

*”Ich glaube an Intuition und Inspiration, und das ist wichtiger als Wissen. Denn Wissen ist begrenzt, während Phantasie die ganze Welt umfaßt, den Fortschritt anregt und Bewertungen auslöst. Streng beobachtet ist es ein realer Faktor in der wissenschaftlichen Forschung.”*

Albert Einstein



Untersuchungen zur  
Wechselwirkung von Buckminsterfullerenen  
mit Siliziumoberflächen  
und zur Grenzflächendotierung  
von Metall–Silizium–Kontakten  
mit Buckminsterfullerenen

Vom Fachbereich Physik – Technologie  
der Gerhard–Mercator–Universität – Gesamthochschule Duisburg  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

Oliver Janzen

aus

Oberhausen

Referent: Prof. Dr. rer. nat. W. Mönch  
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. W. Kleemann  
Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.1999



MEINER FRAU, UNSEREM KIND.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Fullerene . . . . .	6
2.2	Oberflächenrekonstruktionen . . . . .	13
2.2.1	Si(111)- $7 \times 7$ . . . . .	14
2.2.2	Si(111):H- $1 \times 1$ . . . . .	16
2.2.3	Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . . . . .	18
2.3	MiGS-Modell des SCHOTTKY-Kontaktes . . . . .	19
2.3.1	Grenzflächendipole und -defekte . . . . .	24
2.3.2	Bänderdiskontinuitäten in Halbleiterheterostrukturen . . . . .	25
2.4	Stromtransport . . . . .	27
2.4.1	Theorie der thermischen Emission . . . . .	28
2.4.2	Erweiterte thermische Emission . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>35</b>
3.1	Das Probenmaterial . . . . .	35
3.1.1	Präparation der Proben . . . . .	35
3.2	Das Adsorbatmaterial . . . . .	38
3.3	Die Vakuumapparatur . . . . .	39
3.4	Die Meßmethoden . . . . .	43
3.4.1	Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	43
3.4.2	AUGER-Elektronenspektroskopie . . . . .	43
3.4.3	Photoemissionsspektroskopie . . . . .	44
3.4.4	I(V)-Meßplätze . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Wechselwirkung C<sub>60</sub>/Si(111)</b>	<b>47</b>
4.1	Charakterisierung . . . . .	47

4.2	Bedeckungsskala und Wachstumsmodi . . . . .	55
4.2.1	$C_{60}$ :Si(111)- $7 \times 7$ . . . . .	55
4.2.2	$C_{60}$ :Si(111):H- $1 \times 1$ . . . . .	63
4.2.3	$C_{60}$ :Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . . . . .	65
4.2.4	Diskussion der Wachstumsmodi . . . . .	67
4.3	Desorption und Zersetzung . . . . .	72
4.3.1	$C_{60}$ :Si(111)- $7 \times 7$ . . . . .	73
4.3.2	$C_{60}$ :Si(111):H- $1 \times 1$ . . . . .	79
4.3.3	$C_{60}$ :Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . . . . .	80
4.3.4	Diskussion des Desorptionsverhaltens . . . . .	82
4.4	Elektronische Struktur . . . . .	85
4.4.1	$C_{60}$ :Si(111)- $7 \times 7$ . . . . .	85
4.4.2	$C_{60}$ : Si(111):H- $1 \times 1$ . . . . .	92
4.4.3	$C_{60}$ :Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . . . . .	95
4.4.4	$C_{60}$ : Si(111)- $1 \times 1$ . . . . .	96
4.4.5	Diskussion der Wechselwirkungsmechanismen . . . . .	98
4.4.6	Valenzbanddiskontinuität $C_{60}$ /Si(111)- $7 \times 7$ . . . . .	105
4.4.7	Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit . . . . .	107
<b>5</b>	<b><math>C_{60}</math>-dotierte SCHOTTKY-Kontakte</b>	<b>110</b>
5.1	Ag- und Pb-Kontakte . . . . .	110
5.1.1	$C_{60}$ -Dotierung ohne Anlassen . . . . .	110
5.1.2	Dotierung mit thermisch erzeugten Monolagenfilmen . . . . .	114
5.2	Pd-Kontakte . . . . .	129
5.3	Barrierenhöhen und Stromtransportmechanismus . . . . .	132
5.3.1	$C_{60}$ -induzierte Barrierenhöhenänderung . . . . .	135
5.4	Schichtdickenabhängigkeit der Barrierenhöhe . . . . .	138
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>144</b>
<b>A</b>	<b>Wechselwirkung <math>C_{60}</math>/Elektronenstrahl</b>	<b>149</b>
<b>B</b>	<b>Tabellen</b>	<b>152</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>169</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entdeckung der  $C_{60}$ -Moleküle, welche auch Buckminsterfullerene genannt werden, im Jahre 1985 [KrS85] hat großes Interesse in vielen Bereichen der wissenschaftlichen Forschung ausgelöst. Dieses wurde geprägt durch die einzigartige Käfigstruktur, die damit verbundenen physikalischen und chemischen Eigenschaften und die später gefundene Vielzahl weiterer Kohlenstoffmoleküle mit käfigartiger Struktur, den Fullerenen. Potentielle Anwendungen von  $C_{60}$  liegen unter anderem in neuen Chemikalien mit medizinischer Relevanz, Schutzbeschichtungen gegen zu hohe Lichteinstrahlung (optische Limiter), neue supraleitende Materialien, der Nutzung als Schmiermittel sowie als Bausteine für die Herstellung von Nanostrukturen [Dre96].

In kristallinem  $C_{60}$  werden keine chemischen Bindungen zwischen den  $C_{60}$ -Molekülen ausgebildet.  $C_{60}$ -Kristalle werden durch VAN DER WAALS-Kräfte zusammengehalten. Da die Moleküle als Ganzes erhalten bleiben, spricht man vom molekularen Festkörper. Zwischen den elektronischen Bändern, die sich aus den höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Molekülorbitalen bilden, existiert eine direkte Bandlücke von etwa 2 eV. Kristallines  $C_{60}$  ist somit ein Halbleiter.

Die technologische Relevanz von  $C_{60}$  für Halbleiterbauelemente konnte bislang nur mit wenigen Experimenten geprüft werden. Hier wurde beispielsweise an verschiedenen  $C_{60}$ -basierten Halbleiterheterostrukturen gleichrichtendes Verhalten nachgewiesen [KCh95, KCh96, KCh99], photovoltaische Zellen aus  $C_{60}$  konnten hergestellt werden [Kol96, Kat98, Kat99], und die Einsatzmöglichkeit von  $C_{60}$ -Filmen als aktive Schicht in Feldeffekttransistoren wurde gezeigt [Had95]. Die charakteristischen Eigenschaften der meisten Halbleiterbauelemente werden durch Effekte an den Grenzflächen bestimmt. Hierbei spielt die Wechselwirkung zwischen den Materialien, die sich an der Grenzfläche gegenüberstehen, eine zen-

trale Rolle. Diesbezüglich sind im Rahmen dieser Arbeit folgende physikalischen Fragestellungen bearbeitet worden:

### 1. Die Wechselwirkung von $C_{60}$ mit Si(111)-Oberflächen

Die Adsorption und das Wachstum von  $C_{60}$  auf Si-Oberflächen ist wegen der hohen technologischen Bedeutung des Si ein aktiver Forschungsgegenstand. Hierzu sind bislang eine Vielzahl von Untersuchungen mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) an Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen durchgeführt worden [Wan92, Sak93, Xu93, BaH93, ChX94, Che94a, Che94b, Dun96a]. Diese liefern die Information, daß  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen "fest" gebunden ist, geben jedoch keinen Aufschluß über den Wechselwirkungsmechanismus. Weitere Arbeiten nutzten zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen die Photoemissionsspektroskopie (PES) [Mor98, Skm98b] oder die Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) [Sut94, Sut98] und kommen zu zueinander widersprüchlichen Ergebnissen.

Bei der Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit Oberflächen stellt sich die Frage, ob Oberfläche und Molekül sich gegenseitig polarisieren und somit wie die Moleküle im  $C_{60}$ -Kristall über VAN DER WAALS-Kräfte wechselwirken, oder ob es zu einem Ladungstransfer vom Si ins  $C_{60}$  und somit zu ionischer Bindung kommt. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung kovalenter, und dann nur partiell ionischer Bindungen zwischen  $C_{60}$  und den Oberflächenatomen.

Durch die Terminierung der Si(111)-Oberflächen mit einer Lage H oder Ag lassen sich sogenannte Si(111):H- $1 \times 1$ - und Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen herstellen. Diese besitzen im Gegensatz zur Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche keine freien Bindungsorbitale und verhalten sich daher weniger reaktiv. Die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit diesen Oberflächen ist bislang unbekannt.

Die vorliegende Arbeit ist die erste vergleichende Studie, in der die Wachstumsmodi, das Desorptionsverhalten und über die elektronische Struktur der adsorbierten Moleküle die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit den oben genannten, verschieden rekonstruierten Si(111)-Oberflächen untersucht wurden.

Bringt man mehrere Lagen  $C_{60}$  auf das Substrat auf, so bildet der  $C_{60}$ -Film Festkörpereigenschaften aus. Wegen des halbleitenden Charakters des  $C_{60}$  entsteht eine Halbleiterheterostruktur, deren elektronische Eigenschaften durch die Valenzbanddiskontinuität an der  $C_{60}$ /Si-Grenzfläche bestimmt

werden. Diese Größe war bislang in der Literatur [KCh95, Zhu96] umstritten und konnte anhand der durchgeführten PES–Untersuchungen ermittelt werden. Die Ergebnisse zu diesem Thema wurden bereits unter dem Titel *Valence–band discontinuity at the  $C_{60}/Si(111)$ - $7\times 7$ -interface* (J. Phys.: Cond. Matter **11** (1999) L111) veröffentlicht. Eine Kopie dieses Artikels ist am Ende der Arbeit angefügt.

## 2. Der Einfluß von $C_{60}$ auf Metall–Halbleiter–Kontakte

Ein einfaches Bauelement stellt der Metall–Halbleiter–Kontakt dar. Seine elektronischen Eigenschaften werden durch die sogenannte Barrierenhöhe, dem energetischen Abstand zwischen dem FERMI–Niveau und der Bandkante der Majoritätsladungsträger, bestimmt. Das Einbringen von Zwischenschichten in die Kontakte verfolgt meist das Ziel, die Barrierenhöhe zu verändern. Hierbei sind bislang atomare Lagen (siehe z.B. [Zan92, Kaw94, Kam95a]) oder dünne Festkörperschichten benutzt worden (siehe z.B. [Car71, Wal85, Wal88, Sob89]). Letztere konnten teilweise auch dazu verwendet werden, die Diffusion des Metalls in das Halbleitermaterial zu verhindern.

Der Einfluß von  $C_{60}$ -Zwischenschichten auf die Eigenschaften von Metall–Halbleiter–Kontakten wurde bislang nicht untersucht. Da sich hier die Möglichkeit bietet, Schichten von genau einer molekularen Lage  $C_{60}$  zu präparieren, stellen diese wegen der Ausdehnung der Moleküle von etwa 1 nm einen Zwischenfall zwischen der atomaren Dotierung und dem Einbringen dünner Festkörperschichten dar. Die hierzu durchgeführten Untersuchungen sollen Aufschluß darüber geben, ob und inwiefern sich die Barrierenhöhen der Kontakte durch  $C_{60}$  beeinflussen lassen. Um Aussagen über die physikalische Ursache der Barrierenhöhenänderungen treffen zu können, wurden Ag-, Pb- und Pd-Kontakte auf  $C_{60}$ -bedeckten Si(111)-Oberflächen präpariert, bei denen sowohl das Herstellungsverfahren als auch die Dicke der  $C_{60}$ -Schicht variiert wurde. Hierbei stellt Pd einen Sonderfall dar, da es im Gegensatz zu Ag und Pb schon bei Zimmertemperatur mit Si reagiert, sodaß  $Pd_2Si$  entsteht [Abb80, Rub81]. Am Beispiel Pd wurde exemplarisch geprüft, ob die Diffusion Silizid-bildender Metalle durch  $C_{60}$  unterdrückt werden kann.

Die weitere Darstellung ist so gegliedert, daß sich an diese Einleitung folgende fünf Kapitel anschließen:

- Im zweiten Kapitel werden wichtige Eigenschaften von  $C_{60}$ -Molekülen und

-Kristallen erläutert und die Rekonstruktionen der untersuchten Oberflächen vorgestellt. Des Weiteren wird ein Modell zur Barrierenhöhe des Metall-Halbleiter-Kontaktes und die zur Bestimmung der Barrierenhöhen aus Strom-Spannungs-Kennlinien wichtige Theorie des Ladungstransportes eingeführt.

- Kapitel 3 gibt die experimentellen Details wieder. Die angewendeten Verfahrenswesen und die eingesetzten Meßmethoden werden beschrieben.
- Das vierte Kapitel präsentiert die experimentellen Ergebnisse zur Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit den verschiedenen rekonstruierten Si(111)-Oberflächen.
- Die Dotierung der Metall-Halbleiter-Kontakte mit  $C_{60}$  wird in Kapitel 5 behandelt.
- Das Kapitel 6 faßt die Ergebnisse zusammen.

In der folgenden Tabelle sind Akronyme und Abkürzungen, die in dieser Arbeit häufig verwendet werden, zusammengestellt.

AES	–	<i>AUGER–electron spectroscopy</i> AUGER–Elektronenspektroskopie
CMA	–	<i>cylindrical mirror analyser</i> Zylinderspiegelanalysator
<i>db</i>	–	<i>dangling bond</i> unabgesättigte Bindung
DK	–	Dielektrizitätskonstante
HOMO	–	<i>highest occupied molecular orbital</i> Höchstes besetztes Molekülorbital
HSA	–	<i>hemispherical analyser</i> Hemisphärischer Analysator
LEED	–	<i>low–energy electron diffraction</i> Beugung niederenergetischer Elektronen
LUMO	–	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> Tiefstes unbesetztes Molekülorbital
ML	–	Monolage
PES	–	<i>photoemission spectroscopy</i> Photoemissionsspektroskopie
STM	–	<i>scanning tunneling microscopy</i> Rastertunnelmikroskopie
UHV	–	Ultrahochvakuum
UPS	–	<i>ultraviolet photoemission spectroscopy</i> Photoemissionsspektroskopie mit ultraviolettem Licht
XPS	–	<i>X–ray photoemission spectroscopy</i> Photoemissionsspektroskopie mit Röntgenlicht