

7 Si(001)

In diesem Kapitel werden verschiedene in der Literatur beschriebene Verfahren für die Präparation von Si(001) vorgestellt. Soweit bekannt, sind die nach den mit speziellen nass-chemischen Verfahren präparierten Proben (siehe unten) bisher nur *ex situ* (d. h. an Luft) mit dem AFM bzw. *in situ* mit RHEED untersucht worden. Mit den hier vorgestellten *in situ* STM-Aufnahmen werden die mit diesen Verfahren präparierten reinen Oberflächen daher erstmals mit atomarer Auflösung charakterisiert.

7.1 Einfluss der Präparation

Für die Präparation von Silicium-Oberflächen gibt es verschiedene Verfahren. Die meisten beruhen auf dem thermischen Abspalten einer passivierenden Oxidschicht und werden dem Sputtern vorgezogen, da hierbei keine Verunreinigungen in das Material implantiert werden. Die Abspaltung des Oberflächenoxids SiO_2 wird durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben [185, 186]:



In der Grundlagenforschung werden kommerziell erhältliche Si(001)-Wafer einer mittlerweile etablierten Standardprozedur unterworfen [187]: Zunächst werden die Proben samt Probenhalter im UHV bei 970 K sorgfältig mehrere Stunden (gegebenenfalls Tage!) lang ausgegast und anschließend für etwa 1 min auf 1470 K bis 1520 K geheizt, um das schützende Oberflächenoxid abzuspalten. Der Druck muss dabei im Bereich um 10^{-9} hPa oder darunter bleiben, um Kontamination und Defektdichte gering zu halten. Anschließend wird die Probe schnell von der Höchsttemperatur auf 1220 K und dann langsam (mit weniger als 2 K s^{-1}) auf Raumtemperatur abgekühlt. STM-Untersuchungen zeigen dann eine wohl geordnete, weit-

gehend defektfreie (2×1)-rekonstruierte Oberfläche [siehe auch Abb. 7.6] mit Terrassen, die überwiegend durch Monostufen voneinander getrennt sind [187, 188]. Wird der hohe Temperaturbereich nicht hinreichend schnell durchlaufen oder wird der Druck zu hoch, so raut die Probe auf der Skala von Mikrometern auf [187].

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden, wie für Au(110), Ag(110) und Ir(110), zunächst auch Si(001)-Proben (Abmessungen 7 mm · 5 mm · 0,65 mm) auf Öfchen vom Typ *Button Heater* montiert. Begrenzt durch die maximal erlaubte Leistungsaufnahme der kommerziellen Öfchen konnten die notwendigen hohen Temperaturen allerdings nicht erreicht werden. Bei längerem Heizen spaltet das Oxid zwar auch bei niedrigeren Temperaturen ab [186], jedoch begünstigt dies die Segregation von Kohlenstoff (ohne ihn zu desorbieren). Zusammen mit den (anfänglich) schlechten Druckbedingungen führte dies zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen Whiskern.

Offensichtlich sind die Präparationsmöglichkeiten mit dem gegebenen Heizer für eine möglichst defektfreie, glatte Oberfläche unzureichend. In der Literatur werden aber auch eine Reihe nass-chemischer Präparationsverfahren angegeben, die deutlich geringere Präparationstemperaturen erlauben und daher die Diffusion von Dotierstoffen herabsetzen (z. B. Ishizaka-Shiraki-Methode [185], SPM (Schwefelsäure-Peroxid-Methode) [186]). Sie werden deshalb vorzugsweise für technologische Anwendungen herangezogen. Nach einer gründlichen Reinigung der Proben in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, sowie Kochen in konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) wird eine dünne (≈ 1 nm) passivierende Oxidschicht aufgebracht [186], die schon bei relativ niedrigen Temperaturen bis 1100 K nach der Reaktionsgleichung 7.1 abgespalten werden kann. Da Kohlenstoff-Verunreinigungen nass-chemisch von der Oberfläche entfernt sind und da wegen der niedrigen Präparationstemperaturen kaum Segregation auftritt, ist weder die Entstehung von SiC-Whiskern, noch eine Aufrauung der Oberfläche zu befürchten (wie sie beispielsweise in [105] beschrieben wird).

Beim Ishizaka-Shiraki-Verfahren [185] wird die finale passivierende Oxidschicht mittels einer $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung (im Verhältnis 3 : 1 : 1 bei 363 K für 10 min) aufgebracht. Nach dem Transfer ins UHV und Heizen, erhält man eine Oberfläche, wie sie in Abb. 7.1 dargestellt ist. Die Oberfläche besteht im Wesentlichen aus (2×1)-rekonstruierten Terrassen, zusätzlich existiert jedoch eine ausgeprägte Struktur von Defekt-Dimeren, die sich in Reihen

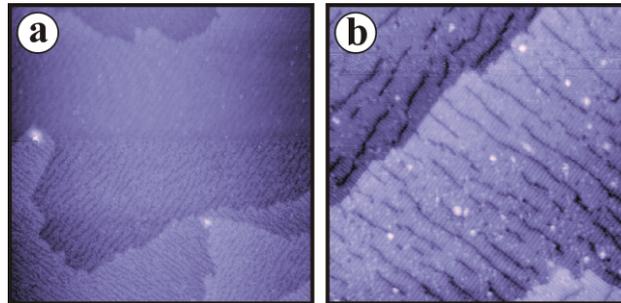


Abb. 7.1: STM-Bilder der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Präparation nach Ishizaka-Shiraki-Verfahren; a: $240 \cdot 240 \text{ nm}^2$; b: $60 \cdot 60 \text{ nm}^2$; $U_T = -2150 \text{ mV}$, $I_T = 0,24 \text{ nA}$, aufgenommen bei Raumtemperatur; deutlich sind die in Reihen angeordneten Defekt-Dimere zu erkennen (in b auch die Dimeren-Reihen selbst); die Probe wurde für 20 min auf 1150 K bis 1200 K geheizt.

senkrecht zu den Dimeren-Reihen anordnen (siehe Kapitel 3.2). Darüber hinaus gibt es viele Ad-Dimere.

Ähnliche Resultate liefern die Messungen an SPM-Proben [Abb. 7.2]. Bei diesem Verfahren wird die Oxidschicht mittels einer konzentrierten Lösung aus $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ (im Verhältnis 4 : 1, bei 363 K für 10 min [186]) erzeugt. Nach Einbringen ins UHV und Ausgasen wurde die Probe für 15 min [Abb. 7.2] bei 1050 K bis 1100 K geheizt, um das Oxid zu desorbieren. Auch hier werden wieder ausgedehnte Reihen von Defekt-Dimeren erzeugt. Abgesehen davon ist die Oberfläche glatt, einzelne Dimere können mit dem STM aufgelöst werden. Die Stufenkanten weisen die typische Reihenfolge rau/glatt auf.

Diese Resultate sind in Einklang mit *in situ* AES- und RHEED-Untersuchungen [185],

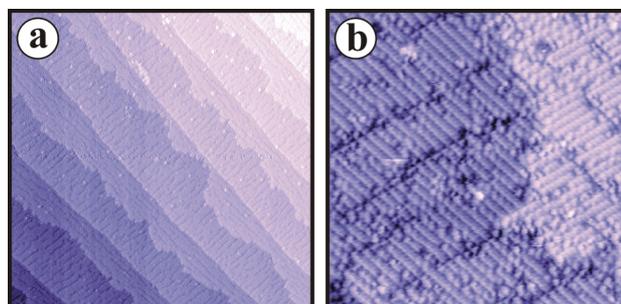


Abb. 7.2: STM-Bilder der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur; Präparation nach SPM-Verfahren; Probe langsam hochgeheizt; abschließend 15 min bei 1050 K bis 1100 K; a: $220 \cdot 220 \text{ nm}^2$, $U_T = 2150 \text{ mV}$, $I_T = 0,40 \text{ nA}$; b: $25 \cdot 25 \text{ nm}^2$, kontrastverstärkt, $U_T = 2010 \text{ mV}$, $I_T = 0,40 \text{ nA}$; Maximaldruck $5 \cdot 10^{-10} \text{ hPa}$.

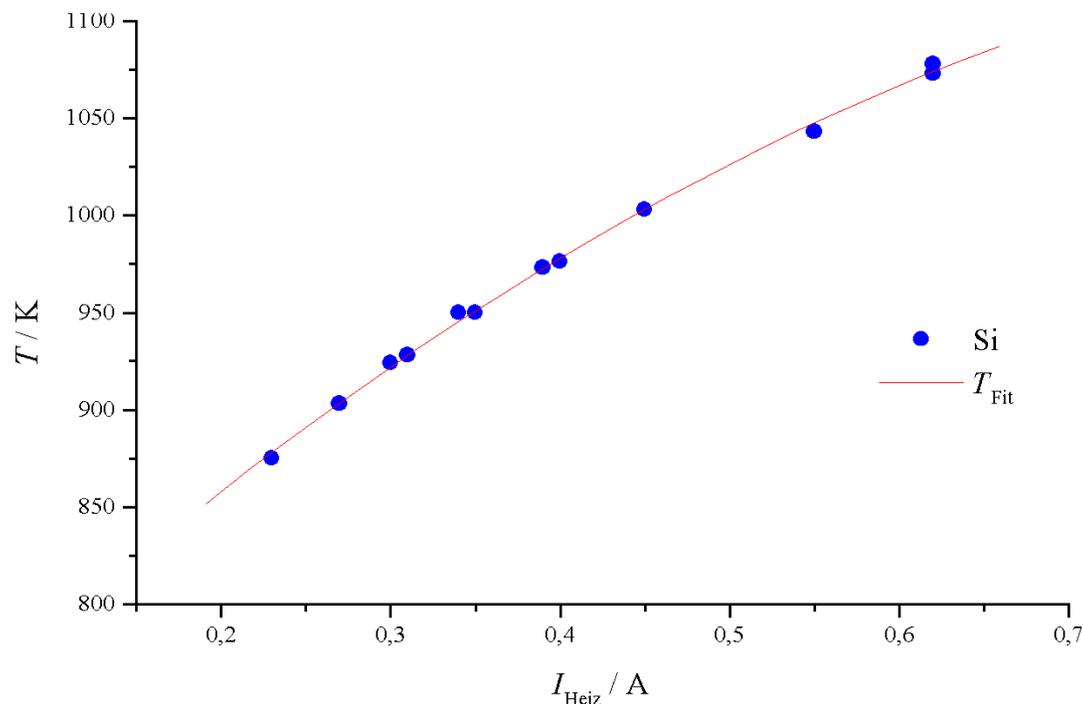


Abb. 7.3: Kalibrierkurve für die Hochtemperatur Si(001)-Messungen mit Direktheizung für eine spezielle Probe; die Kalibrierung hängt jeweils von der Qualität der Probenmontage (Strom-/Wärmekontakt) ab; untere Begrenzung (873 K) durch beschränkten Messbereich des Pyrometers.

sowie *ex situ* AFM-Untersuchungen [186] solcher Si(001)-Substrate, in denen man in der Tat glatte Oberflächen mit einer rms-Rauigkeit¹ $< 0,1$ nm und nur geringe Kohlenstoff- und Sauerstoff-Verunreinigungen findet. Wie unsere STM-Untersuchungen jedoch zeigen, ist die Dichte intrinsischer Defekte, insbesondere Dimer-Leerstellen (Defekt-Dimere), mindestens um eine Größenordnung gegenüber dem eingangs erwähnten „Standardverfahren“ erhöht. Die Ausheilung der Defekte ist offenbar nur bei höheren Temperaturen erfolgreich. Daher wurde für die folgenden Untersuchungen ein neuer Probenhalter konstruiert. Hierbei wird eine filigrane Probe mit den Abmessungen $10 \text{ mm} \cdot 1 \text{ mm} \cdot 0,275 \text{ mm}$ verwendet, die direkt vom Heizstrom durchflossen wird. Auf Grund des kleinen Querschnitts von nur $0,275 \text{ mm}^2$ sind selbst für Temperaturen bis 1200 K nur Ströme unter 1 A nötig. Die beim Standard-Präparationsverfahren erforderlichen Temperaturen sind somit leicht zu erreichen und wegen der direkten Heizung auch schnell zu verändern. Da Silicium durch viele Metalle sehr leicht kontaminiert wird [105], besteht die verwendete Halterung vollständig aus Molybdän. Jeder Kontakt zu anderen

¹engl. root mean square

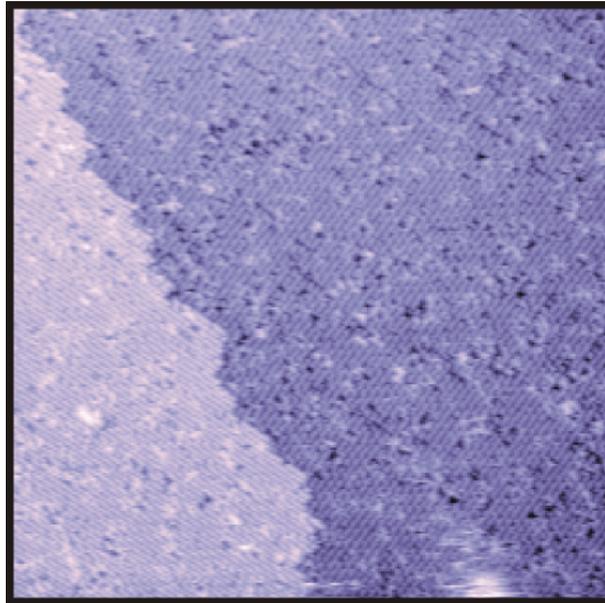


Abb. 7.4: STM-Bild der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Präparation nach SPM-Verfahren; 60 min geheizt bei 1050 K bis 1100 K, maximaler Druck $3 \cdot 10^{-10}$ hPa; $70 \cdot 70 \text{ nm}^2$, $U_T = 2150 \text{ mV}$, $I_T = 0,40 \text{ nA}$.

Metallen (insbesondere Eisen oder Nickel) wurde vermieden. Aus demselben Grunde wurde auch auf ein Thermoelement verzichtet. Die Temperatur-Messungen wurden daher mit einem Pyrometer² durchgeführt und während der STM-Untersuchungen mittels einer Kalibrierkurve für den Strom [Abb. 7.3] eingestellt.

Auch die neue Heizung liefert bei entsprechender Präparation die oben beschriebenen, defektreichen Oberflächen. Längeres Heizen verringert deren Dichte, erhöht dafür aber die Zahl von Ad-Dimeren [Abb. 7.4]. Folgt man jedoch Hata et al. [105] und heizt diese defektreiche Probe für etwa 60 min auf 1220 K bis 1270 K, also gerade den Temperatur-Bereich, in dem sie aufraut, und „flasht“ sie anschließend in gewohnter Weise (für 1 min auf 1470 K), so erhält man auch hier eine wohl geordnete, nahezu defektfreie Oberfläche, ebenso wie bei der Standardpräparation. Dieses Verfahren kann sogar mehrfach bei derselben Probe angewandt werden, falls diese nach einiger Zeit verschmutzt ist. Die resultierende Oberfläche ist in Abb. 7.5 dargestellt. Auch das eingangs beschriebene „Standardverfahren“ ist mit der neuen Heizung durchführbar und liefert erwartungsgemäß selbst über große Bereiche die üblichen Terrassen mit nahezu perfekt geordneter (2×1)-Dimeren-Struktur [Abb. 7.6].

²Typ *Pyroskop 270A* von Kleiber, Erlangen, Deutschland

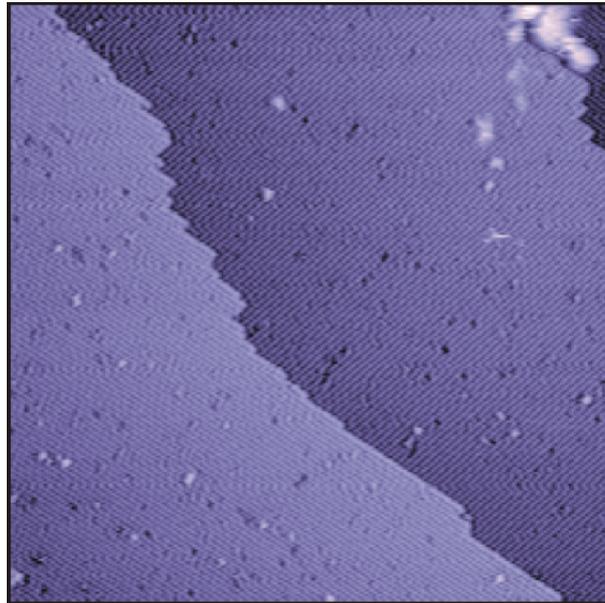


Abb. 7.5: STM-Bild der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Präparation nach Hata et al.; $80 \cdot 80 \text{ nm}^2$, $U_T = 2150 \text{ mV}$, $I_T = 0,40 \text{ nA}$.

Wie in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Wachstumsuntersuchungen ($\text{Si}_{0,70}\text{Ge}_{0,30}/\text{Si}(001)$) zeigen, wirkt die Defekt-Dimer-Struktur als Nukleationskeim bei der Aufdampfung. Dies bewirkt Insel- statt Lagen-Wachstum und erlaubt so die Erzeugung sehr kleiner Quantenpunkte [189].

7.2 Hochtemperatur-Untersuchungen

Da mit der neuen Heizung auch sehr hohe Temperaturen während der Datenaufnahme erreichbar sein sollten, wurde der Messbereich des STMs ausgetestet. Ein Hochtemperatur-Bild bei etwa 1000 K ist in Abb. 7.7 dargestellt. Stufenkanten und Terrassen werden aufgelöst, die Dimeren-Reihen jedoch nicht mehr. Wie bei den übrigen Proben ($\text{Ag}(110)$, $\text{Au}(110)$, $\text{Ir}(110)$) werden die Stufenkanten nun auch hier fransig abgebildet. Die Bewegung der Stufenkanten ist bei dieser Temperatur ausgesprochen stark, so dass selbst bei Hin- und Rück-Scan (also im Bereich von etwa 100 ms) schon recht große Veränderungen auftreten. Ein Einfluss durch die STM-Spitze ist nicht nachzuweisen, bisher aber auch nicht auszuschließen.

Die STM-Bilder sind bei diesen extremen Temperaturen schon recht schwer aufzunehmen,

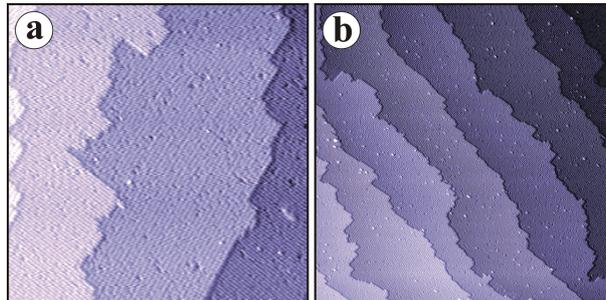


Abb. 7.6: STM-Bilder der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Präparation nach Standardverfahren; a: $60 \cdot 60 \text{ nm}^2$, $U_T = 2120 \text{ mV}$, $I_T = 0,40 \text{ nA}$; deutlich sind die Dimeren-Reihen zu erkennen; b: $165 \cdot 165 \text{ nm}^2$, $U_T = -2120 \text{ mV}$, $I_T = 0,40 \text{ nA}$; Übersichtsbild, ebenfalls mit Dimeren-Reihen (zumindest in der elektronischen Fassung dieser Arbeit erkennbar; in der gedruckten Fassung sollten lediglich Moiré-Muster zu erkennen sein), sowie acht aufeinanderfolgender Monostufen.

da das Tunnelsignal, unabhängig ob Ir(110)- oder Si(001)-Probe, instabil wird. Offensichtlich ist der begrenzende Faktor nicht die Probe, sondern das STM selbst. Mit dem vorliegenden STM scheint es daher wenig aussichtsreich zu sein, die Aufrauung der Si(001)-Oberfläche zu untersuchen (auch wenn die Heizung nun kein Problem mehr darstellt). Vielleicht erlaubt zukünftig eine weitere Verbesserung des Hitzeschildes für die Piezo-Kristalle höhere Proben-temperaturen. Wegen der schnellen Reaktion der Proben-temperatur auf Stromänderungen ist während der Messung wohl auch eine stabilere Stromversorgung als bisher nötig. Weitere Probleme sind die mit wachsender Temperatur zunehmende Drift, Glühemission und Instabilität der Spitze.

Diffundierende Leerstellen oder Ad-Dimere oder gar Ad-Atome können bei dieser Temperatur ebenfalls nicht abgebildet werden, auch wenn sie vorhanden sein sollten und in einer

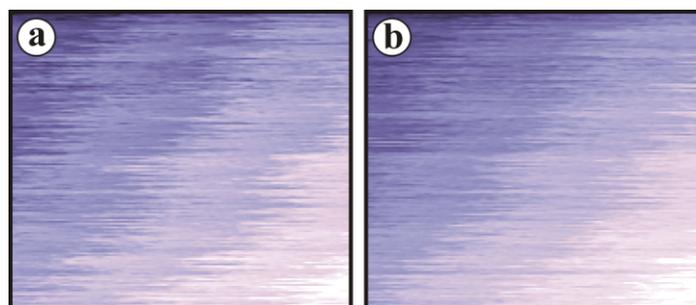


Abb. 7.7: STM-Bilder der Si(001)-Oberfläche bei $(975 \pm 50) \text{ K}$, Präparation nach SPM-Verfahren; $22 \cdot 19 \text{ nm}^2$, $U_T = -2150 \text{ mV}$, $I_T = 0,37 \text{ nA}$.

LEEM-Untersuchung auch in einer Bedeckung von etwa 3 % nachgewiesen wurden [104]. Ihre Diffusion ist mit Sicherheit zu schnell, als dass sie bei diesen Temperaturen zeitlich aufgelöst werden könnten. Dies ist auch auf anderen Oberflächen nicht ohne weiteres möglich [190].