

”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

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	6
2.1	Fullerene	6
2.2	Oberflächenrekonstruktionen	13
2.2.1	Si(111)- 7×7	14
2.2.2	Si(111):H- 1×1	16
2.2.3	Si(111):Ag-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	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
3	Experimentelles	35
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
4	Wechselwirkung C₆₀/Si(111)	47
4.1	Charakterisierung	47

4.2	Bedeckungsskala und Wachstumsmodi	55
4.2.1	C_{60} :Si(111)- 7×7	55
4.2.2	C_{60} :Si(111):H- 1×1	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)- 7×7	73
4.3.2	C_{60} :Si(111):H- 1×1	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)- 7×7	85
4.4.2	C_{60} : Si(111):H- 1×1	92
4.4.3	C_{60} :Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	95
4.4.4	C_{60} : Si(111)- 1×1	96
4.4.5	Diskussion der Wechselwirkungsmechanismen	98
4.4.6	Valenzbanddiskontinuität C_{60} /Si(111)- 7×7	105
4.4.7	Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit	107
5	C_{60}-dotierte SCHOTTKY-Kontakte	110
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
6	Zusammenfassung	144
A	Wechselwirkung C_{60}/Elektronenstrahl	149
B	Tabellen	152
	Literaturverzeichnis	155
	Veröffentlichungen	169

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)- 7×7 -Oberflächen durchgeführt worden [Wan92, Sak93, Xu93, BaH93, ChX94, Che94a, Che94b, Dun96a]. Diese liefern die Information, daß C_{60} auf Si(111)- 7×7 -Oberflächen "fest" gebunden ist, geben jedoch keinen Aufschluß über den Wechselwirkungsmechanismus. Weitere Arbeiten nutzten zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen C_{60} und Si(111)- 7×7 -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- 1×1 - und Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen herstellen. Diese besitzen im Gegensatz zur Si(111)- 7×7 -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 Verfahrensweisen 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