

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
(Institut für Physik)

Selbstorganisiertes Wachstum von C₆₀-Fullerenen auf rekonstruierten Silizium-Oberflächen

Dissertation
von
Tanja Stimpel
2003

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr.-Ing. K. Landes
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele

Tag der Einreichung: 24.6.2003
Tag der Prüfung: 14.11.2003

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Der Druck der Arbeit wurde durch Haushaltsmittel der
Universität der Bundeswehr München gefördert.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Mechanismen des selbstorganisierten Wachstums von Buckminsterfullerenen (C_{60}) auf verschiedenen rekonstruierten Silizium-Oberflächen. Es werden dazu sowohl die rekonstruierten Oberflächen selbst als auch die Adsorption von Fullerenen auf diesen Oberflächen untersucht und Modelle für die experimentellen Beobachtungen entwickelt sowie mögliche Anwendungen untersucht. Die Arbeit gliedert sich zu diesem Zweck in vier Hauptthemengebiete:

1. Die Bildung und Modellierung der Bor-Oberflächenphase sowie deren spezielle Eigenschaften (Kapitel 4).
2. Adsorption und Wachstum von C_{60} auf reinen Silizium-Oberflächen und Bildung von Siliziumcarbid mit C_{60} als Precursor (Kapitel 5).
3. Adsorption und Wachstum von Fullerenen auf der Bor-Oberflächenphase (Kapitel 6).
4. Fullerene als neuartiger Bestandteil von Silizium-Bauelementen (Kapitel 7).

Bor-Oberflächenphasen sind in der Oberflächenphysik seit einigen Jahren Gegenstand der Forschung. Bei ihrer Untersuchung stellte sich bisher stets die Frage, welcher Bindungsplatz an der Oberfläche bzw. im Kristallgitter nun definitiv von den Boratomen eingenommen wird. Mehrere Forschungsgruppen sagten zwei verschiedene mögliche Bindungsplätze voraus, konnten jedoch jeweils nur einen beobachten. In dieser Arbeit ist es nun gelungen, die Präparation der Oberflächenphase mit Mitteln der MBE durchzuführen und auf diese Weise beide vorhergesagten Phasen zu erzeugen und im STM zu beobachten. Erstmals konnte in dieser Arbeit auch der temperaturinduzierte Phasenübergang zwischen den beiden Oberflächenphasen nachgewiesen werden. Dadurch konnte geklärt werden, dass tatsächlich beide Oberflächenphasen auf Silizium existieren und aufgrund ihrer verschiedenen Bindungsplätze auch verschiedene Eigenschaften hinsichtlich der Beweglichkeit besitzen. Dies konnte mit elektrischen Untersuchungen aus anderen Arbeiten korreliert werden. Des Weiteren wird aufgrund der passivierenden Wirkung einer der beiden Phasen ein Verfahren vorgestellt, das zur Passivierung von Silizium-Oberflächen über längere Zeiträume an Luft verwendet werden kann.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Untersuchung des Wachstums von C_{60} -Fullerenen auf Silizium. Daher wird im folgenden Kapitel zunächst die Adsorption auf reinen Silizium-Oberflächen der $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Orientierung betrachtet. Es ergibt sich weder ein geordnetes Lagenwachstum von C_{60} auf diesen Substraten noch das Wachstum geschlossener Lagen. Vielmehr tritt ab Beginn der C_{60} -Abscheidung Multilagenwachstum auf. In dieser Arbeit wurde in dem Zusammenhang erstmals das Überwachsen von Fullerenen mit Silizium untersucht und Grenzen für das einkristalline Überwachsen gefunden sowie die Segregation von C_{60} während des Wachstums charakterisiert. Damit wurde ein wichtiger Schritt zu Einbettung von C_{60} in Silizium-Bauelemente getan. In der Folge

wurden Untersuchungen zur Bildung von Siliziumcarbid auf Silizium mittels C_{60} als Precursor angestellt. Aufgrund von Verspannungen zwischen Siliziumsubstrat und erzeugtem SiC kommt es hier nicht zu einem Wachstum von geschlossenen Schichten, sondern zum Volmer-Weber-Wachstum von SiC-Inseln ungleicher Größe. Für die Vereinheitlichung der Größe von SiC-Inseln wurde hier ein Verfahren entwickelt, das mittels vergrabenen C_{60} als Precursor monodisperse SiC-Dots in Silizium erzielen kann.

Von den Ergebnissen auf reinem Silizium ausgehend wird im darauf folgenden Kapitel eine Lösung für das Aufbringen von geschlossenen Monolagen von Fullerenen auf Silizium entwickelt. Die Anordnung von Fulleren-Monolagen in einer dichtesten Kugelpackung konnte hier durch eine weitgehende Entkopplung von Substrat und Fullerenen erzielt werden. Diese Entkopplung wurde im vorliegenden Fall durch das Einbringen der zuvor untersuchten Bor-Oberflächenphase erreicht, die vor der Aufbringung von Fullerenen alle freien Valenzen der Oberfläche absättigt und somit die Beweglichkeit der C_{60} signifikant erhöht. Damit wird es den C_{60} ermöglicht, sich optimal anzuordnen. In diesem Anordnungsprozess kommt es zur Bildung von zwei Fulleren-Domänen. Waren ähnliche Anordnungen von Fullerenen auf einer Silber-Oberflächenphase auch bereits beobachtet, so konnten dennoch hier wichtige Erkenntnisse hinzugewonnen werden. Die genaue Anordnung der Fullerene relativ zur Bor-Oberflächenphase konnte in dieser Arbeit geklärt werden. Neu erkannt wurde die Orientierung der Symmetrieachsen der Fullerene relativ zum Substrat. Dazu wurden hochauflösende STM-Messungen durchgeführt. Zur Erklärung der beobachteten Phänomene wurde, basierend auf der Symmetrie von Substrat und Fullerenen, ein Modell entwickelt, das die Bindung der Fullerene auf der Oberfläche treffend erklärt. Auch auf dieser Oberfläche wurde die Bildung von SiC betrachtet, die sich jedoch in ihren Mechanismen von der SiC-Bildung auf der reinen Silizium-Oberfläche durch nichts unterscheidet.

In einem abschließenden Kapitel werden mögliche Anwendungen von C_{60} auf den zuvor untersuchten Oberflächen diskutiert. Dabei wird sowohl auf optische und elektrische Bauelemente eingegangen als auch auf potentielle Verwendungen in der Gassensorik. Als elektrisches Bauelement wird erstmals ein MOS-Tunnelbauelement mit eingebauten C_{60} vorgeschlagen und erste elektrische Messungen an einem solchen Bauelement vorgestellt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Der Siliziumkristall	3
2.2 Oberflächen und Rekonstruktionen	7
2.2.1 Si(111)-7×7	10
2.2.2 Si(100)-2×1	13
2.2.3 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Rekonstruktionen	17
2.3 Adsorption an Oberflächen	18
2.4 Fullerene	19
2.4.1 Historische Entwicklung	19
2.4.2 Struktur von C_{60}	21
2.5 Siliziumcarbid	24
3 Experimentelles	29
3.1 Methoden der Oberflächenanalytik	29
3.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)	29
3.1.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	34
3.1.3 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	36
3.1.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	37
3.1.5 Austrittsarbeits - Messung	39
3.2 Probenpräparation	40
3.2.1 Silizium - Oberflächen	40
3.2.2 Adsorbate	41

4	Bor-Oberflächenphasen auf Silizium(111)	43
4.1	Allgemeines	43
4.2	Bildung von Bor-Oberflächenphasen	43
4.3	Phasenübergang	60
4.4	Langzeitstabilität	61
4.5	Überwachsen mit Silizium	63
4.5.1	B-T ₄ -Oberflächenphase	64
4.5.2	B-S ₅ -Oberflächenphase	67
4.6	Elektrische Eigenschaften der Bor-Oberflächenphase	68
5	C₆₀ auf Silizium	71
5.1	Allgemeines	71
5.2	Adsorption und Wachstum von C ₆₀ auf Silizium	71
5.2.1	C ₆₀ auf Si(111)-7x7	71
5.2.2	C ₆₀ auf Si(100)-2x1	79
5.3	Überwachsen von C ₆₀ mit Silizium	83
5.3.1	C ₆₀ auf Si(111)-7x7	83
5.3.2	C ₆₀ auf Si(100)-2x1	88
5.4	Bildung von Siliziumcarbid	91
5.4.1	C ₆₀ auf Si(111)-7x7	91
5.4.2	C ₆₀ auf Si(100)-2x1	98
5.4.3	Im Siliziumkristall vergrabene C ₆₀	99
6	C₆₀ auf Bor-Oberflächenphasen	103
6.1	Allgemeines	103
6.2	Adsorption von C ₆₀	103
6.2.1	Adsorption auf der B-T ₄ -Oberflächenphase	103
6.2.2	Adsorption auf der B-S ₅ -Oberflächenphase	107
6.3	Modellbildung zur Rekonstruktion von C ₆₀	110
6.4	Bildung von dünnen Siliziumcarbidschichten	117
6.5	Überwachsen der C ₆₀ -Rekonstruktion mit Silizium	119

7	Untersuchung möglicher Anwendungen	121
7.1	Optische Anwendungen	121
7.1.1	Photolumineszenzmessungen	121
7.2	Elektrische Anwendungen	122
7.2.1	C_{60} in SiO_2	123
7.3	Anwendungen in der Gassensorik	128
7.3.1	Wasserstoffsensoren	128
8	Fazit und Ausblick	131
	Abkürzungsverzeichnis	134
	Abbildungsverzeichnis	134
	Literaturverzeichnis	139
	Eigene Publikationen	150
	Danksagung	153

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Erfindung des Transistors im Jahr 1947 hat der Fortschritt in der Halbleitertechnologie uns Neuentwicklungen beschert, die aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzu-denken sind. Die Halbleiterindustrie folgt dabei seit dem Jahr 1965 erstaunlich genau der Prognose von Gordon Moore, der bezüglich der Integrationsdichte eines Chips ein expo-nentielles Wachstum vorhergesagt hat. Mit der Erhöhung der Komplexität ist eine stetige Verkleinerung der Strukturgrößen eines jeden Halbleiterbauelements untrennbar verbun-den. Mittlerweile ist man hier im sub- μm -Bereich angelangt. Es ist zu erwarten, dass diese Entwicklung früher oder später an ihre physikalischen, technologischen oder wirt-schaftlichen Grenzen stoßen wird - eine Situation, die zwar bereits mehrfach vorhergesagt wurde, aber bisher noch nicht eingetreten ist.

Der Trend in der Halbleiterindustrie hin zu immer kleineren Strukturen bedingt zum Einen, dass Oberflächen und Grenzflächen zunehmend an Wichtigkeit gewinnen. Der Grund dafür ist, dass bei dünneren Schichten und kleineren lateralen Strukturen der An-teil der Oberflächen und Grenzflächen relativ zum Volumen wächst. Man muss also zu einer besseren Kontrolle der Präparation von Grenzflächen gelangen, als es jetzt der Fall ist, z.B. hinsichtlich der Glättung oder Passivierung. Zum Anderen wird bei sehr kleinen Strukturen auch die Verteilung der Dotierstoffe sehr wichtig. Ist bei dicken Schichten die statistische Fluktuation der Dotierstoffe im Kristall noch ausreichend, muss bei weiterge-hender Verkleinerung bald dazu übergegangen werden, die Anordnung von Dotierstoffen und deren Menge bis auf wenige Atome auf sub-Monolagen genau zu kontrollieren. Diese Fragestellung ist eines der Hauptthemen in der halbleiterbasierten Nanotechnologie.

Die griechische Vorsilbe „nano“ heißt übersetzt „Zwerg“, ein Nanometer entspricht in et-wa einem Zehntausendstel des Durchmessers eines menschlichen Haares. In genau diesem Regime, das für menschliche Dimensionen zwergenhaft klein ist, konzentrieren sich seit wenigen Jahren die Bemühungen von Naturwissenschaftlern aller Disziplinen. Ziel der physikalischen Forschung auf diesem Gebiet ist nicht nur die Verkleinerung bewährter Bauelemente, sondern auch, neue und interessante physikalische Eigenschaften von Na-nostrukturen zu finden. Solche Strukturen bestehen oft nur noch aus wenigen Atomen

und können daher auch nur noch im Rahmen der Quantenmechanik beschrieben werden. Diese Systeme sollen die Grundlage für neuartige Anwendungen darstellen.

In der Nanotechnologie werden im Allgemeinen zwei verschiedene Wege zu immer kleineren Strukturen unterschieden. Zum einen ist dies die „top-down“ - Methode. Diese Art der Nanotechnologie mit ihren herunterskalierten konventionellen Methoden gerät mittlerweile immer mehr an ihre physikalischen und durch steigende Kosten für immer komplexere Verfahren auch an ihre wirtschaftlichen Grenzen. Aus diesem Grund liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der sogenannten „bottom-up“ - Methode. Bei diesem Ansatz wird von atomarer oder molekularer Ebene ausgegangen. Die Atome oder Moleküle werden durch technologische Schritte zu funktionellen Einheiten verknüpft.

In der vorliegenden Arbeit wird die „bottom-up“ - Methode benutzt, um mittels Selbstorganisation genau definierte und gut kontrollierbare Oberflächenpräparationen zu entwickeln. Dabei wird zunächst Bor als einer der wichtigsten Dotierstoffe der Halbleitertechnologie betrachtet. In der Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, die Bor-Abscheidung auf Silizium im sub-Monolagen-Bereich zu kontrollieren und damit eine Bor-Oberflächenphase mit der Dicke von exakt einer Monolage zu präparieren. Bor-Oberflächenphasen sind zusammen mit Oberflächenphasen anderer Gruppe-III-Elemente bereits seit einigen Jahren bekannt. Mit der hier vorgestellten neuen Präparationsmethode kann jedoch erstmals die Oberflächenphase allein durch eine exakte Kontrolle der Prozessstemperatur in zwei verschiedenen Modifikationen hergestellt werden. Ein Phasenübergang zwischen den beiden Modifikationen wird in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen. Des Weiteren wird auf die Eigenschaften der Oberflächenphase während des Überwachsens mit Silizium und auf die Stabilität der Oberfläche an Luft eingegangen.

Das Buckminsterfulleren C_{60} als das Molekül mit der höchsten bekannten Symmetrie bietet ebenfalls vielversprechende Eigenschaften, die in Halbleiterbauelementen genutzt werden können. So ist z.B. ein Kristall aus C_{60} selbst ein Halbleiter. Kohlenstoff, aus dem das C_{60} -Molekül einzig und allein besteht, steht nicht im Widerspruch zu einer möglichen Kompatibilität mit der klassischen CMOS-Technologie der Halbleiterindustrie. Des Weiteren bietet C_{60} in größeren Mengen aufgrund seiner absolut monodispersen Größenverteilung interessante Ansätze für die Herstellung möglicher Quantenpunkte. In dieser Arbeit wurde die Abscheidung von Fullerenen auf verschieden präparierten Siliziumoberflächen untersucht. Das Wachstum auf reinem Silizium wird ebenso vorgestellt wie das Wachstum von Fullerenen auf einer Bor-Oberflächenphase. Aufgrund der passivierenden Wirkung der Bor-Oberflächenphase auf das Siliziumsubstrat wird in der Arbeit eine Methode entwickelt, die die selbstorganisierte Anordnung von C_{60} -Monolagen in einer dichtesten Kugelpackung ermöglicht. Es zeigt sich, dass sogar die Lage der Fullerene bezüglich ihrer Symmetrieachsen in der Monolage kontrolliert werden kann. In einem abschließenden Abschnitt werden mögliche elektrische und optische Anwendungen von C_{60} auf diesen Oberflächen untersucht.

Kapitel 2

Grundlagen

Dieses Kapitel soll die grundlegenden, aus der Literatur bekannten, Informationen über die verwendeten Materialien zusammenfassen. Dazu gehören die Eigenschaften des Buckminsterfullerens (C_{60}) sowie die strukturellen Eigenschaften der verschiedenen rekonstruierten Siliziumoberflächen, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Darüberhinaus wird auf die Veränderungen einer Oberfläche eingegangen, die sich durch Adsorption verschiedener Stoffe ergeben. Zur experimentellen Untersuchung der hier diskutierten Strukturen sind eine Vielzahl oberflächenanalytischer Verfahren nötig, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

2.1 Der Siliziumkristall

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von $a = 5,43 \text{ \AA}$. Die Diamantstruktur (die Struktur, die von den Kohlenstoff-Atomen im Diamantkristall gebildet wird) besteht aus zwei ineinander verschachtelten kubisch flächenzentrierten (fcc) Bravais-Gittern, die um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander versetzt sind (Abb. 2.1).

In einem beliebigen Bravais-Gitter besteht eine Gitterebene aus mindestens drei nicht kollinearen Gitterpunkten des Bravais-Gitters. Aufgrund der Translationssymmetrie des Gitters enthält die Ebene jedoch unendlich viele Gitterpunkte. Unter einer Familie von Gitterebenen versteht man eine Gruppe paralleler, in gleichem Abstand angeordneter, Gitterebenen. Aus jeder dieser Familien läßt sich das vollständige Bravais-Gitter zusammensetzen. Die Orientierung einer Ebene wird im allgemeinen durch einen Vektor angegeben, der auf dieser Ebene senkrecht steht. Da es für jede Familie von Gitterebenen einen Vektor des reziproken Gitters gibt, der auf den Ebenen senkrecht steht, wird der kürzest mögliche dieser reziproken Gittervektoren für die Beschreibung benutzt. Auf diese Weise ergeben sich die sogenannten Miller-Indizes der Gitterebene.

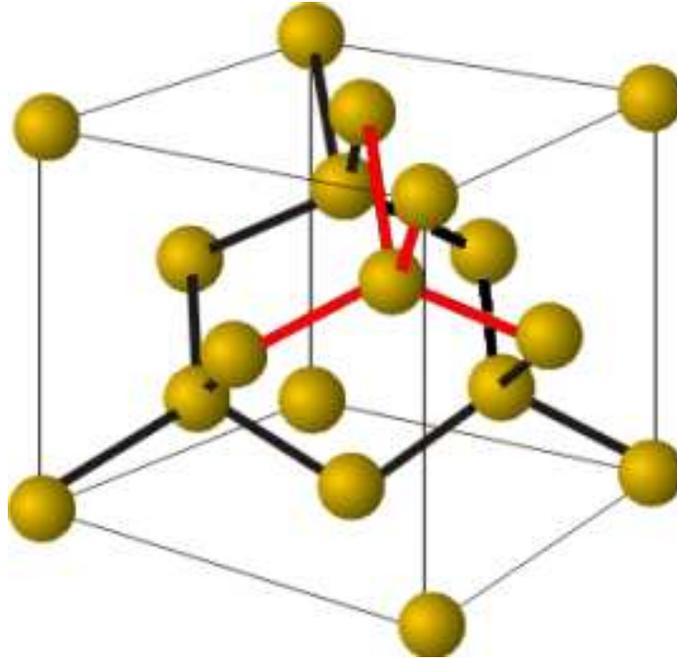


Abbildung 2.1: *Diamantgitter aus zwei fcc-Gittern. Die tetraedrischen Bindungsverhältnisse für ein Atom im Gitter sind rot hervorgehoben.*

Im allgemeinen wird folgende Nomenklatur für die Benennung von Gitterebenen und Kristallrichtungen benutzt:

- Indizes in eckigen Klammern, z.B. $[100]$, bezeichnen eine Kristallrichtung.
- Ein Querbalken über einer Zahl bedeutet einen negativen Zahlenwert.
- Spitze Klammern bezeichnen äquivalente Richtungen. In einem kubischen Kristall z.B. beinhaltet $\langle 100 \rangle$ die sechs Richtungen $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ und $[00\bar{1}]$.
- Runde Klammern bezeichnen eine Kristallebene oder Oberfläche (hkl) mit den Miller-Indizes h , k und l . In einem kubischen Kristall sind die Miller-Indizes auch gleichzeitig die Koordinaten des Normalenvektors dieser Ebene.
- Geschweifte Klammern bezeichnen eine Familie von äquivalenten Ebenen, z.B. im kubischen Gitter beinhaltet die Beschreibung $\{111\}$ die Ebenen (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, etc.

In Abb. 2.2 und Abb. 2.3 sind die für diese Arbeit wie auch in der Halbleitertechnologie bedeutenden (100) - und (111) -Gitterebenen des Diamantgitters dargestellt.

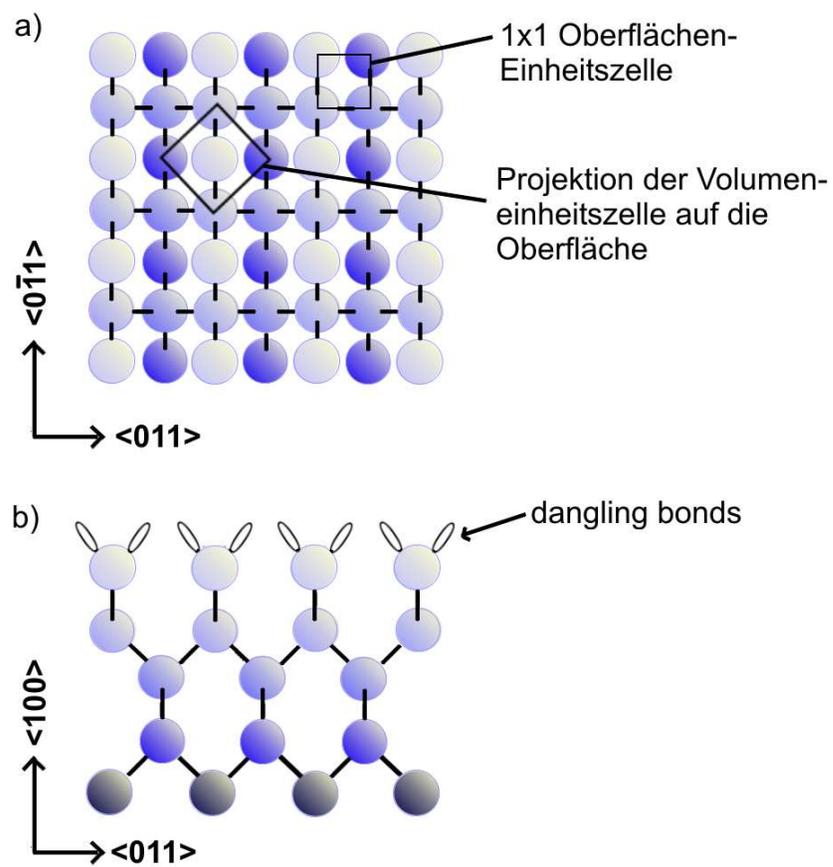


Abbildung 2.2: Ansicht der (100)-Oberfläche eines Diamantgitters a) von oben und b) von der Seite.

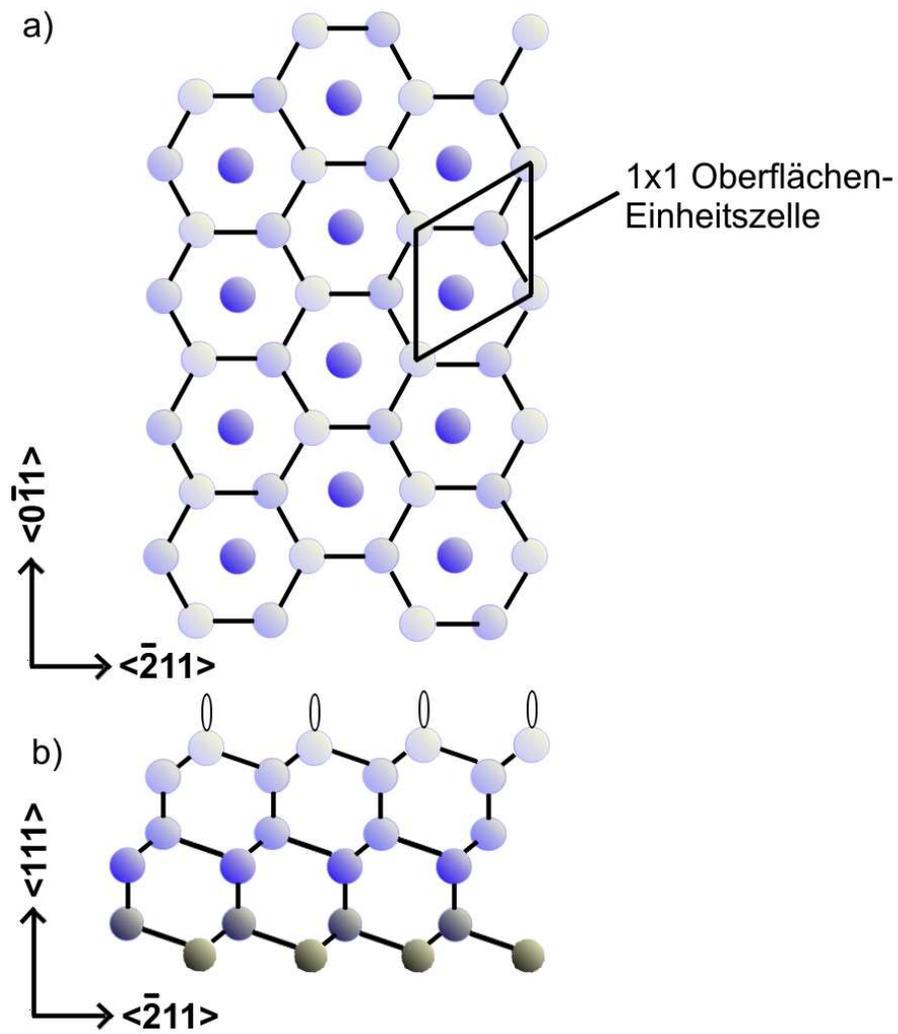


Abbildung 2.3: Ansicht der (111)-Oberfläche eines Diamantgitters a) von oben und b) von der Seite.

2.2 Oberflächen und Oberflächenrekonstruktionen

Um eine Festkörperoberfläche zu erzeugen, müssen interatomare Bindungen des Festkörpervolumens aufgetrennt werden. Im Silizium-Kristall bildet jedes Atom vier kovalente Bindungen in tetraedrischer Geometrie aus (vgl. Abb. 2.1). An der Oberfläche sind einige dieser Bindungen aufgetrennt und bleiben ungesättigt an der Oberfläche. Je mehr dieser dangling bonds sich an einer Oberfläche befinden, desto größer ist die Gibbsche Freie Enthalpie

$$G_{surface} = U_{surface} + PV_{surface} - TS_{surface} \quad (2.1)$$

dieser Oberfläche. Daher ist es für die Atome an der Oberfläche energetisch günstig, sich so umzuordnen, dass die Anzahl der „dangling bonds“ und damit die freie Enthalpie minimiert wird. An vielen Festkörperoberflächen findet eine solche Strukturveränderung statt - die Oberfläche relaxiert oder rekonstruiert. Da bei diesem Prozess sich auch das Volumen verändern kann, muss hier die Gibbsche Freie Enthalpie verwendet werden und nicht die Helmholtzsche Freie Energie. Trotzdem hat sich im Sprachgebrauch die „freie Energie“ durchgesetzt. Eine große Anzahl von Oberflächen bildet Rekonstruktionen, die sich von der Struktur der durch einen idealen Schnitt erzeugten und nicht relaxierten Oberfläche, drastisch unterscheiden. Diese verschiedenen Rekonstruktionen können nicht nur von sauberen Festkörperoberflächen gebildet werden, auch die Adsorption von Fremdatomen kann zu einer strukturellen Veränderung der Oberfläche führen, die die freie Energie minimiert.

Die Oberflächenkristallographie bietet zwei Möglichkeiten zur Beschreibung von Oberflächenrekonstruktionen - die Matrix-Schreibweise und die Wood'sche Notation [1].

Matrix-Schreibweise

Angenommen, \vec{a} und \vec{b} seien zwei Vektoren, die das Kristallgitter der Oberfläche beschreiben. Dann kann jeder Punkt des Gitters durch einen Vektor \vec{r} :

$$\vec{r} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b}, \text{ mit } m, n \in \mathbb{N}$$

beschrieben werden. Wenn die Oberfläche rekonstruiert, ändert sich die Periodizität der Oberfläche, ein Übergitter entsteht. Dieses Übergitter kann durch die Basisvektoren

$$\vec{r}_{surf} = m \cdot \vec{a}_{surf} + n \cdot \vec{b}_{surf}$$

beschrieben werden.

Die rekonstruierte Oberfläche kann dann in Abhängigkeit von der ursprünglichen Oberfläche wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{surf} \\ \vec{b}_{surf} \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

wobei M eine 2x2-Matrix ist

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

so dass

$$\begin{aligned} \vec{a}_{surf} &= m_{11} \cdot \vec{a} + m_{12} \cdot \vec{b} \\ \vec{b}_{surf} &= m_{21} \cdot \vec{a} + m_{22} \cdot \vec{b} \end{aligned}$$

gilt. Die Determinante von M beschreibt dabei die Beziehung zwischen ursprünglichem Gitter und rekonstruiertem Gitter.

Wood'sche Notation

Obwohl die Matrix-Schreibweise jedes Übergitter vollständig beschreiben kann, wird der überwiegende Teil aller Oberflächenrekonstruktionen üblicherweise in einer einfacheren und kompakteren Notation beschrieben, der sogenannten Wood'schen Notation. Sie beschreibt ein Übergitter durch das Längenverhältnis seiner Basisvektoren im Verhältnis zur Länge der Basisvektoren des ursprünglichen Gitters. Außerdem wird in der Regel noch der Winkel θ , um den das Übergitter relativ zum ursprünglichen Gitter verdreht ist, angegeben. In der Wood'schen Notation wird eine Rekonstruktion der reinen oder adsorbatbedeckten Oberfläche auf der (hkl)-Oberfläche eines Substratmaterials X, das durch die Basisvektoren

$$\begin{aligned} \vec{a}_{surf} &= p \cdot \vec{a} \\ \vec{b}_{surf} &= q \cdot \vec{b} \end{aligned}$$

gegeben ist, üblicherweise als "X(hkl)-(p×q)-R θ " Rekonstruktion angegeben. Die Rekonstruktion auf Si(100) mit der Matrix-Schreibweise

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

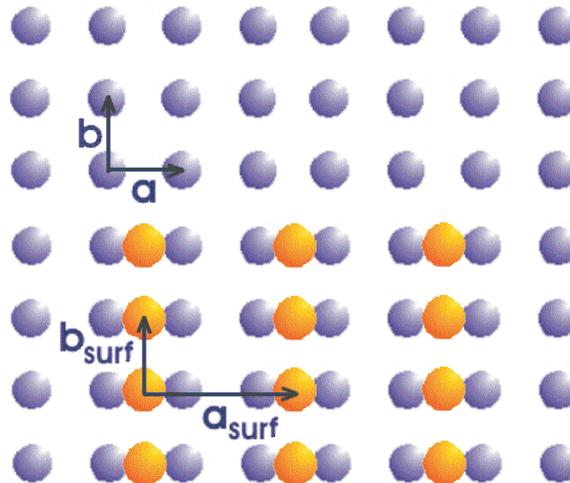


Abbildung 2.4: Skizze der $\text{Si}(100)$ - (2×1) -Rekonstruktion. Dargestellt sind die Basisvektoren des unrekonstruierten Gitters sowie die Vektoren \vec{a}_{surf} und \vec{b}_{surf} des rekonstruierten Gitters.

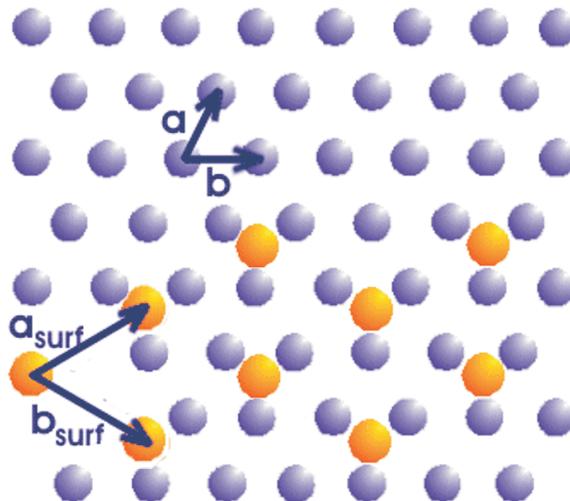


Abbildung 2.5: Skizze der $\text{Si}(111)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ)$ -Rekonstruktion. Dargestellt sind die Basisvektoren des unrekonstruierten Gitters sowie die Vektoren \vec{a}_{surf} und \vec{b}_{surf} des rekonstruierten Gitters.

würde also in der Wood'schen Notation mit **Si(100)-(2×1)** bezeichnet werden.

Die Basisvektoren des unrekonstruierten Gitters sowie die Vektoren \vec{a}_{surf} und \vec{b}_{surf} des rekonstruierten Gitters sind in Abb. 2.4 für die Si(100)-(2×1)-Rekonstruktion und in Abb. 2.5 für die Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°)-Rekonstruktion dargestellt.

Es ist jedoch zu beachten, dass die Wood'sche Notation nicht angewendet werden kann, wenn der Winkel zwischen \vec{a}_{surf} und \vec{b}_{surf} nicht gleich dem Winkel zwischen \vec{a} und \vec{b} ist. In diesem Fall muss die Matrix-Schreibweise benutzt werden.

2.2.1 Si(111)-7×7

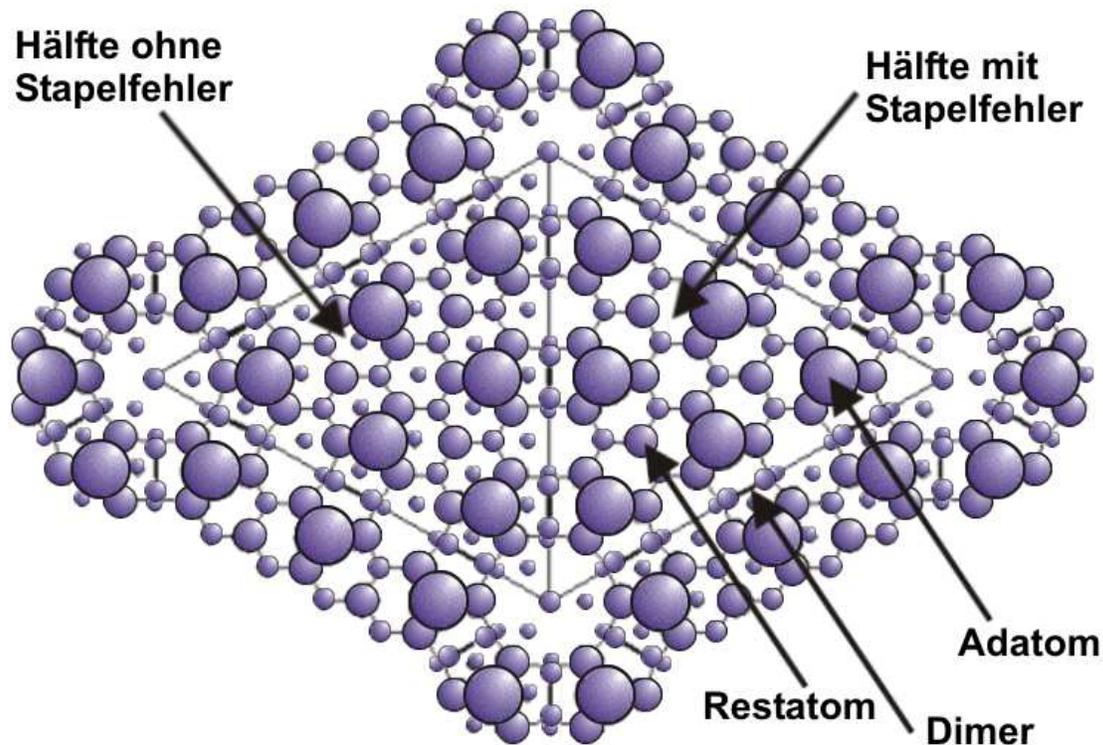


Abbildung 2.6: Schema der 7×7 Rekonstruktion einer Si(111) Oberfläche. Hierbei werden die verschiedenen Kristallebenen durch die Größe der Atome repräsentiert. Je größer das dargestellte Atom ist, desto näher an der Oberfläche liegt die Ebene in der es sich befindet.

Die 7×7 Rekonstruktion der Siliziumoberfläche ist für die Oberflächenphysik von großer Bedeutung, da ein großer Anteil von Forschungsaktivitäten, die die (111)-Oberfläche betreffen, von der bei hohen Temperaturen gereinigten und danach ideal rekonstruierten 7×7-Oberfläche ausgehen. Daneben ist sie wohl auch die bekannteste Oberflächenrekonstruktion. Dies verdankt sie der Tatsache, dass ihre Struktur nach jahrelangem Rätseln erst im Jahre 1985 von Takayanagi et al. [2, 3] mittels einer Kombination von LEED-,

THEED- (transmission high energy electron diffraction) und STM-Experimenten geklärt werden konnte.

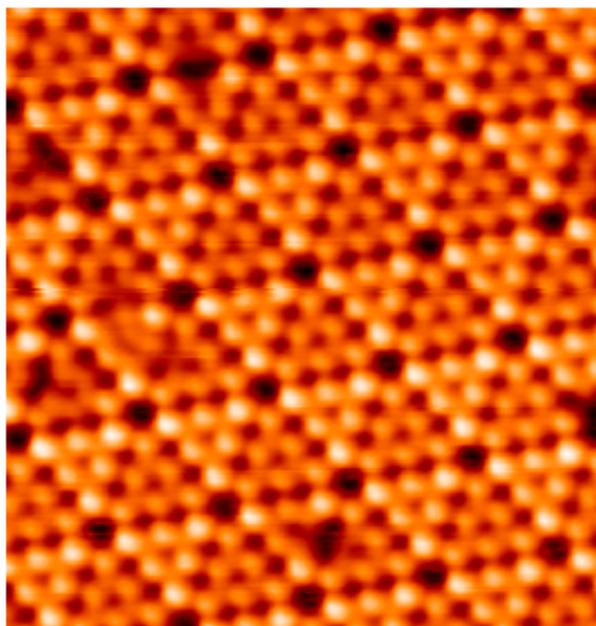


Abbildung 2.7: STM-Aufnahme der 7×7 Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche (Bildgröße: $12 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$, $U_T = -3 \text{ V}$).

Obwohl die LEED-Struktur der 7×7 mit ihren 49 charakteristischen Reflexen bereits im Jahre 1959 von Farnsworth et al. [4] beobachtet wurde, ging die Fachwelt lange Zeit davon aus, dass es sich um ein durch Kontamination der Oberfläche hervorgerufenen Phänomen handelte, welches eine Rekonstruktion der Oberfläche durch die Ausbildung von chemischen Bindungen verursachte. Es wurde vermutet, dass die Kontamination (wie etwa Kohlenstoff oder Chlor) unter der Oberfläche der Probe zu finden sei, da mittels AES keinerlei Verunreinigungen entdeckt werden konnten und diese damit tiefer liegen müssten als die inelastische freie Weglänge der Augerelektronen. Andererseits konnten auch SIMS-Tiefenprofile der Proben nicht auf Verunreinigungen schließen lassen. Ab Mitte der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts ging man deshalb davon aus, dass die 7×7 Rekonstruktion eine Eigenschaft der sauberen Si(111) Oberfläche ist. Die entscheidenden Daten zur Aufklärung der Struktur erhielt man erst nach der Entwicklung des STM durch Binnig und Rohrer [5].

Die 7×7 bildet sich durch thermische Aktivierung auf Si(111) Oberflächen aus. Die Rekonstruktion ist über weite Temperaturbereiche stabil und geht bei einer Temperatur von 830°C reversibel in die unrekonstruierte, auch 1×1 genannte, Siliziumoberfläche über.

Die 7×7 Rekonstruktion besitzt drei strukturelle Einheiten, Dimere, Adatome und Stapelfehler und ist deshalb auch unter dem Namen DAS-Modell („Dimer Adatom Stacking-

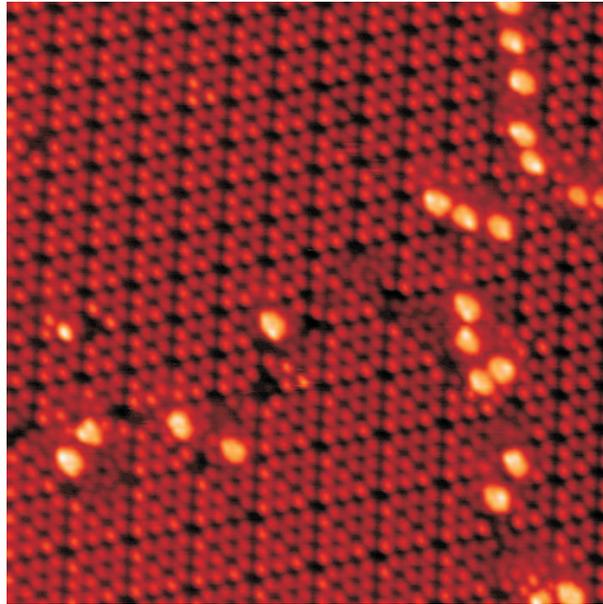


Abbildung 2.8: *STM-Aufnahme einer Germanium-induzierten Koexistenz der 7×7 und 5×5 Rekonstruktionen der Si(111) Oberfläche (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V).*

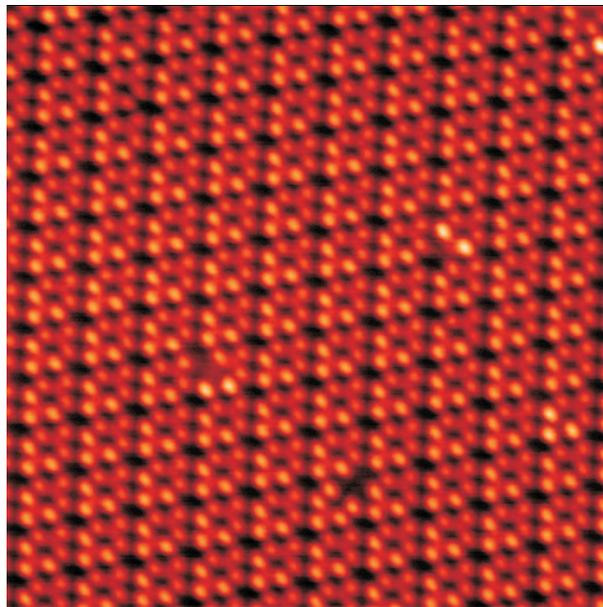


Abbildung 2.9: *STM-Aufnahme einer 5×5 Rekonstruktion der verspannten Si(111) Oberfläche (Bildgröße: 18 nm x 18 nm, $U_T = -3$ V).*

fault”) bekannt. Ein Schema der 7×7 ist in Abb. 2.6 gezeigt. Darin sind die drei Hauptbestandteile - Dimere, Adatome und Stapelfehler - sowie zum Vergleich die 1×1 Oberfläche in der Hälfte ohne Stapelfehler zu sehen. Die 7×7 ist nur eine von mehreren möglichen Strukturen dieses DAS Modells, die alle dadurch gekennzeichnet sind, dass die Gitterkonstante ihrer Einheitszellen ein ungeradzahliges Vielfaches der Gitterkonstante des Volumenmaterials ist. Die kleinste dieser $(2n+1)\times(2n+1)$ -Rekonstruktionen ist die 3×3 -Rekonstruktion. Auf der Silizium-Oberfläche ist es möglich, verschiedene andere DAS Strukturen, insbesondere 5×5 und 9×9 , durch Verspannungen des Kristalls, extrem schnelles Abkühlen von hohen Temperaturen („Quenching“) oder Zugabe von Fremdatomen zu erzeugen [6, 7, 8, 9]. In Abb. 2.7 ist eine STM-Aufnahme der 7×7 Rekonstruktion gezeigt, in den Abb. 2.8 und Abb. 2.9 STM-Aufnahmen einer Germanium-induzierten Koexistenz der 5×5 - und 7×7 -Rekonstruktionen sowie einer durch Verspannung 5×5 -rekonstruierten Oberfläche.

2.2.2 Si(100)- 2×1

Jedes Atom der unrekonstruierten Si(100)-Oberfläche (Abb. 2.10 und 2.13) besitzt zwei dangling bonds. Die Dichte an dangling bonds und damit die freie Energie kann halbiert werden, indem benachbarte Silizium-Atome aus je einem ihrer dangling bonds eine interatomare Bindung bilden. Je zwei benachbarte dangling bonds bilden auf diese Weise einen Dimer. Die 2×1 -Rekonstruktion der Si(100) Oberfläche bildet Reihen solcher Dimere aus (Abb. 2.4, 2.11 und 2.13).

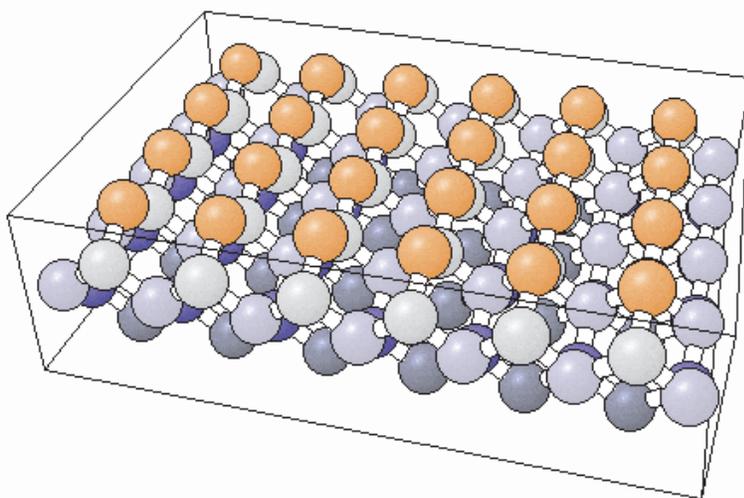


Abbildung 2.10: Unrekonstruierte Si(100)-Oberfläche (entnommen aus „NIST Surface Structure Database“ [11])

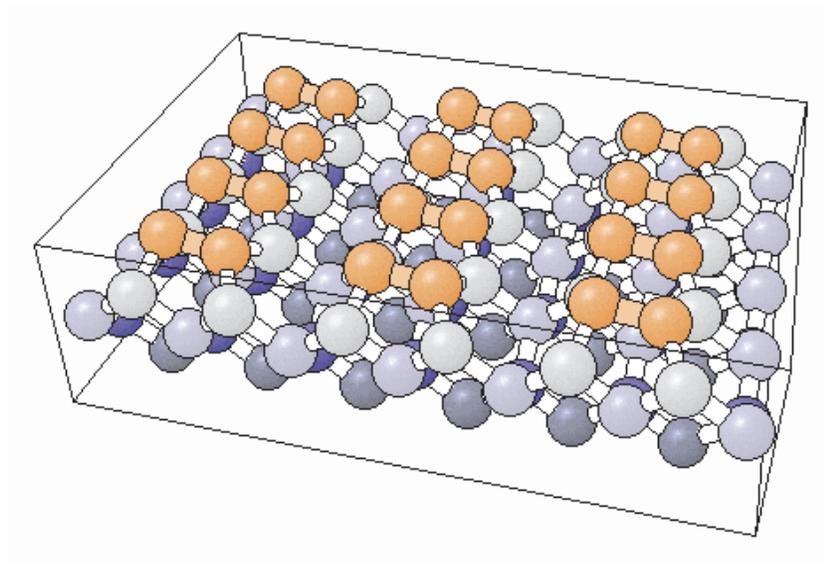


Abbildung 2.11: Symmetrische Dimerreihen der $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ Rekonstruktion (entnommen aus „NIST Surface Structure Database“ [11]).

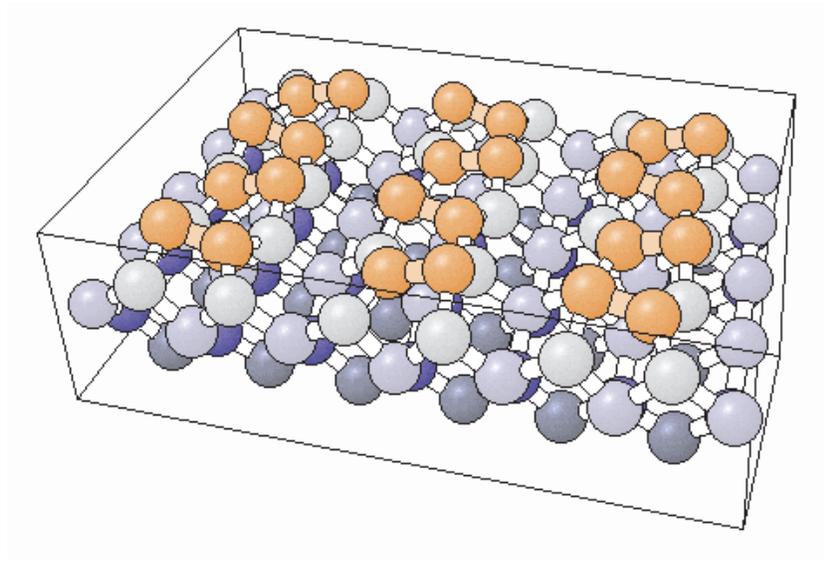


Abbildung 2.12: Asymmetrische Dimere der $\text{Si}(100)\text{-}c(4\times 2)$ Rekonstruktion (entnommen aus „NIST Surface Structure Database“ [11]).

Die Bindungen innerhalb des Kristalls sind bei Halbleitern, im Gegensatz zu Metallen, in hohem Maße gerichtet. Aus diesem Grund besitzen auch die dangling bonds an der Oberfläche des Siliziumkristalls eine genau definierte Richtung. Betrachtet man eine monoatomare Stufe auf Si(100), so sind die dangling bonds der beiden Ebenen, die durch diese Stufe getrennt sind, um genau 90° gegeneinander verdreht. Aus dieser Tatsache ergibt sich unmittelbar die um 90° gegeneinander verdrehte Orientierung der Dimerreihen der Si(100)- 2×1 rekonstruierten Oberfläche an einer monoatomaren Stufe (Abb. 2.14). An Doppelstufen werden die Dimerreihen dementsprechend mit unveränderter Orientierung fortgesetzt. Auf den in dieser Arbeit verwendeten Substraten mit einer Fehlorientierung („Miscut“) von unter $0,5^\circ$ werden Doppelstufen praktisch nicht beobachtet, wogegen sie auf Substraten mit Miscut über 1° den weitaus überwiegenden Anteil aller Stufen ausmachen.

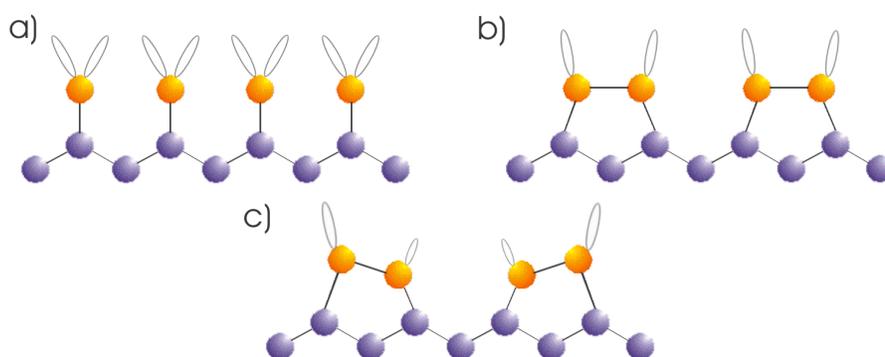


Abbildung 2.13: Seitenansicht der a) unrekonstruierten Si(100) Oberfläche, b) symmetrischen Dimerreihen und c) asymmetrischen Dimerreihen

Bevor die Dimerreihen der Si(100)- 2×1 Rekonstruktion mittels STM abgebildet werden konnten, sagten theoretische Berechnungen eine Instabilität der in Abb. 2.11 und Abb. 2.13 dargestellten symmetrischen Dimere vorher. Die stabilere Konfiguration wäre nach diesen Rechnungen eine Oberflächenrekonstruktion aus asymmetrischen Dimeren (Abb. 2.12 und 2.13). Diese können allerdings im STM nur schwer beobachtet werden, da die Energiebarriere zwischen den beiden möglichen asymmetrischen Zuständen eines Dimers so klein ist, dass die Dimere bei Raumtemperatur mit einer Periodendauer von etwa 200 fs oszillieren sollten. Die Aufnahme eines Messpunktes im STM hingegen dauert etwa 0,1 ms, so dass über viele dieser Oszillationen gemittelt wird. In Beugungsexperimenten, bei denen die Wechselwirkung im sub-fs Bereich stattfindet, könnten asymmetrische Dimere dagegen nachgewiesen werden.

Asymmetrische Dimere werden in STM-Bildern üblicherweise nahe bei Oberflächendefekten, z.B. fehlenden Dimeren beobachtet. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Dimere durch Defekte auf eine bestimmte Position festgelegt („gepinnt“) werden. Die folgenden Dimere in einer Reihe liegen dann in alternierenden asymmetrischen Zuständen vor, um

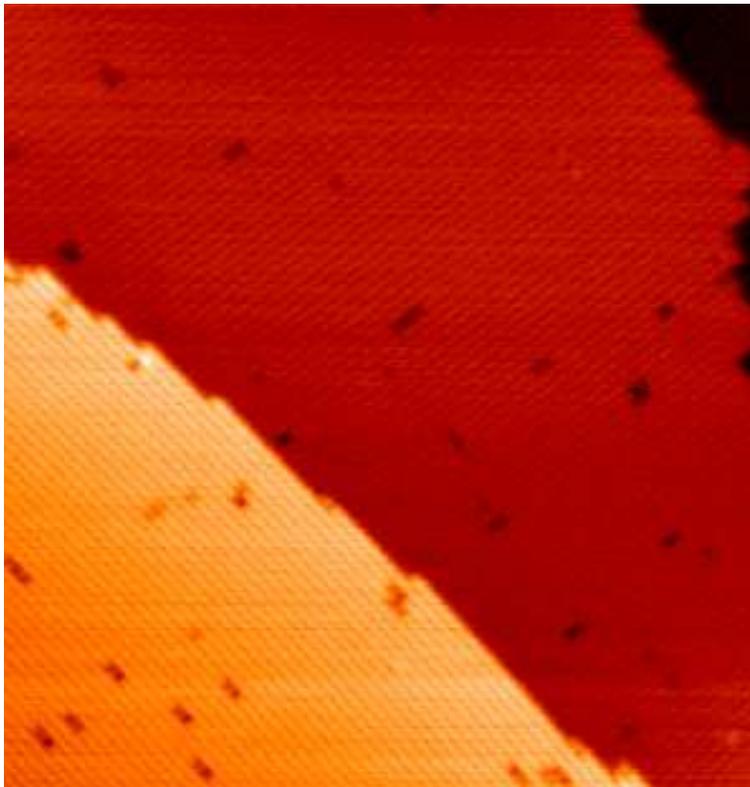


Abbildung 2.14: *STM-Aufnahme der Si(100)-2×1* *Rekonstruktion.*

Verspannungen an der Oberfläche zu minimieren. Je größer dabei der Abstand zum Defekt wird, desto seltener wird die mittels STM detektierte Asymmetrie der Dimere. Die alternierende Anordnung der asymmetrischen Dimere in einer Reihe deutet auf eine extrem starke Kopplung der Dimere innerhalb der Reihen hin. Auch zwischen benachbarten Reihen kann im STM eine Kopplung beobachtet werden, die zu einer alternierenden Anordnung der Dimere in benachbarten Reihen führt. Auf diese Weise entsteht eine weitere Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche, die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Diese Rekonstruktion kann auch im LEED nachgewiesen werden, jedoch gelingt dies nur bei sehr tiefen Temperaturen, nachdem die Oszillationen der asymmetrischen Dimere eingefroren sind.

2.2.3 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Rekonstruktionen

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Rekonstruktionen bilden sich bevorzugt auf (111)-Oberflächen von Halbleitern unter dem Einfluss von Metallen oder Halbmetallen (B, Cu, Ag, In, Sb) sowie bei der Adsorption von Gasen auf hexagonalen Flächen, wie etwa der Oberfläche von Graphit. Eine Prinzipkizze dieser Rekonstruktion, die in der Matrixschreibweise durch die Matrix

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

ausgedrückt wird, ist in Abb. 2.5 dargestellt.

Je nach der Art des Adsorbats kann das $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Übergitter entweder durch einzelne Adsorbataatome oder auch durch Gruppen dieser Atome aufgespannt werden. So wird etwa die Si(111):Ag- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenphase ebenso wie die Ge(111):Au- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion aus Trimeren von Ag- bzw. Au-Atomen gebildet [9]. All diese Rekonstruktionen besitzen die Gemeinsamkeit, dass die adsorbierten Atome oder Atomgruppen direkt über einem Kristallatom der zweitobersten Atomlage plaziert sind (T_4 -Position, vgl. Abb 2.15 a)).

Bor als Adsorbat auf Silizium besitzt darüber hinaus als bisher einziges bekanntes Element noch zwei weitere Möglichkeiten, eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf der Si(111)-Oberfläche hervorzurufen. Aufgrund des geringen Atomradius von Bor ist es möglich, dass die Boratome einen unterschiedlichen Bindungsplatz an der Oberfläche (H_3 -Position, vgl. Abb 2.15 b)) besetzen, der energetisch zwar ungünstiger als T_4 , aber doch prinzipiell möglich ist. Außerdem ist Bor wiederum aufgrund seiner geringen Größe in der Lage, einen Platz innerhalb des Kristalls einzunehmen. Dieser Platz liegt in der zweiten Atomlage des Kristalls (S_5 -Position, vgl. Abb 2.15 c)) mit einem darüberliegenden Silizium-Adatom in der T_4 -Position. Die Nomenklatur hierfür kommt aus dem Englischen und gibt die Koordinationszahl des jeweiligen Adatoms relativ zu seinen benachbarten Atomen an: H_3 = threefold hollow, T_4 = fourfold atop und S_5 = fivefold under adatom [13].

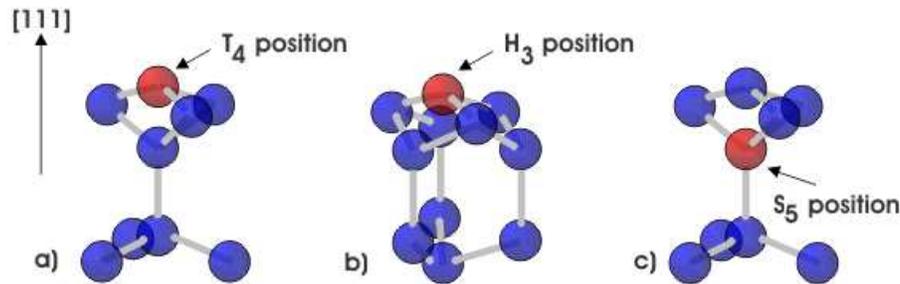


Abbildung 2.15: Die drei möglichen Bindungsplätze für Bor-Adatome in einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Dabei sind die Positionen des Bors a) über einem Siliziumatom der zweiten Lage (T_4), b) über einem Siliziumatom der vierten Lage (H_3) und c) auf einem Gitterplatz der zweiten Lage (S_5). In Klammern die jeweilige Bezeichnung des Bindungsplatzes in der gängigen Nomenklatur. (Bild entnommen aus [12])

Diese Besonderheiten der B-induzierten Oberflächenrekonstruktion von Si(111) und die Tatsache, dass Bor einer der wichtigsten Dotierstoffe der Halbleitertechnologie ist, gaben Anlass, in dieser Arbeit den Bildungsmechanismus der Bor-Oberflächenphase genauer zu betrachten (vgl. Kap. 4). Zwar war die Bor-Oberflächenphase in den vergangenen Jahren bereits Gegenstand vieler Forschungsaktivitäten [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21], eine detaillierte Untersuchung der grundlegenden Mechanismen unter Bedingungen, wie sie auch bei der Molekularstrahlepitaxie herrschen, ist in dieser Arbeit jedoch insbesondere unter dem Gesichtspunkt der möglichen Anwendung von großem Interesse.

2.3 Adsorption an Oberflächen

Die Adsorptionsfähigkeit von Atomen oder Molekülen an Oberflächen ist die Voraussetzung für jegliche chemische Reaktion an einer Oberfläche.

In der Regel wird zwischen zwei Arten der Adsorption von Molekülen an Oberflächen unterschieden: Physisorption und die Chemisorption. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Bindung zwischen dem adsorbierten Molekül und der Oberfläche.

Im Fall der Physisorption besteht die Bindung lediglich aus einer schwachen van der Waals-Wechselwirkung. Die Elektronendichte sowohl des Moleküls als auch der Oberfläche bleibt hierbei im Wesentlichen in seiner elektronischen Struktur unverändert.

Bei der Chemisorption wird eine chemische Bindung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat ausgebildet, die mit einer substanziellen Veränderung der Elektronendichte beider Bindungspartner einhergeht. Die Art dieser chemischen Bindung liegt hierbei zwischen den beiden Extremen der vollständig kovalenten oder vollständig ionischen Bindung.

2.4 Fullerene

In diesem Abschnitt sollen - nach einer kurzen historischen Betrachtung - verschiedene, für diese Arbeit wichtige, Eigenschaften der Fullerene sowie der Stand der aktuellen Forschung auf diesem Gebiet erläutert werden. Dabei kann hier kein vollständiger Überblick über das Themengebiet gegeben werden. Hierfür sei auf die Sekundärliteratur [22, 23, 24] verwiesen.

2.4.1 Historische Entwicklung

Die Geschichte der Fullerene beginnt mit ihrer Entdeckung im Jahre 1985 durch Kroto, Smalley et al. [25, 26]: fast ein Zufallsprodukt, wenn man bedenkt, dass die Arbeitsgruppe von Kroto eigentlich die Bildung von Kohlenstoffclustern in Sternnebeln unter Hochtemperaturbedingungen nachvollziehen wollte. Bei geeigneten Bedingungen ergaben sich Spektren, die nur durch ein geschlossenes System von 60 Kohlenstoffatomen erklärt werden konnten. Kroto versuchte zunächst, eine Erklärung mit Hilfe eines Netzes aus sechseckigen Kohlenstoffringen, wie sie in den Kristallebenen des Graphits vorkommen (Abb. 2.17), zu finden. In diesem Zusammenhang erinnerte er sich an die geodätischen Kuppeln, die der Architekt Richard Buckminster Fuller für die Weltausstellung in Montreal im Jahre 1967 erbaut hatte. Die Konzepte von Fuller sowie Krotos Beschäftigung mit antiken japanischen Korbflechttechniken ergaben, dass solchen Ebenen von C-Sechsecken nur durch den zusätzlichen Einbau von Fünfecken in geschlossene Formen übergeführt werden konnten. Letztendlich postulierten Kroto und seine Mitarbeiter für das neuentdeckte Molekül eine ikosaedrische Symmetrie (die Form eines Fußballs) und benannten es zu Ehren des Architekten Fuller *Buckminsterfulleren*. Wegen seiner Fußballform wird es auch oft als *buckyball* bezeichnet (Abb. 2.16).

Mittlerweile wird der Name *Fullerene* auch für zahlreiche weitere Moleküle mit Käfigstruktur vom Typ C_n verwendet. Hierbei ist interessant, dass oberhalb von $n = 30$ nur Moleküle mit geradzahligem n auftreten. Für derartige polyedrische Strukturen hatte bereits Leonhard Euler, ausgehend von seinem Polyeder-Theorem

$$f + s = k + 2 \tag{2.2}$$

im Jahre 1759 einige wichtige Beziehungen formuliert. Hierbei bezeichnen f , s und k die Flächen, Schnittpunkte und Kanten des Polyeders. Nach Gleichung 2.2 ist z.B. die Anzahl der Fünfecke in Strukturen, die lediglich aus Fünf- und Sechsecken bestehen, auf 12 begrenzt, die Anzahl der Sechsecke kann dagegen variiert werden. Kroto und Smalley

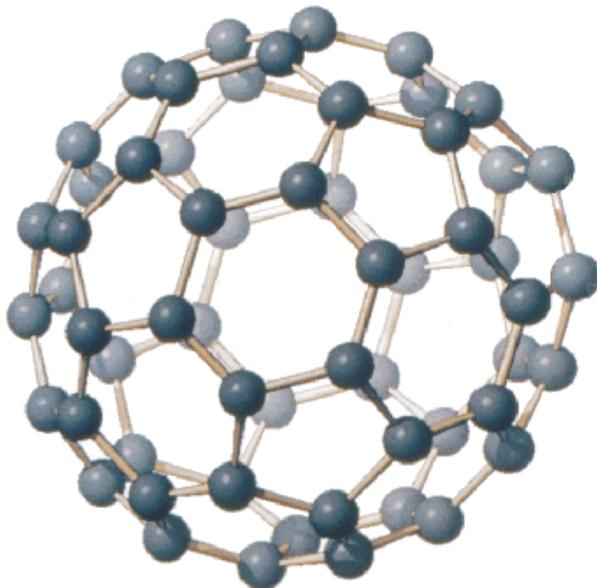


Abbildung 2.16: Käfigstruktur eines C_{60} -Moleküls

formulierten ergänzend ein Stabilitätskriterium (*isolated pentagon rule*), nach dem Fullerene nur dann stabil sind, wenn sie keine direkt aneinandergrenzenden Fünfecke besitzen. Das kleinste Fulleren, das dieses Stabilitätskriterium erfüllt, ist C_{60} . Das Kriterium wurde bis heute vielfach auf experimentelle Weise bestätigt.

Zur weiteren Nomenklatur bleibt noch anzumerken, dass röhrenförmige Cluster aus größenordnungsmäßig 1000 C-Atomen als *Carbon Nanotubes* bezeichnet werden. Kristalle aus Fullerenmolekülen nennt man *Fullerite*. Sind diese auf Zwischengitterplätzen mit Alkalimetallen dotiert, spricht man von *Fulleriden*. Weiterhin existiert noch die Möglichkeit, die Fullerenmoleküle selbst zu dotieren. Man unterscheidet dabei zwischen exohedralem und endohedralem Dotieren, je nach Anlagerung des Dotierstoffs außerhalb oder innerhalb des Moleküls.

Der eigentliche experimentelle Zugang zur Familie der Fullerene ergab sich erst durch die erfolgreichen Experimente von Krätschmer et al. 1990 [27, 28], die erstmals Fullerene in größeren Mengen herstellen konnten. Im Gegensatz zur vorher benutzten Laserablation, die stets nur Fullerene in geringen Mengen hervorbrachte, konnten mit diesem neuentwickelten Verfahren C_{60} und weitere Fullerene jetzt in Mengen von einigen Gramm produziert werden. Im Krätschmer-Huffman-Verfahren wird durch resistives Heizen zweier Graphitelektroden unter Helium-Überdruck ein C_{60} -haltiger Ruß hergestellt, der anschließend durch Flüssigkeitschromatographie separiert wird.

1996 erhielten Kroto, Curl und Smalley für ihre Entdeckung den Nobelpreis.

2.4.2 Struktur von C_{60}

Geometrische Struktur

Die 60 Kohlenstoffatome im C_{60} befinden sich an den Ecken eines verkürzten Ikosaeders, in dem alle Bindungsplätze gleichwertig sind. Dieser Ikosaeder setzt sich aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken zusammen. Dabei sind die Fünfecke jeweils von Sechsecken umringt, C_{60} erfüllt also das von Kroto und Smalley aufgestellte Stabilitätskriterium. Aufgrund der Bindungsverhältnisse im C_{60} , auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird, sind die Kanten der aneinandergrenzenden Sechsecke etwas kürzer als die Kanten zwischen Fünf- und Sechsecken. Es handelt sich also genaugenommen nicht um einen regulären verkürzten Ikosaeder, das C_{60} -Molekül verfügt jedoch über den höchsten möglichen Symmetriegrad aller bekannten Moleküle [22]. Die hauptsächlichen strukturellen Eigenschaften von C_{60} sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Eigenschaft		Referenz
Form	verkürzter Ikosaeder	
Anzahl der Fünfecke	12	
Anzahl der Sechsecke	20	
C-C Bindungslänge (Fünfeck)	1,46 Å	[29]
C=C Bindungslänge (Sechseck)	1,40 Å	[29]
mittlerer Durchmesser	7,10 Å	[30]
Außendurchmesser	10,34 Å	
Dicke der C_{60} -Schale	3,34 Å	[22]
Volumen pro C_{60}	$1,87 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$	
Elektronenaffinität	2,65 eV	[31]
Ionisationspotential	7,58 eV	[32]

Tabelle 2.1: Strukturelle Eigenschaften von C_{60}

Elektronische Struktur

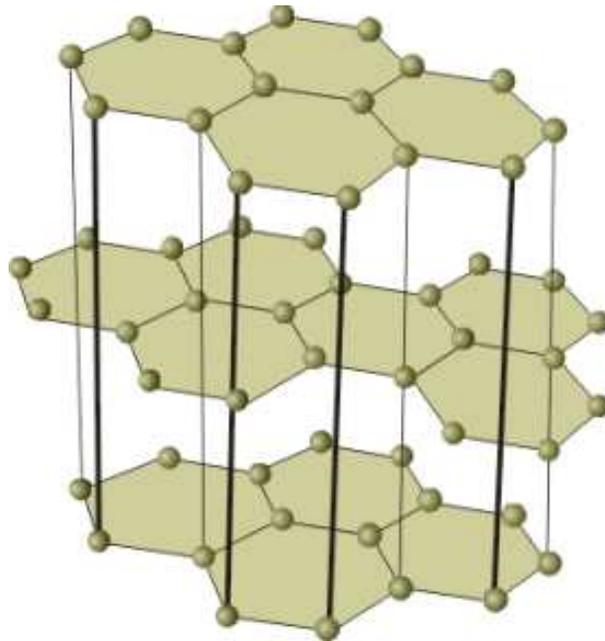


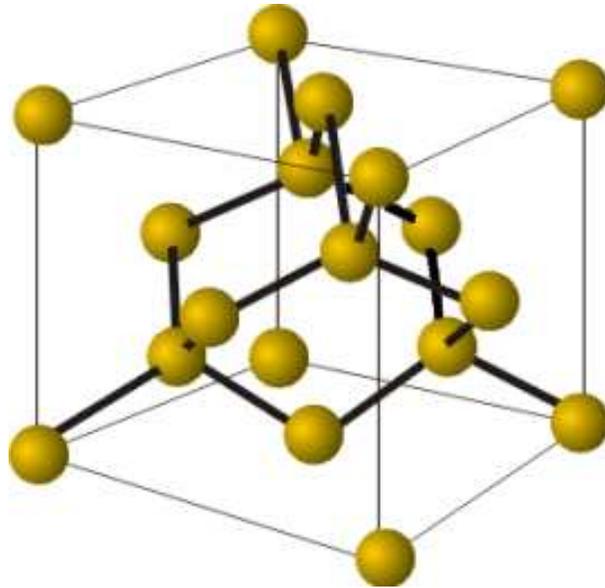
Abbildung 2.17: Gitterstruktur von Graphit

Um die Besonderheiten des C_{60} -Moleküls hinsichtlich seiner elektronischen Struktur hervorzuheben, soll an dieser Stelle auf die drei kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs - Graphit, Diamant und Fullerene - eingegangen werden.

In den Schichten des Graphits ist jedes Kohlenstoffatom über σ -Bindungen eines sp^2 -hybridisierten Systems an seine drei Nachbaratome gebunden. Die restlichen Elektronen, also ein Elektron eines jeden C-Atoms, bilden ein delokalisiertes π -System. Dieses ist für die sehr schwache Wechselwirkung zwischen den einzelnen Graphitebenen verantwortlich.

Im Gegensatz zum Graphit liegt der Kohlenstoff im Diamant (Abb. 2.18) in sp^3 -hybridisierter Form vor, er hat daher 4 Bindungspartner. Daraus ergibt sich die tetraedrische Struktur des Diamantgitters.

Jedes Kohlenstoffatom im C_{60} besitzt drei kovalente Bindungen, nämlich zwei Einfachbindungen entlang der Kanten zwischen Fünfeck und Sechseck und eine Doppelbindung entlang der Kante zwischen zwei Sechsecken. Wären diese Bindungen koplanar, so wären sie den sp^2 -Bindungsverhältnissen des in Abb. 2.17 dargestellten Graphits sehr ähnlich. Die Krümmung der C_{60} -Oberfläche bewirkt allerdings eine geringe Hybridisierung der sp^2 -Orbitale und mischt der dominanten sp^2 -Bindung dadurch einen gewissen sp^3 -Bindungscharakter bei. Die Verkürzung der Doppelbindungen auf 1,40 Å und die Verlängerung der Einfachbindungen auf 1,46 Å in den sechseckigen Ringen beeinflussen die elektronische Struktur des Moleküls ebenfalls erheblich. Insgesamt bilden 180 der ins-

Abbildung 2.18: Gitterstruktur von *Diamant*

gesamt 240 Elektronen des C_{60} -Moleküls die 90 σ -Bindungen, die restlichen 60 Elektronen bilden ein π -System. Betrachtet man die 60 Elektronen des π -Systems als auf einer (angenäherten) Kugelschale verteilt, so werden diese nach dem Pauli-Prinzip auf verschiedene Werte der Drehimpulsquantenzahl l verteilt, die - bedingt durch magnetische Quantenzahl und Spinquantenzahl - $2l + 1$ -fach entartet sind. Die Zustände mit $l = 5$ werden so nicht vollständig besetzt. Betrachtet man nun in diesem Bereich zusätzlich die Ikosaeder-Symmetrie, so ergibt sich eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus in diesem Bereich, der damit sowohl das höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) als auch das niedrigste unbesetzte (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) enthält [33].

Die elektronische Struktur von Fullerit ist ebenfalls im Wesentlichen durch die der Moleküle bestimmt.

Aktuelle Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Fullerene

Seit Entdeckung des Buckminsterfullerens C_{60} durch Kroto und Smalley und insbesondere seit der Produktion von Fullerenen in makroskopischen Mengen mit Hilfe der Krätschmer-Huffman-Methode hat sich ein großes Forschungsgebiet rund um dieses neuartige Molekül herausgebildet. Ein Blick auf die Publikationen der letzten Jahre lässt vor allem zwei vielversprechende Schwerpunktthemen erkennen:

Zum Einen besteht seit Beginn ein reges Interesse an der Herstellung und Charakterisierung von C_{60} und anderen Fullerenen, wie etwa C_{70} und C_{84} . Der Hauptanteil der

Publikationen beschäftigt sich hierbei mit C_{60} , das von allen Molekülen die höchstmögliche Symmetrie besitzt und daher von besonderem Interesse für die Forschung ist. In der Folge wurde C_{60} mit den verschiedensten Methoden, unter anderem durch Adsorption auf diversen Oberflächen, charakterisiert. Die Rastertunnelmikroskopie bietet hier ein hervorragendes Werkzeug zur Untersuchung der Adsorption von C_{60} und der Wechselwirkung zwischen Fullerenen und Oberflächen wie etwa von Gold [34, 97], Silber [36, 37], Germanium [38], Aluminium [39, 40] oder Silizium [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Die Rastertunnelmikroskopie bot in der Vergangenheit ebenso ausgezeichnete Möglichkeiten, das epitaktische Wachstum von C_{60} Schichten auf verschiedenen Substraten zu verfolgen, wie die einzigartige Chance, Nanokristallite aus höheren Fullerenen zu untersuchen. Ferner wurden mit Hilfe von STM-Spitzen einzelne C_{60} Moleküle oder C_{60} Schichten auf Oberflächen direkt manipuliert [22]. Die Abbildung einzelner Fullerenmoleküle mit dem STM gestaltete sich dagegen aufgrund der Rotationsfreiheitsgrade der C_{60} Moleküle bei Raumtemperatur als sehr schwierig (sie rotieren sogar im Kristallverbund des Fullerits bei Raumtemperatur). Es konnten jedoch Bilder aufgenommen werden, die eine innere Struktur der Fullerene teilweise erkennen lassen [53].

Weitere Analysetechniken, die in den letzten Jahren zur Untersuchung von Fullerenen Anwendung gefunden haben, sind unter anderem High-Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy (HREELS), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) und Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) [54, 55, 56].

Zum Anderen wurden bereits zahlreiche Arbeiten über die Verwendbarkeit von dickeren Fullerschichten für neuartige Anwendungen vorgestellt. Das Spektrum der Anwendungen, in die C_{60} integriert werden kann, reicht von C_{60} -Transistoren [57, 58, 59] bis hin zu logischen Schaltungen und Speicherzellen für SRAM [60]. Weitere Forschungsaktivitäten konzentrierten sich auf die Erzeugung von Schichten bzw. Polymerschichten aus Fullerenen auf verschiedenen Substraten und auf die Herstellung von Siliziumcarbid-Schichten.

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von Fullerenen von sub-Monolagen-Bereich bis hin zu wenigen Monolagen untersucht. Zielsetzung war dabei, die Verwendbarkeit von Fullerenen zur Erzeugung von Quantenbauelementen zu untersuchen.

2.5 Siliziumcarbid

Siliziumcarbid war für die Menschheit nie so faszinierend wie etwa Diamant, was wohl daran liegen mag, dass SiC in in der Natur praktisch nicht rein vorkommt. So wurde SiC erstmals im Jahre 1905 in einem Meteoriten nachgewiesen [61], größere natürliche SiC-Vorkommen wurden bis heute nicht gefunden. Siliziumcarbid ist auch unter dem Namen „Carborundum“ bekannt. Diesen Namen erhielt es von G. Acheson, der 1891 Kohlenstoff und Aluminiumsilikate verschmolz [62]. Dabei entstanden kleine, harte, durchscheinende, blaue Kristalle. Acheson glaubte zunächst, daß es sich um eine Verbindung aus Kohlenstoff und Aluminium handelte. Da in der Kristallographie geschmolzenes Aluminiumoxid

Co-rundum genannt wurde, nannte er in Anlehnung an diesen Namen sein neues Material Carbo-rundum. Als Acheson später entdeckte, daß seine Kristalle kein Aluminium enthielten, sondern nur aus Kohlenstoff und Silizium bestanden, hatte sich der Name Carborundum schon im Alltagsgebrauch festgesetzt. Aufgrund seiner großen Härte wurde SiC seitdem als Schleifmittel verwendet.

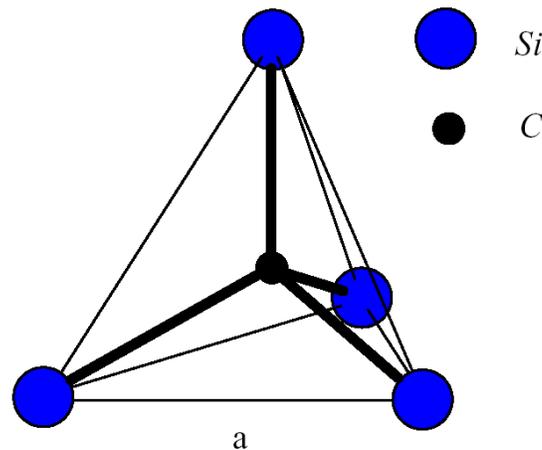


Abbildung 2.19: Tetraedrische Konfiguration von Siliziumcarbid mit einem Kohlenstoffatom und seinen 4 nächsten Silizium-Nachbarn. Der Abstand a zwischen zwei Si-Atomen beträgt $3,08\text{\AA}$, der Abstand zwischen Kohlenstoff- und Siliziumatomen beträgt $1,89\text{\AA}$.

Noch heute wird SiC nach dem von Acheson vor über 100 Jahren benutzten Verfahren hergestellt. Da bei diesem Verfahren polykristallines SiC entsteht, wird das Acheson-Verfahren nur zur Herstellung von SiC als Schleifmittel verwendet. Zur Herstellung großer Einkristalle wird heute das 1955 von Lely [63] entwickelte und 1978 von Tairov und Tsvetkov [64] verbesserte Lely-Verfahren verwendet. Ein weiterer Durchbruch in diesem Gebiet gelang Matsunami 1981 [65]. Bei dem von ihm entwickelten Verfahren wird SiC epitaktisch aus der Gasphase auf Silizium- oder Siliziumkarbid-Substraten als dünner Film abgeschieden.

SiC ist ein Verbindungshalbleiter mit tetraedrischer Koordination (Abb. 2.19). Die wohl faszinierendste Eigenschaft des Siliziumcarbid ist die Möglichkeit der Bildung von Polytypen. Unter Polytypie versteht man die Fähigkeit von Kristallen, unterschiedliche Kristallstrukturen hervorzubringen, die sich nur in der Lage- oder Zusammensetzungsvariation von Kristallebenen entlang einer kristallographischen Richtung unterscheiden [66]. Als Folge der tetraedrischen Bindungsverhältnisse ist im SiC-Einkristall sowohl eine kubische, als auch eine hexagonale oder rhomboedrische Symmetrie möglich. In den meisten Fällen erhält man entweder eine kubische Zinkblende-Struktur oder eine hexagonale Wurtzit-Struktur, die sich durch die verschiedenen möglichen Stapelfolgen der Kristallebenen unterscheiden. Von SiC kennt man bis heute etwa 200 verschiedene polytype Modifikationen.

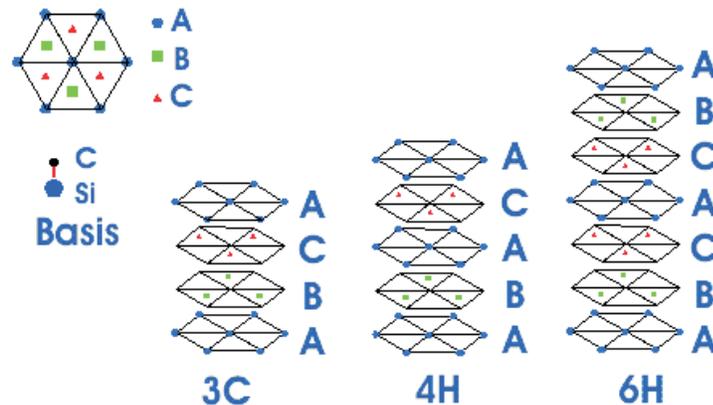


Abbildung 2.20: Stapelfolge der Kristallebenen in den 3 hauptsächlich auftretenden SiC-Polytypen

In Abb. 2.20 sind die drei wichtigsten Polytypen dargestellt. Die Bezeichnung C betont dabei die kubische Symmetrie, H die hexagonale (Ramsdell-Notation, [67]). Oft wird auch hexagonales SiC mit α -SiC und kubisches mit β -SiC bezeichnet. Auf den Oberflächen der verschiedenen SiC-Polytypen lassen sich eine Reihe von Oberflächenrekonstruktionen beobachten, die von den Elementhalbleitern nicht bekannt sind [171, 69]. Als Beispiel kann hier die 3×3 Rekonstruktion von SiC(0001) dienen [70].

Aus der Sicht der Halbleitertechnik ist wohl die große indirekte Bandlücke von Siliziumcarbid die wichtigste Eigenschaft dieses Materials. Bei den verschiedenen Polytypen variieren die Bandlücken im Bereich von 2.2 eV bis 3.3 eV [71]. Durch die große Bandlücke wird die thermische Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren gegenüber den klassischen Halbleitern wie etwa Silizium (1,12 eV) oder Germanium (0,7 eV) deutlich erschwert. Das bedeutet, dass Halbleiterbauelemente aus Siliziumcarbid auch noch bei hohen Temperaturen ihre volle Funktionsfähigkeit behalten. Diese Eigenschaft, zusammen mit der großen Härte, sowie seine chemische und Strahlungsresistenz [72] machen das Material außerordentlich attraktiv für Anwendungen auf dem Gebiet der Hochtemperatursensorik und -elektronik. Eine weitere Folge aus der großen Bandlücke ist die relativ hohe Durchbruchfeldstärke (2×10^6 V/cm). Am Markt erhältliche Dioden mit einer Durchbruchfeldstärke von bis zu 1000 V haben außerdem den Vorteil eines gegenüber Silizium um Größenordnungen geringeren Leckstroms [73]. Durch die Größe der Bandlücke ergibt sich auch direkt eine mögliche optische Anwendung von SiC im blauen Spektralbereich [74]. Von Nachteil ist hier allerdings, dass alle Polytypen von SiC indirekte Halbleiter sind.

Für Bauelemente, in denen Si und SiC enthalten ist, ist die Lage der Bänder relativ zueinander sehr interessant. Durch Vergleichen der Schottky-Barrierenhöhen kann der Bandoffset zwischen Si und SiC ermittelt werden. Die Lage der Bänder zeigt Abb. 2.21, dort ist zum Vergleich auch noch Diamant (C) als Halbleiter eingezeichnet. Für 3C-SiC liegt, wie den Daten von Wang et al. [75] zu entnehmen ist, das Valenzband 1,4eV

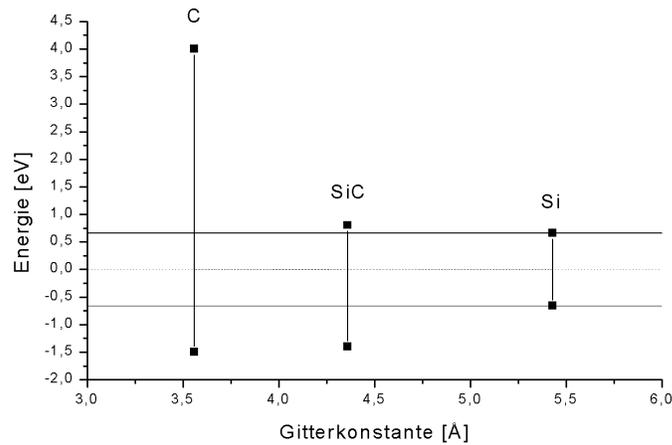


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung des Bandoffsets von SiC und C relativ zu Silizium.

unter der Fermienergie und das Leitungsband 0,8eV darüber. Für andere Polytypen von SiC bleibt die Energie des Valenzbandes nahezu unverändert. Entsprechende Messungen von Dombrowski et al. [76] zeigen keine nennenswerte Valenzbanddiskontinuität zwischen den verschiedenen SiC-Polytypen. Berechnungen von Qteish [77] gehen von einem im hexagonalen SiC um 0,13 eV höheren Valenzband als im kubischen SiC aus.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Methoden der Oberflächenanalytik

3.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie durch Binnig und Rohrer im Jahre 1982 [78, 79] ermöglicht den Zugang zu Leiter- und Halbleiteroberflächen auf atomarer Ebene; vor diesem Zeitpunkt war es nur sehr indirekt möglich, Aufschluß über die atomare Struktur einer Oberfläche zu erhalten. Dabei ist der experimentelle Aufbau denkbar einfach: eine scharfe Metallspitze wird auf weniger als 1 nm an die Probenoberfläche angenähert. Wird eine Spannung zwischen beiden angelegt, beginnt ein Tunnelstrom zu fließen, der zur Messung und Regelung benutzt wird.

Die erste Anwendung der Tunnelmikroskopie auf eine Halbleiteroberfläche stammt ebenfalls von Binnig et. al [80]. Sie konnten die 7×7 -rekonstruierte Si(111)-Oberfläche erstmals mit atomarer Auflösung abbilden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Rastertunnelmikroskopie auf adsorbatbedeckte Siliziumoberflächen angewendet. An dieser Stelle möchte ich einen kurzen Überblick über die Rastertunnelmikroskopie geben, da sie einen entscheidenden Teil meiner Arbeit darstellt. Für umfassendere Informationen sei auf die Fachliteratur verwiesen, die sich mit diesem Thema schon vielfach befasst hat [81, 82, 83, 84].

Theorie

Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Diesem liegt die Wellennatur der Elektronen zugrunde, weswegen er mit den Mitteln der klassischen Physik nicht beschrieben werden kann. Der Tunnelvorgang durch eine Potentialbarriere wurde schon vor der Entwicklung des STM theoretisch behandelt, z.B. um die Feldemission [85] oder den elektrischen Strom durch eine Metall-Isolator-Metall

(MIM) Struktur [86] zu beschreiben. Um die atomar aufgelösten Bilder, die mit Hilfe des STM aufgenommen werden, zu verstehen, mussten diese Modelle um die laterale Struktur der Oberfläche erweitert werden. Frühe Modelle aus den Jahren um 1983, die die atomare Struktur der Oberfläche berücksichtigten, stammen u.a. von Garcia et al. [87], Stoll et al. [88] und Tersoff und Hamann [89]. Die Arbeit von Tersoff und Hamann verdient insofern Beachtung, als sie die auf der Oberfläche gemessene Struktur auf ein recht einfaches Konzept zurückführt - die Zustandsdichte der Leitungs- oder Valenzelektronen. Nachdem in den meisten STM-Experimenten der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe die Messgröße darstellt, ist es nötig, eine theoretische Beziehung für diesen Strom aufzustellen. Tersoff und Hamann formulieren den Tunnelstrom als

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu}^{\nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}), \quad (3.1)$$

wobei $f(E)$ die Fermi-Verteilung, $M_{\mu\nu}$ das Element der Tunnelmatrix zwischen den Zuständen ψ_{μ} der Spitze und ψ_{ν} der Probe, E_{μ} und E_{ν} die ungestörten Zustände in Abwesenheit des Tunnelvorgangs und U die angelegte Spannung bezeichnen. Der Beitrag inversen Tunnelns wird hierbei vernachlässigt.

Betrachtet man die Tunnelspitze als punktförmig und setzt man geringe Spannungen und niedrige Temperaturen voraus, so vereinfacht sich der Ausdruck für den Tunnelstrom zu

$$I \propto \frac{V}{d} \exp(-A\phi^{1/2}d), \quad (3.2)$$

wobei ϕ die Barrierenhöhe zwischen den beiden Elektroden, V die angelegte Spannung, d der Abstand der beiden Elektroden und $A = 1,025(eV)^{-1/2}\text{\AA}^{-1}$ ist. Gleichung 3.2 sagt also z.B. aus, dass eine Änderung des Abstands um 1\AA eine Änderung des Tunnelstroms um etwa eine Größenordnung bedingt. Dies und die Tatsache, dass bei atomar scharfen Tunnelspitzen das Atom an der Spitze etwa 90% Anteil am gesamten Tunnelstrom liefert, während die Atome der nächsten Lage nur etwa 10% beitragen, ist die Ursache für die hohe Ortsauflösung des Rastertunnelmikroskops.

Das Modell von Tersoff und Hamann erklärt zwar die Vorgänge im STM zum großen Teil, allerdings müssen für eine exakte Beschreibung des Tunnelvorgangs noch weitere Effekte berücksichtigt werden. Effekte höherer Ordnung wurden z.B. in den Arbeiten von Flores et al. [90], Bono et al. [91], Lucas et al. [92] und Noguera [93] integriert, Lang [94] erweiterte die Theorie um die Einflüsse von Adsorbatatomen auf den Tunnelvorgang.

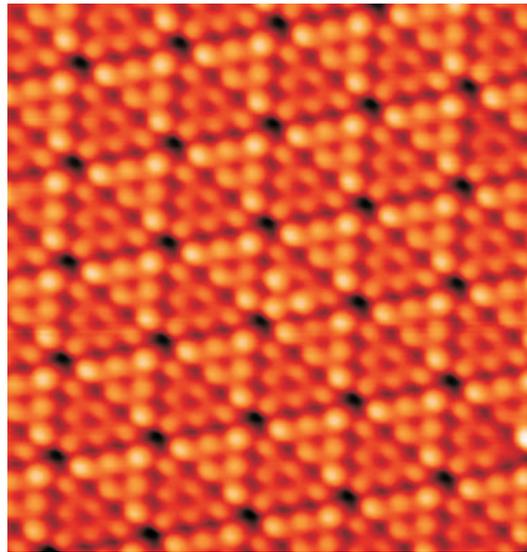


Abbildung 3.1: *STM-Aufnahme der besetzten Zustände der 7x7-Rekonstruktion, d.h. negative Polarität der Probe relativ zur Spitze (Bildgröße: 12 nm x 12 nm, $U_T = -3$ V)*

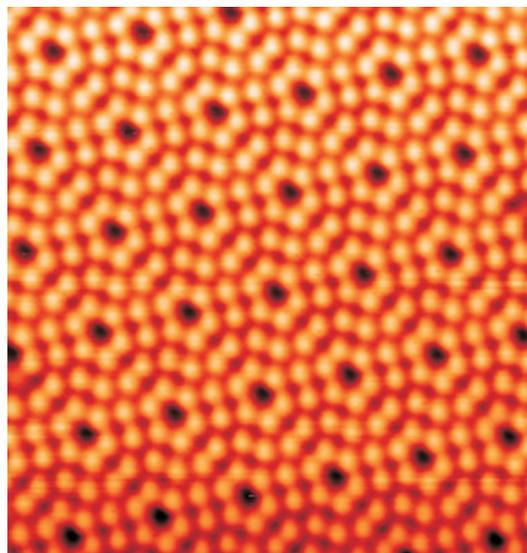


Abbildung 3.2: *STM-Aufnahme der unbesetzten Zustände der 7x7-Rekonstruktion, d.h. positive Polarität der Probe relativ zur Spitze (Bildgröße: 13,5 nm x 13,5 nm, $U_T = +1$ V)*

In den neunziger Jahren des 21. Jahrhunderts wurden verstärkt Simulationsverfahren für STM-Bilder entwickelt. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Arbeiten von Tsukada et al. [95] und Kageshima und Tsukada [96] zu nennen, deren Simulationen sogar die typischen Unterschiede zwischen den bei positiven und negativen Tunnelspannungen aufgenommenen Bilder rekonstruierter Oberflächen widerspiegeln (vgl. dazu die STM-Aufnahmen der 7x7 Oberfläche in Abb. 3.1 und Abb. 3.2).

Experiment

In der experimentellen Anordnung wird eine Metallspitze, die im Idealfall atomar scharf ist, bis auf wenige Ångstrom an die Probenoberfläche angenähert. Bei diesen kleinen Entfernungen besteht eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen Spitze und Probenoberfläche. Wird nun eine Spannung im Bereich von wenigen Volt angelegt, fließt berührungslos ein Tunnelstrom im Nanoampere-Bereich.

Um das Bild der Probenoberfläche aufzunehmen, wird nun die Spitze zeilenweise über die Oberfläche gerastert. Die Bewegung wird dabei von piezoelektrischen Keramiken (Piezo), auf die die Spitze montiert ist, durchgeführt. Diese Keramiken lassen sich durch Anlegen einer Spannung auf weniger als ein Ångstrom genau positionieren und bilden so eine wichtige apparative Grundlage für die hohe Auflösung der Rastertunnelmikroskope. Die Entfernung der Spitze von der Probe wird ebenfalls von einem Piezo gesteuert, der über eine elektronische Feedback-Schleife ständig nachgeregelt wird.

Die Regelung kann auf zwei verschiedene Arten betrieben werden:

- constant height mode

Die Spitze wird hier bei konstanter Tunnelspannung und konstanter Position des z-Piezos über die Probe gerastert, gemessen wird der Tunnelstrom. Dieser Modus ist lediglich für sehr flache und nicht verkippte Probenoberflächen geeignet. Bei Unebenheiten und Verkipfung besteht die Gefahr, dass die Spitze, die in keiner Weise nachgeregelt wird, mit der Probenoberfläche kollidiert. Aus diesem Grund wird dieser Modus selten angewendet.

- constant current mode

Hierbei werden Tunnelspannung und Tunnelstrom konstant gehalten und die Auslenkung des z-Piezos, welche über eine Feedback-Schleife nachgeregelt wird, als Maß für die Elektronendichte der Probe gemessen. Üblicherweise wird ein STM in diesem Modus betrieben, da er für die meisten Oberflächen geeignet ist.

Des Weiteren ist im STM ein großes Augenmerk auf die Vermeidung von Schwingungen jeglicher Art zu richten. Einen detaillierten Überblick aller Komponenten eines STMs gibt eine Publikation von Kuk und Silverman aus dem Jahr 1989 [97].

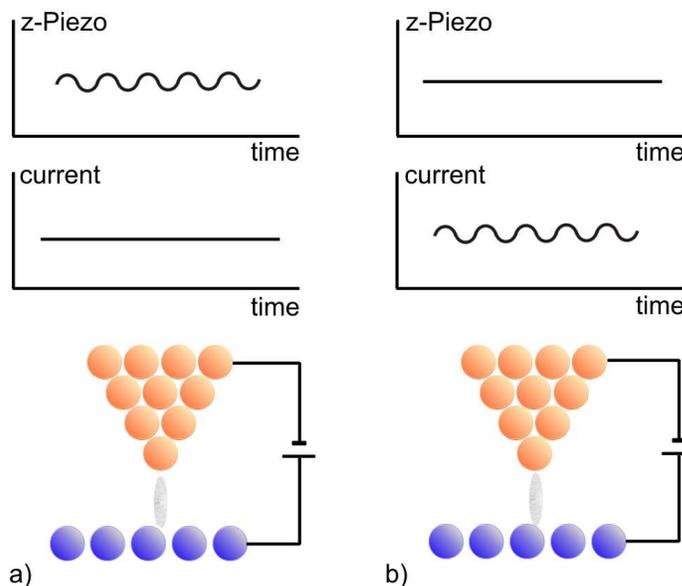


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der beiden Betriebsarten des STM: a) *constant current mode* und b) *constant height mode*

Für Experimente an wohldefinierten Halbleiteroberflächen ist eine Ultrahochvakuumumgebung (UHV) unerlässlich. Aus diesem Grund wurden von Anfang an die meisten Tunnelmikroskope für den Einsatz im UHV konzipiert. Sämtliche hier vorgestellte Messungen wurden in einem Omicron STM 1 im UHV bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der in diesem STM verwendeten Komponenten ist ein Betrieb bei höheren oder tieferen Temperaturen nicht möglich. Die verwendeten Spitzen wurden nasschemisch aus Wolfram-Draht geätzt.

Interpretation der STM-Bilder

Es muß hervorgehoben werden, daß ein STM-Bild nicht die Oberflächenstruktur im gewöhnlichen Sinne darstellt, sondern eine Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit, d.h. konstanter Zustandsdichte. Diese hängt außer von der Topographie auch von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an der Oberfläche sowie deren Verteilung auf verschiedene Energieniveaus ab. Besteht die Probe aus einem einzigen Element, spiegelt die Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit recht gut die Oberflächenstruktur wider. Handelt es sich jedoch um eine Verbindung, macht sich zusätzlich die Elementzusammensetzung der Oberfläche bemerkbar - Atom für Atom. Ein einzelnes Fremdatom auf einer homogenen Oberfläche z.B. erscheint im Bild entweder als Erhöhung oder als Mulde (vgl. Abb. 3.4), je nach seinen elektronischen Eigenschaften. Fremdatome, die leichter Elektronen abgeben als die anderen Probenatome, werden bei positiver Vorspannung der

Spitze schon bei größeren Spitzenabständen den gleichen Tunnelstrom hervorrufen wie die anderen Atome, es kommt zu einem Höcker im Oberflächenprofil. Bei negativer Vorspannung misst man dementsprechend eine Mulde. Im allgemeinen sind also strukturelle und chemische Bildinformationen überlagert.

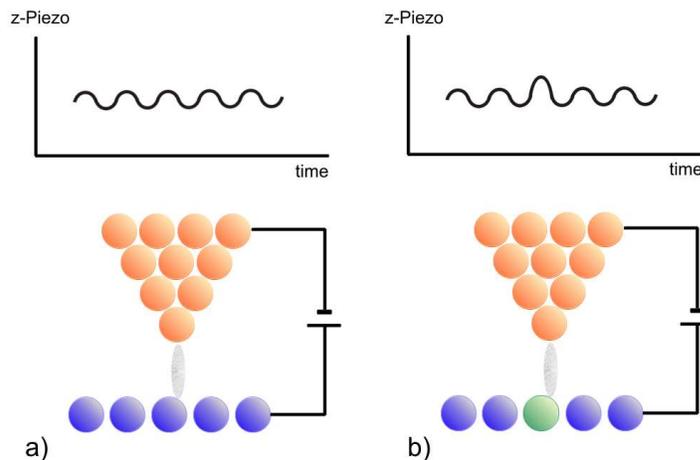


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der im STM gemessenen Höhe a) ohne Fremdatome und b) mit einem Fremdatom auf der Oberfläche.

Des Weiteren wird die Interpretation von STM-Bildern oft durch sogenannte Artefakte erschwert. Bei ihnen handelt es sich um gemessene Strukturen, die nicht von der Probenoberfläche selbst herrühren, sondern vom Messaufbau. Ist z.B. die STM-Spitze nicht atomar scharf, sondern setzt sich aus mehreren Atomen zusammen, so erzeugt jedes der Spitzenatome einen Beitrag zum Tunnelstrom. Auf diese Weise wird jede Stelle auf der Probe mehrfach gemessen - das erzeugte STM-Bild stellt dann eine Überlagerung all dieser Messungen dar.

3.1.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

LEED ist die älteste der Oberflächenanalyse-Methoden. Sie wurde bereits 1927 von Davisson und Germer verwendet [98]. Bei LEED-Untersuchungen wird die Festkörperoberfläche mit Hilfe von niederenergetischen Elektronen untersucht, deren Beugung es ermöglicht, Aussagen über die Struktur der Oberfläche zu machen.

Niederenergetische Elektronen, deren typische Energien zwischen 30 und 300 eV betragen, besitzen Wellenlängen in der Größenordnung mehrerer Ångstrom, was aus der De-Broglie-Gleichung

$$\lambda = \frac{h}{p_x} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \quad (3.3)$$

folgt. Diese Wellenlängen besitzen die gleiche Größenordnung wie der interatomare Abstand sowohl parallel als auch senkrecht zur Festkörperoberfläche. Dadurch können die Elektronen von den Oberflächenatomen des Festkörpers gebeugt (elastisch gestreut) werden. Da der Streuquerschnitt für niederenergetische Elektronen sehr groß ist, besitzt der einfallende Elektronenstrahl eine Eindringtiefe von nur wenigen Monolagen.

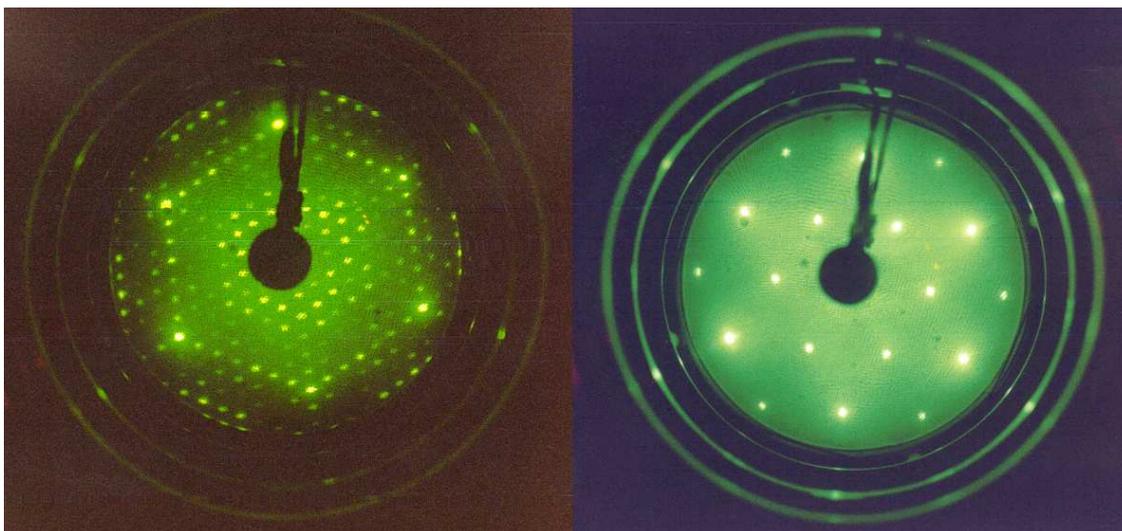


Abbildung 3.5: LEED-Beugungsmuster a) der $Si(111)$ - 7×7 -Oberfläche und b) der $Si(111)$: $B\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $R30^\circ$ -Oberfläche

Die gebeugten Elektronen fliegen radial vom Messfleck weg zu einem Detektor-Bildschirm. Diese Strahlen werden auf dem halbkreisförmigen Bildschirm als fluoreszierende Punkte sichtbar. Dieses Beugungsmuster ist ein Abbild des reziproken Gitters der Festkörperoberfläche. Aus dem LEED Muster können Informationen über die Symmetrie, Größe der Oberflächen-Einheitszelle und Qualität der Oberfläche gewonnen werden. Größere Flächen auf der Probe mit geordneter Oberflächenstruktur erkennt man z.B. an der Schärfe der LEED-Reflexe bzw. an der Existenz eines oder mehrerer Muster auf der Probe [99].

Das System, mit dem die Untersuchungen durchgeführt wurden, ist mit einem sogenannten Gegenfeld-Analysator (Retarding Field Analyzer, RFA) ausgestattet. In dieser Konfiguration werden monoenergetische Elektronen von einer Elektronenkanone emittiert. Diese Elektronen werden dann an der Probe gebeugt und fliegen im feldfreien Raum radial zum Bildschirm hin. Verschiedene Gitter zwischen Probe und Schirm dienen zur

energetischen Filterung der Elektronen. Schließlich werden die Elektronen zum Schirm hin beschleunigt und rufen dort fluoreszierende Reflexe hervor.

Wie oben bereits erwähnt, kann mit Hilfe von LEED eine Aussage über die Symmetrie und den interatomaren Abstand einer Festkörperoberfläche gemacht werden. Die oberste Atomlage eines Festkörpers kann als zweidimensionales Netz von Atomen beschrieben werden. Das reziproke Gitter dieses Netzes kann leicht konstruiert werden. Elektronenbeugung, also elastische Streuung an der Oberfläche, tritt auf, wenn der Impuls parallel zur Oberfläche zwischen den einfallenden und gebeugten Elektronenstrahlen bis auf ein ganzzahliges Vielfaches eines Gittervektors erhalten bleibt. Diese gebeugten Strahlen sind also ein Abbild des reziproken Gitters der Oberfläche und geben seine Symmetrie wieder. Ein Schema des Beugungsmusters einer Si(111)-7x7-Oberfläche und einer Si(111):B- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Oberfläche sind in in Abb. 3.5 dargestellt.

3.1.3 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) ist das am häufigsten verwendete Verfahren zur Bestimmung der Konzentration bestimmter Elemente an Festkörperoberflächen. Wenn die Oberfläche eines Festkörpers mit hochenergetischen Elektronen (typischerweise zwischen 1 und 3 keV) beschossen wird, treten die verschiedensten Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Oberfläche auf. Es ist z.B. möglich, dass ein einfallendes Elektron ein Elektron (e_1) aus einer der inneren Schalen eines Oberflächenatoms herauslöst. Ein schwächer gebundenes Elektron (e_2) aus einer äußeren Schale kann dann in das entstandene „Loch“ fallen. Dieser Übergang setzt die Energie E_1-E_2 frei, die z. B. in Form eines Photons emittiert werden kann. Alternativ kann auch ein anderes schwach gebundenes Elektron (e_3) aus dem Atom emittiert werden. Dieses besitzt dann die kinetische Energie $E_1-E_2-E_3$. Das letztere Elektron wird Auger-Elektron genannt, es ist benannt nach Pierre Auger, der als erster solche Effekte in einer Nebelkammer beobachten konnte [100]. Einen Überblick des Auger-Prozesses gibt Abb. 3.6. Die Energie der Auger-Elektronen ist in hohem Maße vom jeweiligen Element abhängig, da es von drei verschiedenen Energieniveaus im Atom abhängt. Von allen Elementen im Periodensystem hat kein Element Energieniveaus, die mit denen eines anderen Elements exakt übereinstimmen. Aus diesem Grund haben auch keine zwei verschiedenen Elemente die gleichen Auger-Elektronenenergien. Dadurch kann mit Hilfe von AES jedes Element mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium (diese besitzen nur eine Schale) identifiziert werden.

Typische Energien von Auger-Elektronen liegen im Bereich zwischen 50 und 1500 eV. Die mittlere freie Weglänge dieser Elektronen im Kristall ist im Bereich von 5 bis 50 Ångstrom angesiedelt. Der Grund dafür, dass AES ein oberflächenempfindliches Verfahren ist, liegt an der massiven inelastischen Streuung, die Elektronen in diesem Energiebereich erfahren, so dass nur Auger-Elektronen aus den äußersten Atomlagen eines Festkörpers die Chance haben, aus dem Festkörper emittiert und im Spektrum gemessen zu werden.

Unglücklicherweise sind die Auger-Elektronen nicht die einzigen Elektronen, die aus einem

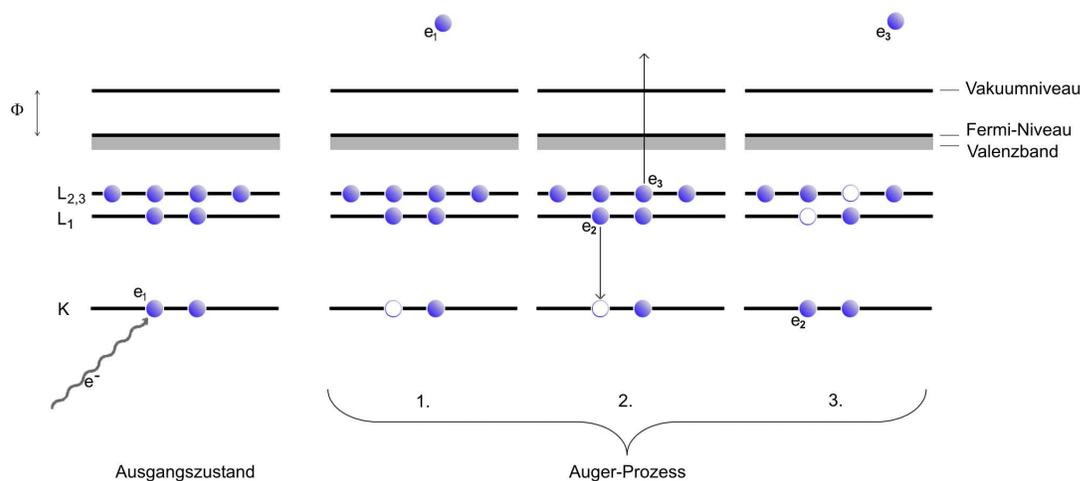


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des KLL Auger-Prozesses in einem Festkörper. Das von den einfallenden Elektronen erzeugte Loch in der K-Schale wird von einem L-Elektron gefüllt. Die überschüssige Energie wird auf ein anderes L-Elektron übertragen, das daraufhin emittiert wird.

Festkörper emittiert werden, wenn dieser mit Elektronen der Energie 3 keV bombardiert wird. Die meisten der emittierten Elektronen sind inelastisch gestreute Elektronen [101]. Ein Plot der Anzahl an emittierten Elektronen $N(E)$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie würde nur sehr schwache Peaks bei den Auger-Übergangsenergien aufweisen. Um die Detektion der Auger-Peaks zu verbessern, wird das Spektrum von $N(E)$ gewöhnlich differenziert (Abb. 3.7).

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Auger-Spektrometer handelt es sich um das bereits im Abschnitt 3.1.2 angesprochene Omicron Spectaleed System mit Gegenfeldanalysator, das eine Kombination aus LEED- und AES-System darstellt.

3.1.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist mittlerweile eine der am meisten verwendeten Techniken für die Oberflächenanalyse. Die große Stärke der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) besteht in der Möglichkeit, unabhängig von der kristallinen oder amorphen Beschaffenheit der Probe sowohl Informationen über die darin vorhandenen Elemente als auch über deren chemische Bindungen zu erhalten. Erste Experimente mit Röntgenstrahlung zur Untersuchung von

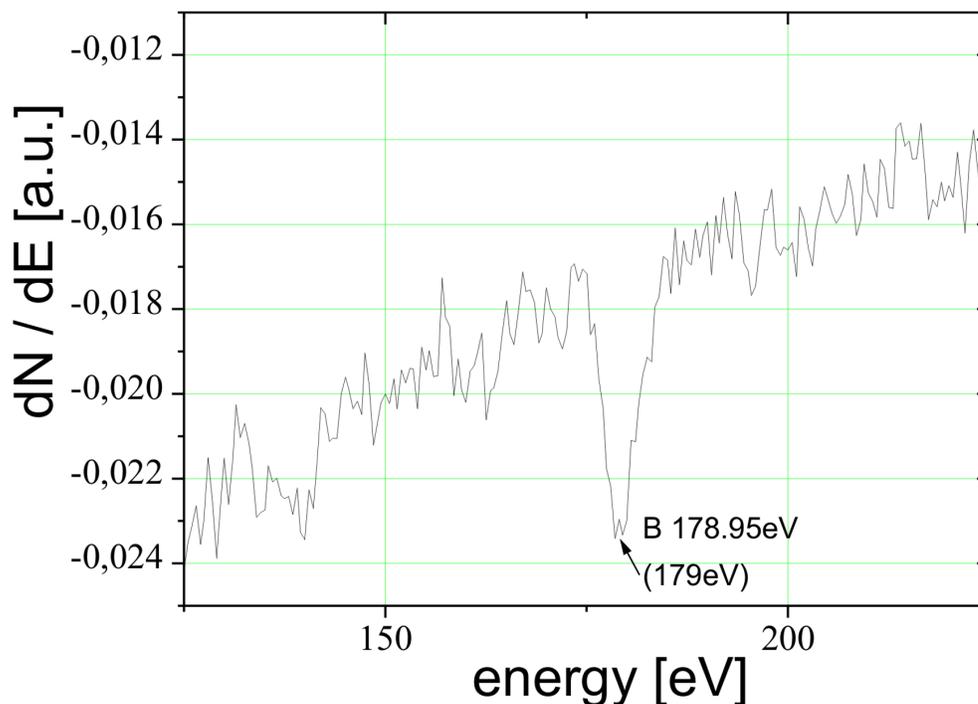


Abbildung 3.7: Auger-Spektrum einer mit Bor bedeckten Siliziumoberfläche. Bei 179 eV ist im differenzierten Spektrum der Bor-Peak deutlich erkennbar.

Bindungsenergien begannen bereits in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts [102]. Die entscheidende Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Siegbahn und Mitarbeitern aus dem Jahr 1964 [103] und beinhaltet die erste Beschreibung des Prinzips von XPS.

Im XPS werden Röntgenstrahlen der Energie $h\nu$ von den Atomen der Probe absorbiert. Ein auf diese Weise angeregtes Atom kann diese aufgenommene Energie abbauen, indem es ein Elektron emittiert (Photoemission). Mittels XPS können zwei Typen von Photoelektronen identifiziert werden - Rumpfelektronen und Valenzelektronen. Das emittierte Photoelektron (Abb. 3.8) verlässt die Umgebung des Atoms, wofür es zunächst sein Ionisationspotential überwinden muss. Dieses Ionisationspotential setzt sich zum Einen aus der Bindungsenergie (ΔW_B), die zwischen der jeweiligen Elektronenschale und dem höchsten besetzten Elektronenzustand - dem Fermi-Niveau - gemessen wird, und zum Anderen aus der Austrittsarbeit (Φ), die zwischen Fermi-Niveau und Vakuumlevel gemessen wird, zusammen. Das Photoelektron tritt also mit einer verbleibenden kinetischen Energie (W_{kin} , s. Gleichung 3.4) aus der Probe aus.

$$W_{kin} = h\nu - \Phi - \Delta W_B \quad (3.4)$$

Da die Bindungsenergien charakteristisch für die Energieniveaus jedes Atoms sind, erhält man über die kinetische Energie des Photoelektrons Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probe. Durch die geringe Austrittstiefe der Photoelektronen ist XPS eine geeignete Analysemethode für oberflächennahe Bereiche. Bei guter Auflösung der Spektren lassen sich nach Auswertung der Verschiebung von XPS-Peaks auch Aussagen zur physikalisch-chemischen Umgebung bzw. zum Bindungszustand treffen. Weiterführende Literatur zu diesem Thema sind z.B. die Monographien von Briggs und Seah [104], Cardona und Ley [105] oder Watts [106].

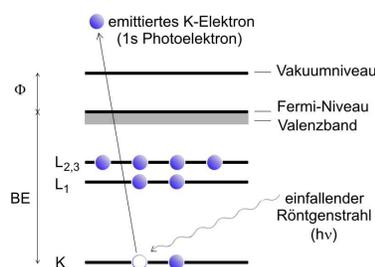


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Emission eines Photoelektrons im XPS.

Die in dieser Arbeit vorgestellten XPS-Experimente wurden teilweise in einem VG ESCALAB 250iXL Spektrometer der Universität Vigo (Spanien) bei einem Basisdruck von 5×10^{-10} mbar mit monochromatisierter Al $K\alpha$ -Strahlung bei einer Energie von 1486,92 eV durchgeführt. Weitere Experimente wurden im seit kurzem an unserem Institut vorhandenen Omicron XPS-System, bestehend aus einer DAR 400 Röntgenquelle und einem EA 125 Elektronenanalysator durchgeführt. Dessen Röntgenquelle verfügt über die Möglichkeit, sowohl mit Al $K\alpha$ -Strahlung bei 1486,92 eV als auch mit Mg $K\alpha$ -Strahlung bei 1253,6 eV anzuregen. Aufgrund der geringeren Linienbreite und dadurch besseren Auflösung wurde bei den Experimenten die Mg-Anode der Al-Anode vorgezogen.

3.1.5 Austrittsarbets - Messung

Die Austrittsarbeit einer Oberfläche ist eine von vielen Parametern abhängige Größe und ein sehr empfindlicher Indikator für den Zustand bzw. die Veränderung einer Oberfläche z.B. durch Adsorption [107, 108], Schichtabscheidung [109], Rauigkeit, Kontamination, Lichteinfall, Katalyse [110] und noch einiges mehr.

Die Kelvinsonde ist ein kontaktfreies, nicht destruktives Werkzeug, das mit Hilfe eines Kondensators veränderlicher Dicke die Austrittsarbetsdifferenz Φ_{ab} zwischen einer leitenden Probe und der Sonde selbst misst. Das Prinzip der ihr zugrunde liegenden Kelvin-Methode ist denkbar einfach und geht bis auf das Jahr 1898 zurück [111]. 1932 wurde sie durch Zisman [112] um die ac-Methode erweitert. Hier wird durch die vibrierende Sonde

eine variable Kapazität zwischen Sonde und Probe erzeugt, die einen Wechselstrom zwischen den beiden "Kondensatorplatten" generiert. Der Strom lässt sich als Funktion der zwischen den Kondensatorplatten angelegten Spannung V_b , der Austrittsarbeitdifferenz Φ_{ab} und der Kapazität des Kondensators C_{ab} wie folgt schreiben:

$$i = \frac{dQ}{dt} = (\Phi_{ab}/e - V_b) \frac{dC_{ab}}{dt} \quad (3.5)$$

Die Kelvinmethode hat eine hohe relative Genauigkeit im meV-Bereich. Sie lässt jedoch keine Bestimmung der absoluten Austrittsarbeit zu, was einen leichten Vergleich mit Daten aus der Literatur verhindert.

In dieser Arbeit wurden Austrittsarbeit-Messungen durchgeführt, um die eventuelle Chemisorption von Wasserstoff auf Bor-Oberflächenphasen nachzuweisen. Für diese Experimente wurde eine im UHV befindliche Kelvinsonde verwendet, die an der Universität Aberdeen entwickelt wurde [113].

3.2 Probenpräparation

Alle Präparationsschritte mit Ausnahme der im letzten Kapitel beschriebenen Technologieschritte zur Herstellung von Bauelementen wurden im Ultrahochvakuum durchgeführt. Der Basisdruck der UHV-Anlage betrug hierbei zwischen 8×10^{-11} mbar und 2×10^{-10} mbar. Die Substrattemperatur bei den einzelnen Präparationsschritten wurde mit Hilfe eines Infrarotpyrometers überwacht.

3.2.1 Silizium - Oberflächen

Die Silizium-Oberflächen wurden - unabhängig von ihrer Kristallorientierung - nach dem Einschleusen in der UHV-Kammer stets auf mindestens 900°C geheizt. Bei dieser Temperatur diffundiert Silizium aus dem Kristallvolumen in die Schicht natürlichen Oxids, der die Probenoberfläche bedeckt. Aus dem zunächst stöchiometrischen SiO_2 entsteht dabei im Verlauf des Diffusionsprozesses SiO . Da dieses flüchtig ist, kann die gesamte Oxidbedeckung so von der Oberfläche entfernt werden.

Si(111) - 7x7

Die im Kapitel 2.2.1 beschriebene 7x7-Rekonstruktion bildet sich auf Si(111) Oberflächen aus, die im UHV durch einen Temperaturschritt bei über 950°C bis hin zu 1250°C gereinigt und anschließend vorsichtig auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Der Temperschritt bei derart hohen Temperaturen dient dazu, die stets auf von außen eingeschleusten Proben

vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen durch Diffusion in das Kristallvolumen zu entfernen [114]. Die Abkühlung der Proben darf hierbei aber keinesfalls zu langsam erfolgen, da sonst Verunreinigungen, die an der Oberfläche eine höhere Löslichkeit als im Volumenmaterial besitzen, an die Oberfläche segregieren und diese somit wieder verunreinigen können.

Si(100) - 2x1

Für die Bildung der 2x1-Rekonstruktion auf Si(100)-Oberflächen wird die Probe ebenfalls auf eine Temperatur von etwa 1200°C gebracht. Nach der Entfernung von Kohlenstoff durch Eindiffusion in das Kristallvolumen erfolgt ein wiederum kontrolliertes Abkühlen mit einer Rate von etwa 1 K/sec. Im Gegensatz zur 7x7-Rekonstruktion muss allerdings hier eine Pause von 5 Minuten bei 900°C eingelegt werden, um die Rekonstruktion vollständig und möglichst defektfrei auszubilden.

Verdampfen von Silizium

Die Abscheidung von Silizium erfolgte durch thermisches Verdampfen von Material aus einem niedrig- bis undotierten Silizium-Einkristall. Dieser Einkristall wurde mittels Direktstrom-Widerstandsheizung auf eine Temperatur gebracht, bei der Material von der Kristalloberfläche abdampft. Auf diese Weise konnte in situ nur intrinsisches Silizium abgeschieden werden, da eine Dotierquelle gleichzeitig nicht betrieben werden konnte.

3.2.2 Adsorbate

Bor

Da Bor mit dem Tiegelmaterial Graphit Carbid bildet und andere für unsere Verdampfer verfügbare Tiegelmaterialien aufgrund der hohen benötigten Temperaturen - Bor besitzt einen Schmelzpunkt von 2300°C - ungeeignet sind, wurde hier ein Elektronenstrahlverdampfer für die Abscheidung von Bor gewählt. Bor wurde dabei in Form von Granulat mit einer Reinheit von 99,8% aus einem Graphittiegel bei einer Energie von 1 keV verdampft. Vor dem Einbringen in den Tiegel wurde das sehr poröse Granulat nasschemisch gereinigt und anschließend im UHV für mehrere Stunden ausgegast. Die Temperatur des Substrates betrug während der Abscheidung von Bor stets 630°C.

Fullerene C_{60}

Fullerene C_{60} können als mikrokristallines Pulver mit 99,9% Reinheit von der chemischen Industrie bezogen werden. Das Abscheiden auf die Probenoberfläche erfolgt durch

Sublimation einzelner Moleküle aus diesen Mikrokristallen. Am geeignetsten für die Abscheidung von Fullerenen sind die Tiegelmaterialeien Quarz und Bornitrid. In unserer Apparatur wurde ein Quarztiegel eingesetzt, der durch eine stromdurchflossene Wolframwendel geheizt wird. Für das Adsorbatmaterial C_{60} ist es wichtig, dass das im Tiegel befindliche Material gründlich ausgegast wird, da aus dem mikrokristallinen Pulver große Mengen an Gasen - vor allem Wasserstoff - entweichen.

Für den gesamten Prozess ist aufgrund der kleinen freien Weglänge der Fullerene ein äußerst geringer Basisdruck in der UHV-Anlage und ein geringer Abstand zwischen Tiegel und Probe notwendig. Die geringen Weglängen und die kleinen Mengen an abgeschiedenen Fullerenen führen auch dazu, dass die Abscheidung nicht mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert werden kann. Die Bedeckung der Oberfläche mit Fullerenen wurde stattdessen über den Heizstrom des Tiegels kontrolliert. Der Wert für die prozentuale Bedeckung wurde softwaregestützt direkt aus den STM-Aufnahmen entnommen.

Kapitel 4

Bor-Oberflächenphasen auf Silizium(111)

4.1 Allgemeines

Bor, ein Element der Gruppe III des Periodensystems, ist einer der wichtigsten Dotierstoffe der Halbleitertechnologie. Auf der Suche nach immer schärferen Dotierprofilen für die Molekularstrahlepitaxie ist man mittlerweile bei einer Dicke von einigen Monolagen - der sogenannten Delta-Dotierung [115, 116] - angelangt. Die weitere Miniaturisierung erfordert in naher Zukunft eine kontrollierte Abscheidung von Dotierstoffen im Nanometer-Bereich. Es muss also in naher Zukunft ein Übergang von der statistischen Streuung von Dotierstoffen im Kristall hin zu einem gezielten Einbau und damit scharfen Grenzflächen erfolgen. Dies und die Tatsache dass Elemente der Gruppe III auf der Si(111)-Oberfläche wohldefinierte $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° Oberflächenphasen bilden, gaben Anlass, in dieser Arbeit die Bildung dieser Bor-induzierten Rekonstruktion sowie deren Stabilität und thermisches Verhalten zu untersuchen. Die Beobachtungen, die in unseren Experimenten gemacht wurden, werden in diesem Kapitel berichtet und anschließend zur Entwicklung eines Modells herangezogen. In der Folge werden weitere Experimente vorgestellt, die das entwickelte Modell bestätigen.

4.2 Bildung von Bor-Oberflächenphasen auf Silizium: Experimente und Modell

Für unsere Experimente zur Bildung der Bor-Oberflächenphase wurde stets von einer thermisch geglätteten und danach 7×7 -rekonstruierten Si(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 3.2) ausgegangen, um eine bekannte Oberflächenstruktur als Ausgangspunkt zur Verfügung zu haben. Bor-Oberflächenphasen lassen sich auf mehrere verschiedene Arten präparieren.

Die meisten dieser Verfahren benötigen allerdings entweder komplexe Precursor-Moleküle oder Hochtemperaturschritte, um die Rekonstruktion auszubilden. Als Beispiele seien hier die thermische Zersetzung von Molekülen wie etwa Metaborsäure (HBO_2) [19] oder Dekaboran ($B_{10}H_{14}$) [20] auf der 7×7 -Oberfläche, das Verdampfen von Boroxid (B_2O_3) [16] oder das thermische Austreiben von Bor aus einem Bor-dotierten Si(111)-Wafer [117] genannt. Im Gegensatz zu diesen Methoden wurde bei der Aufbringung des Bors darauf geachtet, reines Bor mittels eines Elektronenstrahlverdampfers (ESV) in atomarer Form auf die Oberfläche aufzubringen.

Unser Verfahren verzichtet dagegen mit einer Substrattemperatur von 630°C sowohl auf hohe Temperaturen, die Diffusion von Bor auslösen können, als auch auf komplizierte organisch-chemische Oberflächenreaktionen, welche die resultierende Oberfläche verfälschen könnten und ist somit das am besten geeignete Verfahren zur Untersuchung der atomaren Prozesse auf der Probenoberfläche während der Bildung einer Oberflächenrekonstruktion.

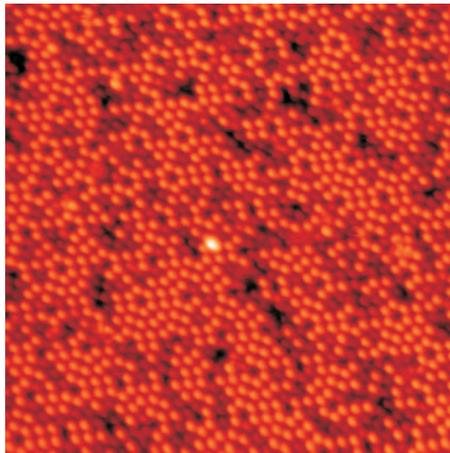


Abbildung 4.1: STM-Aufnahme der Oberfläche nach 3 Sekunden B-Abscheidung. Dunkle Atome wurden als Bor-Atome identifiziert, helle als Silizium-Atome. Die Bedeckung beträgt etwa 12% (Bildgröße: $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$, $U_T = +1\text{ V}$)

Abb. 4.1 zeigt die Oberfläche nach dem Verdampfen von etwa 0,25 Monolagen (ML) Bor. Zahlreiche der anfänglich hell aussehenden Adatome der Si(111)- 7×7 Oberfläche wurden durch den Aufdampfprozess durch dunkel erscheinende Atome ersetzt. Schon die Tatsache, dass die Anzahl dieser Adatome bei weiterem Verdampfen von Bor zunimmt, zeigt, dass es sich hier um Boratome handeln muss. Dementsprechend handelt es sich bei den hellen Adatomen um Silizium. Wertet man den Substitutionsvorgang von Silizium- durch Boratome zahlenmässig aus, so ergibt sich, dass die Siliziumatome der 7×7 -Einheitszellen bevorzugt dort durch Bor ersetzt werden (Abb. 4.2), wo die 7×7 -Rekonstruktion einen Stapelfehler (vgl. Kap. 2.2.1) aufweist.

Eine Erklärung für die bevorzugte Ersetzung dieser Atome liefert eine einfache energie-

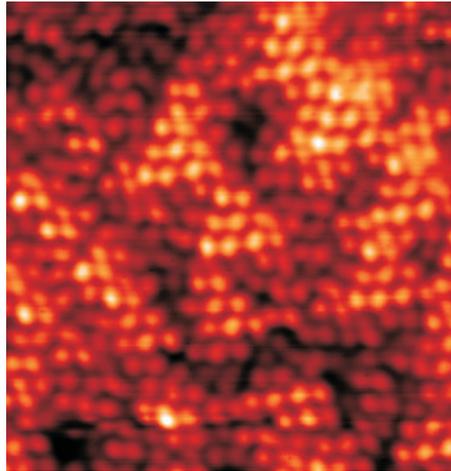


Abbildung 4.2: STM-Aufnahme nach 45% B-Bedeckung: Die Si-Atome der Hälfte der 7×7 -Einheitszelle mit Stapelfehler werden zuerst ersetzt. Die hellen Atome sind verbliebene Si-Atome in Bereichen mit Stapelfehler (Bildgröße: 11.5 nm x 18 nm, $U_T = +1$ V)

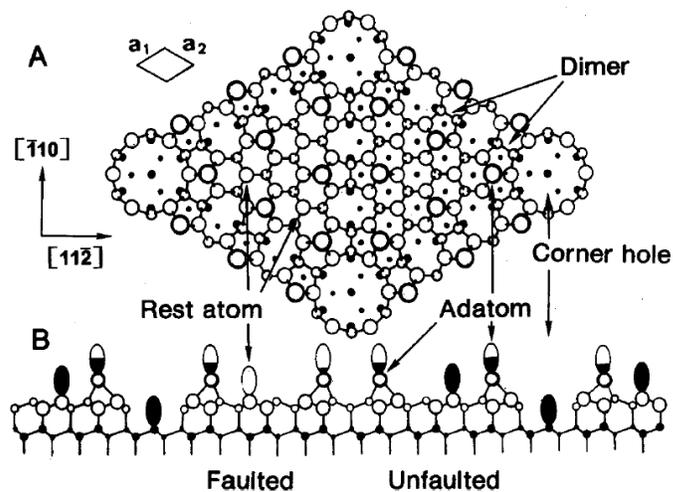


Abbildung 4.3: Darstellung der 7×7 -Einheitszelle von oben (A) und im seitlichen Querschnitt (B). Der Querschnitt durch die Einheitszelle zeigt schematisch die elektronischen Zustände der beiden Halbzellen (Bild entnommen aus [118], nach [6]).

tische Betrachtung: Die Atome über dem Stapelfehler besitzen aufgrund der dortigen Verspannung im Kristall eine größere Oberflächenenergie als die Atome über dem regulär fortgesetzten Kristall. Dadurch sind sie nicht nur in unserem Fall, sondern auch generell reaktiver als die Atome über dem regulär fortgesetzten Kristall [119]. In Abb. 4.3 ist dieser Sachverhalt grafisch veranschaulicht. Die dangling bonds von Atomen der Halbzelle mit Stapelfehler (faulted) sind weniger abgesättigt als die der Atome der normalen Stapelfolge. Aufgrund der höheren Dichte an freien Elektronen werden jegliche Adsorbate bevorzugt in der Halbzelle mit Stapelfehler gebunden, sofern es ihre Oberflächenbeweglichkeit erlaubt.

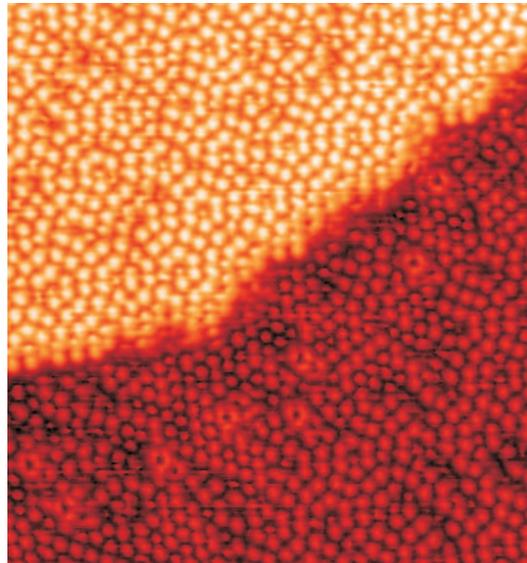


Abbildung 4.4: *Beginn der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion unterhalb einer Stufenkante (Bildgröße: 21 nm x 21 nm, $U_T = +1$ V)*

Die Substitution von Si-Adatomen durch B-Adatome erfolgt auf diese Weise, bis etwa 30% der Si-Adatome der 7×7 -Rekonstruktion durch B ersetzt wurden. Danach beginnt die Oberflächenrekonstruktion, sich von 7×7 nach $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ umzuordnen, hierbei erfolgt eine Verringerung der freien Oberflächenenergie. Die Umordnung der Oberfläche beginnt zuerst vor den Stufenkanten aufgrund der dort vorhandenen größeren Anzahl von freien Elektronen, in deren Richtung das abgeschiedene Bor diffundiert (Abb. 4.4). Die Tatsache, dass abgeschiedene Fremdatome sich aufgrund der dort vorhandenen dangling bonds vorwiegend vor Stufenkanten des Kristalls anlagern und während des Kristallwachstums aufgrund der in der Regel gegenüber Kristallatomen langsameren Diffusion bzw. der Existenz von Energiebarrieren für die Diffusion vor den neu entstehenden Terrassen hergeschoben werden, ist in der Molekularstrahlepitaxie seit langem bekannt. Dieses Phänomen geht manchmal sogar so weit, dass Fremdatome vor Terrassenkanten das weitere Kristallwachstum behindern können [120, 121]. Im vorliegenden Fall führt die Anreicherung von B vor den Stufenkanten dazu, dass die Rekonstruktion dort beginnt. Mit zunehmender B-Bedeckung beginnen auch Teile der restlichen Oberfläche, eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion

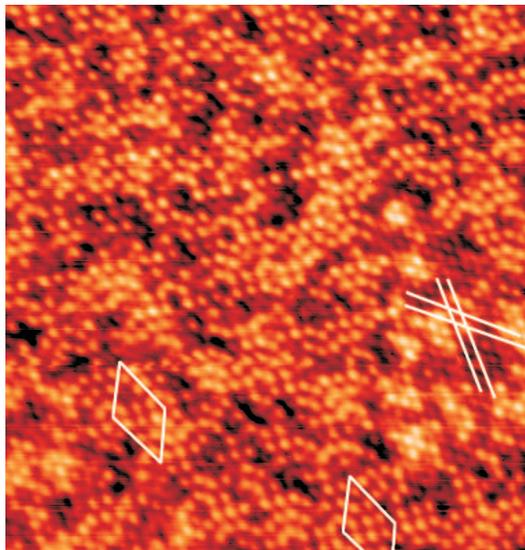


Abbildung 4.5: Koexistenz von 7×7 - und $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktionen. Eingezeichnet sind die Einheitszelle der 7×7 -Rekonstruktion (Rauten) und das Gitter der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Die hell erscheinenden Atome sind Si-Atome, die dunkel erscheinenden B-Atome (Bildgröße: 19 nm x 19 nm, $U_T = +2$ V).

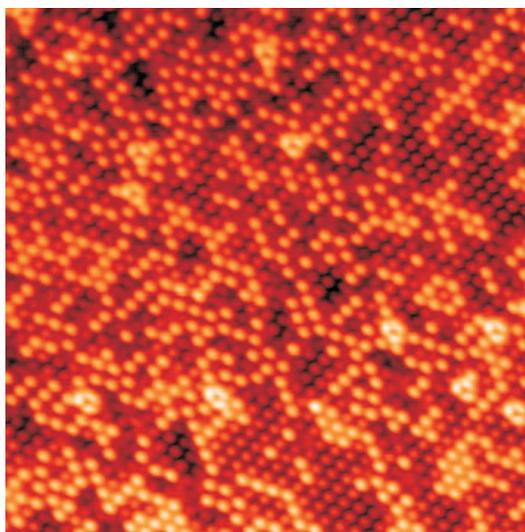


Abbildung 4.6: Vollständig $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruierte Oberfläche mit Si- und B-Anteilen. Die hell erscheinenden Atome sind Si-Atome, die dunkel erscheinenden B-Atome. Helle, ringförmige Strukturen werden von Nickel-Verunreinigungen hervorgerufen (Bildgröße: 20 nm x 20 nm, $U_T = +2$ V).

auszubilden. Bis etwa 45% der Si-Adatome - das entspricht einer Bedeckung von etwa $\sigma_B = 1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ - durch B ersetzt sind, koexistieren beide Rekonstruktionen auf der Oberfläche (Abb 4.5). Über diesem Bedeckungsgrad ist schließlich die gesamte Oberfläche $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rekonstruiert (Abb. 4.6).

Obwohl nun die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion vollständig ausgebildet ist, liegt noch keine ausschließlich B-Atome enthaltende rekonstruierte Monolage vor. Die Rekonstruktion enthält immer noch nennenswerte Siliziumanteile, wie Abb. 4.6 zeigt. Wie schon zu Beginn der B-Abscheidung treten die Si-Atome der Oberfläche hell hervor, während die B-Atome im STM-Bild dunkel erscheinen. Des weiteren fallen in Abb. 4.6 helle, ringförmige Strukturen ins Auge. Sie bestehen aus sechs Adatomen bzw. drei Dimeren, werden gewöhnlicherweise als Verunreinigungen von Nickel gedeutet [122, 117] und entstehen vorwiegend durch zu schnelles Abkühlen. Extrem schnelles Abkühlen („quenching“) aus hohen Temperaturen führt hier zu verstärkter Segregation vorhandener Ni-Verunreinigungen an die Oberfläche, während langsames Abkühlen die Diffusion der Nickelatome in das Kristallvolumen erlaubt [123]. Etwas größere, dunkle ringförmige Strukturen, wie sie bei der Präparation von Bor-Oberflächenphasen durch Austreiben oder Zersetzung von Precursoren [122, 124] aufgrund von Bor-Segregation an die Oberfläche entstehen, wurden aufgrund der grundverschiedenen Präparationsmethode in unseren Proben nicht beobachtet.

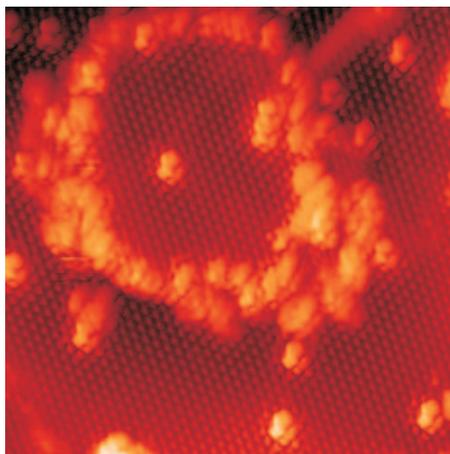


Abbildung 4.7: Kristalline Siliziuminsel auf einer Bor-Oberflächenphase. Die Insel ist B -bedingt $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruiert. An den Rändern der Insel lagern sich amorphe B -Cluster an (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V).

Wird nach der vollständigen Ausbildung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion weiter Bor auf die Oberfläche aufgebracht, so werden nach und nach alle Silizium-Adatome durch Bor ersetzt. Der rechnerische Wert für die Bor-Bedeckung einer voll ausgebildeten Oberflächenphase entspricht exakt $\frac{1}{3}$ Monolage bzw. einer Bor-Konzentration auf der Oberfläche von $\sigma_B = 2,6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Im STM ist zu beobachten, dass die überschüssigen Si-Atome auf der B-Oberfläche zu kristallinen Inseln zusammenlaufen, sobald die Oberfläche vollständig

mit Bor bedeckt ist. Die beobachteten Inseln sind aufgrund der Anwesenheit von Bor auf der Oberfläche ebenfalls $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruiert (Abb 4.7). Weiterhin entstehen nun auf der Oberfläche verschiedene Domänen, von denen jede eine leicht gegen die benachbarten Domänen versetzte $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion aufweist. Eine B-Abscheidung über dieses Stadium hinaus bewirkt eine Anlagerung von überschüssigem Bor an den dangling bonds von Stufenkanten, Defekten, Inselkanten und Domänengrenzen. Auf diese Weise durch überschüssiges Bor gebildete Cluster sind ausnahmslos amorph (Abb 4.7).

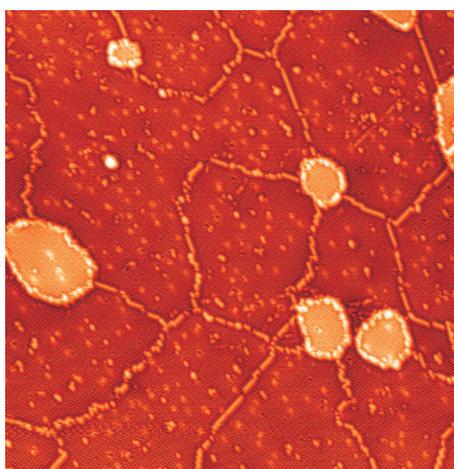


Abbildung 4.8: *B-Oberflächenphase mit Domänen und Inseln. Die Inseln bestehen aus Silizium, die Cluster am Rand der Inseln und an den Defekte aus Bor (Bildgröße: 90 nm x 90 nm, $U_T = -3$ V).*

Die Struktur der Oberfläche bei Bor-Überschuss zeigen Abb 4.8 und Abb. 4.9. Die Si-Inseln sowie mit amorphen B-Clustern belegte Domänengrenzen und Stufenkanten sind klar erkennbar. Die helleren Stellen innerhalb einzelner Domänen werden als Defekte identifiziert, an denen sich ebenfalls B-Cluster anlagern können. Die deutlich reduzierte Inselbildung in der Nähe von Stufenkanten in Abbildung 4.9 weist darauf hin, dass hier überschüssiges Silizium nicht in Inseln abgelagert wird, sondern die nötige Mobilität auf der Oberfläche besitzt, um zu den Stufen zu diffundieren und dort das Kristallwachstum fortzusetzen.

Betrachtet man die Dichte der Siliziuminseln auf dieser Oberfläche, so erhält man eine einfache Möglichkeit, die Diffusionskonstante auf der Oberfläche zu bestimmen: Die mittlere Entfernung zwischen Inseln auf einer Oberfläche kann ohne große Abweichungen als die charakteristische Diffusionslänge auf dieser Oberfläche angenommen werden. Dann ist die Inseldichte N mit der Diffusionslänge R durch die Beziehung

$$R = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.1)$$

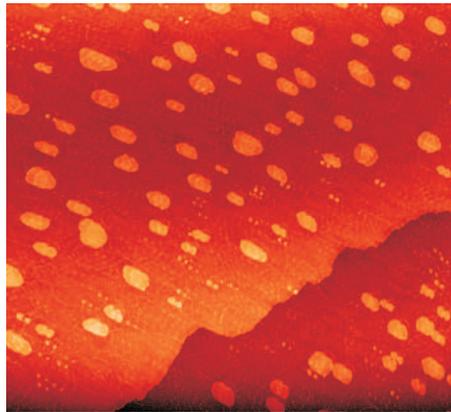


Abbildung 4.9: In der Nähe der von links unten nach rechts oben verlaufenden Stufenkante ist die Inselbildung deutlich reduziert (Bildgröße: 373 nm x 340 nm, $U_T = -3$ V).

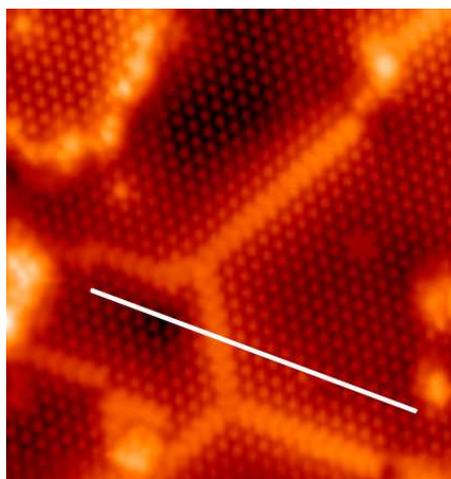


Abbildung 4.10: STM-Aufnahme von Domänengrenzen der Bor-Oberflächenphase (Bildgröße: 17 nm x 17 nm, $U_T = +1$ V).

verknüpft. Wird die Diffusionslänge erhöht, z.B. durch Erhöhung der Temperatur, wird dementsprechend die Inseldichte verringert. Der verarmte Bereich nahe den Stufenkanten verhält sich analog zu der Entfernung zwischen einzelnen Inseln. Die von uns bestimmte Inseldichte beträgt bei einer B-Abscheidung bei 630°C $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Zum Vergleich dazu beträgt die Inseldichte bei der Epitaxie von reinem Silizium auf Si(111) bei dieser Temperatur $8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ [125]. Hieraus errechnet sich eine charakteristische Diffusionslänge bei 630°C von 11 nm im Falle reinen Siliziums und von 45 nm im Falle unserer Bor-Oberflächenphase. Durch die Anwesenheit von Bor auf der Oberfläche wird also die Beweglichkeit der Adatome signifikant erhöht und die Diffusionslänge der Adatome in etwa vervierfacht.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der so erhaltenen Bor-Oberflächenphase sind die beobachteten Domänen bzw. deren Grenzen (Abb. 4.10). Domänengrenzen treten in den STM-Aufnahmen aufgrund der dort vorhandenen nicht abgesättigten dangling bonds hell hervor. Bei eingehender Betrachtung der auf der Oberfläche vorhandenen Domänen findet man, dass die jeweils an Domänengrenzen zusammenstoßenden rekonstruierten Flächen zwar die gleiche $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Periodizität besitzen, jedoch räumlich leicht versetzt sind. Auf diese Weise werden drei unterschiedliche, jeweils leicht gegeneinander versetzte, Domänen beobachtet, deren Zusammentreffen auf der Oberfläche zur Bildung der Domänengrenzen führt.

Modellbildung

Im Folgenden soll nun eine Erklärung für die beobachteten Phänomene gegeben werden:

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben, existieren für Bor aufgrund seiner Dreiwertigkeit und seines Atomradius drei verschiedene Möglichkeiten, sich relativ zum Kristallvolumen anzulagern. Nachdem bei der hier verwendeten Substrattemperatur das thermische Budget noch nicht ausreicht, um Bindungen des Kristalls aufzubrechen, kann zunächst ein Einbau von B in den Siliziumkristall auf der S_5 -Position mit Sicherheit ausgeschlossen werden - die B-Atome sind also auf Adatomplätzen der Siliziumoberfläche lokalisiert.

Für die Anlagerung von Bor auf Adatomplätzen existieren aus rein elektronischen Gründen - Bor ist dreiwertig - zwei verschiedene mögliche Bindungsplätze - die bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnten T_4 - und H_3 -Positionen. Ein Schema der T_4 -Position zeigt Abb. 4.11. Beide Positionen sind hinsichtlich der Absättigung von freien Elektronen der Oberfläche absolut gleichwertig. Bor ist auf beiden Bindungsplätzen in der Lage, alle dangling bonds der Siliziumoberfläche vollständig zu passivieren. Es erfolgt also eine komplette elektronische Passivierung der Oberfläche durch das abgeschiedene Bor. Nachdem auch aus STM-Bildern zunächst nur die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion und nicht der exakte Bindungsplatz des Bors ersichtlich ist, muss zur Bestimmung der Position eine energetische Betrachtung herangezogen werden.

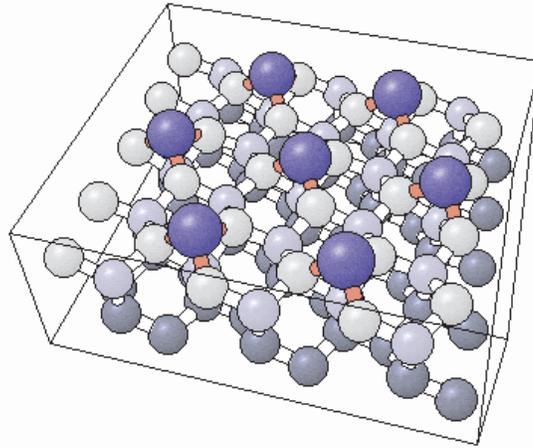


Abbildung 4.11: Schematische dreidimensionale Darstellung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion mit Bor in der T_4 -Position. Jedes Boratom bindet sich an drei dangling bonds der Si(111)-Oberfläche und passiviert so alle freien Elektronen der Oberfläche.

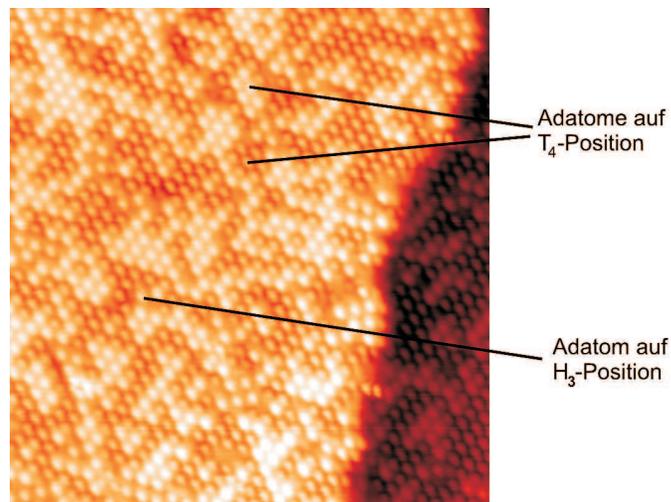


Abbildung 4.12: STM-Aufnahme einer B-Oberflächenphase. Erwartungsgemäß besetzen die Si- und B-Adatome bis auf sehr wenige Ausnahmen die T_4 -Position. In dieser Aufnahme kann nur ein einzelnes Adatom auf der H_3 -Position nachgewiesen werden (Bildgröße: 19 nm x 19 nm, $U_T = +1$ V).

Die theoretisch errechnete Bindungsenergie pro $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle beträgt für Bor in der H₃-Position 1,1 eV mehr als für Bor in der T₄-Position [20]. Die S₅-Position, die energetisch nochmals um 1,0 eV niedriger liegt und damit die thermodynamisch günstigste Variante darstellt, kann aufgrund mangelndem thermischen Budgets auf dieser Oberfläche nicht erreicht werden. Damit stellt für die hier präparierten Oberflächen die T₄-Position die für das System kinetisch günstigste Konfiguration dar. Die gezeigten STM-Aufnahmen sind mit dieser Energiebetrachtung in Übereinstimmung. Die H₃-Position kann folglich nur in Ausnahmefällen bzw. durch Defekte oder Fremdatome bedingt von einzelnen Boratomen eingenommen werden, wie in Abb. 4.12 gezeigt wird.

Vergleicht man die Position der B-Adatome mit der Position der in Abb. 4.4 gefundenen ringförmigen Strukturen, so erkennt man, dass diese Strukturen nicht von Adatomen gebildet werden, die auf den gleichen Positionen wie die B-Adatome gebunden sind. Ein Vergleich mit Abb. 4.12 zeigt, dass die als Nickel identifizierten Fremdatome auf Si(111) im Gegensatz zu den B-Atomen die H₃-Position einnehmen.

Aufgrund des geringen Atomradius von Bor und der daraus resultierenden geringen Bindungslänge zwischen Si und B - 12% kürzer als die Länge einer Si-Si-Bindung - werden beträchtliche Verspannungen auf der Kristalloberfläche induziert. Die schematische Abbildung (Abb. 4.11) stellt wie alle schematischen Darstellungen in dieser Arbeit nur eine Prinzipskizze ohne exakte Abmessungen dar und trägt der Verspannung der Oberfläche keine Rechnung. Betrachtet man zum Vergleich die H₃-Position, so ergeben sich eigentlich weniger Verspannungen der Oberfläche als für die T₄-Position. Genaugenommen dürfte die T₄-Position gar nicht eingenommen werden, da sie ohne Relaxation des Gitters zu viele Verspannungen besäße, um überhaupt stabil zu sein [127]. Das Gitter relaxiert jedoch durch die Anpassung der entsprechenden Bindungslängen und in der Folge überwiegt die geringere Oberflächenenergie der T₄-Position bei der Bildung der B-Oberflächenphase. Die verbleibende Verspannung hat Auswirkungen auf die Oberfläche, die auch in den STM-Bildern sichtbar werden: Bei Oberflächenphasen in der T₄-Position - egal, durch welche Elemente sie gebildet werden - relaxieren Verspannungen auch durch Bildung von freien Siliziumatomen [20], die in diesem Fall zu kristallinen Inseln zusammenlaufen. Der große Abstand zwischen solchen Inseln ist in unserem Fall durch die effektive Passivierung der Oberfläche bedingt. Silizium besitzt aufgrund der Passivierung der Oberfläche genügend Mobilität, um zu großen, weit voneinander entfernten Inseln zusammenzulaufer bzw. an die Stufenkanten zu diffundieren, was auch unsere Abschätzung der Diffusionslänge nochmals bestätigt.

Für die Existenz der drei verschiedenen Domänen, die alle aus Adatomen auf der T₄-Position bestehen, existieren keinerlei energetische Gründe. Die Domänenbildung kann vielmehr durch rein geometrische Argumente erschlossen werden. In Abb. 4.13 sind die drei verschiedenen Positionen, die die B-Adatome theoretisch einnehmen können, dargestellt. In allen drei Fällen sitzt ein B-Adatom direkt über einem Si-Atom der zweiten Lage (T₄-Position) und alle drei Konfigurationen sind in ihrer Oberflächenenergie absolut gleichwertig. Deshalb werden die drei Positionen auch beim Übergang der 7×7- zur $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingenommen. Bei zunehmen-

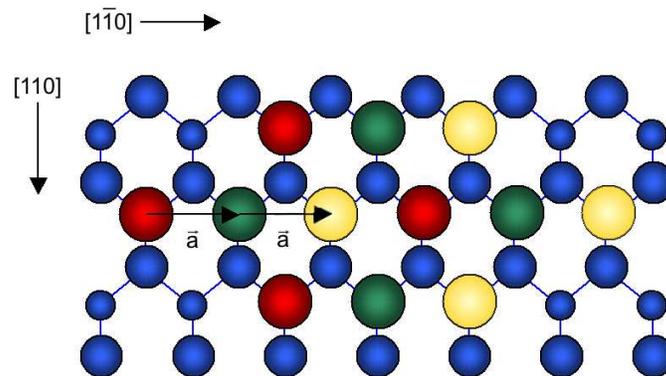


Abbildung 4.13: Zueinander um $n \cdot \vec{a}$ ($n = 1, 2$) verschobene $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-B}$ -Oberflächenphasen auf T_4 -Plätzen (nach [12]).

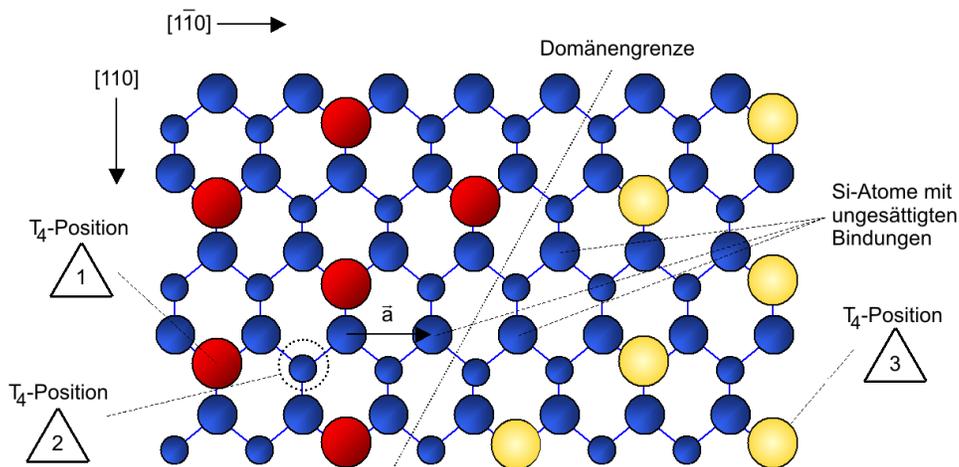


Abbildung 4.14: Domänen der Bor-Oberflächenphase (B-Atome werden durch rote bzw. gelbe Kreise dargestellt) auf einer unrekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche (blaue Kreise) - vergleiche dazu auch Abbildung 4.15 (nach [12]).

der Bedeckung der Oberfläche mit Bor schreitet die Rekonstruktion von den anfänglich kleinen Flecken zu einer Bedeckung der kompletten Oberfläche hin fort. Dabei treffen die verschiedenen Domänen zusammen und verursachen so die Bildung der Domänengrenzen. Da sich an den Domänengrenzen eine Versetzung zwischen den B-Adatomen beider Domänen ergibt, können hier nicht alle vorhandenen dangling bonds abgesättigt werden (vgl. Abb. 4.14). Den Beweis dafür, dass in der Tat alle drei Domänen aus Adatomen auf der T_4 -Position gebildet werden erhält man aus einem Tempervorgang der Probenoberfläche. Wird die Probe bei 750°C für verschiedene Zeiten getempert, so kann eine Verschiebung der Domänengrenzen beobachtet werden. Dies wäre unmöglich, wenn die Adatome nicht an äquivalenten Positionen im Kristall gebunden wären. Legt man nun Abb. 4.10 zugrunde und vergleicht mit dem Modell der drei möglichen Phasen aus Abb. 4.13 und dem Modell der Domänengrenzen aus Abb. 4.14, so erhält man Abb. 4.15. In dieser Abbildung wird durch direkten Vergleich zwischen Oberflächenmorphologie und möglichen Bindungspositionen der B-Atome bestätigt, dass die Entstehung der Domänen durch unser Modell erklärt werden kann.

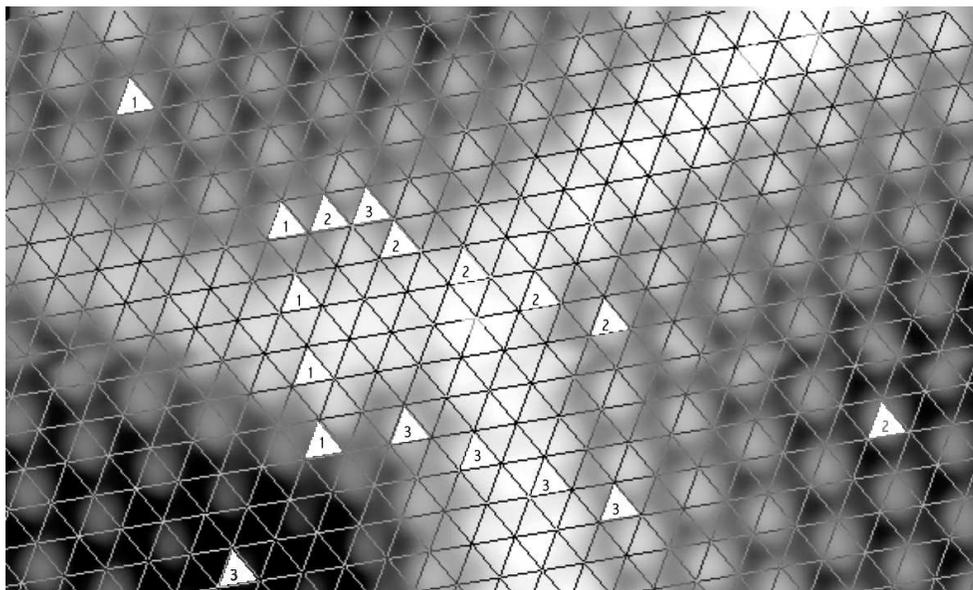


Abbildung 4.15: Die drei möglichen Phasen der T_4 -Rekonstruktion auf $\text{Si}(111)$.

Bor in der T_4 -Position verfügt also über die Möglichkeit zur Bildung von drei gleichwertigen, lediglich räumlich versetzten, Domänen, die sich zwar energetisch nicht unterscheiden, wohl aber in der Positionierung der Adsorbatatome relativ zur anderen Domäne. In der statistischen Mechanik haben solche Systeme in der Vergangenheit bereits einiges Interesse hervorgerufen. Das hier vorliegende System besitzt durch die drei möglichen Domänen eine große Ähnlichkeit mit dem sogenannten Potts-Modell auf einem dreizähligen Gitter, in dem die drei möglichen Zustände einen gemeinsamen, dreifach entarteten Grundzustand besitzen. Es handelt sich hierbei um eine Erweiterung des Ising-Modells

auf eine hohe Anzahl von Atomen. Dadurch lässt sich das Wachstum von Domänen auf Oberflächen beschreiben. Bei höheren Temperaturen treten hier zusätzliche interessante Eigenschaften auf, wie etwa das Zusammenbrechen des Domänenwachstums [128].

Temperaturabhängige Veränderung der Oberflächenphase

Betrachtet man nun den Einfluss von verschiedenen thermischen Prozessen auf die Oberflächenphase, so ergeben sich weitere interessante Strukturveränderungen. So kann etwa bei thermischer Behandlung der Oberfläche im Temperaturbereich zwischen 800°C und 900°C eine signifikante Veränderung der Oberflächenmorphologie beobachtet werden. Diese Veränderung, die in unseren STM-Aufnahmen deutlich wird, gibt Anlass zu der Vermutung, dass sich in diesem Temperaturbereich grundlegende Umordnungen der Atome an der Oberfläche ergeben.

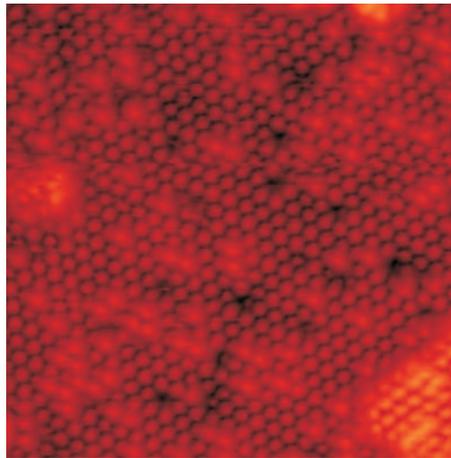


Abbildung 4.16: STM-Aufnahme der Bor-Oberflächenphase nach Heizen bei 850°C für fünf Sekunden (Bildgröße: 15 nm x 15 nm, $U_T = -3$ V).

Wird die Probenoberfläche einem kurzen Temperschnitt im Bereich zwischen 800°C und 900°C unterzogen und vergleicht man die sich ergebende Oberflächenstruktur (Abb. 4.16) mit der der ungetemperten Probe (z.B. in Abb. 4.10), ergeben sich folgende Veränderungen: Nach dem Tempern sind sowohl Domänen als auch B-Cluster von der Oberfläche verschwunden. Die Si-Inseln können nach einem Temperschnitt bei 850°C zunächst noch beobachtet werden (Abb. 4.16), sie verschwinden jedoch sowohl bei längerem Tempern bei ca. 850°C als auch bei Erhöhung der Prozesstemperatur auf 900°C (Abb. 4.17). Die Struktur der Oberfläche ist nun zwar immer noch $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruiert, die STM-Aufnahmen unterscheiden sich jedoch gravierend von den Beobachtungen an der ungetemperten Probe. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich hier um zwei verschiedene $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruierte Oberflächen handeln muss.

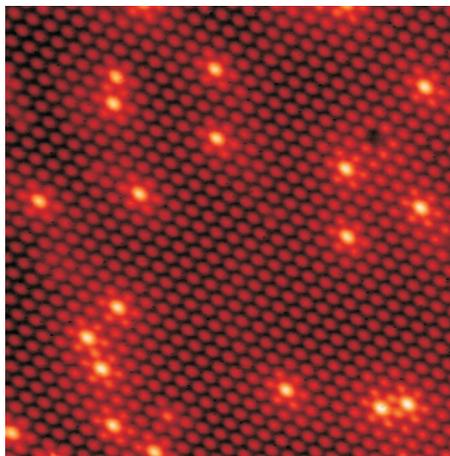


Abbildung 4.17: STM-Aufnahme der Bor-Oberflächenphase nach 10-minütigem Heizen auf 900°C (Bildgröße: $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$, $U_T = -3\text{ V}$).

Ein weiteres Indiz für die Umordnung der Oberfläche in diesem Temperaturbereich erhält man aus LEED-Messungen: Eine Beobachtung des Beugungsmusters im LEED während der Aufheizphase ergab im Bereich zwischen 800°C und 850°C eine kurzfristige Unschärfe der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Reflexe (vgl. Abb. 3.5 b), jedoch nicht der 1×1 -Reflexe, auf dem LEED-Schirm; diese wurden anschließend bei steigender Temperatur in der ursprünglichen Intensität wiederhergestellt. Die kurzfristige Abschwächung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Reflexe gegenüber den 1×1 -Reflexen gibt einen Hinweis darauf, dass die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruierten Bereiche der Oberfläche für eine sehr kurze Zeitspanne destabilisiert und anschließend wieder stabilisiert werden.

Die thermodynamisch stabile Position für ein Bor-Atom an der Oberfläche ist rein rechnerisch die Position eines substitutionellen Atoms auf der S_5 -Position direkt unter einem Si-Atom auf der T_4 Position [20]. Diese, in Abb. 4.18 dargestellte Konfiguration ist deshalb stabiler als die T_4 -Position, da durch die kurzen B-Si-Bindungen im Fall von Bor auf der T_4 Position stärkerer Überlapp mit den Si-Orbitalen und damit stärkere Abstoßung und Verspannungen erzeugt wird. Ein weiterer Bestandteil der Stabilität ist in dem Ladungstransfer zu sehen, der zwischen Si-Atomen und B-Atomen im subsurface layer zustandekommt. Aufgrund dieses Ladungstransfer zwischen den einzelnen Lagen sind also mehr als nur die oberste Lage von Siliziumatomen an der Bindung der Bor-Atome beteiligt. Der Ladungstransfer führt zur Reduzierung der freien Elektronen an der Oberfläche und damit zu einem gewissen Maß an Oberflächenpassivierung. Die freie Oberflächenenergie wird dadurch nochmals herabgesetzt. T_4 liegt nach den Rechnungen von Lyo et al. [20] in der Oberflächenenergie pro $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle 1.0eV höher und H_3 2.1eV höher als S_5 ; S_4 - die gleiche kristallographische Position des Bor-Atoms wie S_5 , nur ohne das Si-Atom direkt über dem B-Atom - liegt 1.0eV höher als S_5 .

Es stellt sich nun noch die Frage, ob das thermische Budget in den beschriebenen Pro-

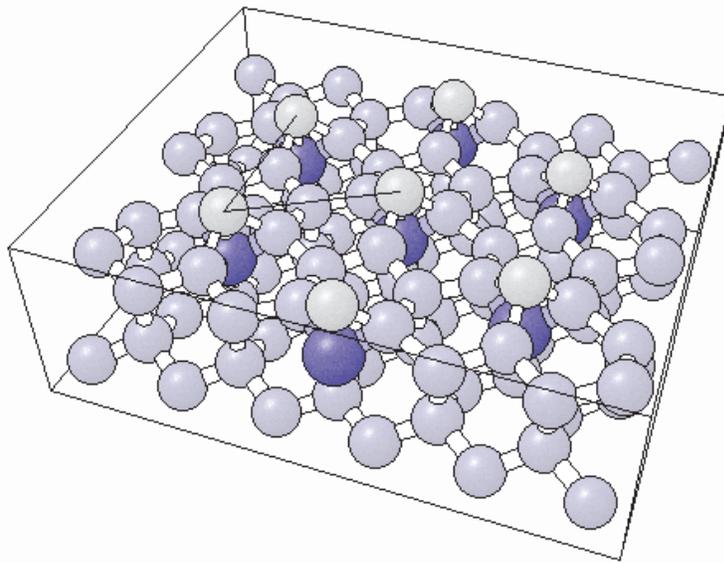


Abbildung 4.18: Schematische räumliche Darstellung einer B-S₅-Oberflächenphase. Die Boratome (dunkelblau) sitzen auf der S₅-Position direkt unter einem Silizium-Adatom auf der T₄-Position (grau).

zessschritten ausreichend ist, um ein Aufbrechen von Bindungen des Siliziumkristalls zu erreichen. Dazu lässt sich folgende Abschätzung heranziehen: Wird Si(111) im UHV gebrochen, so ist die resultierende Oberfläche durch spontane Rekonstruktion 2×1 -rekonstruiert. Erhöht man nun die Temperatur der Proben, so existiert eine Grenztemperatur, bei der die Si-Atome dieser Oberfläche in der Lage sind, ihre Bindungen im Kristallgitter der Oberfläche aufzubrechen und sich in der energetisch wesentlich günstigeren 7×7 -Rekonstruktion anzuordnen. Die Übergangstemperatur zwischen den beiden Rekonstruktionen wurde durch RHEED-Experimente im Ultrahochvakuum zu 800°C bestimmt [126]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das Erreichen dieses Temperaturbereichs in unseren Experimenten es den Bor-Atomen ermöglicht, die energetisch ungünstigeren T₄-Positionen zu verlassen und die thermodynamisch bevorzugten S₅-Positionen einzunehmen. Die Aussage einer anderen Gruppe, die nach dem thermischen Austreiben von Bor aus einem hochdotierten Kristall eine B-T₄-Phase vermutet [131], kann durch unsere Experimenten aufgrund der oben genannten Argumente widerlegt werden.

Eine dauerhafte Stabilität der B-S₅-Oberflächenphase - egal durch welchen Prozess sie ausgebildet wurde - ist nur dann gegeben, wenn die B-S₅-Phase durch Austreiben von Bor aus hochdotierten p-Substraten präpariert wurde. In diesen Strukturen enthält der Kristall einen Bor-Überschuss und verhindert so die Rückdiffusion von Bor in den Kristall. Im Fall eines nicht hoch genug mit Bor dotierten oder sogar n-dotierten Kristalls ist eine auf Dauer stabile B-S₅-Phase dagegen nicht gegeben. Vielmehr geht die B-T₄-Phase bei

ausreichendem thermischen Budget wie oben beschrieben in die B-S₅-Phase über, deren Bor-Atome im Anschluss an den Phasenübergang sofort anfangen, in das Kristallvolumen zu diffundieren. Dieser Effekt war in unseren Proben stets zu beobachten und konnte auch quantitativ durch Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)-Messungen nachgewiesen werden (vgl. Abb. 4.19).

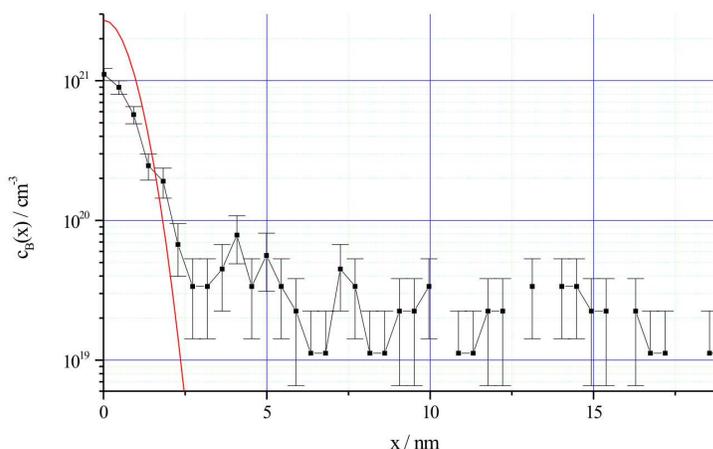


Abbildung 4.19: ERDA-Messung des Diffusionsprofils einer für 10 Sekunden bei 870°C getemperten B-S₅-Oberflächenphase und berechnetes Diffusionsprofil (Bild entnommen aus [12]).

Andere Gruppen vermuten nach längerem Tempern von nicht hoch mit Bor dotierten Substraten bei 900°C weiterhin die Existenz der B-S₅-Phase [19]. ERDA-Messungen, die in Zusammenarbeit mit der TU-München von der Arbeitsgruppe G. Dollinger am Physikdepartement der TU ausgeführt wurden, zeigten jedoch, dass bei dieser Temperatur bereits ein beachtlicher Anteil des vorher in der Oberflächenphase gebundenen Bors in das Kristallinnere diffundiert ist. Nachdem der größte Teil des Bors durch Diffusion verschwunden ist, kann weiterhin eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion beobachtet werden. Es handelt sich dabei jedoch um eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion, die aus reinem Si gebildet wird, da bei dieser Temperatur das thermische Budget noch nicht ausreicht, um die Oberfläche wieder in die stabilere Si-7 \times 7 umzuwandeln. Es kann also von einer B-stabilisierten Si- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion gesprochen werden. Legt man also Wert auf eine möglichst perfekte B-S₅-Phase, so ist auf einen äußerst kurzen Temperaturschritt (im Sekundenbereich) zu achten.

Ebenfalls als Bestätigung für den Diffusionsprozess der B-Atome in das Kristallvolumen kann die Tatsache angesehen werden, dass nach längerem Heizen bei höheren Temperaturen (typischerweise 1100°C oder 1200°C) wieder eine 7 \times 7-Rekonstruktion gebildet wird und die Oberfläche damit nicht mehr B-stabilisiert ist.

4.3 Phasenübergang zwischen den Oberflächenphasen

Ist unsere Hypothese korrekt und es findet zwischen 800°C und 850°C tatsächlich ein Phasenübergang statt, so müssen sich beim Phasenübergang von B-T₄ nach B-S₅ gravierende Änderungen der Oberflächeneigenschaften ergeben. Der Übergang von einer komplett passivierten Oberfläche zu einer Oberfläche, auf der freie Elektronen vorhanden sind, ist sowohl für das Wachstum auf dieser Oberfläche als auch für die Adsorption von Gasen auf der Oberfläche und andere Vorgänge von Bedeutung.

Um die grundlegenden Unterschiede zwischen B-T₄ und B-S₅ hinsichtlich der Oberflächenpassivierung aufzuzeigen und um unsere Theorie zum Phasenübergang zu bestätigen, wurden in dieser Arbeit Versuche zur Adsorption von Wasserstoff auf der Bor-Oberflächenphase unternommen. Zu diesem Zweck wurde molekularer Wasserstoff in das UHV-System eingelassen und mit Hilfe eines heißen Filaments in Wasserstoffradikale zerlegt. Eine mögliche Chemisorption des atomaren Wasserstoffs wurde durch Messung der Austrittsarbeit untersucht.

Wird auf diese Weise die B-T₄-Phase atomarem Wasserstoff ausgesetzt, so kann keine Änderung der Austrittsarbeit beobachtet werden. Es muss hier also geschlossen werden, dass keinerlei Chemisorption von Wasserstoffatomen auf dieser Oberfläche stattfindet - ein Indiz dafür, dass auf der Oberfläche praktisch keine dangling bonds vorhanden sind, an die der Wasserstoff gebunden werden könnte. Im Gegensatz dazu ist auf der B-S₅-Phase bei Adsorption von atomarem Wasserstoff eine Änderung der Austrittsarbeit um etwa 30 mV nachweisbar (vgl. Abb. 4.20). Hier erfolgt also eine Chemisorption des Wasserstoffs an den freien Elektronenbindungen der Oberfläche, wodurch die Austrittsarbeit der Oberfläche verändert wird.

Dieser Effekt, der B-T₄ und B-S₅ deutlich unterscheidet, konnte dazu verwendet werden, die exakte Temperatur für den Phasenübergang zwischen B-T₄ und B-S₅ nachzuweisen. Hierfür wurde die B-T₄-Oberfläche schrittweise für jeweils 5 Sekunden bei steigenden Temperaturen getempert. Die Kürze der Zeit wurde gewählt, um Diffusion von Bor in das Kristallvolumen zu reduzieren bzw. zu verhindern. Möglicherweise vorher physisorbierter oder chemisorbierter Wasserstoff war hierbei für die weitere Untersuchung der Proben nicht hinderlich, da Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen wieder von der Oberfläche desorbiert wird. Nach jedem Temperschritt wurde die Probenoberfläche dem oben beschriebenen Wasserstoff-Prozess unterworfen.

In Abb. 4.20 erkennt man, dass Temperaturen unterhalb 825°C noch keinerlei Auswirkung auf die Austrittsarbeit und damit auf die Oberflächenphase haben. Ab dieser Temperatur zeigt sich in einem sehr engen Temperaturfenster eine Veränderung des Adsorptionsverhaltens. Bei höheren Temperaturen tritt schließlich keine Änderung mehr auf. Aus diesem Verhalten kann gefolgert werden, dass bei 825°C der Phasenübergang von B-T₄ nach B-S₅ einsetzt. Unser oben aufgestelltes Modell kann daher als bestätigt angesehen werden.

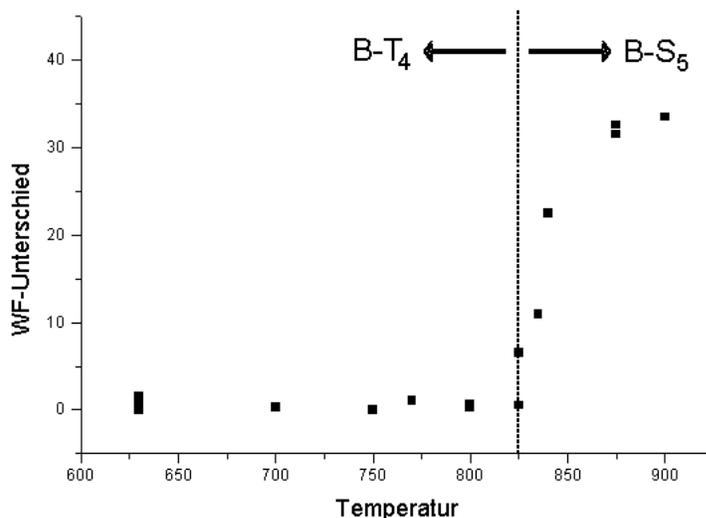


Abbildung 4.20: Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Tempervorgang

4.4 Langzeitstabilität einer Bor-Oberflächenphase an Luft

Dieses Experiment soll die Beständigkeit der Oberflächenpassivierung durch die Bor-T₄-Oberflächenphase an Luft über längere Zeitspannen unterstreichen. Zu diesem Zweck wurde eine B-T₄-Phase auf einem 3-Zoll-Wafer hergestellt und anschließend nur von Staub geschützt an normaler Umgebungsluft gelagert. In verschiedenen Zeitabständen wurden dann Bruchstücke dieses Wafers im UHV-System bei 900°C thermisch behandelt, um das möglicherweise auf der Waferoberfläche entstandene Oxid zu desorbieren. Anschließend wurde mittels AES der Borgehalt der Oberfläche bestimmt.

Die Idee des Experiments besteht darin, dass eine nicht optimal passivierte Oberfläche von ihren Defekten her oxidiert und somit das an der Oberfläche befindliche Bor in das Oxid eingebaut wird. Dies wird durch die hohe Löslichkeit von Bor in SiO₂ noch begünstigt. Wird der mit natürlichem Oxid bedeckte Siliziumwafer nun geheizt, so beobachtet man im Temperaturbereich zwischen 850°C und 900°C mit Hilfe eines Massenspektrometers im Restgas der UHV-Anlage die Desorption von Silizium-Sauerstoff-Verbindungen. Nach dem 900°C-Schritt kann im AES kein Sauerstoff mehr auf der Probe nachgewiesen werden - das natürliche Oxid wurde desorbiert. Der der Desorption zugrunde liegende Mechanismus besteht in der Diffusion von Siliziumatomen auf dem Kristallvolumen in das Oxid. Die Stöchiometrie des Oxids verschiebt sich dabei von SiO₂ zu SiO, welches flüchtig ist. Wenn die gesamte Dicke der Oxidschicht gering genug ist, vermag das flüchtige SiO auch

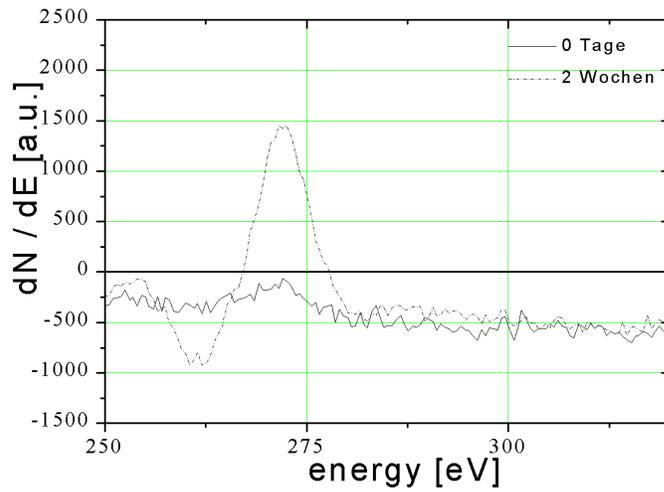


Abbildung 4.21: Vergleich der Kohlenstoffpeaks des Langzeitversuchs. Innerhalb von 2 Wochen ist eine deutliche Zunahme der Oberflächenkontamination zu verzeichnen.

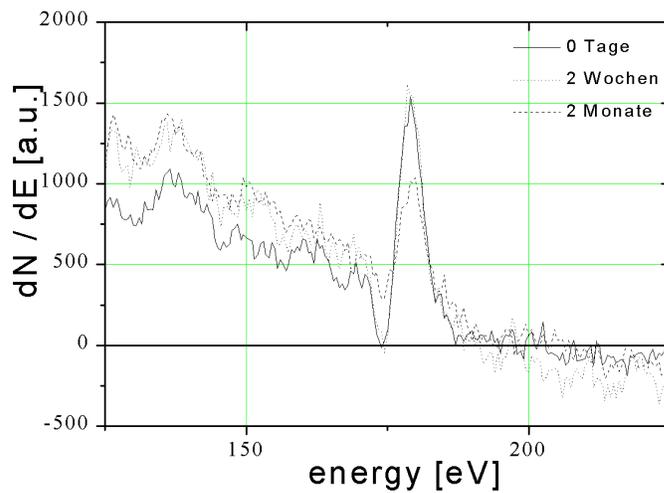


Abbildung 4.22: Vergleich der Borpeaks des Langzeitversuchs.

das darüber liegende SiO_2 von der Oberfläche abzuheben. Die Problematik der inhomogenen Desorption [129], die auf Siliziumoberflächen eine oft unerwünschte Rauigkeit erzeugt, ist in diesem Experiment ohne Bedeutung. Wird nun also eine Thermodesorption durchgeführt, so wird das im Oxid eingeschlossene Bor ebenfalls von der Oberfläche entfernt. Eine massive Diffusion von Boratomen in das Kristallvolumen und damit eine Verfälschung des Ergebnisses kann aufgrund der kurzen Zeitdauer der Prozesse ausgeschlossen werden. Das nach dem Desorptionsprozess an der Oberfläche verbleibende Bor ist somit ein direktes Maß für die nicht oxidierten Teile der Probenoberflächen und damit für die Qualität der Oberflächenpassivierung.

Betrachtet man die mittels Auger-Elektronenspektroskopie erhaltenen Ergebnisse für Schichten mit verschiedener Lagerzeit, so fällt zunächst auf, dass bereits innerhalb von zwei Wochen eine drastische Erhöhung der Kohlenstoffverunreinigungen stattfindet. Dies kann sowohl auf die Umgebungsluft als auch auf aus der Kunststoff-Probenschachtel austretenden kohlenstoffhaltigen Weichmacher zurückgeführt werden. Der Bor-KLL-Peak bei einer Energie von 179 eV ist der Peak mit der größten Intensität im AES (s. Abb. 4.22). Wird dieser Peak nach der beschriebenen Thermodesorption untersucht, so ergibt sich in einer Zeitspanne von 2 Wochen keinerlei Verringerung. Im Vergleich zur unpassivierten Si-Oberfläche, wo sich das natürliche Oxid innerhalb von Stunden bis Tagen vollständig ausbildet, ist die Oxidation also drastisch reduziert. Erst nach zwei Monaten wird eine Oxidbildung auf der Oberfläche und damit eine Reduzierung der Borkonzentration nach der Thermodesorption ersichtlich. Die Fläche unter dem Peak, die ein Maß für die Menge des vorhandenen Bors darstellt, reduziert sich auf Werte zwischen 66% und 70% der ursprünglichen Menge. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die B-T₄-Phase eine ausgezeichnete Passivierung für die Si(111)-Oberfläche darstellt, die sogar eine mehrwöchige Lagerung an Luft weitgehend unbeschadet übersteht.

Sämtliche Auger-Messungen wurden hierbei bei einer Primärenergie von 1 keV durchgeführt. Bei einer höheren Primärenergie, wie etwa die meist benutzte Energie von 3 keV, konnte Bor nicht mehr nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schließen, dass bei höheren Energien Bor durch den Elektronenstrahl von der Oberfläche entfernt wird.

4.5 Überwachsen einer Bor-Oberflächenphase mit Silizium

Zur Untersuchung des Wachstumsmechanismus von Silizium auf der Bor-Oberflächenphase wurde Silizium bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden und die Resultate verglichen.

4.5.1 B-T₄-Oberflächenphase

Bereits bei 450°C bilden sich auf der B-T₄-Oberflächenphase kristalline Silizium-Inseln (Abb. 4.23). Die epitaktischen Inseln mit einer Höhe von ein bzw. zwei Monolagen sind genauso wie die darunterliegende Oberflächenphase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruiert, ihre Form ist überwiegend zufällig, vermischt mit einigen Elementen hexagonaler Symmetrie. Die Rekonstruktion der Inseln wird offensichtlich durch während des Wachstums segregierendes Bor hervorgerufen. Der Anteil des Bors, der hierbei segregiert, kann mittels AES-Messungen bestimmt werden. Bei der hier gewählten Temperatur von 450°C segregieren etwa 25% des gesamten Bors auf der Oberfläche. An einer dieser Proben wurden ERDA-Messungen durchgeführt. Wie alle hier gezeigten ERDA-Ergebnisse stammen diese aus unserer Zusammenarbeit mit der TU München. An dieser Struktur zeigt sich ebenfalls die Segregation eines geringen Teils des gesamten vorhandenen Bors. Der segregierende Anteil tritt in Abb. 4.24 als leicht asymmetrische linke Flanke der ansonsten Gauss-förmigen Bor-Verteilung in Erscheinung. Von der gesamten Borkonzentration $\sigma_B = 2,4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ segregieren $\sigma_{B,s} = 0,9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ innerhalb weniger Nanometer überhalb der Oberflächenphase, der Rest wird demnach eingebaut. Aus der quantitativen Auswertung dieser ERDA-Messung erhält man also einen ähnlichen Prozentsatz für die Bor-Segregation wie aus den AES-Messungen.

Beim Übergang zu höheren Temperaturen ist eine verstärkte Segregation zu beobachten. Als ein Beispiel dafür soll hier noch die Temperatur T=700°C betrachtet werden. Bei dieser Temperatur wird kein Inselwachstum mehr beobachtet, sondern - wie Abb. 4.25 zeigt - ausschließlich Stufenwachstum. Die gesamte Deckschicht ist von einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion überzogen. Die Oberfläche wird offensichtlich nicht nur von Si-Atomen, sondern auch von einem bedeutenden Anteil an B-Atomen gebildet, wie die aufgrund unterschiedlicher Elektronendichte verschiedenfarbig erscheinenden Atome im STM-Bild zeigen. ERDA-Messungen und deren quantitative Auswertung zeigen, dass von der gesamten Borkonzentration $\sigma_B = 1,3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ $\sigma_{B,s} = 0,3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (23%) direkt an die Oberfläche der Deckschicht segregieren. Nur $\sigma_{B,OFP} = 0,9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (69%) verbleiben in der Oberflächenphase, während $\sigma_{B,Rest} = 0,1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (8%) innerhalb der Deckschicht gelöst werden.

Bei Temperaturen überhalb der Phasenübergangstemperatur von 825°C findet schließlich nicht nur Segregation von Bor in die Deckschicht statt, sondern auch Diffusion von Bor in das unter der Oberflächenphase liegende Kristallvolumen. Nach dem Wachstum einer typischen Deckschicht von 20 nm Dicke liegt hier eine fast gleichmäßige Verteilung von Bor in Substrat und Deckschicht vor [130].

Betrachtet man nun die quantitative Auswertung der obigen Versuche und vergleicht sie mit der nominellen Bor-Konzentration in der Oberflächenphase von $\sigma_B = 2,4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, so fällt auf, dass stets eine geringere Konzentration als diese in der überwachsenen Schicht verbleibt. Eine Erklärung hierfür gibt die elektronische Struktur der B-T₄-Oberflächenphase: Die B-T₄-Phase sättigt die dangling bonds der Oberfläche vollständig ab. Für Silizium, das während des Überwachsens auf dieser Oberfläche auftritt, sind zunächst

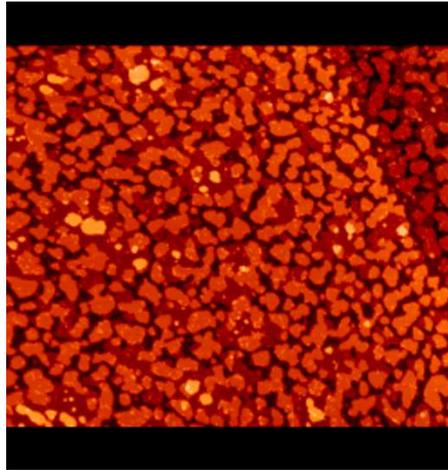


Abbildung 4.23: STM-Aufnahme nach der Abscheidung von nominell 4 Monolagen Silizium bei $T=450^\circ\text{C}$. Es sind einkristalline Inseln mit einer Höhe von 1 ML bzw. 2 ML zu erkennen (Bildgröße: 323 nm x 263 nm, $U_T = -3$ V).

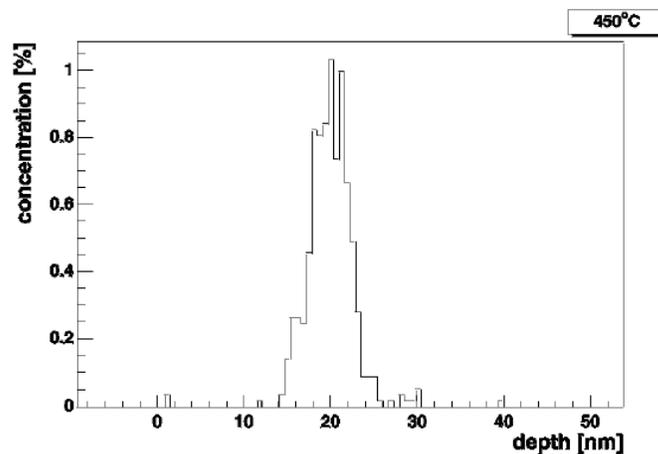


Abbildung 4.24: ERDA-Messung an einer bei 450°C überwachsenen $B\text{-}T_4$ -Phase. Segregierendes Bor erscheint als leicht asymmetrische linke Flanke der Bor-Verteilung. Von der gesamten Borkonzentration $\sigma_B = 2,4 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ segregieren $\sigma_{B,s} = 0,9 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$. Die gesamte Segregation findet nur über wenige Nanometer von der Oberflächenphase nach oben statt.

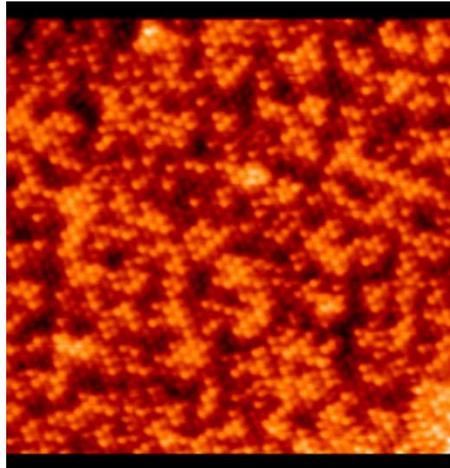


Abbildung 4.25: STM-Aufnahme nach der Abscheidung von nominell 3 Monolagen Silizium bei $T=700^\circ\text{C}$ (Bildgröße: $23\text{ nm} \times 21\text{ nm}$, $U_T = +1\text{ V}$).

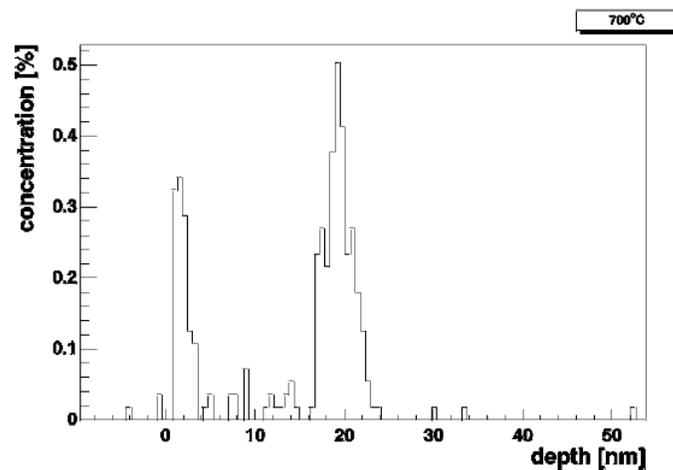


Abbildung 4.26: ERDA-Messung an einer bei 700°C überwachsenen $B\text{-}T_4$ -Phase. Von der gesamten Borkonzentration $\sigma_B = 1,3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ segregieren $\sigma_{B,s} = 0,3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$, nur $\sigma_{B,OFP} = 0,9 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ verbleiben in der Oberflächenphase.

lediglich die dangling bonds von Defekten, Domänengrenzen oder Stufenkanten als Bindungspartner vorhanden. Um eine defektfreie Fortsetzung des Kristalls zu gewährleisten, müssen aber deutlich mehr Bindungen zwischen Silizium und der Bor-Oberflächenphase ausgebildet werden. Je nach vorhandenem thermischen Budget ist es in einem gewissen Umfang möglich, Bor-Atome zu deplatzen, um den Kristall fortzusetzen. Daher kann schon aus Gründen des dynamischen Kristallwachstums nicht das gesamte, zunächst in der Oberflächenphase gebundene, Bor beim Überwachsen in dieser Schicht verbleiben. Ein - je nach gewählter Temperatur kleinerer oder größerer - Anteil des Bors muss während des Wachstums segregieren. Je weniger B-Atome deplatziert werden und je weniger Bor dadurch in die Deckschicht segregiert, desto mehr Defekte existieren am Übergang zwischen Oberflächenphase und Deckschicht. Dies ist für die Leitfähigkeit der Struktur von Nachteil [133]. Ähnliche, durch die Deplatzen von T_4 -Atomen hervorgerufene, Segregationseffekte wurden auch in Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb- und Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Al-Oberflächenphasen beobachtet [132, 134].

Einen zusätzlichen Effekt bei der Bor-Segregation hat auch das in Clustern auf der Oberflächenphase vorhandene überschüssige Bor (vgl. Abb. 4.7). Dieses ist in der Oberflächenphase nicht gebunden und wird deshalb beim Überwachsen in der Silizium-Deckschicht gelöst.

4.5.2 B-S₅-Oberflächenphase

Auf der B-S₅-Oberflächenphase sind die Wachstumsmechanismen gegenüber der B-T₄-Phase deutlich unterschiedlich. Bei Raumtemperatur bilden sich hier amorphe Silizium-Cluster (s. Abb. 4.27), was auf eine leicht vergrößerte Mobilität der Si-Adatome auf dieser Oberfläche hindeutet. Bevorzugte Stellen für die Nukleation des Wachstums sind dabei die im STM-Bild hell erscheinenden Si-Adatome, die durch ein darunterliegendes Silizium-Atom entstehen und damit eine lokal höhere Elektronendichte aufweisen. Über einer Substrattemperatur von 400°C wurde von Zotov et. al [131] das Wachstum amorpher Inseln bis zu einer kritischen Größe, ab der die Inseln kristallisieren und im Folgenden epitaktisch weiterwachsen, beobachtet. Die Inseln besitzen im Gegensatz zu epitaktischen Inseln auf der 7×7-Oberfläche, die eine Doppellage hoch sind, stets eine Dicke von zwei Doppellagen. Alle auf diese Weise gewachsenen Inseln weisen eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion an ihrer Oberfläche auf, was auf eine Segregation von Bor an die Oberfläche schließen lässt. Eine weitere kritische Temperatur für das Wachstum wird bei 600°C erreicht. Unterhalb dieser Temperatur ist die Form der epitaktischen Inseln rein zufällig, darüber besitzen die Inseln eine hexagonale Symmetrie. Verglichen mit der 7×7-Oberfläche [125] hat die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenphase jedoch einen wesentlich schwächeren Ordnungseffekt auf die Symmetrie der abgeschiedenen Inseln. Dies kann wiederum durch die reduzierte Elektronendichte an der Oberfläche aufgrund des Ladungstransfers von der Oberfläche zu den in der S₅-Position eingebauten Boratomen erklärt werden. Die Inseln auf 7×7 haben dreieckige Symmetrie entlang der $1\bar{1}0$ -Richtung, hexagonale Inseln auf $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ besitzen eine Symmetrie entlang der $11\bar{2}$ Richtung.

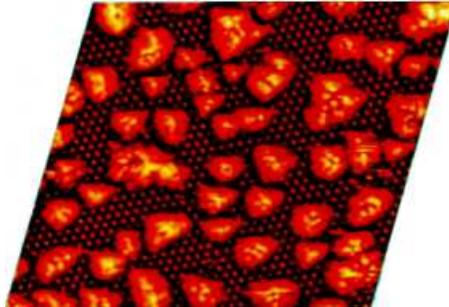


Abbildung 4.27: Bildung von amorphen Clustern beim Überwachsen einer B-S₅-Phase bei Raumtemperatur (Bildgröße: 39 nm x 37 nm). Bild entnommen aus [135].

Weiterhin segregiert die B-S₅-Phase beim Überwachsen nicht so stark wie die B-T₄-Phase [134]. Eine plausible Erklärung für diese unterschiedliche Bor-Segregation beim Überwachsen der beiden Oberflächenphasen liefert erneut die Betrachtung der Positionen im Kristall, die jeweils durch Bor-Atome besetzt werden: Beim Überwachsen mit Si wird im Falle der B-S₅-Phase das Silizium-Adatom direkt über dem Boratom auf der S₅-Position deplatziert, um die Kristallstruktur fortzusetzen. In der B-T₄-Phase muss dagegen das Bor-Adatom selbst deplatziert werden, um eine defektfreie Fortsetzung des Kristalls zu gewährleisten. Also entstehen im Fall der B-T₄-Phase verstärkte Segregation durch Entfernen von B vom Gitterplatz und vermehrte Defekte bei der Fortsetzung des Kristalls, die die Leitfähigkeit beeinträchtigen [133].

4.6 Elektrische Eigenschaften der Bor-Oberflächenphase

Es ist davon auszugehen, dass sich die elektrischen Eigenschaften der beiden hier vorgestellten Bor-Oberflächenphase aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse deutlich voneinander unterscheiden. Dieser Unterschied soll im vorliegenden Abschnitt diskutiert werden.

Die B-T₄-Phase wirkt als Passivierung für die darunterliegende Siliziumoberfläche. Da in dieser Bindung alle freien Bindungen sowohl der Oberfläche als auch der Bor-Adatome gesättigt werden können und somit bei der Bildung der Oberflächenphase keine freien Elektronen oder „Löcher“ generiert werden, ist anzunehmen, dass sich die B-T₄-Phase elektrisch weitgehend inaktiv verhält. Die B-S₅-Phase dagegen ist im Kristall eingebaut und ist so mit einem regulären Dotierstoff im Siliziumkristall gleichzusetzen. Da jedes eingebaute Boratom ein „Loch“ erzeugt, handelt es sich also bei dieser Oberflächenphase sehr wahrscheinlich um eine höchstdotierte Monolage von Akzeptoren im Kristall. Dass sich die beiden Oberflächenphase hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften tatsächlich

unterscheiden, belegen Messungen mit verschiedenen Charakterisierungstechniken.

Leitfähigkeitsmessungen von Zotov et al. [132, 134] an mit amorphem Silizium überwachsenen Oberflächenphasen von Aluminium und Antimon, die nur die T_4 -Position einnehmen können, zeigten keinerlei elektrische Charakteristiken, die von diesen Monolagen hervorgerufen wurden. Die Messung an einer Bor-Schicht ($B-S_5$) ergab dagegen, dass die $B-S_5$ -Phase wie eine vergrabene Dotierschicht wirkt. Dies bestätigt unsere Vorhersage, dass nur die in der S_5 -Position vollständig in den Kristall eingebaute Oberflächenphase als Dotierstoff wirkt, während sich die $B-T_4$ -Phase elektrisch passiv verhält. Die $B-T_4$ -Phase konnte in den Versuchen von Zotov aufgrund der Präparationsweise durch thermisches Austreiben aus dem Kristall nicht hergestellt und somit nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Bedrossian et al. [21] stellten Tunnelspektroskopie-Untersuchungen an der $B-S_5$ -Phase im Vergleich zu einer $Si-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenphase vor. Bei beiden Oberflächen besteht die oberste Atomlage aus Si-Atomen auf der T_4 -Position, lediglich die S_5 -Position wird in einem Fall durch Bor- und im anderen Fall durch Si-Atome eingenommen. Aus diesen spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich für die $B-S_5$ -Phase eine deutlich höhere Leitfähigkeit als für die $Si-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase.

PES-Messungen von Rowe et al. [136] bescheinigen der $B-S_5$ -Phase einen metallischen Charakter. Dies ist ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit unserem Modell. Die von uns vorhergesagte p-Dotierung mit einer Konzentration von $2,6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ist im Vergleich zu üblichen Dotierstoffkonzentrationen in Silizium so hoch, dass mit Recht von einer entarteten Dotierschicht und damit von einem metallischen Charakter der Schicht gesprochen werden kann.

Die tatsächliche elektrische Aktivität der Boratome als Akzeptoren in der $B-S_5$ -Phase konnte nicht zuletzt in der Arbeit von Schulze [12] gezeigt werden, wo sie als δ -Dotierschicht in einen Transistor integriert werden konnte.

Kapitel 5

C_{60} auf Silizium

5.1 Allgemeines

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung von Fullerenen - genauer C_{60} - mit wohldefinierten Siliziumoberflächen untersucht. Für die hier beschriebenen Experimente wurden Fullerenmoleküle bei verschiedenen Substrattemperaturen nach dem im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Verfahren abgeschieden.

Zunächst wird auf den Wachstumsmechanismus von C_{60} sowohl auf der Si(111)-7x7- als auch auf der Si(100)-2x1-Oberfläche eingegangen. Nach der Diskussion der erhaltenen Ergebnisse werden Untersuchungen zum Verhalten von C_{60} auf der Oberfläche bei wachsenden Temperaturen und die Bildung von Siliziumcarbid-Strukturen vorgestellt. Abschließend wird eine Möglichkeit zur Herstellung von SiC-Strukturen genau definierter Größe beschrieben.

5.2 Adsorption und Wachstum von C_{60} auf Siliziumoberflächen

5.2.1 C_{60} auf Si(111)-7x7

Abscheidung bei Raumtemperatur

Es ist bereits aus den Arbeiten verschiedener Gruppen bekannt, dass im Falle von Halbleiteroberflächen die Wechselwirkung mit C_{60} von vergleichsweise schwach für GaAs [49, 50] bis sehr stark für Si(111) [51] variiert. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen C_{60} und dem Si(111) Substrat erklärt sich aus der hohen Dichte von dangling bonds auf dieser Oberfläche. Aufgrund der hohen Dichte an dangling bonds sowohl auf der Si(100)-2x1 als auch auf der Si(111)-7x7 Oberfläche [138, 2], kann ein hohes Maß an Ladungstransfer für

Fullerene auf Si(111) und Si(100) erwartet werden. Derartige Effekte wurden in der Tat bereits von mehreren Gruppen beobachtet [43, 139, 140].

Auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente hat diese starke Bindung zwischen Oberfläche und Adsorbat zwei wichtige Auswirkungen.

Zum Einen resultiert aus der starken Bindung zwischen Fullerenen und der Silizium-Oberfläche eine extrem niedrige Oberflächenmobilität auf der 7x7-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche. Dies konnte in den Versuchen dieser Arbeit stets beobachtet werden. Bei Raumtemperatur bleiben C_{60} auf Si(111)-7x7 während der Abbildung durch das STM an ihren ursprünglichen Adsorptionsplätzen und können auch durch Manipulation mit einer STM-Spitze nur sehr schwer verschoben werden.

Zum Anderen beinhaltet die Chemisorption der Fullerene und der damit verbundene Ladungstransfer eine Erklärung dafür, warum identische Moleküle, an verschiedenen Stellen der 7x7-Oberfläche aufgebracht, im STM verschieden erscheinen. Abb. 5.1 zeigt einzelne C_{60} , die auf der Si(111)-7x7 Oberfläche adsorbiert sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fullerene auf der Substratoberfläche, die in diesem Fall während des Aufdampfens auf Raumtemperatur gehalten wurde, statistisch verteilt vorliegen. Diese statistische Verteilung ist reproduzierbar und zeigt, dass es für C_{60} auf Si(111)-7x7 keinen bevorzugten Bindungsplatz gibt. Unser Ergebnis hinsichtlich dieser statistischen Verteilung wird von Weaver et al. [141] bestätigt. Es widerspricht allerdings der Vermutung der Gruppe um Sakurai [48], die einen Adsorptionsplatz in der Mitte einer 7x7-Halbzelle als den bevorzugten bestimmt. Betrachtet man allerdings die den dortigen Auswertungen zugrunde gelegten STM-Bilder, so liegt auch hier eine statistische Verteilung sehr nahe. Die Fullerene an verschiedenen Bindungsplätzen erscheinen in unseren Messungen stets verschieden „hoch“. Da im STM allerdings nicht die Topographie der Oberfläche, sondern die lokale Zustandsdichte (local density of states, LDOS) abgebildet wird, besitzen Fullerene an verschiedenen Bindungsplätzen offensichtlich eine unterschiedliche LDOS.

In Abb. 5.2 ist ein Teil der Abb. 5.1 herausvergrößert und ein Querschnitt durch zwei der Fullerenmoleküle dargestellt. Die an den Cornerholes der 7x7-Oberfläche sitzenden C_{60} erscheinen demnach etwas niedriger als die C_{60} , die in der Mitte der 7x7-Halbzellen adsorbiert sind. Die LDOS wird hier also durch Ladungstransfer zwischen der Oberfläche und den Fullerenen verändert. Da die Fullerene in der Mitte der 7x7-Halbzellen unabhängig vom Vorhandensein des Stapelfehlers der 7x7 die gleiche LDOS aufweisen, kann geschlossen werden, dass Ladungstransfer von den dangling bonds der Oberfläche in das LUMO des Fullerenens stattfindet und nicht umgekehrt. Falls ein Ladungstransfer in umgekehrter Richtung vorläge, müssten die Fullerene in Halbzellen mit Stapelfehler im STM-Bild weniger hervortreten als in Halbzellen ohne Stapelfehler (vgl. Abb 4.3). Ein zusätzliches Indiz für die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung stellen die dunkler erscheinenden sechseckigen Bereiche um die Fullerene, die an cornerholes adsorbiert sind, dar. Aus diesen Bereichen werden offensichtlich ebenfalls Elektronen in Richtung der Fullerene abgezogen. Die Struktur des Fullerenens selbst wird hier offensichtlich durch den Ladungstransfer nicht beeinträchtigt. Bestätigt wird diese Schlußfolgerung durch HREELS-Messungen von Suto

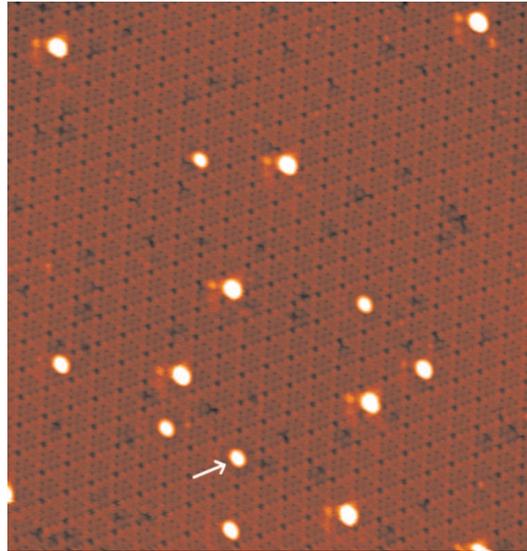


Abbildung 5.1: Adsorption einzelner C_{60} auf $Si(111)-7 \times 7$. Fullerene an verschiedenen Bindungsplätzen erscheinen unterschiedlich „hoch“. An cornerholes adsorbierte Fullerene (s. Pfeil) sind von sechseckigen Flächen niedrigerer Elektronendichte umgeben (Bildgröße: $46 \text{ nm} \times 46 \text{ nm}$, $U_T = -3 \text{ V}$).

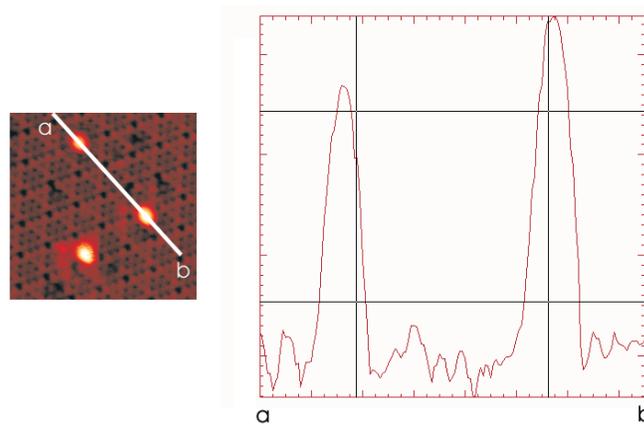


Abbildung 5.2: Schnitt durch zwei Fullerenmoleküle in einer Vergrößerung der Abb. 5.1. An cornerholes adsorbierte C_{60} erscheinen weniger hoch als andere. Dies ist durch die LDOS bedingt (Bildgröße: $12 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$, $U_T = -3 \text{ V}$).

et al. [44, 144], die ebenfalls einen Ladungstransfer in Richtung der C_{60} finden. Ähnliches wurde auch bei Verbindungen von Fullerenen und Alkaloiden beobachtet. Dort findet, wie auch in unseren Untersuchungen, zwar ein Ladungstransfer statt, die Struktur der C_{60} ändert sich jedoch nicht [137].

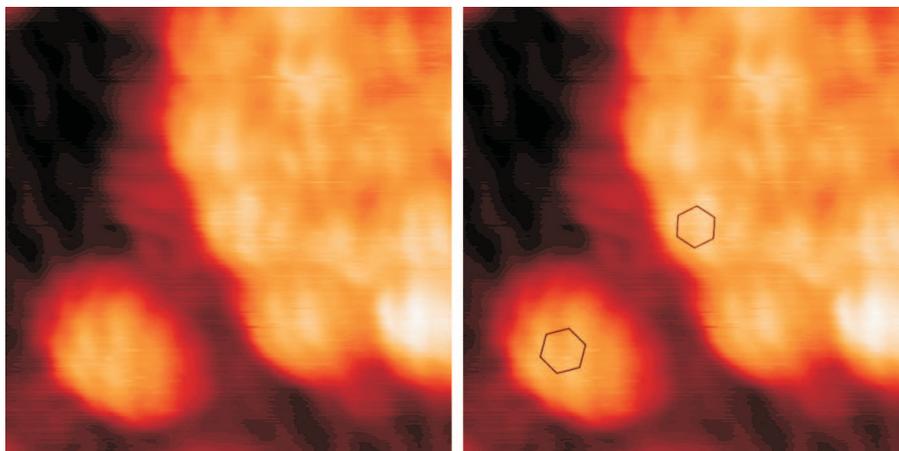


Abbildung 5.3: Durch entsprechende Präparation der Tunnelspitze sind einzelne Strukturen in den C_{60} zu erkennen. Doppelbindungen im C_{60} erscheinen heller und heben dadurch die Sechsecke hervor, die im rechten Bild zur Verdeutlichung eingezeichnet sind (Bildgröße: $4,5 \text{ nm} \times 4,5 \text{ nm}$, $U_T = -3 \text{ V}$).

Die exakte Orientierung der C_{60} auf Si(111) war bislang ungeklärt [141]. Der Grund dafür ist die Rotation der C_{60} sowohl im Fulleren-Kristall als auch auf manchen Substraten und in Multilayern. Die 7×7 -Rekonstruktion gibt aufgrund der starken Bindung mit den C_{60} hier Grund zur Hoffnung. Jedoch sind die HOMO- und LUMO-Orbitale der C_{60} recht kompliziert aufgebaut. Dadurch und durch die im STM stets abgebildete Faltung der elektronischen Zustände von Spitze und Probe war es bisher fraglich, ob eine Abbildung einzelner Atome im C_{60} -Molekül je erreicht werden kann. In den Untersuchungen dieser Arbeit konnten erstmals deutliche Anzeichen einer Struktur im C_{60} -Molekül erkannt werden. Eine Rotation der C_{60} bei Raumtemperatur, wie sie im Fulleren-Kristall beobachtet werden konnte, tritt auf der Si(111)- 7×7 -Oberfläche also offensichtlich aufgrund der großen Anzahl an dangling bonds nicht auf. Wenngleich es sich bei den in unserem STM abgebildeten Strukturen, die in Abb. 5.3 dargestellt sind, nicht um einzelne Atome handelt, kann doch sicher davon ausgegangen werden, dass in der Abbildung kein Artefakt vorliegt, da die beobachteten Strukturen verschiedene Orientierungen aufweisen. Geht man davon aus, dass die Doppelbindungen in den Fullerenen im STM-Bild durch die höhere Elektronendichte heller erscheinen als die Einfachbindungen, so können die beobachteten Strukturen erklärt werden. Im linken Bild von Abb. 5.3 treten einzelne Sechsecke durch die in ihnen enthaltenen Doppelbindungen hervor. Diese Sechsecke sind zur Verdeutlichung im rechten Bild eingezeichnet. Misst man die Größe der abgebildeten Sechsecke und vergleicht sie mit der tatsächlichen Größe der Sechsecke im C_{60} , so ergibt sich eine durch

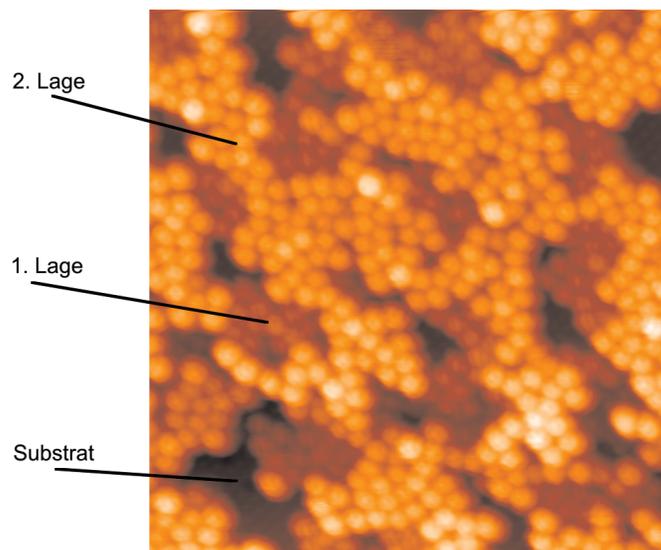


Abbildung 5.4: Wachstum von C_{60} in der zweiten Monolage (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V).

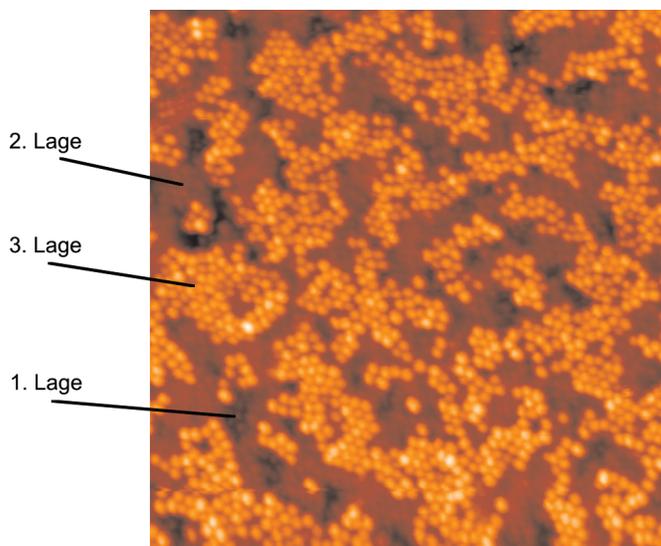


Abbildung 5.5: Wachstum von C_{60} in der dritten Monolage (Bildgröße: 46 nm x 46 nm, $U_T = -3$ V).

die Geometrie der STM-Spitze bedingte Vergrößerung der realen Struktur. Des Weiteren beobachtet man im STM, dass die Fullerene nicht alle die gleiche Orientierung aufweisen. Es erfolgt also auf dieser Oberfläche eine so starke Chemisorption der C_{60} , dass die Moleküle in unterschiedlicher Symmetrie, ohne die Möglichkeit, dies auszugleichen, auf der Oberfläche angeordnet werden.

Die starke Bindung der Fullerene hat auch Konsequenzen für ein mögliches Lagenwachstum von C_{60} auf Si(111). Durch die statistische Verteilung der C_{60} nach der Aufbringung bei Raumtemperatur und die bereits angesprochene mangelnde Beweglichkeit der C_{60} kann kein Wachstum einer geordneten Monolage erzielt werden. Die ungeordnete erste Monolage wird bei weiterem Aufdampfen von Fullerenen nicht geschlossen. Vielmehr erfolgt ein Beginn der zweiten (vgl. Abb. 5.4) und anschließend höherer Monolagen (vgl. Abb. 5.5), bevor die erste Monolage geschlossen ist. Dieses Phänomen lässt sich zum Einen durch den hohen Grad an Verspannung beim Wachstum der C_{60} erklären, der wiederum durch die starke Bindung der C_{60} an die Siliziumoberfläche zustande kommt. Zum Anderen kann auch die Existenz einer sogenannten Ehrlich-Schwoebel-Barriere nicht ausgeschlossen werden. Es handelt sich dabei um eine Energiebarriere E_S , die durch den Unterschied zwischen der Diffusionsbarriere E_{diff} und der Potentialbarriere E_p an einer Stufenkante definiert ist und die die Adatome bei der Diffusion über Stufenkanten hinweg erfährt:

$$E_S = E_p - E_{diff} \quad (5.1)$$

Von Schwobel 1969 beschrieben [142], wurde sie von Ehrlich und Hudda [143] bereits 1966 experimentell beobachtet. Falls im vorliegenden Fall eine solche Barriere existiert, die die Diffusion von Fullerenen aus der zweiten Monolage in die erste Monolage verhindert, so trägt dies ebenfalls zur Erklärung des beobachteten Effekts bei.

Wie bereits in den Abbildungen 5.4 und 5.5 ansatzweise zu erkennen ist, tritt beim Wachstum ab der zweiten Monolage auf kleineren Flächen ein Ordnungseffekt auf - die Fullerene ordnen sich dort in dichtester Kugelpackung an. Bringt man mehr Fullerene auf die Oberfläche, so wird dieser Effekt noch deutlicher. Größere Flächen der zweiten und jeder weiteren Monolage weisen eine Rekonstruktion der C_{60} auf (Abb. 5.6). Diese Inseln sind, wie in Abbildung 5.6 zu sehen, aufgrund der Größe der Fullerene relativ zur Stufenhöhe des Siliziums sogar in der Lage, darunter liegende Stufenkanten des Siliziums zu überdecken.

Ein Grund für das geordnete Wachstum dieser Inseln kann in der elektronischen Struktur der C_{60} gesehen werden. Das C_{60} -Molekül, das nach außen durch die interne Sättigung aller seiner Elektronenbindungen elektronisch weitgehend passiviert ist, wird in der ersten Monolage durch die Reaktivität der Siliziumoberfläche an diese gebunden. Für alle weiteren Monolagen bilden jedoch hauptsächlich die bereits in der ersten Monolage befindlichen Fullerene das Substrat. Die Fullerene wirken durch ihre inerte Struktur wie eine

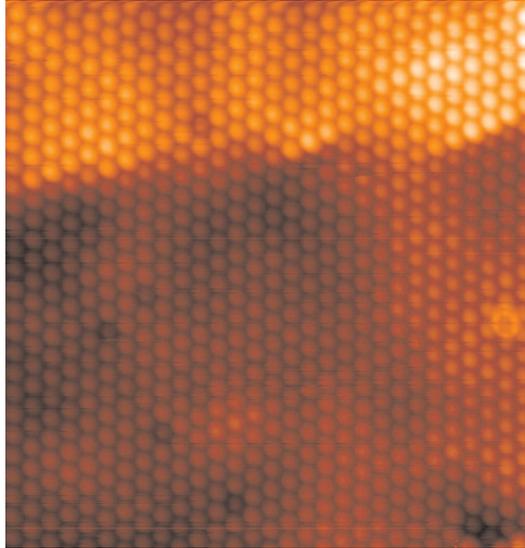


Abbildung 5.6: *Rekonstruktion der C_{60} in der zweiten Monolage. Im STM-Bild ist eine unter der C_{60} -Schicht liegende Silizium-Stufenkante deutlich sichtbar (Bildgröße: 11 nm x 11 nm, $U_T = -3$ V).*

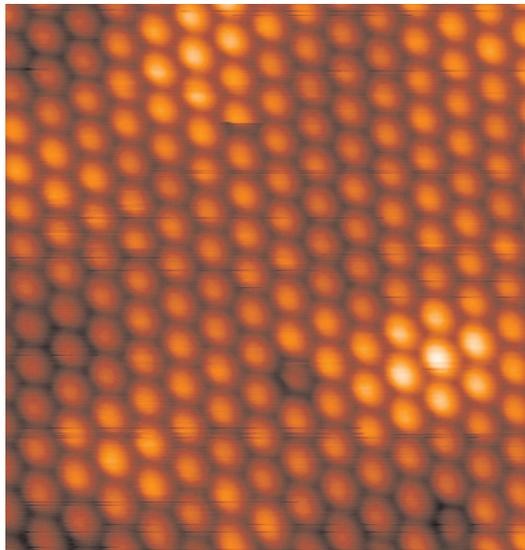


Abbildung 5.7: *Rekonstruktion der C_{60} in einer höheren Monolage. Unregelmäßigkeiten in darunterliegenden C_{60} -Schichten werden hier in Form von Variationen der LDOS und damit der im Bild dargestellten Helligkeit deutlich (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V).*

passivierende Schicht. Die Passivierung der Oberfläche durch die C_{60} geht sogar so weit, dass sie die Oxidation von Silizium-Oberflächen an Umgebungsluft verzögert, wie von der Gruppe um Beton [52, 145] durch XPS-Messungen gezeigt werden konnte. Aufgrund der entstehenden weitgehenden Passivierung der Oberfläche durch vorhandene Fullereine erfahren die C_{60} in höheren Monolagen eine schwächere Bindung, die hauptsächlich Van-Der-Waals-Charakter hat [146], und erhalten damit eine größere Mobilität, die es ihnen erlaubt, sich in dichtester Kugelpackung anzuordnen. Über die Orientierung dieser geordneten Inseln relativ zum Substrat kann aufgrund von Driftproblemen während der STM-Messungen und dadurch fehlender Korrelation zum darunterliegenden Substrat keine Aussage gemacht werden.

Die so geschaffenen Flächen dichtest gepackter Fullereine wachsen bei weiterer C_{60} -Abscheidung ebenfalls - wie schon die erste Monolage der C_{60} - zu keiner geschlossenen Schicht zusammen. Vorher beginnt bereits wieder das Wachstum der nächsten Monolage. Die höhere Beweglichkeit reicht also offensichtlich für ein Monolagenwachstum nicht aus. Bei ähnlichen Experimenten auf Si(111) und einer Abscheidetemperatur von 200°C wurde von Xu et. al [147] ebenfalls geordnetes Wachstum in den höheren Lagen der abgeschiedenen Fullerschichten beobachtet. Auch hier gelang es nicht, ein Wachstum von geschlossenen Monolagen zu erzielen. Ebenso sind die erste und alle weiteren Monolagen dieser Fullerschichten so von Defekten durchzogen, dass nicht von einem geordneten Wachstum gesprochen werden kann.

Abscheidung bei höheren Temperaturen

Die oben vorgestellten Ergebnisse zur Raumtemperaturabscheidung von Fullerenen legen eine Erhöhung der Wachstumstemperatur nahe. Ein größeres thermisches Budget lässt eine erhöhte Oberflächenbeweglichkeit von C_{60} erhoffen. Erhöht man also die Substrattemperatur während des Wachstums stufenweise bis auf etwa 550°C , so ändert sich zwar die Größe und Form der dreidimensional aufwachsenden C_{60} -Cluster minimal, ein Lagenwachstum kann jedoch weiterhin nicht erzielt werden. Die durch die Bindung der Fullereine an das Silizium entstehenden Verspannungen werden stets durch Volmer-Weber-Wachstum abgebaut. Das Vorliegen einer Ehrlich-Schwoebel-Barriere kann damit ausgeschlossen werden, da bei den erhöhten Substrattemperaturen die thermische Energie der Fullereine früher oder später ausreichen würde, um eine solche Barriere zu überwinden.

Auch bereits gewachsene mehrlagige Schichten von C_{60} können durch nachträgliches Tempern bei bis zu 550°C nicht in geordnete Schichten übergeführt werden. Die Struktur der jeweiligen Schicht ändert sich während des Tempervorgangs zwar geringfügig, eine Ordnung bzw. ein Schließen von Hohlräumen in der Schicht konnte jedoch in keinem Fall erreicht werden. Ab etwa 600°C tritt allerdings beim Tempern der Schichten ein weiterer interessanter Effekt auf - die C_{60} aller Monolagen ab der zweiten können bei dieser und höheren Temperaturen von der Oberfläche desorbiert werden. Lediglich die erste - weiterhin ungeordnete - Monolage bleibt während des Tempervorgangs stabil. Die Temperatur von 800°C stellt hierbei den Endpunkt der Untersuchungen dar, da bei höheren

Temperaturen die Fullerene zerstört werden und eine SiC-Bildung einsetzt. Darauf wird im Abschnitt 5.4 näher eingegangen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund des Fehlens geordneten Lagenwachstums und der Instabilität aller Monolagen außer der ersten, sowohl die C_{60} -Schichten als auch die dichteste Packung von Fullerenen ab der zweiten Monolage für die Halbleitertechnologie nicht relevant sind, da sie weder sinnvoll überwachsen, noch für sonstige Anwendungen stabil genug sind. Technologische Möglichkeiten eröffnen sich lediglich aus dem Einbetten einzelner Fullerene in Silizium, da diese sehr stabil auf der Oberfläche gebunden sind. Die Eigenschaften von C_{60} während des Überwachsens mit Silizium werden im Abschnitt 5.3.1 untersucht.

5.2.2 C_{60} auf Si(100)-2x1

Da Si(100) die für die Halbleitertechnologie in der Regel interessantere Oberfläche ist, wurden Fullerene auf dieser Oberfläche bereits von anderen Gruppen intensiv untersucht. Die hier vorgestellten Messungen können jedoch das Gesamtbild nochmals ergänzen.

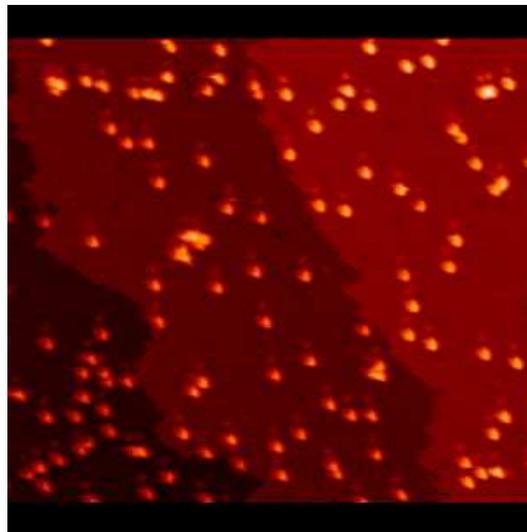


Abbildung 5.8: Die C_{60} lagern sich bei Raumtemperatur auf Si(100) ebenso wie auf der (111)-Oberfläche statistisch verteilt an (Bildgröße: 46 nm x 46 nm, $U_T = -3$ V).

Raumtemperaturabscheidung

Wie auf der Si(111)-7x7-Oberfläche sind auch hier die Fullerene nach Abscheidung bei Raumtemperatur statistisch auf der Oberfläche verteilt (Abb. 5.8). Die Fullerene sind jedoch auf der Si(100)-2x1-Oberfläche wahrscheinlich schwächer gebunden, schon allein

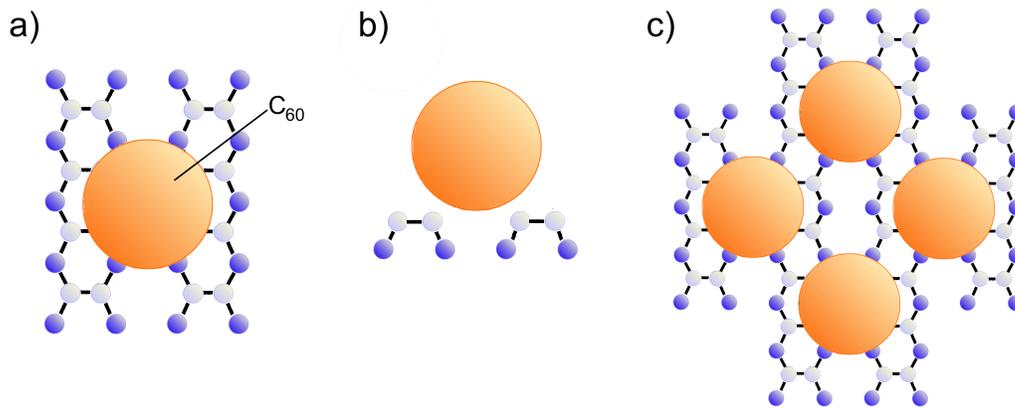


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des energetisch günstigsten Adsorptionsplatzes von C_{60} auf $Si(100)$ -Dimerreihen a) in Aufsicht und b) in Seitenansicht, sowie c) die $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion, in der sich die Fullerene mit einer Gitterkonstante 1,09 nm anordnen können.

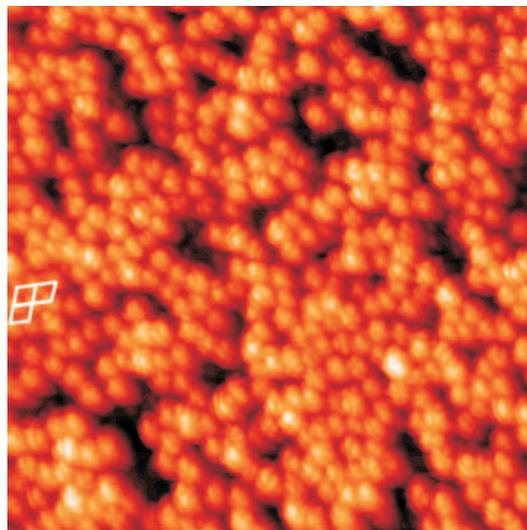


Abbildung 5.10: C_{60} auf $Si(100)$ bilden keine geordnete erste Monolage. Kleinere, in der $c(4 \times 4)$ -Struktur angeordnete Bereiche, sind aber zu erkennen. Einer dieser Bereiche ist weiß eingezeichnet (Bildgröße: 23,3 nm x 23,3 nm, $U_T = -3$ V).

der geringeren Anzahl freier Elektronenbindungen wegen. Es liegt nahe, zu vermuten, dass sich die C_{60} bevorzugt in einem der „Gräben“ zwischen je zwei Dimerreihen anlagern, wie in Abb. 5.9 a) und b) gezeigt. Aus theoretischen Rechnungen [139] ergibt sich auch genau dieser Platz als der energetisch günstigste für die Adsorption von Fullerenen. Dies wurde experimentell sowohl im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Abb 5.10), als auch von zahlreichen anderen Gruppen [151, 152, 43] bestätigt. Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Fullerene besitzen also auf der Si(100)-2x1-Oberfläche im Vergleich zur Si(111)-7x7-Oberfläche einen bevorzugten Bindungsplatz, eine bevorzugte Anordnung an Defekten oder Stufenkanten konnte bei Raumtemperaturabscheidung nicht beobachtet werden.

Betrachtet man die STM-Bilder von Fullerenen in der ersten Monolage auf der 2x1-Oberfläche (Abb. 5.11), so fällt auch hier auf, dass einzelne Strukturen innerhalb der Moleküle deutlich werden. Auch auf der Si(100)-2x1-Oberfläche ist also die Rotation der C_{60} so weit unterdrückt, dass einzelne Strukturen des Moleküls im STM sichtbar gemacht werden können. Zur Verdeutlichung sind im rechten Bild von Abb. 5.11 einzelne Strukturen des C_{60} eingezeichnet. Darauf, dass die im STM gemessene Größe der Sechsecke nicht der tatsächlichen Größe der Strukturen im Molekül entsprechen, wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits eingegangen. Des weiteren kann beobachtet, werden, dass sich die Fullerene auch hier - trotz der geringeren Anzahl an dangling bonds - in verschiedenen Symmetrien auf der Oberfläche anordnen und ein geordnetes Wachstum der ersten Monolage fehlt. Lediglich kleine Flächen ordnen sich in der in Abb. 5.9 c) dargestellten $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion an. Einer dieser kleinen Bereiche ist in Abb. 5.10 weiß markiert.

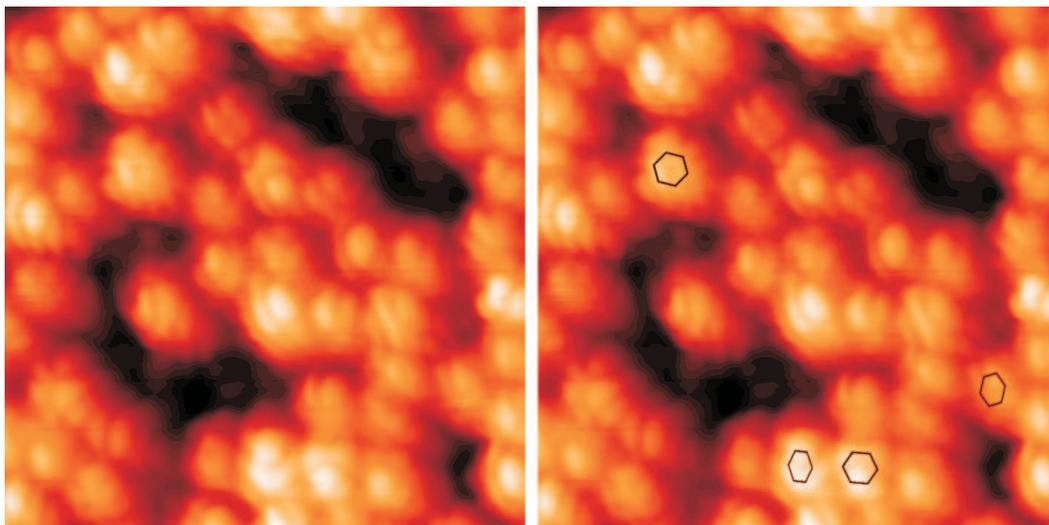


Abbildung 5.11: Die C_{60} lagern sich in verschiedenen Symmetrien auf der (100)-Oberfläche an. Zur Verdeutlichung sind im rechten Bild einzelne Sechsecke innerhalb der Fullerene eingezeichnet (Bildgröße: 8,2 nm x 8,2 nm, $U_T = -3$ V).

Das weitere Wachstum von C_{60} auf dieser Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich bis zur zweiten Monolage untersucht. Auch in der zweiten Monolage stellt sich kein geordnetes Wachstum der Lage ein, wohl aber wieder kleinere geordnete Inseln. Das Wachstum dickerer Schichten wurde bereits intensiv von Weaver et al. [141] betrachtet. Es ergab sich auch aus den Untersuchungen dieser Gruppe kein geordnetes Lagenwachstum von C_{60} auf Si(100). HREELS-Messungen zeigen neben STM-Aufnahmen, dass 5-6 nm dicke C_{60} Schichten auf Si(100) ungeordnet sind. Es existieren allerdings kleinere geordnete Domänen von etwa 2,5 nm lateraler Ausdehnung. Wie schon auf der Si(111)-7x7-Oberfläche im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, findet auch die Gruppe um Weaver für die (100)-Orientierung, dass ein nachträgliches Heizen der Fullerschichten keinen Effekt auf die Ordnung der Schicht hat [150].

Abscheidung bei höheren Temperaturen

Erhöht man nun die Substrattemperatur während des Wachstums, so beobachtet man im Vergleich zur 7x7-Oberfläche eine deutliche Veränderung. Auf der Si(100)-2x1-

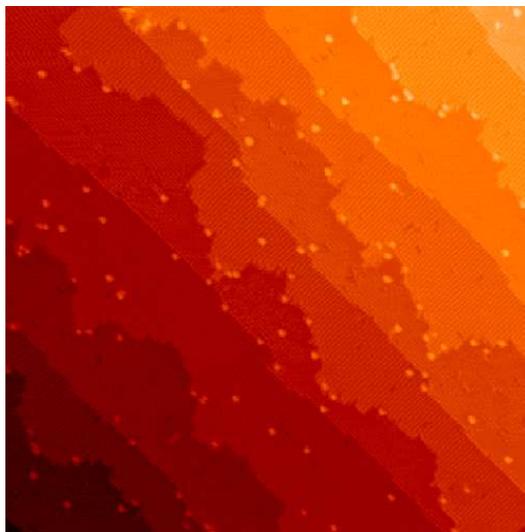


Abbildung 5.12: Bei höherer Substrattemperatur - hier 450°C - lagern sich die C_{60} an Stufenkanten an.

Rekonstruktion besitzen die C_{60} bereits bei 450°C eine Beweglichkeit, die so hoch ist, dass sie es den Molekülen innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten erlaubt, an die Stellen mit erhöhter Elektronendichte, also Stufenkanten oder Defekte - zu wandern (s. Abb. 5.12). Dies beweist, dass die C_{60} auf Si(100) in der Tat etwas schwächer gebunden sind als auf Si(111). Einen weiteren Beweis dafür erhält man indirekt aus einem Problem, das sich bei der Auger-Messung von Fullerenen auf Si(100) ergibt. Während auf Si(111) der Kohlenstoff im AES bei einer Anregungsenergie von 3 keV problemlos nachgewiesen werden kann,

ist diese Energie auf Si(100) bereits genug, um die dort schwächer gebundenen C_{60} elektronenstrahlinduziert von der Oberfläche zu desorbieren - ein von der Bor-Oberflächenphase her bekanntes Phänomen. Daher konnten auf Si(100) Auger-Spektren stets nur bei einer Primärenergie von 1 keV aufgenommen werden.

Von anderen Gruppen [47, 46] konnte beobachtet werden, dass sich bei einer Erhöhung der Substrattemperatur auf bis zu 650°C der Bindungsplatz der Fullerene von dem in Abb. 5.9 a) gezeigten Ort zwischen zwei Dimerreihen zu einem Adsorptionsplatz direkt auf einem Dimer hin ändert. Eine Änderung ergibt sich auch für den chemischen Charakter der Bindung: Während bei Raumtemperatur durch EELS, NEXAFS und andere Techniken nachgewiesen werden kann, dass die Bindung der Fullerene zum Substrat teils kovalent und durch Ladungstransfer teils ionisch ist [42, 154, 148, 149], ändert sich die Bindung bei steigenden Substrattemperaturen hin zu einer vollständig kovalenten Bindung [41, 155]. Das LUMO des C_{60} bildet dann mit den dangling bonds der Siliziumoberfläche hybridisierte Orbitale [156]. Die Chemisorption wird also bei höheren Substrattemperaturen stärker.

Die starke Chemisorption führt unseren Beobachtungen zufolge auch bei höheren Temperaturen zum Wachstum von extrem verspannten Überstrukturen. Diese Spannungen werden durch Volmer-Weber-Wachstum abgebaut, wie schon bei der Raumtemperaturabscheidung. Auf dieser Oberfläche ist also lediglich 3D-Multilagenwachstum möglich.

5.3 Überwachsen von C_{60} mit Silizium

5.3.1 C_{60} auf Si(111)-7x7

Für die Anwendung ist es hochinteressant, zu wissen, ob Fullerene in den Siliziumkristall eingebettet werden können. Das Wachstum fullerenhaltiger amorpher Siliziumschichten wurde zwar bereits von einer Gruppe untersucht [153], jedoch existierten keinerlei Untersuchungen in Zusammenhang mit einkristallinem Silizium. Daher war es für uns von Interesse, im Hinblick auf mögliche Bauelemente mit eingebetteten Fullerenen die Wachstumsmechanismen eingehend zu untersuchen.

Zur Erzeugung einkristalliner Schichten auf Si(111) müssen Substrattemperaturen über 500°C gewählt werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf etwa 700°C bringt nochmals eine kontinuierliche Verbesserung der Kristallqualität, vor allem durch die bei diesen Temperaturen geringere Zwillingsbildung im Kristall während des Wachstums. Zur genauen Bestimmung der optimalen Wachstumstemperatur für die mit C_{60} bedeckte Oberfläche muss allerdings nicht nur das Kristallwachstum von Silizium beleuchtet werden, sondern auch das Verhalten der Fullerene auf der Oberfläche. In STM-Untersuchungen konnte dabei festgestellt werden, dass die Fullerene bei der relativ hohen Temperatur von 650°C noch stabil auf der Oberfläche verbleiben, ohne ihre Bindungsplätze zu verlassen. Ab dieser Temperatur beginnen die Fullerene, auf der Oberfläche zu diffundieren und

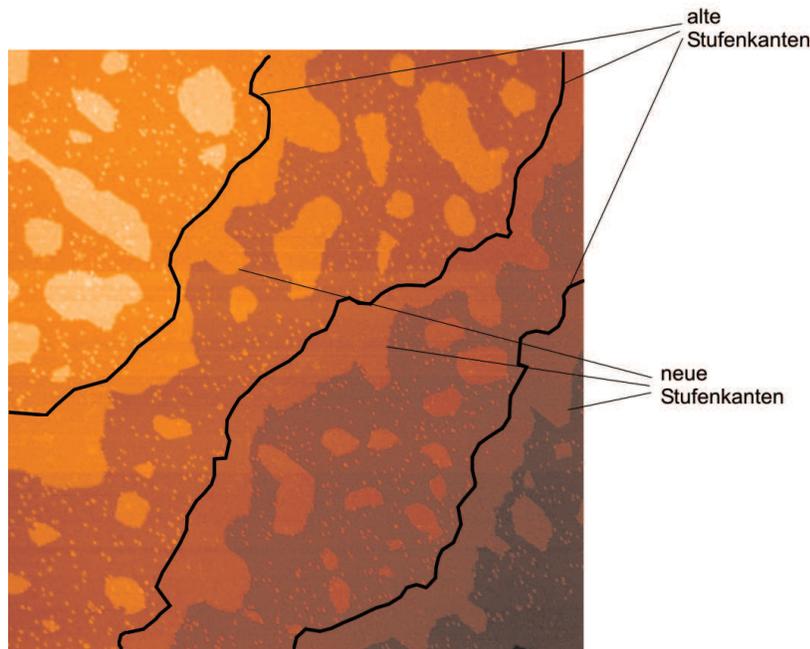


Abbildung 5.13: STM-Aufnahme nach dem Überwachsen der C_{60} mit einer viertel Monolage Silizium. Es sind sowohl Stufenpropagation (anhand der bereits von Silizium umschlossenen C_{60}) als auch 2D-Inselwachstum zu erkennen. (Bildgröße: 373 nm x 373 nm, $U_T = -3$ V)

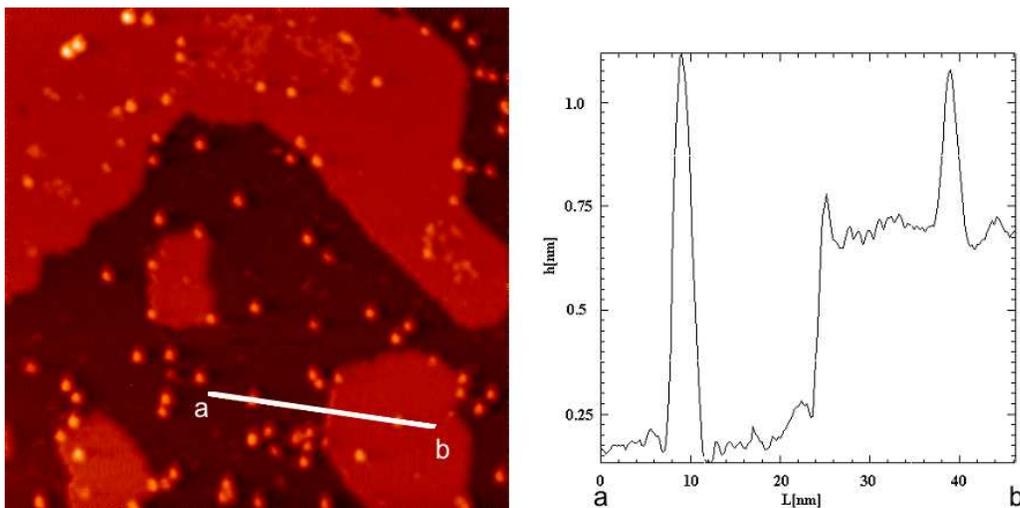


Abbildung 5.14: STM-Aufnahme und Höhenprofil nach dem Überwachsen der C_{60} mit einer viertel Monolage Silizium. Sowohl Stufenwachstum als auch Inselwachstum sind zu beobachten. (Bildgröße: 46 nm x 46 nm, $U_T = -3$ V)

laufen bei längerem Tempern bei etwa 700°C sogar zu aus vielen Fullerenen bestehenden Clustern zusammen. Möchte man nun einerseits die Substrattemperatur während des Wachstums möglichst hoch wählen, um eine gute Kristallqualität zu erzielen, so muss andererseits darauf geachtet werden, dass die Fullerene noch einzeln auf der Oberfläche gebunden bleiben und keine Cluster bilden. Aus den genannten Gründen wurde für das Überwachsen eine Temperatur von 650°C gewählt.

In der Homoepitaxie unterscheidet man drei unterschiedliche Wachstumsmodi. Besitzen die auf die Oberfläche abgeschiedenen Monomere eine Diffusionslänge, die es nicht allen von ihnen erlaubt, die nächste Stufenkante zu erreichen, so führt die zunehmende Adatomkonzentration zur Nukleation von zweidimensionalen Inseln. Diese Inseln wachsen zusammen und bilden eine geschlossene Schicht, auf der wieder neue 2D-Inseln nukleieren. Dieser Wachstumsmodus wird 2D-Inselwachstum, oder auch Schicht-für-Schicht-Wachstum genannt. Falls der Sprung von Monomeren über die Inselkanten herab durch eine Energiebarriere, die sogenannte Ehrlich-Schwoebel-Barriere, behindert ist, wie im vorhergehenden Abschnitt beim Wachstum der Fullerene diskutiert, nukleieren Inseln in mehreren Lagen und es bildet sich ein Multilagenwachstum aus. Wenn die Diffusionslänge der Monomere größer als der Abstand zwischen den Stufen ist, so tritt die sogenannte Stufenpropagation, auch Stufenwachstum genannt, auf. Bei der Stufenpropagation diffundieren die einzelnen Monomere zu den Stufenkanten des Substrats und werden dort eingebaut.

Im vorliegenden Fall des Einbettens von C_{60} in einkristallines Silizium wird bei der gewählten Wachstumstemperatur von 650°C sowohl Stufenpropagation als auch Schicht-für-Schicht-Wachstum beobachtet. In Abb. 5.13 ist die Stufenpropagation dadurch zu erkennen, dass ein Teil der zuvor auf die Oberfläche abgeschiedenen Fullerene bereits von neu abgeschiedenem Silizium, welches sich an den Stufenkanten der Si(111)-Oberfläche angelagert hat, umschlossen ist. Weitere Fullerene sind bereits in neu entstandenen Silizium-Inseln eingebettet. Im Vergleich zu den vorliegenden Beobachtungen findet bei dieser Substrattemperatur im Falle der Homoepitaxie von reinem Silizium bereits ausschließlich Stufenwachstum statt. Die vielen als „Defekte“ wirkenden Fullerene verschieben den Wachstumsmodus also hier hin zum 2D-Inselwachstum, da an diesen Defekten die Inseln nukleieren können.

Betrachtet man nach Abscheidung einer viertel Monolage die bereits in Silizium eingeschlossenen und die noch frei auf der Oberfläche befindlichen Fullerene im Querschnitt (Abb. 5.14), so ist offensichtlich, dass die C_{60} während des Einwachsens in Silizium fest an ihrem ursprünglichen Bindungsplatz bleiben und nicht nach oben segregieren. Weiterhin zeigt der Querschnitt durch eingewachsene Fullerene, wie er in Abb. 5.14 dargestellt ist, dass das Silizium die C_{60} vollständig einschließt. Es entstehen also zwischen Silizium und C_{60} zu Beginn des Siliziumwachstums keine Hohlräume oder größere Defekte.

Die Fragestellung, ob beim weiteren Überwachsen der Fullerene Segregation, Defekte oder gar ein komplettes Zusammenbrechen der C_{60} stattfindet, konnte durch eine kombinierte Untersuchung mit STM, XPS, AES und TEM geklärt werden.

Unterbricht man das Wachstum der Silizium-Deckschicht jeweils nach etwa einer Monolage, so kann anhand der an diesen Schichten durchgeführten STM-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass eine anfängliche Bedeckung der Oberfläche mit Fullerenen von etwa 60 bis 70% innerhalb eines Nanometers abgeschiedenen Siliziums, also innerhalb des Durchmessers der Fullerene selbst, vollständig in das Silizium eingebaut werden kann. Bei einer größeren Oberflächenbedeckung mit Fullerenen segregiert der Anteil der Fullerene, der über diesen Prozentsatz hinausgeht, in der aufwachsenden Siliziumschicht nach oben, wird jedoch auch innerhalb der nächsten wenigen Nanometer eingebaut. Aus der Oberflächenbedeckung, die noch ohne Segregation und einkristallin überwachsen werden kann, ergibt sich hierfür eine maximale Oberflächenbedeckung von C_{60} auf Si(111) von $1,79 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ bis $2,09 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$.

Der Nachweis, dass diese große Anzahl Fullerene tatsächlich in den Kristall eingebaut wird und nicht etwa nach oben segregiert, konnte in situ durch Auger-Messungen geführt werden. Betrachtet man den Kohlenstoff-Peak nach Abscheidung von jeweils etwa einer Monolage, so ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme des gemessenen Kohlenstoffs. Sobald die C_{60} von Silizium bedeckt sind, wird auch im AES kein Kohlenstoff mehr nachgewiesen. Während des Überwachsens findet also weder eine Segregation von Fullerenen noch von eventuell aus den C_{60} gelöstem Kohlenstoff in die Siliziumdeckschicht statt.

TEM-Aufnahmen, die am Institut Fresenius in Dresden von den in unserer UHV-Anlage präparierten Proben gemacht wurden, zeigen, dass auch bei vollständigem Überwachsen der C_{60} keinerlei Hohlräume im Kristall entstehen (Abb. 5.15). Weiterhin ist ersichtlich, dass die Fullerene ohne jegliche Segregation innerhalb der Schicht verbleiben, da die in dieser Probe eingebaute Konzentration von C_{60} unterhalb der oben errechneten Löslichkeitsgrenze liegt. Der kreisrunde Querschnitt der Fullerene ist hier zu erahnen. Als endgültiger Beweis für das Vorliegen von intakten Fullerenen innerhalb der Siliziumschicht können diese Aufnahmen jedoch nicht dienen.

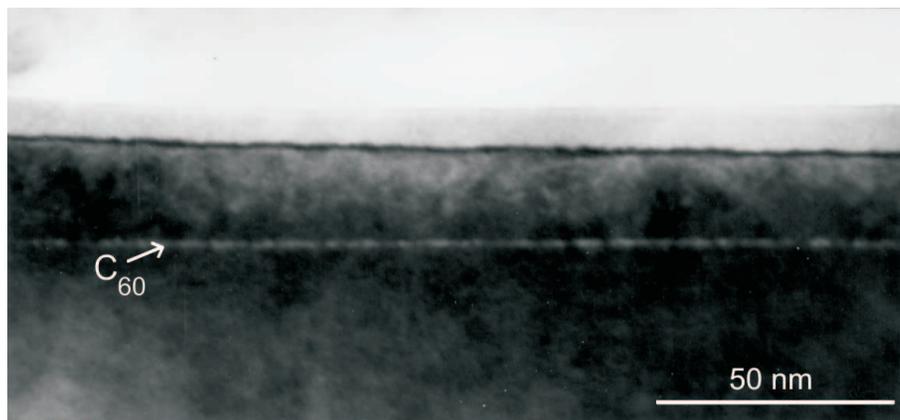


Abbildung 5.15: TEM-Aufnahme von überwachsenen C_{60} auf Si(111).

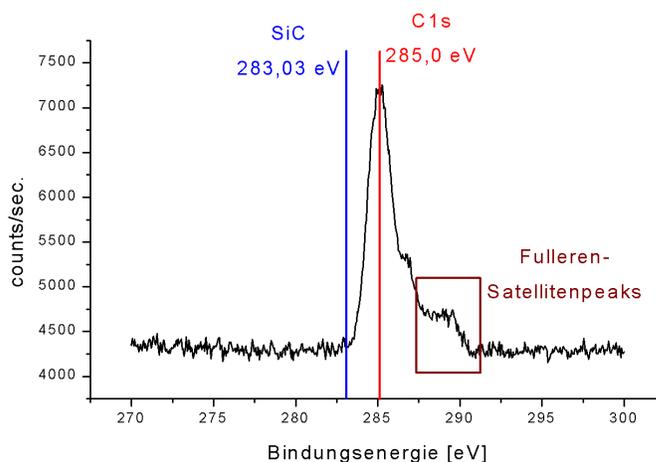


Abbildung 5.16: XPS von überwachsenen C_{60} auf $Si(111)$. Sowohl die Fulleren-Satellitenpeaks als auch der C1s-Peak, der durch Verunreinigungen während des Transportes entsteht, sind ersichtlich. SiC, das bei 283,03 eV auftreten sollte, fehlt hier vollständig.

XPS-Messungen, die im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität in Vigo (Spanien) dort gemacht wurden, sind dagegen zum Führen dieses Beweises sehr gut geeignet. Betrachtet man den C1s-Peak in Abb. 5.16, so wird das Vorhandensein intakter Fullerene anhand der Satellitenpeaks an der Flanke des C1s-Peaks deutlich. Diese Satellitenpeaks sind für C_{60} und andere Fullerene charakteristisch. Sie sind jedoch in der Regel nur nach Anregung der Probe mit monochromatisierter Röntgenstrahlung, wie sie hier vorliegt, oder mit Synchrotronstrahlung und mit einem Analysator entsprechender Auflösung ersichtlich [56, 157]. Der C1s-Peak ($E_b=285,0$ eV) selbst rührt nicht von der in unserer Anlage gewachsenen Struktur her, sondern von kohlenstoffhaltigen Kontaminationsschichten (s. Abschnitt 5.4.3), die sich während des Transportes durch Atmosphäre auf der Probenoberfläche anlagern. Neben den Satellitenpeaks ist das vollständige Fehlen eines SiC-Anteils im Spektrum, der bei 283,03 eV zu erwarten wäre, ausschlaggebend für die Schlussfolgerung, dass die Fullerene während des Überwachsens bei 650°C intakt bleiben und keine Bildung von SiC erfolgt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die C_{60} sich durch Überwachsen auf der $Si(111)$ -Oberfläche hervorragend in den Kristall einbetten lassen. Dabei erfolgt keine Beschädigung der Fullerene und bis zu einer sehr hohen Konzentration von Fullerenen im Silizium auch keine Segregation. Hohlräume innerhalb der Fullerene lassen interessante elektronische Eigenschaften erwarten. Falls es ausserdem gelingt, die C_{60} in SiC umzuwandeln, bietet sich hierdurch eine Möglichkeit zur Erzeugung von Nanodots mit einer bemerkenswert hohen Konzentration und einer monodispersen Größenverteilung in Silizium. Auf diesen Punkt wird im Abschnitt 5.4.3 näher eingegangen.

5.3.2 C_{60} auf Si(100)-2x1

Im Vergleich zur Si(111)-7x7-Oberfläche sind die Fullerene auf der Si(100)-2x1-Oberfläche schwächer gebunden. Dies wurde bereits in Abschnitt 5.2.2 gezeigt.

Aufgrund dieser schwächeren Bindung besitzen die C_{60} bereits bei niedrigeren Substrattemperaturen als auf der 7x7-Oberfläche genügend Beweglichkeit auf der 2x1-Oberfläche, um zu Clustern zusammenzulaufen. Die Temperatur, bei der die Fullerene beginnen, massiv auf der Oberfläche zu diffundieren, liegt hier bei 450°C. Deshalb muss auf dieser Oberfläche eine niedrigere Temperatur für das Überwachen einzelner Fullerene gewählt werden. Weiterhin ist die für den Prozess zu wählende Temperatur wiederum, wie schon auf der 7x7-Oberfläche, durch die gewünschten Eigenschaften der Siliziumdeckschicht - Kristallinität und Defektfreiheit - bestimmt. Diese Eigenschaften sind auf reinem Silizium bereits bei Temperaturen von 300°C erreichbar.

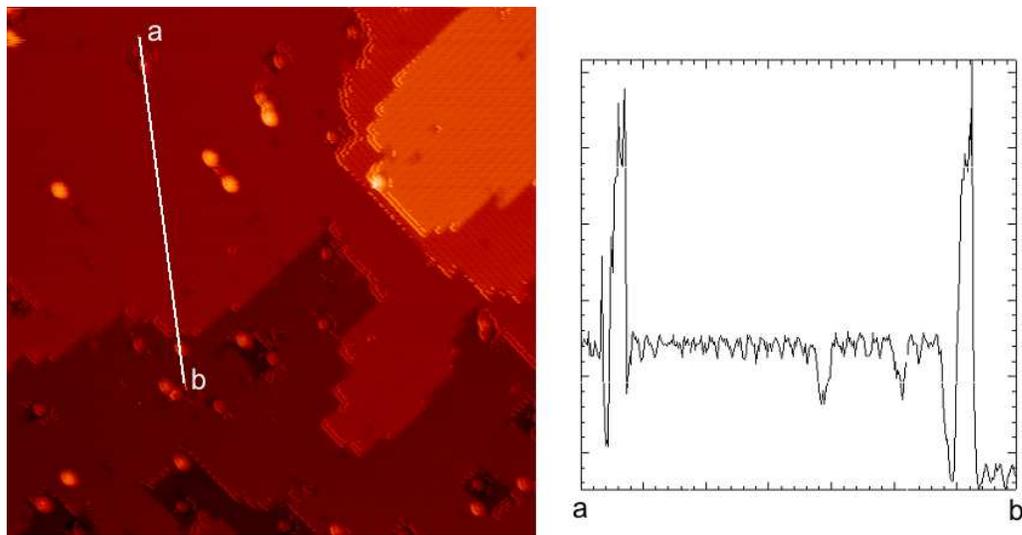


Abbildung 5.17: STM-Aufnahme und Höhenprofil nach dem Überwachen der C_{60} mit einer viertel Monolage Silizium bei 450°C. (Bildgröße: 46 nm x 46 nm, $U_T = -3$ V)

Bei dieser Temperatur gelang es jedoch nicht, die C_{60} mit einer Schicht kristallinen Siliziums zu überwachen, es konnte lediglich eine Schicht amorphen Siliziums gebildet werden. Der Grund dafür ist die Bedeckung der Oberfläche mit einer hohen Anzahl von Fullerenen, von denen jedes wie ein Defekt wirkt. Wie von Swartzentruber [158] gezeigt werden konnte, führt die Existenz vieler Defekte auf der Oberfläche zu einem Zusammenbruch des Stufenwachstums, da durch die Defekte die Oberflächendiffusionslänge der Silizium-Adatome verringert wird. Erst bei einer Temperatur von 400°C konnte in unseren Versuchen kristallines Silizium abgeschieden werden.

Betrachtet man das Resultat der Abscheidung einer viertel Monolage Silizium (Abb. 5.17), so erkennt man im Querschnitt durch zwei Fullerene und das sie umgebende Si-

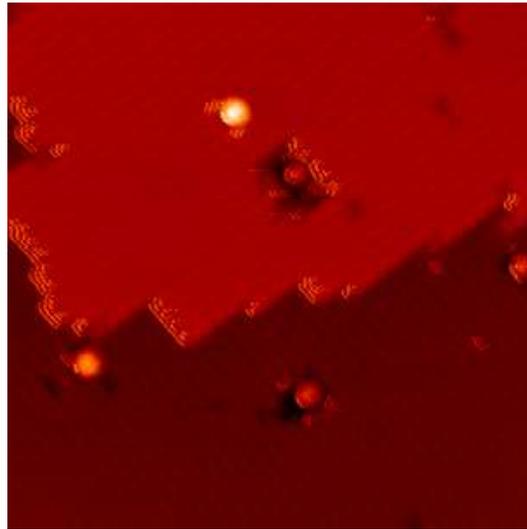


Abbildung 5.18: *STM-Aufnahme nach dem Überwachsen der C_{60} mit einer viertel Monolage Silizium. Um die C_{60} entstehen zahlreiche Defekte. (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V)*

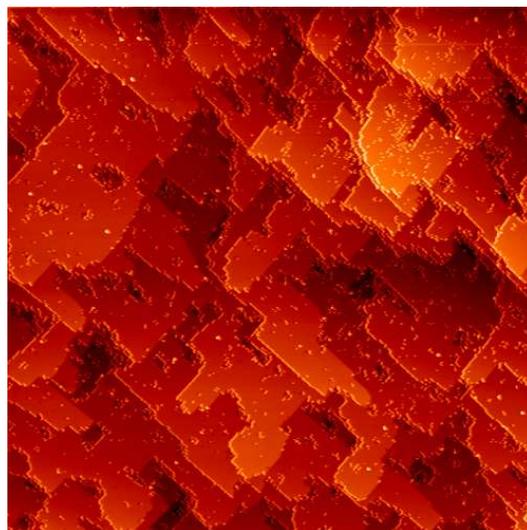


Abbildung 5.19: *STM-Aufnahme nach dem Überwachsen einer höheren Konzentration von C_{60} . (Bildgröße: 46 nm x 46 nm, $U_T = -3$ V)*

lizium, dass das Silizium zwar das C_{60} -Molekül auf der linken Seite ohne Segregation eingeschlossen hat, es entstehen jedoch rings um das C_{60} Defekte. In der detaillierteren STM-Aufnahme von Abb. 5.18 erkennt man, dass in der unmittelbaren Umgebung der C_{60} keine Silizium-Dimere ausgebildet werden. Die einzelnen Fullerene werden auf Si(100) also stets in Begleitung einer hohen Anzahl von Defekten integriert. Dies wird noch deutlicher, wenn die anfängliche Oberflächenbedeckung mit C_{60} erhöht wird. Wie in Abb. 5.19 nach dem Überwachsen einer höheren Dichte von Fullerenen auffällt, ist durch die vielen Defekte das Stufenwachstum stark gestört. Die Nukleation von Inseln wird nicht beobachtet, wohl aber eine so starke Beeinträchtigung des Stufenwachstums, dass ein Übergang zum Multilagenwachstum bei noch höherer Bedeckung fast fließend vonstatten geht. Der Grund für diesen Vorgang kann in den als Defekten wirkenden Fullerenen gesehen werden, da an verschiedenen Stellen der Einfluss von Defekten auf das Wachstum bereits nachgewiesen werden konnte [158, 159, 160, 161]. Die Existenz einer Ehrlich-Schwoebel-Barriere kann als Grund für den hier beobachteten Wachstumsmechanismus ausgeschlossen werden, da für die Potential- und Diffusionsbarrieren die gleichen Werte gelten müssen wie für die Homoepitaxie von Silizium bei der gleichen Temperatur. Dort tritt allerdings keine solche Barriere auf, weswegen hier allein die Defekte für den Zusammenbruch des Stufenwachstums verantwortlich sind.

Um die eingebetteten Fullerene entstehen beim Überwachsen mit mehreren Lagen Silizium kraterartige „Löcher“, wie aus Abb. 5.19 ersichtlich ist. Diese Hohlräume ziehen sich während des Wachstum über einige Lagen durch die Schicht, werden aber spätestens nach Abscheidung von 5 nm Silizium über den Fullerenen geschlossen. Nach dieser Schichtdicke ist die Siliziumoberfläche vollständig geschlossen und geht anschließend wieder zu einem reinen Stufenwachstum über. Es kann allerdings aufgrund der kraterartigen Defekte, die im Anfangsstadium des Überwachsens auftreten, von einer schlechten Kristallqualität ausgegangen werden.

Wird die anfängliche Bedeckung der Oberfläche mit C_{60} im Bereich von 5% bis 80% variiert, so beobachtet man bei höherer Bedeckung verstärkte Segregation von Fullerenen in die Silizium-Deckschicht. Anhand des Verhältnisses von eingebauten zu segregierenden Molekülen kann wie auf der Si(111)-Oberfläche die maximale Löslichkeit von Fullerenen in kristallinem Si(100) bestimmt werden. Dass der Zahlenwert von $1,49 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ niedriger ausfällt als für Si(111), ist aufgrund der schwächeren Bindung auf Si(100) nicht verwunderlich.

Eine weitere signifikante Veränderung der Silizium-Deckschicht tritt bei Fullerenbedeckungen höher als 50% auf. Ab diesem Punkt kann die C_{60} -Schicht aufgrund zu vieler Defekte nur noch polykristallin überwachsen werden. Derart hohe Oberflächenbedeckungen sind damit für die Anwendung in der Elektronik irrelevant.

Aus den oben diskutierten Gründen muss geschlossen werden, dass Si(111) für das möglichst defektfreie Einbetten von Fullerenen in den Siliziumkristall im Vergleich zu Si(100) die vorteilhaftere Kristallorientierung darstellt, obwohl auch in Si(100) mit $1,49 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ eine im Vergleich zu Nanodots aus anderen Materialien sehr hohe Anzahl

von C_{60} eingebaut werden können.

5.4 Bildung von Siliziumcarbid durch thermische Behandlung

Das einkristalline Aufwachsen von Siliziumcarbid auf Silizium wäre eine vielversprechende Methode, den hochtemperaturfesten Halbleiter Siliziumcarbid mit all seinen Vorteilen auf dem vergleichsweise billigen Substrat Silizium auf Wafern zu produzieren, die den typischen Durchmesser eines gängigen SiC-Kristalls bei weitem übertreffen. Aus diesem Grund war die Bildung von Siliziumcarbid aus Silizium und C_{60} schon in den vergangenen Jahren Gegenstand mehrerer Forschungsarbeiten. Die Schichten und Inseln, die hierbei erzielt wurden, lagen jedoch stets in einem Bereich von einigen hundert Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern [162]. Für die Charakterisierung des sowohl auf Si(111) als auch auf Si(100) erzeugten SiC wurden verschiedene Messmethoden zur Charakterisierung der SiC-Schichten, darunter HREELS, PES und STM, verwendet [163]. Sämtliche so hergestellten SiC-Strukturen weisen jedoch eine große Oberflächenrauhigkeit und schlechte Kristallqualität auf.

Ein weiterer interessanter Aspekt bei der Bildung von SiC aus C_{60} ist die monodisperse Größenverteilung der Fullerene. Gelingt es, einzelne C_{60} durch thermische Prozessierung in einzelne SiC-Nanodots umzuwandeln, so lassen die dann entstehenden monodispersen kristallinen SiC-Dots interessante elektronische Eigenschaften erwarten. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit von einer sub-Monolagen-Bedeckung der Oberfläche mit Fullerenen ausgegangen und Wert auf die Kristallinität der erzeugten Strukturen gelegt.

5.4.1 C_{60} auf Si(111)-7x7

Wie bereits im Abschnitt 5.3.1 erwähnt, beginnen die Fullerene auf der 7x7-Oberfläche bei Temperaturen um 700° , Cluster zu bilden. Dies geschieht aufgrund der bei diesen Temperaturen erhöhte Diffusivität der Moleküle auf der Oberfläche. Betrachtet man den Verlauf der Clusterbildung eingehender, so erkennt man - wie schon beim Wachstum von C_{60} auf Silizium - dass die während des Heizens gebildeten Cluster von Anfang an dreidimensionale Gebilde darstellen. Der Beginn der Clusterbildung auf der Si(111)-7x7-Oberfläche ist in Abb. 5.20 zu sehen. Bei diesem Prozess ändern die Fullerene lediglich ihre räumliche Anordnung auf der Oberfläche, die C_{60} selbst bleiben während ihrer Diffusion und Clusterbildung in der Struktur unverändert.

Wird die Prozess Temperatur weiter erhöht, so fällt zunächst nur auf, dass die Clusterdichte abnimmt, während die Größe der Cluster zunimmt. Der Grund hierfür ist in der vergrößerten Diffusionslänge der Fullerene bei höheren Temperaturen zu sehen. Der Zusammenhang zwischen Diffusionslänge und Inseldichte wurde bereits in Gleichung 4.1 dargelegt. Signifikante Veränderungen der Oberfläche ergeben sich ab einer Prozess Temperatur von

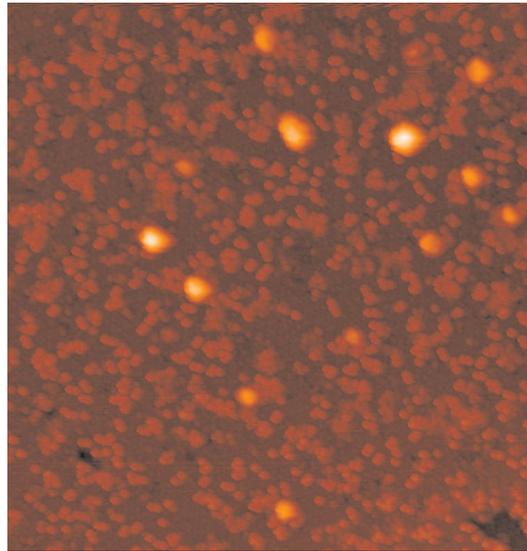


Abbildung 5.20: *Bildung von dreidimensionalen Clustern nach dem Heizen der Probe auf 700°C (Bildgröße: $46\text{ nm} \times 46\text{ nm}$, $U_T = -3\text{ V}$)*

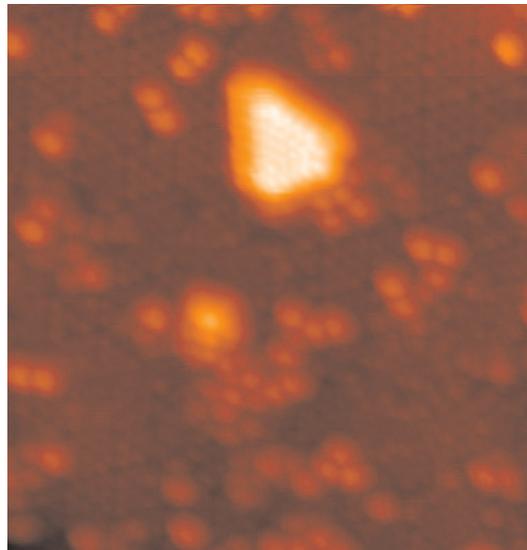


Abbildung 5.21: *Nach Tempern bei 800°C werden zusätzlich zu den schon bei niedrigeren Temperaturen vorhandenen Clustern auch noch dreizählige Inseln gebildet (Bildgröße: $23\text{ nm} \times 23\text{ nm}$, $U_T = -3\text{ V}$).*

800°C. Nach dem Heizen der fullerenbedeckten Probe auf diese Temperatur werden neben den bereits bekannten Clustern erstmals auch Inseln beobachtet. Diese Inseln, die in Abb. 5.21 dargestellt sind, besitzen ausnahmslos eine dreizählige Symmetrie, orientieren sich also offensichtlich an der Symmetrie der darunterliegenden Si(111)-Oberfläche. Die Ausrichtung der Inseln an den Hauptsymmetrierichtungen des Substrates wird in Abb. 5.22 deutlich. Weiterhin erkennt man in den atomar aufgelösten STM-Aufnahmen der erzeugten Inseln eine rekonstruierte Oberfläche. Damit ist auch die Kristallinität der beobachteten Inseln unter Beweis gestellt. Ob es sich bei diesen Inseln um aus aufgebrochenen C_{60} erzeugtes SiC oder Siliziuminseln handelt, soll im Folgenden geklärt werden. Falls es sich um SiC handelt, soll auch festgestellt werden, welcher Polytyp in unserem Fall vorliegt.

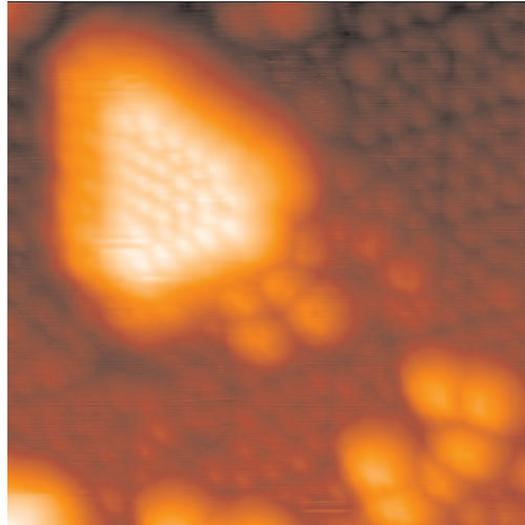


Abbildung 5.22: Kristalline Insel neben C_{60} -Clustern auf der Si(111)-7x7-Oberfläche. Anhand der darunterliegenden 7x7-Rekonstruktion wird deutlich, dass sich die Inseln entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Si(111)-Oberfläche anordnen (Bildgröße: 11 nm x 11 nm, $U_T = -3$ V).

Eine genaue Messung der auf den Inseln vorliegenden Rekonstruktion kann erfolgen, indem die Entfernungen anhand der wohldefinierten 7x7-Rekonstruktion kalibriert werden. Auf diese Weise durchgeführte Messungen ergeben, dass die Gitterkonstante der Rekonstruktion auf den Inseln nicht mit der Gitterkonstante von Silizium ($a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$) kommensurabel ist, wohl aber mit der Gitterkonstante von 3C-SiC ($a_{3C-SiC} = 4,36 \text{ \AA}$). Die Inseln auf der Si(111)-Oberfläche bestehen also aus der kubischen Variante des SiC, die in Zinkblende-Struktur kristallisiert. Trotz der abweichenden Gitterkonstanten von Si und SiC wachsen die Inseln ebenfalls in der (111)-Orientierung. Dies ergibt sich ebenfalls aus der Vermessung der Rekonstruktion. Insgesamt ergibt sich aus den durchgeführten Messungen für die Oberfläche der Inseln eine SiC(111)-2x2-Rekonstruktion. Die Einheitszelle dieser Rekonstruktion ist im rechten Bild der Abb. 5.23 eingezeichnet.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit Messungen anderer Gruppen an dickeren Fulleren-schichten auf Silizium, so stößt man ausschließlich auf Beobachtungen von kubischem SiC. Geier et al. konnten z.B. mittels XRD anhand dickerer Schichten zeigen, dass 3C-SiC durch die Fragmentation von C_{60} auf Si(111) erzeugt werden kann [165]. Andere SiC-Polytypen wurden auf Silizium noch nie beobachtet [166]. Dies stimmt einerseits mit dem Postulat von Morkoc et al. [167] überein, das lediglich kubisches SiC auf jeglichen Si-Oberflächen zulässt und ist andererseits durch die bessere Anpassung von Zinkblende-im Vergleich zu Wurtzit-Strukturen an das Diamantgitter des Siliziums auch als plausibel anzusehen.

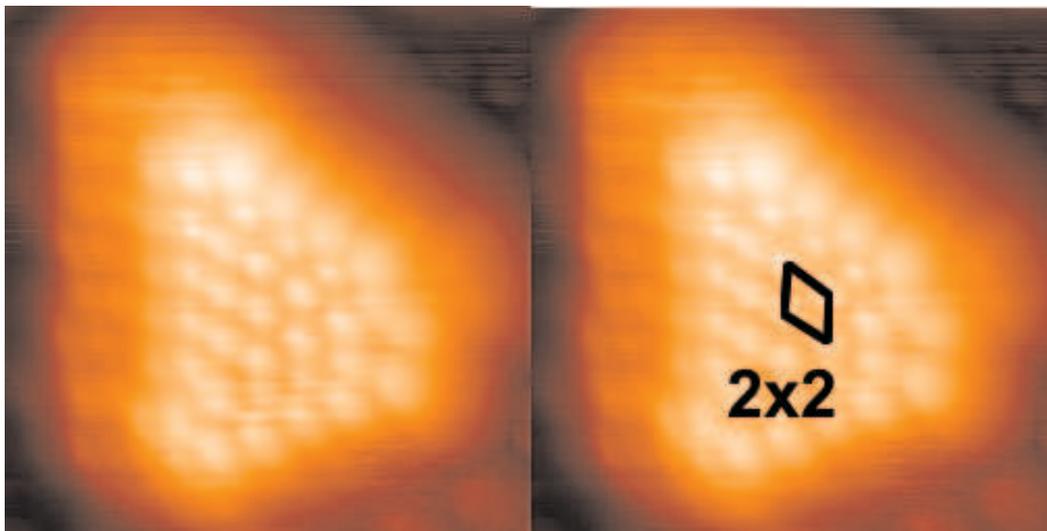


Abbildung 5.23: Kristalline SiC-Insel. Die Rekonstruktion auf der Insel kann als SiC(111)- 2×2 -Rekonstruktion identifiziert werden. Die Einheitszelle der 2×2 -Rekonstruktion ist im rechten Bild eingezeichnet (Bildgröße: $6\text{ nm} \times 6\text{ nm}$, $U_T = -3\text{ V}$).

Bei der 2×2 -Oberflächenrekonstruktion auf 3C-SiC handelt es sich um eine periodische Struktur, die nicht nur in unserem Fall auftritt, sondern für die SiC(111)-Oberfläche charakteristisch ist. Sie existiert allerdings nur auf der mit Kohlenstoffatomen terminierten SiC-Oberfläche [168, 169]. Daher kann aus den vorliegenden Daten weiterhin geschlossen werden, dass es sich hier um C-terminierte SiC-Inseln handelt. Eine Si-terminierte Oberfläche kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da dafür deutlich verschiedene Rekonstruktionen, wie etwa die 3×3 -Rekonstruktion, charakteristisch sind [170, 171]. $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen auf SiC(111), wie sie von Yang et al. [172] bei der Bildung von etwas dickeren, polykristallinen SiC-Schichten undefinierter Terminierung aus C_{60} -Precursoren beobachtet wurden, konnten in unseren Untersuchungen nicht gefunden werden.

Einen weiteren Beweis dafür, dass es sich bei den hier erzeugten Strukturen tatsächlich um SiC handelt, liefert die Untersuchung der Probe mittels XPS. Während nach dem Tempern der Struktur bei 700°C noch keinerlei Veränderungen an den charakteristischen

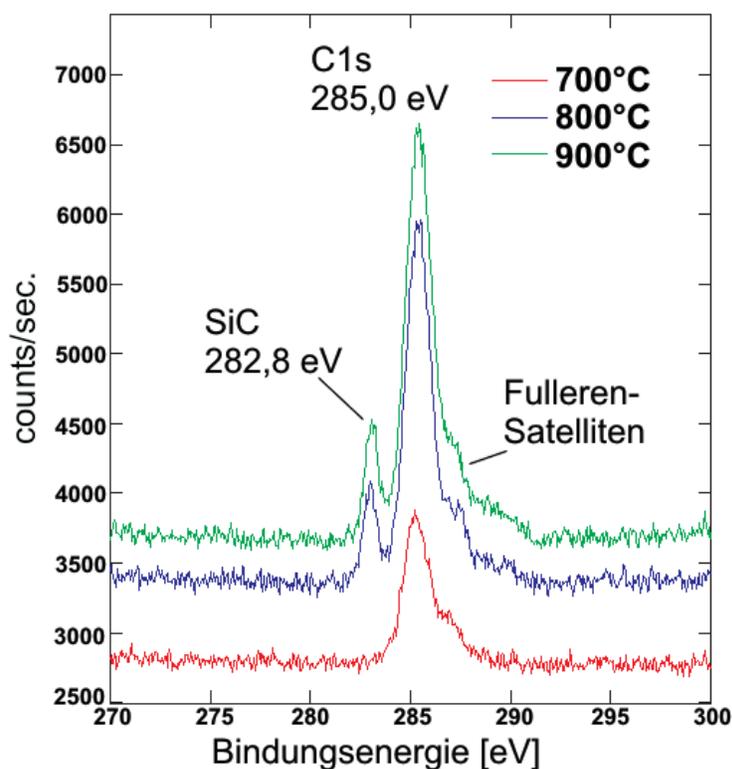


Abbildung 5.24: XPS-Spektren von Fullerenen auf Silizium nach Temperschritten bei verschiedenen Temperaturen. Bei 800°C wird erstmals SiC nachgewiesen.

Silizium- und Kohlenstoff-XPS-Peaks der Probe beobachtet werden können, tritt ab 800°C eine signifikante Veränderung auf. Deutlich wird diese Veränderung am eindrucksvollsten, wenn man den C1s-Peak der Probe betrachtet, sie ist jedoch auch am Si2p-Peak sichtbar. Neben dem C1s-Peak, der in der Regel zwischen 284,5 eV und 285,0 eV liegt, kann im XPS nach Tempern der Probe bei 800°C auch ein charakteristischer Peak von SiC bei 282,8 eV nachgewiesen werden. Da die Proben vor der XPS-Untersuchung ausgeschleust und in eine andere UHV-Kammer transferiert werden mussten, sind im C1s-Peak sowohl die Informationen der Probe - in diesem Fall der Fullerene und des SiC - als auch die beim Transport in Atmosphäre entstandene Kontamination überlagert. Trotz der geringen Höhe des SiC-Peaks im Vergleich zum Kohlenstoff der Oberflächenkontamination (s. Abb. 5.24) ist die Existenz von SiC auf der Probenoberfläche unzweifelhaft. Fullerene besitzen charakteristische Satelliten-Peaks an der hochenergetischen Flanke des C1s-Peaks. Dies ist jedoch für dünne Fullerschichten nur mit monochromatischer Strahlung hoher Intensität gut auflösbar [141]. In den vorliegenden Spektren kann aufgrund der geringen Bedeckung mit Fullerenen lediglich die etwas abgeflachte Flanke des Peaks, die bei 700°C und 800°C flacher ist als bei 900°C, als Anzeichen für auf der Oberfläche befindliche Fullerene interpretiert werden.

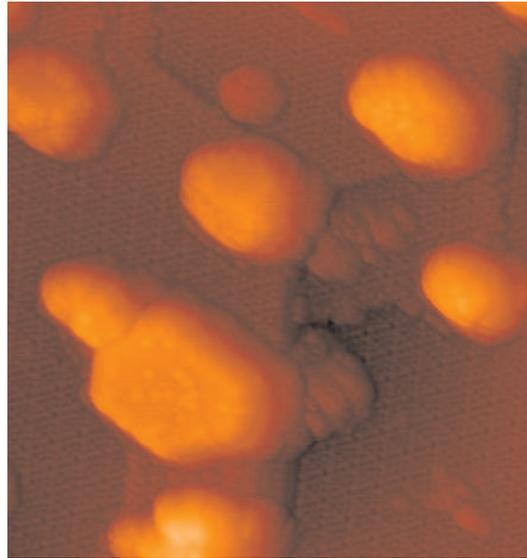


Abbildung 5.25: SiC-Inseln erzeugen während des Temperns zusätzliche Stufenkanten auf der Substratoberfläche (Bildgröße: 46 nm x 46 nm, $U_T = -3$ V).

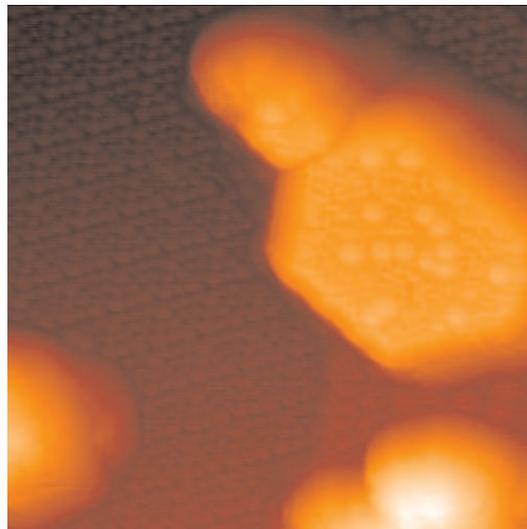


Abbildung 5.26: Auf den SiC-Inseln können vereinzelt runde Strukturen beobachtet werden. Aufgrund ihrer Größe können diese Strukturen als Fullerene interpretiert werden (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V).

Wird die Prozesstemperatur weiter erhöht, so erfolgt nach und nach die vollständige Umwandlung aller auf der Oberfläche befindlichen Fullerene in SiC. Nach Tempern bei 900°C etwa existieren praktisch keine einzelnen Fullerene oder Fullerencluster mehr auf der Siliziumoberfläche. In Abb. 5.25 ist eine STM-Aufnahme der Oberfläche nach dem Tempern bei 900°C dargestellt. Auf der 7x7-rekonstruierten Oberfläche sind weitere Inseln sichtbar, die, genau wie auch nach Tempern bei 800°C, die hexagonale Symmetrie der Si(111)-Oberfläche besitzen.

Im Vergleich zu den Beobachtungen nach dem Tempern bei 800°C fällt in Abb. 5.25 auf, dass die Dichte der Stufenkanten deutlich zunimmt. Die hier beobachtete Stufendichte ist deutlich höher als auf der frisch präparierten Oberfläche bzw. als es der Mischcut des Siliziumwafers erwarten lässt. Da diese Erhöhung der Stufendichte erst bei Temperaturen zwischen 800°C und 900°C auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Entstehung von Stufen mit der Bildung von SiC auf der Oberfläche korreliert ist. Eine Erklärung für die Entstehung zusätzlicher Stufenkanten während der SiC-Bildung kann in den unterschiedlichen Gitterkonstanten von Si und 3C-SiC gesehen werden. Durch die um 25% größere Gitterkonstante des Siliziums ($a_{Si}=5,43\text{Å}$) entsteht während des Wachstums von Siliziumcarbid auf Silizium im Silizium Zugspannung und im Siliziumcarbid kompressive Spannung. In unseren Versuchen war stets zu beobachten, dass die durch die SiC-Bildung induzierten Spannungen durch die Einführung zusätzlicher Stufen abgebaut werden. ähnliche Effekte sind auch bei dickeren SiC-Schichten auf Si zu beobachten. Bei SiC-Dickschichten auf Si(111) werden z.B. Spannungen des Kristallgitters durch die Bildung einer amorphen Schicht zwischen Si und SiC abgebaut [54]. Im Falle von SiC auf Si(100) erfolgt der Abbau von Verspannungen durch Versetzungen im Kristall [173]. Vollständig pseudomorphes Wachstum von $Si_{1-y}C_y$ auf Si-Oberflächen ist auf einen Kohlenstoffgehalt von 5% in der Schicht limitiert [174], dies ist also für reines SiC generell nicht möglich.

Neben der rekonstruierten Oberfläche der Inseln sind auf den Inseln auch noch vereinzelte runde Strukturen zu erkennen, wie in Abb. 5.26 gezeigt wird. Aufgrund ihrer Größe lassen diese Strukturen den Schluss zu, dass es sich hierbei um restliche intakte C_{60} handeln könnte.

Tempert man die so präparierten, mit SiC-Inseln bedeckten, Proben für 15 Minuten bei 1200°C, so kann nach einem wiederum langsamen Abkühlvorgang (1K/sec) sowohl bei der Analyse mittels LEED als auch im STM eine ungestörte, 7x7 rekonstruierte Oberfläche nachgewiesen werden. Diese 7x7 steht der frisch präparierten 7x7-Rekonstruktion einer noch unbehandelten Siliziumoberfläche hinsichtlich Defektfreiheit in nichts nach. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, daß sich Kohlenstoffverunreinigungen an der Oberfläche während des Temporns bei 1200°C durch Diffusion in das Kristallvolumen auflösen [114]. Hier unterscheidet sich das Tempern der Siliziumcarbidstrukturen in nichts von dem Tempern der mit Kohlenstoff verunreinigten Oberfläche zu Beginn der Probenpräparation.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bildung von SiC auf Si(111)-Oberflächen mit C_{60} als Precursor bei Substrattemperaturen zwischen 800°C und 900°C möglich ist.

Damit kann ein Wachstum von SiC schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als bei den konventionellen Verfahren erzielt werden. Von Nachteil bei dem hier vorgestellten Prozess ist lediglich die unterschiedliche Größe der erzeugten SiC-Inseln, da hierbei der anfängliche Vorteil durch die monodispersen C_{60} verloren geht. Eine aus diesem Grund entwickelte Methode zur Herstellung monodisperser SiC-Strukturen wird in Abschnitt 5.4.3 vorgestellt werden.

5.4.2 C_{60} auf Si(100)-2x1

Auf Si(100)-2x1 ist die Bildung von SiC aus dem Precursor-Material C_{60} ebenfalls möglich. Aufgrund der zur Si(111)-Oberfläche identischen Beobachtungen soll hier nur kurz auf die Si(100)-Oberfläche eingegangen werden.

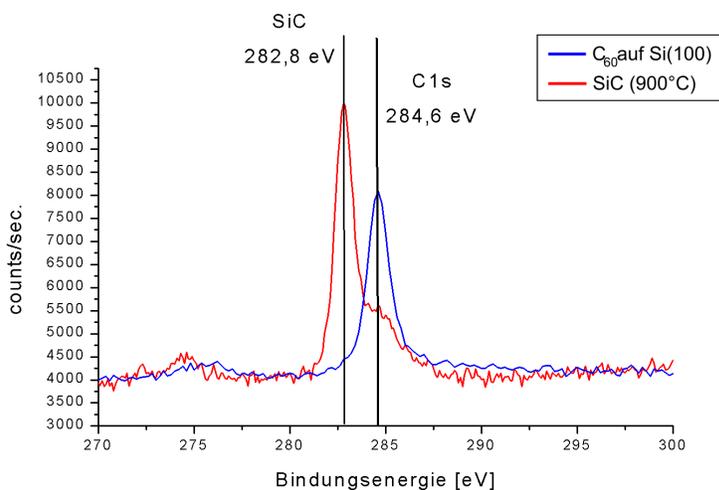


Abbildung 5.27: Vergleich der XPS-Aufnahmen von C_{60} und SiC auf Si(100).

Wie bereits im Abschnitt 5.2.2 diskutiert, bilden C_{60} auf Si(100)-2x1 aufgrund der gegenüber Si(111)-7x7 schwächeren Bindung zur Oberfläche bereits bei wesentlich geringeren Temperaturen Cluster. Die Bildung von SiC erfolgt jedoch, wie in STM-Untersuchungen beobachtet werden konnte, im gleichen Temperaturbereich wie auf der Si(111)-Oberfläche. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht allein das Vorhandensein von dangling bonds der Si-Oberfläche für die Bildung von SiC verantwortlich sein kann, sondern vielmehr die thermische Energie, bei der es möglich ist, den C_{60} -Käfig aufzubrechen.

In Abb. 5.27 ist die Situation der Probenoberfläche vor und nach der Bildung von SiC dargestellt. Im Falle von reinen C_{60} auf der Oberfläche (Abb. 5.27, blaue Linie) ist kein Kohlenstoff ausserhalb des C1s-Peaks nachweisbar. Da die Proben vor der XPS-Untersuchung stets ausgeschleust und in eine andere UHV-Kammer transferiert werden mussten, sind in diesem Peak in allen unseren Messungen sowohl die Informationen der Fullerene als auch

die beim Transport in Atmosphäre entstandene Kontamination überlagert. Die für Fullerene charakteristischen, zu höheren Bindungsenergien hin verschobenen, Satelliten-Peaks konnten in den in unserem XPS durchgeführten Messungen nicht beobachtet werden. Diese sehr feinen Strukturen können, wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, in der Regel nur mittels Anregung durch monochromatische Strahlung nachgewiesen werden. Es kann also hier kein definitiver Nachweis der Fullerene erfolgen. Nach dem Tempern bei 900°C ist jedoch offensichtlich, dass der Precursor vor dem Temperaturschritt auf der Oberfläche präsent war. Im XPS kann an der getemperten Probe ein SiC-Peak nachgewiesen werden (Abb. 5.27, rote Linie), der sogar noch größer ist als der vor dem Tempern nachgewiesene C1s-Peak. Es kann also kein Zweifel an der Umwandlung der C_{60} während des Temperaturschritts bestehen. Auch auf der getemperten Probe ist ein C1s-Anteil beobachtbar, da auch diese Probe vor der XPS-Messung zwischen zwei UHV-Apparaturen transferiert werden musste. Der C1s-Peak ist hier jedoch in beiden Proben nicht so dominant wie in Abb. 5.24, da die Probe nur für eine minimale Zeitspanne der Umgebungsluft ausgesetzt war.

Eine Änderung der Bindungsverhältnisse der C_{60} auf Si(100)-2x1 nach einem Temperaturschritt auf 600°C wurde bereits 1996 von Yao et al. beobachtet [46]. Damals konnten jedoch die Gründe für diese Veränderung nicht geklärt werden. Ebenso zeigen temperaturabhängige Auger-Spektren einer Gruppe vom Lawrence Livermore National Laboratory [164] während des Heizens von C_{60} -Multilayern auf Si(100)-2x1 bei Temperaturen zwischen 600°C und 850°C eine kontinuierliche Änderung der Peakhöhen von Silizium und Kohlenstoff relativ zueinander. Dies läßt den Schluß auf eine strukturelle Änderung der Oberfläche in diesem Temperaturbereich zu. Die genaue Natur dieser Veränderung konnte in diesen Experimenten jedoch auch nicht geklärt werden. Der Temperaturbereich, in dem die Änderungen beobachtet wurden, stimmt jedoch ausgezeichnet mit dem Temperaturbereich überein, in dem in den Versuchen dieser Arbeit zuerst die Bildung von Clustern und anschließend von SiC beobachtet wurde. Daher kann gefolgert werden, dass es sich bei den Beobachtungen dieser beiden Gruppen um den gleichen physikalischen Effekt handelt, dessen Natur durch unsere Beobachtungen exakt charakterisiert werden konnte.

5.4.3 Im Siliziumkristall vergrabene C_{60}

Wie bereits in den beiden vorhergehenden Abschnitten diskutiert wurde, ist die Bildung von SiC auf Silizium unabhängig von der Kristallorientierung möglich. Werden C_{60} -Bedeckungen der Oberfläche von unter einer Monolage verwendet, so entstehen während des Temperns der Proben SiC-Inseln unterschiedlicher Größe. Trotz der erfolgreichen Erzeugung von SiC geht also hierbei die wichtigste Eigenschaft der C_{60} -Precursormoleküle verloren - die monodisperse Größenverteilung. Um die monodispersen Fullerene mittels eines Temperaturschrittes in ebenso monodisperse Siliziumcarbid-Nanodots umzuwandeln, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, welches im Folgenden vorgestellt wird.

Werden Fullerene mit kristallinem Silizium überwachsen, so bleiben sie bei den von uns gewählten Substrattemperaturen von 450°C im Falle von Si(100) und 650°C im Falle von Si(111) intakt. Die Fullerene sind durch das sie einbettende Silizium nunmehr an ihrem Platz im Kristall fixiert. Der Vorgang der Clusterbildung bei erhöhten Substrattemperaturen findet also nicht statt. Bringt man diese Probenstruktur anschließend auf eine Temperatur, bei der C_{60} in SiC umgewandelt werden kann (s. Abb. 5.28), so können lediglich SiC-Dots aus einzelnen Fullerenen und dem sie umgebenden Silizium gebildet werden. Es entstehen also SiC-Nanodots, die exakt 60 Kohlenstoffatome enthalten. Dies entspricht der gewünschten monodispersen Größenverteilung. Hierbei ist bei der Prozesskontrolle zu beachten, dass das thermische Budget zwar ausreichen muss, um die Fullerene in SiC umzuwandeln, die Temperatur aber keinesfalls so hoch gewählt werden darf, dass eine Diffusion von Kohlenstoffatomen im Kristallgitter des Siliziums einsetzt. Aus diesen Randbedingungen ergibt sich ein Temperaturbereich, der 800°C nicht unterschreiten darf und 1000°C nicht überschreiten sollte. Diese Randbedingungen konnten in den vorliegenden Untersuchungen sehr gut eingehalten werden, da es bereits bei 900°C möglich ist, die Fullerene vollständig in SiC überzuführen.

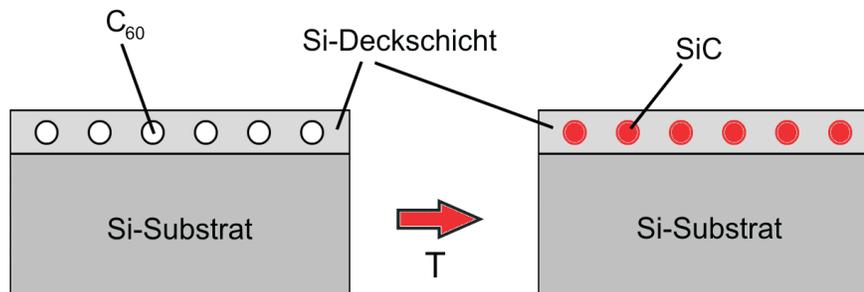


Abbildung 5.28: C_{60} wird durch thermische Behandlung der Probenstruktur in SiC umgewandelt.

Proben, die den in Abb. 5.28 dargestellten Prozess bei verschiedenen Temperaturen durchlaufen hatten, wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität Vigo (Spanien) im dortigen XPS untersucht. Exemplarisch für alle untersuchten Strukturen sollen hier zwei Proben auf Si(111), die anschließend an das Überwachsen mit Silizium bei 700°C und 900°C prozessiert wurden, herausgegriffen werden. Eine der beiden Proben wurde nach der Präparation der mit Si überwachsenen C_{60} -Schicht für 15 Minuten bei 700°C getempert. An dieser Probe konnte kein SiC nachgewiesen werden, wie in Abb. 5.29 zu sehen ist. Der C1s-Peak stammt wieder, wie schon mehrfach angesprochen, von Verunreinigungen der Oberfläche durch den Transport der Proben an Luft. Bemerkenswert ist hier, dass durch die Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung zur Erzeugung der Photoelektronen auch charakteristische Strukturen der Fullerene im Spektrum sichtbar werden. Die Satellitenpeaks an der hochenergetischen Flanke des C1s-Peaks sind hier

deutlich zu erkennen und in der Grafik in Abb. 5.29 markiert. Es ist damit also nachgewiesen, dass bei dieser Temperatur die Fullerene noch nicht in SiC umgewandelt werden können. Dies entspricht auch unseren Beobachtungen in den STM-Untersuchungen.

Zum Vergleich hierzu bleiben die Fullerene auch beim Überwachsen mit amorphem Silizium bei Raumtemperatur intakt, wie von Reinke et al. [153] untersucht wurde. In den TEM-Untersuchungen dieser Gruppe ist jedoch zu erkennen, dass in amorphem Silizium die Fullerene bereits bei 700°C zusammenbrechen und SiC bilden. In unseren Strukturen beginnt die Bildung von SiC erst ab etwa 800°C.

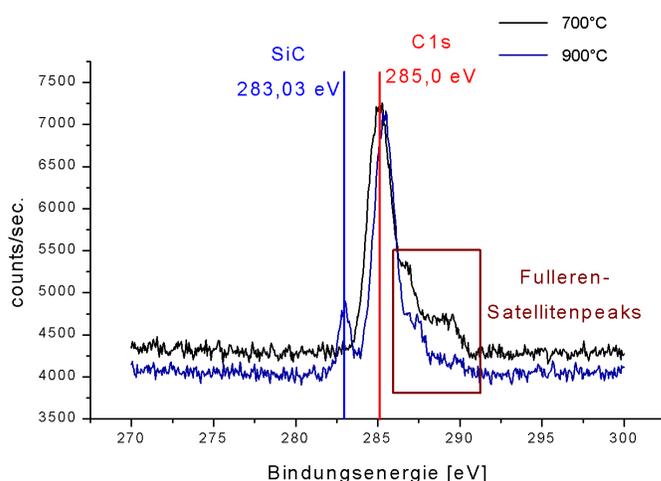


Abbildung 5.29: Bei 700°C und 900°C getemperte Proben. Nach dem Tempern bei 700°C sind die Fullerene noch nachweisbar, während sie nach dem 900°C-Schritt verschwunden sind und dafür SiC nachweisbar ist.

Tempert man die Probenstruktur für 15 Minuten bei 900°C, so lässt sich anschließend die Existenz von Siliziumcarbid in der Probe zweifelsfrei nachweisen (s. Abb. 5.29). Weiterhin ist der C1s-Peak nachweisbar, die Satellitenpeaks der Fullerene verschwinden dagegen. Siliziumcarbid wird also auch innerhalb des Siliziumkristalls bei den gleichen Temperaturen gebildet wie auf der Siliziumoberfläche. Die Temperatur, bei der der C₆₀-Käfig zusammenbricht, ändert sich also nicht mit der Umgebung der Fullerene. Eine Diffusion von Kohlenstoff im Kristall kann bei diesen Temperaturen und Zeiten ausgeschlossen werden.

Den endgültigen Beweis, dass der C1s-Peak nicht von in der Probenstruktur enthaltenen Kohlenstoffverbindungen herrührt, liefert die Betrachtung der Kohlenstoffanteile in der bei 900°C getemperten Probe in Abhängigkeit von der Tiefe. Hierfür wird durch Beschuss der Probenoberfläche mit Argon-Plasma zwischen der Aufnahme von XPS-Spektren jeweils etwa 0,5 nm Material von der Probenoberfläche abgetragen. In Abb. 5.30 ist ein XPS-Tiefenprofil einer bei 900°C getemperten Probe zu sehen. Bereits nach Abtragung von 0,5 nm und damit der Kontaminationsschicht auf der Oberfläche verschwindet der C1s-Peak vollständig. Die Ausdringtiefe der Photoelektronen aus dem Siliziumkristall

beträgt generell wenige Nanometer, so dass nach dem Entfernen des ersten halben Nanometers diejenigen Photoelektronen sichtbar werden, die aus dem Bereich austreten, in dem aus den überwachsenen C_{60} Siliziumcarbid gebildet wurde. In Abb. 5.30 ist der SiC-Peak das einzige Signal, das aus der die SiC-Dots enthaltenden Schicht nachgewiesen werden kann. Daher kann sowohl gefolgert werden, dass der C1s-Anteil rein durch Oberflächenkontamination hervorgerufen wird, als auch, dass der gesamte Kohlenstoff in der Probe in Form von SiC gebunden ist.

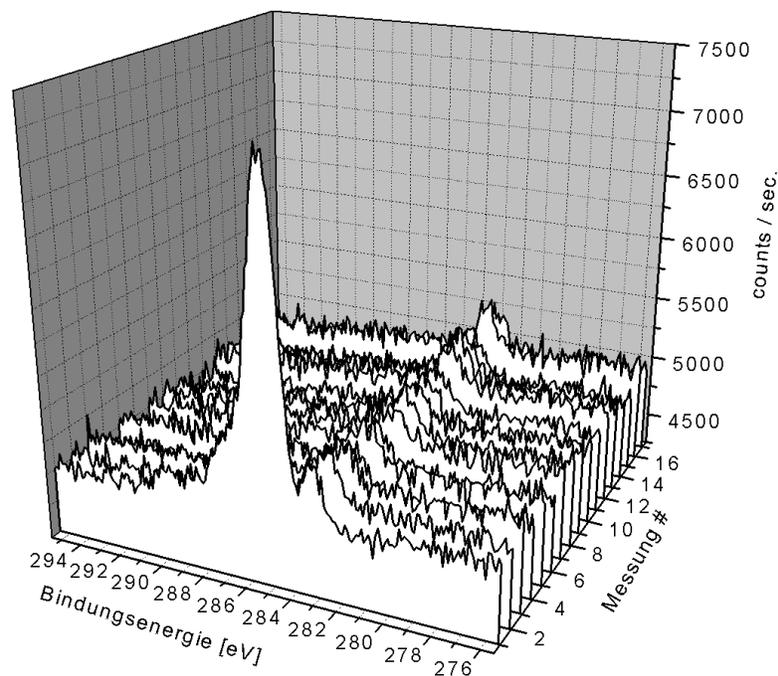


Abbildung 5.30: XPS-Tiefenprofil von in Silizium vergrabenen SiC. Nach der Abtragung der Oberflächenkontamination ist nur noch SiC nachweisbar.

Es konnte damit in dieser Versuchsreihe ein Prozess entwickelt werden, bei dem einzelne Fullereine in einzelne SiC-Nanodots umgewandelt werden können. Die monodisperse Größenverteilung bleibt hierbei erhalten. Die gesamten vorhandenen Fullereine können in diesem Prozess in SiC übergeführt werden, Kohlenstoff in anderer Form außer als SiC existiert nach dem Prozess nicht mehr in der Probenstruktur. Im Gegensatz zu der Bildung für SiC-Inseln auf der Siliziumoberfläche ist dieser Prozess damit geeignet, Dots reproduzierbarer Größe für Anwendungen in der Halbleitertechnologie zu produzieren.

Kapitel 6

C_{60} auf Bor-Oberflächenphasen

6.1 Allgemeines

Auf reinem Silizium gelingt es unabhängig von der Kristallorientierung nicht, eine geordnete erste Monolage von C_{60} aufzuwachsen. Der Grund hierfür liegt, wie im Kapitel 5 beschrieben, in der hohen Anzahl von dangling bonds und der dadurch stark begrenzten Mobilität von C_{60} auf diesen Oberflächen. Falls es gelingt, die Mobilität der C_{60} auf der Oberfläche deutlich zu erhöhen, ist es naheliegend, dass die Wahrscheinlichkeit, eine geordnete C_{60} -Schicht zu erzeugen, zunimmt. Ein ausgezeichnetes Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit ist die Präparation einer Bor-Oberflächenphase als Substrat für die abzuschcheidenden C_{60} . In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur geordneten Abscheidung von C_{60} vorgestellt, die eine periodische Anordnung von C_{60} auf der Oberfläche ergeben. Eine derart geordnete Monolage von monodispersen Molekülen stellt eine Struktur dar, die interessante elektrische Transporteigenschaften zur Folge haben könnte.

6.2 Experimente zur Adsorption von C_{60} auf Bor-Oberflächenphasen

6.2.1 Adsorption auf der B-T₄-Oberflächenphase

Neben der Minimierung der Oberflächenenergie und der Kommensurabilität zur Substratoberfläche kommt bei der Bildung von Oberflächenrekonstruktionen der Beweglichkeit der abgeschiedenen Monomere eine große Bedeutung zu. Zur Erhöhung der Beweglichkeit der Fullerene auf Si(111)-Oberflächen kann hier z.B. auf eine zusätzlich eingebrachte Zwischenschicht aus Bor zurückgegriffen werden. Wie in Kapitel 4 diskutiert, erhält man durch die Ausbildung einer Bor-Oberflächenphase eine passivierte Oberfläche mit einer deutlich erhöhten Beweglichkeit. Die so passivierte Oberfläche bietet die Grundlage für eine Rekonstruktion der Fullerene an der Oberfläche, wie im Folgenden gezeigt wird.

Aufgrund der im Vergleich zur B-S₅-Oberflächenphase besseren Passivierung der Oberfläche wurde einer Untersuchung der B-T₄-Oberflächenphase der Vorzug gegeben. Fullerene wurden hierbei nach dem Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Verfahren auf die Oberflächenphase aufgebracht. Das Substrat wurde hierbei auf Raumtemperatur gehalten. Die Adsorption der C_{60} wurde in regelmäßigen Abständen unterbrochen und die entstandene Anordnung der Fullerene auf der Oberfläche in situ mittels STM untersucht.

Betrachtet man den Beginn der Adsorption, der in Abb. 6.1 dargestellt ist, so wird klar, dass die C_{60} bevorzugt an den Defekten und Domänengrenzen der Oberflächenphase adsorbiert werden. Diese Defekte und Domänengrenzen sind in Abb. 6.1 eindeutig erkennbar. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als sich dort die einzig verfügbaren freien Elektronenbindungen auf der ansonsten passivierten Oberfläche befinden.

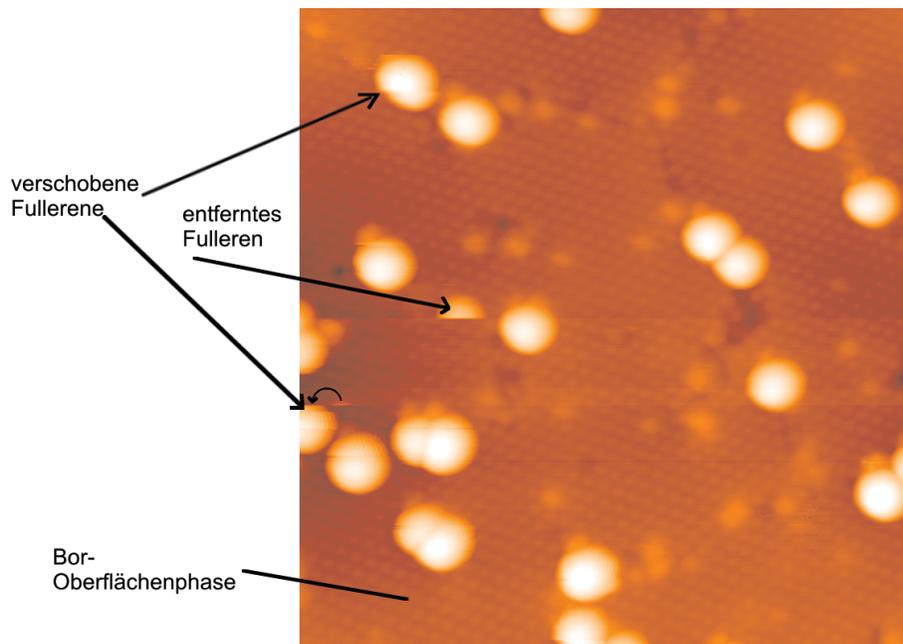


Abbildung 6.1: STM-Aufnahme der Adsorption von C_{60} an Defekten und Domänengrenzen (Bildgröße: 11 nm x 11 nm, $U_T = -3$ V).

Aus Abb. 6.1 wird auch die im Vergleich zur reinen Siliziumoberfläche wesentlich schwächere Bindung der Fullerene deutlich. Die C_{60} sind so schwach gebunden, dass sie sogar während der Messung durch die STM-Spitze verschoben werden können. Ein C_{60} -Molekül, das um etwa ein Viertel seines Durchmessers von der Spitze verschoben wurde, ist mit dem obersten Pfeil in Abb. 6.1 markiert. Des Weiteren ist ein C_{60} markiert, das um etwa ein Nanometer verschoben wurde. Die Fullerene können allerdings während der STM-Messung durch die Spitze nicht nur im sub-nm- und Nanometer-Bereich verschoben werden, sondern auch ganz aus dem aufgenommenen Bereich entfernt werden (s. Abb. 6.1). Eine vollständige Entfernung des Moleküls von der Oberfläche kann nicht nur

durch eine Verschiebung durch die Tunnelspitze, sondern auch z.B. durch eine Adsorption an der Spitze erfolgen. Im vorliegenden Fall kann von der Adsorption des entfernten C_{60} an der Spitze ausgegangen werden, da sich gleichzeitig die Qualität der Spitze leicht verändert, wie an der leichten Kontraständerung im Vergleich zur nächsten Bildzeile erkennbar ist.

Wird die Bedeckung der Oberfläche mit Fullerenen weiter erhöht, so können wichtige Erkenntnisse über das Wachstum der C_{60} auf der Oberfläche gewonnen werden. In Abb. 6.2 ist nun neben Defekten und Domänengrenzen auch eine Stufenkante der Siliziumoberfläche sichtbar. An dieser sind die Fullerene aufgrund der dort vorhandenen dangling bonds erwartungsgemäß bevorzugt adsorbiert. Weiterhin ist aus dieser Abbildung ersichtlich, dass zusätzlich abgeschiedene C_{60} nicht zur Nukleation von neuen C_{60} -Inseln in den defektfreien Bereichen der Oberflächen neigen. Stattdessen erfolgt eine Diffusion der zusätzlichen Fullerene hin zu den bereits an den vorhandenen dangling bonds adsorbierten C_{60} . Von diesen C_{60} aus erfolgt also das Wachstum einer Fullerschicht. Das beginnende Schichtwachstum ist in dem vergrößerten Ausschnitt der Abb. 6.2 zu sehen.

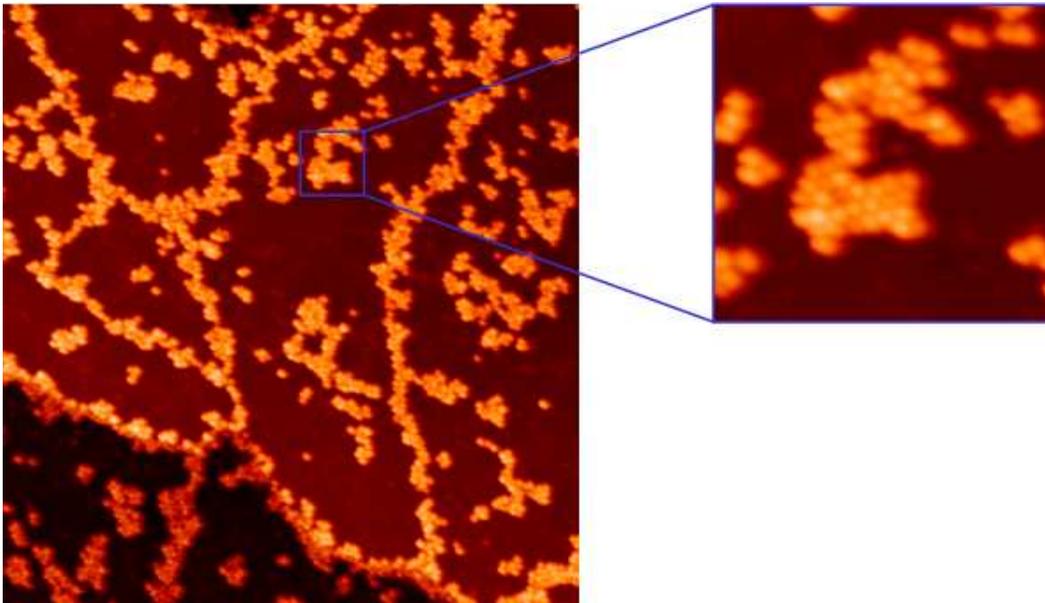


Abbildung 6.2: STM-Aufnahme der Adsorption von C_{60} an Stufenkanten und Domänengrenzen (Bildgröße: 93 nm x 93 nm, $U_T = -3$ V).

Wie bereits am Beginn des Schichtwachstums im Bildausschnitt der Abb. 6.2 erkennbar ist, sind die C_{60} offensichtlich durch die passivierende Zwischenschicht von der darunterliegenden Siliziumschicht genügend entkoppelt, um zweidimensional in einer dichtesten Kugelpackung aufzuwachsen. In diesem Stadium können auch noch keinerlei dreidimensional wachsende Fullerenstrukturen beobachtet werden. Dies gibt Anlass zur Vermutung, dass auf dieser Oberfläche ein zweidimensionales Schichtwachstum wahrscheinlicher ist,

als auf der reinen Siliziumoberfläche.

Bestätigt wird diese Vermutung, sobald die erste Monolage von Fullerenen fast geschlossen ist. Zu diesem Zeitpunkt ist weiterhin kein dreidimensionales Wachstum beobachtbar. Stattdessen beobachtet man die Entstehung einer zweidimensionalen geordneten Fullerschicht. Die C_{60} in der Schicht sind in dichtester Kugelpackung angeordnet, was bereits im Anfangsstadium des Wachstums abzusehen war. Im Gegensatz zu C_{60} auf reinem Silizium, auf dessen Oberfläche C_{60} erst ab der zweiten Monolage rekonstruierte Flächen bildet, kann hier also eine ganzflächige Rekonstruktion von Fullerenen bereits in der ersten Monolage erzielt werden. Aufgrund der hohen Oberflächenbeweglichkeit ist die Rekonstruktion der Fullerene auch schon bei Raumtemperatur möglich.

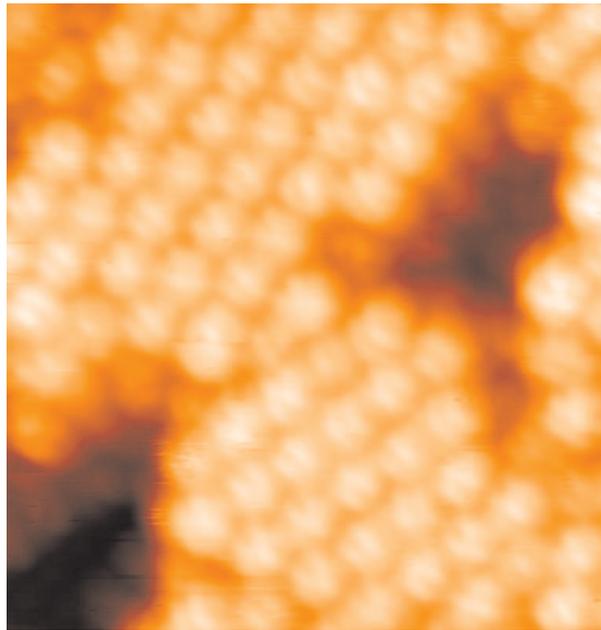


Abbildung 6.3: C_{60} -Domänen auf der $B-T_4$ -Oberflächenphase. Die Domänen sind gegeneinander um etwa 26° gedreht (Bildgröße: 11 nm x 11 nm, $U_T = -3$ V).

In der Struktur der so rekonstruierten Oberfläche fällt auf, dass die Bereiche, in denen C_{60} in dichtester Kugelpackung angeordnet sind, zwar die ganze bereits bedeckte Oberfläche darstellen, die Bereiche selbst aber nicht alle die gleiche Orientierung aufweisen. Dies ist in Abb. 6.3 deutlich zu sehen. Vergleicht man die Orientierung aller dieser Bereiche relativ zueinander, so findet man exakt zwei Domänen, in denen sich die C_{60} anordnen. Die zweite Domäne ist gegen die erste stets um einen Winkel von $26 \pm 6^\circ$ gedreht. Eine genauere Messung des Winkels ist aufgrund von Drifterscheinungen in den STM-Bildern nicht möglich. Der exakte Wert für diesen Winkel wird im Rahmen der Modellbildung im Abschnitt 6.3 ermittelt werden.

Fraglich bleibt hier noch die Ausrichtung der beiden Domänen relativ zur Bor-

Oberflächenphase und damit relativ zum Substrat. Diese Ausrichtung konnte in der vorliegenden Messreihe aufgrund der großen Anzahl nukleierender C_{60} -Inseln nicht geklärt werden. Der Grund dafür liegt darin, dass die Inseln eine Mindestgröße erreichen müssen, um eine Aussage über ihre Orientierung treffen zu können, bei Erreichen dieser Größe allerdings die Oberfläche schon so weit bedeckt ist, dass die Orientierung der darunterliegenden Oberflächenphase im STM nicht mehr abgebildet werden kann.

Die in der Abb. 6.3 erkennbaren Strukturen der C_{60} geben Hinweise auf die Orientierung der C_{60} innerhalb der Domänen. Die Fullerene sind offensichtlich nicht alle in der gleichen Symmetrie auf der Oberfläche angeordnet. Der Grund hierfür kann in einer Abweichung zwischen den Bindungsplätzen der C_{60} gesehen werden. Wären diese völlig äquivalent, so wären die C_{60} aus Gründen der Minimierung der Oberflächenenergie alle in der gleichen Symmetrie auf der Oberfläche adsorbiert.

Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 500°C ist die Rekonstruktion, insbesondere die Größe der einzelnen Domänen, weitestgehend von der Temperatur unabhängig. Dies gibt Anlass zu der Schlussfolgerung, dass die Anzahl der auf der Bor-Oberflächenphase vorhandenen Defekte und Domänengrenzen, an denen die ersten C_{60} der abgeschiedenen Monolage adsorbiert werden, die Begrenzung für die Größe der C_{60} -Domänen darstellen.

6.2.2 Adsorption auf der B-S₅-Oberflächenphase

Aufgrund der offensichtlichen Begrenzung der C_{60} -Domänengröße durch Defekte in der B-T₄-Oberflächenphase wurde dazu übergegangen, C_{60} auf der B-S₅-Oberflächenphase abzuscheiden. Diese Oberfläche besitzt, wie im Kapitel 4 diskutiert, aufgrund des abweichenden Bindungsplatzes der Boratome keine Domänengrenzen. Die Oberfläche ist zwar weniger passiviert als die der B-T₄-Oberflächenphase, weist aber dennoch durch den Ladungstransfer von Siliziumatomen der ersten Lage zu Boratomen der zweiten Lage eine deutlich niedrigere Dichte an freien Elektronen auf als die reine Siliziumoberfläche. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass hier das Wachstum der C_{60} -Domänen weniger durch das darunterliegende Substrat beeinträchtigt sein könnte.

Während der Adsorption von C_{60} bei Raumtemperatur auf der B-S₅-Oberflächenphase beobachtet man die gleichen anfänglichen Effekte wie bei der Abscheidung auf der B-T₄-Oberflächenphase: Defekte und Stufenkanten stellen bevorzugte Adsorptionsplätze dar. Domänengrenzen fehlen in dieser Konfiguration aus den oben angesprochenen Gründen gänzlich. Im weiteren Verlauf wird in der Tat die Bildung von größeren Domänen als auf der B-T₄-Oberflächenphase beobachtet, wie in Abb. 6.4 gezeigt ist. Diese Domänen besitzen die gleiche Orientierung relativ zueinander wie die Domänen auf der B-T₄-Oberflächenphase.

Hier (Abb. 6.4) ist erstmals auch die darunterliegende Oberflächenphase im STM-Bild zu erkennen. Keine der C_{60} -Domänen ist offensichtlich in die gleiche Richtung orientiert wie die Oberflächenphase. Die beiden Domänen sind vielmehr gegen die Oberflächenphase um jeweils den gleichen Winkel, nur in die jeweils andere Richtung, gedreht. In Abb. 6.5 ist

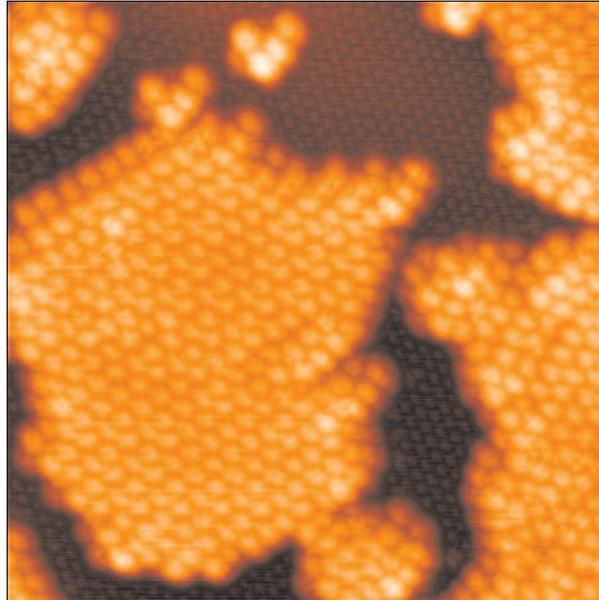


Abbildung 6.4: C_{60} -Domänen auf der $B-S_5$ -Oberflächenphase. Es werden größere Domänen gebildet als auf der $B-T_4$ -Oberflächenphase (Bildgröße: 23 nm x 23 nm, $U_T = -3$ V).

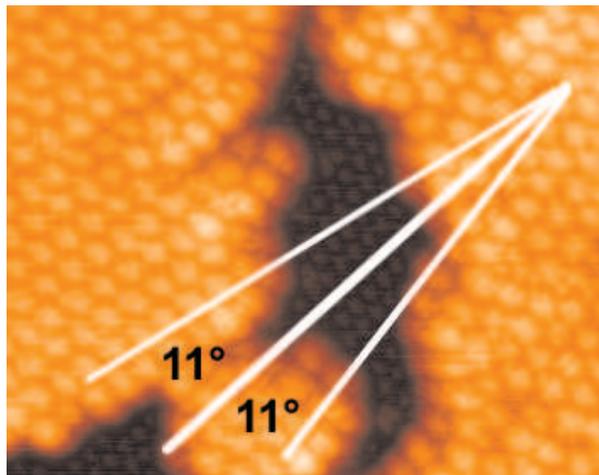


Abbildung 6.5: Orientierung der C_{60} -Domänen relativ zur $B-S_5$ -Oberflächenphase. Die Domänen sind um einen Winkel von $\pm 11 \pm 2^\circ$ relativ zur Oberflächenphase gedreht.

die Orientierung der beiden Domänen relativ zur Oberflächenphase veranschaulicht. Da in diesem Bild kaum Drifterscheinungen auftreten, lässt sich hier der Winkel mit $\pm 11 \pm 2^\circ$ relativ zur Oberflächenphase bzw. $22 \pm 4^\circ$ relativ zur anderen Domäne wesentlich genauer eingrenzen als auf der B-T₄-Oberflächenphase.

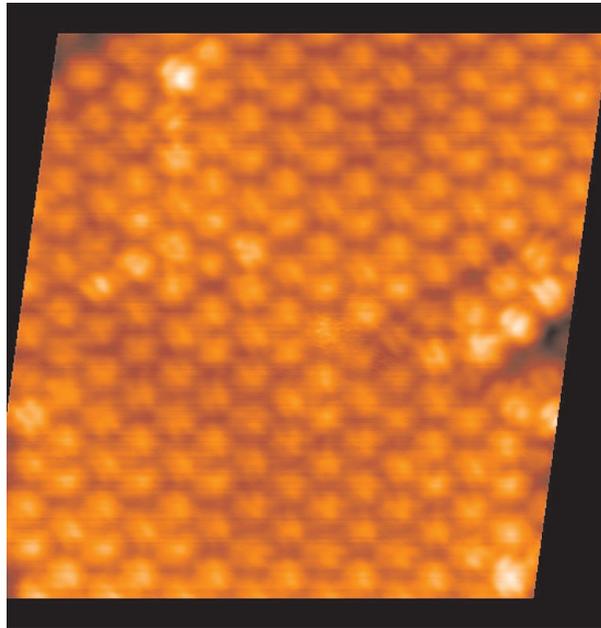


Abbildung 6.6: C_{60} -Rekonstruktion auf der B-S₅-Oberflächenphase. Die C_{60} werden in verschiedenen Symmetrien auf der Oberfläche adsorbiert (Bildgröße: 11 nm x 11 nm, $U_T = -3$ V).

Betrachtet man die Anordnung der Fullerene innerhalb der Domänen (Abb. 6.6), so ist auch auf dieser Oberfläche signifikant, dass die C_{60} innerhalb der Domänen verschiedene Symmetrien aufweisen. Als Erklärung hierfür kommt hier wieder ein Unterschied im jeweiligen Bindungsplatz in Betracht. Die genauen Bindungsplätze werden im folgenden Abschnitt im Rahmen der Modellbildung erläutert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass hier die Bildung größerer Domänen von rekonstruierten C_{60} eindeutig auf die gegenüber der B-T₄-Oberflächenphase fehlenden Domänengrenzen zurückzuführen ist, da Defektstellen auch hier die bevorzugten Adsorptionsplätze darstellen. Die Beweglichkeit ist selbst auf dieser Oberfläche, die theoretisch über ein dangling bond pro Si-T₃-Atom verfügt, aufgrund von Ladungstransfer hoch genug, um eine Rekonstruktion der C_{60} zu erlauben. Dies kann ebenfalls als indirekter Nachweis für unsere Hypothese angesehen werden, dass Bor nach einem kurzen Tempereschritt im Bereich von 5-15 Sekunden noch in oberflächennahen Gitterplätzen, größtenteils auf der S₅-Position, vorhanden ist und somit ein beträchtlicher Ladungstransfer von der obersten Si-Atomen in Richtung S₅-Position stattfindet.

6.3 Modellbildung zur Rekonstruktion von C_{60}

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie die Beobachtungen der beiden vorangegangenen Abschnitte in ein Modell zusammengefasst werden können, das die Anordnung der Fullerene in zwei Domänen erklären kann.

Der in den beiden Domänen gemessene Abstand zwischen den einzelnen Fullerenen beträgt unabhängig von der Art der darunterliegenden Oberflächenphase $1,02 \pm 0,02$ nm. Vergleicht man dies mit dem Durchmesser eines einzelnen, freien Fullerenes von 1,03 nm und mit dem Abstand nächster Nachbarn in der dichtest gepackten (111)-Ebene des Fullerits von 1,01 nm, so kann auch für den vorliegenden Fall geschlossen werden, dass es sich hier um eine dichtest gepackte Anordnung von C_{60} auf der Bor-Oberflächenphase handelt. Demnach wird in unseren Experimenten also das Wachstum der fcc(111)-Oberfläche des Fullerit-Kristalls auf Si(111) beobachtet. Ob und wie diese beiden Kristallflächen kommensurabel sind, soll an dieser Stelle geklärt werden.

Bringt man zwei hexagonal geordnete Kristalloberflächen unterschiedlicher Gitterkonstanten übereinander, so muss zwangsweise eine Drehung gegeneinander erfolgen, um eine kommensurable Anordnung des einen Gitters auf dem anderen zu erreichen. Es ist also hier anzunehmen, dass der Winkel durch den Unterschied zwischen dem intermolekularen Abstand der C_{60} -Schicht und der Gitterkonstante der Si(111)-Oberfläche zustande kommt. Dieser Vorgang beinhaltet zugleich die Erklärung für das Auftreten von zwei Domänen, da die Kommensurabilität mit der darunterliegenden Oberfläche durch eine relative Drehung zustande kommt. Die Drehrichtung ist hierbei ein frei wählbarer Parameter. Es wurde auf beiden Bor-Oberflächenphasen beobachtet, dass das System bei der Nukleation der C_{60} -Inseln diesen Freiheitsgrad wahrnimmt und zwei verschieden orientierte Domänen bildet. Die Orientierung der jeweiligen Domäne muss also bereits im Anfangsstadium des Wachstums erfolgen. Nimmt man an, dass zunächst ein einzelnes Fulleren an einer Defektstelle adsorbiert wird, so bestimmt das zweite angelagerte Fulleren bereits den Drehwinkel der neu entstehenden Schicht relativ zum Substrat. Weitere Fullerene wachsen vom Nukleationspunkt aus in der so festgelegten Richtung weiter (vgl. Abb. 6.2).

Damit lässt sich für das Nukleieren der Inseln und ihr weiteres Wachstum als erster Ansatz für ein Modell folgende Aussage machen:

- C_{60} -Inseln nukleieren an Defektstellen. Die weitere Abscheidung von C_{60} führt zum Wachstum von Domänen.
- Aus Gründen der Kommensurabilität muss eine Drehung der Domänen gegen das darunterliegende Substrat erfolgen.
- Die Drehrichtung ist frei wählbar. Damit besitzt das System zwei Möglichkeiten, woraus die beiden Domänen entstehen.
- Die Orientierung der Domänen erfolgt schon bei der Nukleation der Insel mit der Abscheidung des zweiten Fullerenmoleküls.

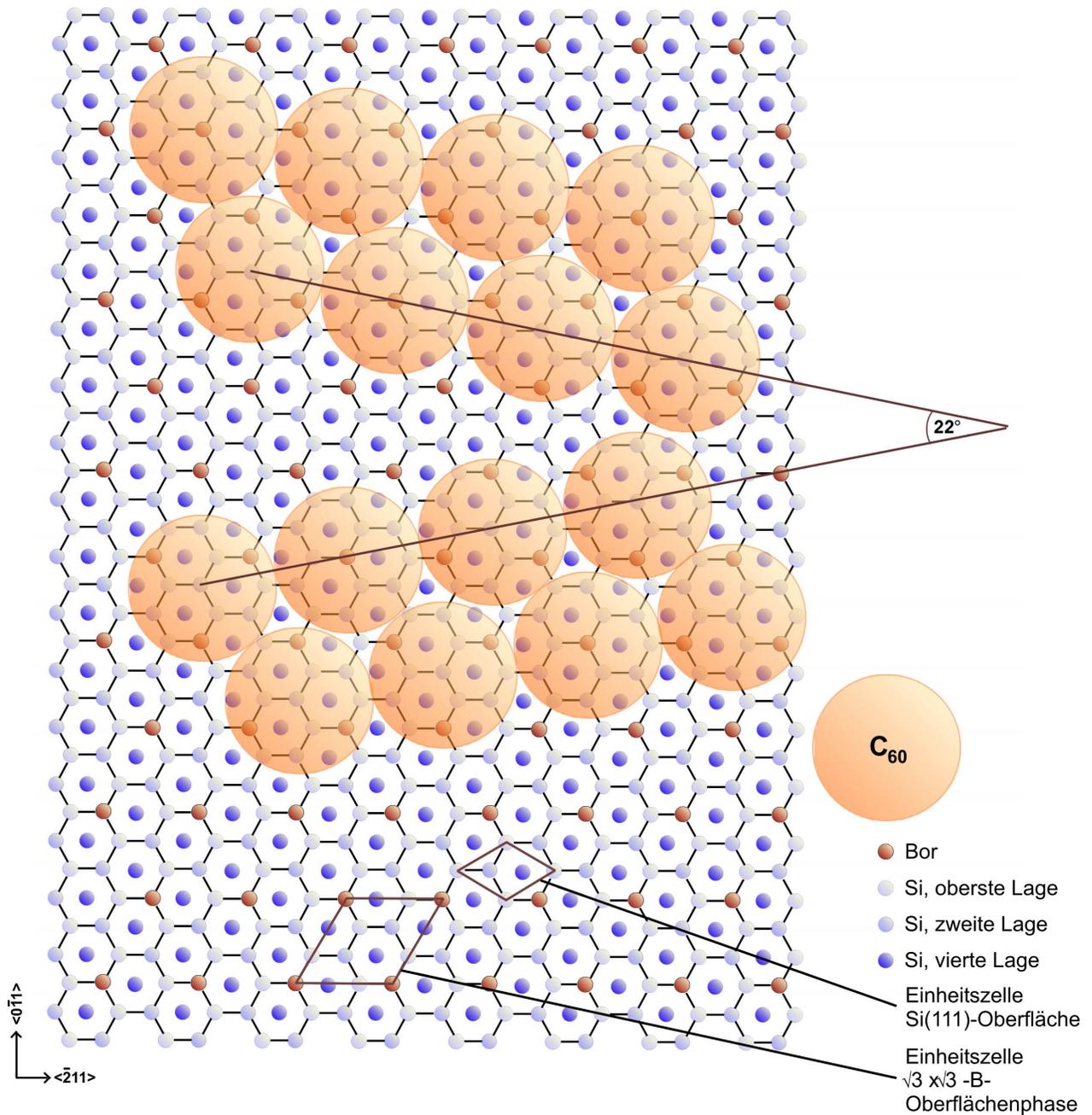


Abbildung 6.7: Modell zur Bildung von C_{60} -Domänen auf der Bor-Oberflächenphase. Die Atome der Oberfläche sind in Blautönen (Silizium) und rot (Bor) dargestellt. Die halbtransparenten C_{60} ordnen sich in zwei Domänen auf der Oberfläche an.

Betrachtet man nun die mit der Bor-Oberflächenphase bedeckte Si(111)-Oberfläche, so ist es aus Bildern wie Abb. 6.4 möglich, die Position der C_{60} relativ zur Oberflächenphase abzuschätzen und als Modell darzustellen. In unserem Modell, das in Abb. 6.7 dargestellt ist, stimmen sowohl der Winkel zwischen Domänen und Substrat als auch der intermolekulare Abstand der C_{60} mit unseren Beobachtungen hervorragend überein. Da dies im Bereich des gemessenen Winkels die einzige Möglichkeit ist, die C_{60} -Schicht kommensurabel auf die Si(111)-Oberfläche aufzubringen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um die Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse auf der Oberfläche handelt. Vergleicht man nun die Positionen der in Abb. 6.7 halbtransparent dargestellten C_{60} mit den Atomen der Siliziumoberfläche, die in verschiedenen Blautönen dargestellt sind und mit denen der Oberflächenphase, die in Rot eingezeichnet sind, so fällt auf, dass die C_{60} nicht alle den gleichen Bindungsplatz einnehmen. Es existieren in dem Modell drei verschiedene Bindungsplätze, von denen jedoch zwei als äquivalent angesehen werden können. Insgesamt ein Drittel aller C_{60} sind direkt über einem Boratom der Oberflächenphase adsorbiert. Die restlichen zwei Drittel besetzen Plätze direkt über einem gleichseitigen Dreieck aus Boratomen, die eine Hälfte der gleichseitigen Dreiecke ist gegenüber der anderen Hälfte lediglich entlang der $\langle\bar{2}11\rangle$ -Richtung der Si(111)-Oberfläche gespiegelt.

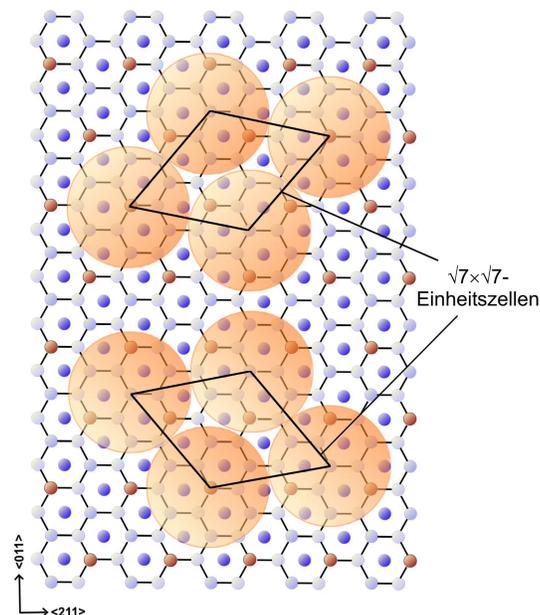


Abbildung 6.8: Lage der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Einheitszellen der beiden C_{60} -Domänen auf der Si(111)-B-Oberfläche. Die Zellen sind um $\pm 10,98^\circ$ gegen die $\langle\bar{2}11\rangle$ -Richtung der Si(111)-Oberfläche gedreht.

Für den Abstand benachbarter Fullerene und damit für die Gitterkonstante der C_{60} -Rekonstruktion ergibt sich aus geometrischen Überlegungen eine Entfernung von $a_0\sqrt{7}$, wobei a_0 die Gitterkonstante der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche ist. Damit beträgt

der Abstand der Fullerene $a_{C_{60}}=1,016$ nm. Die beiden $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Einheitszellen der zwei rekonstruierten Domänen sind in Abb. 6.8 gezeigt. Der aus der Oberflächengeometrie berechnete Winkel zwischen dem Substrat und den C_{60} -Domänen beträgt $10,98^\circ$. Entfernung und Winkel stimmen also sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein, was als Bestätigung für das hier vorgestellte Modell angesehen werden kann. Legt man die $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Einheitszelle zugrunde, aus der die gesamte C_{60} -Oberflächenrekonstruktion aufgespannt werden kann, so kann die C_{60} -Rekonstruktion als **Si(111): C_{60} - $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Rekonstruktion** bezeichnet werden. Legt man dagegen nicht den Abstand benachbarter C_{60} sondern den Abstand äquivalenter Bindungsplätze zugrunde, so ergibt sich die Bezeichnung **Si(111): C_{60} - $3\sqrt{7} \times 3\sqrt{7}$ -Rekonstruktion**.

Anhand der STM-Aufnahmen von C_{60} auf der B-S₅-Oberflächenphase lässt sich auch ein Modell für die Adsorption der C_{60} in verschiedenen Symmetrien bilden. Wie aus dem hier vorgestellten Modell für die beiden Domänen (Abb. 6.7) ersichtlich ist, existieren innerhalb der Domänen drei verschiedene Adsorptionsplätze für die Fullerene. Von diesen drei Plätzen sind jedoch zwei aus den oben genannten Gründen äquivalent. Die STM-Aufnahmen spiegeln genau dies wider. Betrachtet man das linke Bild der Abb. 6.9, so treten exakt zwei verschiedene Symmetrien in den adsorbierten Fullerenen signifikant zu Tage. Dabei besitzen etwa zwei Drittel der Fullerene die eine, das restliche Drittel der Fullerene die andere Symmetrie. Es ist also davon auszugehen, dass die unterschiedliche Symmetrie der adsorbierten Fullerene auf die unterschiedlichen Bindungsplätze zurückzuführen ist.

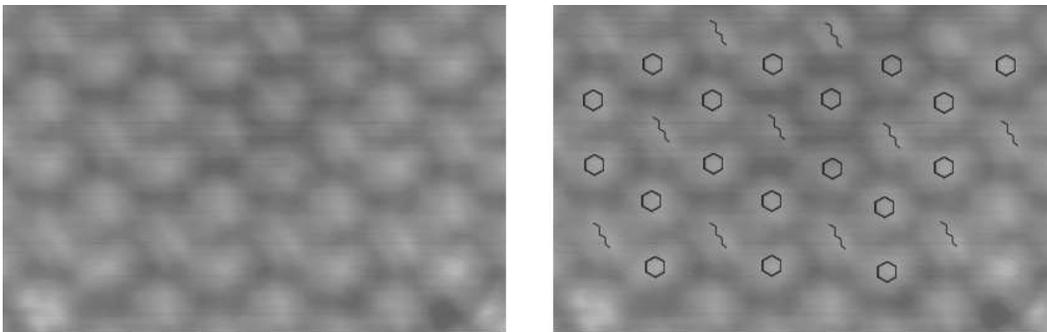


Abbildung 6.9: Orientierung der C_{60} innerhalb der Domänen. Zwei Drittel der Fullerene zeigen mit einem Sechseck nach oben, der Rest weist eine Linie aus Doppel- und Einfachbindungen auf. Dies ist im rechten Bild zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Im rechten Bild der Abb. 6.9 sind einzelne Strukturen der C_{60} markiert. Hier weisen zwei Drittel als oberste Struktur die bereits angesprochenen hell hervortretenden drei Doppelbindungen eines Sechsecks auf. Aus der Symmetrie des Fulleren ergibt sich, dass die Fläche, die der Si(111)-Oberfläche zugewandt ist, ebenfalls ein Sechseck ist. Dies ist insofern plausibel, als die Sechseckfläche des Fulleren die Fläche darstellt, die in der Symmetrie am besten zu dem gleichseitigen Dreieck aus Bor-Atomen passt, welches zu-

sammen mit drei weiteren Atomen der obersten Siliziumlage eine sechseckige Struktur direkt unter dem Fulleren bildet. Das restliche Drittel weist eine deutlich unterschiedliche Symmetrie auf. Vom STM werden hier zwei parallele Linien abgebildet, von denen eine stärker hervortritt als die andere. Betrachtet man die Struktur des C_{60} -Moleküls, so findet man als einzige derartige Struktur eine gezackte Linie aus Einfach- und Doppelbindungen im Wechsel. Diese Anordnung besitzt exakt ein Atom, das der Siliziumoberfläche zugewandt ist und reflektiert damit ebenfalls die Symmetrie des Bindungsplatzes mit einem einzelnen Bor-Atom in der Mitte unter dem Fulleren. Die Orientierung der Fullerene auf der Oberfläche ist in Abb. 6.10 zur Verdeutlichung an modellhaften Fullerenen gezeigt. In Abb. 6.11 ist die Symmetrie der Moleküle relativ zum darunterliegenden $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruierten Gitter dargestellt.



Abbildung 6.10: Modell zur Orientierung der C_{60} innerhalb der Domänen. Die im rechten Bild der Abb. 6.9 eingezeichneten Strukturen sind hier anhand modellhafter C_{60} -Moleküle dargestellt.

Betrachtet man die geometrische Anordnung der C_{60} relativ zur Si(111)-Oberfläche, so fällt auf, dass die C_{60} -Rekonstruktion nicht nur mit der Bor-Oberflächenphase, sondern auch mit der Si(111)- 7×7 -Oberflächenrekonstruktion kommensurabel ist. Die Einheitszelle der 7×7 -Rekonstruktion kann genau so unter das aus $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Einheitszellen aufgespannte C_{60} -Übergitter gelegt werden, dass über jedem cornerhole der 7×7 ein Fulleren adsorbiert ist. Die Einheitszelle der 7×7 relativ zur C_{60} -Oberflächenrekonstruktion ist in Abb. 6.12 gezeigt. Diese Feststellung legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den während des Wachstums von C_{60} in höheren Monolagen auf reinem Silizium beobachteten geordneten Inseln, welche die gleiche Periodizität besitzen wie die hier beobachtete Oberflächenrekonstruktion, um die gleiche Rekonstruktion handelt. Die exakte Orientierung relativ

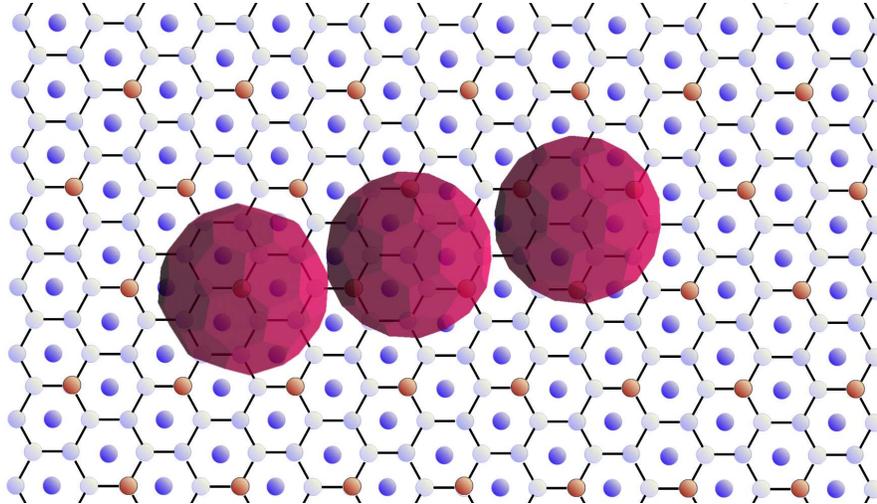


Abbildung 6.11: Orientierung der C_{60} relativ zum darunterliegenden $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -rekonstruierten Gitter.

zum Substrat konnte im Fall von reinem Silizium nicht bestimmt werden. Aufgrund der oben angesprochenen Kommensurabilität zweier hexagonaler Gitter kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Winkel relativ zum Substrat dort der gleiche ist. Weiter liegt es nahe, zu vermuten, dass in diesem Fall alle C_{60} mit der Siliziumoberfläche zugewandten Sechsecken angeordnet sein könnten, da hier die verschiedenen Bindungsplätze durch nichts ausgezeichnet sind.

Die beobachtete Rekonstruktion ist sowohl mit der Si(111)-7x7-Rekonstruktion kommensurabel als auch mit der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bor-Oberflächenphase. Des weiteren wurde eine Rekonstruktion von Fullerenen auch bereits auf der Si(111):Ag- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion beobachtet [36]. Da die Oberfläche in Anwesenheit von Silber zwar ebenfalls eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion aufweist, die Atome allerdings völlig anders als im Fall von Bor in Trimeren angeordnet sind, kann zu dem Schluss gekommen werden, dass die in dieser Arbeit beobachtete Rekonstruktion der Fullerene nicht allein aufgrund der Anwesenheit von Bor zustande kommt, sondern aufgrund der Oberflächengeometrie der (111)-Oberfläche ermöglicht wird. Die Bor-Oberflächenphase dient hier lediglich zur Erhöhung der Beweglichkeit der C_{60} . Auf reinem Si(111) wird diese Rekonstruktion in höheren Monolagen gebildet, sie wird also in der ersten Monolage offensichtlich allein aufgrund der starken Bindung der C_{60} zum Substrat verhindert.

Zusammenfassend wurde im vorliegenden Abschnitt ein Modell vorgestellt, das die Adsorption der C_{60} auf der Bor-Oberflächenphase treffend beschreibt. Es konnte nicht nur die Anordnung der Fullerene in Domänen relativ zum Substrat geklärt werden, sondern auch die Symmetrie der C_{60} innerhalb der Domänen. Hierzu konnten im STM einzelne Strukturen aufgelöst und gedeutet werden. Dies ist mit der vorliegenden Arbeit erstmals gelungen, die Struktur der C_{60} innerhalb der Domänen war bislang ungeklärt. Es

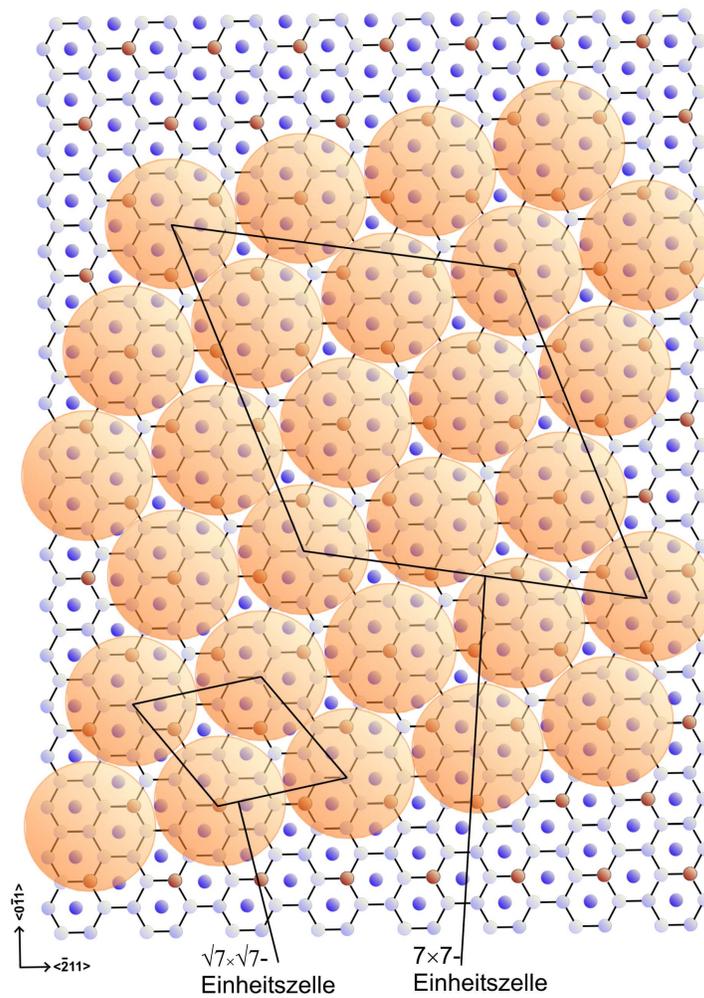


Abbildung 6.12: Modell für die Lage der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ - und 7×7 -Einheitszellen relativ zu den C_{60} -Domänen. Die C_{60} -Rekonstruktion ist mit beiden kommensurabel.

konnte weiter gefolgert werden, dass die beobachtete Rekonstruktion nicht allein auf die Bor-Oberflächenphase zurückzuführen ist, sondern die Symmetrie der Si(111)-Oberfläche widerspiegelt.

6.4 Bildung von dünnen Siliziumcarbidschichten

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob die Möglichkeit besteht, aus der rekonstruierten C_{60} -Monolage, die in den vorangegangenen Abschnitten untersucht wurde, durch thermische Behandlung der Oberfläche eine dünne Schicht aus Siliziumcarbid zu erzeugen. Hierbei wurde von einer Si(111): C_{60} - $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Rekonstruktion auf einer Si(111):B- S_5 - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion ausgegangen, da hier die defektfrei rekonstruierten Anteile an der Oberfläche größer sind als im Falle einer darunterliegenden Si(111):B- T_4 - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Aufgrund der festgestellten großen Ähnlichkeit zu den Ergebnissen auf der reinen Siliziumoberfläche wird die Bildung von Siliziumcarbid hier jedoch nur kurz betrachtet.

Zwischen 600°C und 700°C beginnt hier ein zu der Clusterbildung auf der reinen Siliziumoberfläche identischer Prozess. Die vorher in Domänen angeordneten Fullerene laufen zunächst zu statistisch auf der Oberfläche verteilten Clustern zusammen. Erreicht man den Temperaturbereich bei etwa 800°C, in dem die Bildung von SiC auf reinem Silizium einsetzt, so beobachtet man auch hier die Umwandlung der Fullerencuster in SiC-Inseln. Eine großflächige Aufnahme der Oberfläche in diesem Stadium zeigt Abb. 6.13.

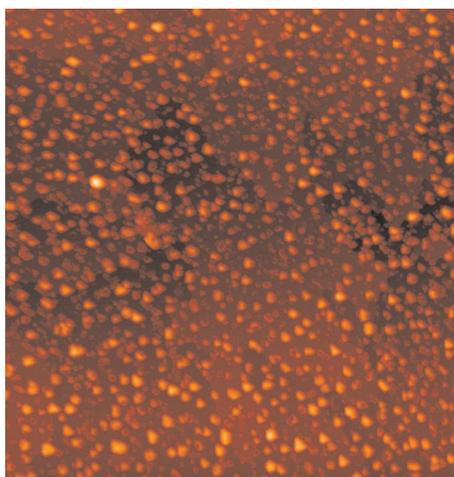


Abbildung 6.13: C_{60} -Insel- und Clusterbildung nach 15-minütigem Tempern bei 800°C (Bildgröße: 373 nm x 373 nm, $U_T = -3$ V).

Nach einem Tempersschritt bei 900°C ist auch auf dieser Oberfläche die Umwandlung von C_{60} zu SiC vollständig abgeschlossen. Die SiC-Inseln sind hier ebenfalls kristal-

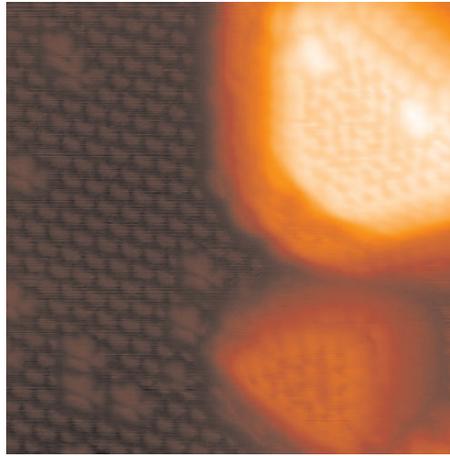


Abbildung 6.14: *SiC-Insel nach 15-minütigem Tempern bei 800°C. Die 2x2-Rekonstruktion auf der Insel und die darunterliegende Bor-Oberflächenphase sind atomar aufgelöst zu erkennen (Bildgröße: 11 nm x 11 nm, $U_T = -3$ V).*

lin (s. Abb. 6.14), mehrere Monolagen hoch, und weisen auf ihrer Oberfläche eine 2x2-Rekonstruktion von C-terminiertem 3C-SiC auf. Die darunterliegende borinduzierte Oberflächenrekonstruktion bleibt während der Umwandlung von C_{60} in SiC erhalten, wie in Abb. 6.14 gezeigt ist. Hier ist bemerkenswert, dass trotz der anfänglichen Bedeckung mit einer geschlossenen Monolage C_{60} keine geschlossene SiC-Schicht entsteht, sondern die gleichen Inseln mit hexagonaler Symmetrie, die auch auf der reinen Siliziumoberfläche gebildet werden. Prinzipiell ist es also möglich SiC aus Silizium unabhängig von einer vorhandenen Bor-Oberflächenphase zu bilden. Der Grund für das Wachstum von Inseln anstatt geschlossener Schichten kann wiederum in der Gitterfehlpassung zwischen Silizium und Siliziumcarbid gesehen werden. Es erfolgt damit also auch auf dieser Oberfläche kein pseudomorphes Wachstum, sondern Volmer-Weber-Wachstum, so dass es nicht möglich ist, aus einer Monolage C_{60} eine dünne Schicht SiC zu erzeugen, die die gesamte Oberfläche bedeckt.

Betrachtet man zum Vergleich nun auch das Verhalten der C_{60} auf einer B-T₄-Oberflächenphase, so tritt noch ein zusätzlicher Effekt auf. Schon bei Temperaturen unterhalb der Grenztemperatur für die Clusterbildung (700°C) erfolgt bereits die Desorption eines großen Teils der C_{60} . Lediglich die an Defekten adsorbierten C_{60} verbleiben danach auf der Oberfläche. Dies ist eindeutig auf die stärkere Passivierung der Oberfläche durch die B-T₄-Oberflächenphase zurückzuführen. Diese Oberfläche ist damit für die Erzeugung von SiC nicht geeignet, da es durch den Desorptionsvorgang nicht gelingt, die Menge von SiC auf der Oberfläche zu kontrollieren.

Aus den hier erhaltenen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Anwesenheit von Bor auf der Oberfläche für die Bildung von Siliziumcarbid keinerlei Vorteile beinhaltet. Eine geschlossene dünne SiC-Schicht kann weder auf der reinen Siliziumoberfläche noch

auf der Bor-Oberflächenphase erreicht werden, da auf beiden Oberflächen Volmer-Weber-Wachstum auftritt.

6.5 Überwachsen der C_{60} -Rekonstruktion mit Silizium

Für einen möglichen Einbau der C_{60} -Rekonstruktion in ein siliziumbasiertes Schichtsystem wurde das Verhalten der C_{60} -Rekonstruktion auf der Si(111):B-S₅- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenphase während des Überwachsens mit Silizium untersucht. Hierfür wurde die Oberfläche schrittweise nach der Abscheidung von jeweils einigen Monolagen Silizium untersucht. Für das Überwachsen wurde dabei eine Substrattemperatur von 500°C gewählt, da diese deutlich unter der Temperatur liegt, bei der sich Cluster (700°C) oder SiC (800°C) bilden.

Im Anfangsstadium des Wachstums werden einzelne Silizium-Keime beobachtet, die bevorzugt an Defektstellen der C_{60} -Rekonstruktion entstehen. Mit weiterer Siliziumabscheidung wachsen diese Keime zu Siliziumkristalliten verschiedener Orientierung. In der Folge ergibt sich aus dem Zusammenwachsen dieser Kristallite ein polykristallines Siliziumwachstum. Eine STM-Aufnahme der entstehenden polykristallinen Deckschicht ist in Abb. 6.15 gezeigt.

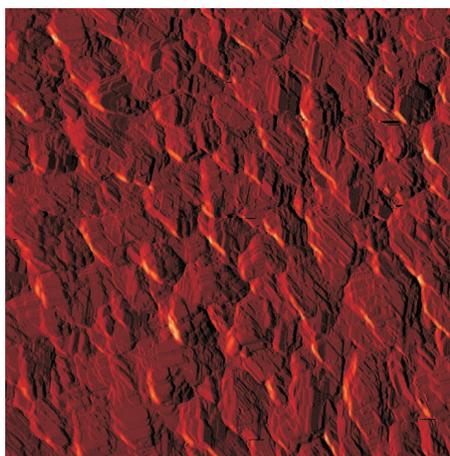


Abbildung 6.15: Überwachsen der C_{60} -Rekonstruktion mit 15 Monolagen Silizium. Es stellt sich polykristallines Wachstum ein (Bildgröße: 373 nm x 373 nm, $U_T = -3$ V)

In der detaillierteren STM-Aufnahme der Abb. 6.16 erkennt man, dass die Substrattemperatur ausreichend ist, um die Kristallite weitgehend anzuordnen. So weisen die meisten der beobachteten Kristallite eine (111)-Orientierung auf. Auf den Oberfläche der Kristallite können verschiedene Oberflächenrekonstruktionen nachgewiesen werden, die typisch für Si(111) sind, darunter die DAS-Strukturen 5x5, 7x7 und 9x9. Daneben existieren

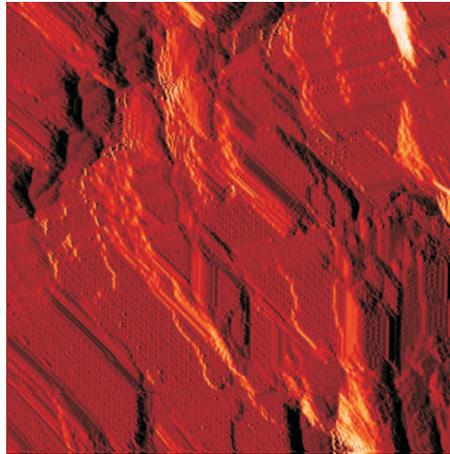


Abbildung 6.16: STM-Aufnahme einer 15 Monolagen dicken, polykristallinen Si-Deckschicht auf der C_{60} -Rekonstruktion. Die meisten Si-Kristallite sind in (111)-Richtung orientiert (Bildgröße: 93 nm x 93 nm, $U_T = -3$ V)

jedoch auch noch Kristallite mit anderer Orientierung und damit auch abweichenden Oberflächenrekonstruktionen.

Wie auf der mit einer großen Anzahl an Fullerenen bedeckten reinen Siliziumoberfläche besteht damit auch hier das Problem, dass aufgrund der vielen, als Defekte wirkenden, Fullerene kein einkristallines Wachstum erzielt werden kann.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen zum Überwachsen der C_{60} -Rekonstruktion auf der Si(111):B- T_4 - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenphase, so fällt als einziger Unterschied die Größe der Kristallite in der polykristallinen Deckschicht auf. Diese sind im Fall einer B- T_4 -Oberflächenphase deutlich kleiner als im Fall einer B- S_5 -Oberflächenphase, was durch die kleinere Domänengröße und damit höhere Defektdichte auf dieser Oberfläche erklärt werden kann.

Bei einer Substrattemperatur von 500°C kann also auf der C_{60} -Rekonstruktion lediglich eine polykristalline Deckschicht gewachsen werden. Für die Herstellung einer einkristallinen Deckschicht könnte entweder ein höhere Substrattemperatur oder ein zusätzlicher Temperschritt zur Rekristallisation der polykristallinen Schicht in Erwägung gezogen werden. Hierbei muss jedoch in jedem Fall eine Temperatur gewählt werden, die niedriger ist als die zur Carbiddbildung benötigten 800°C.

Kapitel 7

Untersuchung möglicher Anwendungen von C_{60}

Anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten von C_{60} auf Siliziumoberflächen soll in diesem Kapitel untersucht werden, welchen möglichen Anwendungen in Halbleiterbauelementen C_{60} -haltige Strukturen zugeführt werden können. Die bereits untersuchten Strukturen werden zusammen mit den erzielten Ergebnissen vorgestellt und zukünftig zu untersuchende Strukturen werden vorgeschlagen. Dabei wird sowohl auf elektrische und optische Halbleiterbauelemente als auch auf mögliche Anwendungen in der Sensorik und in der Halbleitertechnologie eingegangen.

7.1 Optische Anwendungen

7.1.1 Photolumineszenzmessungen

C_{60} in kristalliner Form luminesziert im grünen Wellenlängenbereich [175]. In Lumineszenzuntersuchungen, die am Lehrstuhl Prof. Koch an der TU München durchgeführt werden konnten, sollte eine mögliche Lumineszenz von in Silizium eingebetteten C_{60} untersucht werden, um eine Anwendung in optischen Bauelementen bewerten zu können. Hierbei wurden lediglich Strukturen auf Si(100) untersucht, da diese Orientierung für eine mögliche Anwendung die deutlich interessantere darstellt.

Unser mikrokristallines Adsorbatmaterial zeigte bei der hier vorgestellten Untersuchung ebenfalls diese charakteristische Lumineszenz (vgl. Abb. 7.1). Mit Silizium überwachsene C_{60} -Schichten auf Si(100) wurden daraufhin ebenso wie das Adsorbatmaterial mittels Laser angeregt und anschließend die Photolumineszenz der Proben untersucht. Es konnte jedoch im Gegensatz zum mikrokristallinen C_{60} -Pulver bei den überwachsenen Fullerenen keinerlei Photolumineszenz festgestellt werden. Diese fehlende Lumineszenz bei überwachsenen C_{60} kann dadurch erklärt werden, dass die C_{60} beim Überwachsen nicht

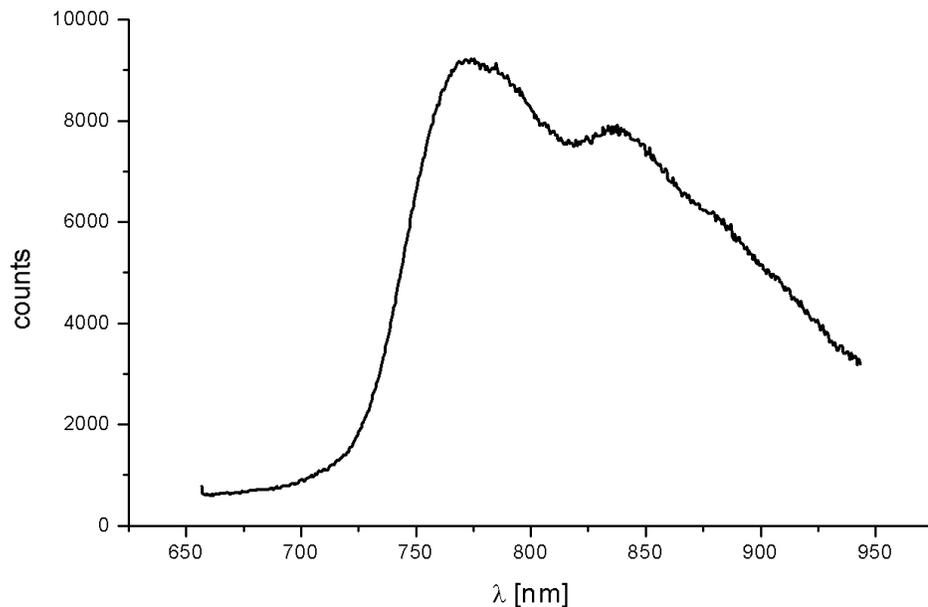


Abbildung 7.1: Lumineszenzmessung an mikrokristallinem C_{60} .

perfekt in den Kristall eingebunden werden (vgl. dazu Abb. 5.18). Die beim Überwachsen entstehenden Defekte bieten genügend Rekombinationszentren für die nichtstrahlende Rekombination der generierten Elektron-Loch-Paare, so dass eine strahlende Rekombination der Ladungsträger nicht stattfinden kann.

Auf der für die Halbleitertechnologie interessantesten Kristallorientierung von Silizium - Si(100) - kommen damit auf der Grundlage dieser Strukturen keinerlei optische Anwendungen in Betracht. Für Si(111) besteht dagegen Grund zu der Annahme, dass weitere Untersuchungen der optischen Eigenschaften sinnvoll sind, da hier die Fullerene mit wesentlich weniger Defekten in den Kristall eingebaut werden können (vgl. Abb. 5.13).

7.2 Elektrische Anwendungen

Für die Entwicklung von elektrischen Bauelementen auf Fulleren-Basis sprechen zwei Gründe. Zum einen ist dies die Monodispersivität der Moleküle, die vor allem im Hinblick auf Quanteneffekte sehr interessant ist. Zum anderen steht der Einbau von C_{60} in Halbleiterstrukturen im Gegensatz zu anderen neuartigen Bauelementen nicht im Widerspruch zur CMOS-Technologie und verspricht damit eine höhere Akzeptanz von neu entwickelten Bauelementen.

7.2.1 C_{60} in SiO_2

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem versucht, direktes Tunneln über in SiO_2 eingebaute Fullerene zu realisieren. Gegenüber den von verschiedenen Gruppen [176, 177] bereits vorgestellten Silizium-Nanokristallen in SiO_2 zur Herstellung von möglichen Silizium-Quantenbauelementen, die bei Raumtemperatur funktionieren sollen, besitzen die in dieser Arbeit entwickelten Strukturen den Vorteil, dass die Größe der ins Oxid eingebauten „Dots“ absolut monodispers ist. Auf die erzielten Ergebnisse soll im vorliegenden Abschnitt eingegangen werden.

Direktes Tunneln tritt nur bei sehr dünnen Oxiden mit Dicken unter etwa 3-4 nm auf, da der Tunnelstrom, wie auch schon beim STM, exponentiell von der Dicke des Isolators, in diesem Fall also des Oxids, abhängig ist. Historisch wurde zuerst das Oxid tunneln beobachtet, Vakuumtunneln konnte erst im STM realisiert werden [178]. Der Tunnelstrom durch die Oxidbarriere lässt sich beim Tunnelvorgang durch das Oxid wie folgt beschreiben:

$$I_T = c_1 \cdot U_{ox} \cdot \exp\left(-2 \cdot \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \cdot d\right) \quad (7.1)$$

Dabei ist U_{ox} die Spannung, die über dem Oxid anliegt, c_1 ist eine Konstante, in der verschiedene Naturkonstanten zusammengefasst sind. $\Phi = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$ und spiegelt so die Austrittsarbeit von Substrat und Metallelektrode wider, d ist die Dicke des Oxids.

Bei dickeren Oxiden dominiert das sogenannte Fowler-Nordheim-Tunneln oder Feldemission. Der Mechanismus des Fowler-Nordheim-Tunnelns beruht auf der Reduzierung der effektiven Barrierendicke in der MOS-Struktur bei einer angelegten Spannung. Ist das elektrische Feld, das über dem Oxid angelegt wird, groß genug, so können Elektronen vom Leitungsband des Halbleiters durch einen Teil der Oxidbarriere ins Leitungsband des Oxids tunneln. Die Stromdichte kann hier wie folgt als Funktion des elektrischen Feldes E_{ox} und der Barrierenhöhe Φ_B ausgedrückt werden:

$$j_{FN} = \frac{q^2 m_o}{8\pi h \Phi_B m_{eff}} \cdot E_{ox}^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi \sqrt{2q m_{eff}} \cdot \Phi_B^{\frac{3}{2}}}{3h} \cdot \frac{1}{E_{ox}}\right) \quad (7.2)$$

Bringt man nun einzelne C_{60} in SiO_2 ein und wählt man die Dicke des Oxides so, dass ein direktes Tunneln von Elektronen durch die Oxidschicht nicht mehr möglich ist, d.h. mindestens 6-8 nm dick, dann stehen lediglich noch die Fullerene im Oxid als mögliche elektronische Zustände für das direkte Tunneln von Elektronen zur Verfügung (s. Abb. 7.2). Besitzen die im Oxid eingebetteten Fullerene, wie in Abb. 7.3 gezeigt, diskrete elektronische Zustände, so sollten diese bei charakteristischen Spannungen in der I(U)-Kennlinie

sichtbar werden. Insbesondere wird ein negativ-differentielles Verhalten in Teilbereichen der Kennlinie erwartet. Weiterhin ist ein hohes peak-to-valley-Verhältnis dieser negativ differentiellen Kennlinie zu erwarten, da die Fullereine monodispers sind und dadurch erstens der Spannungsbereich für den negativ-differentiellen Kennlinienverlauf stark eingeschränkt wird und zweitens durch die gleiche Einsatzspannung aller C_{60} der Effekt gegenüber nicht monodispersen Störstellen verstärkt wird.

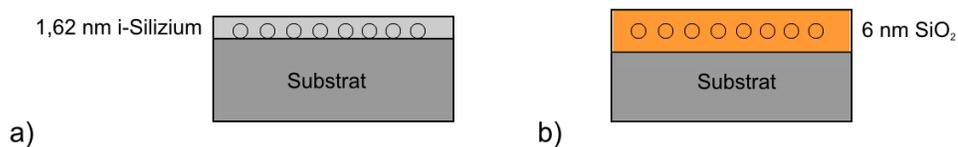


Abbildung 7.2: Prozessablauf für ein Tunnelbauelement mit C_{60} -Molekülen: a) Abscheidung der C_{60} und Überwachsen mit intrinsischem Silizium, b) thermische Oxidation der Deckschicht.

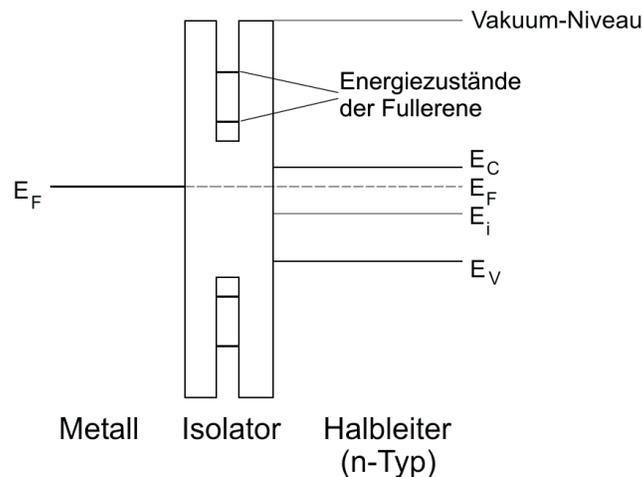


Abbildung 7.3: Prinzipskizze der Bandstruktur einer idealen MOS-Kapazität auf n -Silizium mit eingebetteten C_{60} -Molekülen. Die Energieniveaus der Fullerene sind schematisch eingezeichnet.

Die C_{60} wurden für diese Versuchsreihe zunächst bei Raumtemperatur auf einer optimal geglätteten Si(100)-Oberfläche abgeschieden. Als Ergebnis dieses Prozesses erhält man einen je nach Prozessdauer variierenden Prozentsatz von statistisch verteilten C_{60} -Molekülen auf der Oberfläche. Die Fullereine wurden anschließend in situ mit intrinsischem Silizium überwachsen, um eine Kontamination der C_{60} und der darunterliegenden

Oberfläche zu vermeiden. Die Deckschicht, in der die Fullerene eingebettet waren, wurde anschließend in einem RTP-Schritt bei 700 bzw. 750°C in SiO₂ umgewandelt. Bei diesen Temperaturen ist die Qualität des Oxids schlechter als bei einer Oxidation etwa bei 800°C. Da jedoch eine Carbidsierung der Fullerene ausgeschlossen werden sollte, erfolgte die Prozessierung bei tieferen Temperaturen. Die Parameter für die Oxidation und die anfängliche Dicke der Silizium-Deckschicht wurden so gewählt, dass die C₆₀ in der Mitte der resultierenden, insgesamt 6-8 nm dicken, Oxidschicht eingebettet wurden (vgl. Abb. 7.2). Im Anschluß an die Oxidation wurde die Oberfläche des Oxids mit auf der Vorderseite in einem Gitter angeordneten und auf der Rückseite ganzflächigen aufgedampften Aluminium-Kontakten elektrisch kontaktiert. Eine Prinzipskizze des idealen Banddiagramms ist in Abb. 7.3 gezeigt.

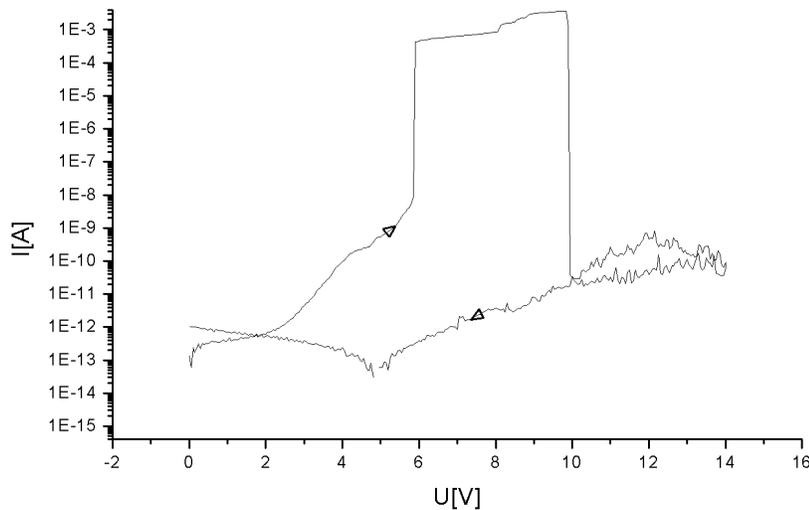


Abbildung 7.4: $I(U)$ -Kennlinie von C₆₀ in SiO₂

$I(U)$ -Messungen an den so erzeugten Strukturen ergaben teils eine deutliche Abweichung der Kennlinien von den gleichzeitig prozessierten Referenzstrukturen ohne C₆₀, so dass auf einen durch die Fullerene hervorgerufenen Effekt geschlossen werden kann. So ist bei einem Teil der Strukturen ein sprunghafter Anstieg des Stroms über bis zu sechs Dekaden beobachtbar, der bei höheren Spannungen wieder rückgängig gemacht werden kann. Dies ist in Abb. 7.4 dargestellt. Bei dem hier vorliegenden schwach Phosphor-dotierten (n⁻) Substrat befindet man sich bei der Messung für an der Metallelektrode angelegte positive Spannungen in Akkumulation, d.h. es tunneln Majoritätsladungsträger vom Leitungsband durch den Isolator. Eine Prinzipskizze des Banddiagramms der hier verwendeten Struktur in Akkumulation ist in Abb. 7.5 gezeigt.

Ein möglicher Erklärungsansatz für den rapiden Anstieg und Abfall im Strom wäre ein

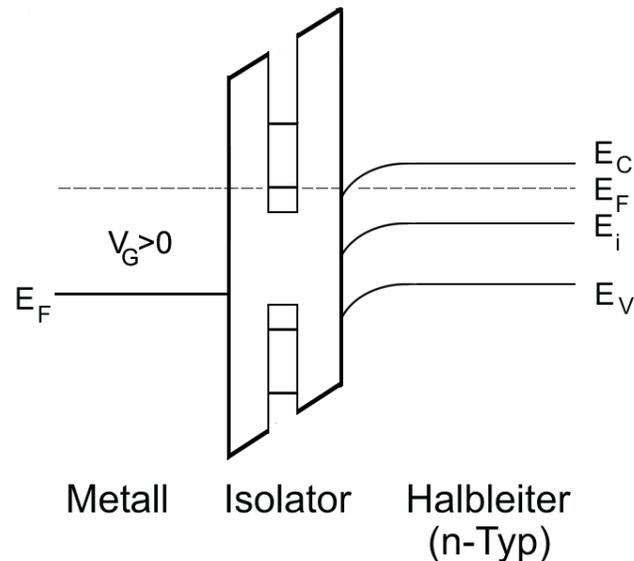
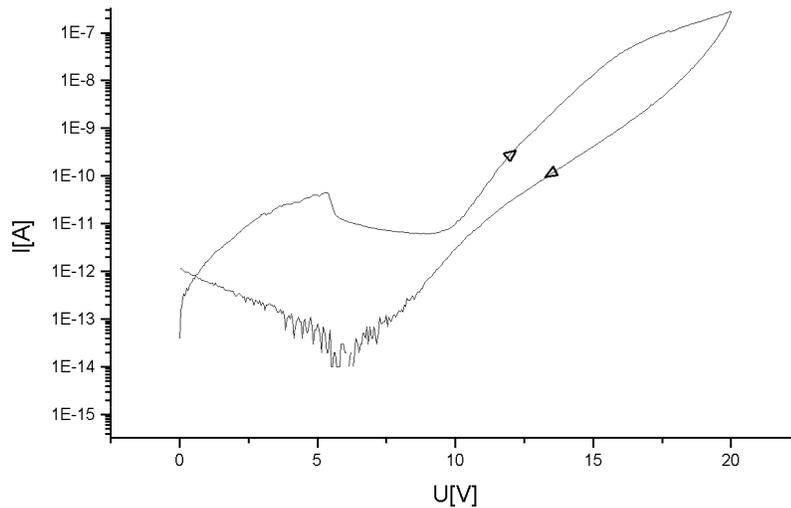


Abbildung 7.5: Prinzipskizze der Bandstruktur einer MOS-Kapazität auf n-Silizium mit eingebetteten C_{60} -Molekülen in Akkumulation. Hier kann eine elektrische Leitung durch direktes Tunneln über die Energieniveaus der Fullerene erfolgen.

sogenannter „Soft-Breakdown“. Dabei bricht das Oxid auf Grund von Defekten punktuell durch und es entsteht ein direkter Strompfad. Dieser heilt sich in der Folge selbst aus, da durch die hohe Stromdichte an diesem Punkt die Temperatur so stark ansteigt, dass die Metallisierung an dieser Stelle verdunstet und somit aufgrund des fehlenden Kontaktes dort kein Strom mehr fließen kann. Gegen diesen Erklärungsansatz spricht allerdings die große Zeitspanne zwischen Anstieg und Abfall in der Kennlinie. Die Vorgänge in der Probe bei einem Soft-Breakdown laufen in der Regel sehr viel schneller ab, so dass dieser in der Kennlinie stets als extrem spitzer Peak sichtbar wird. Ein Soft-Breakdown als Grund für den sprunghaften Anstieg des Stroms ist damit in diesen Strukturen nicht wahrscheinlich.

Weiter fällt an der hier vorgestellten Probenstrukturen beim Zurückfahren der Spannung auf, dass der zuvor beobachtete rapide Anstieg und Abfall in der Gegenrichtung nicht reproduziert werden kann. Bei einer neuerlichen Messung an der gleichen Struktur fehlt diese charakteristische Eigenschaft ebenfalls. Offensichtlich wird also durch die hohe Stromdichte durch die Störstellen deren elektrische oder physikalische Struktur so stark verändert, dass eine permanente Schädigung stattfindet.

An einem Teil der hergestellten Strukturen konnte ein weiterer Effekt beobachtet werden, der in Abb. 7.6 gezeigt ist. Hier erfolgt nur ansatzweise ein Anstieg des Stromes im Bereich

Abbildung 7.6: $I(U)$ -Kennlinie von C_{60} in SiO_2

um etwa 4 V, anschließend nähert sich die Kennlinie wieder an den typischen Kennlinienverlauf der Referenzstrukturen an. Der Effekt ist bei Wiederholung der Messung stets reproduzierbar. Eine mögliche Interpretation hierfür ist, dass die im Oxid befindlichen Störstellen geladen werden. Dies erklärt den steilen Stromanstieg am Anfang der Kurve. Nach der vollständigen Aufladung und damit Sättigung der Störstellen nähert sich der Strom wieder der normalen Kennlinie des SiO_2 . Aus der Hysterese ist ebenso eine hohe Ladungsspeicherung im Oxid zu erkennen.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben bieten mit den hier vorgestellten Ergebnissen einen vielversprechenden Ansatz für die Realisierung eines resonanten Tunnelbauelements, das bei Raumtemperatur betrieben werden kann. Für die endgültige Klärung der hier beobachteten Effekte sind dabei noch verschiedene Eigenschaften der Strukturen zu untersuchen. So ist etwa der besprochene Effekt nur an den Rändern der jeweiligen Proben beobachtbar. Da davon ausgegangen werden kann, dass es sich hier um ein Phänomen handelt, das durch Temperaturgradienten während der Prozessierung hervorgerufen wurde, muss der unterschiedliche Grad der Carbiddbildung in der Probe untersucht werden, um festzustellen, ob die beobachteten Effekte von verbliebenen C_{60} oder von bereits in der Probe gebildetem Siliziumcarbid stammen. Des Weiteren sind die elektronischen Eigenschaften einzelner in SiO_2 eingebetteter Fullerene noch nicht geklärt. Es ist zwar bekannt, dass der Fullerkristall ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,9 eV ist, der Bandoffset zu Silizium ist jedoch noch nicht untersucht und es ist ebenso noch unklar, ob sich einzelne Fullerene ebenso verhalten wie Fullerit. Bisher konnten auch trotz der optimaleren Einbettung der C_{60} in Si(111) auf Proben mit dieser Orientierung keine

funktionierenden Strukturen erzeugt werden. Obwohl die (100)-Orientierung die in der Halbleitertechnologie weitaus wichtigere ist, wäre ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften beider Orientierungen vom wissenschaftlichen Standpunkt aus von Interesse.

7.3 Anwendungen in der Gassensorik

7.3.1 Wasserstoffsensor

Gassensoren zeigen oft sogenannte Querempfindlichkeiten, d.h. sie reagieren neben dem zu messenden Gas auch auf weitere Gase. Dieses Verhalten ist stets unerwünscht. Des Weiteren wird die Empfindlichkeit meist von dem in feuchter Luft befindlichem Wasserdampf negativ beeinflusst. Das Problem der Querempfindlichkeit wird meist durch die Entwicklung geeigneter sensitiver Schichten gelöst, während die Feuchteproblematik meist durch Heizzyklen gesteuert wird. Für beide Probleme können als Lösungsansatz auch Fullerenschichten als Deckschichten für die jeweilige sensitive Schicht angedacht werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, bilden Fullerenschichten auf Silizium in höheren Monolagen dichtest gepackte Schichten, die bis in den Bereich von wenigen hundert C stabil sind. Auf verschiedenen anderen Substraten wurde dies ebenfalls beobachtet. Diese Schichten sind zwar für eine weitere Prozessierung in der Halbleitertechnologie aufgrund fehlender Hochtemperaturfestigkeit nicht geeignet, können jedoch u.U. als „Filter“ eingesetzt werden, die nur für bestimmte Gase durchlässig sind.

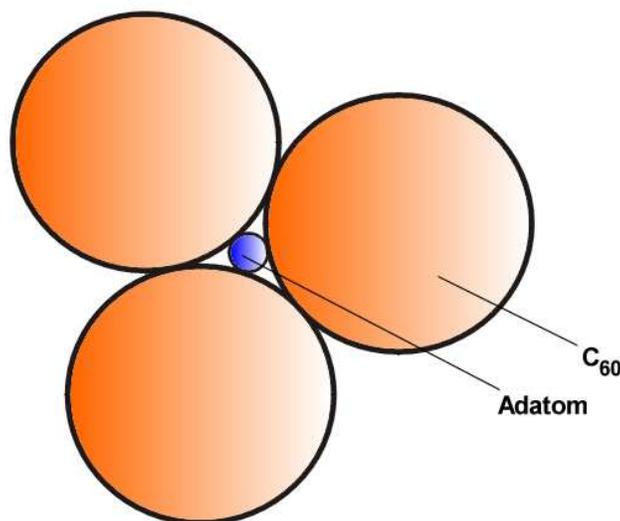


Abbildung 7.7: Dichteste Kugelpackung aus C_{60} als Barriere für größere Atome und Moleküle.

Dazu muss zunächst abgeschätzt werden, welche Atome geeignet wären, um eine derartige geschlossene Schicht zu durchdringen. Betrachtet man eine dichteste Kugelpackung von Fullerenen, wie sie in Abb. 7.7 dargestellt ist, so ergibt sich aus geometrischen Überlegungen für den maximalen Radius eines Atoms, das die „Lücke“ zwischen den dichtest gepackten C_{60} passieren kann, ein Wert von $r = 77\text{pm}$.

Zum Vergleich mit diesem Wert sind in Tabelle 7.1 die kovalenten Radien einiger Elemente aufgeführt. Betrachtet man das Periodensystem der Elemente, so nimmt der Atomradius von links nach rechts und von oben nach unten zu. Die kleinsten kovalenten Atomradien findet man demnach links oben im Periodensystem.

Ordnungszahl	Symbol	Element	kovalenter Radius
1	H	Wasserstoff	37,3 pm
5	B	Bor	79,5 pm
6	C	Kohlenstoff	77,2 pm
7	N	Stickstoff	71,0 pm
8	O	Sauerstoff	60,4 pm
9	F	Fluor	70,9 pm

Tabelle 7.1: Kovalente Radien einiger Elemente des Periodensystems (Daten entnommen aus[180]).

Aus den in der Tabelle gezeigten Werten ist ersichtlich, dass Wasserstoff, auch in molekularer Form, optimal geeignet ist, die dichteste Packung von Fullerenen zu passieren, während größere Moleküle von der Fullerenschicht daran gehindert werden sollten, die sensitive Schicht zu erreichen.

Im Rahmen einer Diplomarbeit am Institut wurden die Eigenschaften eines mit Fullerenen beschichteten Wasserstoffsensors untersucht. In Abb. 7.8 ist die Reaktion eines solchen Sensors auf die Beaufschlagung mit Wasserstoff bei unterschiedlicher relativer Feuchte gezeigt. Gegenüber einem Sensor ohne C_{60} , der ansonsten gleich aufgebaut ist, ergibt sich hier im Bereich unter 80% relative Feuchte eine signifikant reduzierte Feuchteempfindlichkeit - ein Indiz dafür, dass die Fullerene die Wassermoleküle tatsächlich nicht bis zur sensitiven Schicht vordringen lassen.

Eine weitere interessante Anwendung im Zusammenhang mit Wasserstoff ist die Speicherung von Wasserstoff in Fullerenen. In Kohlenstoff-Nanoröhren kann z.B. auch Wasserstoff

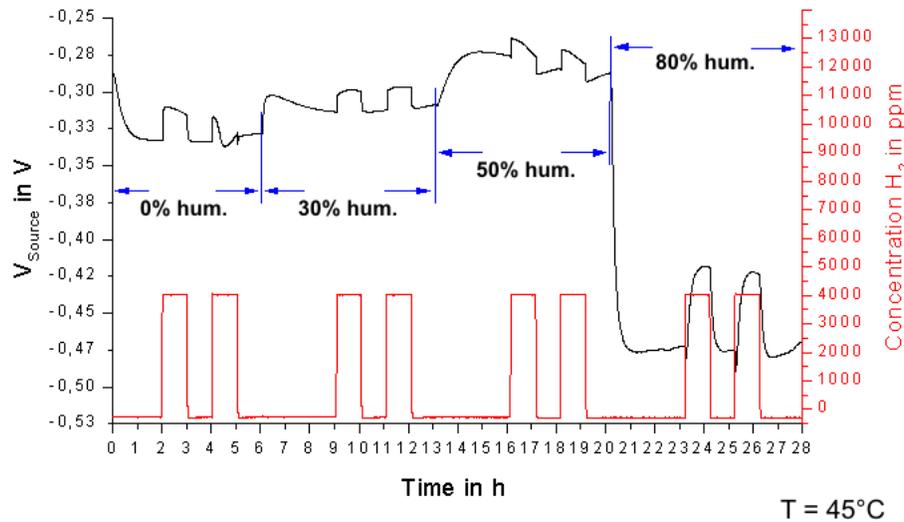


Abbildung 7.8: Charakteristik eines C_{60} -beschichteten H_2 -Sensors in Abhängigkeit von der Feuchte [182].

gespeichert werden. Die Gruppe um Shiraishi [181] berichtet von Thermodesorptionsexperimenten, in denen der gespeicherte Wasserstoff aus den Nanoröhren entweicht und dabei nachgewiesen werden kann. Ein sehr ähnlicher Effekt konnte im Rahmen dieser Arbeit während Heizzyklen an Fullerenen festgestellt werden. Wasserstoff, der vorher entweder in oder an den Fullerenen angelagert ist, kann durch Erhöhung der Temperatur desorbiert werden. Die Untersuchung der Veränderung der Fullerschichten während der Adsorption und Desorption von Wasserstoff wäre ein weiterer Ansatz für die Entwicklung eines neuartigen Sensors.

Kapitel 8

Fazit und Ausblick

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Ergebnisse nochmals kurz beleuchtet werden und ein Ausblick, vor allem hinsichtlich möglicher Anwendungen, gegeben werden.

Bor-Oberflächenphasen

Das bestehende Wissen über Bor-Oberflächenphasen konnte in dieser Arbeit, vor allem durch eine neue Präparationsmethode, wesentlich erweitert werden. Erstmals konnte der temperaturinduzierte Phasenübergang zwischen den beiden Oberflächenphasen nachgewiesen werden. Dadurch konnte geklärt werden, dass tatsächlich beide vorhergesagten Oberflächenphasen auf Silizium existieren und aufgrund ihrer verschiedenen Bindungsplätze auch verschiedene Eigenschaften hinsichtlich der Beweglichkeit besitzen. Dies konnte mit elektrischen Untersuchungen aus anderen Arbeiten korreliert werden. Des Weiteren wurde aufgrund der passivierenden Wirkung einer der beiden Phasen ein Verfahren vorgestellt, das zur Passivierung von Silizium-Oberflächen über längere Zeiträume an Luft verwendet werden kann.

Die Bor-Oberflächenphase hat bereits ihren Weg zu elektrischen Anwendungen, wie etwa einem vertikalen Tunneltransistor, gefunden. Es kann aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften davon ausgegangen werden, dass dem noch weitere Anwendungen folgen werden.

C_{60} auf Silizium und Bildung von Siliziumcarbid

Das Wachstum von C_{60} auf reinem Silizium-Oberflächen wurde in Kapitel 5 untersucht. Es ergab sich weder ein geordnetes Lagenwachstum von C_{60} auf diesen Substraten noch das Wachstum geschlossener Lagen. Vielmehr trat ab Beginn der C_{60} -Abscheidung Multilagenwachstum auf. In dieser Arbeit wurde in dem Zusammenhang erstmals das Überwachsen von Fullerenen mit Silizium untersucht und Grenzen für das einkristalline Überwachsen gefunden sowie die Segregation von C_{60} während des Wachstums charakterisiert. Damit wurde ein wichtiger Schritt zu Einbettung von C_{60} in Silizium-Bauelemente getan.

Die auf den Si(100)- und Si(111)-Oberflächen gebildeten SiC-Dots stellen zwar ein neues Ergebnis dar, sie sind jedoch auf dem Weg zu Nanodots mit einer geringen Variation der Größenverteilung kein Fortschritt. Ein absolutes Novum sind dagegen die Nanodots, die

in dieser Arbeit aus vergrabenen Fullerenen erzeugt werden konnten. Sie sind monodispers und öffnen damit Möglichkeiten für die Nutzung von quantisierten Zuständen in den Dots. Diese potenziellen Quanteneffekte lassen gegenüber existierenden Quantendots eine um ein Vielfaches höhere „Schärfe“ erwarten.

C₆₀ auf Bor-Oberflächenphasen

Von den Ergebnissen auf reinem Silizium ausgehend wurde eine Lösung für das Aufbringen von geschlossenen Monolagen von Fullerenen auf Silizium durch Zuhilfenahme einer Bor-Oberflächenphase entwickelt. Der Bor-Oberflächenphasen entkoppelt durch die Absättigung aller freien Valenzen der Silizium-Oberfläche Substrat und Fullerene. Damit wird es den C₆₀ ermöglicht, sich optimal anzuordnen. In diesem Anordnungsprozess konnte die Bildung von zwei Fulleren-Domänen beobachtet werden. Die genaue Anordnung der Fullerene relativ zur Bor-Oberflächenphase konnte in dieser Arbeit geklärt werden. Neu erkannt wurde die Orientierung der Symmetrieachsen der Fullerene relativ zum Substrat. Zur Erklärung der beobachteten Phänomene wurde, basierend auf der Symmetrie von Substrat und Fullerenen, ein Modell entwickelt, das die Bindung der Fullerene auf der Oberfläche erklärt. Auch auf dieser Oberfläche wurde die Bildung von SiC betrachtet, die sich jedoch in ihren Mechanismen von der SiC-Bildung auf der reinen Silizium-Oberfläche durch nichts unterscheidet. Die geordnete C₆₀-Monolage lässt interessante elektrische Eigenschaften erwarten, die noch zu untersuchen sind.

Anwendungen von C₆₀

Im letzten Kapitel wurden in Silizium eingebaute C₆₀ auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Während die Prognose für eine Anwendung in der Optik nicht gut ausfällt, geben erste elektrische Messungen an C₆₀ in SiO₂ Grund zu der Annahme, dass sich hier interessante neuartige Anwendungen ergeben könnten.

Für eine Anwendung in Halbleiterbauelementen spricht zum Einen, dass C₆₀ in einer hohen Reinheit von üblicherweise 99,9% kommerziell erhältlich ist. Dies ist ein entscheidender Vorteil von C₆₀ im Vergleich zu den momentan in der Forschung intensiv untersuchten Kohlenstoff-Nanoröhren. Diese können noch nicht effektiv nach ihrer Größe und ihren elektrischen Eigenschaften getrennt werden und sind so in den nächsten Jahren für die industrielle Anwendung nicht relevant. Zum Anderen sind sowohl die C₆₀ als auch die in dieser Arbeit verwendeten Prozesse vollständig CMOS-kompatibel. Dies kann den Weg hin zu einer industriellen Anwendung nur beschleunigen.

Ein besonders vielversprechender Ansatz besteht in der in Kapitel 5 erstmals vorgestellten Erzeugung von monodispersen Nanodots. Diese Nanodots stellen eine potenzielle Basis für neue Bauelemente dar und bieten interessantes Material für die weitere Forschung auf diesem Gebiet.

Abkürzung	Bedeutung
AES	A uger E lectron S pectroscopy (Auger-Elektronenspektroskopie)
BSP	B oron S urface P hase (Bor-Oberflächenphase)
CMOS	C omplementary M etal O xide S emiconductor
DAS	D imer A datom S tacking-fault
EELS	E lectron E nergy- L oss S pectroscopy
ERDA	E lastic R ecoil D etecion A nalysis
fcc	face centered cubic (kubisch flächenzentriert)
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
HREELS	H igh- R esolution E lectron E nergy- L oss S pectroscopy
HRTEM	H igh- R esolution T ransmission E lectron M icroscopy
LDOS	L ocal D ensity O f S tates (lokale Zustandsdichte)
LEED	L ow E nergy E lectron D iffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
NEXAFS	N ear- E dge X -ray A bsorption F ine S tructure
PES	P hotoelectron S pectroscopy (Photoelektronenspektroskopie)
RTP	R apid T hermal P rocessing
SIMS	S econdary I on M ass S pectroscopy
STM	S canning T unneling M icroscope / S canning T unneling M icroscopy
TEM	T ransmission E lectron M icroscopy
THEED	T ransmission H igh E nergy E lectron D iffraction
XPS	X - R ay P hotoelectron S pectroscopy (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema des Diamantgitters	4
2.2	(100)-Ebene des Diamantgitters	5
2.3	(111)-Ebene des Diamantgitters	6
2.4	Skizze der Si(100)-(2×1)-Rekonstruktion	9
2.5	Skizze der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°)-Rekonstruktion	9
2.6	Schema der 7×7 Rekonstruktion einer Si(111) Oberfläche.	10
2.7	STM-Aufnahme der 7×7 Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche	11
2.8	STM-Aufnahme einer Koexistenz der 7×7 und 5×5 Rekonstruktionen	12
2.9	STM-Aufnahme einer 5×5 Rekonstruktion	12
2.10	Unrekonstruierte Si(100)-Oberfläche	13
2.11	2×1rekonstruierte Si(100)-Oberfläche	14
2.12	Asymmetrische Dimere der Si(100)-c(4×2) Rekonstruktion	14
2.13	Dimere auf der Si(100)-Oberfläche	15
2.14	STM-Aufnahme der Si(100)-2×1 Rekonstruktion	16
2.15	3 mögliche Bindungsplätze in der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion	18
2.16	Käfigstruktur eines C_{60} -Moleküls	20
2.17	Gitterstruktur von Graphit	22
2.18	Gitterstruktur von Diamant	23
2.19	Tetraedrische Konfiguration von Siliziumcarbid	25
2.20	Hauptsächlich auftretende SiC-Polytypen	26
2.21	Bandoffset zwischen Si und SiC	27
3.1	STM-Aufnahme der 7x7, besetzte Zustände	31
3.2	STM-Aufnahme der 7x7, unbesetzte Zustände	31
3.3	Betrieb eines STM im constant current- oder constant height mode	33

3.4	Einfluss von Fremdatomen auf das STM-Bild	34
3.5	LEED-Beugungsmuster der Si(111)-7x7-Oberfläche und der Si(111):B- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Oberfläche	35
3.6	Auger-Prozess	37
3.7	Auger-Spektrum des Bor-Peaks, 179 eV	38
3.8	Emission eines Photoelektrons im XPS	39
4.1	Beginn der B-Abscheidung	44
4.2	Ersetzung von Si-Adatomen in der Einheitszelle mit Stapelfehler	45
4.3	Darstellung der Energiezustände auf der 7x7-Oberfläche	45
4.4	Beginn der Rekonstruktion unterhalb einer Stufenkante	46
4.5	Koexistenz von 7x7 und $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	47
4.6	Aus Si und B gebildete $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion	47
4.7	Kristalline Si-Insel auf B-Oberflächenphase	48
4.8	B-Oberflächenphase mit Domänen und Inseln	49
4.9	Reduzierte Si-Inselbildung nahe Stufenkanten	50
4.10	Domänengrenzen der B-Oberflächenphase	50
4.11	Schema für Bor in der T ₄ -Position	52
4.12	Adatome auf T ₄ und H ₃ -Positionen	52
4.13	Schema der drei möglichen T ₄ -Positionen	54
4.14	Schematische Darstellung der Domänengrenzen	54
4.15	3 mögliche Phasen T ₄ auf Si(111)	55
4.16	Oberflächenphase nach Tempern auf 850°C	56
4.17	Oberflächenphase nach Tempern auf 900°C	57
4.18	Schema einer B-S ₅ -Oberflächenphase	58
4.19	ERDA-Messung an einer B-S ₅ -Oberflächenphase	59
4.20	Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Tempervorgang	61
4.21	Vergleich der Kohlenstoffpeaks des Langzeitversuchs	62
4.22	Vergleich der Borpeaks des Langzeitversuchs	62
4.23	Überwachsen einer B-T ₄ -Phase bei 450°C	65
4.24	ERDA an einer bei 450°C überwachsenen B-T ₄ -Phase	65
4.25	Überwachsen einer B-T ₄ -Phase bei 700°C	66
4.26	ERDA an einer bei 700°C überwachsenen B-T ₄ -Phase	66

4.27	Überwachsen einer B-S ₅ -Phase bei Raumtemperatur	68
5.1	Adsorption einzelner C ₆₀ auf Si(111)-7x7	73
5.2	Schnitt durch einzelne C ₆₀ auf Si(111)-7x7	73
5.3	Struktur in einzelnen C ₆₀	74
5.4	C ₆₀ in der zweiten Monolage	75
5.5	C ₆₀ in der dritten Monolage	75
5.6	Rekonstruktion von C ₆₀ in der zweiten Monolage	77
5.7	Rekonstruktion von C ₆₀ in einer höheren Monolage	77
5.8	Einzelne C ₆₀ auf Si(100)	79
5.9	Schema einzelner C ₆₀ auf Si(100)-Dimerreihen	80
5.10	Erste Monolage C ₆₀ auf Si(100)	80
5.11	Symmetrie der C ₆₀ -Moleküle auf Si(100)	81
5.12	Anlagerung von C ₆₀ an Stufenkanten	82
5.13	Überwachsen von C ₆₀ mit einer viertel Monolage Silizium	84
5.14	Überwachsen von C ₆₀ mit einer viertel Monolage Silizium	84
5.15	TEM-Aufnahme von überwachsenen C ₆₀ auf Si(111)	86
5.16	XPS von überwachsenen C ₆₀ auf Si(111)	87
5.17	Querschnitt durch überwachsene C ₆₀ auf Si(100)	88
5.18	niedrige Konzentration überwachsener C ₆₀ auf Si(100)	89
5.19	Hohe Konzentration überwachsener C ₆₀ auf Si(100)	89
5.20	Clusterbildung bei 700°	92
5.21	Cluster- und Inselbildung bei 800°	92
5.22	Kristalline SiC-Insel	93
5.23	SiC(111)-2x2-Rekonstruktion	94
5.24	XPS-Nachweis der Umwandlung von C ₆₀ zu SiC	95
5.25	SiC-Inseln an Stufenkanten nach Tempern bei 900°C	96
5.26	SiC-Inseln nach Tempern bei 900°C	96
5.27	XPS-Vergleich von C ₆₀ und SiC	98
5.28	Umwandlung von C ₆₀ in SiC	100
5.29	XPS-Vergleich von vergrabenen C ₆₀ - und SiC-Schichten	101
5.30	XPS-Tiefenprofil von vergrabendem SiC	102

6.1	Adsorption von C_{60} an Defekten und Domänengrenzen	104
6.2	Adsorption von C_{60} an Stufenkanten und Domänengrenzen	105
6.3	C_{60} -Domänen auf der B- T_4 -Phase	106
6.4	C_{60} -Domänen auf der B- S_5 -Phase	108
6.5	Winkel der C_{60} -Domänen relativ zur B- S_5 -Phase	108
6.6	C_{60} -Rekonstruktion auf der B- S_5 -Phase	109
6.7	Modell zur Bildung von C_{60} -Domänen	111
6.8	$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Einheitszellen	112
6.9	Orientierung der C_{60} in den Domänen	113
6.10	Modell zur Orientierung der C_{60} in Domänen	114
6.11	Orientierung der C_{60} relativ zum Kristallgitter	115
6.12	$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ - und 7×7 -Einheitszellen relativ zu C_{60} -Domänen	116
6.13	C_{60} -Clusterbildung nach Tempern bei 800°C	117
6.14	SiC-Insel auf der Bor-Oberflächenphase	118
6.15	Überwachsen der C_{60} -Rekonstruktion	119
6.16	Überwachsen der C_{60} -Rekonstruktion (Detail)	120
7.1	Lumineszenzmessung an mikrokristallinem C_{60}	122
7.2	Querschnittsschema der in SiO_2 eingebetteten C_{60}	124
7.3	Bandstruktur einer idealen MOS-Kapazität mit C_{60}	124
7.4	$I(U)$ -Kennlinie von C_{60} in SiO_2	125
7.5	Bandstruktur einer MOS-Kapazität mit C_{60} in Akkumulation	126
7.6	$I(U)$ -Kennlinie von C_{60} in SiO_2	127
7.7	Dichteste Kugelpackung aus C_{60} als Barriere	128
7.8	Charakteristik eines C_{60} -beschichteten H_2 -Sensors	130

Literaturverzeichnis

- [1] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V Zotov, Surface Phases on Silicon, Wiley, New York, 1994
- [2] K. Takayanagi, Y. Tanashiro, M. Takahashi, S. Takahashi, J. Vac. Sci. Tech. A 3 (1985) 1502
- [3] K. Takayanagi, Y. Tanashiro, M. Takahashi, S. Takahashi, Surf. Sci. 164 (1985) 367
- [4] H. E. Farnsworth, R. E. Shlier, J. A. Dillon, J. Phys. Chem. Solids 8 (1959) 116
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57
- [6] Z. Zhang, Dissertation an der Universität der Bundeswehr München, 1997
- [7] Z. Zhang, M. A. Kulakov, B. Bullemer, Surf. Sci. 375 (1997) 195
- [8] Z. Zhang, M. A. Kulakov, B. Bullemer, Surf. Rev. Lett. 5 (1998) 21
- [9] J. A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [10] D. Haneman, Rep. Progr. Phys. 50 (1987) 1045
- [11] P. R. Watson, M. A. Van Hove, K. Hermann, WWW Bildergalerie der Surface Structure Database (SSD, NIST Standard Reference Database 42
- [12] J. Schulze, Dissertation an der Universität der Bundeswehr München, 2000
- [13] J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 683

- [14] V. V. Korobtsov, V. G. Lifshits and A. V. Zotov, *Surf. Sci.* 195 (1988) 466
- [15] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn and F. Jona, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3276
- [16] R. Cao, X. Yang and R. Pianetta, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 1817
- [17] E. Kaxiras, K. C. Pandey, F. J Himpfel and R. M. Tromp, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 1262
- [18] T. C. Shen, C. Wang, J. W. Lyding and J. R Tucker, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7453
- [19] K. Mijake et al., *Appl. Surf. Sci.* 107 (1996) 63-67
- [20] I. W. Lyo, E. Kaxiras and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1261
- [21] P. Bedrossian et al., *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1257
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1995
- [23] H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox (Hrsg.), *The Fullerenes*, Pergamon Press, Oxford, 1993
- [24] D. Koruga, S. Hameroff, J. Withers, R. Loutfy, *Fullerene C₆₀: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology*, Elsevier Science, May 1993
- [25] H. R. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162
- [26] R. F. Curl and R. E. Smalley, *Sci. Am.* 265 (1991) 32
- [27] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* 170 (1990) 167
- [28] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354
- [29] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8983
- [30] R. D. Johnson, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 169

- [31] D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D Ray, D. R. Huffman, L. D. Lamb, *Chem. Phys. Lett* 176 (1991) 203
- [32] H. Steger, J. de Vries, B. Kamke, W. Kamke, T. Drewello, *Chem. Phys. Lett.* 194 (1992) 452
- [33] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 127
- [34] E. I. Altman and R. J. Colton, *Surf. Sci.* 279 (1992) 49
- [35] Y. Kuk, D. K. Kim, Y. D. Suh, K. H. Park, H. P. Noh, S. J. Oh, K. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1992) 1948
- [36] M. D. Upward, P. Moriarty, P. H. Beton, *Phys. Rev. B* 56 (1997) R1704
- [37] E. I. Altman, R. J. Colton, *Surf. Sci.* 295 (1993) 13
- [38] A. Goldoni, C. Cepek, M. DeSeta, J. Avila, M. C. Asensio, M Sancrotti, *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 514
- [39] A. V. Hamza, J. Dykes, W. D. Mosley, L. Dinh, M. Balooch, *Surf. Sci.* 318 (1994) 368
- [40] M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray, P. A. Brühwiler, D. C. Mancini, L. S. O. Johansson, N. Martensson, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 13472
- [41] D. Chen, D. Sarid, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7612
- [42] K. Sakamoto, M. Harada, D. Kondo, A. Kimura, A. Kakizaki, S. Suto, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 13951
- [43] T. Hashizume, X.-D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk, T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L880
- [44] S. Suto, A. Kasuya, C.-W. Hu, A. Wawro, K. Sakamoto, T. Wakita, T. Goto, Y. Nishina, *Mat. Sci. Eng. A* 217/218 (1996) 34
- [45] T. Yamaguchi, S. Miyoshi, *Surf. Sci.* 357 (1996) 283
- [46] X. Yao, T. G. Ruskell, R. K. Workman, D. Sarid, D. Chen, *Surf. Sci.* 366 (1996) L743
- [47] D. Chen, M. J. Gallagher, D. Sarid, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 1947
- [48] X.-D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina, T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L983

- [49] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Science* 252 (1991) 547
- [50] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Science* 253 (1991) 429
- [51] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13837
- [52] A. W. Dunn, P. Moriarty, P.H. Beton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1478
- [53] T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Kuk, T. Sakura, *Phys. Rev. Lett* 71 (1993) 2959
- [54] S. Suto, C.-W. Hu, F. Sato, M. Tanaka, Y. Kasukabe, A. Kasuya, *Thin Solid Films* 369 (2000) 265
- [55] C. W. Hu, A. Kasuya, S. Suto, A. Wawro, Y. Nishina, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 938
- [56] M. Ramm, M. Ata, T. Gross, W. Unger, *Appl. Phys. A* 70 (2000) 387
- [57] J. Paloheimo, H. Isotalo, J. Kastner, H. Kuzmany, *Synth. Metals* 56 (1993) 3185
- [58] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 121
- [59] K. Hoshimono, S. Fujimori, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1070
- [60] S. Ami, C. Joachim, *Nanotechnology* 12 (2001) 44-52
- [61] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 140 (1905) 405
- [62] A.G. Acheson, *Engl. Pat.* 17911 (1892)
- [63] J.A. Lely, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V.*, 32 (1955) 229
- [64] Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth*, 43 (1978) 209
- [65] H. Matsunami, S. Nishino and H. Ono, *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED-28 (1981) 1235

- [66] A.R. Verma, P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Wiley, New York, 1966
- [67] L. S. Ramsdell, Studies on silicon carbide, *Am. Mineralogist*, 32 (1947) 6482
- [68] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, K. Heinz, *Surf. Rev. Lett.* 6 (1999) 1129
- [69] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur (Hrsg.), Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, and SiGe, John Wiley and Sons, New York, 2001
- [70] H. E. Hoster, M. Kulakov, B. Bullemer, *Surf. Sci.* 382 (1997) L658
- [71] O. Kordina, Dissertation, Linköping University, 1994
- [72] R.F. Davis, G. Kelner, *Proc. IEEE* 79 (1991) 677
- [73] J.W. Palmour et al., *Physica B* 185 (1993) 461
- [74] L. Hoffmann, G. Ziegler, D. Theis, C. Weyrich, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 6962
- [75] M. W. Wang, J. O. McCaldin, J. F. Swenberg, T. C. McGill, R. J. Hauenstein, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1974
- [76] K. F. Dombrowski, U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Maier, J. Schneider, V. B. Shields, M. G. Spencer, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1811
- [77] A. Qteish, V. Heine, R. J. Needs, *Physica B* 185 (1993) 366
- [78] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57
- [79] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 178
- [80] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 120
- [81] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Verlag, Berlin, 1992
- [82] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer Verlag, Berlin, 1992
- [83] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Verlag, Berlin, 1996

- [84] H. Neddermeyer, Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 701
- [85] E. W. Müller, Phys. Rev 102 (1956) 618
- [86] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2581
- [87] N. Garcia, C. Ocal, F. Flores, Phys. Rev. Lett 50 (1983) 2002
- [88] E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni, P. Carnevali, J. Phys. C 17 (1984) 3073
- [89] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 31 (1985) 805
- [90] F. Flores, N. Garcia, Phys. Rev. B 30 (1984) 2289
- [91] J. Bono, R. H. Good, Surf. Sci 175 (1986) 415
- [92] A. A. Lucas, H. Morawitz, G. R. Henry, J.-G. Vigneron, Ph. Lambin, P. H. Cutler, T. E. Feuchtwang, Phys. Rev. B 37 (1988) 10708
- [93] C. Noguera, Phys. Rev. B 42 (1990) 1629
- [94] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 230
- [95] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Ishiki, H. Kageshima, Surf. Sci. Rep. 13 (1991) 265
- [96] H. Kageshima, M. Tsukada, Phys. Rev. B 46 (1992) 6928
- [97] Y. Kuk, P. J. Silverman, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 165
- [98] C. J. Davisson, L. H. Germer, Phys. Rev. 30 (1927) 705
- [99] J. B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Wiley-Interscience, New York, 1974
- [100] P. Auger, Ann. Phys. 6 (1926) 183
- [101] J. M. Walls, R. Smith, Surface Science Techniques, Pergamon, 1994
- [102] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, Phys. Rev. 105 (1957) 1676
- [103] S. Hagström, C. Nordling, K. Siegbahn, Phys. Lett. 9 (1964) 235
- [104] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis Vol. 1, Wiley, Chichester, 1990
- [105] M. Cardona, L. Ley, Photoemission in Solids Vols. 1 & 2, Springer, Berlin, 1978

- [106] J. F. Watts, *An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1990
- [107] I. D. Baikie, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 204 (1991) 363
- [108] J. Janata, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2546
- [109] E. Kopatzki, H.-G. Keck, I. D. Baikie, J. A. Meyer, R. J. Behm, *Surf. Sci.* 345 (1996) L11
- [110] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature* 345 (1990) 625
- [111] Lord Kelvin, *Philos. Mag.* 46 (1898) 82
- [112] W. A. Zisman, *Rev. Sci. Instrum.* 3 (1932) 367
- [113] I. D. Baikie, P. J. Estrup, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 3902
- [114] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 473
- [115] H. P. Zeindl, T. Wegehaupt, I. Eisele, H. Oppolzer, H. Reisinger, G. Tempel, F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 1164
- [116] I. Eisele, *Superlattices Microstruct.* 6 (1989) 123
- [117] T.-C. Shen, C. Wang, J. W. Lyding, J. R. Tucker, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7453
- [118] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1993
- [119] Hildebrandt, Kraus, Kulla, Wilhelmi, Hanbücken, Neddermeyer, *Surf. Sci.* 486 (2001) 24
- [120] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [121] V. Fuenzalida, *Dissertation an der Universität der Bundeswehr München*, 1985
- [122] A. V. Zotov, M. A. Kulakov, S. V. Ryzhkov, A. A. Saranin, V. G. Lifshits, B. Bullemer, I. Eisele, *Surface Science* 345 (1996) 313
- [123] T. Ichinokawa, T. Tani, A. Sayama, *Surf. Sci.* 219 (1989) 395
- [124] J. Nogami, *Surf. Rev. Lett.* 1 (1994) 395
- [125] B. Voigtländer, A. Zinner, *Surf. Sci. Lett.* 292 (1993) L775

- [126] K.Tsukui, K.Endo, R.Hasunuma, O. Hirabayashi, N. Yagi, H. Aihara, T.Osaka, I.Ohdomari, *Surface Science* 328 (1995) L553
- [127] J. Zegenhagen, J. R. Patel, P. Freeland, D. M. Chen, A. Golovchenko, P. Bedrossian, J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 1298
- [128] H. Park, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 12881
- [129] Y.-K. Sun, D. J. Bonser, T. Engel, *J. Vac. Sci. Tech. A* 10 (1992) 2314
- [130] J.Schulze, H.Baumgärtner, C.Fink, G.Dollinger, I.Genchev, L.Görgens, W.Hansch, H.E.Hoster, T.H.Metzger, R.Paniago, T.Stimpel, T.Sulima, I.Eisele, *Thin Solid Films* 369 (2000) 10
- [131] A. V. Zotov, M. A. Kulakov, B. Bullemer, I.Eisele, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 12902
- [132] A. V. Zotov, F. Wittmann, J. Lechner, I. Eisele, S. V. Ryzhkov, V. G. Lifshits, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 611
- [133] R. L. Headrick, I. K. Robinson, E. Vlieg, L. C. Feldman, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1253
- [134] A. V. Zotov, F. Wittmann, J. Lechner, S. V. Ryzhkov, V. G. Lifshits, I. Eisele, *J. Cryst. Growth* 157 (1995) 344
- [135] A. V. Zotov, M. A. Kulakov, S. V. Ryzhkov, V. G. Lifshits, B. Bullemer, I. Eisele, *Surf. Sci.* 354 (1996) 358
- [136] J. E. Rowe, G. K. Wertheim, D. M. Riffe, *J. Vac. Sci. Tech. A* 9 (1991) 1020
- [137] J. H. Weaver, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 143
- [138] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett* 56 (1986) 1972
- [139] X.-D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina, T. Sakurai, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15923
- [140] M. Balooch, A. V. Hamza, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 150
- [141] J. H. Weaver, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 143-149
- [142] R. L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 614
- [143] G. Ehrlich, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1039

- [144] S. Suto, A. Kasuya, O. Ikeno, C.-W. Hu, A. Wawro, R. Nishitani, T. Goto, Y. Nishina, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1489- L1492
- [145] P. Moriarty, M. D. Upward, A. W. Dunn, P. H. Beton, D. Teehan, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 362
- [146] T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll, J. H. Weaver, *Phys. Rev.* 44 (1991) 13747
- [147] H. Xu, D. M. Chen, W. N. Creager, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1850
- [148] D. Kondo, K. Sakamoto, H. Takeda, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, A. Kasuya, *Surf. Sci.* xxx (2003), im Druck
- [149] S. Suto, K. Sakamoto, D. Kondo, T. Wakita, A. Kimura, A. Kakizaki, C.-W. Hu, A. Kasuya, *Surf. Sci.* 438 (1999) 242
- [150] J. H. Weaver, *Appl. Phys. A* 56 (1993) 175-183
- [151] K. Sakamoto, T. Wakita, D. Kondo, A. Harasawa, T. Kinoshita, W. Uchida, A. Kasuya, *Surf. Sci.* 499 (2002) 63 - 72
- [152] A. W. Dunn, E. D. Svensson, C. Dekker, *Surf. Sci.* 498 (2002) 237
- [153] P. Reinke, P. Oelhafen, S. Christiansen, *Surf. Sci.* 507 (2002) 630
- [154] P. D. Godwin, S. D. Kenny, R. Smith, J. Belbruno, *Surf. Sci.* 490 (2001) 409
- [155] K. Sakamoto, D. Kondo, H. Takeda, T. Sato, S. Suga, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, A. Kasuya, *Surf. Sci.* 493 (2001) 604 - 609
- [156] K. Iizumi, K. Saiki, A. Koma, *Surf. Sci.* 518 (2002) 126
- [157] D. M. Poirier, J. H. Weaver, *Surf. Sci. Spectra* 2 (1994) 232
- [158] B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 459
- [159] J. E. Vasek, Z. Zhang, C. T. Salling, M. G. Lagally, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17207
- [160] O. P. Karpenko, S. M. Yalisove, D. J. Eaglesham, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1157
- [161] P.-H. Wu, D.-S. Lin, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 12421
- [162] A. V. Hamza et al., *Surf. Sci.* 317 (1994) L1129

- [163] S. Suto, C.-W. Hu, F. Sato, M. Tanaka, A. Kasuya, Proc. Int. Joint Conf. on Silicon Epitaxy and Heterostructures, Miyagi, Japan, September 1999
- [164] A. V. Hamza, M. Balooch, Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 404
- [165] S. Geier, M. Zeitler, K. Helming, M. Philip, S. Henke, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Appl. Phys. A 64 (1997) 139
- [166] R. Kaplan, Surf. Sci. 215 (1989) 111
- [167] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, J. Appl. Phys. 73 (1994) 1363
- [168] A. Catellani, G. Galli, F. Gygi, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 5090
- [169] H. W. Yeom, M. Shimomura, J. Kitamura, S. Hara, K. Tono, I. Matsuda, B. S. Mun, W. A. R. Huff, S. Kono, T. Ohta, S. Yoshida, H. Okushi, K. Kajimura, C. S. Fadley, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1640
- [170] M. A. Kulakov, G. Henn, B. Bullemer, Surf. Sci. 346 (1996) 49
- [171] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, K. Heinz, Surf. Rev. Lett. 6 (1999) 1129
- [172] J. Yang, X.-S. Wang, G.-J. Zhai, N. Cue, X. Wang, Surf. Sci. 476 (2001) 1
- [173] Jiang, W., S. Thevuthasan, W. J. Weber, and F. Namavar, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3501
- [174] K. Brunner, K. Eberl, W. Winter, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 303
- [175] K. Palewska, J. Sworakowski, H. Chojnacki, E. C. Meister, U. P. Wild, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12167
- [176] R. Tsu, Q. Y. Ye, E. H. Nicollian SPIE 1361 (1990) 232
- [177] Q. Y. Ye, R. Tsu, E.H. Nicollian, Phys. Rev. B 44 (1991) 1806
- [178] J. Frenkel, Phys. Rev. B 36 (1930) 1604
- [179] R. Tsu, Appl. Phys. A 71 (2000) 391
- [180] <http://www.uniterra.de/rutherford/tab.atr.htm>
- [181] M. Shiraishi, T. Takenobu, A. Yamada, M. Ata, H. Kataura, Chem. Phys. Lett. 358 (2002) 213

- [182] D. Zeugner, Diplomarbeit an der Universität der Bundeswehr München, 2003

Veröffentlichte Teile der Arbeit - Publikationen

Formation and Si Overgrowth of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° Boron Surface Phases on Si(111)
 T.Stimpel, H.E.Hoster, J.Schulze, H.Baumgärtner, I.Eisele
 Materials Science and Technology 18 (2002) 721-724

STM Studies of C_{60} on a Si(111):B Surface Phase
 T. Stimpel, M. Schraufstetter, H. Baumgärtner, I. Eisele
 Materials Science & Engineering B 89 (2002) 394 - 398

Boron Surface Phase on Si(111): Atomic Structure and Si Overgrowth Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Work Function Measurement
 T.Stimpel, H. E. Hoster, J.Schulze, H.Baumgärtner, I.Eisele
 Thin Solid Films 380 (2000) 29-31

The formation of Silicon (111) Boron surface phases and their influence on the epitaxial growth of Silicon and Germanium
 J.Schulze, H.Baumgärtner, C.Fink, G.Dollinger, I.Genchev, L.Görgens, W.Hansch, H.E.Hoster, T.H.Metzger, R.Paniago, T.Stimpel, T.Sulima, I.Eisele
 Thin Solid Films 369 (2000) 10

Self assembling growth of triangular pyramidal Ge islands on a Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° - B surface phase
 J.Schulze, T.Stimpel, H.Baumgärtner, I.Eisele
 Applied Surface Science 162-163 (2000) 332

In-situ STM Studies of the self-assembling formation of Boron surface phases on Si(111)
 T.Stimpel, J.Schulze, H.E.Hoster, H.Baumgärtner, I.Eisele
 Applied Surface Science 162-163 (2000) 382

Veröffentlichte Teile der Arbeit - Konferenz- / Tagungsbeiträge

Überwachsen von Fullerenmolekülen mit Silizium
 F. Hutterer, T. Stimpel, H. Baumgärtner, I. Eisele
 DPG Frühjahrstagung 2003, Dresden, 24.-28. März 2003

Thermodesorptionsexperimente an Silizium-Oxynitriden
 M. Linder, A. Ludsteck, T. Stimpel, T. Sulima, H. Baumgärtner, I. Eisele
 DPG Frühjahrstagung 2003, Dresden, 24.-28. März 2003

Silicon Overgrowth of Fullerene C_{60}
 T. Stimpel, F. Hutterer, H. Baumgärtner, I. Eisele, S. Chiussi, C. Serra, B. León

International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSi3), Santa Fe, 2003

Influence of a Si(111):B surface phase on the formation of fullerene clusters and SiC islands

T. Stimpel, H. Baumgärtner, I. Eisele

6th Intern. Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-6), Reno, USA, Juli 2001

STM Studies of C_{60} on a Si(111):B Surface Phase

T.Stimpel, J.Schulze, H.Baumgärtner, I.Eisele

International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSi2), Strasbourg, France, Juni 2001

STM-Untersuchungen von C_{60} auf einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bor-Oberflächenphase

T.Stimpel, H.E.Hoster, J.Schulze, H.Baumgärtner, I.Eisele

DPG-Frühjahrstagung 2001, Hamburg, 26.-30. März 2001

Formation and Si Overgrowth of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° Boron Surface Phases on Si(111)

T.Stimpel, H.E.Hoster, J.Schulze, H.Baumgärtner, I.Eisele

3rd Euroconference Nanoscience for Nanotechnology, Somerville College, Oxford, UK, Sept. 2000

Boron surface phases on Si(111): Atomic structure and Si overgrowth studied by scanning tunneling microscopy and work function measurement

T.Stimpel, H.E.Hoster, J.Schulze, I.Eisele, H.Baumgärtner

Intern. Conf. on Electronic Mat. & Europ. Mat. Res. Soc. Spring Meeting (E-MRS-2000), Strasbourg, France, Mai 2000

The formation of the Silicon (111) Boron surface phases and their influence on the epitaxial growth of Silicon and Germanium

J.Schulze, T.Stimpel, T.Sulima, Z.Kovats, T.H.Metzger, R.Paniago, I.Eisele

Intern. Joint Conf. on Silicon Epitaxy and Heterostructures (IJC-Si), Miyagi, Japan, September 1999

Basics of Reproducible Work Function Gas Sensing with Metal Oxides under Environmental Conditions

T. Doll, R. Winter, T.Stimpel, H. Baumgärtner

Euroensors 99, Den Haag, Niederlande, September 1999

Self assembling growth of triangular pyramidal Ge islands on Si(111) Boron surface

phases

J.Schulze, T.Stimpel, H.Baumgärtner, I.Eisele

5th Intern. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-5), Aix en Provence, Frankreich, Juli 1999

In-situ STM Studies of the self-assembling formation of Boron surface phases on Si(111)

T.Stimpel, J.Schulze, H.E.Hoster, H.Baumgärtner, I.Eisele

5th Intern. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-5), Aix en Provence, Frankreich, Juli 1999

Danksagung

Dem Betreuer meiner Dissertation, Herrn **Prof. Dr. Hermann Baumgärtner** danke ich für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl diese Dissertation anzufertigen und für die große Aufgeschlossenheit und den Ideenreichtum, mit dem er meine Arbeit stets begleitete. Seine engagierte Betreuung zeigen nicht zuletzt die vielen Stunden, die wir mit interessanten Diskussionen über bereits erfolgte und zukünftig geplante Experimente zugebracht haben und die vielen Impulse, die meine Arbeit in die richtige Richtung lenkten.

Bei Herrn **Prof. Dr. Ignaz Eisele** bedanke ich mich für die Vermittlung vieler wertvoller Kenntnisse über die Halbleiterphysik und -industrie sowie für viele gute Fachgespräche. Ohne seine Ideen wäre die Entwicklung eines fullerenbasierten Bauelements sicher nicht in dieser Form und Geschwindigkeit möglich gewesen.

Herrn **Prof. Dr. Bernhard Bullemer** möchte ich herzlich für all die Einblicke in die historische Entwicklung der Physik im Allgemeinen und unseres STM-Labors im Speziellen danken. Seine konstruktive Kritik an dieser Arbeit war mir eine große Hilfe.

Meinem Vorgänger am UHV-STM, Herrn **Dr. Harry Hoster**, danke ich für die gemeinsame Zeit im Labor, für viel Spass an und mit der Physik, für die großartige Einweisung in die UHV-Technik, für die Einblicke in die Elektrochemie, für die elektrochemisch korrodierte Schleusenkammer, für das gestiftete Chaos, für die Erlebnisse beim Verschicken einer UHV-Kammer nach Brasilien und noch vieles mehr.

Herrn **Dr. Jörg Schulze** danke ich für die zahlreichen aufschlussreichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Bor-Oberflächenphasen.

Meine Diplomanden **Ralph Wildenauer**, **Martin Schraufstetter**, **Florian Hutterer** und **Markus Linder** haben meine Betreuung offensichtlich gut überstanden. Ihnen danke ich für die große Hilfe im Labor (wenn ausnahmsweise mal starke Männer gefragt waren) und für viel Spass u.a. mit Flüssigstickstoff-Speiseeis.

Ohne Herrn **Peter Ciecierski** wäre so manche Beschaffung und andere administrative und technische Vorgänge wesentlich komplizierter gewesen. Vielen Dank für die große Unterstützung.

Ein unentbehrlicher und stets hilfsbereiter Experte in allen UHV-Fragen war für mich Herr **Hans Messarosch**. Vielen Dank dafür.

Herrn **Dr. Peter Bieringer** und Herrn **Torsten Sulima** danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Netzwerkadministration.

Frau **Alexandra Ludsteck** danke ich für die Herstellung von RTP-Oxiden. Sie hat auch ausgefallene, nicht den Standards entsprechende, Prozesse möglich gemacht.

Bei Herrn **Andreas Rippler** bedanke ich mich für die stets funktionierende Versorgung mit DI-Wasser und für so manchen RCA-Clean.

Unserer Werkstatt, vor allem Herrn **Walter Funke** und Herrn **Peter Sitter**, die durch diverse Noteinsätze und ihre Flexibilität manchmal unmöglich Erscheinendes schnell möglich machten, möchte ich ebenfalls danken.

Allen Mitarbeiterinnen unseres Sekretariats: Frau **Karin Bächle**, Frau **Elena Grüner**, Frau **Anita Krawczyk**, Frau **Renate Rummel** und Frau **Christa Springer** gilt mein Dank für die große Hilfe beim Zurechtfinden im administrativen Dickicht.

Allen verbleibenden Kollegen und ehemaligen Kollegen am Institut für Physik möchte ich für die stets gute Atmosphäre danken. Sie alle namentlich zu nennen, würde den Rahmen dieser Danksagung sprengen. Die Schlauchbootfahrten, Grillfeste, Feuerzangenbowlen etc. mit Euch waren genau so klasse wie die Zusammenarbeit!

Den Mitarbeitern des Instituts für Nukleare Festkörperphysik (LRT2): **Werner Egger**, **Martina Falter** und **Dr. Peter Sperr**, danke ich für viele unbürokratische Vorgänge, wie etwa die Unterstützung mit Büromaterial, Ausdrucken, UHV-Bauteilen usw.

Herrn **Wolfgang Engl** (LRT2) danke ich für viele exotische Bauteile und seine grandiosen Computergeschichten.

Bei Herrn **Prof. Dr. Stefano Chiussi** und Frau **Dr. Carmen Serra Rodriguez** bedanke ich mich herzlich für die meiner Arbeit sehr hilfreichen XPS-Messungen an der Universität Vigo, Spanien.

Herrn **Dr. Dimitri Kovalev** und Herrn **Prof. Dr. Frederick Koch** von der TU München danke ich für die Photolumineszenzmessungen.

Selbstverständlich gilt mein Dank auch meinen Eltern und meinem Freund, auf deren Unterstützung und Rückhalt ich mich stets verlassen konnte.