

Mikroskopie mit ballistischen Elektronen und Löchern

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.
genehmigte

Dissertation

von

Alexander M. Bernhart

geboren am 15. Februar 1978 in Offenburg

1. Gutachter:	Prof. Dr. Möller
2. Gutachter:	Prof. Dr. Smoliner
Mitglied der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Wucher
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Guhr
Eingereicht am:	28. August 2012
Tag der Disputation:	14. Dezember 2012

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert Messungen zum ballistischen Transport von Elektronen und Löchern an Metallfilmen, organische Molekülen und Oxidschichten. Die Messungen basieren auf der Methode der ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie BEEM und ballistischen Löchern Emissions Mikroskopie (BHEM).

Antimon (*Sb*) wurde auf ein n-dotiertes Silizium *Si*(001) und *Si*(111)-Substrat aufgebracht. Durch die Präparation bei tiefen Temperaturen konnte zwischen dem Antimon und dem Siliziumsubstrat ein Schottkykontakt hergestellt werden. Die topografische Untersuchung der Oberfläche der *Sb/Si*-Dioden zeigt eine raue, polykristalline Struktur. Mit einer BEES-Messung (ballistische Elektronen Emissions Spektroskopie) konnte die Barrierenhöhe der *Sb/Si*-Dioden abgeschätzt werden.

Zusätzlich wurde mit BHEM der ballistische Löchertransport durch das *PTCDA* Molekül untersucht werden. Die *PTCDA*-Moleküle wurden dafür auf eine Bismut-Silizium (*Bi/Si*) Schottkydiode aufgebracht. Die Moleküle ordneten sich auf dem Bismut in der bekannten Herringbone Struktur an. In den BHEM Aufnahmen konnte auf den Molekülinseln ein molekularer Auflösung erreicht werden.

Zum Schluss wurde die Oxidschicht an MIM-Dioden (Metall-Isolator-Metall) mit BEEM und BHEM Messungen untersucht. Die Ergebnisse widersprechen den gängigen BEEM Theorien. Aus diesem Grund wurde die Transmission von den Ladungsträgern durch die Oxidschicht simuliert und mit den Messdaten verglichen. Mit dieser Methode ist es gelungen aus den Messdaten ein Modell für die Barriere vorzuschlagen, das die experimentellen Ergebnisse richtig beschreibt.

Abstract

The present work focuses on the ballistic transport of electrons and holes through metallic layers, organic molecules and oxide layers. The studies were performed using the techniques of ballistic electron emission microscopy BEEM and ballistic hole emission microscopy BHEM.

Antimony (*Sb*) was deposited onto n-doped *Si*(001) and *Si*(111) silicon substrates. The low-temperature deposition enabled the formation of Schottky barriers between the antimony film and silicon substrate. The study of the *Sb/Si*-diode surface shows a polycrystalline structure. By means of BEES measurements (ballistic electron emission spectroscopy) the barrier height of the *Sb/Si*-diodes could be estimated from the onset of the BEEM current. In addition, the ballistic transport of holes through the *PTCDA* molecule was analyzed using BHEM. The *PTCDA* molecules were deposited onto a bismuth-silicon (*Bi/Si*) Schottky diode. On the bismuth surface the *PTCDA* molecules formed the well-known herringbone structure. The BHEM signal shows molecular resolution for the molecular islands.

Finally, MIM-diodes (metal-insulator-metal) were analyzed using BEEM and BHEM. The measurements were found to be in conflict with the established BEEM theory. For this reason, the transmission of the charge carriers through the oxide barrier was simulated and compared with the measured data. With this technique it is possible to propose a model for the oxide barrier that is in good agreement with the experimental results.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen	11
1. Einleitung	13
2. Grundlagen und Theorie	17
2.1. Rastertunnelmikroskopie	17
2.1.1. Theorie des Tunelleffekts nach Simmons	20
2.1.2. Tunnelmodell nach Tersoff und Hamann	23
2.2. Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie	27
2.2.1. Der Schottky-Kontakt	29
2.2.2. Der Metall-Isolator-Metall-Kontakt	34
2.2.3. Theorie nach Bell und Kaiser	39
3. Experimenteller Aufbau	43
3.1. Das Nanoprobe	43
3.2. Beugung mit niederenergetischen Elektronen (LEED)	48
3.3. Rasterelektronenmikroskop (SEM)	50
3.4. Präparation der STM Spitzen	53
3.5. Messdatenerfassung und Auswertung	61
3.6. Kalibrierung des STM	62
3.7. Aufdampfquellen	62
4. Präparation der Proben	65
4.1. Silizium (Si(111) und Si(001))	65
4.2. Bismut auf Silizium	68
4.3. Antimon auf Silizium	70
4.4. Organische Molekülschichten	76
4.5. Metall-Isolator-Metall Strukturen (MIM)	78

5. Ballistischer Transport durch Antimon/Silizium Dioden	81
5.1. Antimon auf Si(001)	82
5.2. Antimon auf Si(111)	89
5.3. Fazit	92
6. Ballistischer Transport durch Molekülschichten	95
6.1. BHEM Messungen an PTCDA	95
6.2. Fazit	102
7. Ballistischer Transport durch MIM-Strukturen	105
7.1. Ag/TaO _x /Ta - MIM	105
7.2. Ag/AlO _x /Al - MIM	112
7.3. Fazit	118
8. Zusammenfassung	121
A. Anhang	127
A.1. Simulation der Transmission von heißen Ladungsträgern durch eine Tunnelbarriere	127
Literaturverzeichnis	143
Danksagung	146
Veröffentlichungen	147
Artikel	147
Konferenzbeiträge	149
Vorträge	149
Poster	149
Erklärung	151

Verzeichnis der Abkürzungen

STM	scanning tunneling microscope
BEEM	ballistic electron emission microscopy
BHEM	ballistic hole emission microscopy
BEES	ballistic electron emission spectroscopy
BK-Model	Bell und Kaiser Modell
BEES	ballistic electron emission spectroscopy
MIM	Metall Isolator Metall
LDOS	local density of state
MFP	mean free path
U_{Bias}	Tunnelspannung an der Probe
U_{tip}	Tunnelspannung an der Tunnelspitze
IVC	Strom-Spannungs Konverter
PTCDA	3,4,9,10 Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

UHV	Ultrahochvakuum
ML	Monolage
LEED	low energy electron diffraction
SEM	scanning electron microscope
DSP	Digitaler Signalprozessor
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
LT	low temperature

1. Einleitung

Im Jahre 1959 leitete Richard Feynman mit seinem Vortrag „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ das Zeitalter der Nanotechnologie ein [1]. Heute gilt die Nanotechnologie als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts.

Wissenschaftlich betrachtet befasst sich die Nanotechnologie mit Materialien und deren Eigenschaften in Bereichen kleiner 100 nm. In dieser Größenordnung spielen die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Volumeneigenschaften eine immer größere Rolle. Durch die Nanotechnologie eröffnet sich eine Vielzahl neuer Möglichkeiten und Perspektiven. Jedoch bringt diese sich so rasch entwickelte Technologie auch Probleme mit sich, die sich erst in dieser Größenordnung bemerkbar machen.

Ein Ziel der Computerindustrie ist es z.B. die strukturelle Größe der Transistoren auf einem Chip zu verkleinern, umso eine größere Transistorendichte zu realisieren, wodurch die Rechenleistung des Computers gesteigert wird. Dies ist jedoch nur begrenzt möglich. Bei Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern zeigt sich der Quantencharakter der Elektronen. Die Elektronen verhalten sich nicht mehr nur wie Teilchen die den elektrischen Strom tragen, sondern auch wie Wellen. Die Elektronen können nur noch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit lokalisiert werden, und so auf benachbarten Leiterbahnen überspringen, wodurch die Funktion des Bauteils gestört wird. Durch die zunehmende Miniaturisierung der Leiterbahnen steigen auch die Leistungsdichte sowie die Stromdichte in den Computerchips. Diese ist wiederum mit einer Erhöhung der Wärmeentwicklung verbunden, die schlussendlich die Lebensdauer des Bauteils verkürzt.

Um diese Probleme zu umgehen, ist ein neuer technologischer Ansatz von Nöten. Ein möglicher Ansatz bietet möglicherweise die in dieser Arbeit vorgestellte Eigenschaft des ballistischen Transports. In konventionellen Bauelementen findet ein diffuser Ladungstransport statt. Die Ladungsträger werden wie nach dem Drude-Modell beschrieben durch Stöße an Gitterionen abgebremst [2]. Die Geschwindigkeit der Ladungsträger wird dadurch auf die sogenannte Driftgeschwindigkeit limitiert und es entsteht die bereits erwähnte Verlustwärme. Eine wichtige Kenngröße des Ladungstransport ist dabei die mittlere freie Weglänge λ

(MFP) der Ladungsträger, die die mittlere Wegstrecke zwischen zwei Stößen angibt. Ist z.B. die Wegstrecke der Ladungsträger die sie zurücklegen kleiner als die MFP in einem Bauelement, so findet ein ballistischer Transport statt. In solch einem ballistischen Bauelement wie z.B. dem Y-Transistor [3] findet im Gegensatz zu herkömmlichen Bauelementen keine Streuung statt, wodurch die Wärmeentwicklung praktisch auf null reduziert wird. Die Geschwindigkeit der Ladungsträger kann in diesen Bauelementen größer als die Driftgeschwindigkeit werden, wodurch höher Schaltfrequenzen möglich werden [4][5]. Zur Optimierung und Entwicklung solcher Bauteile ist ein grundlegendes Studium des ballistischen Transports von Nöten.

Diese Arbeit ist in dem Teilprojekt C1 „Energiedissipation ballistischer Elektronen“ des Sonderforschungsbereich 616 eingebunden. Ziel dieser Arbeit war es, mit der Messmethode der ballistischen Elektronen Emission Mikroskopie (BEEM) den Transport von heißen Ladungsträgern in metallischen Systemen und organischen Molekülen zu untersuchen um somit die Grundlage für ballistische Bauelemente auf metallischer und organischer Basis zu schaffen. Die ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie wurde 1988 von Bell und Kaiser [6] [7] entwickelt und basiert auf einem Rastertunnelmikroskop (STM) in einer drei Elektrodenanordnung. Mit einer STM Spitze (Emitter) werden heiße Ladungsträger in die Probe (Basis) injiziert. Die Tunnelspannung bestimmt dabei, ob heiße Elektronen oder Löcher in die Probe injiziert werden. Die Probe besteht dabei aus einem metallischen Film, welcher auf einem Halbleiter aufgebracht wurde. Die injizierten Ladungsträger propagieren durch den Metallfilm und wechselwirken mit einem gewissen Prozentsatz mit diesem. Dabei verlieren die Ladungsträger Energie. An der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Halbleiter existiert eine Schottkybarriere, die als Energiefilter dient. Die Schottkybarriere ist dabei so bemessen, das nur Ladungsträger sie überwinden können die keine Energie verloren haben. Der Anteil der injizierten Ladungsträger welcher die Barriere überwinden, kann in dem Halbleiter (Kollektor) als separater Strom gemessen werden.

Mit dieser Messmethode ist es möglich lokal die Transmission von Ladungsträgern durch metallische und molekularen Systemen abzubilden, sowie Grenzschichten mit einer nanoskopischen Auflösung zu charakterisieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem ballistischen Transport in den folgenden drei Systemen:

1. **Ballistischer Elektronen Transport durch Antimon/Silizium Dioden.**

In diesem Abschnitt wird die Analyse von Antimon/Silizium Schottkydioden vorgestellt. Bei der Charakterisierung der Schottkydioden stellen sich folgende Fragen:

- Wie effizient sind die Dioden?
 - Kann die Effizienz durch die Präparation oder Wahl der Substratorientierung gesteigert werden?
 - Wie homogen ist der ballistische Transport durch diese Dioden?
2. **Ballistischer Löcher Transport durch *PTCDA*-Molekülschichten.**
- Dieser Teil der Arbeit stellt eine Ergänzung zu den Messungen von A. Bannani *et al.* [8] da. A. Bannani *et al.* untersuchten mittels BEEM den ballistischen Transport von Elektronen durch eine *PTCDA*-Molekülschicht. In dieser Arbeit wird nun der ballistische Transport von Löcher durch eine *PTCDA*-Molekülschicht untersucht und somit das Transportbild durch das *PTCDA*-Molekül vervollständigt.
3. **Ballistischer Elektronen und Löchern Transport durch Metall-Isolator-Metall-Schichtsysteme.**
- Das Ziel dieser Messreihe ist die Charakterisierung der Oxidbarriere von MIM-Dioden. MIM-Dioden werden in vielen physikalischen Experimenten als Detektor für heiße Ladungsträgern verwendet [9][10]. Dabei Stellt sich die Frage ab welcher energetischen Schwelle heiße Ladungsträger gemessen werden können und wie homogen die Transmission durch diese Dioden ist. Mittels BEEM wird in dieser Arbeit eine Methode vorgestellt, mit der die Höhe der Barriere, und damit die Schwelle des Detektors, an MIM-Dioden untersucht werden kann.

2. Grundlagen und Theorie

2.1. Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (kurz RTM, englisch scanning tunnelling microscopy, STM) ist eine Methode zur atomaren Analyse von elektrisch leitenden und halbleitenden Oberflächen [11][12]. Das STM verwendet hierzu im Gegensatz zu herkömmlichen Mikroskopen keine optischen Elemente wie z.B. Linsen, sondern rastert die Oberfläche mit einer sehr feinen metallischen Spitze ab (Abbildung 2.1).

Die Spitze wird dabei mit Hilfe einer Regelelektronik in einem Abstand $z \approx 0.5 - 1 \text{ nm}$ über der Oberfläche gehalten. Die Bewegung und Positionierung der Spitze erfolgt durch Piezokeramiken. Diese Keramiken lassen sich durch Anlegen einer elektrischen Spannung definiert und reproduzierbar um wenige Nanometer verformen.

Durch Anlegen einer Spannung U_{Bias} zwischen der Spitze und der Probe fließt ein so genannter Tunnelstrom I_{T} . Die Existenz dieses Stroms ist klassisch nicht zu erklären und kann nur quantenmechanisch durch den Tunneleffekt beschrieben werden. Folgendes Gedankenexperiment soll ein Verständnis für den Tunneleffekt liefern:

Eine Kugel bewegt sich mit einer Geschwindigkeit v auf eine schiefe Ebene der Höhe h zu (Abbildung 2.2). Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik wird die Kugel der Masse m die Ebene hinaufrollen und dabei immer langsamer werden. Sie wandelt ihre kinetische Energie $E_{\text{Kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ in potentielle Energie $E_{\text{pot}} = mgh$ um. Die Kugel kann das Hindernis nur überwinden, wenn ihre anfängliche kinetische Energie höher als die potentielle Energie der Barriere ist. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist es jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich, dass die Kugel auf der anderen Seite des Hindernisses erscheint, auch wenn ihre Energie geringer als die der Barriere ist. Man sagt, die Kugel habe das Hindernis durchtunnelt. Daher der Name Tunneleffekt. Dabei ist zu beachten, dass sich die Kugel nicht wirklich einen Tunnel durch das Hindernis gräbt, sondern instantan auf der anderen Seite erscheint.

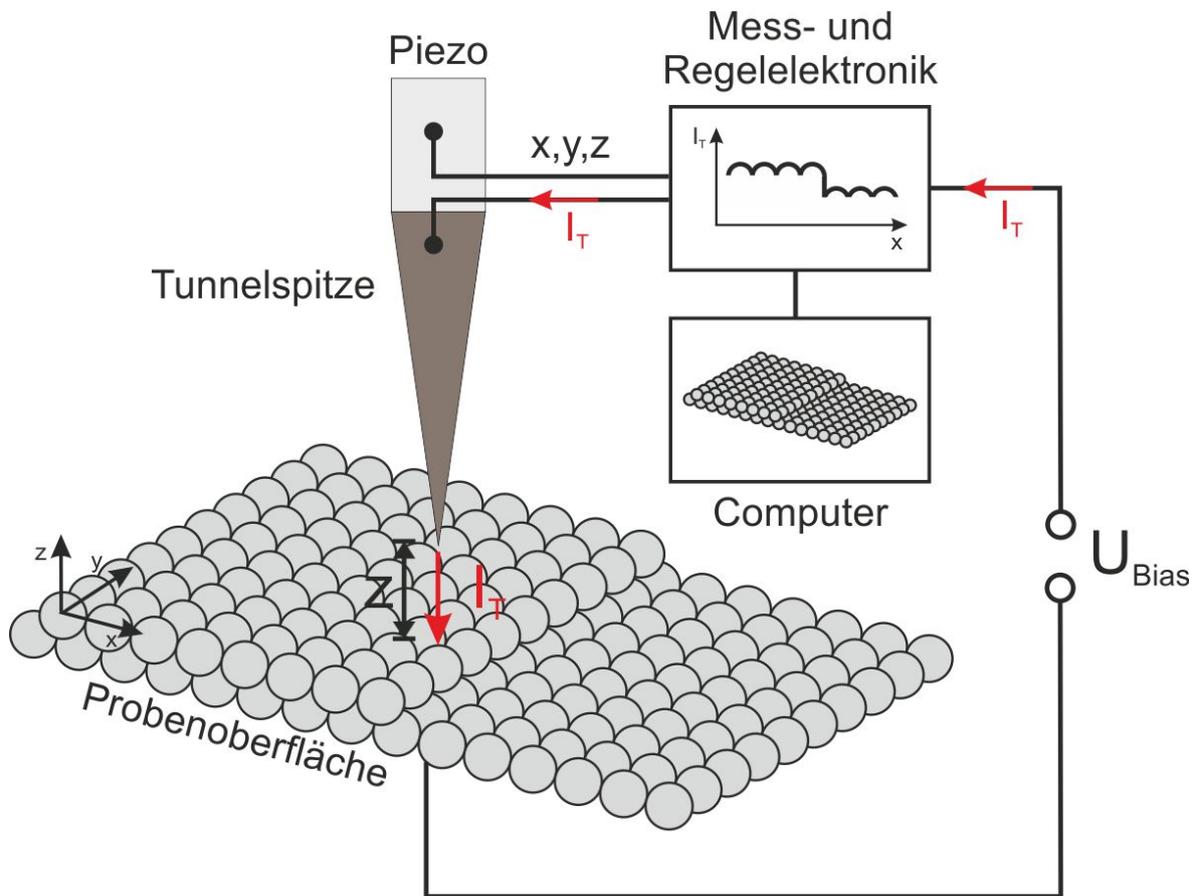


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau eines STM. Eine sehr feine metallische Spitze wird durch eine Piezokeramik in einem Abstand z vor der Probenoberfläche gehalten. Durch anlegen der Tunnelspannung U_{Bias} fließt der abstandsabhängige Tunnelstrom I_T . Die Spitze rastert die Probenoberfläche (x,y) mit Hilfe einer Mess- und Regelelektronik ab und rekonstruiert die Oberflächentopografie mittels eines Computer.

Bei dem STM verhalten sich die Elektronen wie die Kugel in dem Gedankenexperiment. Die Vakuumbarrriere zwischen der Spitze und der Probe ist das Äquivalent zur schiefen Ebene. Klassisch gesehen ist der Stromkreis in Abbildung 2.1 nicht geschlossen, solange die Spitze und die Probe sich nicht berühren. Bei hinreichend kleinem Abstand zwischen der Spitze und der Probe tritt jedoch der Tunneleffekt in Kraft und der Stromkreis wird durch den Tunnelkontakt geschlossen.

Der Tunnelstrom hängt exponentiell von dem Abstand z zwischen der Spitze und der Probe

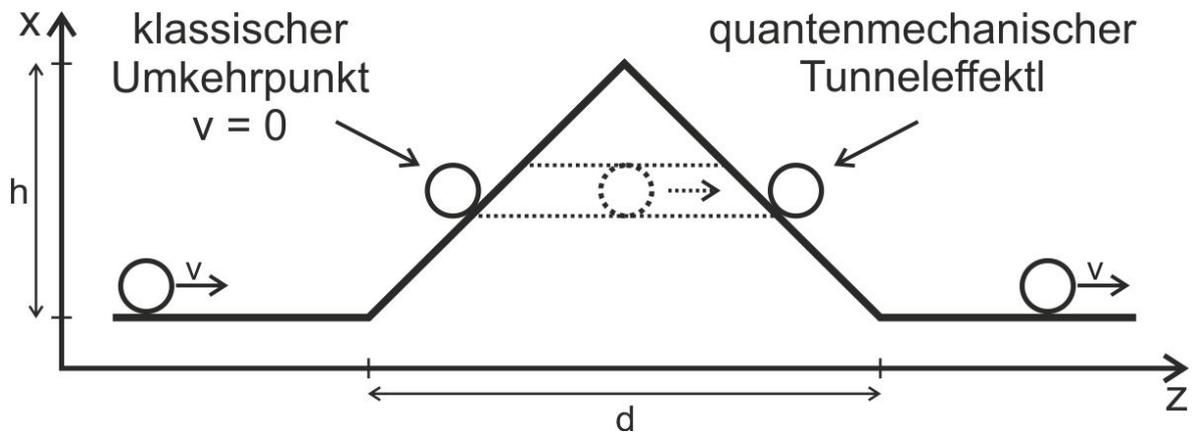


Abbildung 2.2.: Gedankenexperiment zum Tunneleffekt. Eine Kugel rollt mit einer Geschwindigkeit v auf eine schiefe Ebene der Höhe h zu. Nach der klassischen Mechanik gilt, dass die Kugel für Geschwindigkeiten $v < \sqrt{2gh}$ das Hindernis nicht überwinden kann. In der Quantenmechanik existiert jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass die Kugel auf der anderen Seite des Hindernisses erscheint, auch wenn sie klassisch gesehen nicht genügend Energie hätte. Es scheint als hätte sich die Kugel durch das Hindernis einen „Tunnel gegraben“.

ab.

$$I_T \propto e^{-\frac{z}{\kappa}}$$

Die Abklinglänge κ des Tunnelstroms ist eine materialspezifische Konstante, die sich aus den Austrittsarbeiten der Spitze und Probe sowie der elektrischen Zustandsdichten, der Form der Spitze, etc., ergibt und liegt in der Größenordnung von $\kappa \approx 0.1 \text{ nm}$. Verändert sich somit der Abstand z um 0.1 nm , so reagiert der Tunnelstrom I_T mit einer Änderung seines Betrags um eine Größenordnung. Diese Empfindlichkeit ermöglicht es atomare Abstandsänderungen zu messen.

Das STM kann in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Modus des konstanten Tunnelstroms (engl. constant current mode) verwendet. Der Tunnelstrom wird mit einem Strom-Spannungs-Konverter (IVC) in ein Spannungssignal umgewandelt und verstärkt, da man in elektronischen Schaltkreisen einfacher mit Spannungsdifferenzen arbeiten kann. Dieses Spannungssignal wird anschließend in der Regelelektronik gleichgerichtet und logarithmiert, um eine lineare Beziehung zwischen dem Tunnelstrom und dem Tunnelabstand zu erhalten. Der Tunnelstrom wird mit einem Soll-

wert verglichen und eine Regeldifferenz gebildet. Die Regelelektronik versucht nun die Regeldifferenz zu kompensieren, indem es den Abstand Spitze/Probe so verändert, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Das Ausgangssignal des Regelmoduls ist folglich direkt proportional zur z-Position der Spitze. Durch simultanes Abrastern der Oberfläche und Aufzeichnen des z-Signals der Spitze erhält man somit eine 3-dimensionale topografische Landkarte der Oberfläche (Abbildung 2.3). Dabei ist zu beachten, dass der Tunnelstrom nicht nur eine Funktion des Abstandes ist, sondern auch von materialspezifischen Parame-

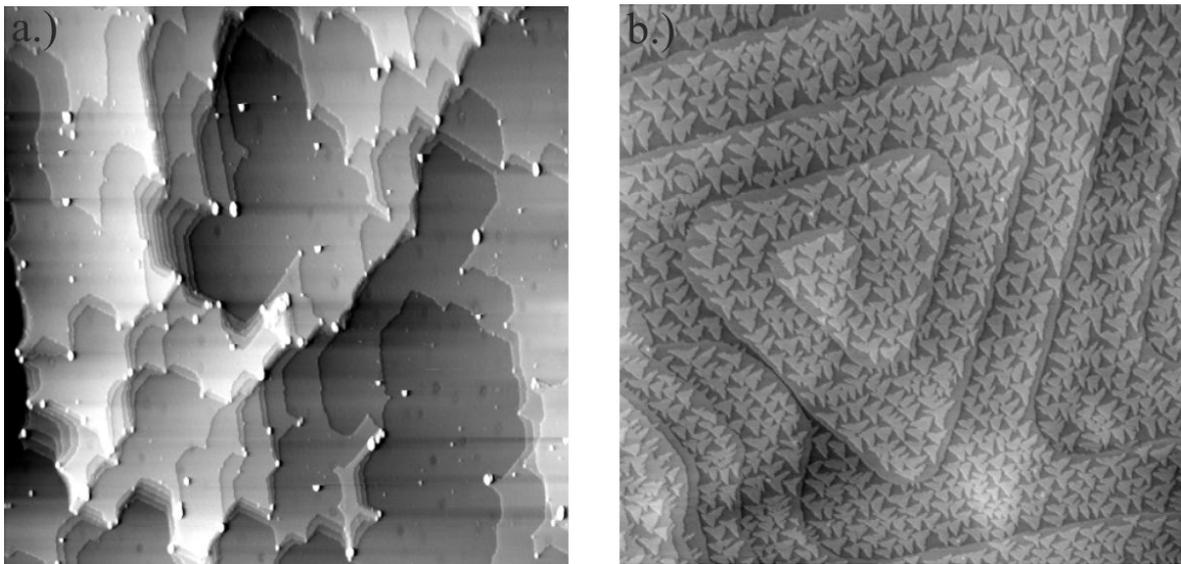


Abbildung 2.3.: a.) STM Aufnahme einer Gold(111) Einkristalloberfläche $U_{Bias} = 60 \text{ mV}, I_T = 8 \text{ pA}$. b.) STM Aufnahme eines Bismut(111) Films auf einem Si(001)-Substrats $U_{Bias} = 1.8 \text{ V}, I_T = 17 \text{ pA}$ [13].

tern abhängt. So ist die Interpretation der Bilder nicht immer eindeutig; bspw. wenn eine Oberfläche aus verschiedenen Elementen oder Molekülen aufgebaut ist.

Das STM gehört heutzutage zu den wichtigsten Analysegeräten in der Oberflächenphysik, der Materialforschung, Chemie und Biologie. Das STM wurde 1981 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelt [11][12]. 1986 erhielten sie zusammen mit Ernst Ruska, dem Erfinder des Elektronenmikroskops, den Nobelpreis für Physik.

2.1.1. Theorie des Tunelleffekts nach Simmons

In diesem Abschnitt wird der Tunneleffekt an zwei gleichen metallischen Elektroden, die durch eine isolierende Schicht voneinander getrennt sind, betrachtet. Diese geometrische

Anordnung wird auch kurz MIM-Diode (Metall-Isolator-Metall) oder auch Tunnelodiode genannt und findet große Anwendung in der Technik und Forschung [14].

Sommerfeld und Bethe [15] lieferten erstmals 1933 eine Näherung des Tunnelstroms für sehr kleine und sehr große Spannungen. 1951 erweiterte Holm [16] dieses Modell für allgemeine Spannungen. Diese Modelle beschreiben bis dahin den Potentialverlauf im Isolator als ein Rechteckpotential bzw. unter Berücksichtigung von Bildladungseffekten mit einer symmetrischen Parabel [17]. 1963 erweiterte Simmons schließlich die Modelle für einen beliebigen Potentialverlauf zwischen den Elektroden [18]. Die theoretische Beschreibung für die in dieser Arbeit verwendete Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) basiert auf der Theorie von Simmons. Aus diesem Grund wird diese hier ausführlich beschrieben.

Die Anzahl der Elektronen, die von der linken zur rechten Elektrode in der Abbildung 2.4 tunneln, ist gegeben durch:

$$N_1 = \int_0^{v_m} v_z n(v_z) T(E_z) dv_z \quad (2.1)$$

Hierbei wird wie in Abbildung 2.4 die Breite der Barriere in z-Richtung angenommen. E_m ist die maximale Energie der Elektronen in den Elektroden und $n(v_z)dv_z$ die Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen, deren Geschwindigkeit zwischen v_z und $v_z + dv_z$ liegt. $T(E_z)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron durch die Barriere der Höhe $V(z)$ in die andere Elektrode gelangt und ist durch die WKB-Näherung¹ [19] wie folgt gegeben:

$$T(E_x) = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_{s_1}^{s_2} [2m(V(z) - E_z)]^{\frac{1}{2}} dz \right\} \quad (2.2)$$

s_1 und s_2 sind die Schnittpunkte der Barriere mit der Fermienergie wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Mit der Substitution $E_z = \frac{1}{2}mv_z^2$ kann (2.1) in ein Integral über die Energie der Elektronen in z-Richtung dargestellt werden:

$$N_1 = \frac{1}{m} \int_0^{E_m} n(v_z) T(E_z) dE_z \quad (2.3)$$

Dabei ist E_m die maximale Energie der Elektronen in der Elektrode. Für eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung, die hier angenommen wird, ist die Anzahl der Elektronen pro

¹Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Näherung geht davon aus, dass die Wellenlänge der Elektronen klein im Vergleich zur räumlichen Ausdehnung der Potentialänderung ist.

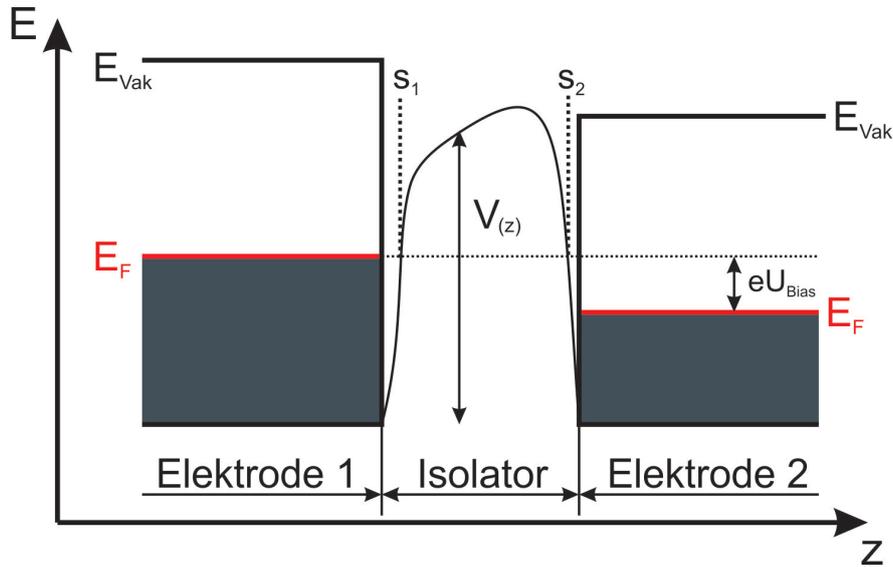


Abbildung 2.4.: Allgemeines ortsabhängiges Potential $V(z)$ zwischen zwei metallischen Elektroden. $\Delta s = s_2 - s_1$ ist der effektive Tunnelkontakt, wobei s_1 und s_2 die Schnittpunkte der Barriere an der Fermienergie E_F sind.

Einheitsvolumen in einem infinitesimalen Geschwindigkeitsintervall:

$$n(v)dv_x dv_y dv_z = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 f(E) dv_x dv_y dv_z \quad (2.4)$$

Dabei ist $f(E)$ die Fermi-Dirac-Verteilung und $2 \left(\frac{m}{h} \right)^3$ die Zustandsdichte eines freien Elektrons im v -Raum. Durch den Wechsel von kartesischen in Polarkoordinaten mit dem Flächenelement $dA = v_{||} dv_{||} d\phi$ und mit der Substitution $E_{||} = \frac{1}{2}m(v_y^2 + v_x^2) = \frac{1}{2}mv_{||}^2$ erhält man durch Integration parallel zur Oberfläche (x,y):

$$n(v_z) = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int \int_{-\infty}^{\infty} f(E) dv_y dv_x \quad (2.5)$$

$$= 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} f(E) v_{||} dv_{||} d\phi \quad (2.6)$$

$$= 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 2\pi \int_0^{\infty} \frac{f(E) v_{||}}{m v_{||}} dE_{||} \quad (2.7)$$

$$= \frac{m^2}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} f(E) dE_{||} \quad (2.8)$$

Durch Einsetzen von (2.5) in (2.3) ergibt sich für die Teilchenstromdichte:

$$N_1 = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_m} T(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E) dE_{||} \quad (2.9)$$

Die Anzahl der Elektronen, die in der Abbildung 2.4 von der rechten zur linken Elektrode tunneln, lässt sich analog bestimmen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Fermi-Dirac-Verteilung nun von $E + eU$ abhängt. Damit ergibt sich folgende Teilchenstromdichte:

$$N_2 = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_m} T(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E + eU) dE_{||} \quad (2.10)$$

Die Ladungsstromdichte $J = e(N_1 - N_2)$ ist somit für $U \neq 0$

$$J = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_m} T(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E) - f(E + eU) dE_{||} \quad (2.11)$$

In Kapitel 2.2.3 wird diese Gleichung der Ausgangspunkt für das Bell-Kaiser-Modell sein. Für kleine Spannungen und tiefe Temperaturen lässt sich die Gleichung 2.11 wie folgt annähern:

$$J = \frac{e^2 \sqrt{em\bar{\varphi}}}{h^2 \Delta s} U \cdot e^{(-A\Delta s \sqrt{\bar{\varphi}})} \quad (2.12)$$

Mit:

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} dz \varphi(z)$$

mittlere Barrierenhöhe

$$\Delta s = s_2 - s_1$$

Tunnelabstand

U

Tunnelspannung

$$A \approx \sqrt{32m\frac{\pi}{\hbar}}$$

in guter Näherung ein konstanter Faktor

Gleichung (2.11) zeigt das schon in Kapitel 2.1 erwähnte exponentielle Verhalten zwischen dem Tunnelstrom und dem Tunnelabstand. Weiterhin ist durch den linearen Zusammenhang zwischen der Tunnelspannung und dem Tunnelstrom ein ohmsches Verhalten des Tunnelkontaktes zu erkennen.

2.1.2. Tunnelmodell nach Tersoff und Hamann

Das zuvor beschriebene Modell von Simmons beschreibt gut die Eigenschaften des Tunnel-effekts und ist zeitlich lange vor der Entwicklung des STM entstanden. Für eine Interpretation einer STM Aufnahme ist dieses Modell jedoch nicht ausreichend, da die Tunnelspitze

nicht als metallische Elektrode angenähert werden kann. Die geometrische- und elektrische Struktur der Tunnelspitze hat einen wesentlichen Einfluss auf den Tunnelstrom. Tersoff und Hamann formulierten hierzu 1985 durch einen störungstheoretischen Ansatz ein Modell, welches die Geometrie der Tunnelspitze berücksichtigt [20]. Die Spitze wird als ein metallisches Atom mit einer linearen Zustandsdichte und einer s-förmigen Wellenfunktion angenommen. Der Tunnelstrom lässt sich mittels Fermi's Goldener Regel schreiben als:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.13)$$

Mit:

U	Angelegte Spannung
$f(E)$	Fermi-Dirac-Funktion
$M_{\mu\nu}$	Tunnelmatrixelement zwischen dem Zustand Ψ_μ der Spitze und der Oberfläche Ψ_ν
E_μ, E_ν	Energie der Zustände Ψ_μ und Ψ_ν

Durch die Näherung für kleine Spannungen und niedrige Temperaturen, was aufgrund der hohen Fermitemperatur ($T \ll T_F \approx 10.000 \text{ K}$) der Elektronen in Metallen gerechtfertigt ist, kann Gleichung (2.13) durch:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (2.14)$$

angenähert werden. Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ wird nach Bardeen [21] aus dem Überlapp der Wellenfunktionen von der Spitze und der Probe berechnet:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_\mu^* \vec{\Delta} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\Delta} \Psi_\mu^*) d\vec{S} \quad (2.15)$$

Die Integrationsfläche muss dabei zwischen der Spitze und der Probe, also in der Vakuumbarriere liegen, wie in Abbildung 2.5 angedeutet. Zur Berechnung des Tunnelmatrixelements benötigt man Kenntnisse über die Wellenfunktionen der Spitze Ψ_μ und der Probe Ψ_ν . Tersoff und Hamann nahmen für die Wellenfunktionen in der Probenoberfläche Blochwellenfunktionen der Form:

$$\Psi_\nu = \Omega_s^{-\frac{1}{2}} \sum_G a_G \exp[-(\kappa^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2)^{\frac{1}{2}} z] \cdot \exp[i(\vec{k}_\parallel + \vec{g}) \cdot x] \quad (2.16)$$

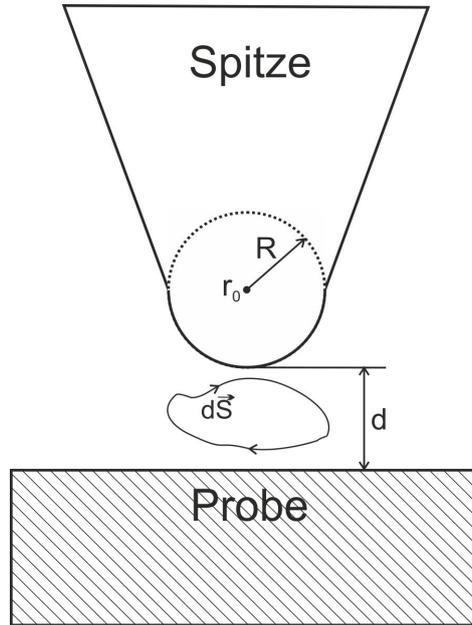


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der STM-Spitze, die sich im Abstand d vor der Probenoberfläche befindet. Die Spitze besitzt den Krümmungsradius R und befindet sich am Aufpunkt r_0 . Zwischen der Spitze und der Probe ist eine beliebige Integrationsfläche zur Berechnung des Tunnelmatrixelements dargestellt.

an. Hierbei ist Ω_s das Normierungsvolumen der Probenoberfläche, $\kappa = \frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar}$ die inverse Abklingkonstante der Wellenfunktion ins Vakuum, wobei φ die Austrittsarbeit der Probe ist. $\vec{k}_{||}$ ist ein Oberflächenblochwellenvektor und \vec{G} ein reziproker Gittervektor der Oberfläche. Für die Wellenfunktionen in der Spitze werden, wie schon bereits erwähnt, s-förmige Wellenfunktionen der Form:

$$\Psi_{\mu} = \Omega_t^{-\frac{1}{2}} c_t \kappa R e^{\kappa R} (\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (2.17)$$

angenommen. Hierbei ist Ω_t das Normierungsvolumen der Spitze, κ wie oben definiert, wobei die Austrittsarbeit φ der Probe und der Spitze zur Vereinfachung als gleich angesehen werden. R ist, wie in der Abbildung 2.5 gezeigt, der Krümmungsradius der Spitze und r_0 der Aufpunkt der Spitze.

Mit diesen Wellenfunktionen lässt sich nun das Tunnelmatrixelement auswerten:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi\kappa^{-1} \Omega_t^{-\frac{1}{2}} \kappa R e^{\kappa R} \Psi_{\nu}(\vec{r}_0) \quad (2.18)$$

Damit lässt sich der Tunnelstrom durch Gleichung (2.14) berechnen:

$$I = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 U \varphi^2 Z_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.19)$$

Hier ist $Z_t(E_F)$ die Zustandsdichte der Spitze an der Fermikante. Die Summe $\sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$ aus Gleichung (2.19) entspricht der lokalen Zustandsdichte (LDOS - local density of states) der Probenoberfläche an der Fermienergie E_F an dem Aufpunkt \vec{r}_0 der Spitze. Das bedeutet, dass das STM bei einem konstant gehaltenen Tunnelstrom die Zustandsdichte der Probenoberfläche an der Fermienergie abtastet. Für Metalle mit einer einfachen elektrischen Struktur entspricht dies der Topografie der Probe. Durch Defekte oder Adsorbate an der Oberfläche kann es jedoch zu Abweichungen kommen, die eine Interpretation der Aufnahmen erschweren.

Die Wellenfunktionen Ψ_{ν} der Oberfläche klingen exponentiell ins Vakuum ab (Gleichung (2.16)). Da das Betragsquadrat der Oberflächenwellenfunktion $|\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2$ nach Gleichung (2.19) direkt proportional zum Tunnelstrom ist, folgt für den Tunnelstrom:

$$I_T \propto \exp[-2\kappa d] \quad (2.20)$$

Dies spiegelt die bereits mehrfach erwähnte exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I_T vom Tunnelabstand d wieder.

Die laterale Auflösung Δx des STM lässt sich nach Tersoff und Hamann abschätzen durch:

$$\Delta x \approx \sqrt{(0.2 \text{ nm})(R + d)} \quad (2.21)$$

Dabei ist R der Krümmungsradius der Spitze und d der Tunnelabstand wie in der Abbildung 2.5 definiert. Durch Verringerung des Tunnelabstandes oder des Spitzenradius kann somit die Auflösung des STM vergrößert werden.

Da in dem Modell von Tersoff und Hamann für die Oberflächenwellenfunktionen Kugelsymmetrische Wellenfunktionen angenommen werden, ist dieses Modell nicht in der Lage die laterale Auflösung für unrekonstruierte Oberflächen oder sogar die atomare Auflösung des STM zu beschreiben. Hierfür sind weiterführende Modelle notwendig, die die stark lokalisierten p- und d-Zustände in der Spitze mit berücksichtigen [22] [23] [24] [25].

2.2. Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie

Die ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie, kurz BEEM, wurde 1988 von Bell und Kaiser [6][7] als neue Technik zur direkten Vermessung von Grenzschichten an Heterostrukturen mit nanoskopischer Auflösung vorgestellt. BEEM ist eine drei Elektroden-Erweiterung des herkömmlichen Rastertunnelmikroskops (Abbildung 2.6) und liefert zusätzlich zur topografischen Abbildung der Probe auch Transportinformationen des Tunnelstroms. Der Tunnelstrom, welcher in der normalen Rastertunnelmikroskopie nur als Regelgröße benutzt wird, kann mit diesem experimentellen Aufbau in einen dissipativen und einen ballistischen Anteil aufgespalten und gemessen werden.

$$I_{Tunnel} = I_{ballistisch} + I_{dissipativ}$$

In diesem Kontext werden alle Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) als ballistisch bezeichnet, die nicht inelastisch oder in einem gewissen Rahmen elastisch gestreut werden. Abbildung 2.6 zeigt schematisch den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau. Die Tunnelspitze dient als Emitter, welcher die Ladungsträger berührungsfrei durch den Tunnelprozess in einen metallischen Film (Basis) injiziert. Der Abstand zwischen der Spitze und der Probe wird analog zur herkömmlichen Rastertunnelmikroskopie durch einen Regelkreis angepasst, so dass ein konstanter Strom in die Probe injiziert wird. Durch diesen Regelkreis erhält man wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben eine topografische Abbildung der Oberfläche. Durch die Tunnelspannung U_{Bias} lässt sich die Energie $E = eU_{Bias}$ der injizierten Ladungsträger einstellen. Sie beträgt in der Regel 0.5 eV bis 2.5 eV über der Fermi Energie des Metalls, weshalb die Ladungsträger auch als heiße Ladungsträger bezeichnet werden. Das Vorzeichen der Tunnelspannung bestimmt, ob Elektronen in das System injiziert oder extrahiert, also Löcher injiziert werden. Die Dicke des Metallfilms liegt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger (ca. 5 - 20 nm) [26]. Ein Bruchteil der injizierten Ladungsträger kann so ohne gestreut zu werden, also ohne Energieverlust, den Metallfilm durchqueren. Die Ausbeute der Ladungsträger, die den Metallfilm ballistisch durchlaufen, beträgt je nach Material ungefähr 0.1 – 10%. Am Ende des Filmes befindet sich eine Potentialbarriere, meistens eine Schottkybarriere, die als Energiefilter dient. Nur Ladungsträger deren Energie größer ist als die Barriere, können diesen Filter überwinden und als separater Strom, dem so genannten BEEM-Strom oder auch Kollektorstrom genannt, gemessen werden. Damit dies möglich ist wird ein zusätzlicher Stromkreis

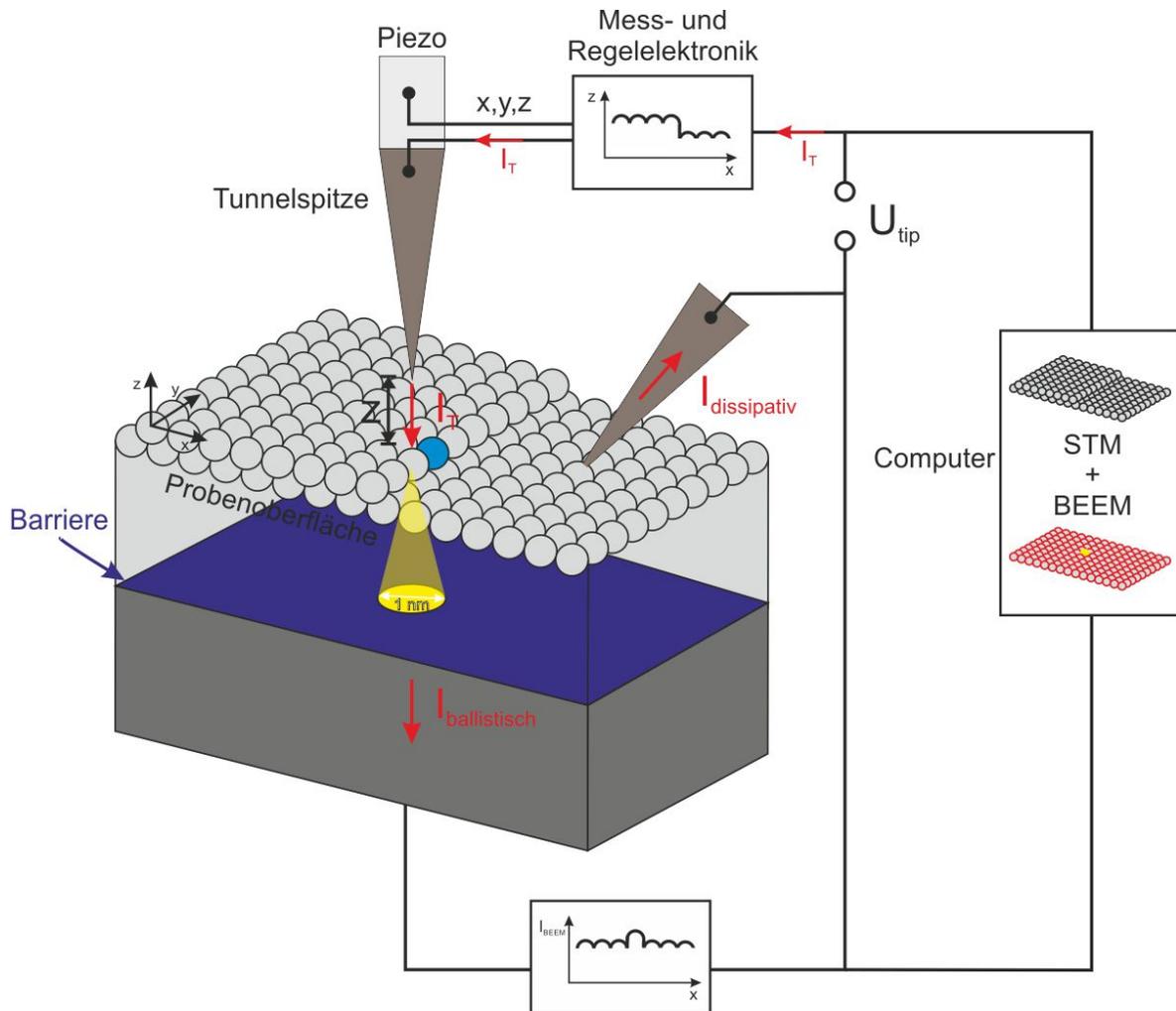


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung eines BEEM-Experiments. Die Tunnelspitze injiziert heiÙe Ladungsträger in einen Metallfilm. Eine Barriere isoliert elektrisch die Deckelektrode mit dem Rückkontakt der Probe. Alle Ladungsträger, die keine Energie bei der Propagation durch den Film verlieren, liegen in dem gelben Kegel und können die Barriere überwinden. Eine Mess- und Regelelektronik sorgt für einen konstanten Tunnelstrom I_T . Dadurch erhält man wie in Kapitel 2.1 beschrieben eine topografische Abbildung der Oberfläche. Der BEEM-Strom $I_{ballistisch}$ wird simultan zur Oberfläche gemessen. Somit erhält man zusätzlich ein Transportbild.

benötigt. Hierfür wird eine zweite Spitze in Kontakt zur Deckelektrode gebracht und mit ihr der Stromkreis für die thermalisierten Ladungsträger geschlossen (Abbildung 2.6). Für die Kontaktierung wird in unseren Experimenten meistens eine Goldspitze verwendet, da Gold ein sehr weiches Material ist und somit die Oberfläche der Probe wenig beschädigt wird. Die Deckelektrode und der Rückkontakt der Probe werden beide auf das gleiche Potential gelegt, welches gleichzeitig das Referenzpotential der Tunnelspannung ist. Dadurch bleibt die Barriere an der Grenzschicht spannungsfrei.

Der BEEM-Strom wird unabhängig von dem Tunnelstrom gemessen und liefert dadurch, zusätzlich zur Topografie der Oberfläche, Informationen über den ballistischen Transport durch die Probe. Da dies simultan an jeder Position der Spitze über der Probe geschieht, ist die Auflösung der BEEM-Aufnahmen in derselben Größenordnung wie die Topografiedaten. Der experimentelle BEEM-Aufbau liefert auch die Möglichkeit den ballistischen Transport zu spektroskopieren. Dazu hält man die Tunnelspitze an der zu untersuchende Stelle fest und variiert die Tunnelspannung. Im Gegensatz zur herkömmlichen Rastertunnelspektroskopie (RTS) bleibt hier die Regelung aktiv, so dass der injizierte Tunnelstrom konstant gehalten wird. Gemessen wird dann der Anteil der ballistischen Ladungsträger in Abhängigkeit von ihrer Energie an dieser bestimmten Position. In der Abbildung 2.7 ist solche ein Spektrum dargestellt. Durch das Einsetzen des BEEM-Stroms lässt sich auf die effektive Höhe der lokalen Barriere schließen.

Heutzutage findet BEEM eine Vielzahl von Anwendungen wie z.B. bei der Untersuchung von Halbleiterheterostrukturen [27], Metall-Oxid-Metall [28] und Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen [29], magnetischen Schichtsystemen [30] bis hin zu organischen Molekülschichten [8]. Ausführliche Übersichtsartikel über BEEM-Experimente und Theorien sind in der Literatur zu finden [27][31][32][33].

2.2.1. Der Schottky-Kontakt

Die probeninterne Potentialbarriere ist ein notwendiger Bestandteil eines BEEM-Experiments, da erst sie es ermöglicht, die ballistischen Ladungsträger von dem Tunnelstrom zu trennen. Hierzu wird meistens eine Schottky-Diode genutzt.

1874 entdeckte Ferdinand Braun einen elektrisch gleichrichtenden Effekt an einem Bleisulfidkristall [34]. Dieser Effekt widersprach dem ohmschen Gesetz und konnte von Ferdinand Braun nicht erklärt werden. Schottky [35] und Mott [36] erklärten diesen Effekt durch die Existenz einer Energiebarriere an einer Metall-Halbleiter-Grenzschicht. Dabei zeigt sich,

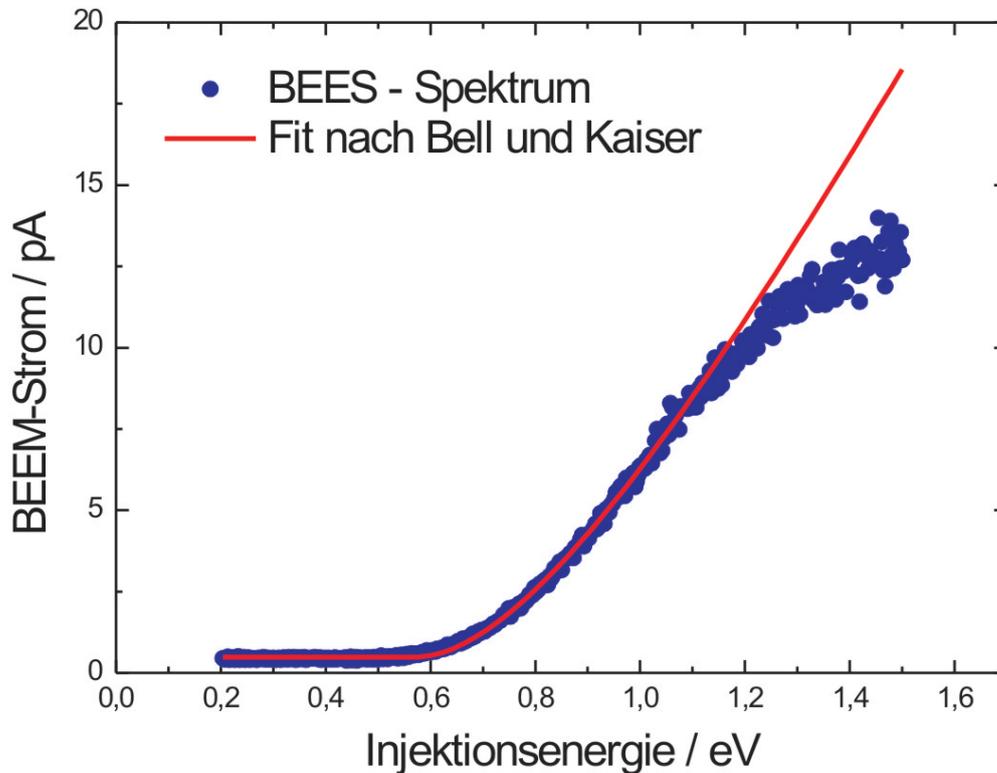


Abbildung 2.7.: Ballistische Elektronen Emissions Spektrum (BEES) einer 20 nm dicken Bi(111) Sicht auf einem Si(001)-n Substrat. Aus diesem Spektrum lässt sich ein Onset des ballistischen Stroms bei 0.57 eV bestimmen. Das Spektrum wurde mit der Bell-Kaiser Gleichung (2.38) aus Kapitel 2.2.3 gefittet.

dass das Verhältnis der Austrittsarbeiten des Metalls und des Halbleiters bestimmt, ob sich ein ohmscher oder ein gleichrichtender, ein sogenannter Schottky-Kontakt ausbildet [37]. Die Tabelle 2.8 liefert einen Überblick über die möglichen Kombinationen.

Beim Kontakt zwischen Metall und Halbleiter kommt es an der Grenzfläche zu einem Ladungsausgleich, was ein Angleichen der Fermienergie bewirkt. Damit sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, diffundieren die Elektronen vom n-Halbleiter, oder analog die Löcher vom p-Halbleiter, in das Metall. Dadurch entstehen zwei Raumladungszonen an der Grenzfläche. Die Raumladungszone im Metall ist aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration extrem klein ($\approx 0.1 \text{ nm}$). Im Halbleiter dagegen kann ihre Größe aufgrund

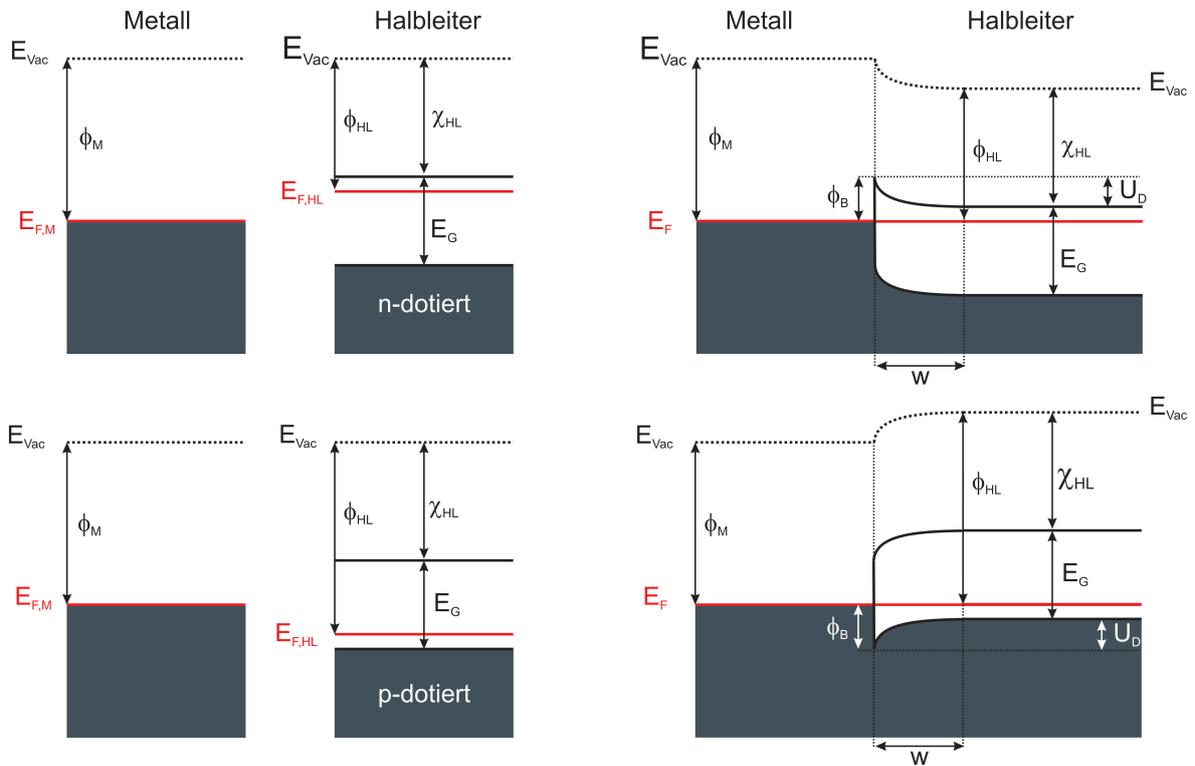


Abbildung 2.8.: Schematisches Energiediagramm eines Schottkykontakts für einen n-dotierten Halbleiter (oben) und einen p-dotierten Halbleiter (unten). Links ist der Zustand vor der Kontaktierung und rechts nach der Kontaktierung dargestellt.

Hier ist:

ϕ_M, ϕ_{HL} : Austrittsarbeit des Metalls und des Halbleiters

χ_{HL} : Elektronenaffinität des Halbleiters

E_{Vac} : Energieniveau des Vakuums

$E_{F,M}, E_{F,HL}$: Fermienergie des Metalls und des Halbleiters

E_G : Energie der Bandlücke

ϕ_B : Höhe der Energiebarriere

w : Raumladungszone

U_D : Diffusionsspannung

Halbleiter Typ	Verhältnis zwischen den Austrittsarbeiten des Halbleiters ϕ_{HL} und des Metalls ϕ_M	entstehender Kontakt
n-dotiert	$\phi_{HL} < \phi_M$	Schottky-Kontakt
n-dotiert	$\phi_{HL} > \phi_M$	ohmscher Kontakt
p-dotiert	$\phi_{HL} < \phi_M$	ohmscher Kontakt
p-dotiert	$\phi_{HL} > \phi_M$	Schottky-Kontakt

Tabelle 2.1.: Verschiedene Möglichkeiten des Metall-Halbleiter-Kontakts.

der lokalisierten Dotieratome bis zu einige μm betragen. Abbildung 2.8 zeigt die Energie-diagramme für n- und p- dotierte Halbleiter, die einen Schottky-Kontakt verursachen.

Die Poissongleichung beschreibt den Potentialverlauf in der Raumladungszone:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_{HL}} \quad (2.22)$$

Dabei ist ϵ_{HL} die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und ρ die Ladungsdichte. Mit der Annahme einer konstanten Ladungsdichte, die durch die Anzahl der Dotieratome N_D gegeben ist:

$$\rho = const. = e \cdot N_D \quad (2.23)$$

ergibt sich mit Gleichung (2.22) ein parabolischer Potentialverlauf in der Raumladungszone, der auch als Bandverbiegung bezeichnet wird:

$$\phi(x) = -\frac{eN_D}{2\epsilon_{HL}}(w-x)^2 \quad (2.24)$$

mit der Raumladungszone:

$$w = \sqrt{\frac{\epsilon_{HL}k_B T}{e^2 N_D} \left(\frac{2eU_D}{k_B T} - 1 \right)} \quad (2.25)$$

k_B ist die Boltzmann Konstante. Aus der Gleichung (2.25) ist zu erkennen, dass die Raumladungszone proportional zur Wurzel der reziproken Anzahl der Dotieratome ist $w \propto \sqrt{\frac{1}{N_D}}$. Durch gezielte Dotierung eines Halbleiters kann so die Raumladungszone soweit verkleinert werden bis ein ohmscher Kontakt entsteht. Dadurch ist man in der Lage, Proben herzustellen die auf der Vorderseite einen Schottky- und auf der Rückseite einen ohmschen Kontakt

machen. In dieser Arbeit wurden solche rückseitig hochdotierte Halbleiter benutzt. Die Höhe der Schottkybarriere lässt sich nach Schottky und Mott aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls ϕ_M und der Elektronenaffinität des Halbleiters χ_{HL} abschätzen.

$$\phi_B = \phi_M - \chi_{HL} \quad (2.26)$$

In der Abbildung 2.8 ist zu sehen, dass die Dotierung des Halbleiters die Art der Barriere beeinflusst. Für einen n-dotierten Halbleiter bildet sich eine Barriere für Elektronen aus, für einen p-dotierten eine Barriere für Löcher.

I/V Charakterisierung des Schottky-Kontakts

Zur Bestimmung der I/V-Charakteristik der Schottkydioden, wird der Strom durch die Diode in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen. Für den Fall das die angelegte Spannung groß gegenüber der Temperatur ist ($U > 3k_B T/e_0$), gilt für die Stromdichte folgender empirischer Zusammenhang [38]:

$$J \approx J_0 \exp \left[\frac{e_0(U - A_D J R_S)}{nk_B T} \right] \quad (2.27)$$

$$\text{mit } J_0 = A^{**} T^2 \exp \left[-\frac{e_0 \phi}{k_B T} \right] \quad (2.28)$$

Dabei ist:

e_0	die Elementarladung
U	die angelegte Spannung
J	die gemessene Stromdichte
A_D	die aktive Fläche der Diode
R_S	der serielle Widerstand
n	der Idealtitätsfaktor
ϕ	die integrale Barrierenhöhe
k_B	die Boltzmannkonstante
A^{**}	die Richardson Konstante für thermische Emission

Der Idealtitätsfaktor n ist ein Korrekturfaktor der die reale Schottkydiode an das ideale Strom/Spannung Verhalten der Diode annähert. Für ein ideales System ist er gleich eins. Idealtitätsfaktoren, die größer als eins sind, sind auf barriereabsenkende Effekte wie z.B. Bildladungseffekte und Inhomogenitäten in der lateralen Barrierenverteilung zurückzuführen.

Der Idealtitätsfaktor ist eine materialabhängige Konstante und hängt stark vom Herstellungsprozess ab und ist somit ein Maß für die Qualität des Schottkykontaktes. Aus der Gleichung (2.27) geht hervor, dass die Steigung der logarithmischen Stromdichte reziprok proportional zum Idealtitätsfaktor n ist:

$$n = \left(\frac{\partial \ln(J)}{\partial U} \right)^{-1} \frac{e_0}{k_B T} \quad (2.29)$$

Hiermit lässt sich aus der logarithmischen Auftragung der Stromdichte gegen die Spannung (Richardson Plot) der Idealtitätsfaktor wie in der Abbildung 2.9 gezeigt durch die Steigung eines linearen Fits bestimmen (roter Fit).

Die integrale Barrierenhöhe ϕ ist die effektive Barrierenhöhe der Diode und lässt sich aus Gleichung (2.28) als

$$\phi = \frac{k_B T}{e_0} \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{J_0} \right) \quad (2.30)$$

angeben. Dabei ist J_0 der auf null Volt extrapolierte Wert der Stromdichte. Sozusagen der y-Achsenabschnitt der Funktion.

In der Abbildung 2.9 ist eine I/V -Kennlinie logarithmisch gegen die Spannung aufgetragen. Für kleine Spannung und somit kleine Ströme besitzt diese Kennlinie einen linearen Bereich. Durch anfitten einer Gerade an diesen Bereich (rote Gerade in Abbildung 2.9) kann aus der Gradengleichung mit Gleichung (2.29) und (2.30) der Idealtitätsfaktor n und die integrale Barrierenhöhe ϕ bestimmt werden.

Für große Spannungen dominiert der ohmsche Charakter der Diode. Der serielle Widerstand ist dann durch die Steigung der Stromdichte gegeben. Durch anfitten einer Gerade in der linearen Auftragung der Kennlinie (Inset in Abbildung 2.9) kann dann der serielle Widerstand direkt an der reziproken Steigung abgelesen werden (blauer Fit).

2.2.2. Der Metall-Isolator-Metall-Kontakt

In der aktuellen Forschung werden neben Schottkydioden häufig auch Metall-Isolator-Metall Schichtsystem zur Messung von heißen Ladungsträgern benutzt [9] [10]. Das Strom/Spannung-Verhalten dieser sogenannten MIM- oder auch Tunnel-Dioden kann durch eine gezielte Wahl der Schichtmaterialien voreingestellt werden. In der Abbildung 2.10 ist zur Verdeutlichung ein typisches Energiediagramm für eine MIM-Diode dargestellt. Die Metalle

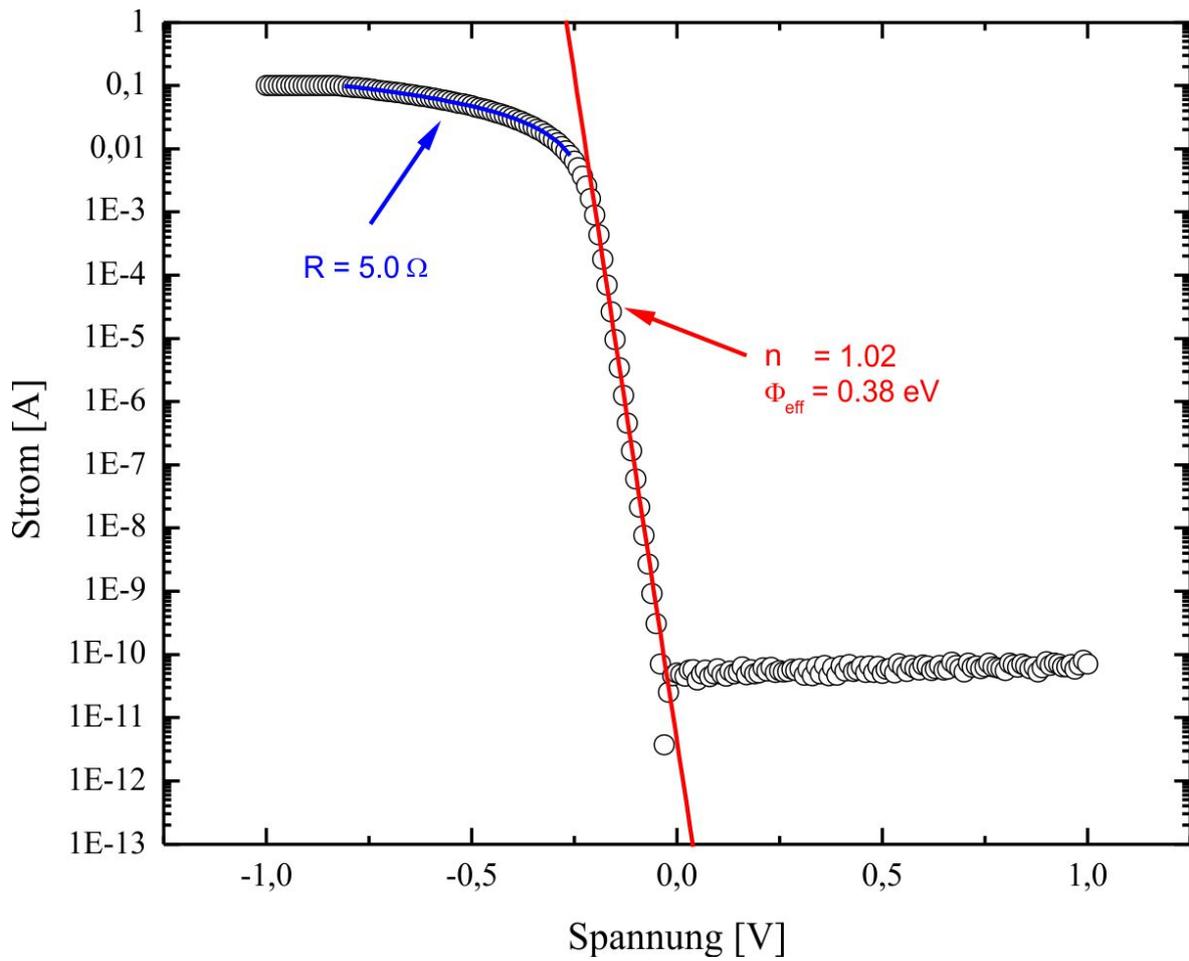


Abbildung 2.9.: I/V-Kennlinie einer $\text{AgSi}(111)$ -Schottkydiode in der Richardson-Auftragung.

der Deck- und Rückelektrode besitzen jeweils die Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2 . Die Isolator

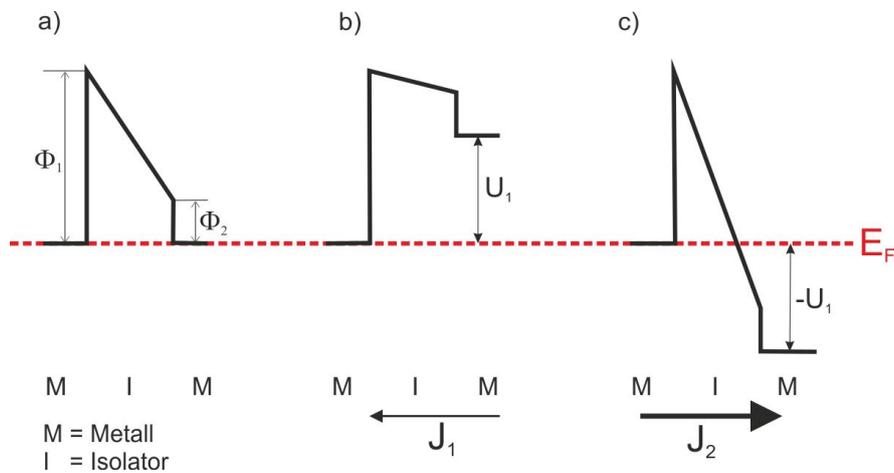


Abbildung 2.10.: Energiediagramm einer MIM-Diode. a.) Spannungsfreie Barriere. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2 hat die Potentialbarriere einen asymmetrischen Verlauf. b.) positiv verspannte MIM-Barriere. Aufgrund der angelegten Spannung U_1 fließt ein Tunnelstrom j_1 durch die Barriere. c.) negativ verspannte MIM-Diode. Betragsmäßig ist die Barriere wie in b.) verspannt. Da jedoch der Potentialverlauf der MIM-Diode asymmetrisch ist, liegt hier schon eine Feldemission vor wodurch der Strom j_2 größer ist als j_1 .

Schicht zwischen den Metallen besteht häufig aus dem nativen Oxid der Rückelektrode und ist nur wenige Nanometer dick. In der Abbildung 2.10 a.) ist die MIM-Diode spannungsfrei. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2 resultiert an der Grenzschicht ein asymmetrischer Potentialverlauf. In der Abbildung 2.10 b.) ist die Rückelektrode auf das Potential U_1 gegenüber der Deckelektrode angehoben. Die MIM-Diode reagiert darauf mit einem Tunnelstrom J_1 , der von links nach rechts in der Abbildung fließt. In der Abbildung 2.10 c.) ist nun die Rückelektrode um das Potential $-U_1$ gegenüber der Deckelektrode verringert. Da in diesem Fall das angelegte Potential $-U_1$ größer als die Austrittsarbeit Φ_2 ist, findet hier bereits eine Feldemission statt. Der resultierende Feldemissionsstrom J_2 ist demnach bei einer betragsmäßig gleichen Verkippung der Barriere größer als Tunnelstrom J_1 . So lässt sich durch eine geschickte Wahl der verwendeten Materialien die Strom/Spannungs-Charakteristik der MIM-Diode einstellen.

Theoretisch lassen sich die MIM-Dioden durch den Formalismus nach Simmons aus dem Kapitel 2.1.1 vollständig beschreiben.

Eine MIM-Diode besitzt aufgrund ihrer Bauart immer eine Kapazität. Die Dioden können

somit als Dünnschichtkondensator beschrieben werden. Die Kapazität eines Kondensators lässt sich durch

$$C_{ideal} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.31)$$

berechnen. Hierbei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ_r die Permittivitätszahl des Dielektrikum, A die aktive Fläche des Kondensators und d der Abstand der Elektroden. Bei der Bestimmung der Kapazität einer MIM-Diode kann die gemessene Kapazität C_{reell} stark von der berechneten C_{ideal} abweichen. Neben strukturellen Ungenauigkeiten, kann sich in einer MIM-Diode eine Grenzschicht an der Grenzfläche zwischen den Elektroden und dem Oxid ausbilden, die als eine weitere Kapazität fungiert [39] [40]. Dies in der Literatur *Dead-Layer* genannten Grenzschichtkapazitäten sind in der Regel sehr hoch, wodurch sie sich erst bei sehr dünnen Schichten des Dielektrika bemerkbar machen [41]. Des Weiteren existieren in einer MIM-Diode Tunnelströme durch die Barriere sowie Leckströme aufgrund von Defekten in der Oxidbarriere. Diese sogenannte Restleitfähigkeit führt zu einer Verlustleistung in dem Kondensator.

In der Abbildung 2.11 ist ein Ersatzschaltbild einer realen Diode gezeigt. Die reelle Kapazität lässt sich somit durch

$$\frac{1}{C_{reell}} = \frac{1}{C_{G1}} + \frac{1}{C_{ideal}} + \frac{1}{C_{G2}}$$

beschreiben. Hieraus wird ersichtlich, dass die experimentell bestimmte Kapazität C_{reell} immer kleiner als die ideale Kapazität C_{ideal} ist.

Die reelle Kapazität einer Diode lässt sich experimentell mit einer I/V-Messung bestimmen. Dafür wird abwechselnd eine Spannungsrampe mit einer positiven und einer negativen Steigung zwischen den Elektroden durchgeführt und der Strom gemessen. Aufgrund der Kapazität der MIM-Diode besitzt die Strom/Spannungskurve in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Messung eine Hysterese (Abbildung 2.12). Mit $C = \frac{Q}{U}$ und $dQ = I \cdot dt$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} C_{reell} &= \frac{I \cdot t}{U} \\ &= \frac{\Delta I / 2}{\frac{dV}{dt}} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Dabei ist $\frac{dU}{dt}$ die Geschwindigkeit in der die Spektren gemessen wurden und $\Delta I / 2$ der zeitlich

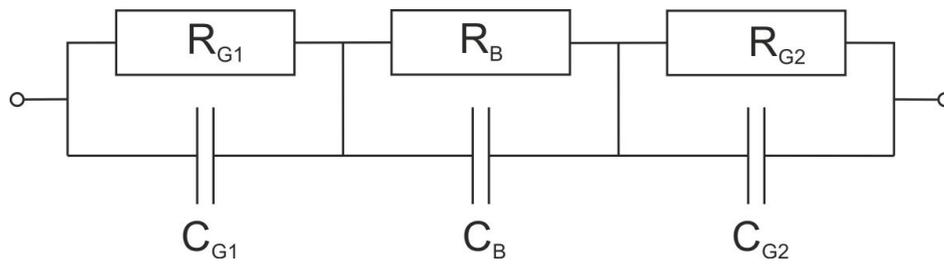


Abbildung 2.11.: Ersatzschaltbild für eine MIM-Diode. C_{G1} und C_{G2} sind die Grenzschiehtkapazitäten. C_B ist die Bulkkapazität des idealen Kondensators. R_{G1}, R_B und R_{G2} sind Isolationswiderstände, hervorgerufen durch Leck- und Tunnelströme.

versetzte Strom pro Spannungsrampe wie in [Abbildung 2.12](#) illustriert.

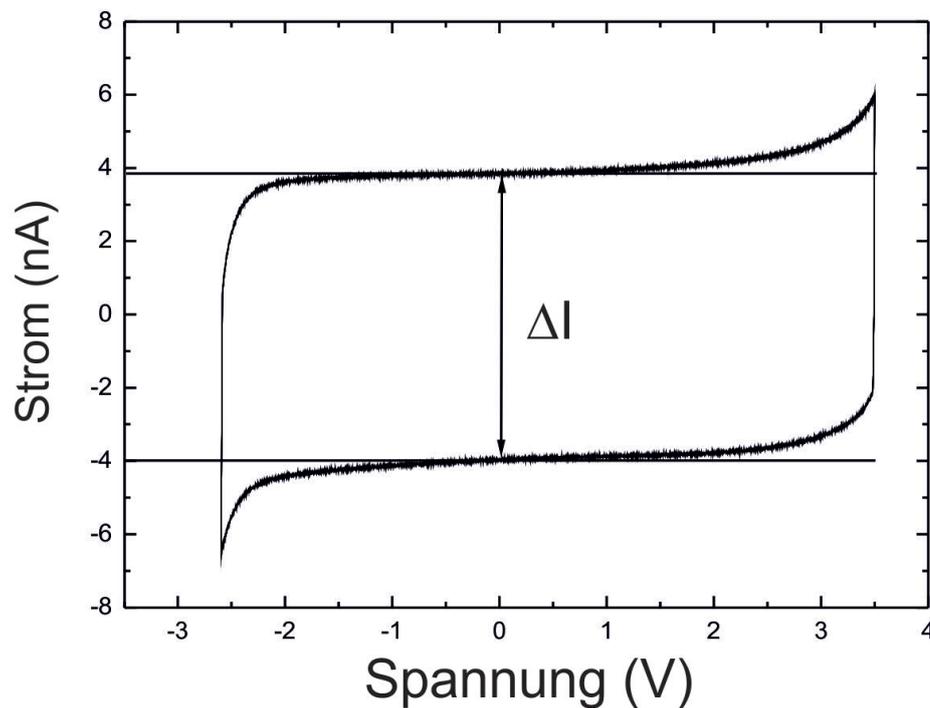


Abbildung 2.12.: I/V-Kennlinie einer MIM-Diode. Die Hysterese in der Messung ist auf das kapazitive Verhalten des MIMs zurückzuführen.

2.2.3. Theorie nach Bell und Kaiser

Die in der Literatur am häufigsten verwendete Theorie zur Beschreibung der ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie ist die von Bell und Kaiser [6][7]. Sie liefert trotz radikaler Näherungen gute Übereinstimmung mit den Experimenten.

Folgende Annahmen werden vorausgesetzt:

- Der Tunnelprozess wird durch eine eindimensionale elastische Theorie beschrieben (Kapitel 2.1.1: Theorie des Tunelleffekts nach Simmons).
- Die heißen Elektronen werden als freie Elektronen beschrieben.
- Die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger wird als energieunabhängig angesehen.
- Die Barriere an der Grenzfläche wird als ein abrupter Potentialsprung angenommen.
- Der quantenmechanische Transport über die Grenzschicht wird vernachlässigt.
- Die parallele Komponente des Elektronenimpulses bleibt beim Übergang über die Barriere erhalten.

Um den BEEM-Strom zu berechnen werden vier unabhängige Abschnitte betrachtet:

1. Injektion der Ladungsträger
2. Propagation durch den Metallfilm
3. Transmission an der Barriere
4. Rückstreuereffekte

1. Injektion der Ladungsträger Der Tunnelprozess definiert die anfängliche Energie- und Impulsverteilung der Ladungsträger $D(E, U_{Bias}, \vec{r}, T)$. Sie hängt ab von der Energie E der Elektronen, der angelegten Tunnelspannung U_{Bias} , dem Ortsvektor \vec{r} und der Temperatur T . Die Verteilung ist durch das Produkt der Zustandsdichte der Spitze ρ_{Spitze} und der Probe ρ_{Probe} , gewichtet mit der Fermiverteilung der besetzten und unbesetzten Zustände der Spitze und Probe sowie der Tunnelwahrscheinlichkeit gegeben.

$$D(E, U_{Bias}, \vec{r}, T) \propto \rho_{Spitze}(E - eU_{Bias})f(E - eU_{Bias}, T)\rho_{Probe}(E)[1 - f(E, T)]|e^{ik_{\perp}d}|^2$$

Das Maximum der Verteilung ist relativ scharf und liegt wie in der Abbildung 2.13 illustriert an der Fermienergie. Der gesamte Tunnelstrom ist wie in Kapitel 2.1.1 hergeleitet durch die Gleichung (2.11) gegeben.

$$J = C \int_0^{E_m} T(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E) - f(E + eU) dE_{||}$$

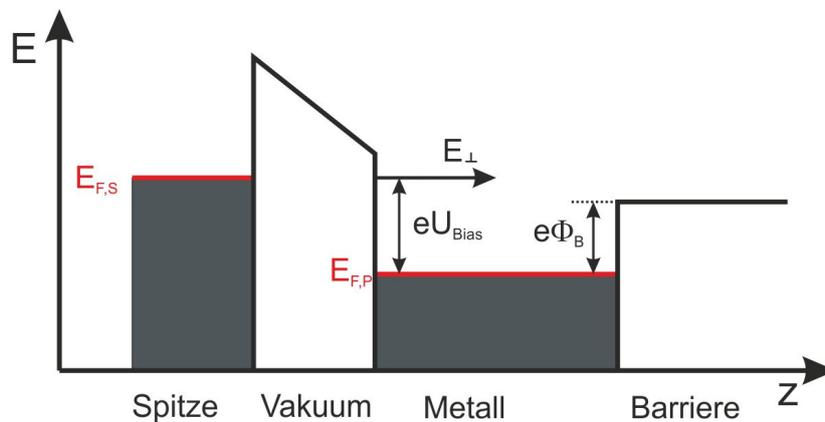


Abbildung 2.13.: Idealisiertes Energiediagramm eines BEEM-Experiments. Die Tunnelspitze injiziert heiße Ladungsträger im Energieintervall $E \in [E_{F,S} - eU_{Bias}, E_{F,S}]$ in die Deckelektrode. Die Barriere an der Grenzfläche schneidet alle Ladungsträgern mit Energien $E < E_{F,S} - eU_{Bias} + e\phi_B$ ab.

2. Propagation durch den Metallfilm Ein Großteil der Ladungsträger streut in dem Metallfilm. Die Anzahl der ballistischen Ladungsträger wird dadurch reduziert. Bell und Kaiser führen hierfür einen konstanten Transmissionsfaktor $R = e^{-\frac{d}{\lambda}}$ mit einer mittleren freien Weglänge λ ein, der die Abschwächung des BEEM-Stroms in Abhängigkeit von der Schichtdicke d des Metallfilms beschreibt. Die Ladungsträger können sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden. Die inelastische Streuung führt zu einem Energieverlust der Ladungsträger, so dass sie gegebenenfalls die Barriere nicht mehr überwinden können. In dem hier verwendeten Energiebereich der Ladungsträger von 0 bis zu 3 eV dominiert die Elektron-Elektron-Streuung [26]. R.H. Ritchie und J.C. Ashley schätzten für solch ein Streueignis einen Energieverlust von ungefähr 50 % ab [42]. Daraus lässt sich der Arbeitsbereich des Energiefilters auf ungefähr die doppelte Barrierenhöhe abschätzen. Alle

Ladungsträger, die eine höhere Energie besitzen, können auch nach einem inelastischen Streuprozess den Filter noch passieren.

Die elastische Streuung führt zu einer Verbreiterung der Impuls- und Richtungsverteilung der Ladungsträger. Dadurch wird die effektive Wegstrecke durch den Metallfilm vergrößert.

3. Transmission an der Barriere Die Ladungsträger benötigen eine Mindestenergie senkrecht zur Grenzfläche $E_{\perp min}$ damit sie die Barriere überwinden können:

$$E_{\perp} > E_{\perp min} = E_{F,S} - eU_{Bias} + e\phi_B \quad (2.33)$$

Die Energien sind wie in der Abbildung 2.13 definiert, wobei der Nullpunkt der Energie auf den Boden des Leitungsbandes der Spitze bezogen ist. Aus der Energieerhaltung folgt daraus eine maximale Energie parallel zur Grenzschicht:

$$E_{\parallel} \leq E_{\parallel max} = \frac{m^*}{m - m^*} (E_{\perp} - E_{F,S} + eU_{Bias} - e\phi_B) \quad (2.34)$$

Dabei ist m^* die effektive Elektronenmasse parallel zur Grenzschicht im Halbleiter und m die freie effektive Elektronenmasse [7]. Aus den Einschränkungen für die Energie senkrecht und parallel zur Grenzschicht resultiert ein kritischer Winkel Θ_c .

$$\sin^2 \Theta_c = \frac{m^*}{m} \frac{eU_{Bias} - \phi_B}{E_{F,S} + eU_{Bias}} \quad (2.35)$$

Alle Ladungsträger, die mit einem Winkel $\Theta > \Theta_c$ auf die Grenzfläche treffen, können die Barriere nicht überwinden (Abbildung 2.14).

4. Rückstreueffekte Das Bell-Kaiser-Modell vernachlässigt alle Rückstreueffekte von Ladungsträgern, die die Barriere bereits überwunden haben.

Der BEEM-Strom lässt sich nun mit der Gleichung (2.11) und den Bedingungen (2.33) und (2.34) schreiben als:

$$I_{BEEM} = C \cdot R \int_{E_{\perp min}}^{\infty} T(E_{\perp}) dE_{\perp} \int_0^{E_{\parallel max}} f(E) - f(E + U_{Bias}) dE_{\parallel} \quad (2.36)$$

Hier ist C der konstante Vorfaktor aus Gleichung (2.11) und R der bereits erwähnte Transmissionskoeffizient. Die Fermiverteilung der Probe ($f(E + U_{Bias})$) in Gleichung (2.36) kann

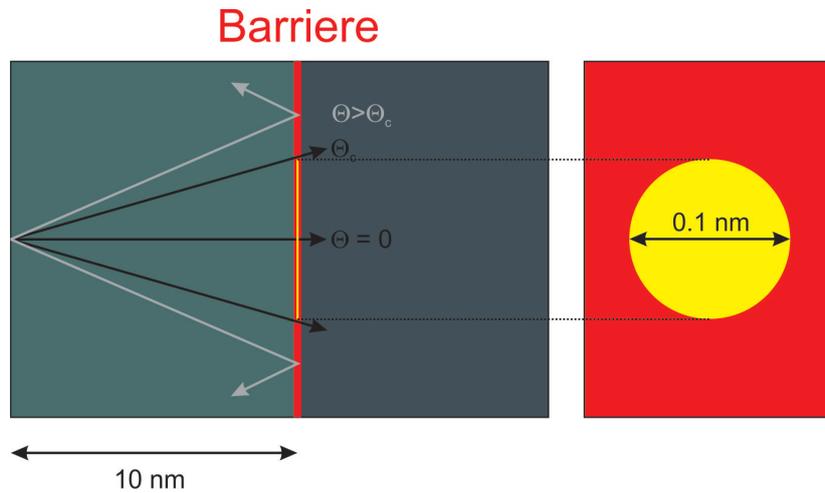


Abbildung 2.14.: Skizze des Winkels Θ . Alle Ladungsträger die mit einem Winkel $\Theta > \Theta_c$ auf die Barriere treffen können diese nicht überwinden. Dadurch wird ein Akzeptanzkegel aufgespannt, der die räumliche Auflösung des BEEM-Experimentes bestimmt.

für $\phi_B \gg k_B T$ vernachlässigt werden. Zur Qualitativen Angabe des BEEM-Stroms wird er auf den konstanten Tunnelstrom normiert. Daraus erhält man die sogenannte Bell-Kaiser-Gleichung:

$$I_{BEEM} = I_{Tunnel} \cdot R \frac{\int_{E_{\perp min}}^{\infty} T(E_{\perp}) dE_{\perp} \int_0^{E_{\parallel max}} f(E) dE_{\parallel}}{\int_0^{\infty} T(E_{\perp}) dE_{\perp} \int_0^{\infty} f(E) - f(E + eU_{Bias}) dE_{\parallel}} \quad (2.37)$$

Durch Integration von Gleichung (2.37) erhält man [6] [7]:

$$\frac{I_{BEEM}}{I_{Tunnel}} \propto R \cdot \frac{(U_{Bias} - \phi_B)^2}{U_{Bias}} \quad (2.38)$$

Gleichung (2.38) wird im späteren Verlauf dieser Arbeit verwendet um die BEEM-Spektren anzufitten. Die Transmission R und die Barrierenhöhe ϕ_B werden dafür als offene Fitparameter verwendet. Dadurch gewinnen wir aus den BEEM-Spektren Informationen über den Transport durch die Deckelektrode, sowie die lokalen Barrierenhöhe der Grenzfläche.

3. Experimenteller Aufbau

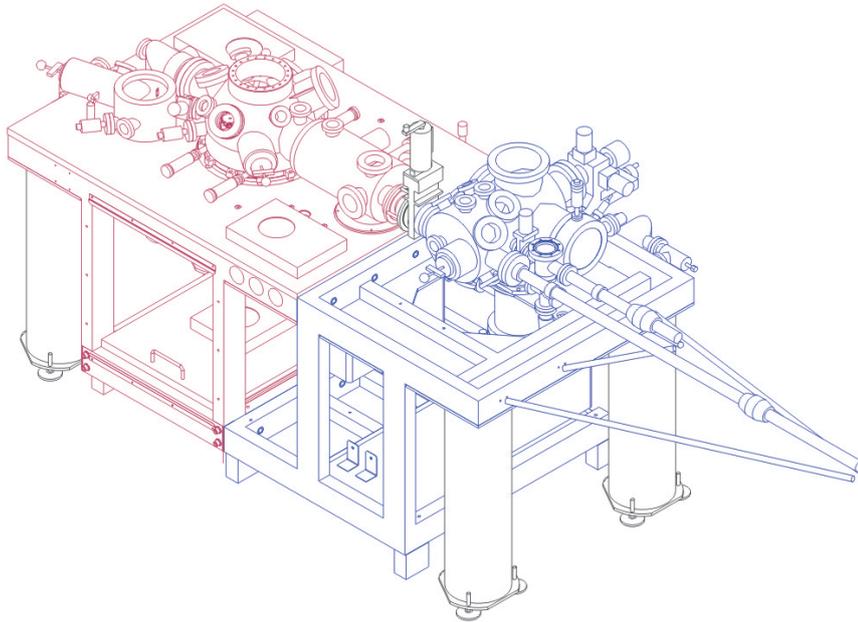
Alle Experimente in dieser Arbeit wurde am kommerziell erworbenen UHV-Nanoprobe-System der Firma Omicron durchgeführt [43]. Das Nanoprobe-System besitzt vier unabhängige Messsonden, die zum einen zur Kontaktierung von Nanostrukturen und zu Vierpunktmessungen gedacht sind und zum anderen die Möglichkeit von vier unabhängigen STM-Einheiten bieten. Die STM Funktion des Nanoprobe-System wurde im Rahmen der Promotion von Christian Bobisch [44] und Amin Bannani [45] in Kooperation mit der Firma Omicron weiter entwickelt und verbessert.

3.1. Das Nanoprobe

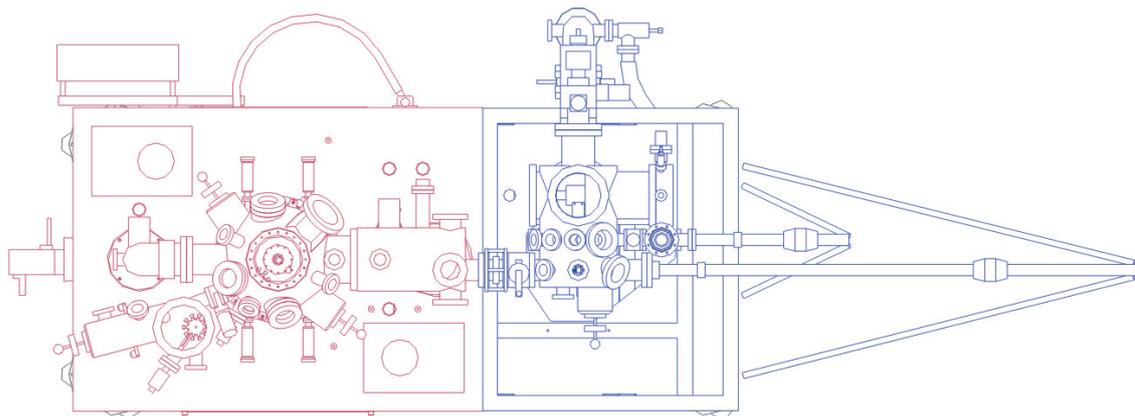
Das Nanoprobe ist in zwei UHV Kammern aufgeteilt. Die Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des Nanoprobe-Systems. Die Präparationskammer (in blau eingefärbt) dient zur Präparation und Reinigung von Proben und Messsonden. In der Analysekammer (rot), werden die STM und BEEM Experimente durchgeführt. Beide Kammern befinden sich unter UHV Bedingungen mit einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Kammern sind durch ein Ventil voneinander getrennt. Mit magnetischen Transferstangen können Proben und Spitzen zwischen den Kammern transferiert werden. Dadurch wird das Vakuum z.B. nach der Präparation einer Probe nicht gebrochen, wodurch eine hohe Reinheit der Probe gewährleistet wird. Die Präparations- sowie die Analysekammer werden mit einer Kombination aus einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe unter UHV Bedingungen gehalten. Der Vordruck für das UHV wird jeweils durch eine Turbomolekularpumpe erzeugt. Diese werden jedoch aufgrund von Schwingungsübertragungen an das Nanoprobe während der Messungen ausgeschaltet. Zusätzlich zur Schwingungsminimierung wird die ganze UHV Anlage durch luftgefederte Füße getragen.

Die Proben und die Spitzen sowie alle Halterungen für diese sind auf dem normierten Standard von Omicron gehalten.

**Nanoprobe-System
(perspektivische Ansicht)**



**Nanoprobe-System
(Aufsicht)**



Analysekammer

Präparationskammer

Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des Nanoprobe-Systems von Omicron [43]

Die Präparationskammer ist ausgerüstet mit:

- **Präzisionsmanipulator**

Der Präzisionsmanipulator ist das Herzstück der Präparationskammer. Er lässt sich in alle drei Raumrichtungen bewegen und um die eigene Achse rotieren. In ihm befestigte Proben lassen sich mit flüssigem Stickstoff auf bis zu 130 K herunterkühlen und durch ein Heizfilament auf bis zu 800 K heizen. Es ist auch möglich einen Strom direkt durch die Probe zu schicken und sie dadurch zu heizen.

- **Aufdampfquellen**

Es befinden sich verschiedene Öfen in der Kammer, die zum Aufdampfen von Metallen und Molekülen geeignet sind. Auf diese Öfen wird in Kapitel 3.7 weiter eingegangen.

- **Schwingquarz** Direkt über den Aufdampföfen befindet sich ein Schwingquarz mit dem die Verdampferate der Öfen bestimmt werden kann.

- **Quadrupolmassenspektrometer**

Das Quadrupolmassenspektrometer dient zur Identifizierung von einzelnen Elementen und Molekülen. Es ist sensitiv auf Massen von bis zu 1024 *amu*, wodurch auch größere Moleküle wie z.B. das in dieser Arbeit untersuchte PTCDA Molekül nachgewiesen werden können.

- **LEED - low energy electron diffraction**

Mit dem LEED können die Proben vor und nach sowie während der Präparation kontrolliert und charakterisiert werden. Die Messdaten werden durch eine CCD-Kamera erfasst und auf einem Computer wiedergegeben und ausgewertet. Der genaue Aufbau und die Funktionsweise wird in Kapitel 3.2 erklärt.

- **Sputterquellen**

Die Kammer ist mit einer Ar-Sputtergun zur Reinigung von metallischen Proben ausgerüstet.

- **Spitzenheizung**

Zur Reinigung der Tunnelspitzen befindet sich ein Filament in der Kammer. Mit diesem Filament werden Elektronen thermisch emittiert und durch eine Hochspannung auf die Spitze beschleunigt (Kapitel 3.4, Abbildung 3.11).

In der Analysekammer befindet sich das Vierspitzen-STM an dem die Experimente durchgeführt wurden. In der Abbildung 3.2 ist ein offizielles Werbefoto der Firma Omicron zusehen, welches die vier Spitzen aus der Vogelperspektive zeigt.

Die Spitzen sind so angeordnet, dass sich ihr Arbeitsbereich auf der Probe überschneidet (Abbildung 3.3). Dies ermöglicht es ein Objekt mit mehreren Spitzen gleichzeitig zu kontaktieren und zu untersuchen. Die Spitzen werden mit Piezomotoren mit Hilfe des sogenannten

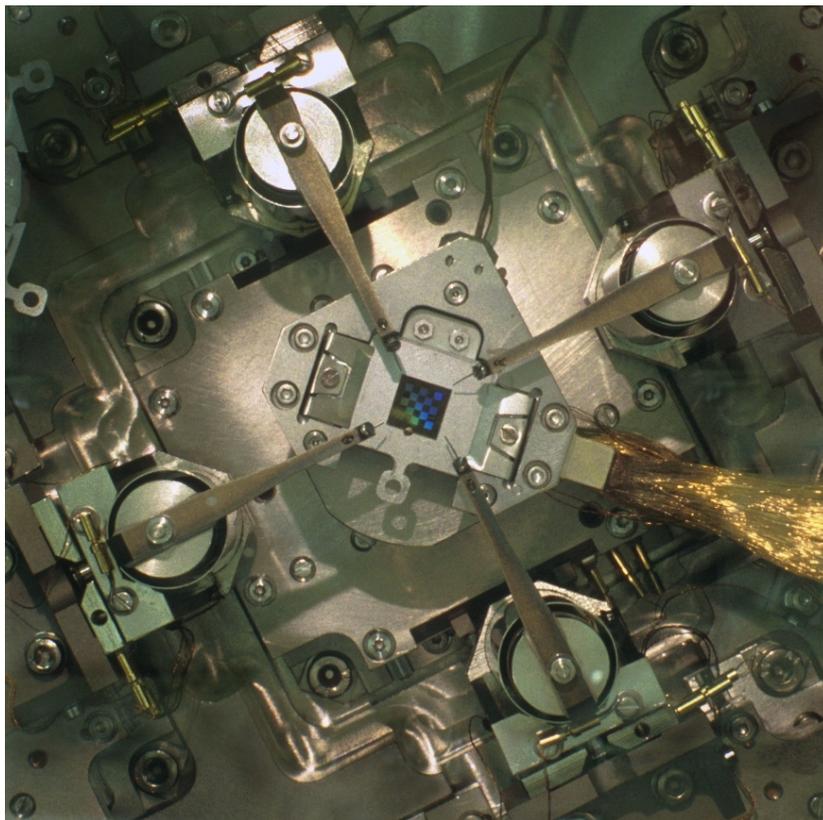


Abbildung 3.2.: Werbefoto für das UHV-Nanoprobe-System der Firma Omicron [43]

Slip-Stick Verfahrens manövriert. Für jede Raumrichtung x_c, y_c, z_c gibt es wie in der Abbildung 3.4 gezeigt, einen eigenen Piezomotor. Diese werden mittels einer Fernbedienung angesteuert und besitzen eine minimale Schrittweite von 10 nm . Diese Piezomotoren werden zur Grobpositionierung der Messsonden benutzt.

Für die Feinpositionierung und die STM-Messung ist der in Abbildung 3.4 in blau eingefärbte Röhrenpiezo zuständig. Dieser Röhrenpiezo kann sich in alle drei Raumrichtungen x, y, z verformen und hat eine maximale Hub von $5\text{ }\mu\text{m}$. Zum Annähern der Spitze an die Probe wird der komplette Hub des Röhrenpiezo durchgeführt. Falls dadurch kein Kontakt

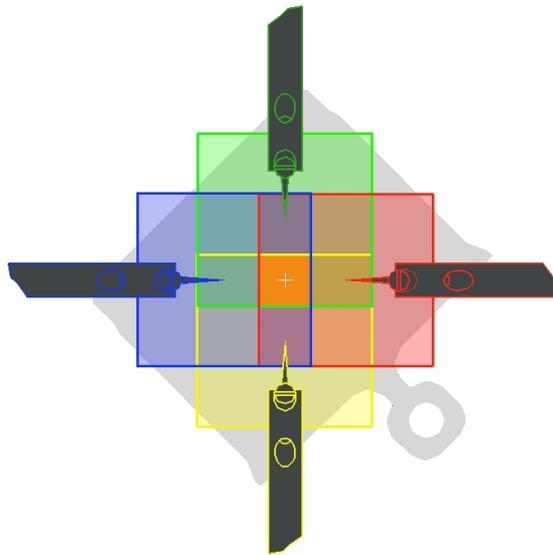


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Spitzen. In der Mitte der Probe existiert eine Fläche in der alle vier Spitzen operieren können [43].

zustande kommt, wird der Röhrenpiezo mit dem z_c Piezomotor (in Abbildung 3.4 in rot eingefärbt) um den Hub des Röhrenpiezos näher an die Probe gefahren. Danach beginnt die Prozedur vom neuen, bis ein mechanischer oder Tunnel-Kontakt zustande kommt.

Zur visuellen Überwachung und gezielten Positionierung der Spitze wird ein Rasterelektronenmikroskop benutzt. Dieses befindet sich direkt über der Probe in einem Arbeitsabstand von 3 *cm*. Das Rasterelektronenmikroskop besitzt eine maximale Auflösung von ungefähr 50 *nm*. Der Aufbau und die Funktionsweise werden in Kapitel 3.3 genauer erklärt.

Der Probenhalter lässt sich zudem mittels flüssigem Stickstoff auf 130 *K* und mit flüssigem Helium auf bis zu 50 *K* abkühlen. Die Temperatur kann mit einer Regelelektronik auf einen beliebigen Wert eingestellt und gehalten werden. Die Messsonden bzw. Spitzen können jedoch nicht mit gekühlt werden. Wird eine ein gekühlte Probe kontaktiert, muss man deshalb eine gewisse Zeit warten bis sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen der Spitze und der Probe einstellt und gegebenenfalls den Kontakt aufgrund von thermischer Ausdehnung neu justieren. Der Temperaturunterschied zwischen der Spitze und der Probe kann auch ausgenutzt werden, um Thermospannungen im STM zu messen [46]. Weiterhin bietet das Nanoprobe insgesamt 20 Plätze zum Aufbewahren von Spitzen und Proben.

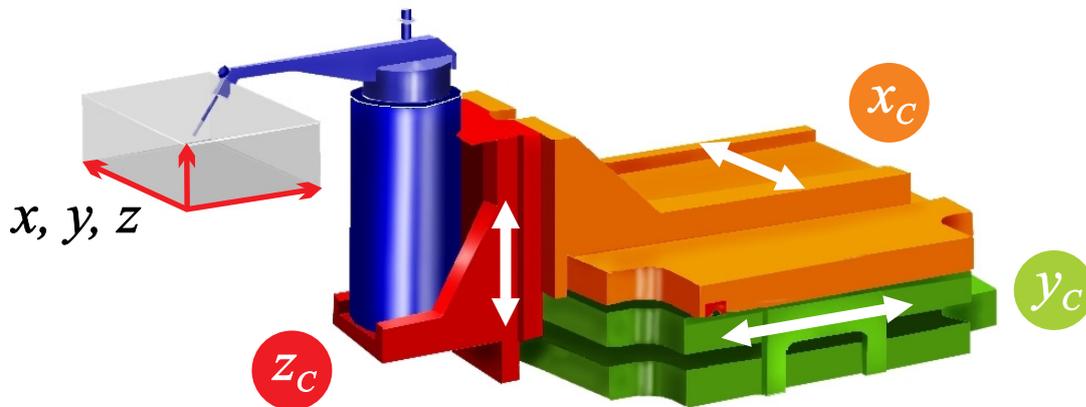


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung einer STM-Einheit. Für die Grobpositionierung x_c, y_c, z_c werden Piezomotoren mit dem Slip-Stick Verfahren genutzt. Ein Röhrenpiezo (hier in blau) ist für die Feinpositionierung x, y, z zuständig [43].

3.2. Beugung mit niederenergetischen Elektronen (LEED)

Die Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED - Low Energy Electron Diffraction) an kristallinen Proben ist heutzutage eine Standardmethode zur Symmetrie Bestimmung von Oberflächen. Bei dieser Methode wird der von Louis de Broglie [47] postulierte Wellenteilchen Dualismus von Materie ausgenutzt. Nach der de Broglie Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3.1)$$

ist die Wellenlänge λ eines Elektrons proportional zur Wurzel der reziproken kinetischen Energie des Elektrons. Im Energiebereich von 20 bis 500 eV besitzen somit Elektronen eine Wellenlängen von 0.05 bis 3 nm. Diese Wellenlängen entsprechen gerade der typischen atomaren Größenordnung im Festkörper, wodurch Beugung an atomaren Gitterabständen und Rekonstruktionen möglich wird.

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in diesem Energiebereich beträgt nur wenige Nanometer [26], so dass die Elektronen schon nach wenigen atomaren Netzebenen gestreut werden. Daher ist diese Methode sehr oberflächensensitiv. Im Experiment werden die

Interferenzmaxima der elastisch gestreuten Elektronen auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und durch eine CCD-Kamera detektiert. Das erste Beugungsexperiment mit Elektronen an einem Festkörper gelang Davisson und Germer [48] erstmals 1927 an einem Nickel-Einkristall.

In der Abbildung 3.5 ist der experimentelle LEED-Aufbau schematisch dargestellt. Durch Anlegen der Spannung U_{Fil} an einem Filament in der Elektronenkanone werden thermisch Elektronen erzeugt. Diese werden durch die Beschleunigungsspannung U_{bes} auf die

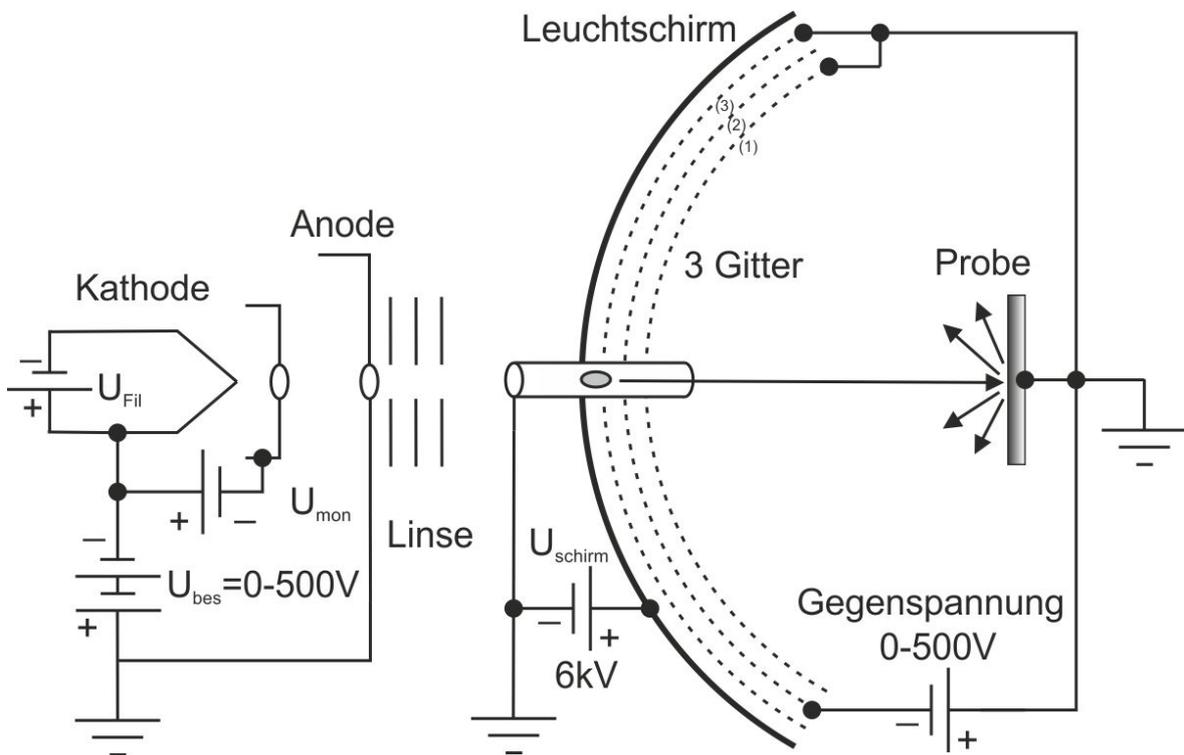


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau des LEED Experiments

gewünschte kinetische Energie beschleunigt. Durch ein Linsensystem wird der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe fokussiert. Die Austrittsblende der Elektronenkanone und die Probe liegen auf demselben Potential, damit die Flugstrecke der Elektronen feldfrei bleibt. Aus diesem Grund liegt auch das Gitter (1) in der Abbildung 3.5 auf demselben Potential. Das zweite Gitter (2) liegt auf einem negativen Potential. Der Betrag dieses Potentials ist etwas kleiner als die Beschleunigungsspannung damit die inelastisch gestreuten Elektronen dieses Gitter nicht überwinden können. Anschließend werden die Elektronen mit der Spannung U_{Schirm} auf den Fluoreszenzschirm beschleunigt. In der Abbildung 3.6 sind zwei typische LEED Aufnahmen zu sehen.

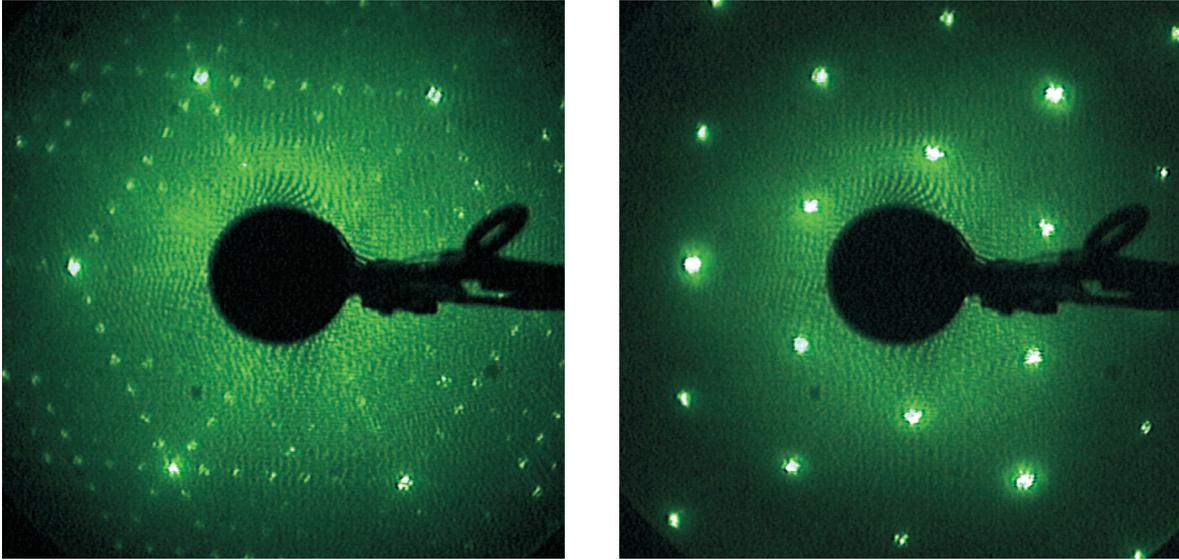


Abbildung 3.6.: LEED Aufnahme einer Si(111) - 7×7 Rekonstruktion (links) und einer Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (rechts) Oberfläche

3.3. Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Ein Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl. Scanning electron microscope) erzeugt Abbilder von Oberfläche mit einer räumlichen Auflösung von bis zu 1 nm . Dafür rastert das Mikroskop die Probe mit einem sehr fein gebündelten Elektronenstrahl zeilenweise ab. Der Elektronenstrahl wechselwirkt mit der Probe und löst dabei ein ganzes Spektrum von Elektronen unterschiedlicher Energien aus. Diese werden dann durch einen Detektor gemessen und mit einem Computer ausgewertet. Der Computer rekonstruiert aus diesen Daten die Oberfläche der Probe und macht sie auf einem Monitor sichtbar.

Die Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau eines SEM. Der Elektronenstrahl wird in einem Schottkyemitter erzeugt. Dafür wird die Kathode elektrisch geheizt, um Elektronen thermisch zu emittieren. Zusätzlich wird an die Kathode noch eine Spannung angelegt um die effektive Austrittsarbeit für die Elektronen zu reduzieren. Die emittierten Elektronen werden anschließend auf die Anode beschleunigt. Das in dieser Arbeit verwendete SEM ist ein Prototyp der Firma Staib [50] und besitzt eine maximal Beschleunigungsspannung von 10 kV . Herkömmliche SEMs benutzen Beschleunigungsspannungen von bis zu 100 keV . Durch ein elektronisches Linsensystem wird der Elektronenstrahl anschließend auf die Probe fokussiert. Die Primärelektronen dringen abhängig von ihrer Energie $0.1 - 10 \mu\text{m}$ in die Probe ein.

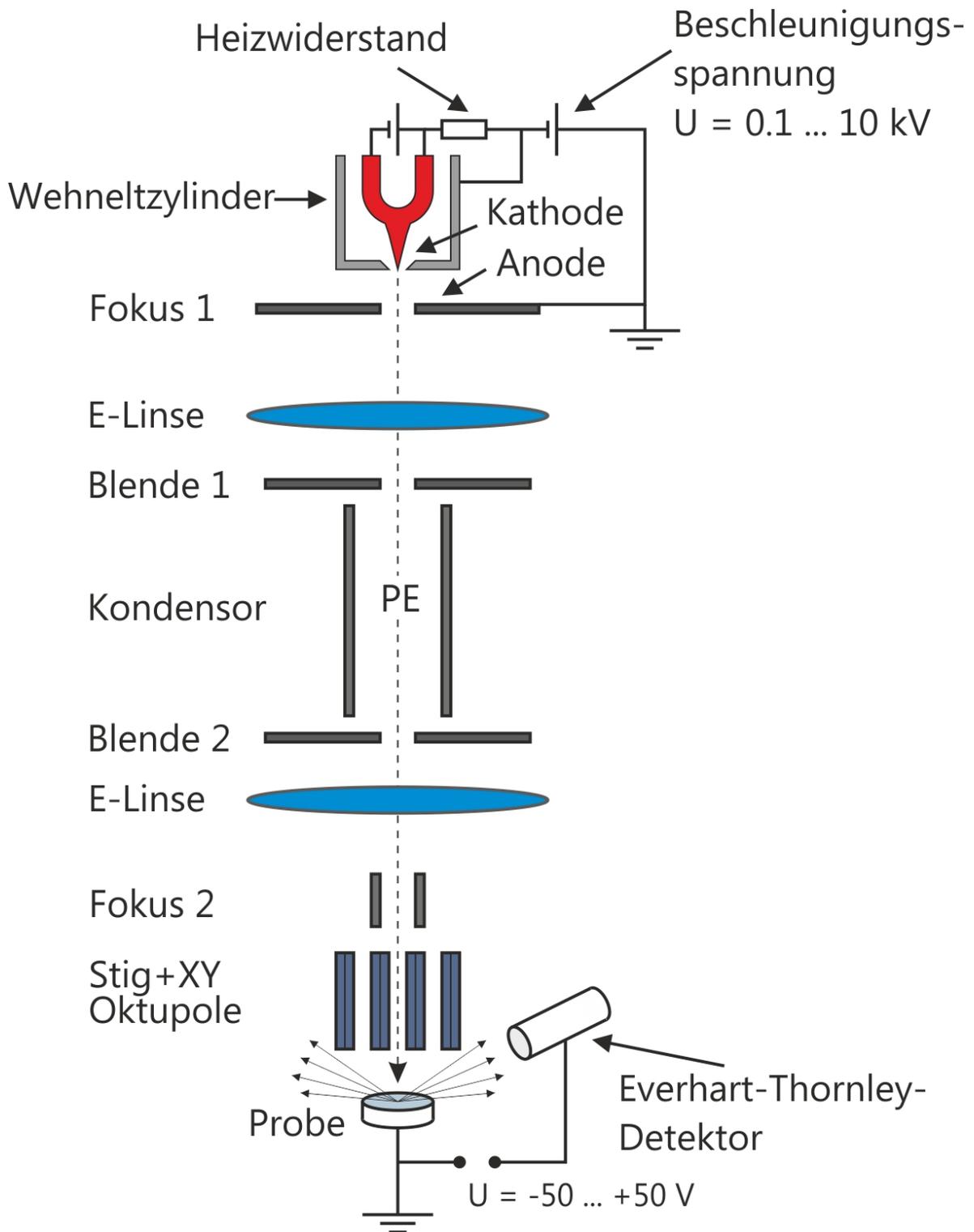


Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Entnommen aus [49]

Die wichtigsten Wechselwirkungsprodukte der Primärelektronen mit der Probe werden hier kurz erläutert:

- **Sekundärelektronen**

Durch inelastische Stöße der Primärelektronen an den Elektronenhüllen der Atome des Probenmaterials, werden Sekundärelektronen erzeugt. Die Energie der Sekundärelektronen beträgt $2 - 5 \text{ eV}$. Aufgrund ihrer niedrigen Energien und damit verbundenen kleinen mittleren freien Weglänge, können nur Sekundärelektronen die Probe verlassen und gemessen werden, die in der obersten Schicht der Probe erzeugt werden. Treffen die Primärelektronen auf eine Kante, so können hier mehr Sekundärelektronen, aufgrund der größeren Oberfläche, die Probe verlassen. Durch diesen Effekt wirken 3-dimensionale Objekte plastisch.

- **Rückstreuelektronen**

Rückstreuelektronen sind Primärelektronen, die durch Mehrfachstreuung in der Probe zurückgestreut werden. Ihre Energie beträgt in der Regel einige keV . Die Primärelektronen werden dabei an den positiven Atomkernen in der Probe abgelenkt und ändern so ihre Flugbahn. Die Ablenkung ist proportional zur Ordnungszahl Z des jeweiligen Atoms. Schwere Elemente sorgen so für eine starke und leichtere für eine schwächer Ablenkung. Die Rückstreuelektronen erzeugen so ein Materialkontrast, wodurch eine Aussage über die chemische Natur der Probe ermöglicht wird.

- **Auger-Elektronen**

Die Primärelektronen können durch einen Stoß Rumpfelektronen aus den Atomen in der Probe herausschlagen. Der so freigewordene Zustand wird aufgrund seiner niedrigen energetischen Lage von einem Elektron aus einem höheren Niveau wieder besetzt. Dadurch wird die Energiedifferenz der beiden Zustände entweder in Form eines Röntgenquants frei, oder kann an ein weiteres Elektron übertragen werden, welches dann das Atom als Auger-Elektron verlässt. Die Energie des Auger-Elektrons ist charakteristisch für das Material aus dem es kommt.

- **Phononen/Wärme**

Ein Großteil der Energie der Primärelektronen wird an das Phononensystem abgegeben. Dadurch wird die Probe erwärmt. Die thermische Leitfähigkeit der Probe ist in der Regel jedoch so groß, dass dieser Effekt nicht relevant ist.

Für die verschiedenen Wechselwirkungen werden auch verschiedene Detektoren benötigt. In unserem experimentellen Aufbau wird ein Everhart-Thornley-Detektor benutzt. Dieser besteht aus einer Kombination von einem Szintillator und einem Photomultiplier. Vor dem Szintillator befindet sich ein Gitter an dem eine Spannung von $+50\text{ V}$ gegenüber der Probe angelegt ist. Dadurch werden die Sekundärelektronen vom Detektor angesaugt. Durch Anlegen einer negativen Spannung an das Gitter können die Sekundärelektronen ($E_{Sek} \approx 2 - 5\text{ eV}$) den Detektor nicht mehr erreichen, so dass nur die Rückstreuelektronen ($E_{Rück} \approx \text{keV}$) detektiert werden.

Im Szintillator regen die Elektronen durch Stöße Exzitonen an, die durch Rekombination wiederum Photonen erzeugen. Diese Photonen werden anschließend in einem Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt und verstärkt. Anschließend wird dem Ausgangssignal des Photomultiplier zur Bildwiedergabe in einem Computer ein bestimmter Grauwert zugewiesen und so ein Bild der Oberfläche rekonstruiert.

3.4. Präparation der STM Spitzen

Die Herstellung einer guten STM Spitze ist mehr eine Kunst als eine Wissenschaft. Fast jede Arbeitsgruppe auf der Welt hat ihre eigene Methode zur Präparation, dabei entscheidet nur der Erfolg über die Methode [51], [52], [53], [54]. Das Ziel ist es, sehr scharfe Spitzen, idealerweise mit nur einem Atom an der Front, herzustellen, da der Spitzenradius die laterale Auflösung des STM bestimmt (siehe Kapitel 2.1.2 Tunnelmodell nach Tersoff und Hamann - Gleichung (2.21)). Zudem sollte die Konfiguration der Atome an der Spitze stabil sein, damit die Experimente stabil verlaufen und reproduzierbar sind. Es zeigt sich, dass die Präparation der Tunnelspitzen einer der wichtigsten und schwierigsten Teile für das Gelingen eines Experimentes ist. Es lohnt es sich extra Mühe in die Präparation und Charakterisierung der Spitzen zu stecken. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Promotion eine Projektarbeit vergeben und betreut, die sich mit der Präparation und Charakterisierung von Tunnelspitzen befasst [55].

Die Experimente in dieser Arbeit wurden mit elektrochemisch geätzten Wolframspitzen für die Tunnelexperimente und Goldspitzen für die mechanische Kontaktierung durchgeführt.

Der Aufbau zum Ätzen der Spitzen ist in der Abbildung 3.8 gezeigt. Der zu ätzende Draht wird in einen Spitzenträger geschraubt und durch einen Magneten an der Ätzvorrichtung gehalten. Danach wird der Draht mit einer Mikrometerschraube abgesenkt, bis er ungefähr das Doppelte seines Durchmessers in dem entsprechenden Elektrolyten eingetaucht ist. Das

Eindringen des Drahtes in das Elektrolyt wird mit Hilfe einer Kombination aus einem Fernrohr und einer Webcam auf einem Laptop kontrolliert. Eine für die Ätzreaktion passende Elektrode (Für Wolfram - Platin oder Stahl, für Gold - Graphit) befindet sich ebenfalls im Ätzbehälter. Die Spitze und die Elektrode werden mit Krokodilklemmen an eine Gleichstromspannungsquelle angeschlossen. Die Spannungsquelle verfügt über eine automatische Abschaltvorrichtung die durch eine zeitliche Änderung des Stroms ($\frac{dI}{dt}$) aktiviert wird. Die Schwelle für die Aktivierung lässt sich durch ein Poti an der Spannungsquelle stufenlos einstellen. Die Spannung und der Strom werden mit Digitalmultimetern zusätzlich gemessen und überwacht. Zur Kontrolle des Ätzvorgangs kann der zeitliche Verlauf des Stromes nach

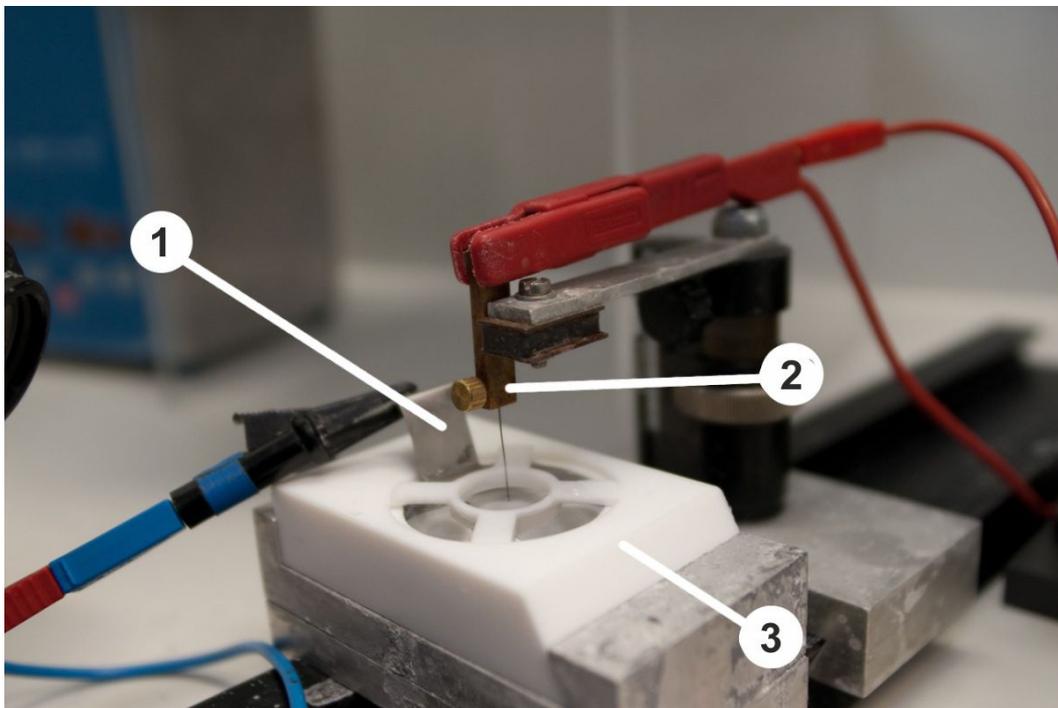


Abbildung 3.8.: Der Ätzbehälter in Großaufnahme. (1) Elektrode, (2) magnetisch gehaltener Spitzenträger mit Draht, (3) Ätzbehälter mit Elektrolyt (aus [55])

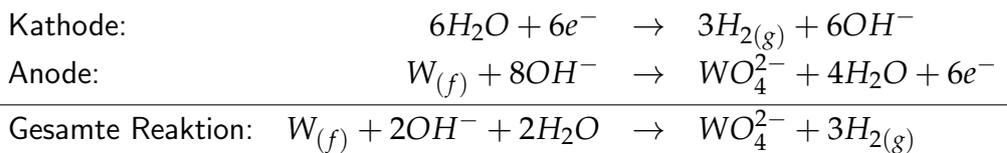
Bedarf mit einem USB-Oszilloskop aufgezeichnet und auf einem Laptop wiedergegeben werden.

Präparation der Wolframspitzen

Alle Tunnelspitzen in dieser Arbeit wurden aus Wolfram gefertigt. Wolfram ist ein sehr hartes Material mit dem höchsten Schmelzpunkt aller reinen Metalle. Die aus Wolfram gefertigten Tunnelspitzen erweisen sich aufgrund ihrer Härte als mechanisch sehr stabil unter

Tunnelbedingungen. Außerdem können durch das Ätzen von Wolframdrähten Spitzenradien von bis zu 10 nm erreicht werden [56], [57].

Die Spitzen werden in einer 3 molaren NaOH Lauge geätzt. Als Gegenelektrode wird Platin oder Stahl verwendet. Die Polarität der Spannungsquelle wird so eingestellt, dass die Spitze als Anode und die Gegenelektrode als Kathode fungiert. Die Chemische Reaktionen beim Ätzen sind:



(f) und (g) bezieht sich auf die jeweilige Phase (fest oder gasförmig) des Materials. An der Kathode findet eine Reduktion von Wasser statt. Es bildet sich OH^- Ionen und gasförmiger Wasserstoff (H_2) der zu einer Blasenbildung an der Kathode führt. Die Blasenbildung führt zu einer dynamischen Aufräuhung der Oberfläche durch eine Wellenbildung. Die Reaktion an der Anode kann im Prinzip entlang der gesamten eingetauchten Oberfläche des Drahtes stattfinden, jedoch ist es zum Erhalten von scharfen Spitzen wichtig, dass sich die Reaktion auf die Grenzschicht Elektrolyt/Luft beschränkt. Damit die Blasenbildung an der

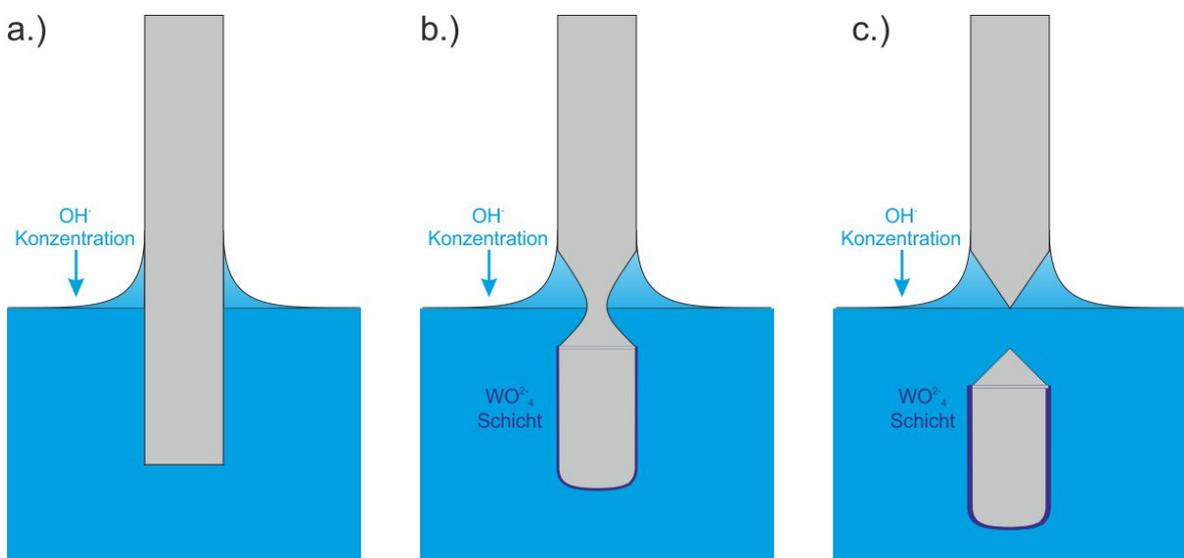


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung des Ätzvorgangs. a.) Aufgrund von Kapillarkräften wird der Draht über der eigentliche Flüssigkeitsoberfläche benetzt. b.) Es bildet sich eine Schicht aus WO_4^{2-} Anionen die das Weiterätzen an dieser Stelle verhindert. c.) Der untere Teil der Spitze fällt ab.

Kathode dies nicht verhindert, ist der Ätzbehälter so konzipiert, dass ein Ring in der Mitte die Anode von den Wellenbewegungen abschirmt (Abbildung 3.8).

Aufgrund von Kapilarkräften wird der Draht auch über der eigentlichen Elektrolytoberfläche benetzt (Abbildung 3.9). Da die Konzentration der OH^- Ionen an der Erhöhung niedriger ist als in der eigentlichen Lösung, reduziert sich die Ätzrate entlang der Erhöhung (Abbildung 3.9). Außerdem zeigt die Reaktionsgleichung für die Anode, dass sich gelöste Wolfram Anionen (WO_4^{2-}) bilden, die aufgrund der Gravitation entlang des Drahtes nach unten fließen. Diese Wolfram Anionen überdecken den eigentlichen Wolfram Draht, und verhindern das er an dieser Stelle geätzt wird. Dadurch entsteht eine sanduhrförmige Verengung des Drahtes (Abbildung 3.9). Der Draht wird solange geätzt, bis die Verengung den unteren Teil des Drahtes nicht mehr halten kann und abfällt. Dadurch entsteht eine sehr scharfe Spitze. Durch das Abfallen des unteren Teiles des Drahtes ergibt sich eine Unstetigkeit in

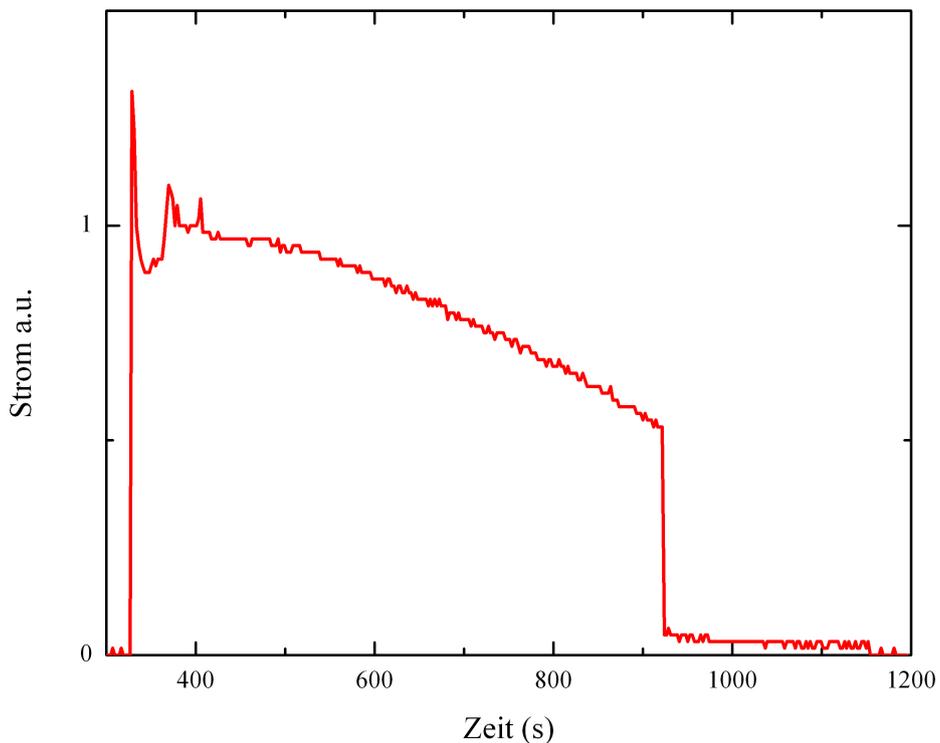


Abbildung 3.10.: Stromverlauf während des Ätzen einer Wolframspitze

dem Stromverlauf, worauf die Abschaltel Elektronik reagiert und das Weiterätzen der Spitze durch Abschalten der Spannung unterbindet.

Für ein besseres Verständnis des Ätzvorgangs wird der Strom während einer Präparation aufgezeichnet. Eine typische Strom/Zeit Kurve ist in der Abbildung 3.10 gezeigt. Am Anfang der Präparation ist ein Peak zu erkennen. Dieser ist dadurch zu erklären, dass zu Beginn die Komplette Oberfläche des Drahtes geätzt wird (Abbildung 3.9 a.)). Dabei entstehen die bereits erwähnten WO_4^{2-} Anionen, die eine schützende Schicht entlang des Drahtes bilden (Abbildung 3.9 b.)). Dadurch wird die aktive Ätzfläche schnell reduziert, was das schnelle Abfallen des Stromes erklärt. Nach ein paar Sekunden ist der untere Teil des Drahtes bedeckt und es wird nur noch im Bereich der Spitze geätzt. Diese Fläche nimmt linear mit der Zeit ab, wodurch der Ätzstrom ebenfalls linear mit der Zeit abfällt. Sobald der untere Teil des Drahtes abfällt, schaltet die Spannungsquelle den Strom ab und der Ätzvorgang ist zu Ende.

Nach dem Ätzen wird die Spitze mit entionisiertem Wasser gereinigt, um unerwünschte Überreste vom Ätzten abzuspolen. Anschließend wird die Spitze unter einem optischen Mikroskop vorab begutachtet. Wird die geometrische Struktur der Spitze als gut bewertet, so wird die Spitze in einen Spitzenträger eingebaut und in die Vakuumkammer eingeschleust. Im Vakuum wird zuerst die komplette Spitze mit dem Spitzenträger auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, um die Verunreinigungen aus der Luft und von dem Ätzen zu eliminieren. Da die Spitze nach dem Ätzen sofort wieder mit der Luft reagiert und eine Oxidschicht bildet, wird die Spitze zusätzlich im UHV noch Elektronenstoß geheizt. Dafür wird die Spitze in ein Filament eingefädelt, und gegenüber dem Filament auf ein $U_{HV} = 1\text{ kV}$ höheres Potential gesetzt (Abbildung 3.11). An dem Filament liegt die Spannung U_{Fil} an, mit der das Filament bis zur Weißglut geheizt wird. Dadurch werden thermisch Elektronen emittiert, die durch das Feld U_{HV} auf die Spitze beschleunigt werden und diese heizen. Die elektrischen Felddichten an der Spitze sind proportional zum reziproken Krümmungsradius der Spitze $\vec{E} \propto \frac{1}{r}$. Dadurch wird die Spitzenfront am stärksten geheizt.

Nach der Präparation kann die Güte und der Radius der Spitze durch Feldemission abgeschätzt werden. Dafür wird die Spitze in einem Abstand von $1 - 2\text{ cm}$ vor eine metallische Platte gefahren (3.11). Durch Anlegen einer Hochspannung (bis zu 2.5 kV) fließt auch hier trotz des großen Abstandes zwischen der Spitze und der Probe ein Tunnelstrom. Durch das hohe elektrische Feld wird der von der Austrittsarbeit verursachte Potentialwall soweit verkippt, dass Elektronen in der Spitze diesen überwinden können und von dem elektrischen Feld zur Probe hin beschleunigt werden. Diese Art des Tunnelns nennt man auch

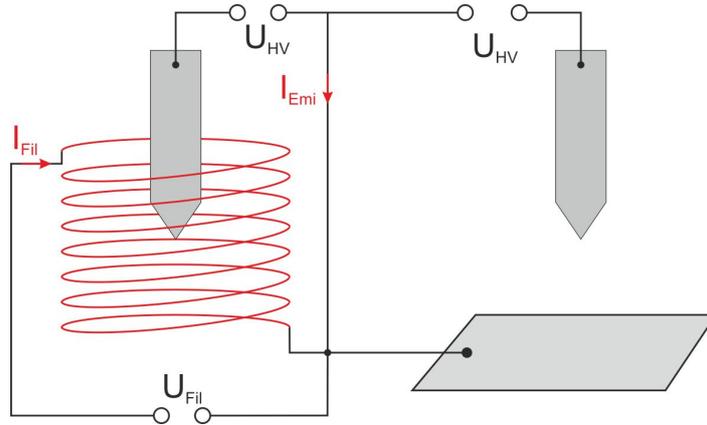


Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für das Elektronenstosshetzen (links) und der Feldemission (rechts)

Fowler-Nordheim-Tunneln [58]. Die Feldemissionsstromdichte lässt sich nach Fowler und Nordheim mit der nach ihnen benannten Gleichung berechnen.

$$j(E) = \frac{e^3}{2\pi\hbar\alpha^2} (E_F + \phi)^{-1} \sqrt{\frac{E_F}{\phi}} E^2 \exp \left[-\frac{3}{4} \frac{\alpha\pi\sqrt{8m}}{eh} \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{E} \right] \quad (3.2)$$

dabei ist e die Elementarladung, \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse, α ein Korrekturfaktor der Bildladungseffekte berücksichtigt, E das angelegte elektrische Feld, E_F die Fermienergie und ϕ die Austrittsarbeit der Spitze. Das elektrische Feld eines spitzenartigen Objektes ist durch:

$$E = \frac{U}{k \cdot R} \quad (3.3)$$

gegeben [59]. U ist die angelegte Spannung, R der Spitzenradius und k ein Feldreduktionsfaktor aufgrund der reellen Form der Spitze. Durch Multiplikation der gesamten emittierenden Fläche a mit der Gleichung (3.2) und Einsetzen der Werte aller Naturkonstanten, sowie Gleichung (3.3), ergibt sich der emittierte Strom I als eine Funktion von dem Spitzenradius R in Ampere:

$$I = a \frac{6.2 \cdot 10^{-6}}{\alpha^2} (E_F + \phi)^{-1} \sqrt{\frac{E_F}{\phi}} \frac{U^2}{(kR)^2} \exp \left[-6.8 \cdot 10^7 \frac{\alpha k R}{U} \phi^{\frac{3}{2}} \right] \quad (3.4)$$

Teilt man Gleichung (3.2) durch U^2 und bildet den natürlichen Logarithmus, so erhält man eine Geradengleichung:

$$\ln\left(\frac{I}{U^2}\right) = \ln\left[a \frac{6.2 \cdot 10^{-6}}{\alpha^2} (E_F + \phi)^{-1} \sqrt{\frac{E_F}{\phi}} (kR)^{-2}\right] - 6.8 \cdot 10^7 \frac{\alpha kR}{U} \phi^{\frac{3}{2}} \quad (3.5)$$

Die Steigung der Gerade ist direkt proportional zum Radius der Spitze. Trägt man die Strom-Spannungskennlinie im sogenannten Fowler-Nordheim Plot ($\ln [I/U^2]$ in Funktion von $(1/U)$, Abbildung 3.12) auf, so kann aus der Steigung der Geraden Rückschlüsse auf den Radius der Spitze gezogen werden.

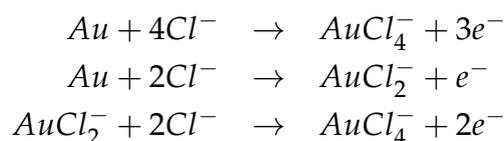
Ein zusätzliches schnell zu überprüfendes Merkmal für eine scharfe Spitze ist das Einsetzen des Stroms bei zunehmender Spannung. Als Faustformel gilt: je früher der Strom fließt, je spitzer ist die Spitze. Gute Spitzen fangen mit der Feldemission so bei 600 – 800 V an. Die hohen elektrischen Felder zwischen der Spitze und der Probe sorgen auch dafür, dass sich die Atome an der Spitze neu zu einer stabileren Anordnung arrangieren. Die Abbildung 3.12 zeigt typische Strom/Spannungs-Kennlinien einer Tunnelspitze. Zu erkennen ist, dass die Steigung und somit der Radius der Spitze nach jeder Feldemission immer kleiner bzw. spitzer wird (Rechtecke). Anschließend wurde die Spitze Elektronenstoß geheizt. Es ist zu erkennen, dass die Spitzen nach dem Elektronenstoß heizen stumpfer wurde, und nach der zweiten Feldemission wieder spitzer.

Präparation der Goldspitzen

Der experimentelle Aufbau erfordert hin und wieder eine direkte mechanische Kontaktierung der Probe oder von individueller Strukturen. Hierfür werden Goldspitzen verwendet. Goldspitzen sind relativ weich, wodurch bei einer Kontaktierung geringster möglicher Schaden entsteht. Außerdem besitzt Gold eine gute elektrische Leitfähigkeit, die unabdingbar für ein störungsfreie Messung ist.

Die Präparation der Goldspitzen verläuft ähnlich wie bei den Wolframspitzen. Anstatt einer NaOH-Lauge, wird bei den Goldspitzen eine gesättigte KCl-Lauge verwendet. Als Gegenelektrode wird ein Graphitstab verwendet.

Es finden folgende Reaktionen an dem Golddraht statt:



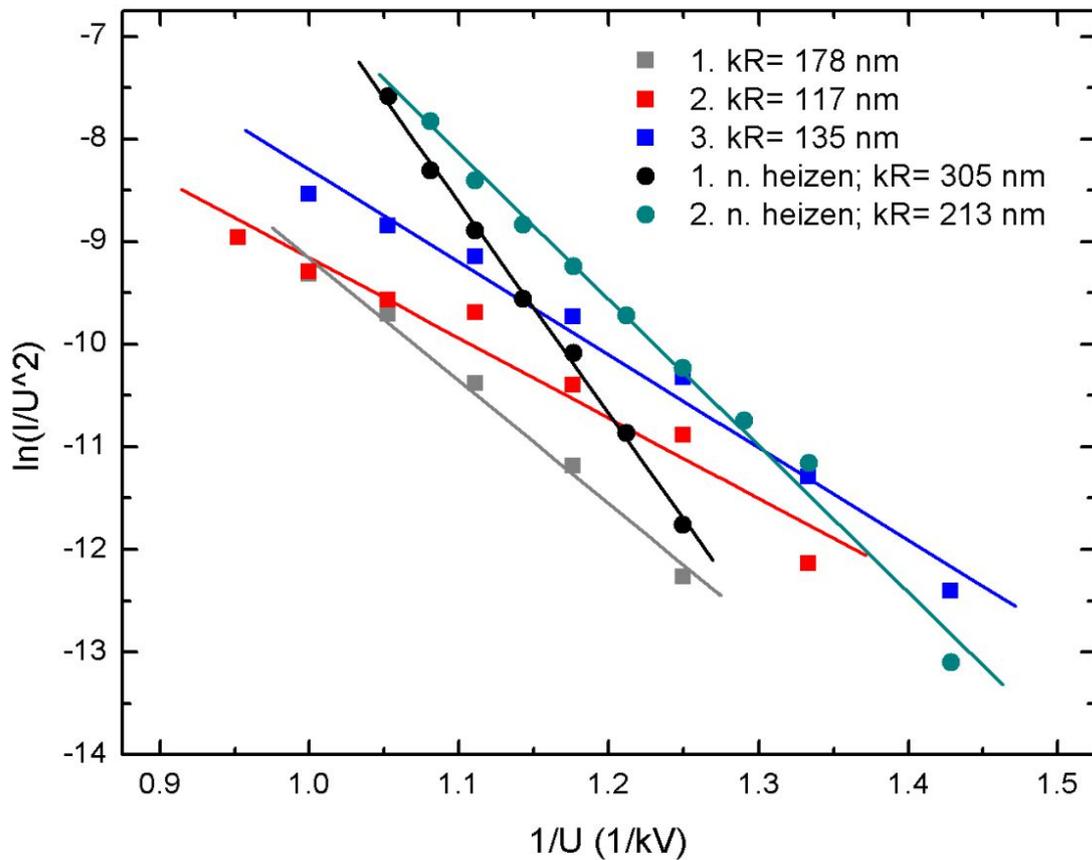


Abbildung 3.12.: Fowler-Nordheim-Plot einer Wolframspitze in Feldemission. Die quadratischen Datenpunkte sind direkt nach dem Einschleusen der Spitze aufgenommen. Die runden Datenpunkte sind jeweils nach einem Elektronenheizzyklus aufgenommen.

Nach dem Ätzen werden die Golddrähte genauso wie die Wolframdrähte mit entionisiertem Wasser abgespült, unter dem optischen Mikroskop vorab begutachtet und anschließend in die UHV-Kammer eingeschleust. Da Gold ein sehr inertes Material ist, ist eine zusätzliche Reinigung durch das Elektronenstoßheizen nicht erforderlich, so dass ein einfaches Heizen auf 120°C ausreicht.

3.5. Messdatenerfassung und Auswertung

Die Messdaten werden mit dem Open-Source Programm *GxSM* [60] erfasst. Der Quellcode von *GxSM* ist öffentlich und wird ständig von wissenschaftlichen Usern aus der ganzen Welt verbessert, erweitert sowie an neue Messmethoden angepasst. *GxSM* bietet die Möglichkeit acht verschiedene Kanäle simultan aufzuzeichnen. Die Kommunikation zwischen der Messelektronik und der Messsoftware wird durch den Signal Ranger DSP er Firma *db Soft* gewährleistet.

Die topografischen Messdaten werden mit der ebenfalls freien Software *WSxM* [61] ausgewertet und grafisch aufbereitet.

Die gemessenen Spektren wurden mit der Software *Origin 8.1* [62] ausgewertet und aufbereitet.

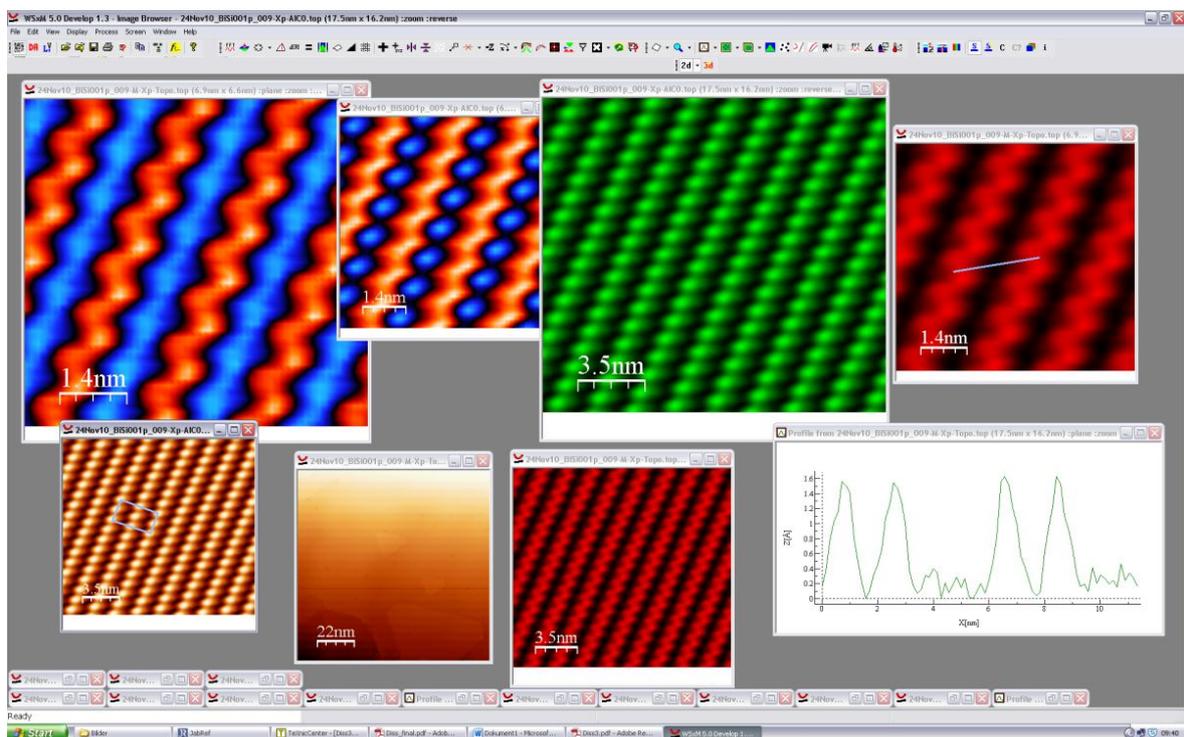


Abbildung 3.13.: Grafische Benutzeroberfläche der *WSxM* Software

3.6. Kalibrierung des STM

Für eine eindeutige Interpretation der STM Aufnahmen ist eine exakte Kalibrierung der Scanpiezos notwendig. Hierfür wird eine aus der Literatur gut bekannte Oberfläche aufgenommen und mit den Messdaten verglichen.

Für die x-,y-Auslenkung des Scanpiezos wurde eine $Si(111) - 7 \times 7$ rekonstruierte Oberfläche aufgenommen (Abbildung 3.14 a.)). Die 7×7 lässt sich leicht präparieren (Kapitel 4.1) und ist mit dem STM ohne größere Mühe abzubilden. In der Abbildung 3.14 ist diese Oberfläche schematisch dargestellt. Die rote Linie in der Abbildung reicht von einem sogenannten *Cornerhole* bis zum nächsten. Der Abstand beträgt für diese Strecke $\approx 2.7 \text{ nm}$ [63]. Hiermit lässt sich die x- und y- Auslenkung des Piezo kalibrieren.

Für die Kalibrierung der z-Auslenkung werden Strukturen mit einem eindeutig äquidistanten Höhenunterschied benötigt. Hierfür wird wieder die $Si(111) - 7 \times 7$ Oberfläche benutzt (Abbildung 3.14 b.)). Die Höhe einer atomaren Stufe auf dieser Oberfläche beträgt 3.1 nm [63] [64]. Mit diesem Wert kann der Piezo in z-Richtung des Piezos kalibriert werden.

3.7. Aufdampfquellen

Die Präparationskammer ist mit drei Aufdampföfen ausgerüstet. Zwei Elektronenstoßverdampfer (Abbildung 3.16a.)) und einem thermischen Verdampfer (Abbildung 3.16 b.)).

Die Elektronenstoßverdampfer werden zum Aufdampfen von Metallen verwendet. Hierfür wird ein Tiegel mit dem jeweiligen Material durch die Spannung U_{HV} gegenüber einem Filament auf eine höheres Potential gelegt. Mit dem Filament werden Elektronen thermisch emittiert und durch das vorliegende elektrische Feld auf den Tiegel beschleunigt. Dadurch wird das Material in dem Tiegel bis zur Schmelze erhitzt und verdampft. Vor dem Ofen befinden sich zwei metallische Platten. Zwischen diesen Platten ist eine Spannung von $\approx 800 \text{ V}$ angelegt. Diese Spannung sorgt dafür, dass elektrische geladene Teilchen, die aus dem Ofen kommen ausgefiltert werden.

Zum Aufdampfen von Molekülen wird ein thermischer Verdampfer verwendet. Der hier verwendete Molekülofen besitzt drei Tiegel, die mit unterschiedlichen Molekülen gefüllt werden können. Diese Tiegel sind jeweils mit einem Filament umwickelt. Durch Heizen des Filaments wird nur der jeweilige Tiegel mitgeheizt.

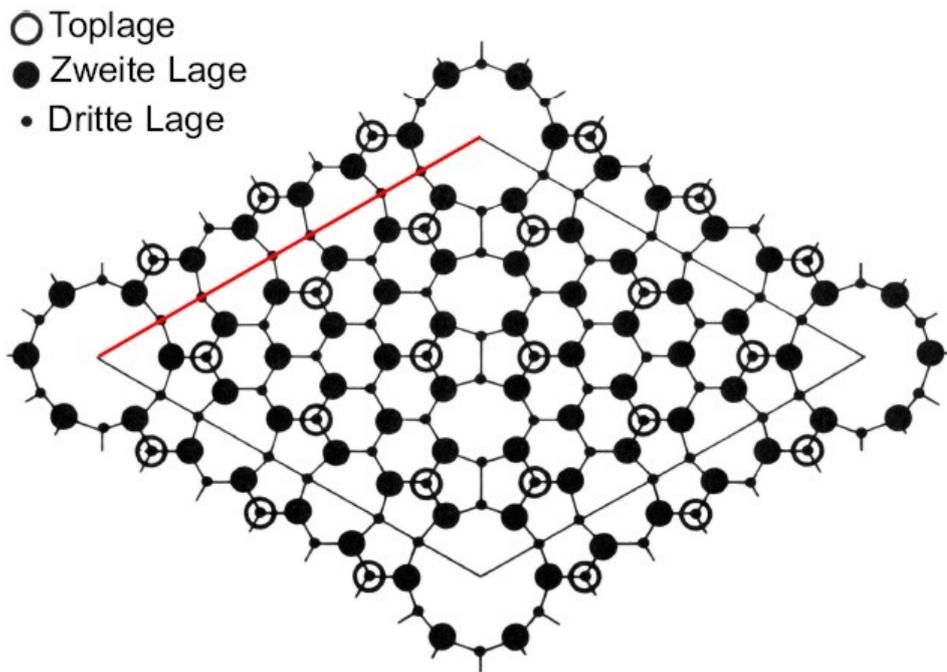


Abbildung 3.14.: Schematische Darstellung der $Si(111) - 7 \times 7$ rekonstruierten Oberfläche. Entnommen aus [63]

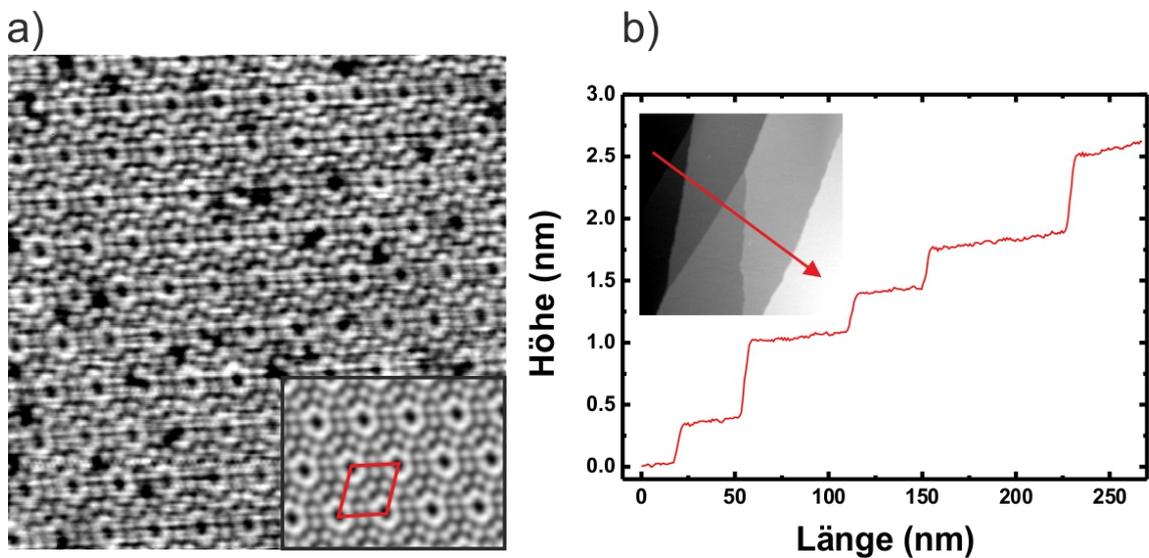


Abbildung 3.15.: a.) STM-Aufnahme einer $Si(111) - 7 \times 7$ Oberfläche. Der Inset zeigt einen Bereich der mit der Einheitszelle gemittelt wurde. b.) Linescan entlang der Linie im Inset einer $Si(111) - 7 \times 7$ Oberfläche. Entnommen aus [44]

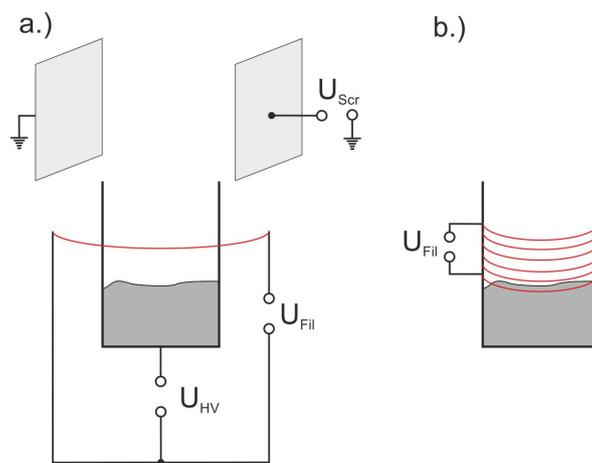


Abbildung 3.16.: Schematische Zeichnung der Aufdampföfen. a.) Knudsenzelle: Ein Tiegel wird über die Hochspannung U_{HV} gegenüber dem Filament (rot) auf eine höheres Potential gelegt. Aus dem Filament werden thermisch Elektronen emittiert, welche durch das vorliegende Feld auf den Tiegel beschleunigt werden. Der Tiegel wird dadurch geheizt. Vor dem Ofen befinden sich zusätzlich zwei Platten, zwischen denen die Spannung $U_{scr} \approx 800 \text{ V}$ angelegt ist. Diese Spannung sorgt dafür, dass elektrisch geladene Teilchen ausgefiltert werden. b.) thermischer Verdampfer: Ein Tiegel ist mit einem Filament umwickelt. Durch Heizen des Filaments wird der Tiegel ebenfalls geheizt.

4. Präparation der Proben

4.1. Silizium (Si(111) und Si(001))

Die in dieser Arbeit verwendeten Schottkydioden wurden alle auf Siliziumeinkristallen präpariert. Silizium kristallisiert in der sogenannten Diamantstruktur. Jedes Siliziumatom hat vier Valenzelektronen welche sp^3 hybridisiert sind und geht eine kovalente Bindung mit seinem nächsten Nachbarn ein.

Es wurden (111)- und (001)- orientierte Kristalle verwendet. Die verschiedenen Siliziumkristalle wurden kommerziell in Form von Wafer erworben.

Die Dotierung des Halbleiter definiert, wie bereits in Kapitel 2.2.1 angedeutet, was für eine Art von Barriere sich nach der Präparation ausbildet. Für ein n-dotierte Substrat bildet sich eine Barriere für Elektronen aus und für ein p-dotiertes für Löcher. Die n-dotierten Siliziumkristalle sind mit Phosphor und die p-dotierten mit Bor dotiert.

Für die experimentelle Realisierung der BEEM-Messungen ist ein ohmscher Rückkontakt der Halbleiter unabdingbar. Dies wird durch eine lokale sehr hohe Dotierung der Rückseite des Halbleiters erreicht. Vor der technischen Herstellung dieser Rückkontakte wird die Vorderseite der Halbleiter zum Schutz nachoxidiert. Diese Oxidschicht muss vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer zuerst entfernt werden. Dazu wird die Probe in einer mehrstufigen Reinigungsprozedur mit einer 5%ige Flusssäure gereinigt. In der Abbildung 4.1 ist die Reinigungsprozedur in einem Flussdiagramm dargestellt (entnommen aus der Diplomarbeit von F. Becker [65]). Nach dem Ätzen wird die Probe in einen Probenhalter eingebaut und über das Schleusensystem der UHV-Anlage eingeschleust.

Der erste Schritt der Präparation in der Vakuumanlage besteht in der Reinigung der Oberfläche von Verunreinigungen aus der Luft. Hierfür wird die Probe samt dem Probenträger mit einem Heizfilament auf 120°C geheizt, bis der Druck in der Kammer den Startwert der kalten Probe wieder erreicht hat.

Im zweiten Reinigungsschritt wird die Wasserstoffpassivierung, die während des Ätzen mit Flusssäure entsteht, entfernt. Hierfür wird ein Strom direkt durch die Probe geschickt. Die

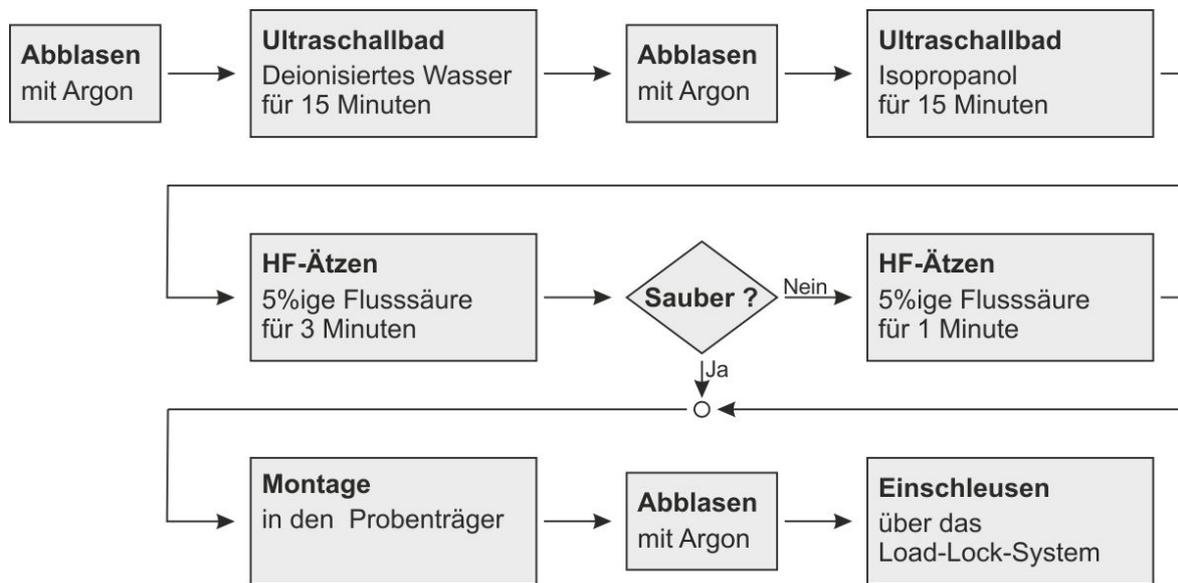


Abbildung 4.1.: Flussdiagramm der Reinigungsprozedur. Die Abfrage: Sauber?. wird optisch mit dem bloßem Auge bestimmt.

Probe erwärmt sich daraufhin durch die Joulesche Wärme bis kurz vor ihren Schmelzpunkt. Diese Prozedur wird *Flashen* genannt. Während dem *Flashen* der Probe wird der Probenhalter über den Präzisionsmanipulator eingekühlt und wirkt somit wie eine Kältefalle, wodurch die Präparationsbedingungen nochmals verbessert werden. Das *Flashen* geschieht in mehreren zeitlichen Intervallen. Der Strom durch die Probe und damit verbunden die Temperatur der Probe wird immer weiter erhöht, bis ein Anstieg in der Druckanzeige zu erkennen ist. Danach wird die Temperatur wieder schnell reduziert. Dies macht man solange, bis sich bei *Flashen* keine großen Änderungen im Druck bemerkbar machen. Die dabei erreichten Temperaturen liegen ca. 15 % unter dem Schmelzpunkt (1410°C) von Silizium. Die Temperatur wird während dessen mit einem Pyrometer überwacht.

Die Qualität der Präparation wird anschließend mit einer LEED-Messung überprüft. In der Abbildung 4.2 sind typische LEED-Aufnahmen einer $\text{Si}(001) - 2 \times 1$ (a.) und einer $\text{Si}(111) - 7 \times 7$ (b.) rekonstruierter Oberfläche gezeigt.

Bis zum *Flashen* ist die Präparation von $\text{Si}(111)$ und $\text{Si}(001)$ identisch. Die $\text{Si}(001)$ benötigt keinen weiteren Präparationschritt mehr. Nach dem *Flashen* bildet sich die 2×1 Rekonstruktion von selbst an der Oberfläche aus. Diese Rekonstruktion tritt dabei in zwei um 90° rotierten Domänen auf (Abbildung 4.2 a.) rot und gelb). Die Domänenorientierung alterniert mit der Terrassenfolge [66].

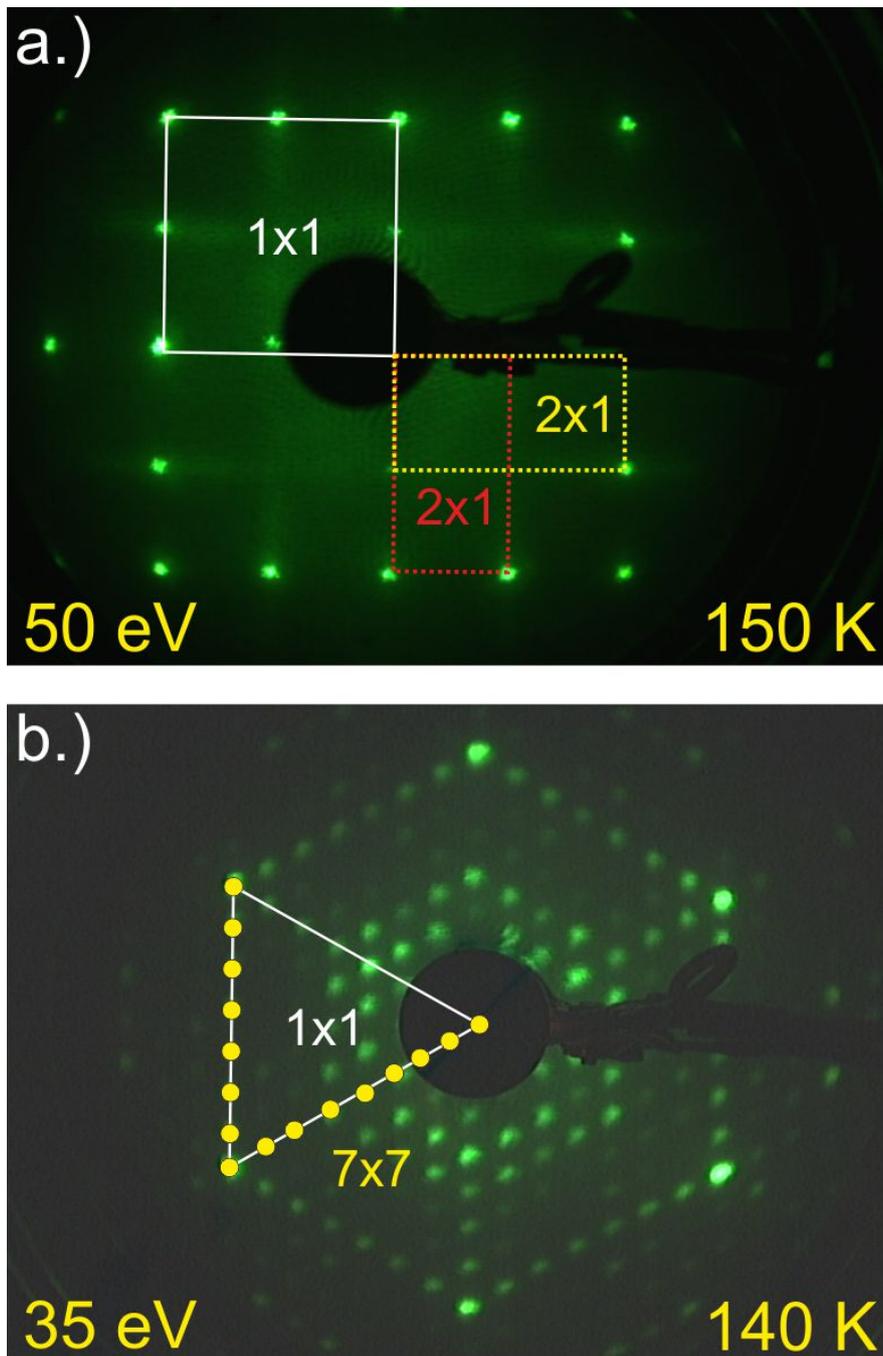


Abbildung 4.2.: a.) LEED Aufnahme einer $Si(001) - 2 \times 1$ rekonstruierten Oberfläche . In weiß ist die 1×1 Einheitszelle der $Si(001)$ Oberfläche eingezeichnet. In rot und gelb sind die um jeweils 90° rotierten Einheitszellen der Oberflächenrekonstruktion eingezeichnet. b.) LEED Aufnahme einer $Si(111) - 7 \times 7$ rekonstruierten Oberfläche. In weiß ist die 1×1 Einheitszelle der $Si(111)$ Oberfläche eingezeichnet. Die gelben Punkte zeigen die 7×7 Rekonstruktion.

Damit sich die 7×7 Rekonstruktion auf der $Si(111)$ Oberfläche ausbildet muss die Proben-temperatur nach dem *flashen* in langsamen Schritten (ca. $0.5 \frac{K}{sec}$) reduziert werden. Nach Osakabe *et al.* [67] findet bei ca. 1100 K ein Phasenübergang von der 1×1 in die 7×7 Rekonstruktion statt. Damit sich die Rekonstruktion homogen auf der Oberfläche ausbildet, sollte die Phasenübergangstemperatur so langsam wie möglich, also quasi statisch, durchgeführt werden.

4.2. Bismut auf Silizium

Bismut (Bi) ist ein Halbmetall und steht in der fünften Hauptgruppe im Periodensystem. Die Fermienergie von Bismut ist relativ niedrig und liegt bei ungefähr 25 meV [68]. Bismut hat eine sehr anisotrope elektronische Struktur, mit einer sehr geringen effektiven Masse und einer sehr hohen Elektronenmobilität [69]. Aufgrund der großen Fermi Wellenlänge ist Bismut ein Modellsystem zur Untersuchung von quantum size effects (QSC) [70] [71] [72]. Die in dieser Arbeit untersuchten Bismutfilme wurden alle auf einem $Si(001)$ Substrat hergestellt. In [73] wurde bereits gezeigt, dass die Ausbeute der ballistischen Elektron für das System $Bi/Si(001)$ aufgrund des Überlapp der Bandstrukturen an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche größer ist als für $Bi/Si(111)$. Die Präparation der Bi -Filme basiert auf den zuvor geleisteten Arbeiten der Arbeitsgruppe Horn-von-Hoegen [74] [13] [75].

Zuerst wird das Si -Substrat auf 140 K gekühlt. Danach wird das Bismut auf die kalte Probe aufgedampft. Die Aufdampftrate wird so gewählt, dass die Präparation ungefähr 20 min dauert. So wird z.B. für eine 10 nm dicke Bi -Schicht eine Aufdampftrate von $0.5 \frac{nm}{min}$ gewählt. Das Bismut wird unter Verwendung einer Aufdampfmaske aufgedampft, damit sich auf einem Si -Substrat gleich mehrere Schottkydioden befinden (Abbildung 4.3). Zum sanften Erwärmen der Probe wird die Kühlung anschließend ausgeschaltet und gewartet bis die Probentemperatur wieder Raumtemperatur erreicht hat. Das Erwärmen der Probe und die Qualität der Präparation wird mit dem LEED überwacht. In der Abbildung 4.4 sind repräsentative LEED Aufnahmen für eine $BiSi(001)$ -Probe gezeigt. Aufgrund der nicht vollständigen Bedeckung von Bismut und der endlichen Breite des Elektronenstrahls des LEED, sind sowohl Bismut- als auch Silizium-Spots in der LEED-Aufnahme zu erkennen. In der Abbildung 4.4 a.) sind die um 90° rotierten Reflexe der $Si(001) - 2 \times 1$ Rekonstruktion zu erkennen (in rot und gelb markiert). Im Gegensatz zu der nackten Si -Probe sind durch die Deposition von Bismut zwölf weitere Reflexe dazugekommen. Die zwölf Reflexe resultieren aus zwei um 90° gedrehten hexagonalen Domänen mit jeweils sechs

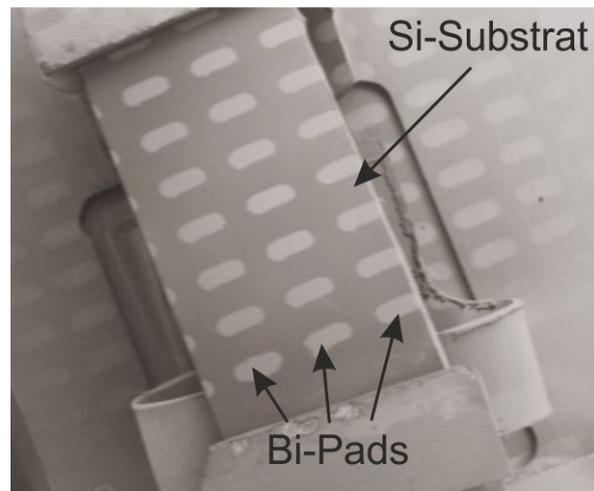


Abbildung 4.3.: SEM Aufnahme einer $BiSi(111)$ -BEEM Probe, die unter Verwendung eines Schattenmaskensystem präpariert wurde. Jedes einzelne Bi -Pad ist für sich eine unabhängige Schottkydiode.

Reflexe (in weiß eingezeichnet). Das Bismut passt sich somit an die Orientierung der 2×1 Rekonstruktion an. Genauere Studien zeigen, dass die Domänen mehrere Si -Terrassen überwachen können und die Orientierung vom Nukleationsursprung der Domäne bestimmt wird [76].

Entlang der Dimerreihen passen die Gittervektoren von Bismut und der Si -Rekonstruktion mit einem Fehler von 0.04 % sehr gut übereinander. Senkrecht zu den Dimerreihen dagegen Verspannen sich die Gittervektoren mit 2.3 % [76] zueinander. Dies führt zu einem Verspannungsnetzwerk, welches das Bismut mit wachsender Schichtdicke durch eine langwellige Modulation senkrecht zu den Dimerreihen kompensiert. Dadurch erscheinen die LEED-Spots in der Abbildung 4.4 b.) leicht in die Länge gezogen, da das benutzte LEED nicht in der Lage ist diese zusätzliche Aufspaltung aufzulösen. Dies wurde auch schon an Silber auf $Si(001)$ beobachtet [77].

In der Abbildung 4.5 ist eine STM- Aufnahme einer 10 nm dicken Bi -Schicht auf einem $Si(001) - 2 \times 1$ Substrat gezeigt. In Gelb sind die Verspannungswellen nachgezeichnet. Die rote Linie markiert eine Domänengrenze der Bi Schicht. Wie bereits in den LEED Aufnahmen ersichtlich war, dreht sich die Bi -Schichtorientierung hier um 90° . Die Verspannungslinien wechseln ebenfalls ihre Orientierung.

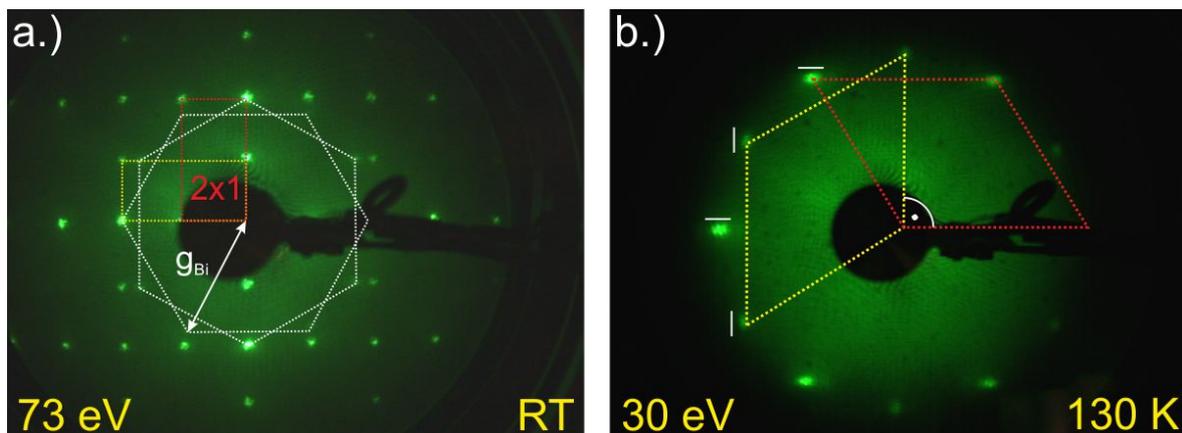


Abbildung 4.4.: LEED Aufnahmen von BiSi(001). a.) Aufgrund des Aufdampfen von *Bi* mit einer Schattenmaske sind sowohl die *Bi*- als auch die *Si*-Spots zu erkennen. Die Einheitszellen der um jeweils 90° gedrehten *Si* – 2×1 -Rekonstruktion ist in rot und gelb eingezeichnet. Die weißen Hexagone zeigen die zwei um 90° gedrehten *Bi*-Domänen. b.) Die um 90° gedrehten *Bi*-Einheitszellen sind in rot und gelb eingezeichnet. Das *Bi* wächst senkrecht zu den Dimerreihen der 2×1 -Rekonstruktion verspannt auf, dadurch erscheinen die LEED Spot länglich (angedeutet durch die Linien).

4.3. Antimon auf Silizium

Antimon (*Sb*) ist ein silberglänzendes Halbmetall und steht in der fünften Hauptgruppe im Periodensystem. In der Halbleiterindustrie wird Antimon als Donator bei der Dotierung von Elementhalbleitern eingesetzt. Das Wachstum von Antimon auf Silizium ist ein weit erforschtes Gebiet zur sogenannten Delta-Dotierung [78] von dünnen Schichten [79] [80]. Hierbei wird zuerst bei tiefen Temperaturen ($> 400\text{ K}$) der Dotierstoff auf das Substrat aufgebracht, welches in einer dünnen Schicht im Substrat eingeschlossen wird. Danach wird die Schicht bei höheren Temperaturen rekristallisiert.

Das Ziel der Präparation in dieser Arbeit ist es, epitaktische Schichten, vergleichbar mit den aus *Bi*, herzustellen die mit dem Siliziumsubstrat einen Schottkykontakt machen. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Antimon und Bismut liegt es nahe, das gleiche Rezept wie für Bismut zu verwenden.

Die Antimonfilme wurden auf einem *Si*(001) und einem *Si*(111) Substrat präpariert. Die Filme wurden dabei im Rahmen der Arbeit bei verschiedenen Temperaturen und Aufdampfzeiten hergestellt. Zur Charakterisierung der Proben sind wieder LEED und STM Messungen durchgeführt worden.

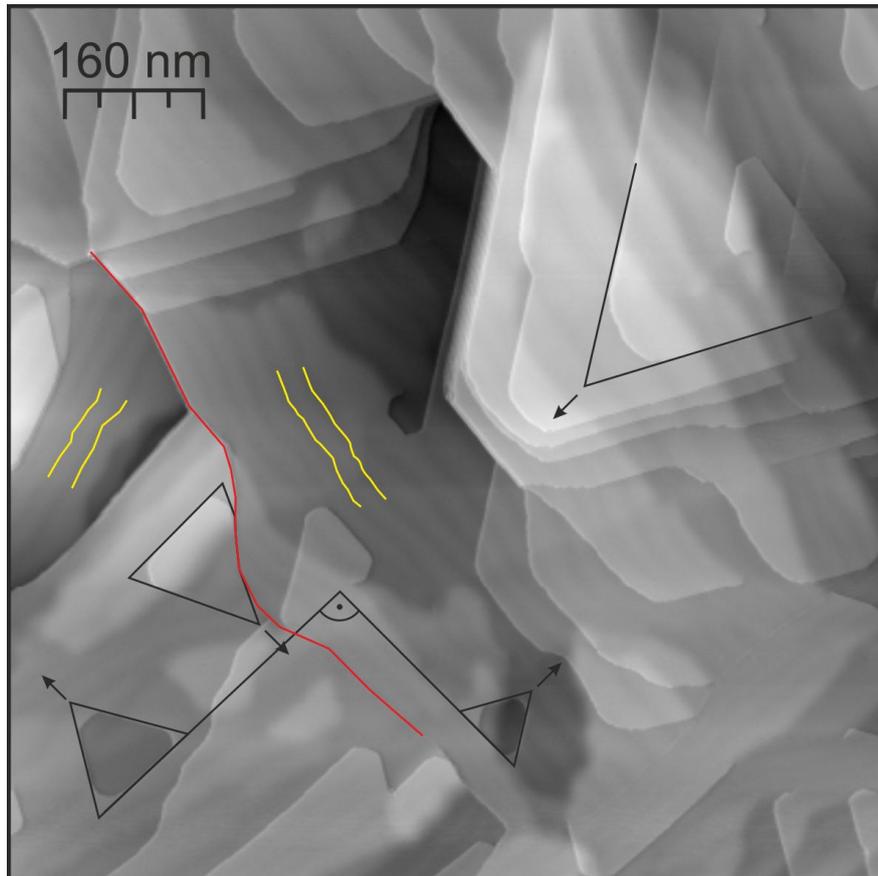


Abbildung 4.5.: 10 nm Bi auf Si(001). In rot ist eine Si-Stufe eingezeichnet an der sich die Orientierung der Bi-Oberfläche um 90° dreht. Dies wird durch die in schwarz markierten Objekten sichtbar. In Gelb sind ein paar Verspannungslinien nachgezeichnet.

Sb auf Si(001)

Das Si(001) – 2×1 Substrat wurde wie in Kapitel 4.1 beschrieben präpariert. Vor dem Aufdampfen von Antimon wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf 135 K abgekühlt. Es wurde eine Schichtdicke von 10 nm mit einem zuvor kalibrierten Ofen aufgedampft. Nach dem Aufdampfen wurde die Probe kontrolliert vor dem LEED thermisch ausgeheilt. In der Abbildung 4.6 sind die LEED-Aufnahmen für verschiedene Temperaturen zu sehen. Auf allen Aufnahmen sind keine scharfen Spots zu erkennen, was eine polykristalline Struktur vermuten lässt. Die in der Abbildung 4.6 a.) in weiß eingezeichneten Ringe deuten eine gewisse Nahordnung an. Der Radius entspricht den Gitterabständen der 2×1 -Rekonstruktion von dem Silizium. Durch das *Annealen* der Probe reduziert sich der diffuse Hintergrund in

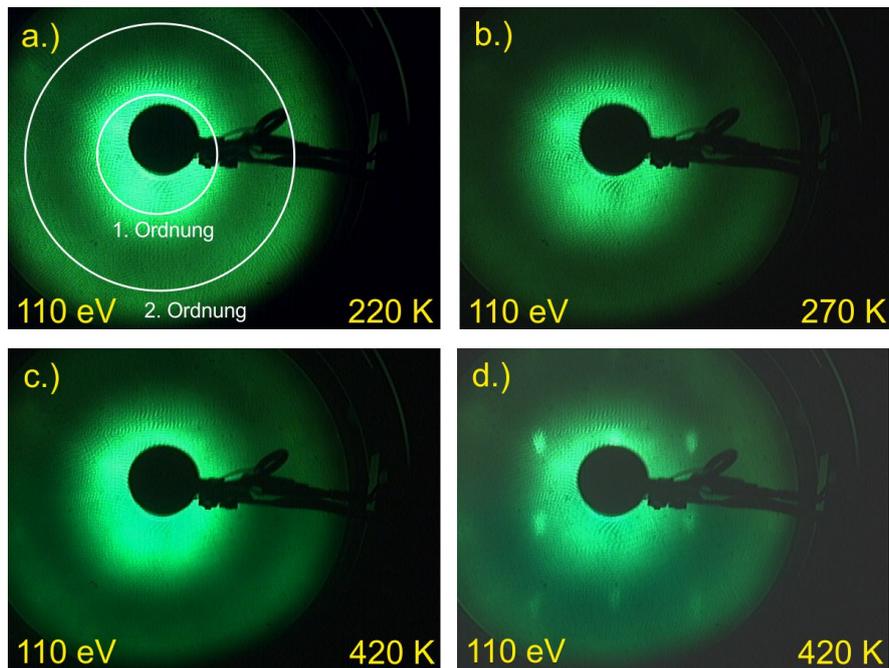


Abbildung 4.6.: LEED Aufnahmen von SbSi(001)

den LEED Aufnahmen, jedoch kristallisiert der Film nicht aus. Bei 420 K ist der *Sb*-Film aufgerissen wodurch die LEED Spots des *Si*-Substrates wieder zu Vorschein kommen (Abbildung 4.6 f.)).

In der Abbildung 4.7 sind die dazugehörigen STM Aufnahmen gezeigt. Die STM Aufnahme in der Abbildung 4.7 a.) ist direkt nach dem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur aufgenommen. Es ist ein geschlossener Film mit einer grobkörnigen Struktur mit einer mittleren Rauigkeit von $3.5 \pm 1.8 \text{ nm}$ (Abbildung 4.7 d.)) darauf zu erkennen. In der Abbildung c.) wurde die Probe weiter auf 380 K annealed, was jedoch wie aus den LEED Bildern zuvor zu sehen war, keine Auswirkung auf die Qualität des Filmes hatte. Der Film ist überwiegend mit Rissen und Falten überzogen, was man in der Abbildung 4.7 d.) gut erkennen kann. Bei Raumtemperatur zeigen die Dioden ein ohmsche I/V-Charakteristika. Durch Abkühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff zeigt sich langsam mit fallender Temperatur eine Asymmetrie in der I/V-Charakteristik. Bei 130 K besitzt die Probe einen diodische Charakter (siehe Kapitel 5.1 Abbildung 5.2).

Sb auf Si(111)

Das *Si*(111) – 7×7 Substrat wurde wie in Kapitel 4.1 beschrieben präpariert. In der ersten Versuchsreihe wurde Antimon bei einer Proben temperatur von 130 K aufgedampft. Danach

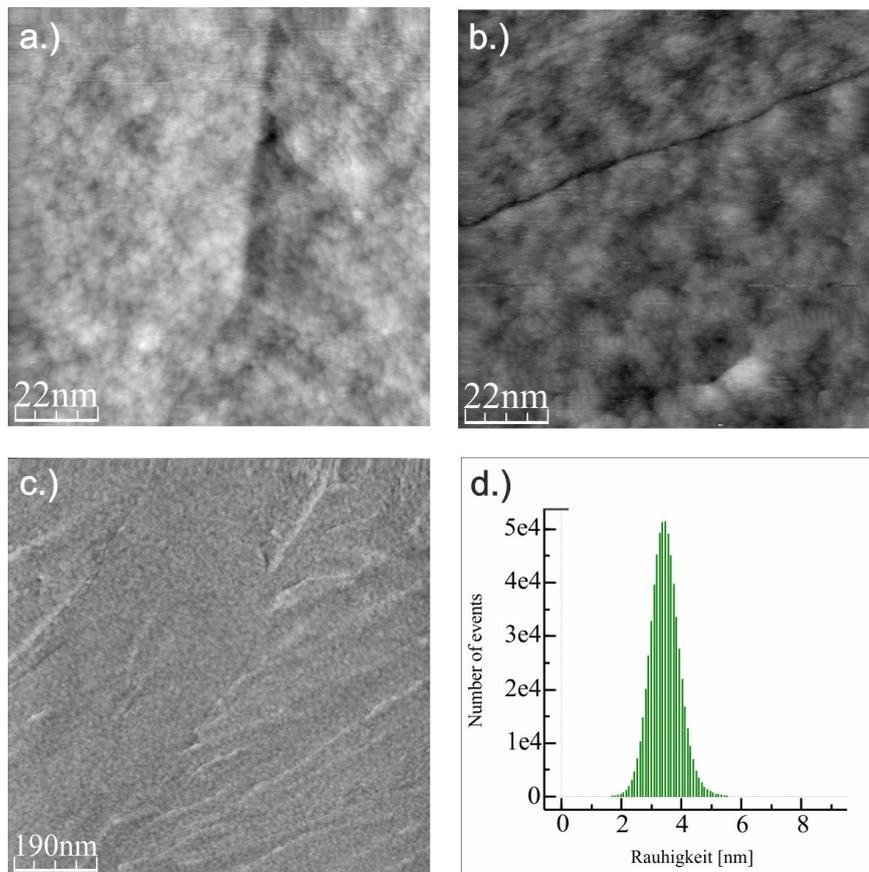


Abbildung 4.7.: STM-Aufnahme einer $Sb/Si(001)$ -Diode. a.) $U_{Bias} = 2.0 V$, $I_T = 30 pA$. b.) und c.) $U_{Bias} = 1.0 V$, $I_T = 30 pA$. d.) Rauhigkeit Histogramm

wurde die Probe wieder vor dem LEED kontrolliert thermisch ausgeheilt.

In der Abbildung 4.8 sind STM Aufnahmen der Oberfläche der $Sb/Si(111)$ -Diode gezeigt. Im Vergleich mit den $Sb/Si(001)$ -Dioden unterscheidet sich die Topografie nicht sonderlich. Es ist wieder ein geschlossen gewachsener Film mit einer grobkörnigen Struktur zu erkennen. Durch höheres *Annealen* der Probe konnte auch bei diesem Film keine Verbesserung der Qualität beobachtet werden.

Genauso wie die $Sb/Si(001)$ -Dioden zeigen die $Sb/Si(111)$ -Dioden bei Raumtemperatur ein ohmsches Verhalten. Mit abnehmender Temperatur werden auch hier die I/V-Kennlinien stetig asymmetrischer bis sie schließlich bei 135 K eine Dioden Charakteristik bekommen. In der zweiten Messreihe wurden versucht eine besser Qualität des Wachstums der Antimonfilme zu erhalten. Dafür wurde zuerst ein dünne Schicht bei 800 K ohne eine Schattenmaske aufgedampft. Nach C. Park *et al.* [81] bildet sich in Abhängigkeit von der Antimonbe-

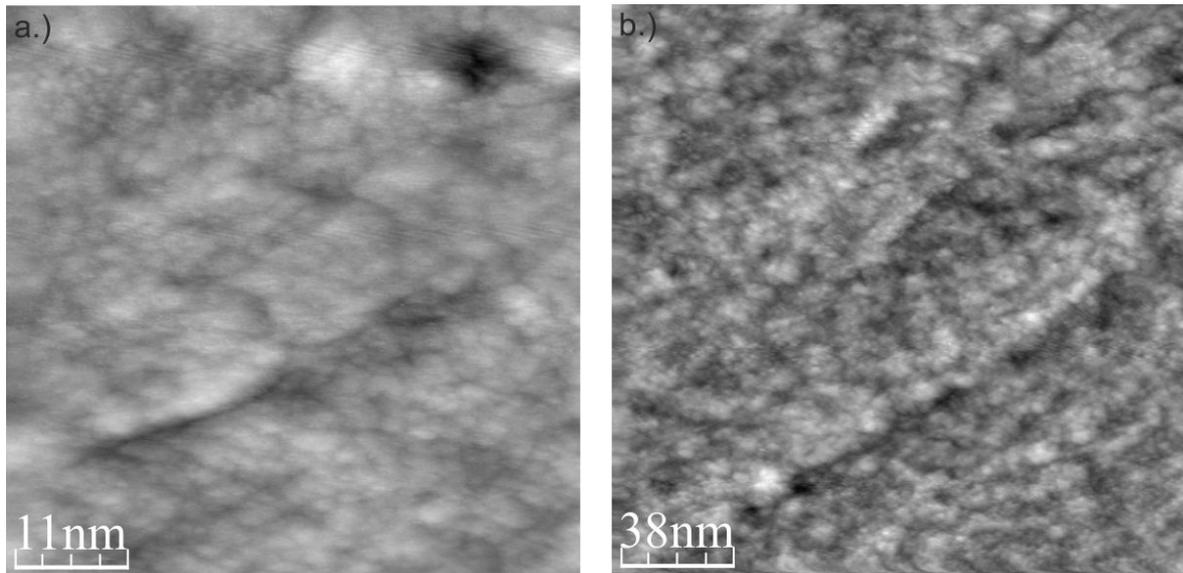


Abbildung 4.8.: STM Aufnahme der kalt präparierten $Sb/Si(111)$ -Diode. a.) $U_{Bias} = -1.8 V$, $I_T = 100 pA$ b.) $U_{Bias} = -1.2 V$, $I_T = 50 pA$

deckung eine Sb/Si -Rekonstruktion aus. Die Grundidee, die zu dieser Präparation führte, ist, dass das Antimon eventuell besser auf einer Rekonstruktion wächst. In der Abbildung 4.9 d.) ist das Phasendiagramm für das Sb/Si -System gezeigt [81]. In der Abbildung 4.9 c.) ist eine LEED-Aufnahme nach der Präparation der Rekonstruktion gezeigt. In weiß ist die 1×1 Einheitszelle des Siliziumsubstrats eingezeichnet. In Gelb ist die Einheitszelle der Sb/Si -Rekonstruktion dargestellt. Aus dem Verhältnis der Gittervektoren und dem Winkel zwischen ihnen kann diese Rekonstruktion als eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ identifiziert werden. Nach Park *et al.* würde dies einer Bedeckung von ungefähr einer Monolage bedeuten. In der Abbildung 4.9 b.) ist eine STM-Aufnahme der $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ -Rekonstruktion abgebildet. Es ist eine stark gestufte Oberfläche zu erkennen. Die mittlere Stufenhöhe beträgt hier $0.33 nm$. Die Stufenhöhe einer $Si(111)$ Terrasse beträgt nach R.S. Becker *et al.* im Vergleich $0.31 nm$ [64]. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt dies den Schluss zu, dass diese Stufen von dem Si -Substrat herkommen. Der Inset in der Abbildung 4.9 b.) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Oberfläche. Mit dem Phasendiagramm (Abbildung 4.9 d.)) von C. Park *et al.* kann anhand der LEED Aufnahmen auf eine Bedeckung von einer Monolage geschlossen werden.

Auf dieses Templat wurde anschließend durch eine Aufdampfmaske Antimon nachgedampft. Im Gegensatz zu den vorigen Präparationen wurde diesmal ein $10 nm$ dicker Film bei Raum-

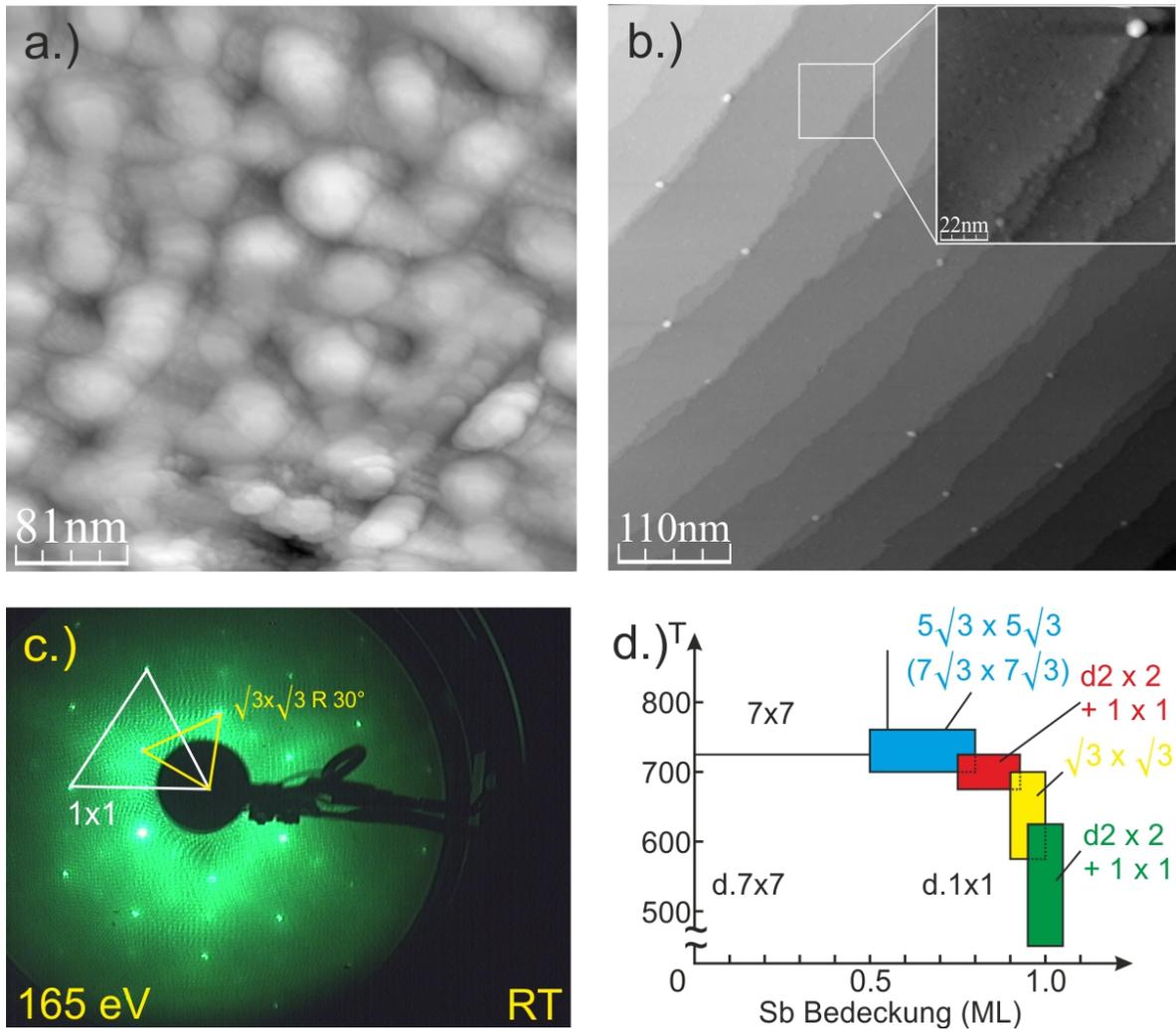


Abbildung 4.9.: a.) STM Aufnahme eines 10 nm dicken Sb-Film auf einem $Sb/Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ Substrat. $U_{Bias} = 1.0 V, I_T = 50 pA$. b.) STM Aufnahme des $Sb/Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ Substrat. $U_{Bias} = 2.0 V, I_T = 50 pA$. c.) LEED Aufnahme des $Sb/Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ Substrat. d.) Phasendiagramm des $Sb/Si(111)$ Systems, entnommen aus [81]

temperatur nachgedampft. In der Abbildung 4.9 a.) ist die resultierende Oberfläche nach der Präparation gezeigt. Es ist eine „wulstige“ Struktur zu erkennen mit einer mittleren Korngröße von 7 nm. Der Film ist mit einer mittleren Rauigkeit von 15 nm deutlich rauer als die zuvor präparierten Sb-Filme. Die Strukturen sind gleichmäßig über die Probe verteilt und scheinen eine für sich geschlossenes kristallines Wachstum zu besitzen.

Die I/V-Messungen zeigen auch hier ein nichtlineares Verhalten. Es macht hier jedoch kei-

nen Unterschied, ob die Kontaktspitze auf einer Antimondiode oder auf der Rekonstruktion sitzt, die Spektren haben den gleichen Verlauf. Dies bedeutet, dass die Rekonstruktion für die Barriere verantwortlich ist und der nachgedampft *Sb* Film nur eine ohmsche Kontaktfläche zu dieser Rekonstruktion darstellt.

4.4. Organische Molekülschichten

Die Methode der ballistischen Elektronen Emission Mikroskopie lässt sich auch an einzelne Molekülen oder Molekülschichten anwenden. Im Laufe der Jahre haben sich zwei experimentelle Methoden hierfür etabliert. Zum einen gibt es die Sandwichmethode, bei der die Moleküle zwischen dem Metallfilm und dem Halbleiter deponiert werden [82] [83] [84]. Zum anderen die On-Top-Methode, bei der die Moleküle auf den Metallfilm der Schottkydiode aufgebracht werden [8] [85].

Der Vorteil der Sandwichmethode ist, dass nach der Präparation die Moleküle unter dem Metallfilm durch ihn geschützt sind. Diese Proben können aus dem UHV ausgeschleust und in einer anderen UHV-Kammer untersucht werden, ohne dass die Moleküle beeinflusst werden. Der Nachteil ist, dass die Schottkybarriere, die eigentlich als Energiefilter für die ballistischen Ladungsträgern dient nicht mehr eindeutig ist. So gibt es hier mehrere Grenzschichten (Metall-Halbleiter oder Metall-Molekül-Halbleiter) die eine unterschiedliche Barrieren aufweisen [86].

Alle BEEM-Experimente an Molekülen wurden in dieser Arbeit mit der On-Top-Methode durchgeführt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Schottkydiode nur noch als Energiefilter mit einer genau charakterisierten Transmission und Arbeitsbereich dient. So ist bekannt, wie viele Ladungsträger bei welcher Energie ballistisch die Schottkydiode durchlaufen. Jede Abweichung davon kann dann direkt den adsorbierten Molekülen zugeschrieben werden.

Die Molekülschichten wurden alle auf einer *Bi/Si*-Schottkydiode präpariert und untersucht. Die *Bi/Si*-Dioden haben von sich aus eine relativ hohe Ausbeute an ballistischen Ladungsträgern (bis zu 10 %), die sich homogen auf weite Bereiche erstreckt [73].

PTCDA/Bi(111)/Si

PTCDA (Perylen-3,4,9,10-Tetracarboxylsäure-Dianhydrit) ist ein planares, Molekül mit einer intrinsischen anisotropen Ladungsverteilung [87] [88] [89]. In der Abbildung 4.10 a.) ist ein einzelnes PTCDA Molekül schematisch gezeigt 4.10. Die Sauerstoffatome (rot) an

der kurzen Seite des Moleküls sind partiell negativ geladen, während die Wasserstoffatome (weiß) an der langen Seite positiv polarisiert sind. PTCDA ist ein aromatisches Molekül

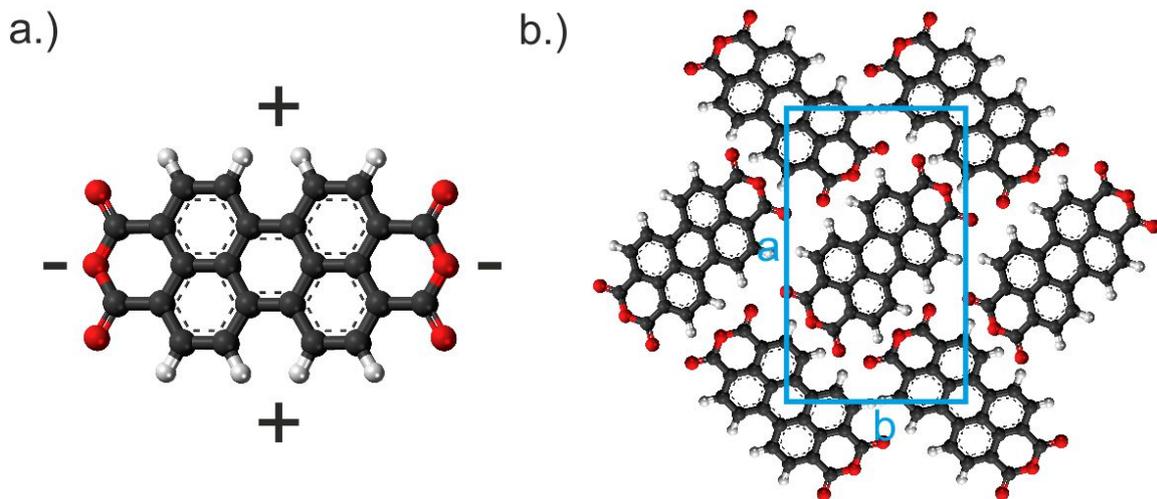


Abbildung 4.10.: a.) Schematische Darstellung eines PTCDA Moleküls. Rot = Sauerstoff, weiß = Wasserstoff, schwarz = Kohlenstoff. Entnommen aus [90]. b.) Einheitszelle der Herringboneanordnung mit $a = 1.991 \text{ nm}$ und $b = 1.196 \text{ nm}$ [91]

mit einer atomaren Masse von 392 amu und einer Größe von ca. $1.4 \times 0.9 \text{ nm}^2$ [92]. Die PTCDA Moleküle wurden mit Hilfe eines thermischen Verdampfer (Kapitel 3.7) auf die Bi-Oberfläche aufgedampft. Die Substrattemperatur wurde dabei bei Raumtemperatur gehalten. Die kinetische Energie bei Raumtemperatur ($\approx 25 \text{ meV}$) reicht den PTCDA-Molekülen aus, um auf der Oberfläche zu diffundieren und geordnete Strukturen durch Selbstorganisation zu bilden. PTCDA tritt in zwei Kristallmodifikationen auf, der α - und der β -Phase. Innerhalb der zwei Kristallphasen sind die Moleküle entlang der (102)-Ebene in der sogenannten Herringbonestruktur angeordnet [93]. Eine schematische Einheitszelle ist in der Abbildung 4.10 b.) gezeigt. Weitere Strukturanalysen auf planaren metallischen und halbleitenden-Oberflächen haben gezeigt, dass sich PTCDA auch schon im Submonolagenbereich oft in der Herringbone-Struktur anordnet [87] [88] [94] [95].

4.5. Metall-Isolator-Metall Strukturen (MIM)

Die MIM-Proben werden aus einem vorgefertigtem IM-Rohling (Isolator/Metall) hergestellt. Die Rohlinge werden in der Arbeitsgruppe von Detlef Diesing aus der Fakultät für Chemie an der Universität Duisburg-Essen vorbereitet. Dazu wird auf einem isolierendem Glassubstrat ein Metallfilm von ungefähr 20 nm aufgebracht und anschließend durch eine elektrochemische Behandlung lokal halbflächig oxidiert [96] [97] (Abbildung 4.11 a.)). Die halb fertigen MIM-Proben werden in diesem Zustand an uns geliefert. Nachdem wir die Proben erhalten haben werden sie mit Leitsilber auf einen Standardprobenträger von Omicron geklebt und in die Vakuumkammer eingeschleust.

Zur Reinigung der Probe und des Probenträgers werden sie auf 100° C durch eine Widerstandsheizung geheizt und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis der Druck in der UHV-Kammer den Startwert vor der Reinigung wieder erreicht. Danach wird unter Verwendung eines Schattenmaskensystems Silber auf die Probe aufgedampft. Die Probe wird während der Präparation auf 130 K gehalten. Durch das Aufdampfen durch die Schattenmaske erhält man wie bei den Bismut- und Antimonfilme wieder mehrere Dioden (Abbildung 4.11 b.)).

Nach der Präparation wird die Probe in die Analysekammer transferiert. Zuerst wurden die einzelnen Dioden unter Beobachtung mit einem SEM kontaktiert. Da jedoch die MIM-Dioden auf einem isolierenden Glassubstrat hergestellt sind, und dadurch nicht mit der Anlagenmasse verbunden sind, lädt der Elektronenstrahl des SEM die Probe auf. Das Aufladen der Probe, welches man in der Abbildung 4.11 d.) gut erkennen kann, kann zu einem elektrischen Durchlagen der MIMs führen, wodurch sie nicht mehr zu gebrauchen sind. Aus diesem Grund wurden die untersuchten MIMs unter Beobachtung einer optischen Kamera kontaktiert. Es zeigte sich aber, dass durch das SEM beschädigte MIM-Dioden nach einer Regenerationspause von einem Tag wieder funktionierten. Dieses Phänomen wurde auch schon bei anderen Gruppen beobachtet und wird durch das Ausheilen der Oxidschicht erklärt.

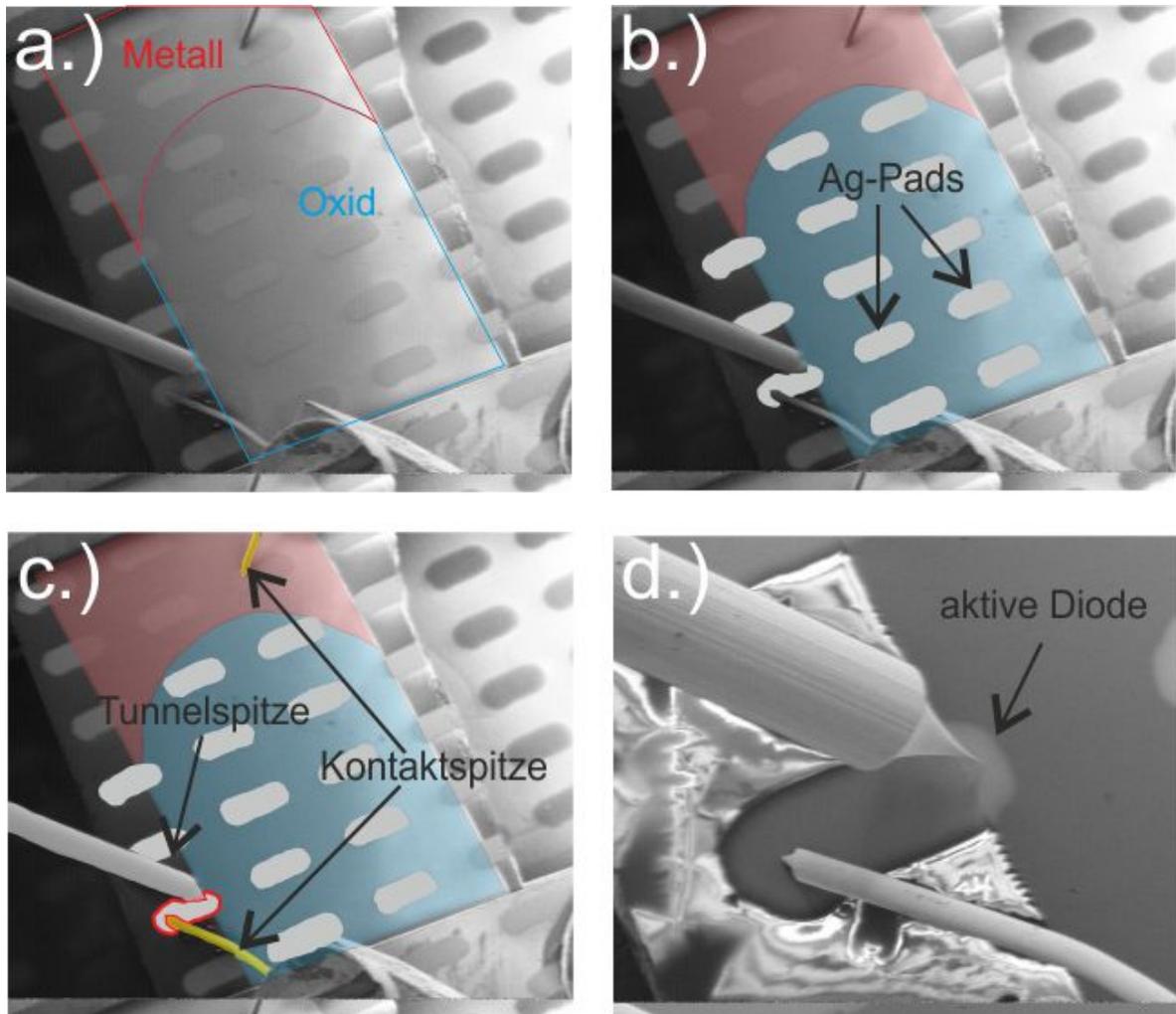


Abbildung 4.11.: SEM-Aufnahmen. a.) Farblich hervorgehobener IM-Rohling (Isolator/Metall). Der Metallfilm (rot) ist teilweise elektrochemisch nachoxidiert (blau). b.) Jedes einzelne Silberpad (grau) ist eine eigenständige MIM-Diode. c.) Kontaktierung der Probe. Eine Kontaktspitze wird auf den ursprünglichen Metallfilm (rot) gesetzt. Eine zweite Spitze wird auf ein Silberpad gesetzt und aktiviert diese MIM-Diode. d.) Das SEM lädt durch seinen Elektronenstrahl das Glassubstrat und die MIMs auf, wodurch einige MIMs Schaden nehmen.

5. Ballistischer Transport durch Antimon/Silizium Dioden

In diesem Kapitel wird der ballistische Transport von Elektronen durch Antimonfilme vorgestellt. Bei der Präparation bei 150 K bildet sich zwischen den Antimon und dem Siliziumsubstrat eine Schottkykontakt, der als Energiefilter für die ballistischen Ladungsträger dient. Das Si-Substrat, auf dem die Sb-Filme gewachsen sind, ist n-dotiert, wodurch sich eine Barriere für Elektronen ausbildet.

Die Tunnelspannung wird in allen BEEM- Experimenten im Gegensatz zu den herkömmlichen STM-Experimenten in dieser Arbeit an die Tunnelspitze angelegt. Damit keine Verwechslung mit der Probenspannung U_{Bias} passiert, wird die Tunnelspannung bei den BEEM Experimenten als U_{tip} bezeichnet. Die maximale Energie der injizierten Elektronen ergibt sich aus dem Betrag der Tunnelspannung $E = |eU_{tip}|$.

Die Dioden zeigten den Trend, erst für Temperaturen unter 200 K eine Schottkybarriere auszubilden, weshalb während der Experimente die jeweilige Probe mit flüssigen Stickstoff auf 130 – 140 K gekühlt wurde. Die Antimonfilme wurden mit einem Elektronenstoßverdampfer durch eine Schattenmaske aufgedampft, um mehrere gleich präparierten Dioden auf einer Probe zu erhalten und auch um die effektive Fläche der Dioden zu reduzieren. Dies verringert den Ausschuss an defekten Proben. Die Sb-Dioden werden jeweils individuell

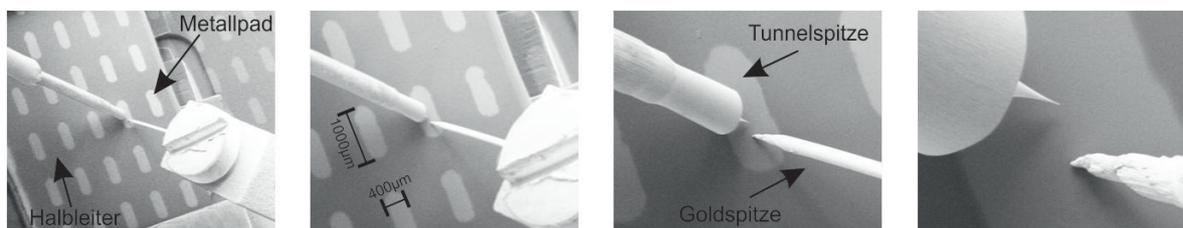


Abbildung 5.1.: SEM Aufnahme von einer Probe, die mit einer Schattenmaske präpariert wurde.

mit einer Goldspitze kontaktiert. Die Platzierung und Kontaktierung der *Sb*-Dioden wird mit dem SEM überwacht (Abbildung 5.1). Die Dioden sind sehr photoempfindlich, weshalb das Experiment abgedunkelt durchgeführt wird.

5.1. Antimon auf Si(001)

Zur Charakterisierung der Proben sind I/V-Spektren aufgenommen worden. Dazu wird jeweils eine Diode mit einer Goldspitze kontaktiert. Der kontaktierte Metallfilm, wird im folgendem als Deckelektrode bezeichnet. Der ohmsche Rückkontakt des Halbleiters wird als Ruckelektrode bezeichnet. Zur Messung der I/V-Kennlinie wird zwischen der Deck- und

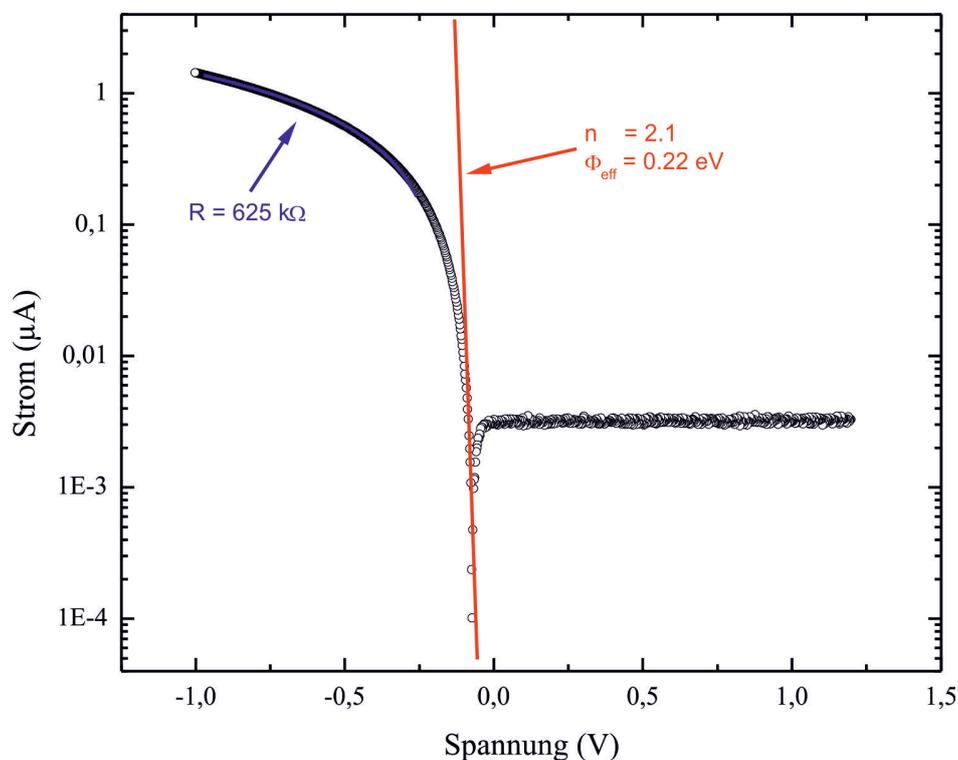


Abbildung 5.2.: I/V-Kennlinie einer *SbSi*(001)-Diode

Ruckelektrode eine Spannung angelegt und in einem Intervall von ca. -1 V bis 1 V variiert und der Strom gleichzeitig aufgezeichnet.

In der Abbildung 5.2 ist ein repräsentatives I/V-Spektrum für eine *Sb/Si*(001)-Diode gezeigt. Aus dieser Kennlinie lässt sich in der halblogarithmischen-Auftragung (siehe Kapitel 2.2.1) ein Idealitätsfaktor von $n = 2,1$, eine integrale Barrierenhöhe von $\phi_{\text{eff}} = 0,22 \text{ eV}$

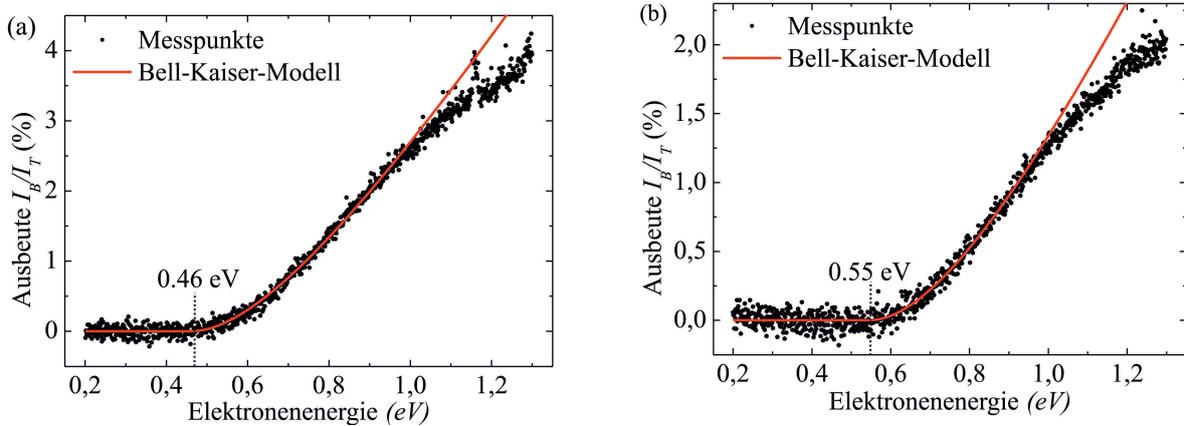


Abbildung 5.3.: BEES-Spektren einer $Sb/Si(001)$ -Diode. a.) und b.) sind auf der gleichen Diode an lateral unterschiedlichen Stellen gemessen.

und ein serieller Widerstand von $625\text{ k}\Omega$ bestimmen. Diese Werte weichen stark von einer idealen Diode ab. Aufgrund des hohen seriellen Widerstandes von $R = 625\text{ k}\Omega$ (typische Werte $R = 1 - 10\ \Omega$) ist es nur bedingt möglich die Kennlinie im Schottky-Bereich anzufitten, da der serielle Widerstand fast die ganze Durchlassrichtung der Diode dominiert. Aus diesem Grund sind die Fits mit Vorsicht zu genießen. Gute Dioden im Vergleich, besitzen in der Regel einen Idealitätsfaktor von $n = 1.0 - 1.1$. Idealitätsfaktoren größer eins deuten auf barrierenabsenkende Prozesse wie z.B. Bildladungseffekte oder Inhomogenitäten in der lokalen Verteilung der Barrierenhöhe wieder. S. Chand und J. Kumar zeigen in ihrer Arbeit, dass sich ein System mit einer statistisch inhomogenen verteilten Barrierenhöhe durch eine einzelne Schottkydiode beschreiben lässt mit einer scheinbar kleineren integraler Barrierenhöhe und einem hohen Idealitätsfaktor [98]. Dies könnte bei diesen Dioden der Fall sein. Mit der BEEM-Spektroskopie kann nun die lokale Verteilung der Barrierenhöhe unabhängig von dem seriellen Widerstand gemessen werden.

In der BEEM-Spektroskopie wird die lokale Barrierenhöhe aus dem Einsetzen des ballistischen Stroms bestimmt. Existiert allerdings an dem energetischen Niveau der Barrierenkante kein Zustand für die Ladungsträger, so setzt der Strom erst bei Energien ein, die über der lokalen Barrierenhöhe liegt. Aus diesem Grund wird im folgendem das Wort Onset anstatt lokale Barrierenhöhe benutzt.

Auf einer Diode wurden statistisch verteilt 90 BEEM-Spektren aufgenommen. In der Abbildung 5.3 sind zwei ausgewählte Spektren gezeigt. Die Spektren sind mit der BK-Gleichung (2.38) gefittet. Anhand der Fits lässt sich für das Spektrum in a.) ein Onset

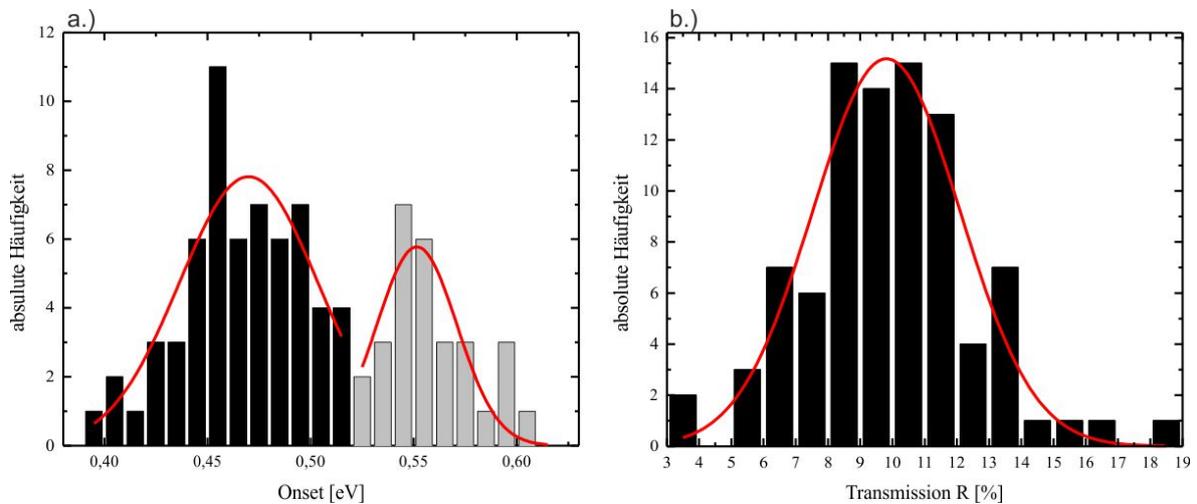


Abbildung 5.4.: a.) Verteilung der Onsets einer $Sb/Si(001)$ -Diode. b.) Histogramm der Transmission der ballistischen Elektronen.

von $\phi_a = 0.46 \text{ eV}$ mit einem Transmissionskoeffizient von ca. 10 % und für das Spektrum in b.) von $\phi_b = 0.55 \text{ eV}$ mit einem Transmissionskoeffizient von ca. 7 % bestimmen. Aus den Fits ergeben sich für die Onsets und die Transmission nur recht kleine Fehler. Nimmt man jedoch noch systematische Fehler während den Messungen hinzu, wie z.B. durch Drift in XY -Richtung, so kann man von einem Fehler von ca. 10% ausgehen. Eine inhomogene Barrierenverteilung um wenige Zehntel eV ist für Schottkybarrieren durchaus realistisch [99] [100].

Zur genaueren Analyse der Verteilung der Onsets, ist in der Abbildung 5.4 a.) die Häufigkeit der Onsets über den Betrag der Onsets aufgetragen. Die Diode zeigt eine stark inhomogene Verteilung der lokalen Barriere, in der zwei Maxima auftreten. Die Verteilung wurde wie in Abbildung 5.4 gezeigt mit zwei verschiedenen Gaußverteilung angepasst. Daraus lassen sich zwei Onsets extrahieren mit mittleren Höhen von $\phi_a = 0.47 \text{ eV}$ und $\phi_b = 0.55 \text{ eV}$.

Eine zeitliche Analyse der Messdaten zeigt, dass die Messdaten aus der in grau eingefärbten Verteilung alle zeitlich vor denen in der schwarz eingefärbten Verteilung aufgenommen wurden. Die graue Verteilung konnte nachträglich nicht mehr reproduziert werden, weswegen diese Onsetverteilung wie folgt durch ein Spitzenartefakt erklärt werden kann:

Existieren keine elektrischen Zustände an der Fermienergie der Spitze, besitzt die Tunnelspitze also um null Volt eine Bandlücke der Größe E_{gap} , so beträgt die maximale Energie der in den Metallfilm injizierten Elektronen $|eU_{tip} - E_{gap}|$ in Bezug auf die Fermienergie des Metallfilms. In der BEEM-Spektroskopie setzt somit der ballistische Strom erst ab der

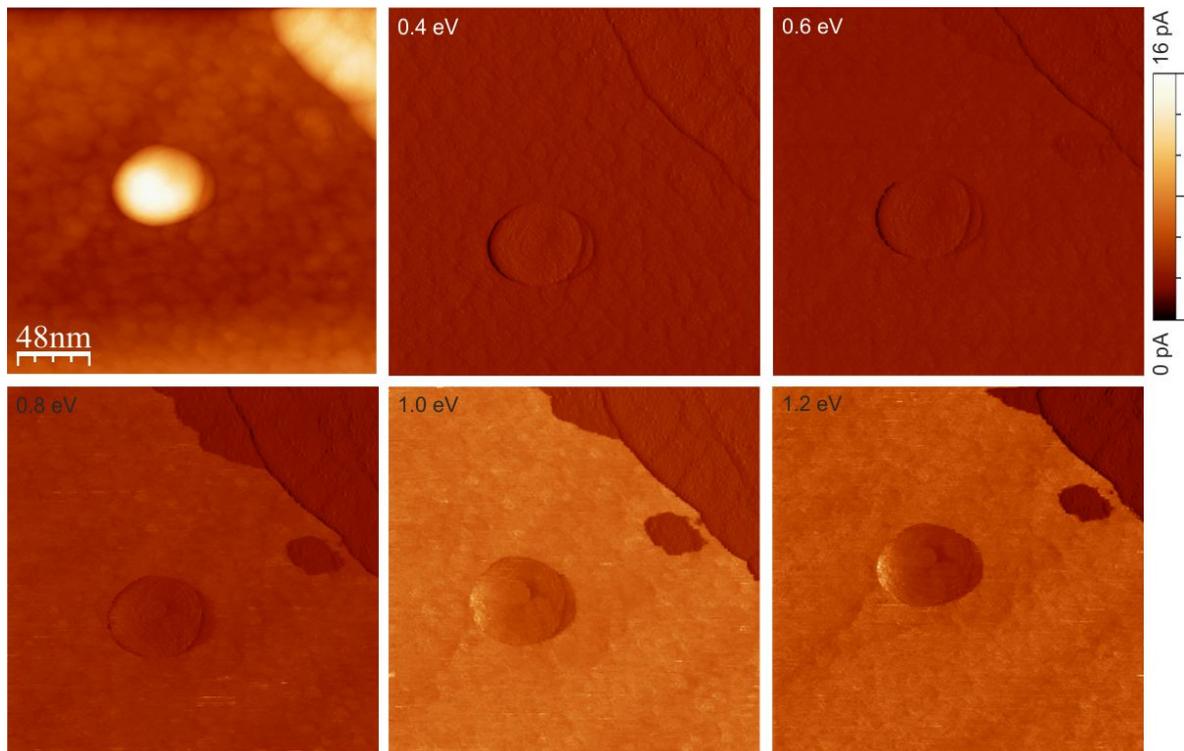


Abbildung 5.5.: Die erste Abbildung zeigt die Topografie der Antimon Deckelektrode. Die restlichen Aufnahmen zeigen die räumliche Verteilung des BEEM-Stroms für Injektionsenergien von 0.4 – 1.2 eV bei einer konstanten Injektion von $I_T = 150 \text{ pA}$

Energie $e\phi_B + E_{gap}$ ein, wodurch eine scheinbar höhere Barriere entsteht. Während einer Messung kann sich die Spitze, z.B. durch einen Crash, soweit modifizieren, dass sich die Energielücke der Spitze schließt, und die tatsächliche Barriere abgetastet wird. Aus diesem Grund ist der schwarzen Verteilung aus der Abbildung 5.4a.) mehr zu vertrauen als der grauen, da diese Verteilung mehrmalig reproduziert werden konnte.

In der Abbildung 5.4 b.) ist ein Histogramm für die Transmission dargestellt. Die Transmission zeigt im Gegensatz zu der Verteilung der Onsets klar nur ein Maximum für beide Onsetverteilungen. Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, dass die Transmission durch den Sb-Film und die Schottkybarriere unabhängig von dem lokalen Onset an der Grenzschicht ist. Aus den Messdaten lässt sich eine mittlere Transmission von 9 % angeben.

In der Abbildung 5.5 sind Bilder des BEEM-Stroms für verschiedene Energien dargestellt. Die Injektionsenergie der Elektronen ist in den jeweiligen Bildern angegeben. In der Aufnahme mit 0.4 eV ist die Ausbeute der ballistischen Ladungsträgern quasi Null, da die

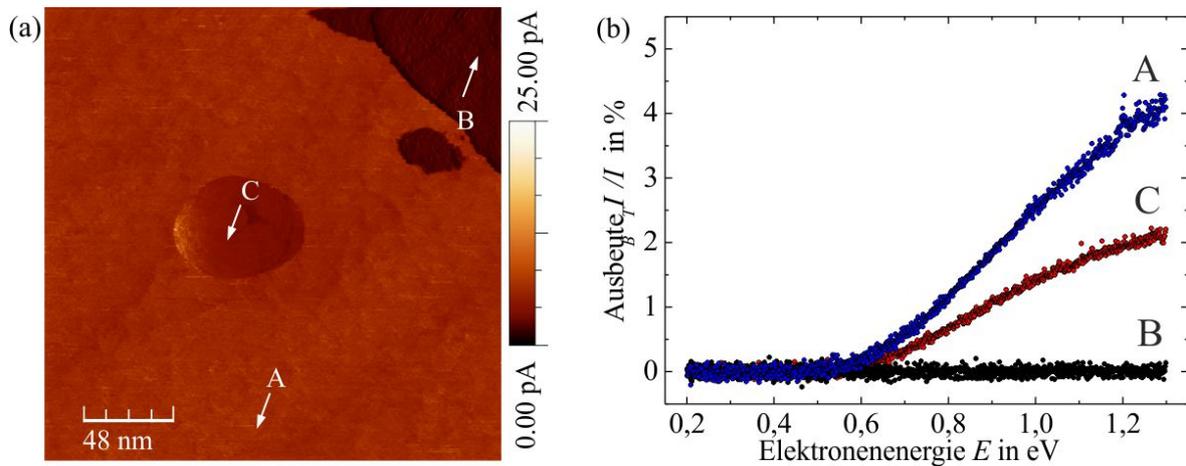


Abbildung 5.6.: a.) BEEM-Aufnahme einer $Sb/Si(001)$ -Diode. Die Pfeile zeigen die Positionen, an denen die Spektren in b.) aufgenommen worden sind. $U_{tip} = 1.2 \text{ V}$; $I_T = 150 \text{ pA}$.

Injektionsenergie noch unter dem untersten Onset von 0.47 eV liegt. Die Struktur die in der BEEM-Aufnahme bei der Injektionsenergie von 0.4 eV zu erkennen ist, kann durch ein kapazitives Übersprechen von der z -Bewegung der Spitze auf den BEEM-Kanal erklärt werden.

Durch sukzessives Erhöhen der Injektionsenergie steigt die Ausbeute der ballistischen Ladungsträgern gemäß den Spektren aus der Abbildung 5.3. Bei einer Injektionsenergie über dem Onset erscheinen auf der Probe Bereiche mit einer unterschiedlichen BEEM-Ausbeute. In der rechten oberen Ecke ist ein Bereich mit einer verminderten Ausbeute im Vergleich zu der restlichen Probe zu erkennen. Durch stetiges Erhöhen der Injektionsenergie wird dieser Unterschied immer deutlicher. Zur genaueren Untersuchung der unterschiedlichen Ausbeuten auf der Probe wurden an den jeweiligen Positionen BEEM-Spektren aufgenommen. In der Abbildung 5.6 sind drei verschiedene Positionen, auf denen die Spektren aufgenommen wurden, durch Pfeile markiert. Die entsprechenden Spektren sind rechts in der Abbildung dargestellt.

Anhand der repräsentativen Spektren ist zu erkennen, dass auf der freien Fläche (Position A) die ballistischen Ladungsträger die größte Ausbeute besitzen. Für das Spektrum Typ A lässt sich ein Onset von $\phi_A = 0.47 \text{ eV}$ mit einem Transmissionskoeffizienten von 11 % angeben. Auf der Fläche mit der verminderten Ausbeute (Position B) zeigt das zugehörige Spektrum, dass an dieser Stelle im Rahmen der Messgenauigkeit kein BEEM-Strom fließt und somit keine Energieabhängigkeit des BEEM-Stroms zu beobachten ist. Nach dem BK-Modell ist

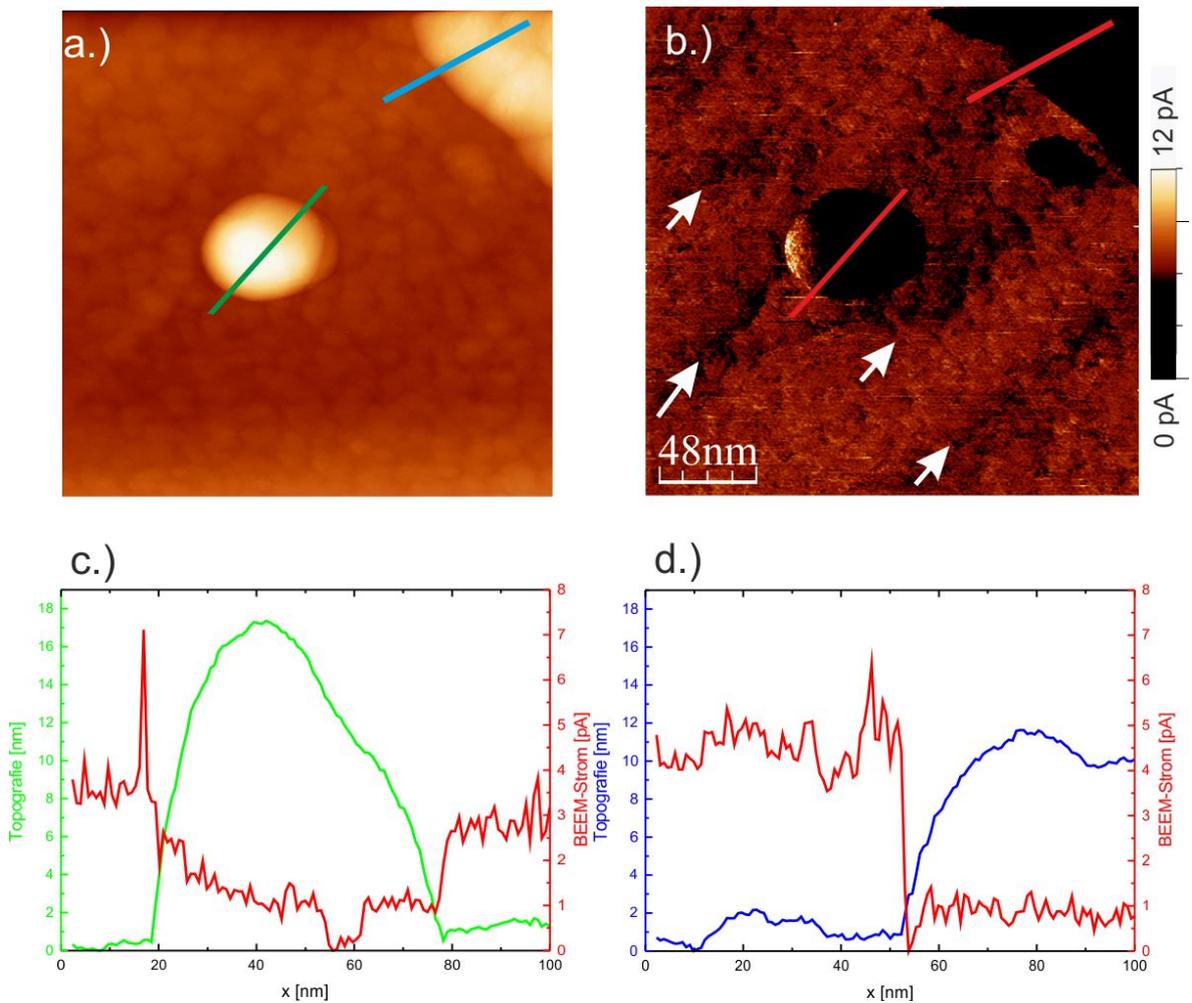


Abbildung 5.7.: a.) Topographie einer $Sb/Si(001)$ -Diode. $U_{tip} = 1.2 V$; $I_T = 150 pA$ b.)
 Transmissionsbild zu a.) mit einem erhöhtem Kontrast. In c.) und d.) sind
 die Linienprofile aus a.) und b.) abgebildet.

die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger gegeben durch:

$$\frac{I_{BEEM}}{I_{Tunnel}} \propto R \cdot \frac{(U_{tip} - \phi_B)^2}{U_{Tip}}$$

Der Transmissionskoeffizient R wiederum ist eine Funktion der mittleren freien Weglänge (MFP) λ (Kapitel 2.2.3) und ein Maß für die Streuung in dem Metallfilm. In der Abbildung 5.7 a.) ist das zu den BEEM Aufnahmen dazugehörige topografische Abbild der Oberfläche gezeigt. Der blaue Strich in der Abbildung entspricht dem blauen Linienprofil in der Teilabbildung d.). Das rote Linienprofil in der Teilabbildung zeigt den BEEM-Strom an derselben Stelle. Das topografische Linienprofil zeigt, dass der Bereich mit der verminderten Ausbeute nominell ca. 10 nm höher liegt als die freie Fläche. Durch diesen Höhenunterschied wird die Wegstrecke, die die Elektronen zurücklegen müssen, vergrößert, was die Ausbeute verringert. Der dazugehörige BEEM-Strom zeigt, dass schon nach einer Erhöhung von ca. 4 nm die BEEM-Ausbeute deutlich reduziert ist. Da dieser Film eine polykristalline Struktur besitzt, und somit viele Streuzentren für die Elektronen liefert, könnte der Zuwachs von 10 nm bzw. 4 nm ausreichen um die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger deutlich zu reduzieren.

Der runde Hügel auf der Oberfläche (Position C) reduziert ebenfalls die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger. Im Vergleich zu der freien Fläche (Position A) ist hier die Ausbeute auf $\approx 1/2$ reduziert. Die Argumentation über die Reduktion der Ausbeute kann hier analog zu der in dem Bereich B geführt werden. In der Abbildung 5.7 c.) ist die Höhe dieses Hügels durch ein Linienprofil auf ca. 17 nm bestimmt worden. Das rote Linienprofil zeigt wieder den BEEM-Strom an derselben Stelle. Dass die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger nicht so stark reduziert ist wie in der Position B, obwohl diese Struktur eigentlich höher ist, weist auf eine andere kristalline Struktur oder Orientierung dieses Hügels hin. So könnte der Hügel wie ein kristalliner Tropfen auf der Oberfläche liegen und im Vergleich zu dem Bereich B weniger Streuzentren für die ballistischen Ladungsträgern liefern. Eine weitere plausible Erklärung wäre, dass die kristalline Orientierung dieses Hügels sich von der im Bereich B unterscheidet, und für den ballistischen Transport günstiger ist. Für eine präzisere Erklärung der Messdaten, wäre atomare Auflösung in der Topografie von Nöten, an der die reelle Struktur bestimmt werden kann. Dies ist durch die mechanischen Probleme des Nanoprobsystems im STM Betrieb jedoch nicht möglich.

In der Abbildung 5.7 sind die Topografie sowie das dazugehörige Transmissionsbild mit einem erhöhten Kontrast dargestellt. Auf der Fläche in A ist eine Modulation der Ausbeute

zu erkennen, die in der Abbildung durch weiße Pfeile gekennzeichnet ist. Der laterale Abstand zwischen diesen Pfeile beträgt im Mittel 50 nm . Dieser Abstand liegt in der gleichen Größenordnung wie die Terrassenbreite des vergrabenen $\text{Si}(001)$ -Substrat. Dies deutet einen Einfluss der vergrabenen Si -Stufenkanten auf den ballistischen Transport an. An einer Stufenkante kann sich z.B. die LDOS im Vergleich zu der Terrasse verändern und somit die lokale Barriere an dieser Stelle beeinflussen. Der Einfluss von vergrabenen Stufen des Substrats auf den ballistischen Transport wurde auch schon in [73] für Bismut auf Silizium (001) beobachtet. Eine weitere Ursache für diese Modulation könnte z.B. sein, dass der Antimon Film verspannt auf dem Siliziumsubstrat aufwächst und das Verspannungsnetzwerk die lokale Barriere beeinflusst oder an sich als Streuzentrum dient. Ein verspanntes Wachstum des Filmes ist jedoch nur bei kristallinen Filmen zu erwarten und kann so ausgeschlossen werden.

5.2. Antimon auf Si(111)

In dieser Messreihe wurden Sb -Dioden auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat untersucht. Die Präparation findet man in Kapitel 4.3. Zur ersten Charakterisierung der Dioden wurden wieder I/V-Spektren aufgenommen. In der Abbildung 5.8 a.) ist ein repräsentative I/V-Kennlinie in einer halblogarithmischen-Auftragung dargestellt. Die Kennlinie wurde wie in Kapitel

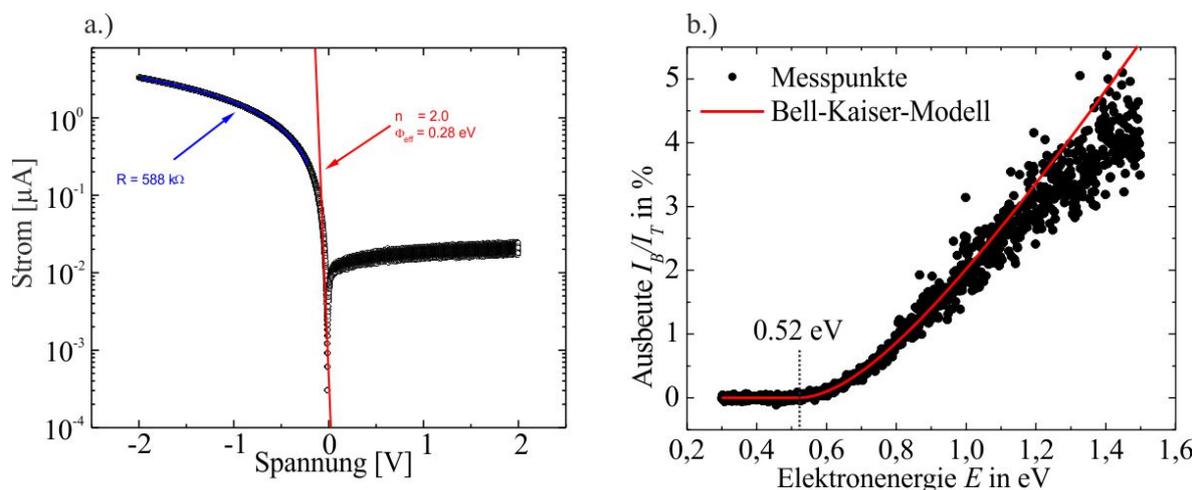


Abbildung 5.8.: a.) I/V-Kennlinie einer $\text{Sb}/\text{Si}(111)$ -Diode. b.) BEES-Spektren einer $\text{Sb}/\text{Si}(111)$ -Diode.

2.2.1 beschrieben angefitet. Für diese Diode lässt sich eine integrale Barrierenhöhe von $\phi_{eff} = 0.28 \text{ eV}$ mit einem Idealitätsfaktor von $n = 2$ und einem seriellen Widerstand von $600 \text{ k}\Omega$ angeben. Genau wie bei $Sb/Si(001)$ -Dioden dominiert hier der serielle Widerstand die I/V-Kennlinie in Durchlasrichtung, was das Fitten der Kennlinien erschwert. Die aus den I/V-Fit gewonnene Kenngrößen der Diode liegen in der gleichen Größenordnung wie die der $Sb/Si(001)$ Dioden und deuten auch hier auf eine inhomogene Verteilung der lokalen Barrierenhöhe hin.

Zur lokalen Vermessung der Onsets wurden BEES-Messungen durchgeführt. Dafür wurde auf einer Diode an statistisch verteilte Positionen BEEM-Spektren aufgenommen. In der Abbildung 5.8 b.) ist ein repräsentatives Spektrum gezeigt. Die Spektren wurden mit der BK-Gleichung (2.38) angefitet. Aus den Fits lässt sich für das Spektrum aus der Abbildung 5.8 b.) ein lokalen Onset von 0.52 eV mit einem Transmissionskoeffizienten von 9 % angeben.

Zur genaueren Analyse der Onsetverteilung, ist in der Abbildung 5.9 a.) die absolute Häufigkeit der lokalen Onsethöhe über die Onsethöhe aufgetragen. Die Verteilung lässt sich mit einer Gaußverteilung anfiten. Hieraus erhält man eine mittlere Barrierenhöhe von 0.52 eV . In der Abbildung 5.9 b.) ist die Transmission in einem Histogramm dargestellt. Die statistische Verteilung der Transmission spiegelt wie die Verteilung der lokalen Barrierenhöhe eine Gauß'sche Glockenkurve wieder. Hieraus lässt sich eine mittlere Transmission von 10 % für diese Diode angeben.

In der Abbildung 5.10 ist eine spannungsabhängige Abfolge von BEEM-Messungen dargestellt. Der energetische Verlauf der Ausbeute der ballistischen Ladungsträgern in den Abbildungen entspricht dem Spektrum aus Abbildung 5.8 b.). Bei 0.6 eV ist schon ein deutliches Einsetzen des ballistischen Stroms zu erkennen. Die in dem Transmissionsbildern zu erkennende Struktur rührt auch hier wie bei den $Sb/Si(001)$ -Dioden von einem kapazitiven Übersprechen der Tunnelspitze auf das BEEM-Signal her. Im Gegensatz zu den $Sb/Si(001)$ -Dioden sind hier keine weiteren Strukturen in den Transmissionsbildern zu erkennen.

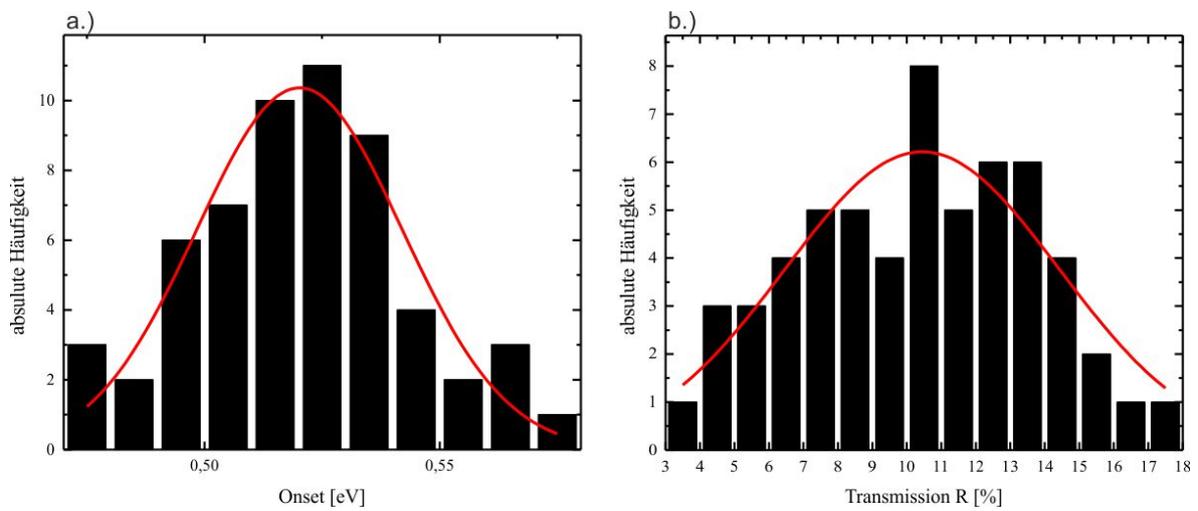


Abbildung 5.9.: a.) lokale Verteilung der Barrierenhöhe einer *Sb/Si(111)*-Diode. b.) Histogramm der Transmission der ballistischen Elektronen.

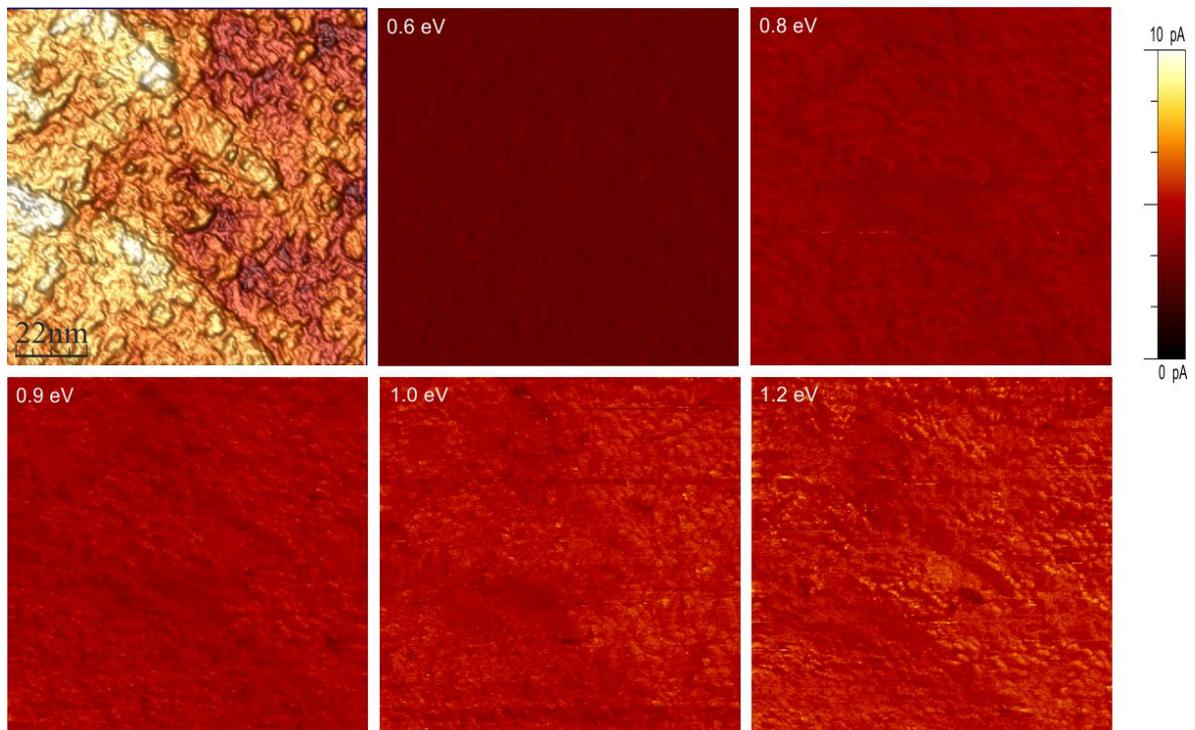


Abbildung 5.10.: Räumliche Auflösung des BEEM-Stroms für Injektionsenergien von 0.6 – 1.2 eV bei einer konstanten Injektion von $I_T = 200 \text{ pA}$

5.3. Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen für die Schichtsysteme $Sb/Si(001)$ und $Sb/Si(111)$ einen Schottkykontakt zu realisieren. In der Literatur finden sich kaum konkrete Angaben für die Höhe der Schottkybarriere von Antimon auf Silizium, da Antimon normalerweise zum dotieren von Silizium verwendet wird [101].

Shivaprasad *et al.* zeigten in ihrer Arbeit mittels XPS und LEED, wie sich die Sb/Si Grenzschicht auf einer $Si(111) - 7 \times 7$ - und einer $Si(001) - 2 \times 1$ -Rekonstruktion in Abhängigkeit von der Sb Bedeckung entwickelt [102]. Auf der $Si(001) - 2 \times 1$ -Rekonstruktion beobachteten sie eine monotone Bandverbiegung in Abhängigkeit von der Antimonbedeckung, die ab einer Bedeckung von $0.8 ML$ in einen Schottkykontakt mit einer effektiven Barrierenhöhe von $0.5 eV$ endet. Die in dieser Arbeit gemessene lokale Verteilung der Onsets für die $Sb/Si(001)$ -Dioden zeigten einen inhomogenen gaußverteilten Onset von $\phi_a = 0.47 eV$. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Barrierenhöhe von Shivaprasad *et al.* Eine inhomogene Verteilung der Onset, kann sich, wie S. Chand und J. Kumar [98] theoretisch in ihrer Arbeit gezeigt haben, in einer scheinbar kleinen integralen Barrierenhöhe mit einem hohen Idealtitätsfaktor äußern. Dies könnte den deutlichen Unterschied des lokalen Onset aus der BEEM-Messung und des integralen Onset aus den I/V-Kurven erklären.

Die räumlich aufgelöste Transmissionsbilder der $Sb/Si(001)$ -Diode zeigten Bereiche mit einer unterschiedlichen BEEM-Ausbeute (Abbildung 5.7). Die Bereiche mit der erniedrigten Ausbeute der ballistischen Ladungsträgern, konnte mit Hilfe der topografischen Informationen aus der BEEM-Messung als eine nominell Erhöhungen identifiziert werden, die die effektive Schichtdicke des Metallfilms erhöht und somit die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger reduziert.

Weiter wurde eine Modulation in der Transmission in den BEEM-Aufnahmen beobachtet (Abbildung 5.7). Die Abstände der Bereiche mit der reduzierten Transmission entsprechen in etwa der Terrassenbreite des Siliziumsubstrates. Demnach könnte dieser Effekt durch überwachsene Siliziumstufen erklärt werden.

Für die $Sb/Si(111)$ -Dioden wurde ein lokaler Onset von $0.52 eV$ gemessen. Wie bei den $Sb/Si(001)$ -Dioden zeigten die $Sb/Si(111)$ -Diode eine inhomogene Verteilung der Onsets. Aus den I/V-Kennlinien für diese Diode wurde auch hier eine kleine integrale Barrierenhöhe von $0.28 eV$ mit einem hohen Idealtitätsfaktor von 2 bestimmt. Shivaprasad *et al.* gaben für ihre $Sb/Si(111)$ -Dioden eine effektive Barrierenhöhe von $0.8 eV$ ab einer Bedeckung von

1 *ML* an. Unter 1 *ML* verhindert die metallische Leitfähigkeit der 7×7 -Rekonstruktion die Ausbildung der Schottkybarriere. Die in dieser Arbeit verwendeten Dioden wurden wie in Kapitel 4.3 beschrieben bei 135 K präpariert. Shivaprasad *et al.* dagegen brachten das Antimon bei Raumtemperatur auf das Silizium auf. Dieser Unterschied in der Präparation könnte einen Einfluss auf die Qualität der resultierenden Diode haben und somit die unterschiedlichen effektiven Barrierenhöhen erklären.

6. Ballistischer Transport durch Molekülschichten

In diesem Kapitel wird die Methode der ballistischen Elektronen Emission Mikroskopie an organischen Molekülschichten vorgestellt. Organische Moleküle stellen heutzutage eine kostengünstige Alternative zur Halbleitertechnik da. So entwickelte sich in den letzten Jahren die organische Elektronik zu einem neuen Teilgebiet der Elektrotechnik. Molekülschichten können je nach ihrer chemischen Zusammensetzung elektrisch leitende, halbleitende oder isolierende Eigenschaften besitzen. Im Jahr 2000 wurden den Chemikern A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa der Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung der Leitfähigkeit von Polymeren verliehen [103] [104] [105].

6.1. BHEM Messungen an PTCDA

In dieser Messreihe wurde der ballistische Löchertransport an einer Submonolagenbedeckung von *PTCDA* auf *Bi/Si(001)* untersucht. A. Bannani *et al.* zeigten für den ballistischen Elektronentransport an einer *PTCDA* Schicht bereits einen submolekularen Kontrast im Transportbild [8]. Aus diesen Daten ist es möglich Rückschlüsse über die Kopplung der Moleküle untereinander in einer Schicht sowie zum Substrat zu schließen. Die Untersuchung des Löchertransports erweitert nun das Transportbild für dieses System.

Zuerst wurden die *Bi/Si* Schottkydiode charakterisiert und ihr Arbeitsbereich als Energiefilter bestimmt. In der Abbildung 6.1 ist die Ausbeute der ballistischen Löcher als Funktion von der Injektionsenergie gezeigt. Mit dem BK-Fit (Kapitel 2.2.3 Gleichung (2.38)) lässt sich das Einsetzen der ballistischen Löcher bei einer Injektionsenergie von 0.58 eV bestimmen. Das bedeutet, dass nur ballistische Löcher mit einer Mindestenergie von 0.58 eV detektiert werden können. Für Energien größer 0.9 eV weicht der BK-Fit von der Messung in der Abbildung 6.1 ab. Das BK-Modell geht von einer konstanten Zustandsdichte und einer konstanten sowie energieunabhängigen mittleren freien Weglänge aus. Dies ist für

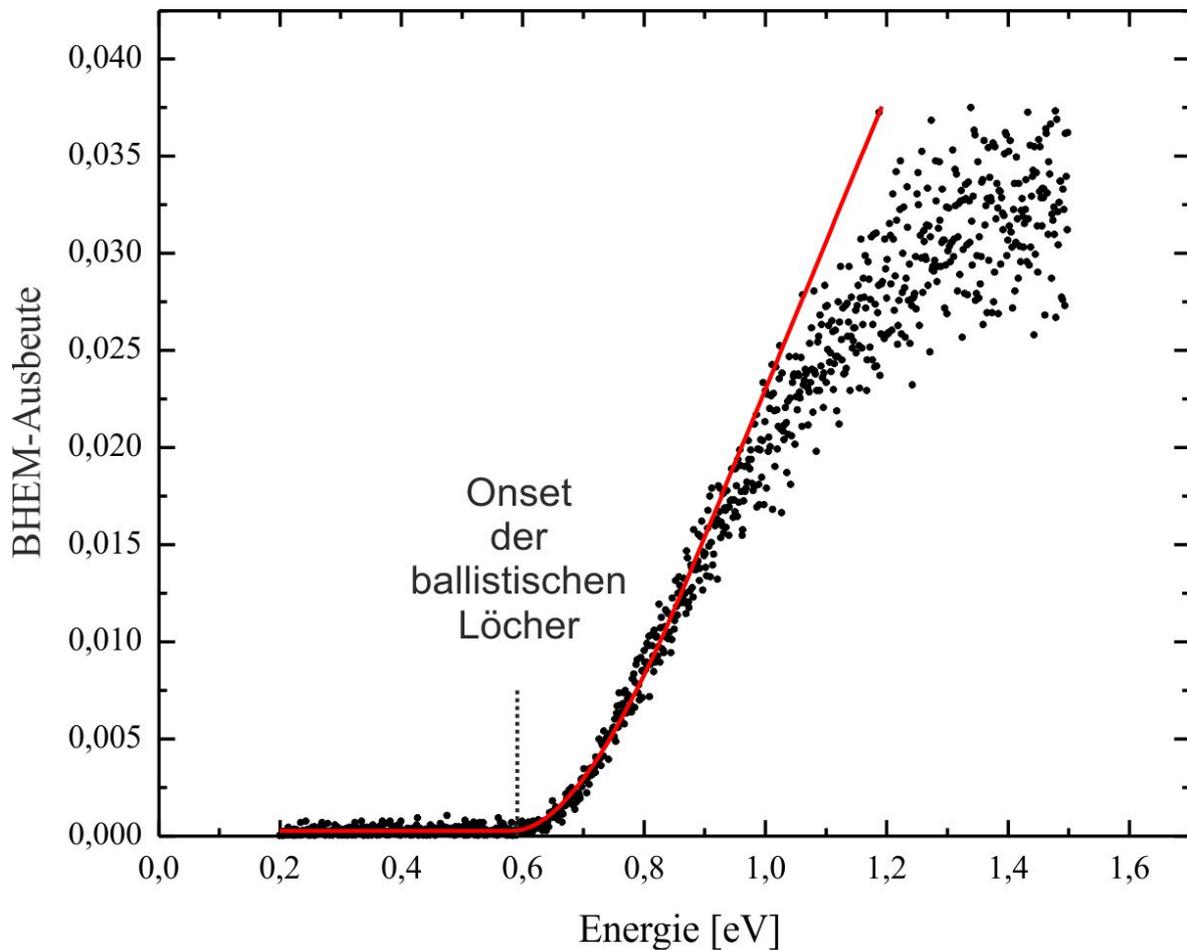


Abbildung 6.1.: Ausbeute der ballistischen Löcher durch die *Bi/Si(001)* Schottkydiode. Aus dem Einsetzen des ballistischen Stromes lässt sich eine Mindestenergie von 0.58 eV für die ballistischen Löcher bestimmen.

diesen Energiebereich jedoch nicht mehr der Fall (Kapitel 2.2.3).

In der Abbildung 6.2 ist eine topografische Aufnahme sowie das simultan gemessene Transmissionsbild von der *PTCDA/Bi(111)* Oberfläche dargestellt. Die *PTCDA* Moleküle ordnen sich wie in der Abbildung 6.3 gezeigt in der bekannten Herringbonestruktur in dicht gepackte Inseln an [106]. Diese bedecken die Bi-Oberfläche ähnlich einem Teppich. In der Abbildung 6.2 ist weiter zu erkennen, dass die *PTCDA*-Moleküle *Bi*-Terrassen und Domängengrenzen überwachen. Dies deutet auf eine starke Kopplung der Moleküle hin, welche durch eine Änderung der Absorptionsgeometrie kaum beeinflusst wird.

In der Abbildung 6.2 b.) ist das simultan gemessene Transmissionsbild gezeigt. Die Ausbeute der ballistischen Löcher ist auf der reinen *Bi*-Oberfläche nahezu konstant. Die Moleküle

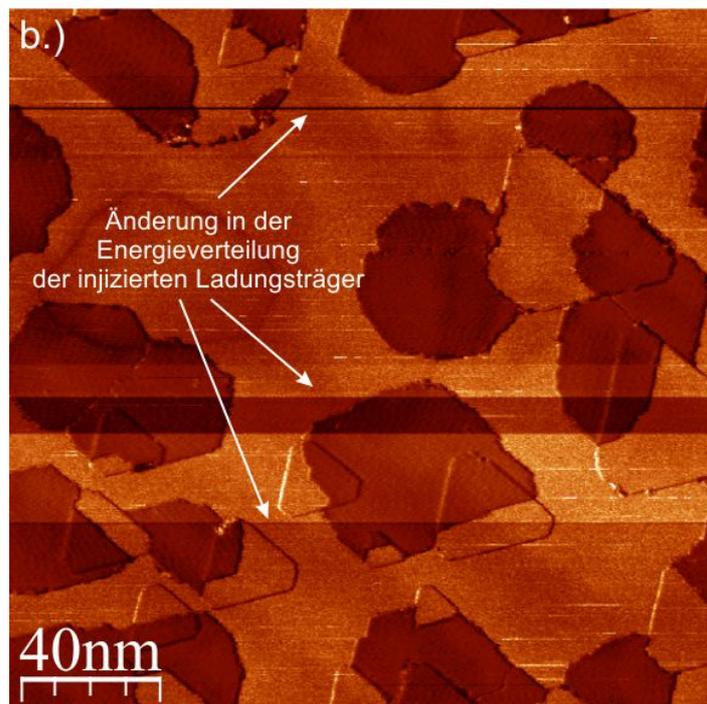
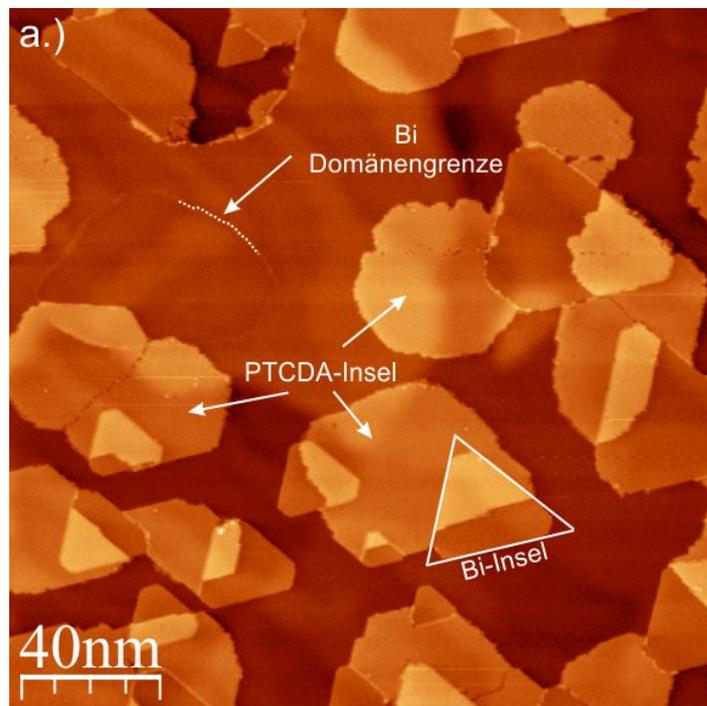


Abbildung 6.2.: a.) topografische Aufnahme der Probenoberfläche. $U_{tip} = 1.5 \text{ V}$, $I_T = 200 \text{ pA}$. b.) Simultan gemessene BHEM Aufnahme.

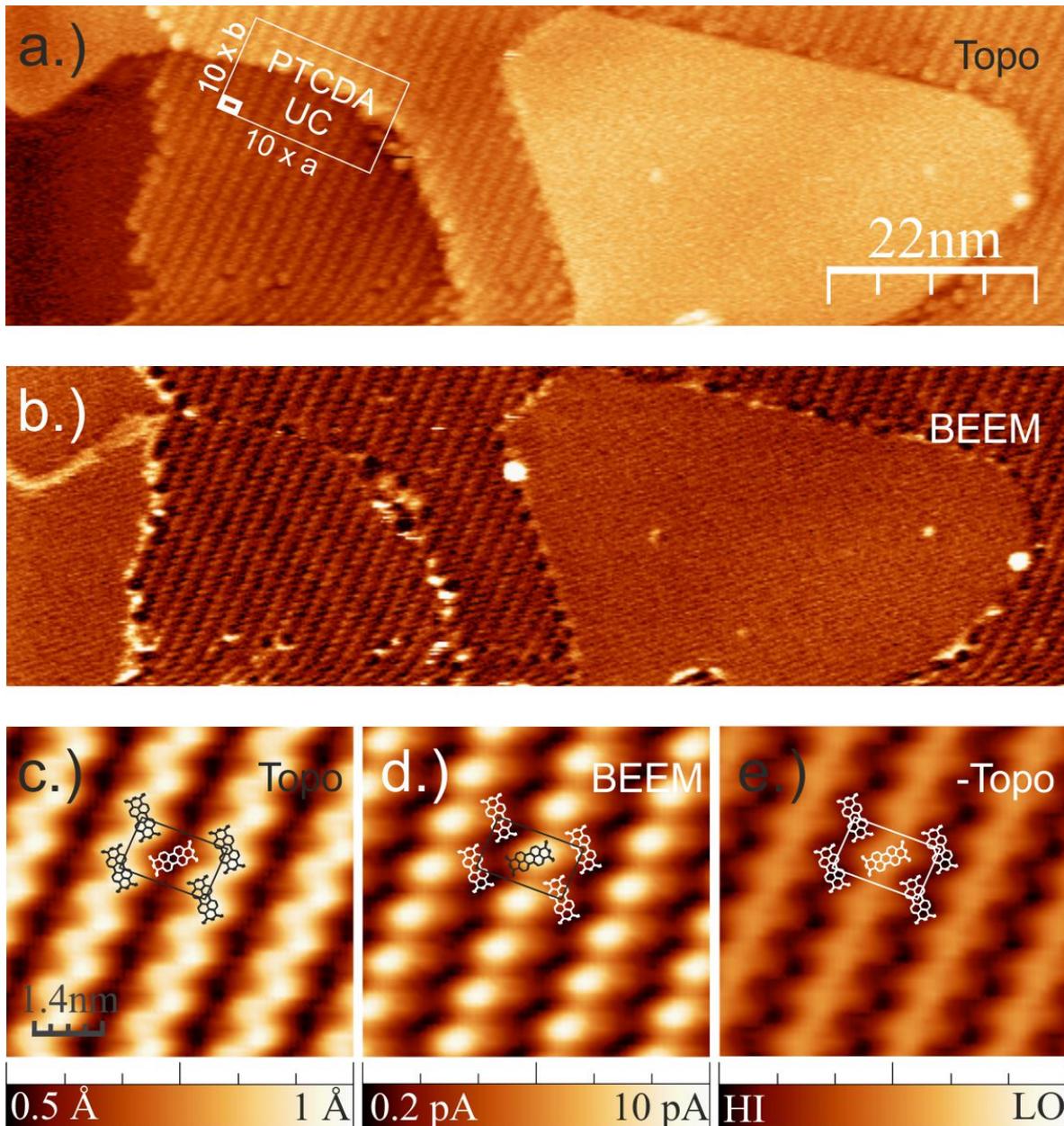


Abbildung 6.3.: Darstellung einer mit PTCDA bedeckten *Bi*-Fläche. a.) Topografische Aufnahme $U_{tip} = 1.4 V$, $I_T = 150 pA$. Das Rechteck zeigt die Orientierung der rechtwinkligen PTCDA Einheitszelle (UC) mit den Seiten $a = 1.75 nm$ und $b = 1.0 nm$. b.) Simultan gemessene Transmission Aufnahme c.) Per Einheitszellenmittelung der PTCDA Schicht in a.) erzeugtes STM Bild. d.) Per Einheitszellenmittelung erzeugtes BHEM Bild des zu c.) gehörigem BHEM-Signal. e.) invertierte Abbildung der Topografie aus c.)

reduzieren offensichtlich die Ausbeute der ballistischen Löcher, wodurch sich die einzelnen Molekülseln sehr gut von der reinen *Bi*-Oberfläche unterscheiden lassen. Dies wurde auch für den Transport von ballistischen Elektronen an diesem System beobachtet [8].

In der Abbildung 6.3 ist eine vergrößerte Aufnahme einer mit *PTCDA* bedeckten Fläche gezeigt. In der Topografie sowie im Transmissionsbild ist eine periodische Struktur zu erkennen. Durch den Vergleich der Periodizität in den Molekülseln mit bisherigen Messdaten [8] lässt sich aus den Daten in Abbildung 6.3 eine Einheitszelle bestimmen. Die Streifen in der Molekülsel sind dabei parallel zu der kurzen Achse der *PTCDA* Einheitszelle. Die Einheitszelle einer *PTCDA*-Schicht auf *Bi*(111) bei 130 K ist in der Abbildung als Inset eingezeichnet.

Die Ausbeute der ballistischen Löcher in der Abbildung 6.2 beträgt auf der reinen *Bi*-Oberfläche 3.5 %. Für Elektronen wurde an einer vergleichbaren *Bi*-Diode eine Ausbeute von über 10 % beobachtet [73] [8].

Der deutlich Unterschied zwischen der Ausbeute des Elektronentransport und dem Löchertransport kann durch den Injektionsprozeß, und die damit verbundene Energieverteilung der Ladungsträger, erklärt werden. In der Abbildung 6.4 ist ein schematisches Energie-diagramm für den Injektionsprozeß der Elektronen und Löcher dargestellt. In a.) ist der Injektionsprozeß der Elektronen zu sehen. Die Tunnelspitze injiziert ein Spektrum von Elektronen unterschiedlicher Energien. Das Maximum der Verteilung liegt bei der Fermienergie der Tunnelspitze, so dass die meisten Elektronen eine Energie von eU_{Tip} besitzen. Im Gegensatz dazu ist in b.) der Injektionsprozeß der Löcher abgebildet. Der Tunnelprozeß an sich ist symmetrisch, das gleiche Spektrum an Elektronen wird aus dem Metallfilm extrahiert welches zuvor in a.) injiziert wurde. In dem Metallfilm hinterlässt jedes extrahiertes Elektron ein Loch, so dass das injizierte Löcherspektrum die gleiche Verteilung wie das Elektronenspektrum aufweist [107]. Die Barriere wird folglich mit dem Minimum der Verteilung abgetastet, was eine reduzierte Ausbeute der ballistischen Löcher im Vergleich zu den Elektronen vorhersagt und erklärt (Abbildung (6.4 b.)). Für die Interpretation der ballistischen Löcher durch die Molekülschicht kann dieser Sachverhalt vernachlässigt werden. Es werden zwar weniger Ladungsträger injiziert, dies gilt jedoch für den Metallfilm genauso wie für die Molekülschicht, wodurch sich der Effekt aufhebt, wenn man die Transmission durch die Adsorbatschicht mit der reinen *Bi*-Fläche vergleicht. Da die Ausbeute der ballistischen Löcher auf der reinen *Bi*-Oberfläche nahezu konstant ist, kann die Variation der Ausbeute eindeutig den Molekülen zugeordnet werden.

In Abbildung 6.2 sind in dem Transmissionsbild zusätzlich zu der Variation durch die Mo-

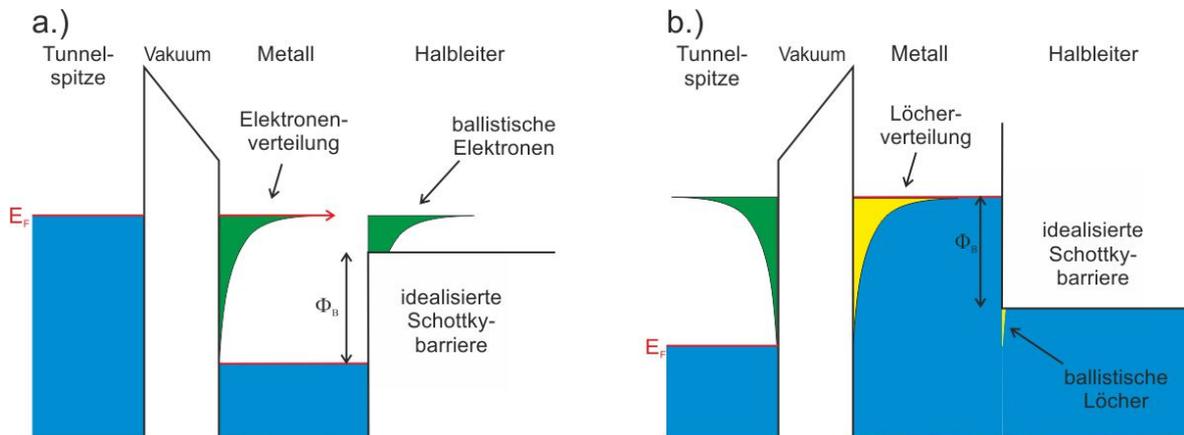


Abbildung 6.4.: Schematische Energiediagramme von der Injektion der heißen Ladungsträger durch die Tunnelspitze. a.) Durch Anlegen einer negativen Spannung an die Tunnelspitze wird ein ganzes Spektrum an heißen Elektronen in den Metallfilm injiziert. Das Maximum der Verteilung liegt dabei bei E_F der Tunnelspitze. b.) zeigt die Injektion der Löcher. Die Tunnelspitze extrahiert das gleiche Spektrum an Elektronen aus der Probe wie in a.) injiziert wird. Dadurch wird das gleiche Spektrum an Löchern in den Metallfilm injiziert.

leküle auch abrupte Änderungen der Transmission zu erkennen, die keine Auswirkung auf die Topografie haben. Dieser Effekt lässt sich mit dem BK-Modell erklären. Der BHEM-Strom setzt sich aus drei unterschiedlichen Stufen zusammen:

1. Injektion der Ladungsträger
2. Transmission durch den Metallfilm
3. Transmission über die Barriere

Es wäre physikalisch nicht sinnvoll wenn sich die Transmission (2) durch den Metallfilm oder über die Barriere (3) abrupt ändern würde. Damit bleibt nur noch der Injektionsprozess (1) übrig. In diesem Experiment regelt das STM auf einen konstanten Tunnelstrom. Würde sich die Energieverteilung der injizierten Ladungsträger ändern, so würde das aufgrund der Regelung des STM nicht unbedingt in der Topografie sichtbar sein. Im BHEM-Signal jedoch hat eine Änderung in der Energie- und Winkelverteilung eine direkte Auswirkung. Alle Ladungsträger, die nicht mehr in den Akzeptanzkegel (Gleichung (2.35) Kapitel 2.2.3)) für die ballistischen Ladungsträger injiziert werden, können auch nicht mehr zum ballistischen Strom beitragen. Somit ist das BHEM-Signal empfindlicher auf den Injektionsprozess als die Topografie.

Eine solche Änderung des Injektionsprozesses lässt sich durch eine Veränderung der elektrischen- bzw. geometrischen Eigenschaften der Spitze erklären. Wie bereits im Kapitel „2.1.2 Tunnelmodell nach Tersoff und Hamann“ erwähnt, hat die reale Geometrie der Tunnelspitze eine direkte Auswirkung auf das Tunnelexperiment. Wenn eine BHEM-Aufnahme keine Variation im Kontrast zeigt, dann kann auf eine elektrisch und geometrisch stabile Spitze geschlossen werden.

Durch eine Einheitszellenmittelung ist es möglich, Störungen und Messartefakte aus den periodischen Messdaten herauszumitteln. Dadurch erhält man eine visuelle besser zu erkennende Abbildung der Moleküle. In der Abbildung 6.3 c.) und d.) wurde dies für die Topografie und das Transmissionsbild angewendet. Die Anordnung der Moleküle in der Einheitszelle in der Abbildung 6.3 c.) bis d.), sowie die vergrößerte Einheitszelle aus der Abbildung 6.3a.) sind aus [8] entnommen. Die alternierenden Molekülreihen der Herringboneanordnung erscheinen bei positiven Tunnelspannungen in der Topografie in einer unterschiedlichen Intensität. Wie bereits im Kapitel 2.1.2 gezeigt, bildet das STM im Modus des konstanten Tunnelstrom, Flächen konstanter Zustandsdichten ab. Dies bedeutet, dass in Abhängigkeit von dem Absorptionsplatz der Moleküle, also in welcher Reihe es sich befindet, die elektronische Struktur und somit die entsprechende lokale Zustandsdichte des Moleküls sich ändern. Die in der Topografie als dunkel erscheinende Molekülreihen, erscheinen in dem Transmissionsbild mit einer erhöhten Intensität und umgekehrt. Eine einfache Erklärung für das scheinbar invertierte Aussehen der Topografie- und der BHEM-Aufnahme wäre z.B. die Abhängigkeit der Energieverteilung der injizierten Elektronen bzw. Löcher von dem Tunnelabstand. Das bedeutet, besitzt ein Molekül eine „große“ Zustandsdichte so ist nach Gleichung (2.19) auch der Tunnelstrom groß. Damit der Tunnelstrom konstant bleibt, muss der Abstand Spitze/Probe soweit vergrößert werden, bis der Tunnelstrom wieder den Sollwert erreicht. Überträgt man nun diesen Gedanken auf die BHEM-Daten, so stellt man fest, dass bei einem hell erscheinendem Molekül im BHEM-Bild, sich die Spitze näher an der Probenoberfläche befindet als bei einem dunklen. Durch diese Abstandsänderung verändert sich die energetische Verteilung der injizierten Löcher, die für einen kleineren Tunnelabstand eventuell günstiger für den ballistischen Transport ist.

Nach dieser Argumentation müsste jedoch das Transmissionsbild exakt das inverse von der Topografie sein. In der Abbildung 6.3 e.) ist die Topografie aus der Teilabbildung c.) invertiert dargestellt. Diese Darstellung zeigt, dass das Transmissionsbild nicht exakt das Inverse von der Topografie ist, und die vorige Argumentation nicht den ganzen Sachverhalt erklärt. Die Molekülreihe, welche in den BEEM-Aufnahmen hell erscheinen, könnten somit abhängig

von ihrer Absorptionsgeometrie eine bessere Kopplung zu Substrat besitzen und dadurch eine höhere Leitfähigkeit. Das Molekülorbital welches für die Bildgebung der Topografie verantwortlich ist, ist dabei unabhängig von dem Transportkanal der den ballistischen Strom dominiert.

In der Abbildung 6.3 b.) sind am Rand der *Bi*-Insel zwei lokalisierte Erhöhungen der Transmission zu erkennen. Die Transmission an diesen Punkten übersteigt sogar die der reinen *Bi*-Fläche. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit kann z.B. durch eine Dotierung des Moleküls mit einem Adsorbat aus dem Restgas der UHV-Kammer stammen. Eine Erhöhung des ballistischen Transports von Elektronen an einzelnen Molekülen in einer C_{60} -Molekülschicht wurde bereits von Bannani *et al.* in [8] beobachtet und mit einer Dotierung der Moleküle erklärt.

6.2. Fazit

In dieser Messreihe konnte gezeigt werden, dass eine adsorbierte PTCDA-Molekülschicht auf einer *Bi/Si*-Diode einen direkten Einfluss auf den ballistischen Transport von heißen Löchern besitzt. Die Moleküle reduzieren die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger im Vergleich zu der freien *Bi*-Fläche um einen Faktor 1.5.

Zusätzlich ist eine Modulation in der Transmissionsaufnahme zuerkennen (Abbildung 6.3). Auf der Molekülschicht variiert der BHEM-Strom von $0.2 - 10 \text{ pA}$ bei einem Injektionsstrom von 150 pA . Durch die Bestimmung der Einheitszelle der PTCDA Moleküle in der Abbildung 6.3 konnte gezeigt werden, dass die Periodizität der Transmission sich mit jeder zweiten Molekülreihe wiederholt. Dies kann der Variation der lokalen Zustandsdichte der Moleküle zugesprochen werden. In Abhängigkeit von der Absorptionsgeometrie der Moleküle kann ihre Zustandsdichte variieren. Da das STM sensitiv auf die lokale Zustandsdichte der Probe ist, erscheint jede zweite Molekülreihe in der Abbildung 6.3 dunkel bzw. hell. In dem BEEM-Signal erscheint jedes Molekül dunkel welches in der Topografie hell erscheint. Dies kann eventuell zum Teil durch den Abstand zwischen der Spitze und der Probe erklärt werden. Befindet sich die Spitze an einer Position mit einer erhöhten Zustandsdichte (helles Molekül) so ist der Abstand Spitze/Probe größer als an einer Position mit einer verminderten Zustandsdichte (dunkles Moleküle). Durch diese Änderung des Tunnelabstandes, verändert sich auch die energetische Verteilung der injizierten Ladungsträger und damit die Ausbeute der ballistischen Ladungsträgern. Wäre dies der einzige Grund für das Aussehen der BEEM-Aufnahmen, so müsste das BEEM-Signal das Inverse der Topografie sein. Die

Superposition aus dem BEEM- und STM-Signal (Abbildung 6.3 e.)), zeigt jedoch, dass die Signale nicht exakt korreliert sind. So kann die durch den Tunnelabstand induzierte Variation der Energieverteilung nicht alleine das Aussehen der Transmissionsaufnahme erklären. Dies ist ein Indiz für einen Transportkanal für die ballistischen Ladungsträgern, der unabhängig von der STM-Messung ist und von der Absorptionsgeometrie der Moleküle beeinflusst wird.

7. Ballistischer Transport durch MIM-Strukturen

In den bisherigen Experimenten wurden Schottkydioden als Energiefilter genutzt um ballistische und thermalisierte Ladungsträger zu trennen umso Informationen über den Transport in Metall- oder Molekülfilmen zu erhalten. In der folgenden Messreihe wurden nun in Kooperation mit Detlef Diesing aus der Fakultät für Chemie an der Universität Duisburg-Essen, MIM-Dioden (Metall-Isolator-Metall) untersucht und charakterisiert, die im Teilprojekt A des SFB 616 als Energiefilter für heiße Ladungsträger eingesetzt werden [9] [108].

7.1. Ag/TaOx/Ta - MIM

In der ersten Messreihe wurden die in Kapitel 4.5 hergestellten *Ag/TaOx/Ta*- Dioden untersucht. Zur ersten Charakterisierung und zum Funktionstest der Probe sind I/V-Spektren von den Dioden aufgenommen worden. Dazu wird eine Goldspitze des Nanoprobesystems auf die Tantalelektrode (Rüchkelektrode) gesetzt und mit einer zweiten ein Silberpad (Deckelektrode) auf der Probe kontaktiert (Abbildung 4.11 in Kapitel 4.5). Da sich die Probe auf einem isolierenden Glassubstrat befindet, gibt es kein Signal das den Kontakt zwischen Spitze und Probe anzeigt. Aus diesem Grund wird zuerst eine Spitze auf die Rüchkelektrode gesetzt, da hier keine Gefahr besteht die Oxidschicht durch die Kontaktierung zu beschädigen. Die Spitze wird hierzu solange an die Probe angenähert, bis optisch ein Kontakt zwischen der Spitze und der Probe zu erkennen ist. Diese Spitze wird danach an eine Spannungsquelle angeschlossen. An die zweite Spitze wird ein IVC angeschlossen und solange an die Deckelektrode angenähert bis die Spitze den Stromkreis schließt und ein Strom fließt.

Nachdem die Spitzen gesetzt sind, kann mit diesem experimentellen Aufbau der erste Funk-

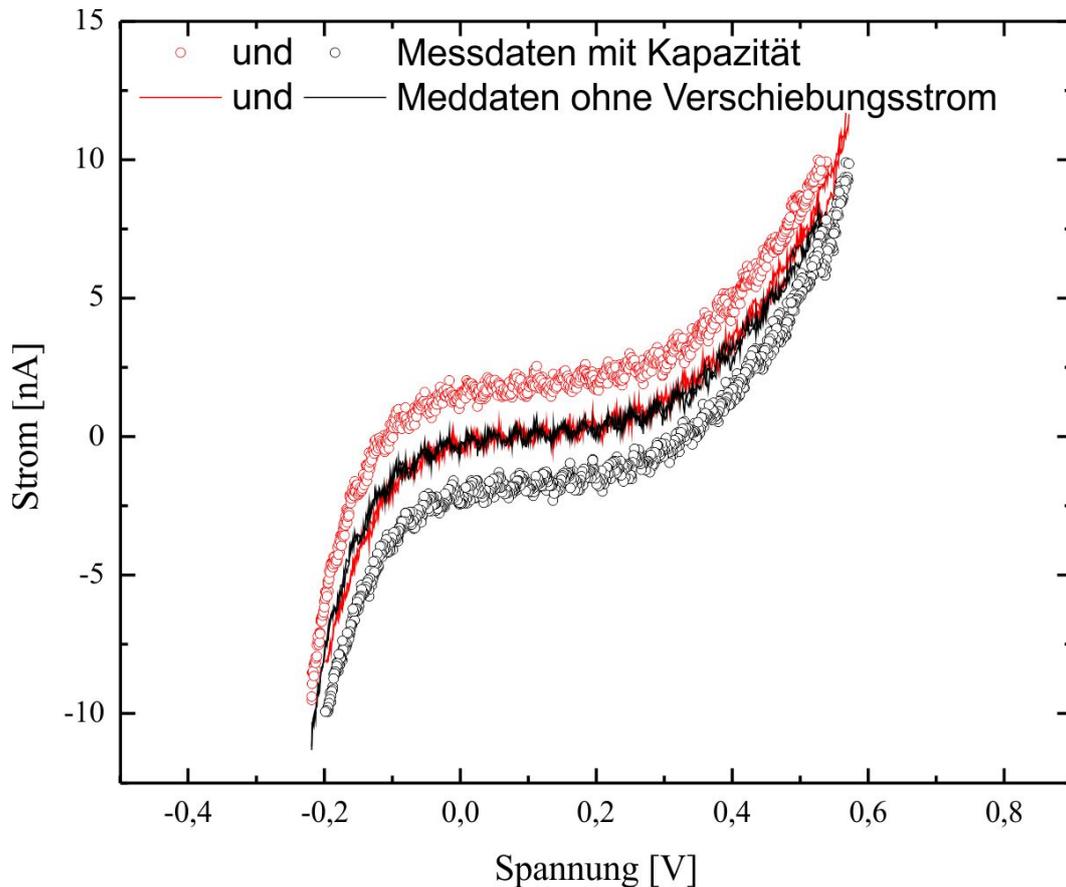


Abbildung 7.1.: IV-Kennlinie einer funktionsfähigen $Ag/Ta_2O_3/Ta$ -Diode mit und ohne kapazitiven Anteil. Aus der Hysterese der Kennlinie lässt sich eine Kapazität der Diode von 3.8 nF berechnen.

tionstest der Diode durchgeführt werden. Dafür wird eine Spannungsrampe zwischen den beiden Spitzen durchgeführt und der Strom aufgezeichnet. Besitzt die I/V-Kennlinie ein ohmsches Verhalten, so ist diese Diode nicht zu gebrauchen und es wird eine neue Diode kontaktiert.

In der Abbildung 7.1 ist ein I/V-Spektrum einer funktionsfähigen Diode gezeigt. In den durch Kreise dargestellten Graphen ist eine Hysterese zu erkennen, die aus dem Kapazitiven Verhalten des MIM resultiert. Hieraus lässt sich für diese Diode eine Kapazität von $C_{exp} = 3.8 \text{ nF}$ berechnen. In der Abbildung 7.1 ist zusätzlich das IV-Spektrum dargestellt, indem die Kapazität herausgerechnet wurde (durchgezogene Linien). Zum Vergleich lässt sich die ideale Kapazität mit der Gleichung (2.31) aus Kapitel 2.2.2 für diese Diode zu $C_{ideal} = 25 \text{ nF}$ berechnen. Dabei wurde für das Tantaloxid eine Permittivitätszahl von

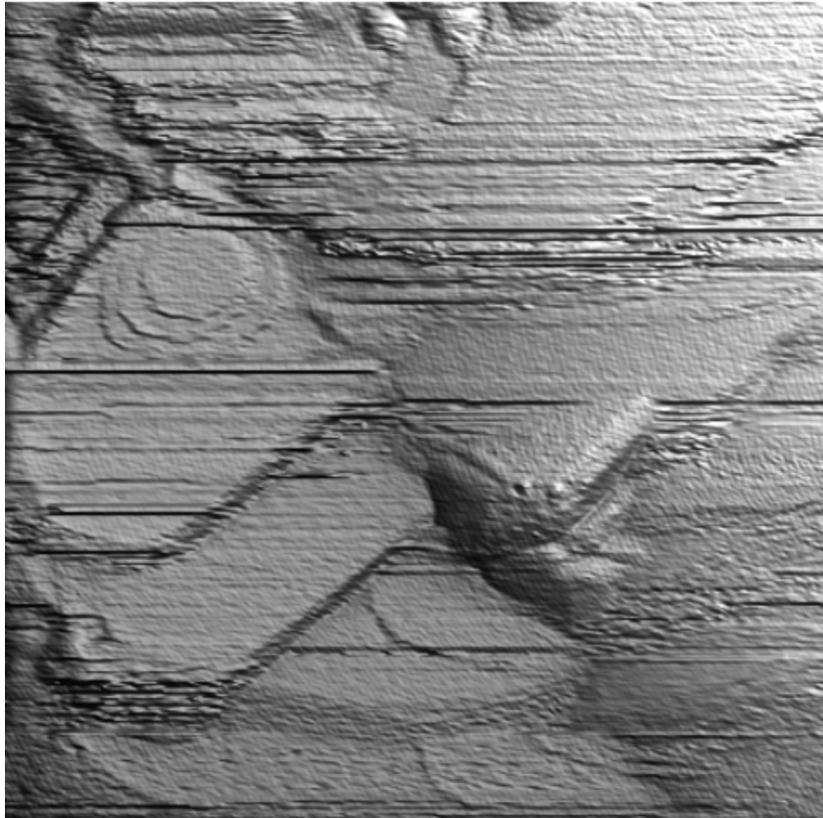


Abbildung 7.2.: STM Aufnahme der Silberdeckelektrode einer $Ag/Ta_2O_3/Ta$ -Diode. $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $U_{bias} = -3.5 \text{ V}$, $I = 120 \text{ pA}$

$\epsilon_r = 28$ benutzt. Dieser deutliche Unterschied von $\approx 21 \text{ nF}$ kann auf Grenzschichtkapazitäten an den Grenzschichten Metall-Oxid zurückgeführt werden (Kapitel 2.2.2). Diese zusätzlichen Kapazitäten sind in Reihe mit der eigentlichen Kapazität der Diode geschaltet und reduzieren so die Gesamtkapazität. Die Grenzschichtkapazitäten lassen sich hier zu $C_G = 2.2 \text{ nF}$ pro Grenzschicht abschätzen. In der Regel ist die Bulkkapazität viel geringer als die Grenzschichtkapazitäten, weshalb diese sich erst bei sehr dünnen Schichten bemerkbar machen[41].

Zusätzlich ist noch eine Asymmetrie um null Volt in dem Strom- Spannungs Verhalten der Kennlinie zu erkennen. Diese Asymmetrie resultiert aus der asymmetrischen Potentialverteilung der Barriere, die von den unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Silber und Tantal herrührt.

Nach dem Funktionstest der Diode wird die Tunnelspitze auf dem kontaktierten Silberpad in den Tunnelkontakt gebracht. In der Abbildung 7.2 ist eine topografische Aufnahme der

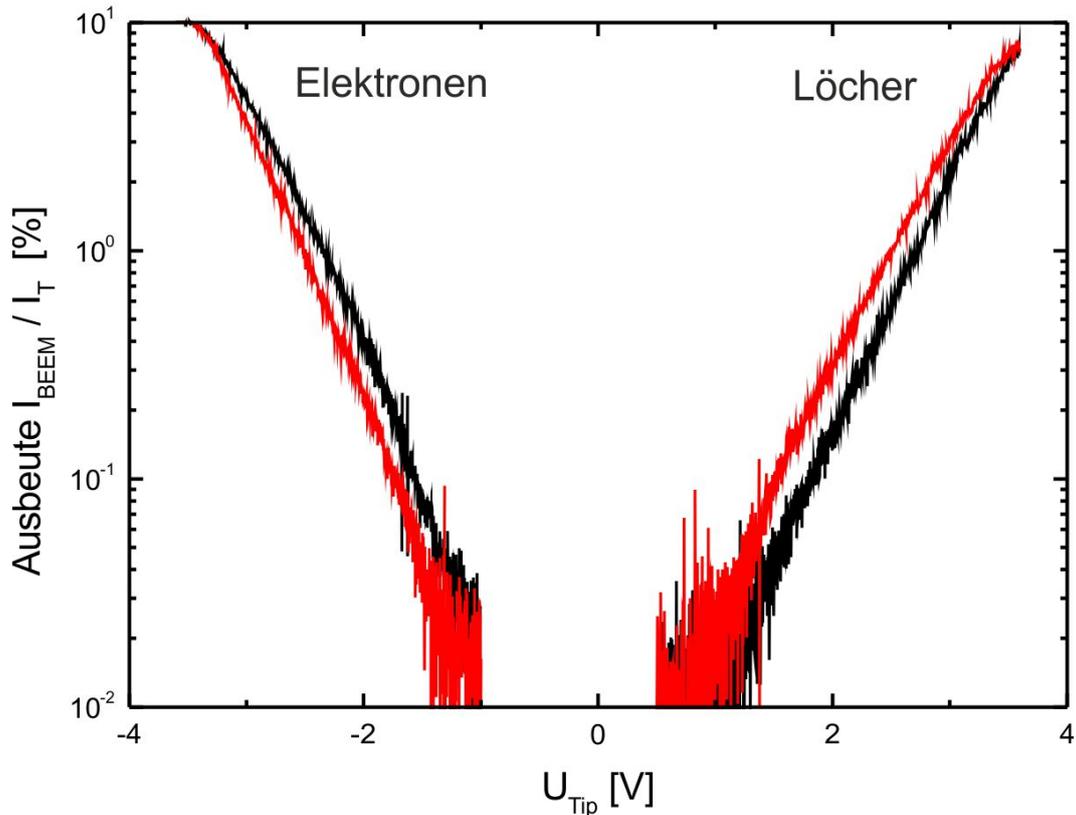


Abbildung 7.3.: BEEM-Spektrum für Elektronen (pos. Spannung) und Löcher (neg. Spannung) einer $Ag/Ta_2O_3/Ta$ -Diode. Die roten Spektren sind bei einer positiven Spannungsrampe und die schwarzen bei einer negativen aufgenommen.

Silberdeckelektrode gezeigt. Die Aufnahme zeigt in einem $150 \times 150 \text{ nm}^2$ großen Bereich, dass der 12 nm dicke Silberfilms geschlossen gewachsen ist. Außerdem sind atomare Stufen zu erkennen, die für ein teilweise kristallines Wachstum der Deckelektrode sprechen. Die Qualität der Deckelektrode ist eine wichtige Fragestellung bei der Charakterisierung der Dioden. So kann z.B. eine nicht geschlossen gewachsene Deckelektrode zu einer partiellen Aufladung dieser führen. Dadurch können lokal sehr hohe elektrische Felder entstehen, die die Diode zerstören können. Die Qualität des Filmwachstums bestimmt zudem die Ausbeute der getrennten Ladungsträger. Ein polykristallin gewachsener Film führt zu einer Verkürzung der mittleren freien Weglänge (MFP) die wiederum zu einer Verringerung der Ausbeute der ballistischen Ladungsträger führt, sobald die MFP kleiner als die Filmschichtdicke wird. Strebt die MFP gegen Null, so strebt auch die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger gegen Null. Die topografische Aufnahme der Deckelektrode in der Abbildung 7.2 konnte

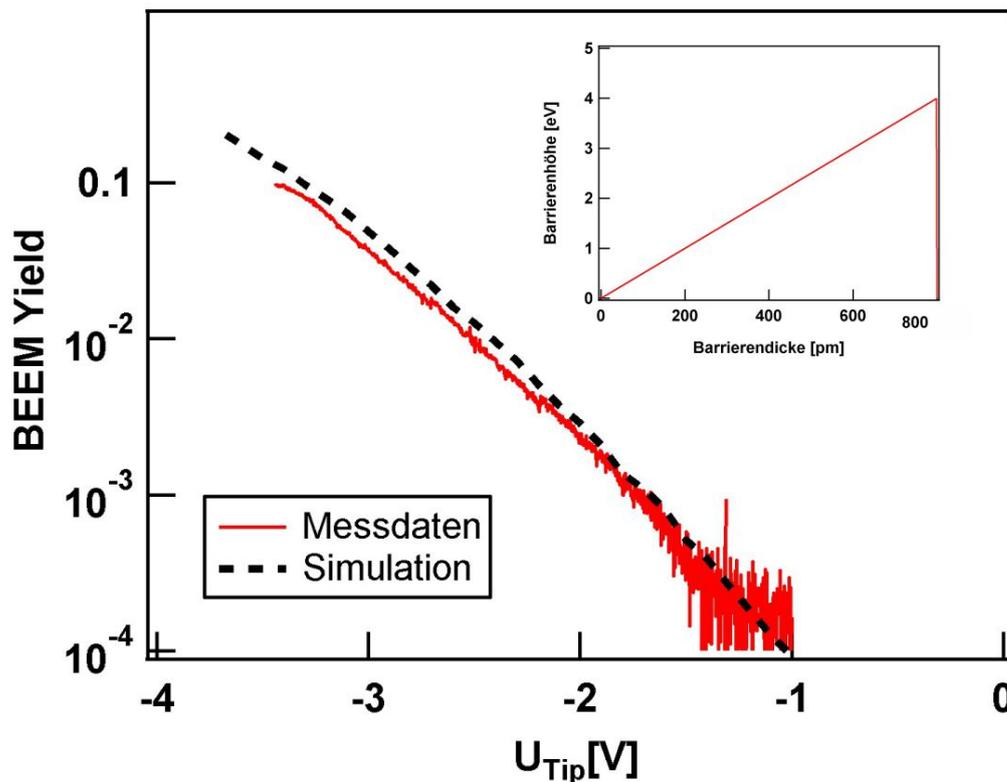


Abbildung 7.4.: BEEM-Ausbeute in Abhängigkeit von der Injektionsenergie an einen *Ag/TaOx/Ta*-Diode für Elektronen. Rot sind die Messdaten und schwarz das Ergebnis der Simulation. Der Inset zeigt die Barriere mit der die Simulation berechnet wurde.

erstmal die Fragestellung über die Qualität der Deckelektrode für die aus dem SFB 616 hergestellten und benutzten MIM-Dioden beantworten.

Nach der I/V-Charakterisierung der Diode wurde mit BEES die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger untersucht. In der Abbildung 7.3 ist ein BEES-Spektrum für die Elektronen und die Löcher in einer logarithmischen Auftragung gezeigt. Das Vorzeichen der Tunnelspannung bestimmt dabei, welche Art von Ladungsträgern in die Diode injiziert wird. Die negativen Spannungen beziehen sich in diesem Kontext auf die Elektronen und die positiven auf die Löcher. Die roten Spektren sind bei einer ansteigenden Spannungsrampe und die schwarzen bei einer abfallenden aufgenommen. Die BEES-Kennlinien der MIM-Dioden in der Abbildung 7.3 unterscheiden sich deutlich von denen der Schottkydioden. Die Ausbeute der ballistischen Elektronen und Löcher zeigen eine exponentielle Abhängigkeit von der Injek-

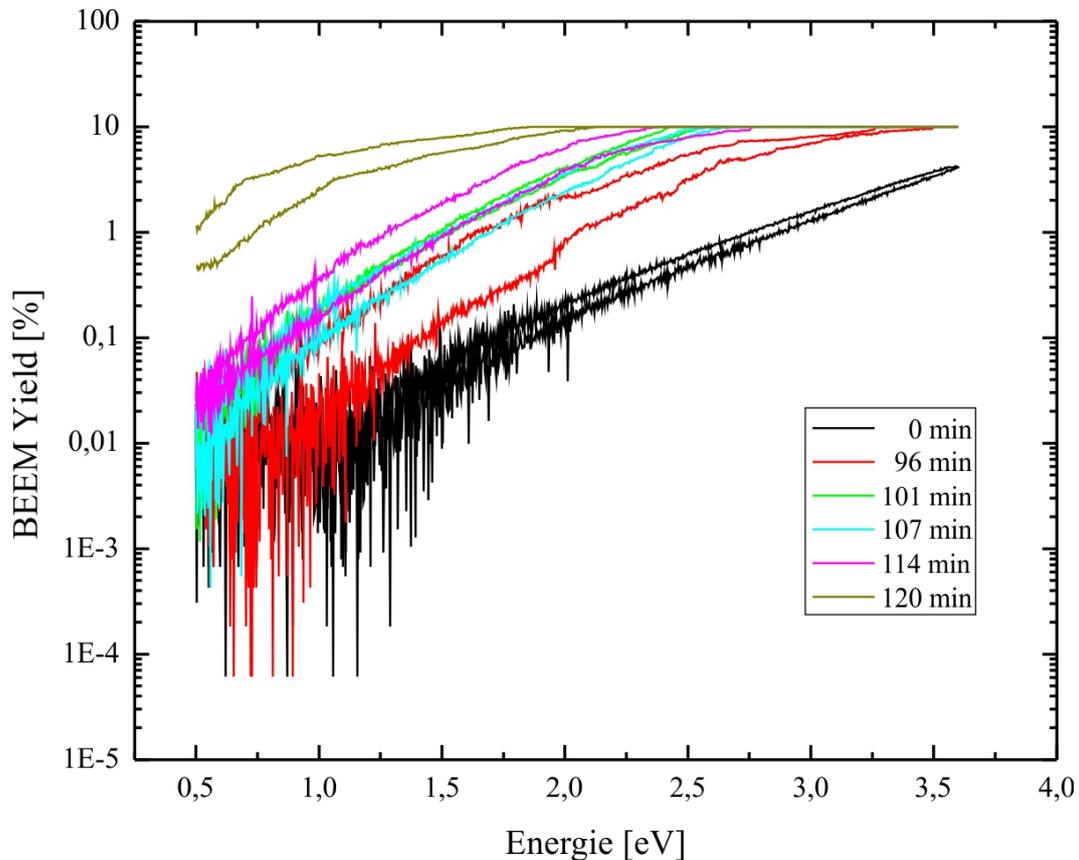


Abbildung 7.5.: BEEM-Spektren auf einer $Ag/TaO_x/Ta$ -Diode in einer zeitlichen Abfolge

tionsenergie. Dies wird durch die logarithmische Auftragung der Spektren noch deutlicher. Dies widerspricht dem quadratischen BK-Modell. Im Gegensatz zu den Schottkydioden ist deshalb eine andere Methode von Nöten um Aussagen über die Barriere zu treffen. Die exponentielle Abhängigkeit der Transmission ist ein starkes Indiz für einen Tunnelprozess. Um dies zu überprüfen, wurde mit Hilfe einer Computersimulation die Transmission von heißen Ladungsträger durch die Oxidbarriere (siehe Anhang A.1) durch Anpassen der Barrierenform solange verändert, bis die Simulation den Messdaten aus der Abbildung 7.3 entsprechen. Hierbei ist zu beachten, dass diese Methode nicht 100 %ig eindeutig ist. So können z.B. alleine aus Symmetriegründen mehrere Barrieren gefunden werden, die das gleiche experimentell gefundene Verhalten wiedergeben. Somit liegt es im Ermessen eine Barriere als physikalisch sinnvolle Annahme für die Simulation zu verwenden.

In der Abbildung 7.4 sind die Messdaten sowie eine Simulation für die Elektronen dargestellt. Es ist möglich mit dieser Barriere aus der Abbildung 7.4 den Verlauf der Messdaten in einem

weitem Bereich zu beschreiben. Die Form der Barriere entspricht dabei nicht dem erwarteten Potentialverlauf einer MIM-Diode. Die effektive Breite der Potentialbarriere beträgt nach der Simulation 0.8 nm . Die reelle Dicke der Oxidschicht beträgt allerdings 3 nm . Somit wäre eine Barriere mit derselben Breite zu erwarten. Es ist jedoch nicht möglich, unter sinnvollen Annahmen, eine Barriere mit einer Breite von 3 nm zu finden, die den gleichen Verlauf der transmittierten Elektronen mit derselben Ausbeute wie die Messdaten wiedergibt.

Die scheinbar schmalere Barriere könnte ein Indiz auf eine ohmsche Kontaktierung der Oxidbarriere durch eine Metallelektrode sein. Da die Transmission durch die Barriere symmetrisch ist, liefert die Simulation jedoch das gleiche Ergebnis für die Transmission von der Deck- zur Rückelektrode und umgekehrt. Daher kann keine Aussage darüber getroffen werden an welcher Grenzschicht ($Ag/TaOx$ oder $Ta/TaOx$) die Barriere ohmsch kontaktiert wurde. Ein ohmscher Kontakt kann sich z.B. durch eine Dotierung der Oxidschicht mit Adsorbaten ausbilden und wäre eine physikalisch sinnvolle Erklärung für die Messdaten.

Die Transmission der Löcher zeigt das gleiche Verhalten wie die der Elektronen. Unter Berücksichtigung der Energieverteilung der injizierten Löcher (siehe Fazit Abbildung 7.10) ist dies sehr verwunderlich. Die Simulation ist nicht in der Lage eine Barriere unter sinnvollen Annahmen zu finden, welche die große Ausbeute der Löcher rechtfertigt. Somit muss es noch einen bis jetzt unbekanntem Prozess geben der die Transmission der Löcher durch die Oxidschicht fördert.

Durch wiederholtes Messen von BEEM-Spektren über einen längeren Zeitraum auf derselben Diode konnte eine Veränderung der Spektren beobachtet werden. In der Abbildung 7.5 sind mehrere BEEM-Spektren über einen Zeitraum von zwei Stunden aufgetragen. Es ist deutlich der Trend zu erkennen, dass die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger sich mit der Zeit erhöht. Der Potentialverlauf der Oxidschicht verändert sich offensichtlich mit der Zeit immer weiter bis er schließlich soweit reduziert wird, bis beide Metallelektroden miteinander quasi kurzgeschlossen sind. Dieser Effekt ist jedoch reversibel. Dioden, die durch das Aufnehmen von Spektren in ihrer Transmission modifiziert wurden, heilten sich über einen längeren Zeitraum (meistens über Nacht) wieder aus. Dies spricht für einen lokalen Ladungseffekt im Oxid, der sich mit einer gewissen Abklingzeit wieder entlädt.

7.2. Ag/AlO_x/Al - MIM

In der folgenden Messreihe wurden *Ag/Al₂O₃/Al*-MIM Dioden untersucht. Die Präparation der Dioden ist äquivalent zu den Tantal MIMs. Die Rück- und die Deckelektrode werden wie zuvor beschrieben mit zwei Goldspitzen kontaktiert. Danach werden auch hier IV-Kennlinien für den Funktionstest aufgenommen. In der Abbildung 7.6a.) ist ein repräsentatives I/V-Spektrum einer Diode gezeigt. Der Verlauf der Kurve entspricht dem der Tantalioden in der Abbildung 7.1. Es ist wieder eine Hysterese und eine Asymmetrie zu erkennen. Aus der Hysterese lässt sich für diese Diode eine Kapazität von $C_{exp} = 1 \text{ nF}$ berechnen. Zum Vergleich lässt sich die ideale Kapazität mit der Gleichung (2.31) aus Kapitel 2.2.2 für diese Diode zu $C_{ideal} = 10 \text{ nF}$ berechnen. Dabei wurde für das Aluminiumoxid eine Permittivitätszahl von $\epsilon_r = 9$ verwendet. Der Unterschied zwischen den Kapazitäten deutet wie bei den *Ta* MIMs auf das Vorhandensein von Grenzschnittkapazitäten hin. Diese Grenzschnittkapazitäten lassen sich für diese Diode zu $C_G = 1.1 \text{ nF}$ abschätzen.

In der Abbildung 7.6b.) ist der Betrag des Stromes logarithmisch in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgetragen. An dem Übergang aus dem normalen Tunnelregime zum dem Fowler-Nordheim-Tunnelbereich ist ein Knick in der Kennlinie zu erkennen, der die Höhe der effektiven Barriere wiedergibt. Hieraus lässt sich aus den negativen Spannungen eine effektive Barrierenhöhe der *Al/AlO_x* Grenzschnitt von $\phi_{eff} = 2.2 \text{ eV}$ angeben. Aus den positiven Spannungen kann die Barrierenhöhe der *Ag/AlO_x* Grenzschnitt mit $\phi_{eff} = 2.8 \text{ eV}$ extrahiert werden.

Nach der I/V-Charakterisierung wurden auf dem MIM statistisch verteilt BEES-Spektren aufgenommen. In der Abbildung 7.7 ist ein repräsentatives BEES-Spektrum für Elektronen (neg. Spannung) und Löcher (pos. Spannung) gezeigt. Deutlich ist hier wieder ein nahezu exponentielles Verhalten der Ausbeute der ballistischen Ladungsträger in Abhängigkeit von der Injektionsenergie zu erkennen, welches dem quadratischen BK-Modell widerspricht. Zusätzlich ist auch hier wie bei den *Ta*-MIMs zu erkennen, dass die Ausbeute der Elektronen und der Löcher in der gleichen Größenordnung liegen.

Zur Bestimmung der Oxidbarriere wurde die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger mit einer Computersimulation (siehe Anhang A.1) versucht anzufitten, indem die Oxidbarriere in der Simulation als Annahme solange angepasst wurde, bis das Ergebnis der Simulation den Messdaten entspricht. In der Abbildung 7.8 b.),d.) und f.) sind die Ergebnisse der Simulation zusammen mit den Messdaten für verschiedene Barrieren dargestellt. In grün sind die Messdaten und in schwarz das Ergebnis der Simulation in einer halblogarithmischen

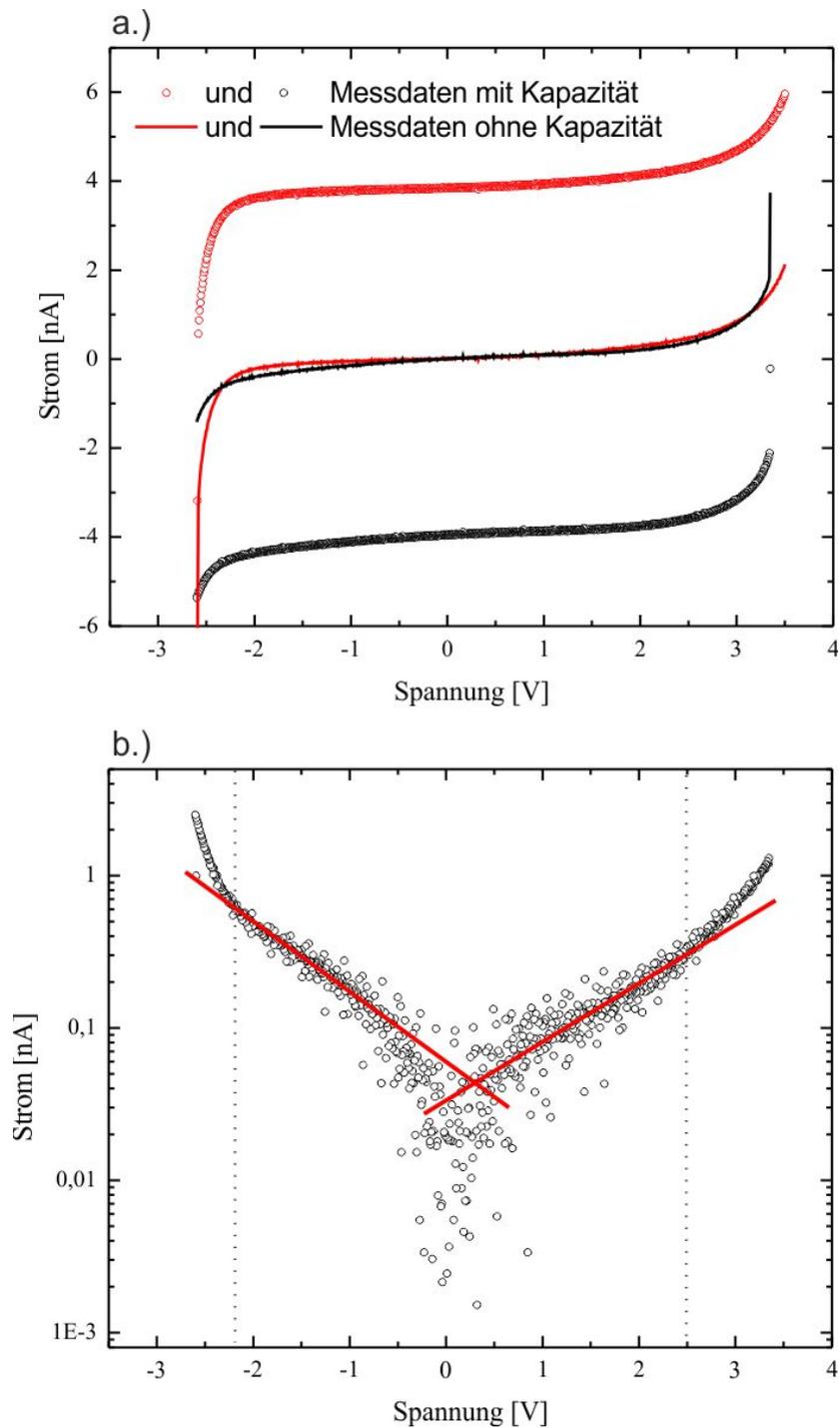


Abbildung 7.6.: a.) IV-Kennlinie einer funktionsfähigen $Ag/Al_2O_3/Al$ -Diode mit und ohne kapazitiven Anteil. Aus der Hysterese der Kennlinie lässt sich eine Kapazität der Diode von 1 nF berechnen. b.) Logarithmische Auftragung von a.). Die Kapazität des MIM wurde in dieser Auftragung herausgerechnet. Aus dem Knick der Kennlinie lässt sich der Übergang vom Tunneln durch die Barriere in das Fowler Nordheim Tunneln bestimmen.

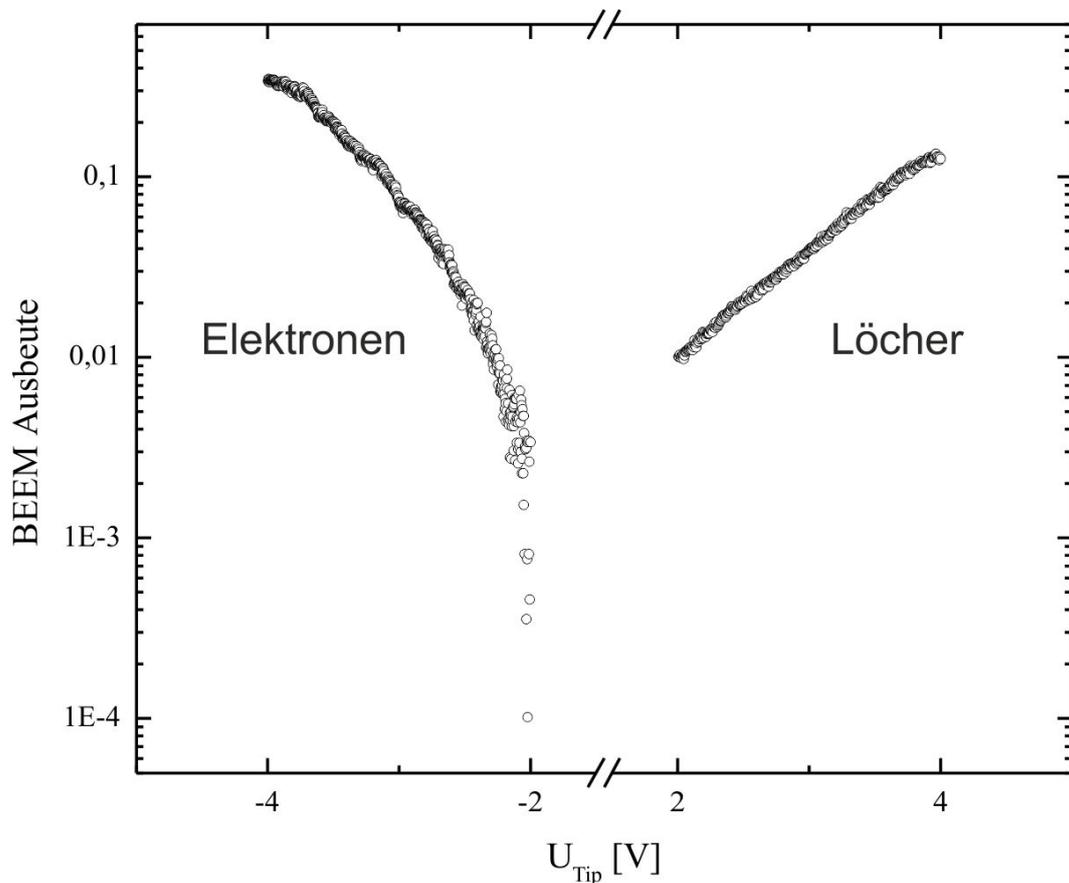


Abbildung 7.7.: BEES-Spektrum von einer $Ag/AlOx/Al$ -Diode für Elektronen (neg. Spannung) und Löcher (pos. Spannung).

Auftragung dargestellt. Die blauen Graphen zeigen die Änderung des Tunnelabstands an, der benötigt wurde um einen konstanten Tunnelstrom zu realisieren. In den Teilabbildungen 7.8 a.), c.) und e.) sind die jeweiligen benutzten Barrieren gezeigt.

Als erster Ansatz wurde eine klassische Rechteck-Barriere benutzt. In der Abbildung 7.8b.) ist das Ergebnis der Simulation für die Rechteck-Barriere aus a.) gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit dieser Barriere die Messdaten nicht beschrieben werden kann. Für Energien knapp über der Barrierenkante (hier 2 eV) ist die Steigung der simulierten Kurve mit den Messdaten vergleichbar (roter Kreis). Für höhere Energien wird die Ausbeute der Ladungsträger konstant und widerspricht den Messdaten. Im nächsten Schritt wurde eine asymmetrische Potentialbarriere verwendet (Abbildung 7.7c.) und d.)). Für Energien über der hohen Barrierenkante (3.5 eV), liefert die Simulation vergleichbare Werte mit der Messung (blauer Kreis). Für Energien unter 3.5 eV versagt auch diese Barrierenform. Mit

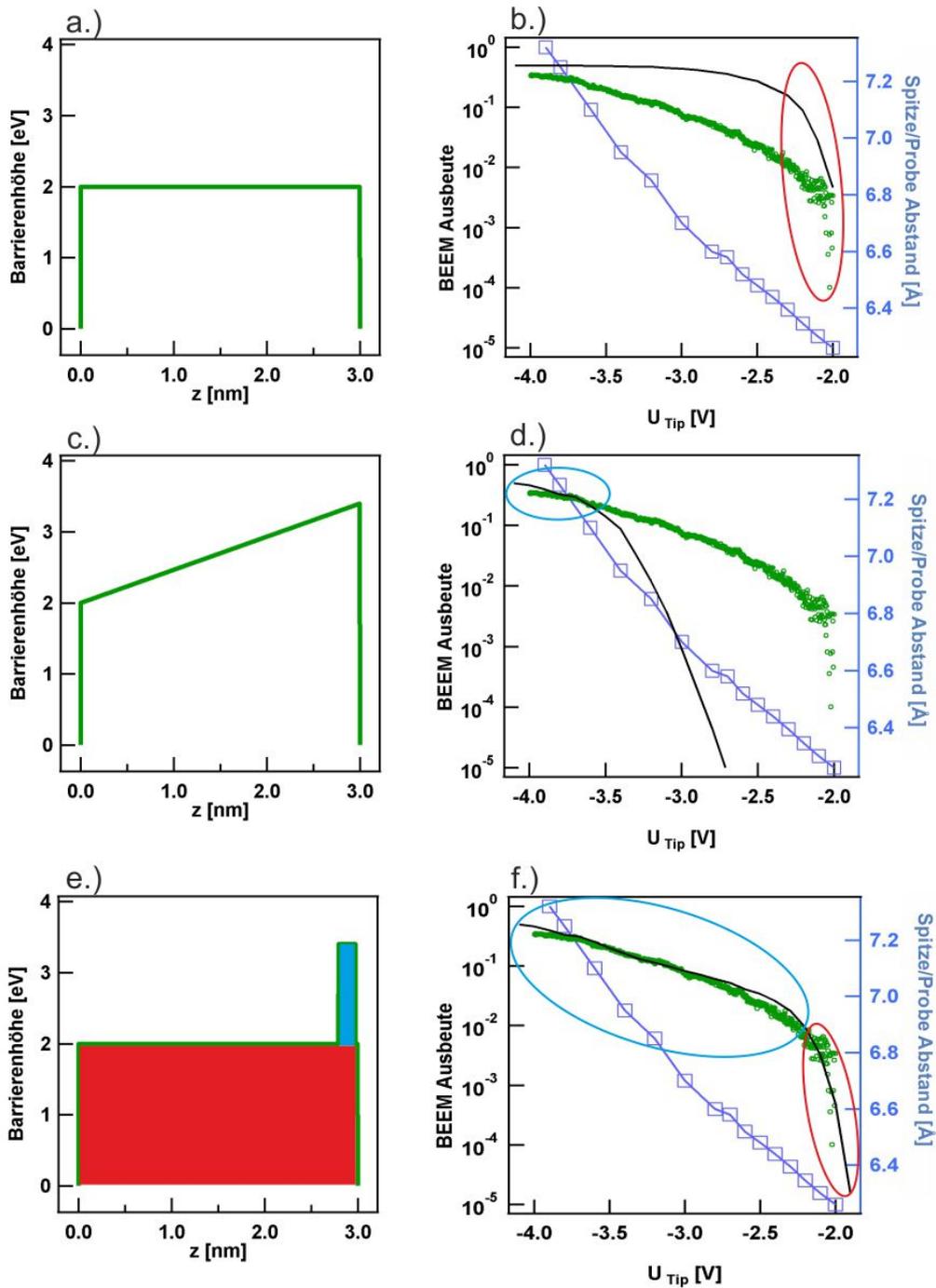


Abbildung 7.8.: a.), c.), d.) Potentialbarrieren, die als Inputs für die Simulation benutzt wurden. b.), d.), f.) In grün sind die BEES-Spektren der $Ag/AlOx/Al$ -Diode gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt das Ergebnis der Simulation für die daneben abgebildeten Barrieren. Der blaue Graph zeigt den Tunnelabstand der in der Simulation benutzt wurde um einen konstanten Tunnelstrom zu injizieren.

diesen Erkenntnissen wurde die Barriere aus der Abbildung 7.8e.) konstruiert. Die schmale hohe Barriere (blau) sorgt für den in f.) blau markierten flachen Anstieg der Ausbeute. Die rote Barriere entspricht einzeln genommen der Barriere aus a.) und sorgt für den niederenergetischen steilen Anstieg der Ausbeute. Die Simulation beschreibt mit dieser kombinierten Barriere in einem weiten Bereich den Verlauf der Messdaten. Hier ist noch zu erwähnen, dass das Ergebnis der Simulation mit einem Faktor $1/2$ multipliziert werden musste, damit die Simulation mit den Messdaten übereinstimmt. Physikalisch kann dieser Faktor durch Streuprozess in der Deckelektrode gerechtfertigt werden, die zu einer Abschwächung der Ausbeute führen. Dieser Faktor ist auch in die Ergebnisse aus der Abbildungen b.) und c.) mit eingerechnet, und ist der Grund, warum die Ausbeute der Ladungsträger für hohe Energien gegen $1/2$ streben und nicht gegen 1. Die zusätzliche blaue Barriere kann physikalisch durch eine Dipolschicht an der Grenzschicht erklärt werden [109].

Für den energetischen Verlauf der Ausbeute der Löcher stößt dieses Modell wie bei den *Ta* MIM-Dioden an seine Grenzen. Die Kurve zeigt zwar auch eine exponentielle Abhängigkeit des Stromes von der Injektionsenergie, jedoch lässt sich, unter Berücksichtigung der Injektionsgeometrie der Löcher, keine physikalisch sinnvolle Barriere finden mit welcher die Messdaten durch einen Tunnelprozess angefüttet werden können. Wie bereits erwähnt ist die Ausbeute der Löcher vergleichbar mit denen der Elektronen. Es scheint als wäre der Transport der Löcher durch die Barriere gegenüber den Elektronen bevorzugt.

In der Abbildung 7.9 ist der energetische Verlauf der Löcherausbeute in einem $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großem Bereich räumlich dargestellt. Mit zunehmender Injektionsenergie erscheinen Bereiche mit einer erhöhten Transmission. Aufgrund von Piezo Drift des STM zeigen die Aufnahmen nicht alle exakt dieselbe Position. Aus diesem Grund ist in den Aufnahmen jeweils ein roter Punkt eingezeichnet, der in allen Abbildung für dieselbe Position steht. Da die Aufnahmen nicht in der dargestellten Reihenfolge aufgenommen wurden, scheint es so als ob die Drift willkürlich sei.

Im Folgendem werden die Bereiche mit der erhöhten Transmission aus der Abbildung 7.9 als Hotspots bezeichnet. In diesen Hotspots ist die Ausbeute der Löcher 100 %. Der gesamte Tunnelstrom fließt in diesem Bereich über die Rückelektrode ab. Erstaunlich ist dabei, dass sich die Hotspots mit der Injektionsenergie Ein- und wieder Ausschalten lassen. Die Aufnahme mit der Injektionsenergie von 1 eV ist zeitlich direkt nach der Aufnahme mit 4 eV aufgenommen worden. In dieser energetischen Abfolge der Aufnahmen verschwinden die Hotspots, und lassen sich mit einer höheren Injektionsenergie wieder einschalten. Dies könnte durch einen lokalen Ladungsprozess an der Grenzschicht erklärt werden, der die

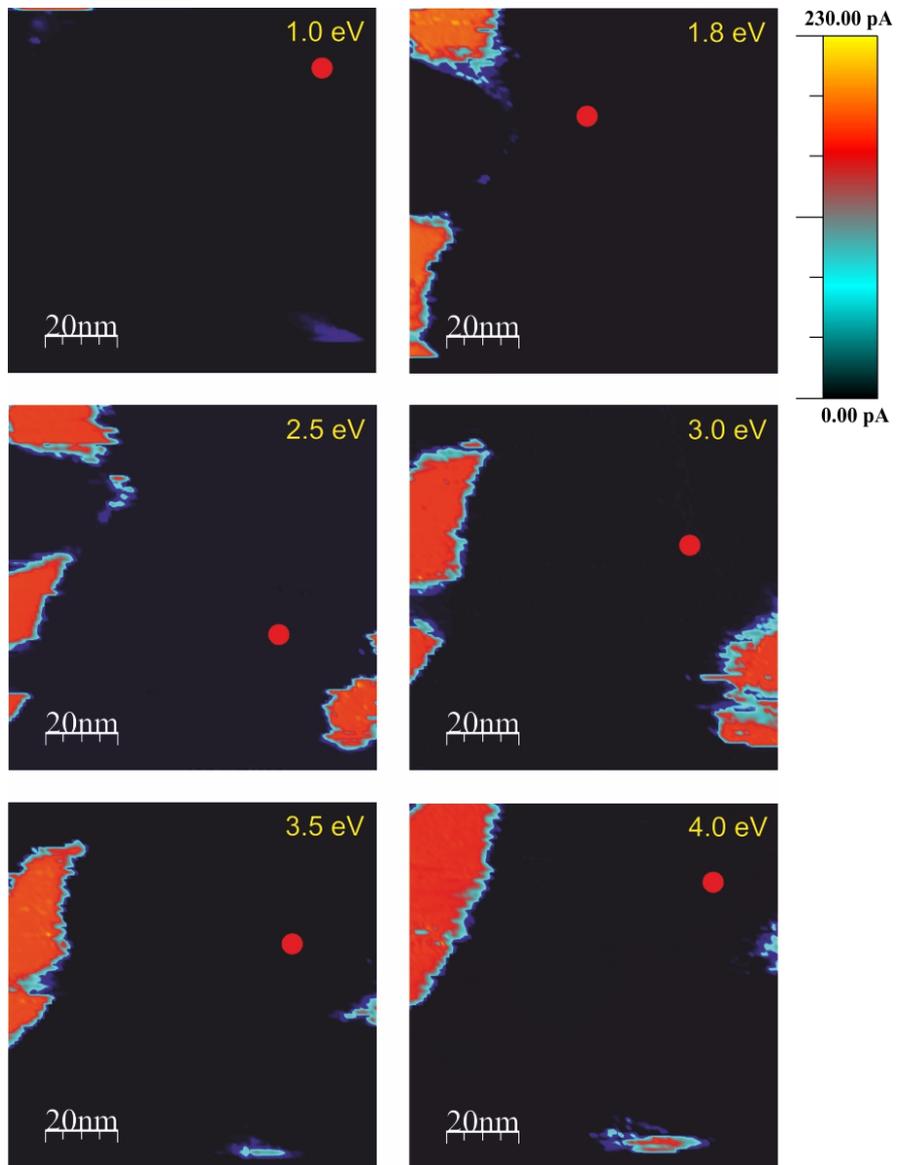


Abbildung 7.9.: Energetischer Verlauf der Ausbeute von den Löcher bei einem Injektionsstrom von 200 pA.

lokale Barrierenhöhe an dieser Stelle beeinflusst und reduziert. Erstaunlich ist dabei, dass diese Hotspot auf dem leitend zusammenhängendem Film lokal in einem Scan gefunden wurden. Dies würde bedeuten, dass entweder die Hotspots elektrisch von der restlichen Probe getrennt sind, oder dass die Hotspots erst durch die Tunnelspitze in den Zustand mit der hohen Transmission geschaltet werden. Ansonsten müssten die Hotspots die gesamte Probe kurzschließen, wodurch die hohe Transmission in dem ganzen Scan zu beobachten wäre. Für die Elektronen konnten keine Hotspots gefunden werden. Diese Hotspots könnten somit eine Erklärung für die erhöhte Löcherausbeute in den BEES Messungen sein.

7.3. Fazit

In dieser Messreihe wurden die für die BEEM-Messungen üblich verwendeten Schottkydioden gegen MIM-Dioden ausgetauscht. Es zeigte sich, dass die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger im Wesentlichen exponentiell mit der Injektionsenergie skaliert. Dies widerspricht dem quadratischen Verlauf bei Schottkydioden nach dem BK-Modell. Das BK-Modell geht davon aus, dass die Barriere ein scharfer Energiefilter ist. Die MIM-Dioden besitzen allerdings eine asymmetrische Barriere mit einer maximalen Breite die durch die Oxidschicht gegeben ist, die wiederum in der Größenordnung von einigen Nanometern liegt. Dadurch erhalten auch Ladungsträger eine endliche Wahrscheinlichkeit durch die Barriere zu Tunneln die eigentlich Energien unterhalb der lokalen Barrierenhöhe besitzen. Dadurch ist es mit dem BK-Modell nicht möglich eine lokale Barrierenhöhe aus den BEEM-Spektren für die MIM-Dioden zu extrahieren.

Um an Informationen über die Barriere zu gelangen, wurde daher eine Simulation in Kooperation mit Detlef Diesing aus der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Dazu wurde der Transport von heißen Ladungsträgern durch eine beliebige Potentialbarriere simuliert, und solange der Potentialverlauf von der Oxidbarriere angepasst, bis das Ergebnis der Simulation die Messdaten wiedergibt. Dies funktioniert sehr gut für die Elektronen. Für die Tantal MIMs konnte so gezeigt werden, dass die Breite der Barriere scheinbar wesentlich geringer ist als erwartet. Diese könnte durch eine einseitige ohmsche Kontaktierung der Oxidschicht, durch eine der beiden Metallelektroden erklärt werden. Die resultierende Barriere ist in der Abbildung 7.4e.) abgebildet. Die ohmsche Kontaktierung der Oxidschicht kann durch Verunreinigungen bei dem Aufbringen der Oxidschicht oder der Deckelektrode entstehen.

Die Transmission der Elektronen in den *Al* MIMs könnte mit der Simulation durch eine Rechteckbarriere mit einer zusätzlichen Dipolschicht erklärt werden. Eine Dipolschicht

würde eine zusätzliche schmale Barriere erzeugt, wodurch eine wie in der Abbildung 7.8 f.) abgebildete resultierende Barriere entstehen würde.

Für die Transmission der heißen Löcher liefert die Simulation weder für die Tantal noch für die Aluminium MIMs eine brauchbare Barriere. Die Ausbeute der Löcher liegt in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung wie die der Elektronen. Dies ist verwunderlich, da die energetische Verteilung der injizierten Ladungsträger sich deutlich zwischen Elektronen und Löchern unterscheidet. In der Abbildung 7.10 ist zur Verdeutlichung dieses Problems die energetische Verteilung für Elektronen und Löcher bei der gleichen Injektionsenergie von 2 V gezeigt. In a.) ist die energetische Verteilung der injizierten Elektronen dargestellt. Der Großteil der injizierten Elektronen besitzen die Energie eU_{tip} über dem Fermineveau der Deckelektrode und werden als heiße Ladungsträger gezählt. In b.) ist die energetische Verteilung der Löcher gezeigt. Hier ist der Sachverhalt gerade umgekehrt. Die meisten Ladungsträger werden bei E_F der Deckelektrode injiziert. Somit wird nur ein Bruchteil der injizierten Löcher im Vergleich zu den Elektronen als heiße Ladungsträger injiziert.

Mit BHEM konnte die Ausbeute der ballistischen Löcher an der $Ag/AlOx/Al$ -Diode räumlich dargestellt werden. Es zeigt sich, dass es Bereiche auf der Probe gibt, die eine erhöhte Transmission zeigten. In diesen sogenannten Hotspots ist die Ausbeute der Löcher 100%. Diese Hotspots könnten ein Indiz für die überdurchschnittlich hohe Ausbeute der Löcher sein und eine Erklärung liefern warum es nicht möglich ist mit der Simulation eine physikalisch sinnvolle Barriere für die Löcher zu finden.

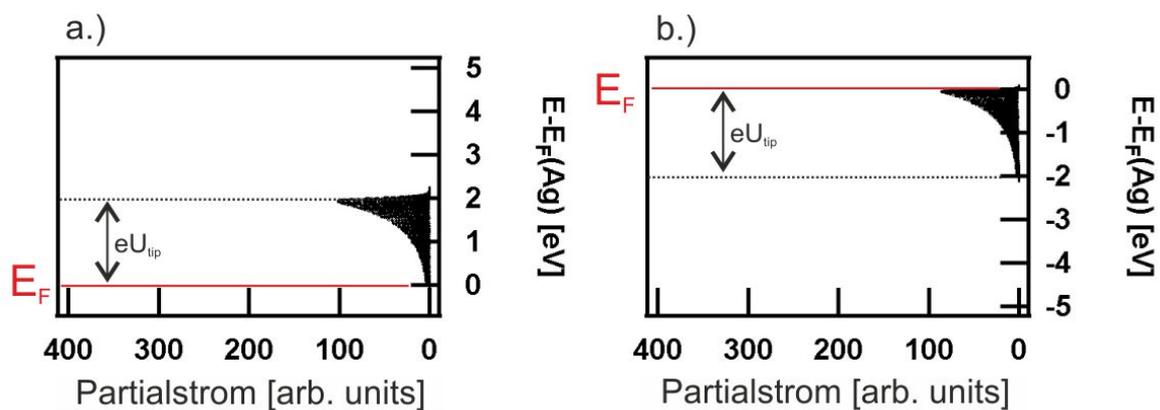


Abbildung 7.10.: Energetische Verteilung der von der Tunnelspitze injizierten Elektronen (a.) und Löcher (b.) in die Deckelektrode bei einer Tunnelspannung von 2 V. Hier ist E_F die Fermienergie der Deckelektrode.

8. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der ballistischen Elektronen (und Loch) Emissions Mikroskopie auf Dissipationsprozesse in Metall/Halbleiter und Metall/Isolator/Metall Schichtsysteme sowie in organische Moleküle zu schließen. Diese Arbeit ist in das DFG-Förderprojekt SFB 616, *Energiedissipation an Oberflächen* in dem Teilprojekt C1: *Energiedissipation von ballistisch injizierten Elektronen* eingebunden.

Mit Hilfe dieser Messmethode ist es möglich lokal die Transmission von ballistischen Ladungsträgern mit der lateralen Auflösung des STM zu bestimmen.

Im Folgenden werden alle Ergebnisse nochmals zusammengefasst und ein Ausblick für weitere Messungen gegeben.

Ballistischer Transport durch Antimon/Silizium-Dioden

In dieser Messreihe wurde Antimon auf Silizium (001) und (111) untersucht. Das Ziel dieser Messreihe bestand in der Herstellung und Charakterisierung funktionsfähiger Schottkydioden.

Durch das Aufdampfen von Antimon bei tiefen Temperaturen (135 K) und mit geringen Aufdampfpraten (ca. 1 nm/min) ist es gelungen Schottkydioden auf einem Silizium (111) und (001) Substrat herzustellen. Mit dem STM konnte gezeigt werden, dass das Antimon einen geschlossenen Film auf beiden Substraten bildet. Die Filme wiesen dabei eine polykristalline Struktur auf.

Zur ersten Charakterisierung der Dioden sind I/V-Kennlinien aufgenommen worden. Aus diesen I/V-Kennlinien wurde in einer Richardson Auftragung der Idealitätsfaktor, der serielle Widerstand und die integrale Barrierenhöhe der Dioden bestimmt. In der Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse für beide Diodentypen gegenübergestellt. In der rechten Spalte der Tabelle 8.1 sind zum Vergleich Werte für eine herkömmliche Schottkydiode gezeigt.

Die aus der Richardson Auftragung gewonnene Daten für die Antimondioden weichen stark von guten Dioden ab. Dies liegt zum einen an dem hohen seriellen Widerstand der Dioden, wodurch es nur bedingt möglich ist, die I/V Kennlinien in dem Schottkybereich mit der

	$Sb/Si(001)$	$Sb/Si(111)$	durchschnittliche Werte
Idealitätsfaktor n	2.1	2.0	1.01 – 1.1
integrale Barrierenhöhe ϕ	0.22 eV	0.28 eV	0.4 – 0.8 eV
serieller Widerstand R	625 k Ω	600 k Ω	1 – 10 Ω

Tabelle 8.1.: Vergleich der $Sb/Si(001)$ und $Sb/Si(111)$ -Dioden durch eine I/V-Charakterisierung.

Richardson Gleichung zu beschreiben.

Mit BEES kann die lokale Barrierenhöhe der Diode unabhängig von dem seriellen Widerstand der Probe bestimmt werden. Das Einsetzen des ballistischen Stroms in einer BEES-Messung wird der lokalen Barrierenhöhe zugesprochen. Existiert allerdings an dem energetischen Niveau der Barrierenkante kein Zustand für die Ladungsträger, so setzt der Strom erst bei Energien ein, die über der lokalen Barrierenhöhe liegt. Aus diesem Grund wird das Wort Onset anstatt lokale Barrierenhöhe hier benutzt.

Die BEES-Messung ergaben für die $Sb/Si(001)$ -Dioden einen lokalen Onset von $\phi_{001} = 0.47$ eV und für die $Sb/Si(111)$ von $\phi_{111} = 0.52$ eV.

Shivaprasad *et al.* geben in ihrer Veröffentlichung für das $Sb/Si(001)$ System eine Barriere von 0.5 eV und für das $Sb/Si(111)$ System eine Barriere von 0.8 eV an [102]. Im Gegensatz zu den Sb -Dioden aus dieser Arbeit wurden die Dioden von Shivaprasad *et al.* bei Raumtemperatur präpariert. Die erfolgreiche Präparation von Antimondioden bei Raumtemperatur konnte nicht mit Erfolg reproduziert werden. Shivaprasad *et al.* geben für ihre Dioden keinen Idealitätsfaktor an, wodurch ein Vergleich der Dioden praktisch nicht möglich ist.

Mit BEEM wurden zusätzlich in Abhängigkeit von der Injektionsenergie räumlich aufgelöste Transmissionsbilder aufgenommen. Die $Sb/Si(001)$ -Dioden zeigten eine räumliche Modulation in der Transmission. Die Abstände in der Modulation betragen im Mittel 50 nm, was in der Größenordnung der Terrassenbreite des überwachsenen Siliziumsubstrates liegt. Demnach könnte dieser Effekt durch die überwachsenen Siliziumstufen erklärt werden. Die $Sb/Si(111)$ -Dioden zeigten eine räumlich homogene Transmission.

Als Ausblick für weitere Messungen bietet sich die Kombination von Antimon und Bismut für eine BEEM-Messung an. Antimon-Bismut Legierungen sind auf Grund ihrer thermoelektrischen Eigenschaften schon lange im Interesse der Wissenschaft [110]. 2007 veröffentlichten L. Fu und C.L. Kane [111], dass eine $Bi_{1-x}Sb_x$ Legierung Eigenschaften eines topologischen Isolators besitzt. Topologische Isolatoren sind Materialien, die im Festkörper die Eigenschaf-

ten eines Isolator und an der Oberfläche einen leitfähigen Zustand besitzen [112] [113]. Die Grenzschicht oder auch elektrische Barriere zwischen der Oberfläche und dem Festkörper ist noch gänzlich unerforscht. Mit BEEM könnte nun an diesem System die Grenzschicht nanoskopisch untersucht werden.

Ballistischer Transport durch PTCDA

In dieser Messreihe wurde der erstmalig ballistisch Transport von heißen Löchern durch einen *PTCDA*-Molekülschicht auf einer *Bi/Si(001)*-Diode untersucht. Der *Bi*-Film ist epitaktisch auf dem *Si*-Substrat gewachsen und liefert in dieser Kombination für die BHEM-Messungen eine in einem großen Bereich homogene Transmission der ballistischen Löchern. Durch Aufbringen der Moleküle kann so, jede Änderung in der Transmission auf die Moleküle zurückgeführt werden.

Es zeigte sich, dass die Moleküle den ballistische Transport im Vergleich zu der reinen *Bi*-Oberfläche auf etwas weniger als die Hälfte des injizierten Stromes reduzieren. A. Bannani *et al.* zeigten bereits eine Abschwächung der Transmission von heißen Elektronen an demselben System auf 35% [8]. Zusätzlich zeigten Bannani *et al.*, dass die Transmission auf einer Molekülinsel moduliert ist. Durch den Vergleich der STM und BEEM Daten gelang es Bannani *et al.* zu zeigen, dass die Transmission der heißen Ladungsträgern an den Sauerstoffatomen des *PTCDA* Moleküls erhöht ist, wobei die Wasserstoffatomen für die Bildgebung im STM verantwortlich sind. Ergänzend auf diesem Ergebnis wurde versucht, für den Transport von heißen Löchern durch die *PTCDA* Molekülen ebenfalls eine Feinstruktur zu entdecken, um so das Transportbild durch die Moleküle zu vervollständigen.

Die Transmissionsaufnahmen auf den *PTCDA* Inseln zeigen auch für den Löchertransport eine Modulation. Die Ausbeute der ballistischen Löcher variiert auf einer Insel um ca. 20%. In den topografischen Aufnahmen ist auf den Molekülinseln ebenfalls eine Modulation zu erkennen. Jede zweite Molekülreihe in der Herringbone Anordnung erscheint in einer unterschiedlichen Intensität. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das STM im konstanten Strom Modus, Flächen konstanter Zustandsdichten abbildet. Die lokale Zustandsdichte wird dabei von der Absorptionsgeometrie der Moleküle beeinflusst, wodurch die Moleküle in Abhängigkeit von ihrer Orientierung auf dem Substrat im STM unterschiedlich aussehen. Durch den Vergleich der Topografie und des Transmissionsbild wird sichtbar, dass jedes Molekül das in der Topografie hell erscheint in dem Transmissionsbild dunkel erscheint und umgekehrt.

Dieser Sachverhalt könnte durch den relativen Abstand der Spitze zu der *Bi*-Oberfläche

erklärt werden, unter Voraussetzung, dass die metallische Oberfläche eine ebene Fläche ist. Bei einem Molekül, das in der Topografie dunkel erscheint ist die STM-Spitze so näher an der Probe als bei einem das hell erscheint. Abhängig von dem Tunnelabstand verändert sich auch die energetische Verteilung der von der Tunnelspitze injizierten Ladungsträger, was einen Einfluss auf die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger haben könnte. Zur Verifizierung dieses Erklärungsansatzes wäre eine theoretische Berechnung der besetzten Molekülzustände nötig, die mit der Injektionsgeometrie des Tunnelstroms kombiniert werden müsste. Diese Theorie existiert allerdings noch nicht, weshalb die Frage in dieser Arbeit nicht geklärt werden kann.

Wäre die Abstandsabhängigkeit der Energie- und Winkelverteilung des Tunnelstroms der einzige Grund für die Modulation im Transportkanal, so sollte das BEEM-Signal genau das Inverse von der Topografie sein. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Eine andere Erklärung wäre, dass die Molekülreihen die in den BEEM-Aufnahmen eine höhere Transmission besitzen, abhängig von ihrer Absorptionsgeometrie eine andere Kopplung zum Substrat besitzen, und dadurch eine höhere Leitfähigkeit für den ballistischen Transport. Dies müsste allerdings auch erst durch eine Theorie überprüft werden.

Mit dieser Messung ist es gelungen mit BHEM den ballistischen Löchertransport durch Molekülschichten zu untersuchen. Dies ist aufgrund des benachteiligten Injektionsprozess der Löcher gegenüber den Elektronen überraschend. Als Ausblick für weitere Messungen können jetzt beliebige Moleküle mittels BHEM untersucht werden.

Ballistischer Transport durch MIM-Schichtsysteme

In dieser Messreihe wurden MIM-Schichtsystem mit BEEM und BHEM untersucht. Das Ziel war die Charakterisierung der Oxidbarriere von den MIM-Dioden.

Es zeigte sich das die Ausbeute der ballistischen Ladungsträger eine exponentielle Abhängigkeit von der Injektionsenergie der Ladungsträger besitzen. Dies widerspricht den gängigen BEEM-Modellen. Nach dem Modell von Bell und Kaiser (siehe Kapitel 2.2.3) ist eine quadratische Abhängigkeit des BEEM-Strom von der Injektionsenergie zu erwarten [7]. Prietsch und Ludeke beschreiben in ihrem Modell einen quantenmechanischen Transport der Ladungsträger über die Barriere, wodurch sie auf eine Abhängigkeit des BEEM-Stroms mit der Potenz von 2.5 gelangten [114].

Um die Messdaten zu beschreiben wurde aus diesem Grund die Transmission von heißen Ladungsträgern durch eine Oxidschicht simuliert, und solange der Potentialverlauf der Oxidbarriere angepasst bis eine mögliche Barriere gefunden wurde, die die Messdaten beschreibt

(Anhang A.1).

Für die Transmission der Elektronen durch die Oxidbarriere ließen sich so Barrieren finden, die gute Übereinstimmungen mit den Messdaten lieferten. Für die $Ag/TaOx/Ta$ -Dioden ließ sich unter physikalisch sinnvollen Annahmen eine Barriere finden, die schmaler als die eigentliche Oxidschicht ist. Diese könnte durch eine ohmsche Kontaktierung der Oxidschicht durch einer der beiden Metallelektroden erklärt werden. An welcher Elektrode (Rück- oder Deckelektrode) dieser Kontakt lokalisiert ist kann jedoch nicht bestimmt werden.

Die Ausbeute der Elektronen an den $Ag/AlOx/Al$ -Dioden konnte durch eine Rechteckbarriere mit einer zusätzlichen Dipolbarriere reproduziert werden. An welcher Grenzfläche sich diese Dipolschicht ausgebildet hat kann auch hier nicht bestimmt werden.

Für die Transmission der Löcher stößt die Simulation an seine Grenzen. Die Ausbeute der Löcher liegt in den Messungen in der gleichen Größenordnung wie die der Elektronen. Unter Berücksichtigung der Injektionsgeometrie der Löcher kann dies nicht mit einer physikalisch sinnvollen Barriere erklärt werden.

Mit BHEM ist es gelungen die Transmission der Löcher an einer $Ag/AlOx/Al$ -Dioden räumlich aufzulösen. Die BHEM-Aufnahmen zeigten Bereiche auf der Probe in denen die Transmission 100 % betrug. Dies könnte ein Grund für die im Mittel hohe Löcherausbeute sein.

A. Anhang

A.1. Simulation der Transmission von heißen Ladungsträgern durch eine Tunnelbarriere

In diesem Abschnitt wird das Transmissionsmodell erklärt, mit welchem die MIM-Spektren aus dem Kapitel 7 simuliert wurden. Die Simulation basiert auf dem Zwei-Band Modell von W. Franz [115] und Kane und Blount [116]. Das bisher benutzte Ein-Band-Tunnelmodell von Simmons aus dem Kapitel 2.1.1 kann als eine Näherung des Zwei-Band Modells mit einer unendlich großen Energielücke verstanden werden. Die Theorie von Simmons findet seine Anwendung für Energien nahe des Leitungs- bzw. Valenzbandes. In Bezug auf die MIM-Strukturen bedeutet das, dass die Höhe der Barriere im Verhältnis zu der Breite der Bandlücke ausreichend klein sein muss. Für Barrierenhöhen, die größer als die Hälfte der Breite der Bandlücke sind, versagt das Ein-Band Modell [117].

Die Transmissionswahrscheinlichkeit der heißen Ladungsträger an der Oxidschicht wird analog zum Ein-Band Modell mit der WKB-Näherung beschrieben:

$$T(E, E_{\perp}) = \exp \left\{ -2 \int_0^d \Im \sqrt{[k_z^2(E, E_{\perp}, z)]} dz \right\} \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist k_z die z -Komponente des Wellenvektors und d die Breite der Barriere in z -Richtung, wie in der Abbildung A.1 dargestellt. Der energetische Verlauf der Potentialbarriere in der Oxidschicht kann wie in Abbildung A.1 dargestellt, für die Elektronen und die Löcher durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$V^{el}(U, z) = E_F^{back} + \phi_1^{el} + (\phi_2^{el} - \phi_1^{el} - U) \cdot \frac{z}{d} \quad (\text{A.2})$$

$$V^{hl}(U, z) = V^{el}(U, z) - E_{gap} \quad (\text{A.3})$$

beschrieben. Dabei ist $E_{gap} = \phi^{el} + \phi^{hl}$

In dem Zwei-Band Modell werden für die Elektronen und die Löcher quadratische Dispersionsrelationen das freie Elektronengas $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ für das Valenzband und das Leitungsband verwendet. Für die verbotene Zone im Isolator wird die Dispersionsrelation, wie in

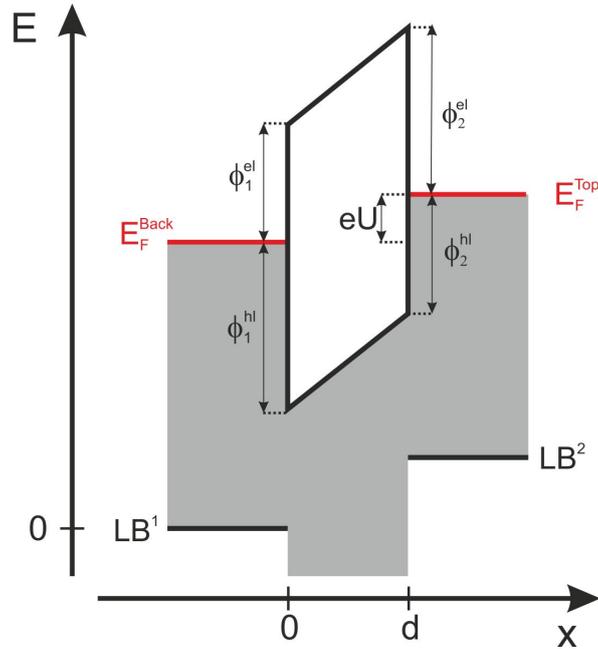


Abbildung A.1.: Eindimensionales Energiediagramm eines MIM Kontaktes. Hier sind $\phi_1^{el}, \phi_2^{el}, \phi_1^{hl}$ und ϕ_2^{hl} die Barrierenhöhe für die Elektronen und die Löcher für Elektrode 1 und 2. E_F^{back} und E_F^{top} bezeichnen die Fermienergien der jeweiligen Elektroden. LBM_1 und LBM_2 sind die Leitungsbandkanten der Elektroden, U die angelegte Spannung und d die Breite der Barriere

der Abbildung A.2 gezeigt, weitergeführt. In der verbotene Zone ist k^2 negativ und somit der Wellenvektor k imaginär. Die Wellenfunktionen der Ladungsträger werden somit in der verbotenen Zone als eine gedämpfte exponentiell abklingende Welle beschrieben. In der Abbildung A.2 ist die Dispersionsrelation für die Elektronen $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_c)$ und Löcher $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E_v - E)$ über k^2 aufgetragen (gestrichelte Linien). Die Geraden schneiden sich in der Mitte in der verbotenen Zone. Diese Funktion wird durch eine Parabel mit der Parametrisierung

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{(E - E_c)(E - E_v)}{E_{gap}} \quad (A.4)$$

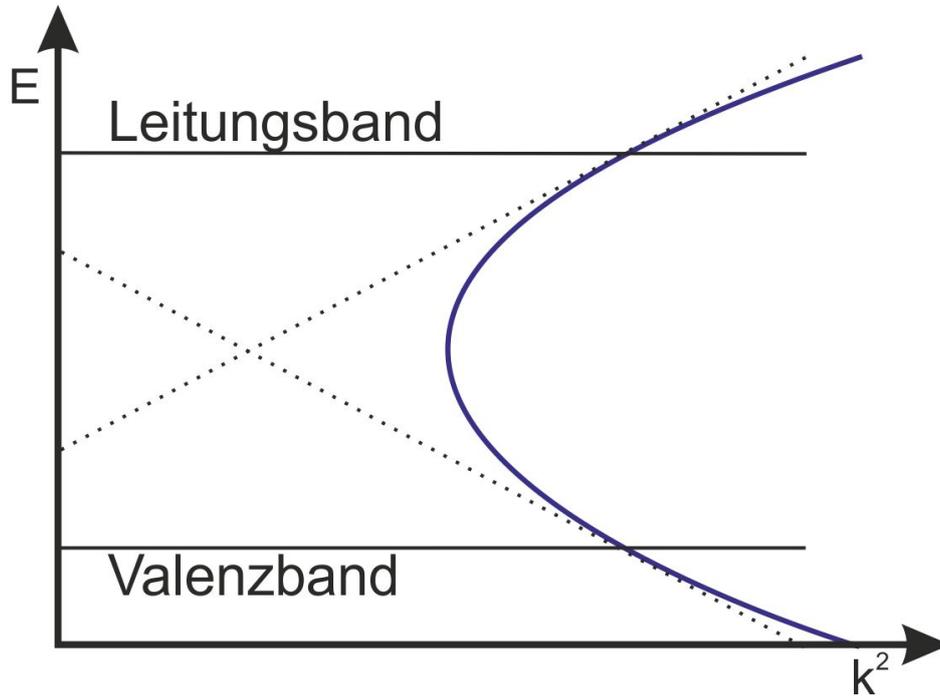


Abbildung A.2.: Auftragung der Energie in Funktion von k^2 des Wellenvektors in der verbotenen Zone im Isolator.

angenähert (blaue Parabel in Abbildung A.2).

Bei der Transmission durch die Barriere bleibt der senkrechte Anteil des Wellenvektors erhalten. Aus $k^2 = k_z^2 + k_{||}^2$ folgt für die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Barriere:

$$k_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{(E - E_c)(E - E_v)}{E_{gap}} - k_{||}^2 \quad (\text{A.5})$$

Mit den Potentialfunktionen (A.2) und (A.3) folgt in unserem Fall daraus:

$$k_z^2(E, U, z) = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{(E - V(U, z)) \cdot (E - V(U, z) + E_{gap})}{E_{gap}} - E_{||} \right) \quad (\text{A.6})$$

Hiermit lässt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit aus Gleichung (A.1) berechnen. Die Ladungsstromdichte lässt sich nun analog zu dem Formalismus von Simmons (Gleichung (2.11) Kapitel 2.1.1) durch:

$$J = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_m} T(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E) - f(E + eU) dE_{||} \quad (\text{A.7})$$

berechnen.

In dem Algorithmus der Simulation wird zuerst die Energieverteilung der durch das STM in den Metallfilm injizierten Ladungsträger berechnet. Da die Vakuumbarriere zwischen der Tunnelspitze und der Deckelektrode kein Valenzband besitzt, werden die Lochbarrieren ϕ_1^{hl} und ϕ_2^{hl} aus der Abbildung A.1 auf $-\infty$ gesetzt.

In der Abbildung A.3 ist ein Energiespektrum für den Injektionsprozess, welches mit diesem Zwei-Band Modell berechnet wurde, dargestellt. Wie bereits erwähnt besitzt die Verteilung

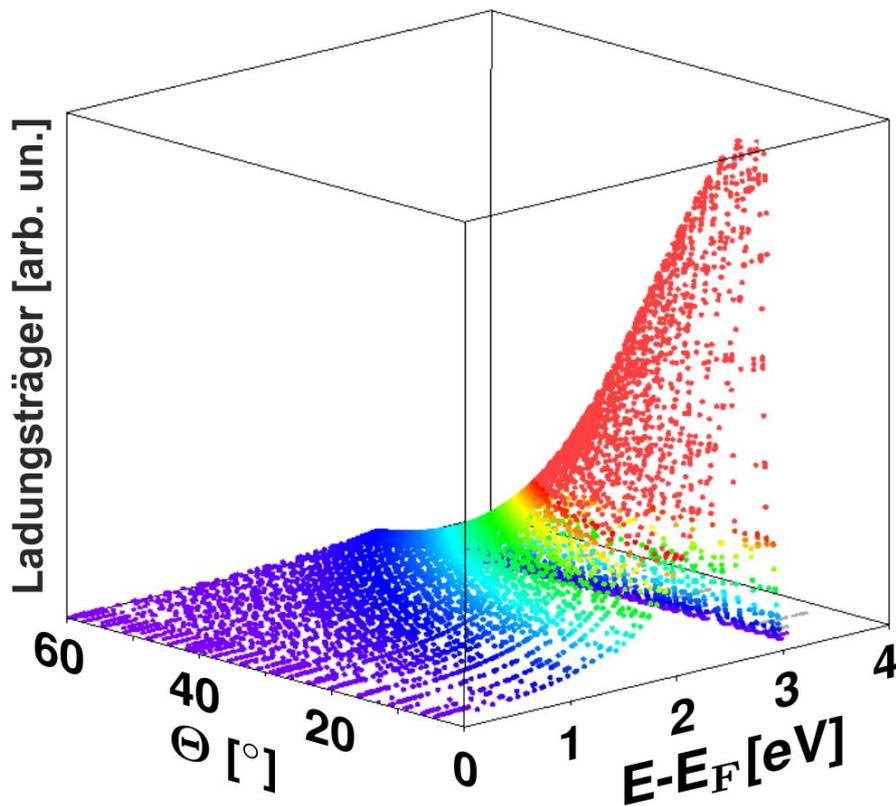


Abbildung A.3.: Winkel- und Energieverteilung der injizierten Elektronen

ein scharfes Maximum an der Fermienergie (hier 3 eV). Diese energetische Verteilung wird nun mit Gleichung (A.1) gefaltet, und solange die Barrierenform durch den Potentialver-

lauf der Barriere aus Gleichung (A.6) verändert, bis die Faltung der Funktion (A.7) den Messdatenverlauf gut beschreibt.

Literaturverzeichnis

- [1] FEYNMAN, R.: There's Plenty Room at the Botten. In: *Engineering and Science* 23 (1960), S. 22
- [2] DRUDE, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Annalen der Physik* 306 (1900), S. 566
- [3] ALAM, M.A. ; SCHRÖTER, M. ; LUNDSTROM, M.S.: Influence of Quasi-Ballistic Base Transport on the Small Singnal y -Parameters of Si Bipolar Transistors. In: *Electron Device Letters* 17 (1996), S. 184
- [4] NATORI, K.: Ballistic metal-oxide-semiconductor field effect transistor. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 4879
- [5] GUPTA, M.: Ballistic MOSFETs, the ultra scaled transistors. In: *IEEE Potentials* 21 (2002), S. 13
- [6] KAISER, W.J. ; BELL, L.D.: Direct Investigation of Subsurface Interface Electronic Structure by Ballistic-Electron-Emission Microscopy. In: *Physical Review Letters* 60 (1988), S. 1406
- [7] KAISER, W.J. ; BELL, L.D.: Observation of Interface Band Structure by Ballistic-Electron Microscopy. In: *Physical Review Letters* 61 (1988), S. 2368
- [8] BANNANI, A. ; BOBISCH, Ch. ; MÖLLER, R.: Ballistic Electron Microscopy of Individual Molecules. In: *Science* 315 (2007), S. 1824
- [9] KOVACS, D. ; GOLCZEWSKI, A. ; KOWARIK, G. ; AUMAYR, F. ; DIESING, D.: Low-energy ion-induced electron emission in metal-insulator-metal sandwich structures. In: *Physical Review B* 81 (2010), S. 075411

- [10] MILDNER, B. ; HASSELBRINK, E. ; DIESING, D.: Electronic excitations induced by surface reactions of H and D on gold. In: *Chemical Physics Letters* 432 (2006), S. 133
- [11] BINNING, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 49 (1982), S. 57
- [12] BINNING, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 120
- [13] JNAWALI, G. ; HATTAB, H. ; BOBISCH, C. A. ; BERNHART, A. ; ZUBKOV, E. ; MÖLLER, R. ; HOEGEN, M H.: Homoepitaxial growth of Bi(111). In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 035321
- [14] ELCHINGER, G. M. ; SANCHEZ, A. ; DAVIS, C.F. ; JAVAN, A.: Mechanism of detection of radiation in a highspeed metalmetal oxidemetal junction in the visible region and at longer wavelengths. In: *Journal of Applied Physics* 47 (1976), S. 591
- [15] *Kapitel 2.* In: SOMMERFELD, A. ; BETHE, H.: *Elektronentheorie der Metalle.* Julius Springer- Verlag, 1933, S. 333–622
- [16] HOLM, R.: The Electric Tunnel Effect across Thin Insulator Films in Contacts. In: *Journal of Applied Physics* 22 (1951), S. 569
- [17] HOLM, R. ; KIRSCHSTEIN, B.: Über den Widerstand dünnster fremdschichten in metallkontakten. In: *Z. Tech. Physik* 16 (1935), S. 488
- [18] SIMMONS, J.G.: Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 1793
- [19] SCHWABL, F.: *quantenmechanik.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998
- [20] TERSOFF, J. ; HAMANN, D.R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B* 31 (1985), S. 805
- [21] BARDEEN, J.: Tunnelling From A Many-Particle Point of View. In: *Physical Review Letters* 6 (1961), S. 57

- [22] JACOBSEN, J. ; HAMMER, B. ; JACOBSEN, K.W. ; NORSKOV, J.K.: Electronic structure, total energies, and STM images of clean and oxygencovered Al(111). In: *Physical Review B* 52, S. 14954
- [23] SBOSNY, H.: *Berechnung von STM-Profilkurven und von Quantenbillards endlicher Wandhöhe*, Diss., 1995
- [24] CHEN, C. J.: Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), S. 448
- [25] CHEN, C. J.: Corrugation reversal in scanning tunneling microscopy. In: *The Journal of Vacuum Science and Technology B* 12 (1994), S. 2193
- [26] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), S. 2
- [27] NARAYANAMURTI, V. ; KOZHEVNIKOV, M.: BEEM imaging and spectroscopy of buried structures in semiconductors. In: *Physics Reports* 349 (2001), S. 447
- [28] LUDEKE, R.: Hot-electron effects and oxide degradation in MOS structures studied with ballistic electron emission microscopy. In: *IBM J. Res. Develop.* 44 (2000), S. 517
- [29] KURNOSIKOV, O. ; JONG, J.E.A. de ; SWAGTEN, H.J.M. ; JONGE, W.J.M. de: Direct observation of local hot electron transport through Al₂O₃ tunnel junctions. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 1076
- [30] RIPPARD, W.H. ; BUHRMAN, R.A.: Spin-dependent hot electron transport in Co/Cu thin films. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 971
- [31] PRIETSCH, M.: Ballistic-electron emission microscopy (BEEM): studies of metal/semiconductor interfaces with nanometer resolution. In: *Physic Reports* 253 (1995), S. 163
- [32] BELL, L.D. ; KAISER, W.J.: Ballistic-electron emission microscopy: A nanometer-scale probe of interfaces and carrier transport. In: *Annu. rev. Mater. Sci.* 26 (1996), S. 189

- [33] ANDRES, P.L. de ; GARCIA-VIDAL, F.J. ; REUTER, K. ; FLORES, F.: Theory of ballistic electron emission microscopy. In: *Progress in Surface Science* 66 (2001), S. 3
- [34] BRAUN, F.: Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle. In: *Pogg. Ann.* 153 (1874), S. 556
- [35] SCHOTTKY, W.: Halbleitertheorie der Sperrschicht. In: *Naturwissenschaften* 26 (1938), S. 843
- [36] MOTT, N. F.: Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor. In: *Proc. Camb. Soc.* 34 (1938), S. 568
- [37] RHODERICK, E. H. ; WILLIAMS, R. H. ; 2 (Hrsg.): *Metal-Semiconductor-Contacts*. Clarendon Press Oxford, 1988
- [38] SZE, S.M. ; NG, K.K.: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 2007
- [39] TYUNINA, M. ; LEVOSKA, J.: Application of the interface capacitance model to thin-film relaxors and ferroelectrics. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 262904
- [40] SINGH-BHALLA, G. ; DU, X. ; HEBARD, A.F.: Contribution of interface capacitance to the electric-field breakdown in thin-film Al-AlO_x-Al capacitors. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 2417
- [41] STENGEL, M. ; SPALDIN, N. A.: Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. In: *nature* 443 (2006), S. 679
- [42] RITCHIE, R.H. ; ASHLEY, J.C.: The interaction of hot electrons with a free electron gas. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26 (1965), S. 1689
- [43] Omicron. <http://www.omicron.de/en/home>
- [44] BOBISCH, C.A.: *Mikroskopie mit ballistischen Elektronen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2007
- [45] BANNANI, A.: *Ladungstransport in dünnen metallischen Filmen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2007
- [46] WILLIAMS, C.C. ; WICKRAMASINGHE, H.K.: Microscopy of chemical-potential variation on atomic scale. In: *Nature* 344 (1990), S. 317

- [47] BROGLIE, Par M. L.: *Recherches Sur La Théorie Des Quanta*, Diss., 1924
- [48] DAVISSON, C. ; GERMER, L.H.: Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. In: *Physical Review* 30 (1927), S. 705
- [49] ZUBKOV, E.: *Elektronentransport in ultradünnen Schichten*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2007
- [50] *Staib Instruments*. <http://www.staibinstruments.com/index.html>
- [51] BAYKUL, M.C.: Preparation of sharp tips for STM by using electrochemical etching method. In: *Material Science and Engineering: B* 74 (2000), S. 229
- [52] EKVALL, I. ; WAHLSTRÖM, E. ; CLAESSON, D. ; OLIN, H ; OLSSON, E.: Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM. In: *Meas. Sci. Technol.* 10 (1999), S. 11
- [53] WATANABE, M.O. ; KINNO, T.: Preparation and characterization of electrochemically etched Re tips for STM. In: *Applied Surface Science* 76 (1994), S. 353
- [54] YU, Z.Q. ; WANG, C.M. ; DU, Y ; THEVUTHASAN, S. ; LYUBINETSKY, I.: Reproducible tip fabrication and cleaning for UHV STM. In: *Ultramicroscopy* 108 (2008), S. 873
- [55] HÜNLEIN, C. ; KLEIN, A.K.: *Präparation und Charakterisierung von Tunnelspitzen / Universität Duisburg-Essen. 2010. – Forschungsbericht*
- [56] VÖRDEN, D. vav ; LANGE, M. ; BACHMANN, S. ; NOTTHOF, C. ; MÖLLER, R.: The effect of different tip preparations on force distance curves. In: *to be published*, 2012
- [57] BACHMANN, S.: *Die Präparation von Spitzen für die dynamische Rasterkraftmikroskopie*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2011
- [58] FOWLER, R. H. ; NORDHEIM, L.: Electron Emission in Intense Electric Fields. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 781 (1928), S. 173
- [59] GOMER, R. ; APPLIED SCIENCE, Havard M. (Hrsg.): *Field Emission and Field Ionization*. Harvard University Press, 1961

- [60] ZAHL, P. ; BIERKANDT, M. ; SCHRÖDER, S. ; KLUST, A.: The Flexible and Modern Open Source Scanning Probe Microscopy Software Package GXSM. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 1222
- [61] HORCAS, I. ; FERNÁNDEZ, R. ; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.M. ; COLCHERO, J. ; GÓMEZ-HERRERO, J. ; BARO, A.M.: WSXM: a Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. In: *The Review of scientific instruments* 78 (2007), S. 013705
- [62] *Origin (OriginLab, Northampton, MA)*. <http://www.originlab.de/>
- [63] ZANGWILL, A.: *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, 1988
- [64] BECKER, R.S. ; GOLOVCHENKO, J.A. ; E.G.McRAE ; SWARTZENTRUBER, B.S.: Tunneling Images of Atomic Steps on the Si(111)7x7 Surface. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), S. 2028
- [65] BECKER, F.: *Energietransfer bei der Reaktion von Halogenen mit Alkalimetalloberflächen*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2011
- [66] VOIGTLÄNDER, B. ; WEBER, T. ; SMILAUER, P. ; WOLF, D. E.: Transition from Island Growth to Step-Flow Growth for Si/Si(100) Epitaxy. In: *Physical Review Letters* 78 (1996), S. 2164
- [67] OSAKABE, N. ; TANISHIRO, Y. ; YAGI, K. ; HONJO, G.: Direct Observation of the Phase Transition between the (7x7) and (1x1) Structures of Clean (111) Silicon Surfaces. In: *Surface Science* 109 (1981), S. 353
- [68] BELOV, G.D. ; SEROVA, F. G.: Temperature Dependence of the Fermi Energy, Carrier Concentration, and Thermal-EMF Anisotropy of Bismuth. In: *Russian Physics Journal* 2 (1972), S. 807
- [69] GALLO, C. F. ; CHANDRASEKHAR, B. S. ; SUTTER, P. H.: Transport Properties of Bismuth Single Crystals. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 144
- [70] HULST, J.A. van ; JAEGER, H.M. ; RADELAAR, S.: Epitaxial growth of bismuth films and bismuth-antimony heterostructures. In: *Physical Review B* 52 (1995), S. 5953

- [71] LU, M. ; ZIEVE, R. J.: Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure. In: *Physical Review B* 53 (1996), S. 1609
- [72] SMITH, G. E. ; BARAFF, G. A. ; ROWELL, J. M.: Effective g Factor of Electrons and Holes in Bismuth. In: *Physical Review* 135 (1964), S. A1118
- [73] BOBISCH, C. A. ; BANNANI, A. ; KOROTEEV, Yu. M. ; BIHLMAYER, G. ; CHULKOV, E. V. ; MÖLLER, R.: Conservation of the Lateral Electron Momentum at a Metal-Semiconductor Interface Studied by Ballistic Electron Emission Microscopy. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 136807
- [74] JNAWALI, G. ; HATTAB, H. ; DEITER, C. ; BOBISCH, C. A. ; WEISEMOELLER, T. ; BERNHART, A. ; ZUBKOV, E. ; WOLLSCHLÄGER, J. ; MÖLLER, R. ; HOEGEN, M. H.: Epitaxial Growth of Bi(111) on Si(001). In: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 7 (2009), S. 1348
- [75] KAMMLER, M. ; HOEGEN, M. H.: Low energy electron diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(111). In: *Surface Science* 576 (2004), S. 56
- [76] JNAWALI, G. ; HATTAB, H. ; KRENZER, B. ; HOEGEN, M. H.: Lattice accommodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM. In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 195340
- [77] HOEGEN, M. H. ; SCHMIDT, T. ; HENZLER, M. ; MEYER, G. ; WINAU, D. ; RIEDER, K. H.: Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100). In: *Surface Science* 575 (1995), S. 331
- [78] PLOOG, K.: Delta-doping in MBE-grown GaAs: Concept and device application. In: *Journal of Crystal Growth* 81 (1987), S. 304
- [79] YURASOV, D. V. ; DROZDOV, M. N. ; MUREL, A. V. ; SHALEEV, M. V. ; ZAKHAROV, N. D. ; NOVIKOV, V.: Usage of antimony segregation for selective doping of Si in molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), S. 113533
- [80] NÜTZEL, J. F. ; ABSTREITER, G.: Segregation and diffusion on semiconductor surfaces. In: *Physical Review B* 53 (1996), S. 13551
- [81] PARK, C.Y ; ABUKAWA, T. ; KINOSHITA, T. ; ENTA, Y. ; KONO, S.: Low Energy Electron Diffraction and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of the Formation

- of Submonolayer Interfaces of Sb/Si(111). In: *Japanese Journal of Applied Physics* 27 (1988), S. 147
- [82] AU/MOLECULE/N-GAAS DIODES, Ballistic Electron Emission Microscopy S.: W. Li and L. Kavabagh and C. M. Matzke and A.A. Talin and F. Léonard and S. Faleev and J.W.P. Hsu. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 6252
- [83] LI, W.-J.; KAVANAGH, K.L.; TALIN, A.A.; CLIFT, W.M.; MATZKE, C.M.; HSU, J.W.P.: Ballistic electron and photocurrent transport in Au-molecular layer-GaAs diodes. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), S. 012703
- [84] TROADEC, C.; KUNARDI, L.; GOSVAMI, N.N.; KNOLL, W.; CHANDRASEKHAR, N.: Charge transport across metal molecule interfaces probed by BEEM. In: *Journal of Physics: Conference Series* 61 (2007), S. 647
- [85] BOBISCH, C.A.; BANNANI, A.; BERNHART, A.; ZUBKOV, E.; WEYERS, B.; MOELLER, R.: Ballistic electron and hole transport through individual molecules. In: *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008), S. 052064
- [86] GOH, K.E.J.; BANNANI, A.; TROADEC, C.: Imaging buried organic islands by spatially resolved ballistic electron emission spectroscopy. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 445718
- [87] CHIZHOV, I.; KAHN, A.; SCOLES, G.: Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study. In: *Journal of Crystal Growth* 208 (2000), S. 449
- [88] EREMTCHENKO, M.; SCHAEFER, J.A.; TAUTZ, F.S.: Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. In: *Nature* 425 (2003), S. 602
- [89] KOBITTSKI, A.; YU; SCHOLZ, R.; VRAGOVIC, I.; WAGNER, H.P.; ZAHN, D.R.T.: Lowtemperature time-resolved photoluminescence characterization of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride crystals. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 153204
- [90] *PTCDA-3D-balls.png*. <http://commons.wikimedia.org>

- [91] FENDRICH, M.: *Wachstum organischer Moleküle auf anorganischen Oberflächen - Rechnungen und Simulationen mit Hilfe empirischer Potentiale*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2005
- [92] GLÖCKLER, K. ; SEIDEL, C. ; SOUKOPP, A. ; SOKOLOWSKI, M. ; UMBACH, E. ; BÖHRINGER, M. ; BERNDT, R. ; SCHNEIDER, W.-D.: Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110). In: *Surface Science* 405 (1998), S. 1
- [93] OGAWA, T. ; KUWAMOTO, K. ; ISODA, S. ; KOBAYASHI, T. ; KARL, N.: 3,4:9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography. In: *Acta Cryst. B* 55 (1999), S. 123
- [94] WAGNER, Th. ; BANNANI, A. ; BOBISCH, C. ; KARACUBAN, H. ; MOELLER, R.: The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (2007), S. 0953
- [95] HOSHINO, A. ; ISODA, S. ; KURATA, H. ; KOBAYASHI, T.: Formation and characterization of epitaxial phthalocyanine and perylene monolayers and bilayers on Cu(100): Low-energy electron diffraction and thermal desorption mass spectrometry studies. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4 (1994), S. 1992
- [96] DIESING, D. ; HASSEL, A.W. ; LORENGEL, M.M.: Aluminum oxide tunnel junctions: influence of preparation technique, sample geometry and oxide thickness. In: *Thin solid Films* 342 (1999), S. 282
- [97] DIESING, D. ; KRITZLER, G. ; STERMANN, M. ; NOLTING, D. ; OTTO, A.: Metal/insulator/metal junctions for electrochemical surface science. In: *J. Solid-State Electrochem.* 7 (2003), S. 389
- [98] CHAND, S. ; KUMAR, J.: Effects of barrier height distribution on the behavior of a Schottky diode. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 5005
- [99] SULLIVAN, J.P. ; TUNG, R.T. ; PINTO, M:R. ; GRAHAM, W:R.: Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers: A numerical study. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), S. 7403
- [100] TUNG, R.T.: Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), S. 2821

- [101] MALHERBE, J.B. ; WEIMER, K.P. ; FRIEDLAND, E. ; BREDELL, L.J.: The effect of silicon ion beam mixing on the barrier height of Sb/n-Si Schottky contacts. In: *applied surface science* 70 (1993), S. 442
- [102] SHIVAPRASAD, S.M. ; PALIWAL, Vinod K. ; CHAUDHURI, A.: The evolution of the Sb/Si interface at room temperature on the Si(111)-(7x7) and them Si(100)-(2x1) reconstructed surfaces. In: *applied surface science* 237 (2004), S. 93
- [103] HEEGER, A.J.: Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. In: *No* (2000), S. 380
- [104] MACDIARMID, A. G.: Synthetic Metals: A Novel Rolle for Organic Polymers. In: *Nobel Lecture* (2000), S. 427
- [105] SHIRAKAWA, H.: The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers. In: *Nobel Lecture* (2000), S. 453
- [106] TAUTZ, F.S.: Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA. In: *Prog. Surf. Sci.* 82 (2007), S. 479
- [107] BANERJEE, T. ; HAQ, E. ; SIEKMAN, M.H. ; LODDER, J.C. ; JANSEN, R.: Ballistic Hole Emission Microscopy on Metal-Semiconductor Interfaces. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 41 (2005), S. 2642
- [108] MEYER, S. ; DIESING, D. ; WUCHER, A.: The use of MIM tunnel junctions to investigate kinetic electron excitation in atomic collision cascades. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 230 (2005), S. 608
- [109] JEONG, D.S. ; HWANG, C.S.: Tunneling-assisted Poole-Frenkel conduction mechanism in HfO₂ thin films. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 113701
- [110] *Bi-Si Alloys : an Update.* 1996
- [111] FU, L. ; KANE, C.L.: Topological insulators with inversion symmetry. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 045302
- [112] HSIEH, D. ; QIAN, D. ; WRAY, L. ; XIA, Y. ; HOR, Y.S. ; CAVA, R.J. ; HASAN, M.Z.: A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. In: *nature* 452 (2008), S. 970

- [113] HASAN, M.Z. ; KANE, C.L.: Colloquium: Topological insulators. In: *Reviews of Modern Physics* 82 (2010), S. 3045
- [114] PRIETSCH, M. ; LUDEKE, R.: BEEM spectroscopy at interfaces of Au, Cu, Mg and Ni films with n-GaP(110). In: *Surface Science* 251 (1991), S. 413
- [115] FRANZ, W.: In: *Handbuch der Physik* 17 (1956), 155 S.
- [116] KANE, E.O. ; BLOUNT, E.I.: In: *Ref. 6*, 79 S.
- [117] GUNDLACH, K.H.: Theory of metal-insulator-metal tunneling for a simple two-band model. In: *Journal of Applied Physics* 44 (1973), S. 5005

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Danken, die mich in den Jahren meiner Promotion physikalisch und sozial begleitet haben, und damit zur Entstehung dieser Arbeit beitrugen. Es würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen, wenn ich auf jede Person einzeln eingehen würde. Aus diesem Grund bitte ich im Voraus um Verzeihung, falls sich einer Person nicht genügend gedankt habe oder ich sie vergessen habe zu erwähnen.

Zuerst möchte ich natürlich Herrn Prof. Dr. Möller dafür danken, dass er es mir ermöglicht hat zu promovieren und mich in seine AG aufgenommen hat. Die AG Möller ist zu meiner zweiten Familie geworden mit allem was dazu gehört. Wir alle hatten gute und schlechte Zeiten, doch der Zusammenhalt war immer unüberwindlich. Außerdem möchte ich Herrn Prof. Dr. Möller dafür danken, dass seine Tür immer offen stand und das er mit seiner unfassbaren messtechnischen Kompetenz immer eine Lösung parat hatte.

Herrn Dr. Detlef Diesing möchte ich für die Mühe und Zeit danken die er in das Verständnis der MIMs und in das Vorankommen meiner Promotionsschrift gesteckt hat. Die Meetings waren immer sehr angenehm und produktiv.

Meiner „Arbeitsehefrau“ Mark Kaspers mit dem ich unzählige Stunden im Labor verbracht habe. Wir haben uns super ergänzt und waren das beste Team. Danke dafür.

Bei Dr. Christian Bobisch möchte ich mich dafür bedanken, dass er mein Betreuer und ein guter Freund in einer Person war. Er hat immer an mich geglaubt und mich dabei unterstützt meine Ideen umzusetzen.

Johannes Schaffert und Dr. Hatice Karacuban für die gute Freundschaft und die unvergesslichen Konzerte die wir zusammen besucht haben.

Apl. Prof. Dr. Hermann Nienhaus für seinen einzigartigen Humor und die amüsanten Mittagspausen.

Manfred Lange weil er einfach der beste Mensch ist.

Felix Becker für die lustige Abende die wir verbracht haben und die philosophischen Raucherpausen.

Ich danke alle übrigen aus der Arbeitsgruppe, und allen ehemaligen, für die mir leider die

Zeit fehlt näher einzugehen. Danke Ben Wortmann, Dennis van Vörden, Dr. David Krix, Kornelia Huba, Ulrich Hagemann, Maren Cottin, Sebastian Bauer, Matthias Müller, Martin Pfeiler, Merlin Schmuck, Paul Graf, Paolo Candiz Bedini und Ebru Özen. Ich liebe euch alle.

Ein ganz besonderer Dank geht an Frau Thiele, die sich immer für das Wohlbefinden der Arbeitsgruppe eingesetzt hat.

Ausdrücklich will ich mich noch bei den technischen Mitarbeiter Willi Platz, Detlef Utzat, Helmut Müntz und Doris Steeger bedanken. Ihr habt mir durch eure Fachkompetenz das Leben des Öfteren erleichtert.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken für den Rückhalt den sie mir über die Jahre geboten haben. Ganz besonders danke ich dafür meinem Bruder Bastian Bernhart und meiner Schwester Annabelle Bernhart.

Veröffentlichungen

Artikel

Bereits erschienen:

1. C.A. Bobisch, A. Bannani, **A. Bernhart**, E. Zubkov, B. Weyers und R. Möller: *Ballistic electron and hole transport through individual molecules*. In: J. Phys.: Conf. Ser. **100**, S. 052064 (2008)
2. H. Hattab, E. Zubkov, **A. Bernhart**, G. Jnawali, C. Bobisch, B. Krenzer, M. Acet, R. Möller and M. Horn-von-Hoegen,: *Epitaxial Bi(111) films on Si(001): Strain state, surface morphology, and defect structure*. In: Thin Solid Films **516**, S. 8227 (2008)
3. G. Jnawali, H. Hattab, C.A. Bobisch, **A. Bernhart**, E. Zubkov, R. Möller und M. Horn-von Hoegen: *Homoepitaxial growth of Bi(111)*. In: Phys. Rev. **B78**, S. 035321 (2008)
4. G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, **A. Bernhart**, E. Zubkov, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. Möller, B. Krenzer und M. Horn-von Hoegen: *Nanopattern Formation by Periodic Array of Interfacial Misfit Dislocations in Bi(111)/Si(001) Heteroepitaxy*. In: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1059**-KK07-07 (2008)
5. J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking, R.G. Ulbrich, C.A. Bobisch, B. Weyers, A. Bannani, E. Zubkov, **A.M. Bernhart**, M.R. Kaspers und R. Möller: *Electronic Transport on the Nanoscale: Ballistic Transmission and Ohm's Law*. In: Nano Letters **9**, S. 1588 (2009)
6. G. Jnawali, H. Hattab, C. Deiter, C.A. Bobisch, T. Weisemoeller, **A. Bernhart**, E. Zubkov, J. Wollschläger, R. Möller und M. Horn-von Hoegen: *Epitaxial growth of Bi(111) on Si(001)*. In: e-J. of Surf. Sci. Nanotech. **7**, S. 441 (2009)

7. G. Jnawali, H. Hattab, C.A. Bobisch, **A. Bernhart**, E. Zubkov, R. Möller und M. Horn-von Hoegen: *Nanoscale dislocation patterning in Bi(111)/Si(001) heteroepitaxy*. In: Surf. Sci. **603** S. 2057 (2009)
8. M.R. Kasper, **A.M. Bernhart**, E-J Meyer zu Heringdorf, G. Dumpich und R. Möller: *Electromigration and potentiometry measurements of single-crystalline Ag nanowires under UHV conditions*. In: J. Phys.: Condens. Matter **21** S. 265601 (2009)
9. C.A. Bobisch, **A.M. Bernhart**, M.R. Kaspers, M.C. Cottin, J. Schaffert, R. Möller: *Electronic Transport on the Nanoscale*. In: Proceedings „Atomic Scale and single Molecule Logic gate Technologies (AtMol)“ accepted (2011)
10. M.R. Kaspers, **A.M. Bernhart**, C.A. Bobisch und R. Möller: *Current induced surface diffusion on a single-crystalline silver nanowire*. In: Nanotechnology **23** S. 205706 (2012)

In Vorbereitung:

1. **A.M. Bernhart**, M.R. Kaspers, C.A. Bobisch und Rolf Möller: *Probing transport properties of organic molecules by injecting ballistic holes*.
2. **A.M. Bernhart**, M.R. Kaspers, R. Möller und C.A. Bobisch und D. Diesing: *Excited electron transport through aluminum oxide based heterosystems studied by ballistic electron emission and internal photo emission*.

Konferenzbeiträge

Vorträge

1. M.R. Kaspers*¹, **A.M. Bernhart**, B. Weyers, R. Möller, C.A. Bobisch, E. Zubkov, J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking und R.-G. Ulbrich: *Variations of the electrochemical potential at monoatomic steps resolved by scanning tunneling potentiometry*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2008).
2. C.A. Bobisch*, M.R. Kaspers, **A.M. Bernhart**, M.C. Cottin, J. Schaffert, G. Jnawali, A. Sonntag und R. Möller: *Scattering of surface state electrons at defects*, International Workshop on Nanomaterials and Nanodevices, Peking (2010).
3. J. Hopster, M. Schleberger, L. Breuer, A. Wucher, **A.M. Bernhart**, M.R. Kaspers, C.A. Bobisch, R. Möller und D. Diesing*: *Transmission of ballistic electrons through metal-insulator-metal heterosystems*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2011).
4. C.A. Fobbe*, I. Laubenstein, M. Ruth, M.H.W. Bader, **A.M. Bernhart**, M.R. Kaspers, C.A. Bobisch, R. Möller und C. Meier: *Piezoelectric properties of ZnO and (Zn,Mg)O-microstructures*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2011).
5. C.A. Bobisch*, M.R. Kaspers, **A.M. Bernhart**, M. Wojtaszek, F. Krok, M. Szymonski und R. Möller: *Scanning tunneling potentiometry on the Au/Ge(001) surface*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2012).

Poster

1. **A.M. Bernhart***, M.R. Kaspers, A. Bannani, C. Bobisch, E. Zubkov, B. Weyers und R. Möller: *Energy dissipation of ballistic injected electrons and holes through individual molecules*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2008).
2. M.R. Kaspers*, **A.M. Bernhart**, C.A. Bobisch, F.-J. Meyer zu Heringdorf, G. Dumpich und R. Möller: *Electromigration and Potentiometry Measurements of Mono-Crystalline Ag-Nanowires under UHV-Conditions*, ECOSS, Parma (2009).
3. **A.M. Bernhart***, M.R. Kaspers, C.A. Bobisch und R. Möller: *Mean free path of hot electrons in thin bismuth films*, ECOSS, Parma (2009).

¹Die Asterisken markieren jeweils den präsentierenden Autor

4. M.R. Kaspers*, **A.M. Bernhart**, C.A. Bobisch und R. Möller: *Electromigration on Ag-nanowires studied down to the atomic scale*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2011).
5. **A.M. Bernhart***, M.R. Kaspers, C.A. Bobisch und R. Möller: *Ballistic hole transport through PTEDA molecules*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2011).
6. M.R. Kaspers, **A.M. Bernhart**, M. Wojtaszek, F. Krok, M. Szymonski, R. Möller and C.A. Bobisch*: *Scanning Tunneling Potentiometry on the Au/Ge(001) Surface*, ICN+T, Paris (2012).

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung durch Herrn Prof. Dr. Rolf Möller am Institut für Experimentelle Physik der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Duisburg, 19. Dezember 2012

Alexander Bernhart