

Thorsten Müller

Charakterisierung von ultradünnen Metallfilmen auf Siliziumoberflächen

Diplomarbeit

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2001 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783832473358

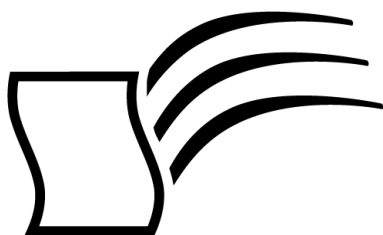
Thorsten Müller

**Charakterisierung von ultradünnen Metallfilmen auf
Siliziumoberflächen**

Thorsten Müller

Charakterisierung von ultradünnen Metallfilmen auf Siliziumoberflächen

Diplomarbeit
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Fakultät Naturwissenschaften
Abgabe September 2001



Diplom.de

Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____

Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____

agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

ID 7335

Müller, Thorsten: Charakterisierung von ultradünnen Metallfilmen auf Siliziumoberflächen

Hamburg: Diplomica GmbH, 2003

Zugl.: Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Universität - Gesamthochschule, Diplomarbeit, 2001

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Diplomica GmbH

<http://www.diplom.de>, Hamburg 2003

Printed in Germany

Zusammenfassung

Metall/Halbleiter-Kontakte sind sowohl von großer grundlagenphysikalischer als auch technologischer Bedeutung. Diese auch SCHOTTKY-Kontakte genannten Grenzflächen befinden sich in jedem modernen Halbleiterbauelement. Wie kürzlich gezeigt, können großflächige SCHOTTKY-Dioden auch als aktive Gassensoren eingesetzt werden.

Eine genaue Charakterisierung der morphologischen, strukturellen, elektronischen, chemischen, vibronischen und Transporteigenschaften des Systems Ag/Si(111) war Ziel dieser Arbeit. Es wurden sowohl Kontakte auf wasserstoffterminierten (1×1)- als auch auf (7×7)-rekonstruierten Si(111)-Oberflächen mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Strom/Spannungs-Messungen (I/V), Chemostrommessungen, AUGER-Elektronenspektroskopie (AES), Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletttem Licht (UPS), Elektronenenergieverlustspektroskopie mit langsamen Elektronen (LEELS), hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

Die Filme zeigen auf beiden Substraten, im untersuchten Temperaturbereich von 200 – 300 K, STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum, d. h. nach der Ausbildung einer Benetzungsschicht (bei der (7×7)-Oberfläche: ca. 3,7 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$) das Einsetzen von Inselwachstum. Die laterale Formanisotropie der Inseln nimmt mit abnehmender Temperatur ab. Eine Koaleszenz der Inseln tritt für bei Zimmertemperatur deponierte Filme im untersuchten Bedeckungsbereich zwischen 0 und 70 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ nicht auf. Hingegen zeigen bei ca. 215 K deponierte und dann zu Zimmertemperatur angelassene Filme, bei einer Bedeckung von etwa 20 – 30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ ein „Zusammenlaufen“ der Inseln. Die Filme wachsen bei 215 K mit einer zum Substrat parallelen (111)-Orientierung auf, während für das Wachstum bei Zimmertemperatur eine amorphe Struktur beobachtet wird.

Aus den vibronischen und chemischen Eigenschaften kann geschlossen werden, daß die Substratkontaminationen entweder an der Grenzfläche „vergraben“ werden oder während des Metallangebots desorbieren. Die I/V-Messungen liefern einen Hinweis auf eine stark inhomogene Grenzfläche zwischen Metallfilm und Substrat.

Es konnte eine kollektive Anregung des elektronischen Systems in den ultradünnen Filmen beobachtet werden, deren Energie sich für nominelle Bedeckungen zwischen 0 und ca. 4 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ aus dem Ultravioletten (ca. 3,8 eV) ins Infrarote (ca. 1 eV) verschiebt. Diese Anregung kann als MIE-artige Resonanz in den hemisphärischen Inseln gedeutet werden.

Angebote mit atomarem Wasserstoff liefern Hinweise darauf, daß an der Oberfläche der Metallfilme viele Defekte existieren, an denen sich der Wasserstoff auch bei Zimmertemperatur anlagern kann. Eine weitere Veränderung der Filmeigenschaften konnte nicht beobachtet werden. Zusätzlich werden auch „Chemostrommessungen“ für die Adsorption von Wasserstoff auf Silberoberflächen von Ag/H:Si(111)-(1×1)-SCHOTTKY-Kontakten präsentiert, die erstmalig nicht in Lock-In-Technik durchgeführt wurden, sondern unmittelbar als Gleichstrommessung mittels eines Elektrometers.

Abstract

Metal/semiconductor interfaces are of great fundamental physical, as well as technological interest. These so called SCHOTTKY diodes are part of virtually every semiconductor device. As shown recently, large area SCHOTTKY diodes can also be utilized as active gas sensors.

In this diploma thesis, the morphological, structural, electronic, chemical, as well as vibrational and transport properties of large area Ag/Si(111) SCHOTTKY diodes are presented. Ultrathin silver films were evaporated on top of hydrogen terminated (1×1) -, as well as (7×7) -reconstructed Si(111) surfaces and studied by low-energy electron diffraction (LEED), current/voltage measurements (I/V), chemicurrent measurements, AUGER electron spectroscopy (AES), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), low-energy electron energy loss spectroscopy (LEELS), high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), scanning reflection electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

All deposited films, regardless of substrate surface reconstruction and temperature (200 – 300K), exhibit a STRANSKI-KRASTANOV-like growth mode. After the deposition of a seed layer, islands nucleate on top of this seed layer, which, with further deposition, grow laterally and vertically. With decreasing temperature the lateral shape anisotropy decreases. While films deposited at room temperature do not show coalescence of the islands up to the maximum coverage investigated in this thesis of $70 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$, films deposited at 215 K and annealed to room temperature reveal coalescence of the islands at a nominal coverage of $20 - 30 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$. These "low temperature deposited" films grow epitactically with (111) orientation parallel to the substrate orientation while films deposited at room temperature exhibit an amorphous structure.

From the vibrational and chemical properties one can conclude, that surface contaminations desorb or are being "buried" at the interface between the thin metal film and the semiconductor. Current/voltage measurements give strong evidence of inhomogeneous interfaces.

A collective excitation of the electronic system of the ultrathin films is observed. This plasmon-like loss feature in the HREEL spectra shows a strong energy dependence on the nominal surface coverage. It shifts from the ultraviolet (3,8 eV) for coverages $\ll 1 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ to the infrared spectral range ($\approx 1 \text{ eV}$) at $\approx 4 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$. This excitation may be interpreted within the framework of loss functions, as a MIE-resonance-like loss in the hemispheric metal islands.

After exposing the thin films to hydrogen, hydrogen-silver bonds were detected by HREELS. Therefore it can be concluded, that hydrogen stays at the silver surface even at room temperature. This can be explained by surface defects. No other changes in the film properties can be reported. For the first time "chemicurrent" measurements for the adsorption of hydrogen on silver-surfaces of Ag/H:Si(111)- (1×1) SCHOTTKY diodes are presented, which were not recorded in lock in technique but rather directly measured as a DC current, using an electrometer.

*Der größte Feind des Fortschritts
ist nicht der Irrtum, sondern die
Trägheit.*

Henry Thomas Buckle

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Übersicht	3
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche	5
2.2	Wachstum von ultradünnen Filmen auf Oberflächen	6
2.3	SCHOTTKY-Kontakte	12
3	Experimentelle Details	19
3.1	Probenmaterial und -präparation	19
3.2	Probenhalter	21
3.3	Verwendetes UHV-System	23
3.4	AUGER-Elektronenspektroskopie	25
3.5	Elektronenenergieverlustspektroskopie	27
3.6	Photoelektronenspektroskopie mit ultraviolettem Licht	29
3.7	Beugung niederenergetischer Elektronen	30
3.8	Rasterelektronenmikroskopie	32
3.9	Rasterkraftmikroskopie	32
3.10	Aufnahme der Strom/Spannungs-Kennlinien	32
3.11	Thermische atomare Wasserstoffquelle	33
4	Ergebnisse und Diskussion	36
4.1	Substratcharakterisierung	36
4.1.1	Strukturelle Eigenschaften	36
4.1.2	Chemische Eigenschaften	37

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
4.1.3 Vibronische Eigenschaften	41
4.2 Eigenschaften der deponierten Filme	45
4.2.1 Wachstumscharakteristik	45
4.2.2 Elektronische Eigenschaften	63
4.2.3 Vibronische Eigenschaften	81
4.2.4 Transporteigenschaften	85
4.3 Reaktion der Filme mit atomarem Wasserstoff und Deuterium . .	93
4.3.1 Ergebnisse	93
4.3.2 Diskussion	96
5 Zusammenfassung und Ausblick	102
5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse	102
5.2 Ausblick	104
Literaturverzeichnis	106
A Tabellen	i
B Lagenmodell	v
C Rasterkraftmikroskopische Auswertungen	ix

Kapitel 1

Einleitung und Übersicht

Bereits 1874 wurde von BRAUN [1] beobachtet, daß Metall/Halbleiter-Kontakte ein gleichrichtendes Verhalten zeigen können. Von SCHOTTKY [2] und MOTT [3] wurde zwischen 1938 und 1940 vermutet, daß die Barrierenhöhe Φ_B gleich der Differenz von Austrittsarbeit Φ_m des Metalls und Elektronenaffinität χ_s des Halbleiters sei. Dieses Modell berücksichtigt allerdings keine Zustände an der Grenzfläche. Diese sog. „metal induced gap states (MIGS)“ stellen allerdings den *primären* Mechanismus für die Ausbildung der Barriere dar [4].

Moderne Halbleiterbauelemente sind ohne Metall/Halbleiter-Kontakte undenkbar. Je nach Verwendungszweck werden entweder gleichrichtende Kontakte (z. B. für „Gate“-Elektroden) oder Kontakte mit OHMSchen Verhalten (z. B. für „Source“- und „Drain“-Kontakte von Feldeffekttransistoren) benötigt [5, 6, 7, 8, 9]. Daher ist es wünschenswert, die Eigenschaften der Kontakte durch Wahl der Wachstumsparameter und Materialien möglichst exakt einstellen zu können.

Wie jüngst gezeigt werden konnte, ist es mit Hilfe großflächiger SCHOTTKY-Kontakte möglich, Einblicke in die Reaktionen von Atomen bzw. Molekülen aus der Gasphase mit den Oberflächen von Metallen zu gewinnen [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Ggf. könnte eine zukünftige Generation von spezies-selektiven aktiven Gassensoren auf diesem Funktionsprinzip basieren.

Der vom Sensor generierte sog. „Chemostrom“ ist proportional zur Auftreffrate der Atome oder Moleküle - also im thermodynamischen Gleichgewicht zum Partialdruck - und zur aktiven Fläche der Diode. Daher ist es nötig, möglichst großflächige SCHOTTKY-Kontakte herzustellen.

Über solche großflächigen SCHOTTKY-Kontakte existieren bisher nur wenige detaillierte Untersuchungen. Dies wurde zum Anlaß für die vorliegende Arbeit genommen. Dabei wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, sowohl die morphologischen und strukturellen als auch die chemischen, vibronischen, elektroni-

schen und Transporteigenschaften der Kontakte zu bestimmen. Dazu standen im Rahmen dieser Arbeit folgende Meßmethoden zur Verfügung:

- Rasterelektronenmikroskopie,
- Rasterkraftmikroskopie,
- Beugung niederenergetischer Elektronen,
- Strom/Spannungs-Messungen senkrecht zur Metall/Halbleiter-Grenzfläche,
- „Chemostrommessungen“,
- Elektronenenergieverlustspektroskopie mit niederenergetischen Elektronen,
- AUGER-Elektronenspektroskopie,
- Photoelektronenspektroskopie mit ultraviolettem Licht und
- hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Als Substratmaterial wurde Silizium mit einer (111)-Oberflächenorientierung und als Adsorbat Silber gewählt, da von diesem System bekannt ist, daß sich eine nahezu atomar scharfe Grenzfläche ausbildet und es zu keiner Durchmischung von Ag und Si bzw. Silizidbildung kommt [4]. Außerdem besitzt Ag eine nahezu „s-förmige“ Zustandsdichte an der FERMI-Energie E_F , da die Energie der d-Bänder ca. 4 bis 8 eV unterhalb von E_F liegt [16].

An diese Einleitung schließen 4 weitere Kapitel an.

- Das zweite Kapitel stellt einige physikalische Grundlagen dar, die für das Verständnis der Arbeit nötig sind, u. a. die Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche, einige Grundlagen des Filmwachstums und eine Einführung in die Theorie der SCHOTTKY-Kontakte.
- Die experimentellen Details werden im dritten Kapitel näher erläutert.
- Im vierten Kapitel sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt und im einzelnen diskutiert. Es wird sowohl das verwendete Halbleitersubstrat charakterisiert als auch auf die strukturellen, morphologischen, chemischen, vibronischen, elektronischen und Transporteigenschaften der ultradünnen Metallfilme auf den Si(111)-Oberflächen eingegangen. Am Schluß dieses Kapitels wird noch die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff bzw. Deuterium mit den Schichten beschrieben und erste Ergebnisse der „Chemostrommessungen“ präsentiert.
- Das fünfte Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche

Wird eine wasserstoffpassivierte Si(111)-Oberfläche auf Temperaturen oberhalb von ca. 1120 K geheizt, so setzt nach der Desorption des Wasserstoffs bei ca. 520 K ein Phasenübergang zur (7×7) -Überstruktur ein [17].

Obwohl diese Überstruktur bereits 1959 von SCHLIER *et al.* [18] beobachtet wurde, dauerte es 26 Jahre, bis die atomare Anordnung geklärt werden konnte. Entscheidende Fortschritte brachten die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM) durch BINNIG *et al.* [19] und die Anwendung der Transmissionselektronenbeugung (TED) durch TAKAYANAGI *et al.* [20, 21]. Aufgrund der, im Vergleich zu LEED, hier wesentlich höheren Elektronenenergie, kann die kinematische Streutheorie, anstatt der dynamischen Streutheorie angewendet werden, da nur Einfachstöße betrachtet werden müssen [22, 23].

Die aus diesen Messungen abgeleitete Atomanordnung des sog. „Dimer Adatom Stapelfehler (DAS)“-Modells ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Diesem Modell zufolge enthält jede (7×7) -Oberflächenmasche [4]

- ein Eckloch,
- 9 Dimere,
- 12 Adatome an Bindungsplätzen mit T_4 -Symmetrie und
- 6 Restatome (r) und (R), wobei die mit (R) gekennzeichneten Restatome einen Stapelfehler bilden.

Dies führt zu einer Reduzierung der Anzahl der freien, nicht abgesättigten Bindungen von 49 auf 19 pro Einheitszelle. Dadurch wird die Oberflächenenergie