes Augenmerk musste dabei auf den Randbereich der Strukturen gelegt werden, da an dieser Stelle der Anschluß an die zu vermessenden Nanodrähte erfolgt (Kap. 5.5).

Dabei kann, je nach verwendeter Lithographiemethode entweder ein abrupter oder fließender Übergang vom TiSi_2 zum Si stattfinden. Die ex-situ Lithographie ermöglicht scharf definierte Grenzen, führt aber zu starken Verspannungen im Übergangsbereich, die das Wachstum von Nanostrukturen behindern können. Mit Hilfe der Schattenmaschentechnik erfolgt ein sehr sanfter Übergang über mehrere μm , es konnten damit bisher allerdings nur Strukturbreiten von etwa $20 \mu\text{m}$ realisiert werden. Abschließend wurde in Kap. 5.6.1 mit Hilfe einer mesoskopischen Bleistruktur die Verwendbarkeit der TiSi_2 -Kontakte getestet und mit makroskopischen Messungen verglichen.

6 Schlußbetrachtung und Ausblick

Fassen wir die gemachten Untersuchungen noch einmal zusammen. In Kap. 3 wurde die **Electron Beam stimulated Selective Thermal Desorption** Methode zur Erzeugung lithographischer Strukturen im UHV vorgestellt. Auf diese Weise konnten auf den verschiedenen Oberflächen des Siliziums (Si(111), Si(100) und Si(557)) Strukturen erzeugt werden. Dazu erzeugt man zuerst eine ultradünne Oxidschicht auf der jeweiligen Siliziumoberfläche. Tests mit verschiedenen Methoden ergaben eine homogene Qualität der Schicht bei einer Dicke von nur 3 Å. Die eigentliche Lithographie erfolgte mit dem Elektronenstrahl des SEM. Als wesentlicher Mechanismus konnte der Knotek-Feibelman-Zerfall von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht identifiziert werden. Die Form der Siliziumfenster kann dabei beliebig gewählt werden, auch wenn hier nur einfache geometrische Formen wie Linien und Kreise verwendet wurden. Obwohl das Verfahren seine Brauchbarkeit zweifellos unter Beweis stellen konnte, bleiben hier Fragen offen. Insbesondere ist die genaue Struktur der Oberfläche nach dem Beschuß mit Elektronen nicht vollständig geklärt. Die Kenntnis hiervon ist aber Voraussetzung zur *quantitativen* Analyse der Ätzprozesse während des anschließenden Heizvorganges. Denn, obwohl die einzelnen Schritte (Adatomerzeugung, -diffusion und -rekombination am SiO₂) sehr wohl bekannt sind, sind die Diffusion und insbesondere die Erzeugung von Siliziummonomeren von der Oberflächenbeschaffenheit nach der Belichtung dominiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung gänzlich anderer Materialien. Das EB-STD-Verfahren sollte sich, wenn auch mit anderen Elektronendosen und Desorptionstemperaturen, ebenso auf anderen Isolatoroberflächen anwenden lassen, auf denen Farbzentren erzeugt werden können.

Die in Kap. 4 beschriebene Metallepitaxie in den lithographischen Strukturen wurde an zahlreichen verschiedenen Systemen getestet. So bilden sich für das System Dy/Si(100) innerhalb des Siliziumfensters DySi₂-Drahte. Die minimale Strukturgröße ist aber durch die Reaktion des Dy mit dem Sauerstoff der Oxidschicht begrenzt, eine Senkung von Aufdampftemperatur und -geschwindigkeit kann hier sicherlich Verbesserungen erzielen. Für Monolagen von Blei und Silber konnten metallinduzierte Überstrukturen innerhalb der lithographisch begrenzten Bereiche hergestellt werden. Diese Systeme können als Prototypen für ein zweidimensionales Elektronengas angesehen werden, das mit Hilfe der EB-STD auch lateral eingeschnürt werden kann. Das Verfahren sollte sich auch auf weitere Beispiele wie Gold auf Silizium (Au/Si(111)-(5×7) [46] oder Au/Si(557) [79]) und Indium auf Silizium (In/Si(111)-4×1 [93]) anwenden lassen. Alle diese Systeme zeigen deutliche Oberflächenleitfähigkeit bereits bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage, teilweise sogar stark anisotrop. Das dritte getestete Verfahren erzeugt Drähte aus Metallmultilagen von Pb oder Ag. Das Auftreten von elektronisch stabilisierten Schichtdicken unterstützt dabei das Wachstum von Strukturen uniformer Höhe, lateral sind sie durch die Lithographie begrenzt. Diese Systeme bieten sich insbesondere zur Untersuchung des Einflusses von Defekten auf die Leitfähigkeit von und Elektromigration in metallischen Strukturen an.

Unterschiedliche Methoden zur Herstellung von TiSi_2 -Kontakten wurden in Kap. 5 vorgestellt. Bei der konventionellen ex-situ Lithographie konnten scharf begrenzte Silizidkontakte mit nur einigen hundert nm Abstand erreicht werden. Der abrupte Übergang von TiSi_2 zu Si führt allerdings auch zu Verspannungen im Randbereich der Kontakte, die mit Hilfe von abwechselnder Epitaxie von Si und Ti deutlich reduziert werden konnten. Bei der in-situ Schattenmasken-Technik verhält es sich gerade umgekehrt. Der sanfte Übergang vom Ti- in den Si-Bereich verhindert die Entstehung von Verspannungen, dafür konnten bisher nur Kontaktabstände von $10\ \mu\text{m}$ erreicht werden. Durch die Verwendung von dünneren Drähten und Aufdampfen aus verschiedenen Winkeln kann die Kontaktgeometrie aber noch verbessert werden.

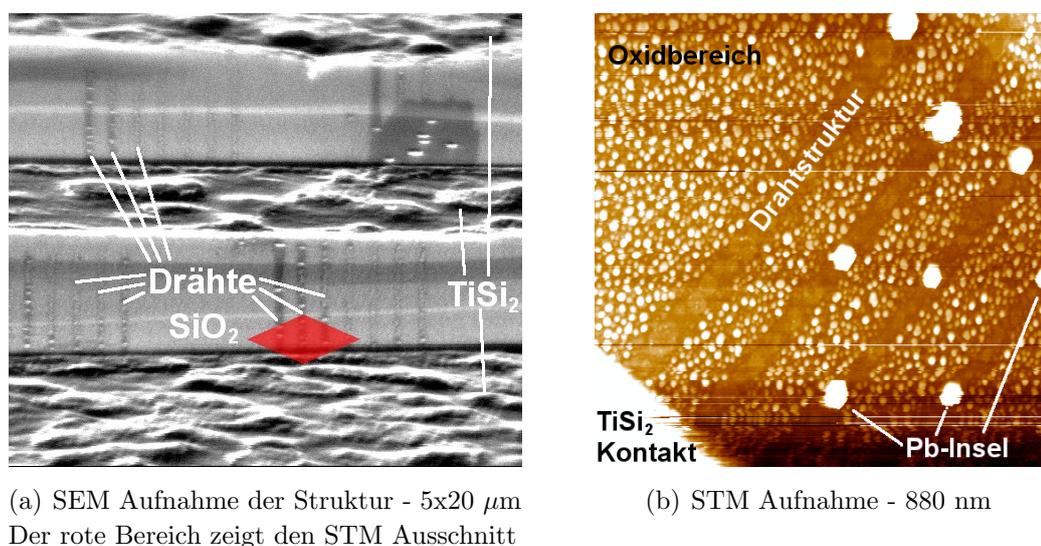


Abbildung 6.1: Aufnahmen von Pb-Nanostrukturen zwischen TiSi Kontaktpads

Abschließend wurden elektrische Messungen an mesoskopischen Blei-Strukturen vorgestellt, welche die Eignung der TiSi_2 -Kontakte für Transportmessungen belegen. Ein erster Versuch zur Erzeugung von Nanodrähten zwischen derartigen Kontakten ist in Abb. 6.1. zu sehen. Auch hier ist ein Zusammenlaufen des Metalles innerhalb der lithographischen Strukturen zu größeren Inseln zu beobachten. Eine Verbesserung der Kühlung und kleinere Meßströme sollten hier Abhilfe schaffen können. Es ist auch klar geworden, dass der Übergangsbereich vom TiSi_2 -Kontakt auf die jeweilige metallische Nanostruktur den kritischen Punkt darstellt.

Als "Produkt" dieser Arbeit steht nun also ein sehr flexibles Werkzeug zur Durchführung weiterer struktureller und elektronischer Untersuchungen zur Verfügung. Zunächst kann aus drei verschiedenen Techniken zur Kontaktierung mit Hilfe von makroskopischen TiSi_2 -Kontakten die jeweils Geeignete ausgewählt werden, je nach Anforderungen an die Kontaktgeometrie und -abstand. Außerdem lassen sich, durch die Kombination der Elektronenstrahlolithographie mit der UHV-Epitaxie, Strukturen von nahezu beliebiger Form mit Breiten von wenigen Nanometern herstellen. Auch bei der Wahl des Leitermaterials bietet sich ein weites Feld, allein drei Metalle in fünf Strukturen wurden im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen erfolgreich getestet.

Literaturverzeichnis

- [1] ALAY, J. L. ; FUKUDA, M. ; BJORKMAN, C. H. ; NAKAGAWA, K. ; YOKOYAMA, S. ; SASAKI, S. ; HIROSE, M. : Determination of Valence Band Alignment at Ultrathin SiO₂/Si Interfaces by High-Resolution XPS. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995), S. L653
- [2] BENNETT, P. A. ; ASHCROFT, B. ; HE, Z. ; TROMP, R. M.: Growth dynamics of titanium silicide nanowires observed with low-energy electron microscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002), S. 2500
- [3] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E. : Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), S. 57
- [4] BUDDE, K. ; ABRAM, E. ; YEH, V. ; TRINGIDES, M. C.: Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111)-(7x7) islands at low temperatures. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 16, S. R10602
- [5] CALABRESE, E. ; FOWLER, W. B.: Electronic Energy-Band Structure of α -Quartz. In: *Physical Review B* 18 (1978), Nr. 6, S. 2888
- [6] CHADI, D. J.: Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), S. 1691
- [7] CHAN, T.-L. ; WANG, C. Z. ; HUPALO, M. ; TRINGIDES, M. C. ; LU, Z.-Y. ; HO, K. M.: First-principles studies of structures and stabilities of Pb/Si(111). In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 045410
- [8] CHELIKOWSKY, J. R. ; SCHLÜTER, M. : Electron States in α -Quartz: A Self-Consistent Pseudopotential Calculation. In: *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 8, S. 4020
- [9] CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. 1. Oxford University Press, New York, 1993
- [10] CRAIN, J. N. ; GALLAGHER, M. C. ; MCCHESENEY, J. L. ; BISSEN, M. ; HIMPSEL, F. J.: Doping of a surface band on Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 045312
- [11] DAVIS, L. : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. 1. 1976
- [12] DROUIN, D. ; COUTURE, A. R.: *Monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOlids*. 2.42. 2001. – <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>

- [13] EINSBRUCH, N. G. ; LARRABEE, G. B.: *Materials and Process Characterization*. 1. Academic Press, New York, 1983
- [14] ENGSTROM, J. R. ; BONSER, D. J. ; ENGEL, T. : The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111), Part II. In: *Surface Science* 268 (1992), S. 238
- [15] ENGSTROM, J. R. ; BONSER, D. J. ; NELSON, M. M. ; ENGEL, T. : The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111), Part I. In: *Surface Science* 256 (1991), S. 317
- [16] EZOE, K. ; KURIYAMA, H. ; YAMAMOTO, T. ; OHARA, S. ; MATSUMOTO, S. : Scanning tunnelling microscopy study of initial growth of titanium silicide on Si(111). In: *Applied Surface Science* 130 (1998), S. 13
- [17] EZOE, K. ; YAMAMOTO, T. ; ISHII, K. ; MATSUMOTO, S. : The effect of elevated silicon substrate temperature on TiSi₂ formation from a Ti Film. In: *Thin Solid Films* 369 (2000), S. 244
- [18] FEENSTRA, R. M. ; STROSCIO, J. A. ; FEIN, A. P.: Tunneling spectroscopy of the Si(111)-2x1 surface. In: *Surface Science* 181 (1987), Nr. 1, S. 295
- [19] FRIEDBACHER, G. ; FUCHS, H. : Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren. In: *Angewandte Chemie* 115 (2003), S. 5804
- [20] FUJITA, S. ; MARUNO, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M. : Nanostructure fabrication using the selective thermal desorption of SiO₂ induced by electron beams. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), S. 638
- [21] FUJITA, S. ; MARUNO, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M. : Nanofabrication using selective thermal desorption of SiO₂/Si induced by electron beams. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997), Nr. 3, S. 1493
- [22] FUJITA, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M. : Scanning Tunneling Microscopy study of void formation by thermal decomposition of thin oxide layers on stepped Si surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 8, S. 4091
- [23] FUJITA, S. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M. : Scanning tunneling microscopy study on the surface and interface of Si(111)/SiO₂ structures. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 7, S. 3638
- [24] GARDINOWSKI, G. ; SCHMEIDEL, J. ; PFNÜR, H. ; BLOCK, T. ; TEGENKAMP, C. : Switchable nanometer contacts: Ultrathin Ag nanostructures on Si(100). In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 063120
- [25] GAVIOLI, L. ; KIMBERLIN, K. R. ; TRINGIDES, M. C. ; WENDELKEN, J. F. ; ZHANG, Z. : Novel Growth of Ag Islands on Si(111): Plateaus with a Singular Height. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 1, S. 129

- [26] GIBSON, J. M. ; LANZEROTTI, M. Y.: Observation of interfacial atomic steps during silicon oxidation. In: *Nature (London)* 340 (1989), Nr. 1, S. 128
- [27] HASEGAWA, S. : Surface-state bands on silicon as electron systems in reduced dimensions at atomic scales. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000), S. R463
- [28] HASEGAWA, S. ; SHIRAKI, I. ; TANIKAWA, T. ; PETERSEN, C. L. ; HANSEN, T. M. ; BOGGILD, P. ; GREY, F. : Direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), S. 8379
- [29] HEIKE, S. ; WATANABE, S. ; WADA1, Y. ; HASHIZUME, T. : Electron Conduction through Surface States of the Si(111)-(7x7) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 890
- [30] HENZLER, M. ; GÖPEL, M. : *Oberflächenphysik des Festkörpers.* 1. Teubner, Stuttgart, 1994
- [31] HENZLER, M. ; LUER, T. ; BURDACH, A. : Nonmetallic conductivity of epitaxial monolayers of Ag at low temperatures. In: *Physical Review B* 58 (1999), S. 10 046
- [32] HIMPSEL, F. ; KIRAKOSIAN, A. ; CRAIN, J. ; LIN, J.-L. ; PETROVYKH, D. : Self-assembly of one-dimensional nanostructures at silicon surfaces. In: *Solid State Communications* 117 (2001), S. 149
- [33] VON HOEGEN, M. H. ; SCHMIDT, T. ; MEYER, G. ; WINAU, D. ; RIEDER, K. H.: Lattice accommodation of low-index planes: Ag(111) on Si(001). In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. 10764
- [34] VON HOEGEN, M. H. ; SCHMIDTA, T. ; HENZLER, M. ; MEYER, G. ; WINAU, D. ; RIEDER, K. H.: Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100). In: *Surface Science* 331 (1995), Nr. 1, S. 575
- [35] HOMMA, Y. ; SUZUKI, M. ; YABUMOTO, M. : Observation of atomic step morphology on silicon oxide surfaces. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (1992), Nr. 4, S. 2055
- [36] HOSHINO, T. : Adsorption of atomic and molecular oxygen and desorption of silicon monoxide on Si(111) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 3, S. 2332
- [37] HUANG, L. ; CHEY, S. J. ; WEAVER, J. H.: Metastable structures and critical thicknesses: Ag on Si(111)-7x7. In: *Surface Science Letters* 416 (1998), Nr. 1-2, S. L1101
- [38] ICHIKAWA, M. : Observation and control of Si surface and interface processes for nanostructure formation by SREM. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), S. 9861

- [39] ITO, T. ; GOTOH, M. ; SUDOH, K. ; IWASAKI, H. : Quantum Yield of Electron-Beam Induced Decomposition of SiO₂ Overlay on Si in Nanolithography Using a STM. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), Nr. 10, S. 6055
- [40] IWASAKI, H. ; YOSHINOBU, T. ; SUDOH, K. : Nanolithography on SiO₂/Si with a scanning tunnelling microscope. In: *Nanotechnology 14 (2003) R55–R62* 14 (2003), S. R55
- [41] IWATA, S. ; ISHIZAKA, A. : Electron spectroscopic analysis of the SiO₂/Si system and correlation with metal–oxide–semiconductor device characteristics. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), Nr. 9, S. 6653
- [42] JEOL: *JSPM-4500S UHV STM Manual*. TMPM45S. Jeol Corp., Japan, 1999
- [43] JEOL: *JAMP-7830F UHV AES Manual*. IAP783F. Jeol Corp., Japan, 2003
- [44] JEOL: *JSPM-4500SX UHV STM-SEM Manual*. ITMPM45SX. Jeol Corp., Japan, 2003
- [45] JEON, H. ; SUKOW, C. A. ; HONEYCUTT, J. W. ; ROZGONYI, G. A. ; NEMANICH, R. J.: Morphology and phase stability of TiSi₂ on Si. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 9, S. 4269
- [46] JIANG, C.-S. ; HASEGAWA, S. ; INO, S. : Surface conductivity for Au or Ag on Si(111). In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 15, S. 10389
- [47] JOHNSON, K. E. ; ENGEL, T. : Direct measurement of reaction kinetics for the decomposition of ultrathin oxide on Si(001) using STM. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), S. 339
- [48] KIRAKOSIAN, A. ; BENNEWITZ, R. ; CRAIN, J. N. ; FAUSTER, T. ; LIN, J.-L. ; PETROVYKH, D. Y. ; HIMPSEL, F. J.: Atomically accurate Si grating with 5.73 nm period. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), Nr. 11, S. 1608
- [49] KIRCHMANN, P. S. ; WOLF, M. ; DIL, J. H. ; HORN, K. ; BOVENSIEPEN, U. : Quantum Size Effects in Pb/Si(111) investigated by Laser-Induced Photoemission. In: *Phys. Rev. B* (2007), S. submitted
- [50] KNOLL, M. ; RUSKA, E. : Das Elektronenmikroskop. In: *Zeitschrift für Physik.* 78 (1932), S. 318
- [51] KNOTEK, M. L. ; FEIBELMAN, P. J.: Ion Desorption by Core-Hole Decay. In: *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), Nr. 14, S. 964
- [52] KNOTEK, M. L. ; FEIBELMAN, P. J.: Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments. In: *Surface Science* 90 (1979), Nr. 1, S. 78
- [53] KNOTEK, M. L. ; HOUSTON, J. E.: Study of the stepwise oxidation and nitridation of Si(111) by electron stimulated desorption and Auger spectroscopy. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 20 (1982), Nr. 3, S. 544

- [54] KOBAYASHI, Y. ; SUGII, K. : Thermal decomposition of very thin oxide layers on Si(111). In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (1992), Nr. 4, S. 2308
- [55] KRAUS, A. ; HILDEBARANDR, S. ; KULLA, R. ; WILHELMI, G. ; NEDDERMEYER, H. : In situ observations of thermal annealing process on nanoholes on Si(111)-7x7. In: *Appl. Phys. A* 66 (1998), S. S953
- [56] LEE, J. C. ; IH-CHIN, C. ; CHENMING, H. : Modeling and characterization of gate oxide reliability. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 35 (1988), Nr. 12, S. 2268
- [57] LIU, B. Z. ; NOGAMI, J. : Growth of parallel rare-earth silicide nanowire arrays on vicinal Si(001). In: *Nanotechnology* 14 (2003), S. 873
- [58] LIU, B. Z. ; NOGAMI, J. : A scanning tunneling microscopy study of dysprosium silicide nanowire growth on Si(001). In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 1, S. 593
- [59] LUH, D.-A. ; MILLER, T. ; PAGGEL, J. J. ; CHOU, M. Y. ; CHIANG, T.-C. : Quantum Electronic Stability of Atomically Uniform Films. In: *Science* 292 (2001), S. 1131
- [60] MAMMOLITI, F. ; GRIMALDI, M. G. ; VIA, F. L.: Electrical resistivity and Hall coefficient of C49, C40, and C54 TiSi₂ thin-film phases. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 6, S. 3147
- [61] MANS, A. ; DIL, J. H. ; ETTEMA, A. R. H. F. ; WEITERING, H. H.: Quantum electronic stability and spectroscopy of ultrathin Pb films on Si(111)-7x7. In: *Phys. Rev. B* 66 (2005), S. 195410
- [62] MCCOMB, D. W. ; MOFFATT, D. J. ; HACKETT, P. A. ; WILLIAMS, B. R. ; MASON, B. F.: Scanning-tunneling-microscopy investigation of the nucleation and growth of Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), S. 17139
- [63] MIYATA, N. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M. : Nanometer-scale Si-selective epitaxial growth using an ultrathin SiO₂ mask. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 17 (1999), Nr. 3, S. 978
- [64] MIYATA, N. ; WATANABE, H. ; ICHIKAWA, M. : Thermal Decomposition of an Ultrathin Si Oxide Layer around a Si(001)-(2x1) Window. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 1043
- [65] NAKAJIMA, Y. ; TAKEDA, S. ; NAGAO, T. ; HASEGAWA, S. ; TONG, X. : Surface electrical conduction due to carrier doping into a surface-state band on $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. In: *Physical Review B* 56 (1997), Nr. 11, S. 6782
- [66] NAKAYAMA, K. ; WEAVER, J. H.: Electron-Stimulated Modification of Si Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 5, S. 980

- [67] NOGAMI, J. ; LIU, B. Z. ; KATKOV, M. V. ; OHBUCHI, C. ; BIRGE, N. O.: Self-assembled rare-earth silicide nanowires on Si(001). In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), Nr. 23, S. 233305
- [68] NORTHRUP, J. E.: Origin of surface states on Si(111)-(7x7). In: *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986), Nr. 1, S. 154
- [69] OHIMORI, K. ; ZAIMA, S. ; YASUDA, Y. : Trap creation in ultrathin SiO₂ films due to electron injection studied by scanning tunneling microscopy / scanning tunneling spectroscopy. In: *Applied Surface Science* 162 (2000), Nr. 3, S. 395
- [70] OHKUBO, K. ; IGARI, Y. ; TOMODA, S. ; KUSUNOKI, I. : SiO production from Si(100) and (111) surfaces by reaction with O₂ beams. In: *Surface Science* 260 (1992), S. 44
- [71] OTERO, R. ; DE PARGA, A. L. V. ; MIRANDA, R. : Observation of preferred heights in Pb nanoislands: A quantum size effect. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 115401
- [72] PETRAVIC, M. : Desorption of positive and negative ions from SiO₂/Si surfaces by electron excitatin of core levels. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), Nr. 4, S. 2627
- [73] PFENNIGSTORF, O. : *Quantisierter elektronischer Transport in ultradünnen Bleischichten*, Universität Hannover, Diss., 2001
- [74] PFENNIGSTORF, O. ; LANG, K. ; GÜNTER, H.-L. ; HENZLER, M. : Electronic transport in ultrathin epitaxial Pb films on Si(111) surfaces. In: *Applied Surface Science* 162 (2000), S. 537
- [75] PFENNIGSTORF, O. ; PETKOVA, A. ; KALLASSY, Z. ; HENZLER, M. : Conductivity of ultrathin Pb films during growth on Si(111) at low temperatures. In: *European Physical Journal B* 30 (2002), S. 111
- [76] PIETSCH, G. J. ; KÖHLER, U. ; HENZLER, M. : Direct observation of silicon surface etching by water with scanning tunneling microscopy. In: *Chemical Physics Letters* 197 (1992), S. 346
- [77] PRIVITERAA, S. ; VIA, F. L. ; SPINELLA, C. ; QUILICI, S. ; BORGHESI, A. ; MEINARDI, F. ; GRIMALDI, M. G. ; RIMINI, E. : Nucleation and growth of C54 grains into C49 TiSi₂ thin films monitored by micro-Raman imaging. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 12, S. 7013
- [78] REIMER, L. ; PFEFFERKORN, G. : *Raster-Elektronenmikroskopie*. 2. Springer, Berlin, Germany, 1977
- [79] ROBINSON, I. K. ; BENNETT, P. A. ; HIMPSEL, F. J.: Structure of Quantum Wires in Au/Si(557). In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 9, S. 096104

- [80] ROSS, F. M. ; GIBSON, J. M.: Dynamic observations of interface propagation during silicon oxidation. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 1782
- [81] RÖNSPIES, J. P.: *Metallische Sub-Nanostrukturen*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 2006
- [82] SCHUEGRAF, K. F. ; HU, C. : MOS field-effect-transistor substrate current during Fowler–Nordheim tunneling stress and SiO₂ reliability. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 6, S. 3695
- [83] SHIBATA, A. ; TAKAYANAGI, K. : Restructuring of the Reconstructed Si(111)-7x7 Surface by Metal(Au, Ag) Deposition. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), Nr. 1, S. 1385
- [84] SHKLYAEV, A. A. ; AONO, M. ; SUZUKI, T. : Influence of growth conditions on subsequent submonolayer oxide decomposition on Si(111). In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 15, S. 10890
- [85] SHKLYAEV, A. A. ; SHIBATA, M. ; ICHIKAWA, M. : Pyramidal Si nanocrystals with a quasiequilibrium shape selectively grown on Si(001) windows in ultrathin SiO₂ films. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), S. 320
- [86] SMITH, A. R. ; CHAO, K.-J. ; NIU, Q. ; SHIH, C.-K. : Formation of Atomically Flat Silver Films on GaAs with a SSilver Mean”Quasi Periodicity. In: *Science* 273 (1996), S. 226
- [87] STEPANOVSKY, S. ; YAKES, M. ; YEH, V. ; HUPALO, M. ; TRINGIDES, M. : The dense $a\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb/Si(111) phase: A comprehensive STM and SPA-LEED study of ordering, phase transitions and interactions. In: *Surface Science* 600 (2006) 1417–1430 600 (2006), S. 1417
- [88] SU, W. B. ; LIN, H. Y. ; CHIU, Y. P. ; SHIH, H. T. ; FU, T. Y. ; CHEN, Y. W. ; CHANG, C. S. ; TSONG, T. T.: Correlation between morphological transition and preferred thickness of Pb and Ag islands on Si(111)7x7. In: *Phys. Rev. B* 71 (2006), S. 073304
- [89] SU, W. B. ; LU, S. M. ; SHIH, H. T. ; JIANG, C. L. ; CHANG, C. S. ; TSONG, T. T.: Manifestation of the quantum size effect in transmission resonance. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006), S. 6299
- [90] SU1, W. B. ; CHANG, S. H. ; JIAN, W. B. ; CHANG, C. S. ; CHEN, L. J. ; TSONG, T. T.: Correlation between Quantized Electronic States and Oscillatory Thickness Relaxations of 2D Pb Islands on Si(111)-(7x7) Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 5116
- [91] SZE, M. S.: *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Wiley-Interscience, 1981

- [92] TAKAYANAGI, K. ; TANISHIRO, Y. ; TAKAHASHI, M. ; TAKAHASHI, S. : Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 3 (1985), Nr. 3, S. 1502
- [93] TANIKAWA, T. ; MATSUDA, I. ; KANAGAWA, T. ; HASEGAWA, S. : Surface-State Electrical Conductivity at a Metal-Insulator Transition On Silicon. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Nr. 1, S. 016801
- [94] TEGENKAMP, C. ; KALLASSY, Z. ; PFNÜR, H. ; GÜNTER, H.-L. ; ZIELASEK, V. ; HENZLER, M. : Switching Between One and Two Dimensions: Conductivity of Pb-induced Chain Structures on Si(557). In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 176804
- [95] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805
- [96] THEIS, T. N. ; DIMARIA, D. J. ; KIRTLEY, J. R. ; DONG, D. W.: Strong Electric Field Heating of Conduction-Band Electrons in SiO₂. In: *Phys.Rev.Lett.* 52 (1984), Nr. 16, S. 1445
- [97] TONG, X. ; HORIKOSHI, K. ; HASEGAWA, S. : Structure and electrical conductance of Pb-covered Si(111) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), Nr. 8, S. 5653
- [98] TSAI, V. ; WANG, X.-S. ; WILLIAMS, E. D. ; SCHNEIR, J. ; DIXSON, R. : Conformal oxides on Si surfaces. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 11, S. 1495
- [99] UKRAINTSEV, V. A. ; DOHNÁLEK, Z. ; YATES, J. T.: Electronic characterization of defect sites on Si(001)-(2x1) by STM. In: *Surface Science* 388 (1997), Nr. 1, S. 132
- [100] VIERNOW, J. ; PETROVYKH, D. Y. ; KIRAKOSIAN, A. ; LIN, J.-L. ; MEN, F. K. ; HENZLER, M. ; HIMPSEL, F. J.: Chemical imaging of insulators by STM. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 15, S. 10356
- [101] WAGNER, C. D. ; RIGGS, W. M. ; DAVIS, L. E. ; MOULDER, J. F. ; MUILENBERG, G. E.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1. Perkin- Elmer, Minnesota, USA, 1978
- [102] WAN, K. J. ; LIN, X. F. ; NOGAMI, J. : Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 13700
- [103] WATANABE, H. ; BABA, T. ; ICHIKAWA, M. : Characterization of local dielectric breakdown in ultrathin SiO₂ films using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 9, S. 6704
- [104] WATANABE, H. ; FUJITA, K. ; ICHIKAWA, M. : Atomic-step observation at buried SiO₂/Si(111) interfaces by scanning reflection electron microscopy. In: *Surface Science* 385 (1997), S. L952

- [105] WATANABE, H. ; FUJITA, K. ; MARUNO, S. ; FUJITA, K. ; ICHIKAWA, M. : Electron-Beam-Induced Selective Thermal Decomposition of Ultrathin SiO₂ Layers Used in Nanofabrication. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997), Nr. 1, S. 7777
- [106] WATANABE, H. ; T.BABA ; ICHIKAWA, M. : Scanning tunneling microscopy and spectroscopy characterization of ion-beam-induced dielectric degradation in ultrathin SiO₂ films and its thermal recovery process. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 1, S. 44
- [107] WEI, Y. ; WALLACE, R. M. ; SEABAUGH, A. C.: Void formation on ultrathin thermal silicon oxide films on the Si(100) surface. In: *Applied Physics Letters* 69 (1997), Nr. 9, S. 1270
- [108] WILK, G. D. ; WEI, Y. ; EDWARDS, H. ; WALLACE, R. M.: In situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), Nr. 17, S. 2288
- [109] YAKES, M. ; YEH, V. ; HUPALO, M. ; TRINGIDES, M. C.: Self-organization at finite temperatures of the devil's staircase in Pb/Si(111). In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 224103
- [110] YEH, V. ; YAKES, M. ; HUPALO, M. ; TRINGIDES, M. : Low temperature formation of numerous phases in Pb/Si(111). In: *Surface Science* 562 (2004), S. L238

Abkürzungsverzeichnis

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