

4 Au/Si(111)7×7

Au/Si war eines der Systeme, an denen 1988 von Kaiser und Bell die ersten BEEM-Messungen durchgeführt wurden [1]. Seither gab es zahlreiche BEEM-Untersuchungen an Gold-Silizium-Kontakten. Das liegt zum einen an industriellem Interesse an Metall/Si-Kontakten, zum anderen bietet Gold speziell für BEEM-Messungen Vorteile gegenüber anderen Metallen. Gold ist eines der wenigen Metalle, die mit Silizium eine ausreichend hohe Schottkybarriere bilden, um BEEM-Messungen bei Raumtemperatur durchführen zu können. Gold hat eine hohe freie Weglänge für ballistische Elektronen, so dass man einen hohen Kollektorstrom erhält. Außerdem ist Gold ein inertes Material und erlaubt im Prinzip sogar, Messungen an Luft oder unter Gasatmosphäre durchzuführen. Der Gold-Silizium-Kontakt hat sich zu einem Standardsystem für BEEM entwickelt, an dem grundlegende Fragestellungen experimentell und theoretisch bearbeitet wurden. Trotz seiner modellhaften Eigenschaften gab es Ungereimtheiten, die über Jahre kontrovers diskutiert wurden [40]. Einen guten Überblick zur frühen Diskussion dieses Systems findet man in [2]. Die neueren Entwicklungen werden in [41, 40, 42, 43] diskutiert.

Für diese Arbeit dient Au/Si als Referenzsystem zum Au/Pr₂O₃/Si System. Außerdem wurde Au/Si als Testsystem verwendet, um die lange nicht verwendete Apparatur und die technischen Veränderungen zu testen.

Wir wurden zunächst von unerwartet niedrigen Probenwiderständen überrascht, die zu gering waren, um BEEM-Messungen durchzuführen. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Widerstand von der bei der Siliziumpräparation verwendeten Temperatur abhängt. Wir haben Au/Si-Proben mit zwei in der BEEM-Literatur verwendeten in situ-Präparationsmethoden hergestellt und den Raumtemperatur-Widerstand der Au-Si-Kontakte bestimmt. Die SiO₂-Schutzschicht wird im UHV durch resistives Heizen des Wafers desorbiert, durch langsames Abkühlen der Probe im Bereich des Phasenübergangs zur Si(111)7×7-Rekonstruktion wird die Oberfläche präpariert. Die beiden hier untersuchten Präparationsmethoden unterscheiden sich vor allem in der maximalen Proben temperatur bei der Präparation der Siliziumoberfläche. Bei der ersten Methode nach [41] liegt die maximale Präparationstemperatur oberhalb 1100 °C, bei der anderen Methode nach [17] bleibt sie unterhalb von 900 °C. Wir unterscheiden daher im folgenden zwischen Hochtemperaturpräparation bzw. Niedertemperaturpräparation. Die Probenwiderstände der mit Niedertemperaturpräparation präparierten Kontakte sind ein bis zwei Größenordnungen höher. Die Widerstände beider Präparationen sind jedoch mit Werten im Kiloohmbereich deutlich kleiner als der geforderte Mindestwiderstand für BEEM-Messungen bei Raumtemperatur, der bei 1 MΩ liegt [2]. Dies ist weniger, als man von einer Abschätzung des

Widerstands der Au/Si Schottkybarriere erwartet. Wieso der Widerstand so klein ist und wieso dennoch zahlreiche BEEM-Experimente an Au/Si durchgeführt wurden, werden wir im folgenden untersuchen. Außerdem zeigen wir BEEM-Messungen an den niederohmigen Au/Si-Kontakten, die mit Hilfe einer Lock-In-Methode gelangen. Damit zeigen wir eine Möglichkeit auf, BEEM-Messungen auch an Proben mit geringem Widerstand durchzuführen.

Das Kapitel ist folgendermaßen aufgebaut: in Abschnitt 4.1 werden die Widerstandsmessungen vorgestellt, in Abschnitt 4.1.1 Einflüsse der Präparation auf die BEEM-Experimente diskutiert. Ein Widerstandsmodell wird vorgestellt, das den sehr kleinen Widerstand der Au/Si(111)7×7-Proben erklären kann. Es folgt in Abschnitt 4.2 eine Charakterisierung der für alle BEEM-Experimente in dieser Arbeit verwendeten Niedertemperatur-Präparation. Dort werden auch mögliche Gründe für den leicht erhöhten Widerstand gegenüber der Hochtemperaturpräparation diskutiert. Schließlich werden in Abschnitt 4.3 Raumtemperatur BEEM-Messungen an Au/Si(111)7×7 vorgestellt, die nur mit Hilfe der in Kap. 3.3.1 vorgestellten Lock-In-Messtechnik möglich sind.

4.1 Widerstand der Au/Si Kontakte

Meistens bestimmt der Widerstand der Schottkydiode bei BEEM-Messungen die Höhe des Rauschens. Für ein akzeptables Signal-Rauschen-Verhältnis sollte der Proben-Widerstand im Bereich von 1 M Ω oder höher liegen [2]. Bei einer BEEM-Messung liegen im allgemeinen der Metallfilm und der Halbleiter auf gleichem Potential, so dass der relevante Widerstand durch den differentiellen Widerstand bei Null, dem sogenannten Nullwiderstand gegeben ist. Dieser kann für kleine Spannungen durch den ohmschen Widerstand $\Delta U/\Delta I$ genähert werden (siehe Abb. 2.6).

In Abb. 4.1 ist das Prinzip der Widerstandsmessung gezeigt. Die Proben wurden in der BEEM-Apparatur unter gleichen Bedingungen wie bei BEEM vermessen, nur die STM-Spitze blieb zurückgezogen. Um den Nullwiderstand zu bestimmen, wurden $U_B - I_B$ Wertepaare für einige Punkte in der Nähe des Spannungsnullpunkts (0,1-1,0 mV) aufgenommen und daraus der Widerstand errechnet.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Widerstandsbestimmung aufgeführt. Für jede Probe wurden nacheinander alle mit dem BEEM-Kontakt erreichbaren Goldkontakte kontaktiert und jeweils der Widerstand bestimmt.¹ Die Proben wurden mit zwei verschiedenen Verfahren zur Präparation der Silizium-Oberfläche hergestellt. Proben Nr. 1 bis Nr. 3 wurden mit einer Maximaltemperatur T_{max} zwischen 1120 und 1200 °C präpariert. Die Maximaltemperatur wurde mehrmals für einige Sekunden eingestellt, dann wurde die Probe langsam im Bereich zwischen 900 und 700 °C abgekühlt, um die sich in diesem Temperaturbereich ausbildende 7×7-Rekonstruktion zu erhalten. Die Präparation folgt [41]. Proben Nr. 4 bis Nr. 8 wurden mit einer Maximaltemperatur zwischen 850 und 900 °C präpariert.

¹Auf den Proben wurden jeweils mehrere Kontakte (Schottkydioden) parallel präpariert (siehe 3.2).

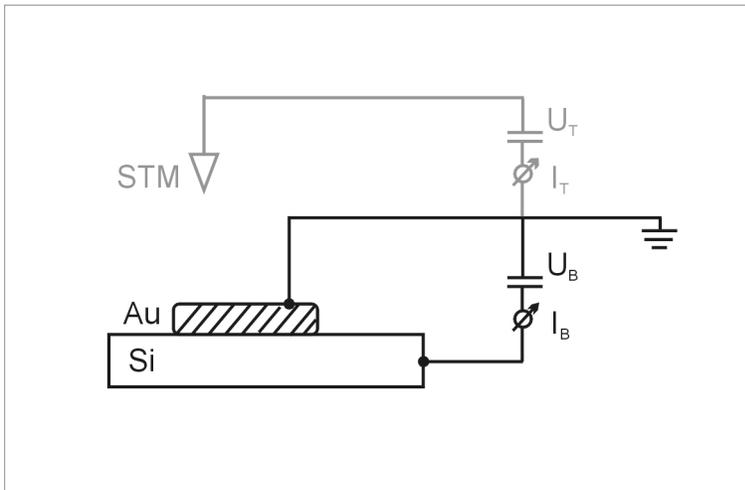


Abbildung 4.1: Widerstandsmessung mit dem BEEM-Messaufbau, die STM-Spitze ist zurückgezogen, nur die beiden Probenkontakte sind mit der Probe verbunden.

Die Präparation folgt der in [17] verwendeten Methode. Die Temperatur wurde über 5 min bei 850-900 °C gehalten, dann wurde die Probe ebenfalls langsam im Bereich bis 700 °C abgekühlt. Genauere Beschreibungen der Präparationen finden sich in Kap. 3.2.

Die Maximaltemperaturen unterscheiden sich auch innerhalb der Gruppen leicht. Die Proben wurden resistiv geheizt, und die Temperaturregelung erfolgte über den Strom durch die Probe. Da die Probenform und -befestigung im Probenhalter nicht exakt gleich waren, weichen die mit gleichem Strom erzielten Temperaturen leicht voneinander ab. Daher wurde jeweils während der Präparation die Temperatur mit einem Glühfadenpyrometer bestimmt. Bei einigen Proben traten starke Temperaturgradienten auf, die in der Tabelle angegebene Temperatur T_{max} wurde jeweils in der Probenmitte gemessen. Die Temperatur ist daher lediglich ein Richtwert für die Probe als ganzes und die Präparationstemperatur der einzelnen Kontakte innerhalb einer Probe kann davon abweichen und unterliegt aufgrund des Gradienten einer Ungenauigkeit von mindestens 50 K.

Da unterschiedliche Maskenformen verwendet wurden (siehe Kapitel 3.2), sind in der Tabelle neben dem gemessenen Widerstand R auch die Fläche A des Goldkontakts und der auf 1mm^2 bezogene Widerstand RA angegeben, der für die folgende Diskussion benötigt wird.

Alle Proben zeigen kleinere Widerstände als $3,3\text{ M}\Omega$, was man als Widerstand der Schottkybarriere von Au/Si bei erwartet. Die Proben, deren Siliziumoberfläche mit der Hochtemperaturpräparation präpariert wurde (Nr. 1-3)² haben Widerstände von maximal $8\text{ k}\Omega$, bei

²Hier wurden auch Widerstandsmessungen an Platin/Si Kontakten mit aufgenommen, die ebenfalls einen unerwartet kleinen Widerstand zeigen. Die Schottkybarriere für Platin/Si wird in der Literatur etwas höher als die für Au/Si angegeben (ca. 0,85 eV bei Pt/Si und 0,80 eV bei Au/Si).

4 Au/Si(111)7×7

Probe	System	T_{max}	Diodenfläche A	R	RA/k Ω mm ²
1	Au/Si(111)	1200 °C	0,785 mm ²	5 k Ω	3,9
				5 k Ω	3,9
2	Au/Si(111)	1160 °C	0,785 mm ²	3 k Ω	2,4
				10 k Ω	7,9
3	Pt/Si(111)	1120 °C	0,785 mm ²	3 k Ω	2,4
				2 k Ω	1,6
				2 k Ω	1,6
4	Au/Si(111)	875°C	0,9 mm ²	57 k Ω	51,3
				99 k Ω	89,1
				53 k Ω	47,7
				70 k Ω	63
5	Au/Si(111)	870°C	0,9 mm ²	24 k Ω	21,6
				37 k Ω	33,3
				22 k Ω	19,8
				39 k Ω	35,1
6	Au/Si(111)	900°C	0,9 mm ²	100 k Ω	90
				300 k Ω	270
				500 k Ω	450
7	Au/Si(111)	850°C	0,9 mm ²	1500 k Ω	1400
				100 k Ω	90
				1400 k Ω	1300
8	Au/Si(111)	900°C	0,785 mm ²	20 k Ω	15,7
				30 k Ω	23,6

Tabelle 4.1: Bei Au/Si(111)-7×7 Schottkykontakten gemessene Widerstandswerte. T_{max} ist die Maximaltemperatur der Präparation. Mehrere Widerstandswerte pro Probe entsprechen mehreren Kontakten auf der selben Probe. Neben den Widerstandsmesswerten ist jeweils auch der auf 1mm² bezogene Widerstand angegeben.

den mit Niedertemperaturpräparation präparieren Proben (Nr. 4-8) wurden Widerstände zwischen 20 und 1400 k Ω gemessen. Es fällt auf, dass die Widerstände der mit 850-900 °C präparierten Proben stark variieren, was darauf hindeutet, dass der Widerstand in diesem Temperaturbereich sehr stark von der Präparation abhängt. Sogar die Widerstände einzelner Kontakte derselben Probe unterscheiden sich stark. Dies kann mit den oben erwähnten großen Temperaturgradienten entlang einiger Proben erklärt werden.

Fast alle Widerstände liegen unterhalb des für BEEM-Experimente geforderten Mindestwiderstands von 1 M Ω [2]. Lediglich die mit 850 °C präparierte Probe hat ausreichenden Widerstand, auf dieser wurden aber keine geeigneten Tunnelbedingungen (flache Terrassen) für eine BEEM oder STM-Messung gefunden. Mit der in Kap. 3.3.1 vorgestellten Lock-In-Methode war es jedoch möglich, an den mit Niedertemperaturpräparation präparierten Proben BEEM-Messungen durchzuführen. Diese BEEM-Messungen sind in Abschnitt 4.3 beschrieben, die Charakterisierung der mit Niedertemperaturpräparation präparierten Proben findet sich in Abschnitt 4.2. Zunächst folgt jedoch ein Blick in die BEEM-Literatur und die dort verwendeten Präparationen und in Abschnitt 4.1.2 wird ein Modell entwickelt, das die Höhe des gemessenen Widerstands erklärt.

4.1.1 Einfluss der Präparation auf den Widerstand

Wir haben gesehen, dass der Widerstand von auf der Si(111)-7x7 präparierten Au/Si-Kontakten kleiner ist, als man von einer Abschätzung aufgrund der Schottkybarriere erwartet. Außerdem haben wir gefunden dass der Widerstand der Kontakte von der Präparationstemperatur der Siliziumoberfläche abhängt. Die erhaltenen Widerstände waren mit beiden durchgeführten Präparationen zu klein, um (ohne zusätzliche Rauschfilterung) daran BEEM durchzuführen zu können. Es stellt sich die Frage, wieso der Widerstand von Au/Si Kontakten so klein ist, da es sich bei Au/Si um ein Standardsystem für BEEM handelt. Im folgenden versuchen wir diese Fragen zu klären. Wir geben dafür zunächst einen Überblick über die Präparation bei früheren BEEM-Experimenten an Au/Si(111).

Präparation der Au/Si BEEM-Proben in der Literatur

Bei einem Blick in die Literatur zu BEEM-Experimenten an Gold-Silizium-Grenzflächen fällt auf, dass die Präparations- und Messbedingungen sehr unterschiedlich sind.³ Dies führt dazu, dass man BEEM-Daten nur bedingt vergleichen kann, denn durch die Präparations- und Messbedingungen wird die Qualität der Grenzfläche und des Metallfilms mitbestimmt, worauf BEEM sensitiv ist. So hängen die freie Weglänge der ballistischen Elektronen und damit die Intensität des BEEM-Signals von der Reinheit und der strukturellen Beschaffenheit des Metallfilms ab. Ebenso hängt die Transmissionsrate der ballistischen Elektronen

³Für die folgende Übersicht konzentriere ich mich auf die Literatur zu dem in dieser Arbeit näher untersuchten System Au/Si(111).

über die Grenzfläche und die Höhe der Schottkybarriere von der chemischen und strukturellen Beschaffenheit der Gold-Silizium-Grenzfläche ab.

Die Präparation der Au/Si-Kontakte beeinflusst nicht nur den Transport der ballistischen Elektronen und damit die Messgröße eines BEEM-Experiments, sondern wirkt sich auch auf die elektrischen Eigenschaften der Kontakte aus. Defekte, Korngrenzen oder die Barrierenhöhe bestimmen die Form der Kennlinie, und damit den Widerstand der Schottky-Diode. Um die sehr kleinen Signale vom Rauschen trennen zu können, sind hohe Diodenwiderstände der Probe nötig.

Die Präparationen unterscheiden sich im Reinheitsgrad der Materialien. Auch die Güte des UHVs bzw. die Reinheit der Präparations- und Messumgebung, sofern nicht alle Schritte im UHV stattfinden, spielt eine wichtige Rolle, da sich die Oberflächen oder Grenzflächen verändern bzw. Verunreinigungen in die Probe übergehen können.

Vor allem aber wurden BEEM-Experimente sowohl an Au/H:Si(111)1×1 als auch an Au/Si(111)7×7 durchgeführt. Diese beiden Au/Si-Systeme sollten als unterschiedlich betrachtet werden. Sie unterscheiden sich im Wachstum und der Struktur des Goldfilms, in der den Kontakt umgebenden Oberfläche, in der Chemie der Grenzfläche und je nach Präparation eventuell auch in der Schottkybarrierenhöhe, da die Wasserstoffpassivierung auch Dotierungen passivieren kann.

Reinheit der Proben

Mit BEEM, das ja den ortsaufgelösten Transport von Elektronen durch den Goldfilm und über die Gold-Silizium-Grenzfläche misst, sind sowohl Verunreinigungen als auch deren Auswirkung auf das Wachstum messbar. Fernandez et al. [44] verunreinigten die reine Oberfläche vor dem Aufdampfen des Goldfilms gezielt mit unterschiedlichen Gasen wie Chlor oder Sauerstoff und sahen deutliche Beeinflussung der Barrierenhöhe und der Transmissionsrate. Der Vergleich von Gold-Silizium-Kontakten auf HF-geätzten und anders präparierten Siliziumoberflächen weist auf erhebliche Unterschiede in der Transmission hin [44]. Außer der Präparation der Siliziumoberfläche ist natürlich auch die Qualität des Vakuums beim Aufdampfen des Goldfilms ein wesentlicher Faktor. So werden die ausgeprägten 111-Terrassen der Goldstrukturen nur bei reinen Bedingungen gefunden, schon bei einem Druck von $> 8 \times 10^{-9}$ mbar während des Aufdampfens ist das Wachstum gestört und es bilden sich abgerundete Strukturen [17]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Weiterbehandlung der Probe nach der Präparation und während des Messens. So läßt sich z.B. Au/Si(111)7×7 nur im UHV untersuchen (siehe unten).

Die Si(111)7×7 Oberfläche

Die (7×7)-Rekonstruktion ist eine Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche, die sich zwischen 600 °C und 830 °C ausbildet und beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten bleibt. Die Si(111)7×7 Oberflächenrekonstruktion ist chemisch stabil, die Oberfläche ist

metallisch. Es bildet sich zwischen der Oberfläche und dem Volumen eine Schottkybarriere von 0,55 eV aus [45]. Das Wachstum von Gold auf der Silizium(111)7×7 ist lagenweise [46]. Anfänglich bildet sich ein Oberflächensilizid (Au_3Si), das dann auf der wachsenden Goldschicht "schwimmt", d.h. nach Vollendung von ungefähr einer Monolage Goldsilizid wächst das weiter hinzukommende Gold als Metallschicht unter der Silizidschicht. Die Grenzfläche zwischen Gold und Silizium ist abrupt [47]. Au/Si(111)7×7 kann aufgrund der Oberflächensilizidschicht nur im UHV vermessen werden [17].

Die wasserstoffpassivierte Siliziumoberfläche

Die H/Si(111)1×1 Struktur entsteht durch nass-chemische Präparation der Silizium-Oberfläche oder durch Wasserstoffbehandlung der bereits präparierten Oberfläche. Die freien Bindungen der (111)-Oberfläche ("dangling bonds") werden an Wasserstoffatome gebunden, es bildet sich daher keine Oberflächenrekonstruktion. Die wasserstoffpassivierte Oberfläche ist chemisch weitgehend inert.

Gold wächst auf der Au/H:Si(111)1×1 im Inselmodus auf [46]. Die ausschließlich 111-orientierten Goldterrassen haben eine ausgeprägte Vorzugsorientierung in der Ebene [40]. Der Verbleib des Wasserstoffs beim Wachstum von Gold auf der wasserstoffpassivierten Oberfläche ist nach wie vor umstritten. Nur wenige Methoden können Wasserstoff direkt nachweisen. Mit Elektronenspektroskopiemethoden wie Augerelektronenspektroskopie (AES) oder Photoemissionspektroskopie (PES) kann Wasserstoff nicht detektiert werden. Bei einer Studie mit Kernreaktionsanalyse⁴ - allerdings bei 110 K Substrattemperatur wurde gefunden, dass kein Wasserstoff an der direkten Gold-Silizium-Grenzfläche verbleibt, sehr wohl aber zwischen den Gold-Inseln [48].

Obwohl man bei Sättigung der Bindungen und fehlenden Oberflächenzuständen davon ausgehen müsste, dass keine Ladungsverschiebung zwischen Oberfläche und Volumen stattfindet und es keine Bandverbiegung gibt, wurde ein Pinning des Fermi-niveaus in der Mitte der Bandlücke gefunden [49]. Dies rührt von einer Passivierung der Dotierung durch Wasserstoff in der Oberflächenregion, und kann durch Heizen auf knapp unterhalb der Desorptionstemperatur des Oberflächenwasserstoffs behoben werden [49]. In den meisten Fällen wird dies aber nicht gemacht, so dass die wasserstoffpassivierte Oberfläche ebenfalls eine Energiebarriere von ca. 0,5-0,7 eV gegenüber dem Volumen aufweist.

Einfluss auf den Widerstand

Viele BEEM-Experimente an Au/Si wurden an Au/H:Si(111)1×1- Proben durchgeführt. Rippard et al. z.B. führten BEEM-Messungen an mit Lithographietechniken hergestellten Au/H:Si(111)1×1-Schottkydioden durch. Der Widerstand der 0,01 mm² großen Kontakte

⁴Der Wasserstoff wird durch die γ -Strahlung einer spezifischen Kernreaktion [$^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha\gamma) ^{12}\text{C}$] nachgewiesen. Dafür wird die Probe mit ^{15}N -Ionen der Resonanzenergie bestrahlt und die Intensität der resultierenden γ -Strahlung (4,43 MeV) gemessen [48].

wird mit 1-2 G Ω angegeben [50].⁵ Die Anwesenheit des Wasserstoffs scheint für den Widerstand der Au/H:Si(111)1×1-Schottkydioden wichtig zu sein. So berichtet Weilmeier, dass die Schottkydioden an Barrierenhöhe verlieren und sich sogar wie ohmsche Kontakte verhalten, falls der Wasserstoff vor dem Aufdampfen des Golds desorbiert wird [43].

BEEM-Experimenten an Au/Si(111)7×7-Kontakten lassen auf niedrige Probenwiderstände schließen [17, 51]. Es werden zwar keine Widerstandswerte angegeben, aber ein hoher Rauschlevel vermerkt, was auf einen niedrigen Probenwiderstand hindeutet. So berichten Cuberes et al., dass es wegen niederfrequentem Rauschen nicht möglich war, BEEM-Bilder aufzuzeichnen [17]. Dähne und Kalka messen bei 140 K, um ein besseres Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhalten [51]. Eine Messung bei Tieftemperatur erhöht den Widerstand der Schottkybarriere um Größenordnungen. Aber auch (thermisch angeregte) Leckströme reduzieren sich erheblich. Cuberes und Dähne haben jeweils mit $\Phi_B = 0,75$ eV eine etwas niedrigere Barrierenhöhe als 0,8 eV angegeben, welche für einen geringeren Widerstand verantwortlich sein könnte.

4.1.2 Modell für den Widerstand

Wie bereits erwähnt liegen bei einer BEEM-Messung im allgemeinen der Metallfilm und der Halbleiter auf gleichem Potential, so dass der relevante Widerstand der differentielle Widerstand der Diode bei Spannung Null (Null-Widerstand) ist. Für eine ideale Schottkydiode ist der Nullwiderstand in guter Näherung durch die thermische Emission über die Schottkybarriere der Grenzfläche gegeben (siehe Kapitel 2.2). Eine reale Diode kann jedoch einen deutlich niedrigeren Widerstand aufweisen. Zusätzlich zum Strom über die Schottkybarriere der Grenzfläche können Leckströme durch Bereiche mit niedrigerer Barriere fließen. Bereiche mit niedrigerer Barriere können z.B. durch Defekte entstehen. Auch im Randbereich der Diode können Leckströme auftreten (“Edge Leakage”), diese dominieren bei sehr kleinen Kontakten den Widerstand, so dass der Strom dann nicht proportional zur Diodenfläche, sondern zum Umfang ist [52]. Edge Leakage entsteht durch den Abfall der Energiebarriere am Rand der Diode, wodurch Unregelmäßigkeiten in der Barrierenhöhe stärker zur Geltung kommen [53].

Ein wesentlicher Kanal für Leckströme ist die umgebende Oberfläche. Die Si(111)7×7-Oberfläche ist im Gegensatz zu der wasserstoffpassivierten oder zu der oxidierten Siliziumoberfläche metallisch leitend. Die Elektronen verbleiben nicht über lange Strecken in den Oberflächenzuständen, da die Leitfähigkeit nicht sehr hoch ist. Sie können aber über die Oberflächenzustände und die nicht sehr hohe Schottkybarriere von 0,53 eV (siehe Abb. 2.4) ins Volumen gelangen. Die folgende Abschätzung zeigt, dass dieser Leckstromkanal die Größenordnung des Widerstands erklären kann.

⁵Das entspricht auf unsere Diodengröße von 0,9 mm² umgerechnet einem Widerstand von ca. 10-20 M Ω .

Der Gesamtwiderstand eines Kontaktes ist bei Parallelschaltung der Leckströme durch

$$R = \left(\frac{1}{R_D} + \frac{1}{R_{SL}} + \frac{1}{R_E} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

gegeben, wobei R_D der Widerstand der Diodenfläche ist. R_{SL} und R_E sind die Widerstände der Leckstromkanäle durch die umgebende Oberfläche (SL, “surface-leakage”) bzw. den Randbereich des Metallkontaktes (E, “Edge Leakage”).

Im folgenden schätzen wir die Werte für die drei Widerstandskomponenten ab.

Zunächst der **Widerstand der Diodenfläche R_D** . Er ist durch den Nullwiderstand einer Schottkybarriere gegeben, wobei für die Barrierenhöhe der Effektivwert (siehe Kap. 2.13) verwendet wird.

$$R_D = \frac{k_B}{A^* T q A} e^{\frac{\Phi_B^{eff}}{k_B T}}. \quad (4.2)$$

Unsere Proben haben eine Diodenfläche $A = 0,9 \text{ mm}^2$, und mit einer effektiven Schottkybarriere für Au/Si von $\Phi_B^{eff} = 0,8 \text{ eV}$, der effektiven Richardsonkonstante für n-Si $\langle 111 \rangle$ von $A^* = 2,2 \text{ \AA}$ [22] und $T = 300 \text{ K}$ (q ist hier die Elementarladung) erhält man für den Diodenwiderstand $R_D = 3,3 \text{ M}\Omega$.

Der Widerstand des **surface leakage** ist durch die Oberflächenleitfähigkeit von der Si(111)7×7-Oberfläche bestimmt. Diese wurde in unterschiedlichen indirekten Verfahren bestimmt. Die dabei ermittelten Werte für unterscheiden sich erheblich, bei genauer Betrachtung handelt es sich bei den mit verschiedenen Verfahren bestimmten Leitfähigkeiten um unterschiedliche Größen.⁶ Unserer Anordnung am ähnlichsten ist der Aufbau des Experiments von Yoo und Weitering [54]. Der Strom durch die Oberfläche wird hier durch Differenzmessung zwischen einer Si(111)7×7 und einer oxidierten Silizium-Oberfläche bestimmt,

⁶Um die Oberflächenleitfähigkeit bestimmen zu können, muss die Leitung über die Oberfläche von der Leitung durchs Volumen getrennt werden. Dazu werden unterschiedliche Techniken verwendet.

Bei Yoo und Weitering [54] wird die Leitung einer oxidierten Oberfläche mit der einer rekonstruierten verglichen. Einer Siliziumprobe werden makroskopisch (Abstand ca. 10 mm) hochdotierte Kontaktstellen implantiert zwischen denen dann Gleichstrom-Transportmessungen durchgeführt werden. Die Leitfähigkeits-Differenz zwischen der Probe mit rekonstruierter Oberfläche und der mit sauerstoffgesättigter Oberfläche ergibt die reine Oberflächenleitfähigkeit von Si(111)7×7, die Effekte der Bandverbiegung werden herausgerechnet.

S. Hasegawa und Mitarbeiter [55] arbeiten mit Mikro-Vierpunktkontakten. Durch Reduzieren des Kontaktabstands wird der Anteil des Volumenstroms gegenüber dem Oberflächenstrom immer kleiner und nähert sich dem einer reinen Oberflächenleitung.

Heike et al. [45, 56] manipulieren die Oberfläche mit einem STM. Bereiche mit ungestörter 7×7-Rekonstruktion werden durch manipulierte Bereiche, die keine Oberflächenzustände mehr haben, begrenzt. Dadurch wird der Abfluss des Tunnelstroms erschwert. Die Widerstandsabhängigkeit vom Ort in der künstlichen Struktur lässt sich mit einem Modell fitten und man erhält einen Wert für die Leitfähigkeit der Oberflächenzustände.

Y. Hasegawa und Mitarbeiter arbeiten mit einem Punktkontakt (STM-Spitze) [57].

wobei die Effekte der Bandverbiegung herausgerechnet werden. Der Oberflächenwiderstand einer quadratischen Si(111)7×7-Fläche ist $R_{SL\Box} = 5 \times 10^3 \Omega$.⁷ Daraus ergibt sich als Oberflächenwiderstand für ein rechteckiges Oberflächenstück $\frac{l}{b} R_{SL\Box}$, wobei $\frac{l}{b}$ das Verhältnis von Länge zu Breite ist. Für unsere Probengeometrie kann das Verhältnis mit $8/3$ nach oben abgeschätzt werden,⁸ so dass sich für den Widerstand $R_{SL} < 1,3 \times 10^4 \Omega$ ergibt. Der Widerstand des Surface Leakage ist also 2 Größenordnungen kleiner als der Diodenwiderstand.

Edge Leakage entsteht durch den Abfall der Energiebarriere am Rand der Diode, wodurch Unregelmäßigkeiten in der Barrierenhöhe stärker zur Geltung kommen [53]. Dieser Effekt ist vor allem bei sehr kleinen Kontakten von Bedeutung. Wenn die Energiebarriere am Rand der Diode auf Null abfällt, dann sind diese Ströme selbst für Kontakte von 1 mm Durchmesser nicht vernachlässigbar. Dies ist z.B. bei einer umgebenden Oxidoberfläche der Fall. So wird bei B-NiSi/Si(111) Kontakten (Schottkybarriere $0,78 \pm 0,02$ eV) mit oxidierteter Umgebungsfläche eine deutliche Erhöhung des Stroms aufgrund von Edge Leakage gemessen [52]. In diesem Fall wurde ein Widerstand von $R_E \approx 4 \times 10^5 \Omega$ für das Edge Leakage bei Kontakten von 1 mm Durchmesser bestimmt. In unserem System ist die Energiedifferenz an der Grenzfläche zwischen Kontakt und umgebender Siliziumoberfläche geringer. Die Schottkybarriere des Kontakts ist 0,8 eV, die der Si(111)7×7-Oberfläche ist 0,55 eV, daher ist der “Edge Leakage”- Effekt in unserem Fall schwächer als bei den B-NiSi/Si(111) Kontakten und der entsprechende Widerstand größer, d.h. $R_E > 4 \times 10^5 \Omega$.

Damit ergibt sich als Abschätzung für den Gesamtwiderstand des Kontaktes

$$R = \left(\frac{1}{R_D} + \frac{1}{R_{SL}} + \frac{1}{R_E} \right)^{-1} < \left(\frac{1}{3,3 \times 10^6 \Omega} + \frac{1}{1,3 \times 10^4 \Omega} + \frac{1}{4 \times 10^5 \Omega} \right)^{-1} < 2 \times 10^4 \Omega$$

Die drei für die Abschätzung untersuchten Stromkanäle sind von unterschiedlicher Größenordnung. Daher bestimmt der Stromkanal mit dem kleinsten Widerstand (das ist der Surface Leakage-Kanal) den Gesamtwiderstand. Die gemessenen Widerstände der bei hoher Temperatur präparierten Proben lagen im Bereich $10^3 - 10^4 \Omega$ (siehe Tabelle 4.1, Proben 1-3) und können also mit diesem Modell verstanden werden.

Der Probenwiderstand wird also hier nicht von der Höhe der Schottkybarriere des Metall-Halbleiterkontaktes bestimmt, sondern von der Beschaffenheit der den Kontakt umgeben-

⁷Der Oberflächenwiderstand ist proportional zur Länge und umgekehrt proportional zur Breite der Fläche.

Oft wird der Oberflächenwiderstand bezüglich eines Quadrats angegeben (dieser ist unabhängig von der Größe des Quadrats), aus dem man dann den für anders geformte Flächenstücke, wie in unserem Fall ein Rechteck ermitteln kann.

⁸Der Maximalwiderstand wird folgendermaßen abgeschätzt: Der Goldstreifen liegt mittig auf der Probe, so dass der Abstand zu beiden Kontakten gleich ist. b ist also die Länge des Goldstreifens und l der doppelte Abstand vom Kontakt. Die anderen Goldstreifen auf der Oberfläche werden für die Abschätzung nach oben als Silizium genähert, in der Annahme, dass Gold den Widerstand erniedrigt.

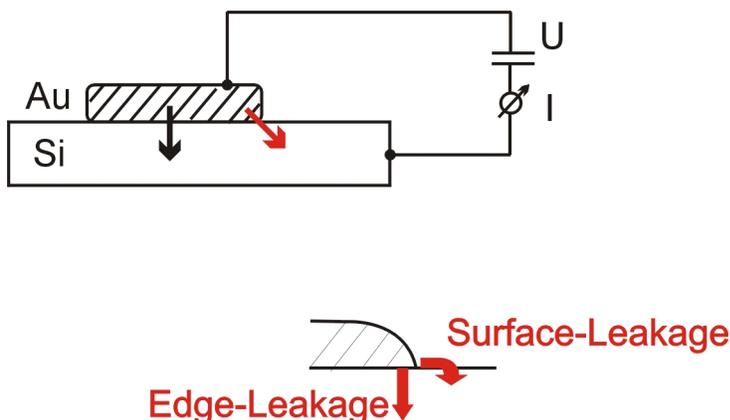


Abbildung 4.2: Am Rand einer Schottkydiode auftretende Leckströme. Mit Edge Leakage wird der Leckstrom aufgrund der abfallenden Schottkybarrierenhöhe bezeichnet. Surface Leakage ist der Leckstrom der aufgrund der Leitfähigkeit der umgebenden Oberfläche zustande kommt.

den Oberfläche. Um den Probenwiderstand zu erhöhen, muss dieser Oberflächenleitungs-kanal unterdrückt werden. Wie wir in Abschnitt 4.2 sehen werden, wird genau dies durch die Präparation bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

4.2 Die 900°C-Präparation

In diesem Kapitel wird die mit 850-900 °C präparierte Oberfläche charakterisiert, die als Grundlage für die Probenherstellung aller in dieser Arbeit besprochenen BEEM-Messungen dient.

Bei allen Proben wurde die Ausbildung der Si(111)7×7-Rekonstruktion mit LEED bestätigt. Dabei konnte kein Unterschied zu den mit höherer Temperatur präparierten Proben festgestellt werden. In Abb. 4.3(a) ist die Aufnahme eines typischen LEED-Musters gezeigt. Man erkennt deutlich die 7×7-Überstruktur bezüglich der rot eingezeichneten Si(111)1×1-Reflexe. Auch nach dem Aufdampfen der Goldstreifen blieb die 7×7-Rekonstruktion zwischen den Goldstreifen mit LEED sichtbar.

Die Struktur der Oberfläche wurde mit STM vermessen. Während mit Hochtemperaturpräparation präparierte Proben sehr flach sind und aus (7×7)-rekonstruierten Terrassen bestehen, zeigen die mit Niedertemperaturpräparation präparierten Proben zwei unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten. Neben sehr flachen Stellen mit Si(111)7×7-Terrassen, existieren rauhe Bereiche, die wir für STM/BEEM-Messungen gemieden haben. Es gelang uns jedoch immer, im Scanbereich des Piezzos (1,2×1,2 μm²) ebene Terrassen zu finden. Die Größe dieser Bereiche hängt von der maximalen Präparationstemperatur ab. Auf den mit 900 °C präparierten Proben dominierten die flachen Bereiche. Auf der mit 850 °C Maximaltemperatur präparierten Probe waren die Terrassen, die wir fanden, so klein, dass BEEM-

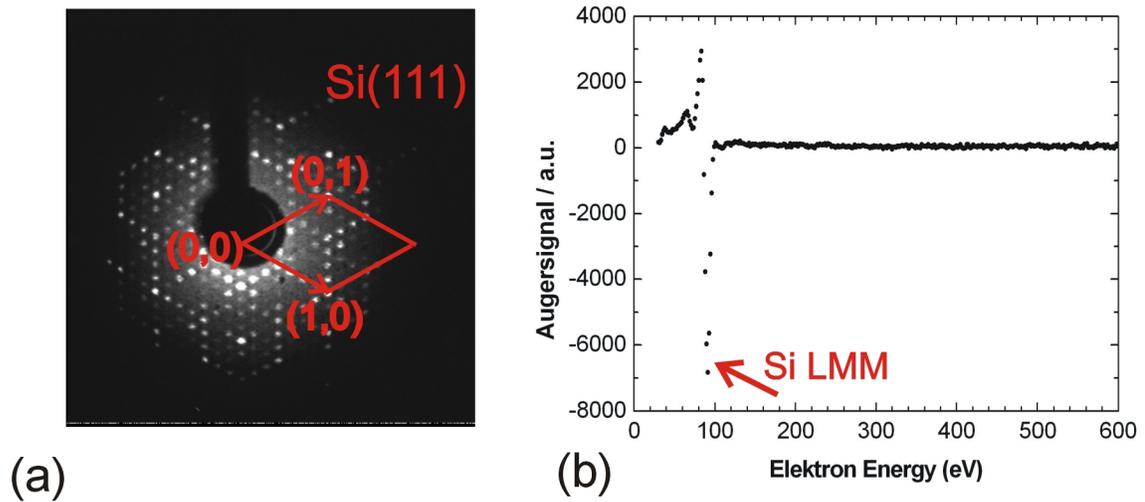


Abbildung 4.3: Die Qualität der Si(111)7×7-Oberfläche wurde mit LEED und AES überprüft. (a) Fotografie des LEED-Schirms mit rot eingezeichneter Einheitszelle der Silizium(111)-Oberfläche. Man sieht deutlich die 7×7- Rekonstruktion (Elektronenenergie 85 eV). (b) Augerspektrum (Anregungselektronenenergie: 4 keV) Man sieht den Peak des Silizium-LMM-Übergangs bei 92 eV. Es wurden keine Verunreinigungen der Siliziumoberfläche gefunden. Typische Verunreinigungen von Silizium-Oberflächen sind z.B. Kohlenstoff (KLL-Übergang bei 272 eV) oder Sauerstoff (KLL-Übergang bei 503 eV).

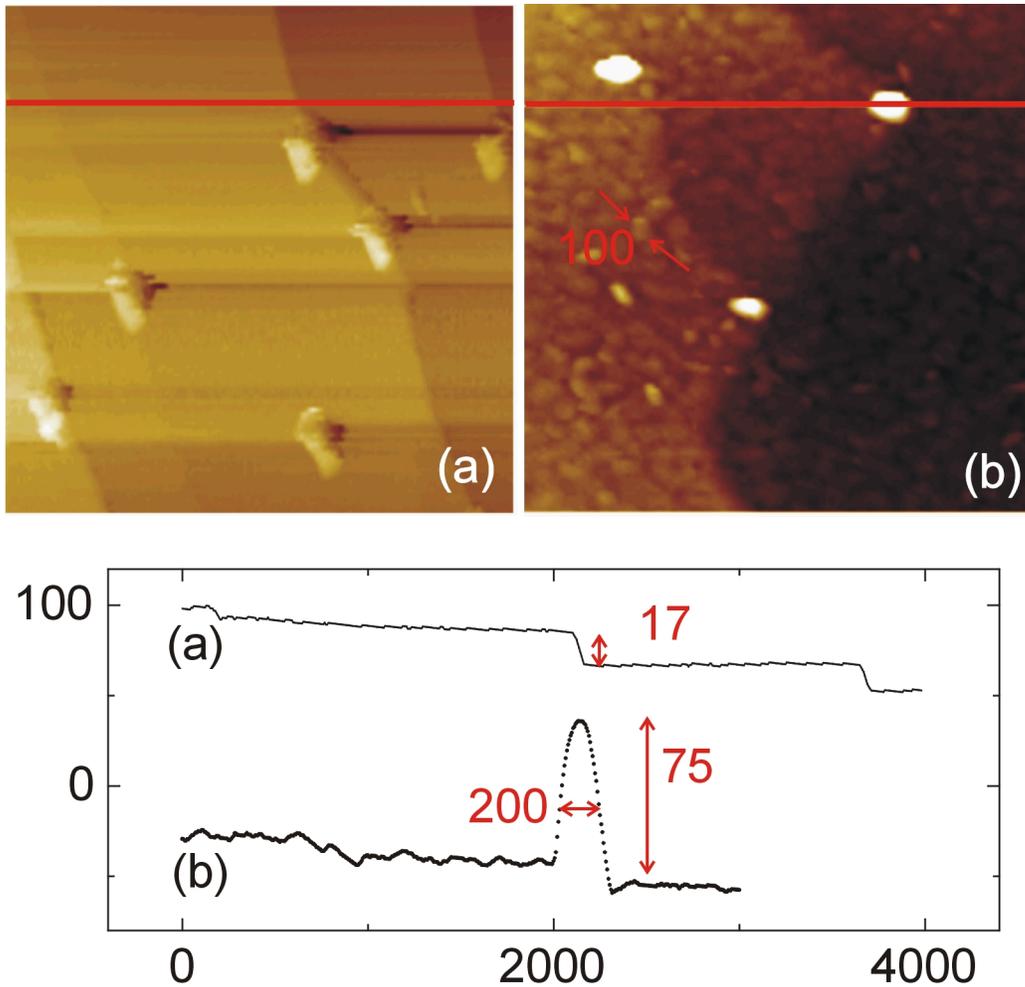


Abbildung 4.4: (a) STM-Aufnahme der Siliziumoberfläche (Präparationstemperatur 870 °C) und (b) einer mit Goldfilm bedeckten Siliziumoberfläche (Präparationstemperatur der Siliziumoberfläche 900 °C). Darunter sind die Profile der in (a) und (b) rot markierten Linien gezeigt, die im ersten Fall eine Stufe und im zweiten Fall ein Pinning Center darstellen.

Messungen auf den Terrassen wegen Driftproblemen nicht möglich waren. In Abb. 4.2 sind STM-Aufnahmen von flachen Stellen gezeigt. Abb. 4.2 (a) zeigt eine mit 870°C präparierte Siliziumoberfläche. Die flachen Si(111)-Terrassen, sind durch ungewöhnlich hohe Stufen von ca. 16,7 Å voneinander getrennt. Dies entspricht etwa fünf Si(111)-Doppellagen von 3,15 Å Höhe. An den Stufenkanten sieht man Ablagerungen, die die Siliziumstufen festhalten (“pinning”). Vermutlich handelt es sich um SiC-Verunreinigungen. SiC ist fast immer als Verunreinigung auf Siliziumoberflächen vorhanden und wird erst bei höheren Temperaturen desorbiert [58]. Abb. 4.2(b) ist die Abbildung einer mit einem Goldfilm überdeckten Silizium-Oberfläche. Der Goldfilm zeigt eine für Au/Si(111) typische Inselstruktur mit Inseln von ca. 100 Å Ausdehnung. Die Struktur der unter dem Goldfilm liegenden Silizium-Oberfläche ist klar zu sehen, man erkennt Substratstufen und Pinning-Center. Das mit einer Profillinie vermessene “Pinning-Center” ist 75 Å hoch und hat einen Durchmesser von 200 Å. Solche strukturellen Veränderungen werden schon durch kleinste Mengen von Kohlenstoff verursacht.

Um die Reinheit der Oberflächen zu überprüfen, wurde an einigen Proben Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) durchgeführt. Mit AES lassen sich Verunreinigungen von bis zu einer hundertstel Monolage detektieren [19]. In Abbildung 4.3(b) ist ein Auger-Spektrum gezeigt. Die sichtbaren Peaks gehören zu den LMM-Übergängen von Silizium [59]. Übergänge anderer Elemente sind nicht zu erkennen. Typische Silizium-Verunreinigungen wie Kohlenstoff (KLL-Übergang bei 272 eV) [59] und Sauerstoff (KLL-Übergang bei 502 eV) [59] müssten im gemessenen Energiebereich zu sehen sein, wurden aber nicht gefunden. Wir können also schließen, dass weniger als 1 % der Oberfläche durch Sauerstoff oder Kohlenstoff verunreinigt ist.

Die Beobachtung, dass die Rauigkeit der Oberfläche im selben Bereich der Präparations-temperatur stark zunimmt, in dem auch der Probenwiderstand zunimmt, lässt uns folgende Erklärung für die Präparationstemperaturabhängigkeit des Widerstands vorschlagen: Die zunehmende Oberflächenrauigkeit unterdrückt die Oberflächenströme und verringert damit den Leckstromkanal, der den Widerstand dominiert. Diese Erklärung wird unterstützt durch Experimente von Heike et al., die künstlich aufgerauhte Bereiche einer Si(111)7×7-Oberfläche verwenden, um die Oberflächenströme zu behindern [45]. Oberflächenleitung wird bereits durch einfache Stufen behindert: Hasegawa et al. finden kleinere Leitfähigkeit bei Kontaktierung der Oberfläche auf Siliziuminseln gegenüber der Kontaktierung auf Terrassen [57].

4.3 BEEM an Au/Si

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Lock-In-Messtechnik und der in Kap. 4.2 besprochenen Niedertemperaturpräparation konnten erstmals bei Raumtemperatur BEEM-Bilder an einer Au/Si(111)7×7-Probe aufgenommen werden. Ebenso wurden BEEM-Spektren aufgezeichnet und die Energiebarriere bestimmt. Diese sind für den Vergleich mit den Messungen

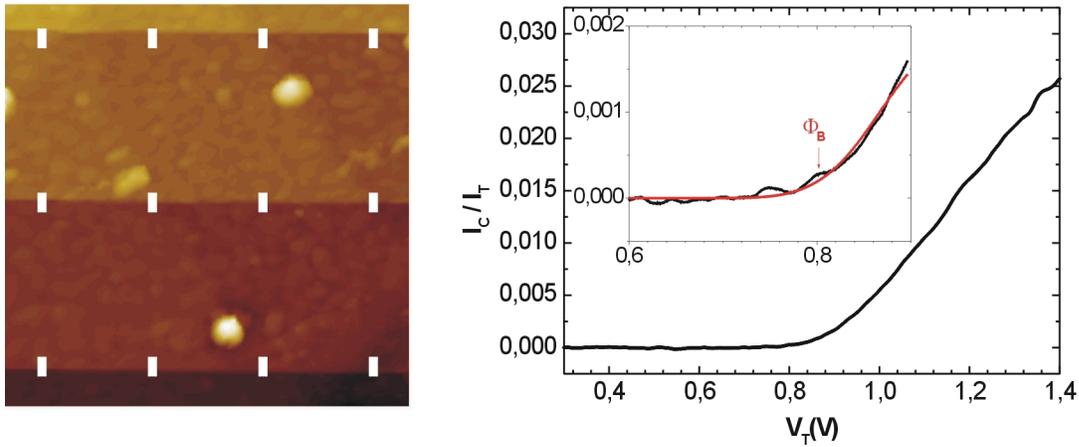


Abbildung 4.5: BEEM-Spektrum einer Au/Si(111)-Probe. (a) STM-Aufzeichnung der Messung. Es wurde ein $3140 \text{ \AA} \times 3140 \text{ \AA}$ großer Bereich bei $V_T = -1,1 \text{ V}$ und $I_T = 2 \text{ nA}$ (moduliert) abgerastert. Die 12 Kästchen markieren die Stellen, an denen die STM-Aufnahme angehalten wurde, um ein BEEM-Spektrum aufzuzeichnen. (b) BEEM-Spektrum (schwarz; über 10 Einzelspektren gemittelt) im Inset ist ein Ausschnitt und der Fit mit einer thermisch verbreiterten quadratischen Funktion gezeigt (rot).

an Au/Pr₂O₃/Si(111) in 5.2.2 wichtig.⁹

In Abb. 4.5 sind zunächst BEEM-Spektren gezeigt. Die schwarze Kurve ist eine Mittelung über 10 Einzelspektren. Wir haben den Schwellenwert des BEEM-Stroms (die BEEM-Barrierenhöhe) bestimmt, indem wir das gebräuchliche thermisch verbreiterte Potenzgesetz (Gleichung 2.7) an das gemittelte Spektrum angepasst haben. Das Fitten der Spektren führt zu einem Wert von $0,80 \pm 0,03$ eV für die Schwelle des BEEM-Stroms (oder Barrierenhöhe) bei Verwenden einer thermisch verbreiterten quadratischen Funktion. Fitten mit der Potenz $5/2$ führt zu $0,78 \pm 0,03$ eV.¹⁰ Cuberes et al. geben bei einer mit der gleichen Präparationsmethode präparierten Probe $0,78$ eV ($n = 2$) und $0,75$ eV ($n = 2, 5$) an. Dähne et al. für eine Hochtemperaturpräparation und Messung bei $T=140$ K ebenfalls $0,75 \pm 0,03$ eV ($n = 2, 5$). Für auf der wasserstoffterminierten Si(111)1×1-Oberfläche gewachsenen Au/Si(111)1 × 1-Kontakte erhalten Weilmeier et al. eine Barrierenhöhe von $0,82$ eV ($n = 2$).

In Abb. 4.6 ist die simultane BEEM- und STM-Aufnahme von einem 3000×3000 Å großen Bereich eines Au/Si-Kontaktes zu sehen. Die Korrelation der beiden Bilder ist deutlich zu sehen. In der Topographie sieht man zwei Substratstufen und die bereits erwähnten Pinning-Zentren, die diese Stufen fixieren. Diese Strukturen sieht man auch in dem BEEM-Bild. Die Substratstufen sind etwas heller als das übrige Bild, d.h. das BEEM-Signal ist um ca. $0,5$ pA/nA niedriger als auf den Terrassen. An den Stellen der Pinning-Zentren geht das BEEM-Signal auf Null zurück. Im STM-Bild sieht man auf den Substratterrassen Inseln mit einer lateralen Ausdehnung von 100 - 200 Å; Dabei handelt es sich um eine für Gold auf Silizium(111) typische Inselstruktur, wie sie z.B. auch von Cuberes et al. oder Weilmeier et al. [17, 40] beschrieben wird.

Die BEEM-Aufnahme zeigt, von den Pinning-Zentren abgesehen, nur kleine Variationen der Intensität. Dies wird im Histogramm der BEEM-Strom-Verteilung in Abb. 4.7 deutlich. Der Mittelwert der BEEM-Intensität ist $32,12$ pA/nA und die Halbwertsbreite $2,1$ pA/nA. Die beiden Histogramme (STM und BEEM) wurden aus einem Ausschnitt der BEEM-Messung in Abb. 4.6 erstellt (Skizze im Inset). Die Verteilungen wurden mit Gausskurven gefittet. Aus dem STM-Histogramm kann man die Höhe der Substratstufe von ungefähr $16,6$ Å entnehmen.

⁹Die Siliziumoberfläche für diese Proben wurde durch fünfminütiges Heizen bei 900 °C präpariert. Der Widerstand des Kontakts betrug 300 kΩ. Der Goldfilm ist ca. 40 Å dick. Dies konnte bei dieser Probe nur abgeschätzt werden, da sich während des Aufdampfens der Goldtropfen von der Glühwendel gelöst hatte, und sich so die Rate eventuell verändert hat. Die freie Weglänge ballistischer Elektronen ist in Gold sehr hoch (280 Å für um $1,2$ eV angeregte Elektronen bei Goldfilmen, die dicker als 200 Å sind, bei dünneren Filmen ist sie noch höher [40]). Daher ist der durch die ungenaue Schichtdickenbestimmung entstehende Fehler der BEEM-Intensität vernachlässigbar.

¹⁰Für die Fehlerabschätzung wurden Fits der Einzelspektren verwendet.

500

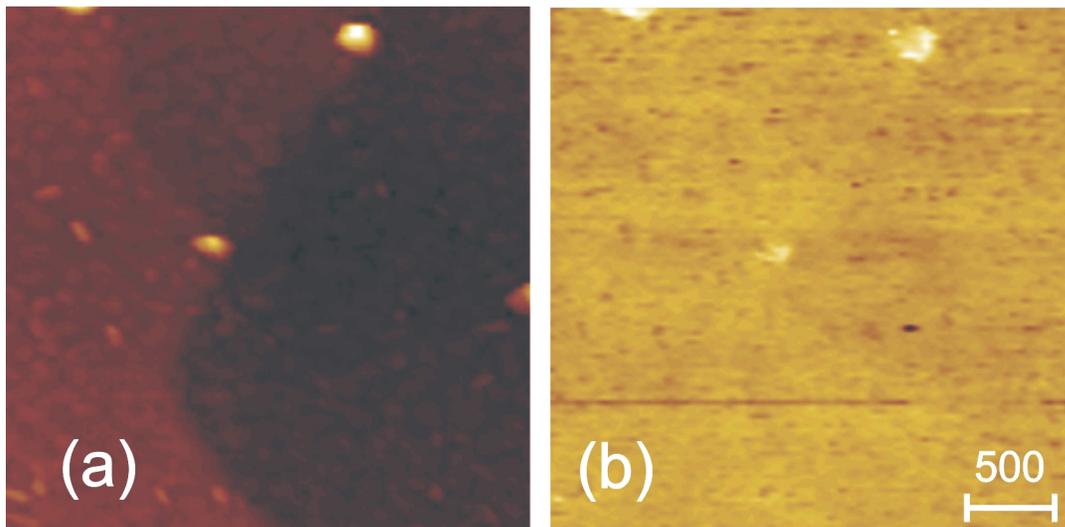


Abbildung 4.6: (a) STM-Bild, das die Topographie der Goldoberfläche wiedergibt, (b) BEEM-Bild, das die Durchlässigkeit der Probe für ballistische Elektronen abbildet. Die beiden Bilder sind simultan aufgezeichnet und zeigen dieselbe Stelle der Probe. (Tunnelspannung: $V_T = -1,1 \text{ V}$, Tunnelstrom: $I_T = 2 \text{ nA}$, moduliert)

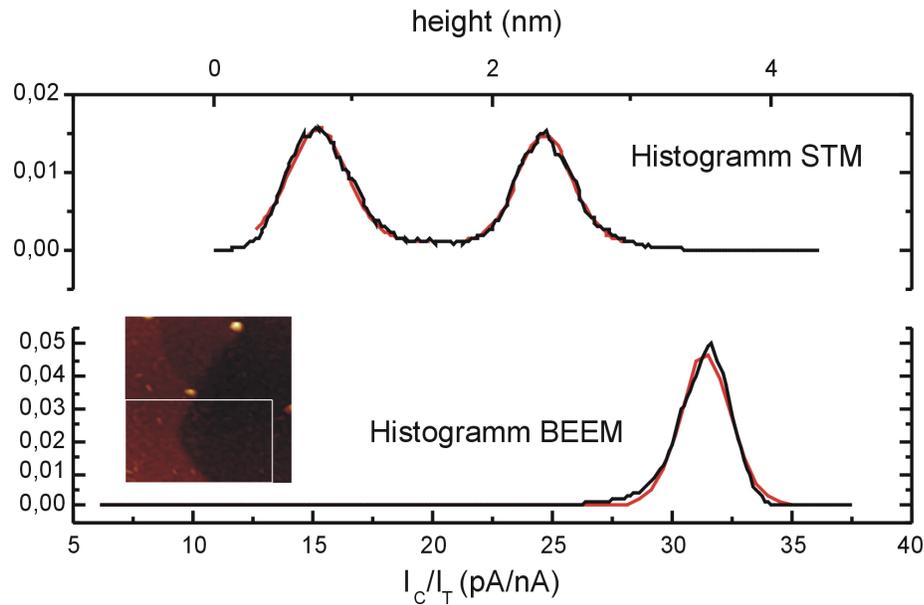


Abbildung 4.7: Histogramme eines Ausschnitts von 4.6. Der Ausschnitt wurde so gewählt, dass kein Pinning-Zentrum enthalten ist (siehe Inset).

Zusammenfassung

Wir beobachten eine deutliche Präparationsabhängigkeit des Diodenwiderstands. Mit dem STM findet man auf der mit der Niedertemperaturpräparation präparierten Probe zwei unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten, rauhe und flache Bereiche wechseln sich ab. Die Ausbildung der 7×7-Rekonstruktion ist nicht vollständig. Es bilden sich 7×7-Flächen, die durch rauhere Bereiche getrennt sind. Dabei nimmt die Größe und Häufigkeit der 7×7-Flächen mit der Temperatur zu. Um dies zweifelsfrei nachzuweisen sind jedoch weitere Messungen nötig, um eine ausreichende Statistik zu erhalten, ebenfalls müsste die Temperatur über die Probe homogener sein.

Die hier durchgeführte Charakterisierung reicht jedoch aus, um für Raumtemperaturmessung an der Au/Si(111)7×7 die Präparation mit Maximaltemperatur 850-900 °C vorzuschlagen. Auf diesen Proben ist der Widerstand durch verbleibende rauhe Bereiche auf Teilen der Probe erhöht. Da BEEM eine lokale Methode ist, können gezielt flache Bereiche für die BEEM-Messungen ausgesucht werden. Diese Bereiche wurden mit BEEM vermessen. Die Schottkybarrierenhöhe ist $0,80 \pm 0,03$ eV.¹¹ Mit Hilfe der Lock-In-Methode konnten BEEM-Bilder der Au/Si(111)7×7-Grenzfläche aufgenommen werden.

¹¹Wir haben sowohl mit quadratischem und 5/2 Potenzgesetz gefittet. Die Barriere ist $0,80 \pm 0,03$ eV für $n = 2$ bzw. $0,78 \pm 0,03$ eV für $n = 2,5$.