

PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG  
VON NANOSTRUKTUREN  
MITTELS RASTERTUNNELMIKROSKOPIE AUF Si(111)

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN FAKULTÄT  
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHER BEREICH)  
DER MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

von Dipl.-Phys.

**Alexander Kraus**

geb. am 25.08.1971 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. PROF. DR. H. NEDDERMEYER, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. PROF. DR. J. WOLTERS DORF, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
3. PROF. DR. K. H. RIEDER, Freie Universität Berlin

verteidigt am 28.05.2002 in Halle (Saale)

**urn:nbn:de:gbv:3-000003862**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003862>]

„Der Urquell aller technischen Errungenschaften ist die Neugier und der Spieltrieb des bastelnden und grübelnden Forschers und nicht minder die konstruktive Phantasie des technischen Erfinders...

Sollen sich auch alle schämen, die gedankenlos sich der Wunder der Wissenschaft und Technik bedienen und nicht mehr davon geistig erfaßt haben als die Kuh von der Botanik der Pflanzen, die sie mit Wohlbehagen frißt.“

*Albert Einstein zur Eröffnung der funktechnischen Ausstellung 1930 in Berlin.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>RASTERTUNNELMIKROSKOPIE.....</b>	<b>7</b>
2.1	Die Methode .....	7
2.2	Theoretische Modelle .....	8
2.2.1	Berechnung des Tunnelstromes nach BARDEEN, TERSOFF und HAMANN.....	9
2.2.2	Die scheinbare Barrierenhöhe und der elektronische Tunnelabstand .....	10
2.3	Rastertunnelmikroskopie an Si(111)7x7 .....	11
2.3.1	Struktur der Si(111)7x7-Rekonstruktion.....	11
2.3.2	Elektronische Struktur der Oberfläche .....	12
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES.....</b>	<b>15</b>
3.1	Aufbau der Rastertunnelmikroskope.....	15
3.1.1	Das Raumtemperatur - Rastertunnelmikroskop.....	15
3.1.2	Das Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop .....	18
3.1.3	Steuer- und Messelektronik .....	20
3.1.4	Programme zur Datenauswertung und Experimentsteuerung .....	20
3.2	Spitzenpräparation.....	21
3.3	Probenpräparation .....	22
3.3.1	Präparation der Si(111)7x7 .....	22
3.3.2	Bestimmung der Probertemperatur.....	23
3.3.3	Erzeugung des atomaren Wasserstoffs .....	23
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>25</b>
4.1	Atomare Manipulation der Si(111)7x7 .....	25
4.1.1	Überblick .....	25
4.1.2	Charakterisierung des Tunnelübergangs und Bestimmung der Oberflächenzustandsleitfähigkeit .....	27
4.1.3	Manipulation mit Spannungspulsen.....	32
4.1.4	Manipulation und Oberflächenfluktuation einzelner Atome.....	37
4.1.5	Atomare Manipulation ohne Spannungspulse.....	40
4.2	Manipulation und Nanostrukturierung der Si(111)1x1:H .....	46
4.2.1	Reaktionsverlauf zur Herstellung einer Si(111)1x1:H-Oberfläche .....	46
4.2.2	Manipulation der Si(111)1x1:H-Oberfläche.....	54

---

<b>4.3 Zerfallskinetik von loch- und inselartigen Nanostrukturen.....</b>	<b>65</b>
4.3.1 Überblick .....	65
4.3.2 Modell der Zerfallskinetik von Loch- und Inselstrukturen.....	66
4.3.3 Herstellungsmechanismen für loch- und inselartige Strukturen mit dem Rastertunnelmikroskop .....	70
4.3.4 Zeitlicher Verlauf des Zerfalls.....	78
4.3.5 Einfluss der Spitze auf den Zerfallsprozess.....	81
4.3.6 Temperaturabhängigkeit der Zerfallsraten .....	82
4.3.7 Einfluss der Stufenkantenkonfiguration auf die Zerfallskinetik.....	83
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>91</b>
<b>6 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>95</b>
<b>7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>101</b>

# 1 Einleitung

Das Studium der Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Spitze eines Rastertunnelmikroskops und den Atomen einer Oberfläche ist sowohl aus Sicht der Grundlagenphysik als auch im Hinblick auf technologische Anwendungen von großem Interesse. Unter welchen Bedingungen Nanostrukturen hergestellt werden können, wie stabil diese insbesondere bei hohen Temperaturen sind und welche Mechanismen für ihren Zerfall verantwortlich zeichnen, versucht die vorgestellte Dissertation zu beantworten. Dabei wird auch untersucht, welche Informationen sich aus den Ergebnissen atomarer Manipulationen mit dem Rastertunnelmikroskop gewinnen lassen.

Die Arbeit gliedert sich in insgesamt drei Schwerpunktbereiche. Zunächst werden Untersuchungen zur atomaren Manipulation der Si(111)7x7-Oberfläche bei Raumtemperatur vorgestellt. Im Anschluss folgt eine Analyse der Möglichkeiten zur atomaren Desorption von Wasserstoff von der Si(111)1x1:H-Oberfläche. Hierbei wird auch der Reaktionsverlauf der Adsorption diskutiert, welcher zur Präparation der Oberfläche eingesetzt wird. Im dritten Teil wird die Herstellung und der Zerfall loch- und inselartiger Nanostrukturen bei Temperaturen im Bereich von 700 K bis 850 K untersucht und daraus Rückschlüsse auf die zugrunde liegende Kinetik gezogen.

Zur Vorbereitung von Experimenten zur atomaren Manipulation der Si(111)7x7-Oberfläche und zur Charakterisierung des Tunnelkontaktes werden zunächst umfangreiche Voruntersuchungen durchgeführt. Insbesondere wird die Abhängigkeit des Tunnelstromes und anderer relevanter Parameter vom Abstand der Spitze zur Probe analysiert. Dabei werden abhängig vom Präparationszustand der Oberfläche verschiedene Sättigungsstromdichten bzw. Kontaktleitfähigkeiten bestimmt. Im Fall der Si(111)-Oberfläche ist diese Leitfähigkeit im wesentlichen durch den Zustand der Oberflächenzustände bestimmt und wird deshalb als Oberflächenzustandsleitfähigkeit bezeichnet [Has99]. Vergleichbare Untersuchungen wurden hierzu bereits auf nanostrukturierten Oberflächen durch HASEGAWA et al. und HEIKE et al. [Has94, Hei96, Hei98, Hei99] durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Bereiche die vollständig durch Stufenkanten oder Oberflächendefekte begrenzt sind, eine geringere Oberflächenzustandsleitfähigkeit aufweisen. Eine Verringerung der Leitfähigkeit kann aber auch durch eine Adsorption von Gasen bewirkt werden [Has94]. Im Rahmen dieser Arbeit werden dazu auch Veränderungen der Leitfähigkeit bei einer Reaktion mit Wasserstoff untersucht.

Die ersten beeindruckenden Experimente einer atomaren Manipulation von Atomen wurden Ende der 80iger Jahre in der Gruppe um EIGLER und SCHWEIZER durchgeführt [Eig90]. Dabei wurden Xe-Atome auf einer Ni(110)-Oberfläche bei einer Temperatur von 4 K mit hoher Reproduzierbarkeit lateral verschoben. Weitere Untersuchungen zur Manipulation von Atomen und Molekülen auf Metalloberflächen wurden durch RIEDER et al.

durchgeführt. In einer Vielzahl von Veröffentlichungen werden dabei die verschiedenen Möglichkeiten einer lateralen und vertikalen Manipulation diskutiert [Bar97, Bar98, Hla00, Mey96, Mey99]. Auch konnten Zusatzinformationen über auftretende Kräfte und Wechselwirkungen über eine Analyse der Spitzenbewegungen im Verlauf einer lateralen Manipulation gewonnen werden [Hla00].

Erste erfolgreiche Experimente zur atomaren Manipulation von Atomen der Si(111)7x7-Oberfläche wurden von LYO und AVOURIS durchgeführt [Lyo91]. Mit Hilfe von Spannungspulsen mit einer Dauer von einigen Millisekunden gelang ihnen die gezielte Auslösung einzelner Atome. In dieser Arbeit soll unter anderem untersucht werden, mit welcher Reproduzierbarkeit und unter welchen Bedingungen sich Atome ohne Zuhilfenahme elektrischer Felder auslösen lassen. In der Literatur wird hierbei als wirkender Mechanismus neben Modellen der Feldverdampfung [Tso91] auch eine Kombination aus chemischen und elektronischen Effekten genannt, welche zum Transfer der Atome führen. An Hand der hier vorgestellten Experimente, insbesondere zur Auslösung von Atomen ohne Spannungspulse, kann gezeigt werden, dass der Abstand der Spitze zur Probe der bestimmende Parameter ist. Damit dominiert der Einfluss chemischer Wechselwirkungen, bei denen sich die verschiedenen Orbitale von Spitze und Probe beeinflussen. Erkennbar wird dies auch an einer deutlichen Zunahme der Transmissionswahrscheinlichkeit beim Zusammenbruch der scheinbaren Tunnelbarriere.

Mit Hilfe der Methode der atomaren Manipulation lassen sich auch Eigenschaften von Oberflächenatomen bestimmen. So konnten UCHIDA et al. durch eine statistische Analyse zahlreicher Extraktionsexperimente Unterschiede in der Bindungsenergie einzelner Ad-atome bestimmen [Uch93a, Uch93b]. Die hier vorgestellte Arbeit untersucht erstmals das Verhalten von aus der Oberfläche ausgelösten Atomen, welche im Anschluss an ein Manipulationsexperiment als lokal fluktuierende Spezies innerhalb einer Einheitszellenhälfte der 7x7-Rekonstruktion beobachtet werden können. Eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ausgelösten Atome kann dabei in bestimmten Bereichen der 7x7-Rekonstruktion am Ort der sogenannten Restatome festgestellt werden. Vergleichbare Ergebnisse wurden dazu bereits im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Homoepitaxie gefunden. Dabei fanden SATO et al. im Unterschied zu den hier vorgestellten Ergebnissen Fluktuationen von Adsorbaten mit einer Lokalisierung in der Mitte der Einheitszellenhälften [Sat00a, Sat00b]. Wie ein Vergleich mit Ergebnissen bei anderen Temperaturen zeigt, kann dies jedoch auf Abweichungen in der Temperaturbestimmung zurückgeführt werden.

Eine Manipulation und Nanostrukturierung Wasserstoffterminierter Siliziumoberflächen ermöglicht es bereits heute, wenige Nanometer breite metallische Strukturen herzustellen [Ada96, She97b]. Grundlage bildet dabei die hier näher untersuchte lokale Desorption von Wasserstoff. Erste Experimente wurden auf der Si(111)1x1:H-Oberfläche von BECKER et al. durchgeführt [Bec90]. Dabei wird eine Anregungsenergie von 6 eV für die Anregung eines Elektrons in den antibindenden  $\sigma^*$ -Zustand in Übereinstimmung mit Berechnungen von SCHLÜTER und COHEN [Sch78] gefunden. Auch Messungen durch AVOURIS et al. bestätigen diese Ergebnisse [Avo96]. Sie zeigen darüber hinaus, dass eine Anregung mit Elektronen unterhalb dieser Energie stark stromabhängig ist und schließen daraus, dass es sich in diesem Fall um eine Mehrfachschwingungsanregung von Atombindungen handelt.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch Unterschiede zwischen adsorbiertem Wasserstoff und dem schwereren Deuterium, das auf der Si(100)-Oberfläche eine um zwei Größenordnungen geringere Desorptionsrate aufweist [Lyd94, Lyd96]. Von technologischem Interesse ist dabei insbesondere, dass diese Ergebnisse bereits Eingang in Herstellungsprozesse zur Optimierung von Halbleiterstrukturen gefunden haben [Lyd97, Lyd98]. Dabei konnte die Lebensdauer von Bauelementen durch den Einsatz von Deuterium deutlich erhöht werden.

Die Zahl an Untersuchungen mit einer Anregungsenergie unterhalb der genannten Anregungsschwelle ist noch gering. Durch Einstellung einer Tunnelspannung unter 6 V wird hier in diesem Energiebereich untersucht, wie sich eine Änderung des Tunnelabstandes auf die Desorptionsspannung auswirkt. Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen der kritischen Spannung für die Desorption und der Änderung des Tunnelabstandes festgestellt. Ein sich daraus ergebender Einfluss durch das elektrische Feld auf die Desorption kann jedoch mit Hilfe spektroskopischer Messungen weitestgehend entkräftet werden.

In der Mehrzahl der Fälle werden durch Spannungspulse mehrere H-Atome desorbiert. In einigen Fällen kann jedoch auch eine reproduzierbare Desorption einzelner H-Atome der 1x1-Rekonstruktion realisiert werden. Dazu wird die Tunnelspannung nur wenige mV über die – in vorangegangenen Experimenten ermittelte – Desorptionsspannung erhöht. An Hand der gleichzeitig aufgenommenen Rastertunnelspektren kann darüber hinaus die zur Desorption von einem Atom notwendige Ladungsmenge bestimmt werden. In Übereinstimmung mit bisherigen Ergebnissen anderer Methoden [Bec90, Avo96, She97] ergibt sich daraus eine Desorptionsrate von  $2 \cdot 10^{-10}$  H-Atomen pro Elektron.

Die Mehrzahl aller Desorptionsexperimente auf Siliziumoberflächen wurde bislang auf Si(100)-Oberflächen durchgeführt [Ada96, Avo96, She97]. Dies liegt nicht zuletzt an der schwierigen Herstellung möglichst großer 1x1-rekonstruierter Domänen auf Si(111)-Oberflächen [Bol91a, Owm94]. Im Zusammenhang mit der Verbesserung der Präparationsbedingungen wird unter anderem die Reaktivität der einzelnen Adatompositionen gegenüber Wasserstoff bestimmt. Dazu wird eine Vielzahl rastertunnelmikroskopischer Aufnahmen mit hoher Bildfolge statistisch analysiert. Auch der Einfluss der Stapelfehler auf die Reaktionskinetik von H auf Si(111)7x7 wird diskutiert. Hierbei ergeben sich im Unterschied zu bisherigen Veröffentlichungen abweichende Schlussfolgerungen bezüglich des Reaktionsverlaufs. Während OWMAN et al. annehmen, dass das Wachstum stapelfehlerfreier Bereiche durch einen Wasserstoff-induzierten Einbau von Siliziumatomen in die Dimere der 7x7-Rekonstruktion verursacht wird [Owm94], wird an Hand der hier vorliegenden Ergebnisse ein Modell entwickelt, dass ein Wachstum der Domänen um eine Atomreihe nur durch Einbau eines zusätzlichen Siliziumatoms erklärt.

Die Möglichkeit, loch- und inselartige Strukturen auf Si(111)7x7 bei hohen Temperaturen mit dem Rastertunnelmikroskop herzustellen wird seit einiger Zeit untersucht [Wil95, Ich96, Tan96, Ich97, Kra98]. Dabei stellt sich zunächst die Frage, welche Austauschprozesse an der Oberfläche den zeitlichen Verlauf des Zerfalls einer Nanostruktur bestimmen. Zur Analyse der Messergebnisse wird dabei ein modifiziertes Modell von MCLEAN verwendet [MCL97]. Ein linearer zeitlicher Verlauf ist zu erwarten, wenn die Austauschprozesse im Bereich der Stufenkanten den Zerfall bestimmen. Ist hingegen die Diffusion

der Atome die bestimmende Größe, dann ermittelt man einen Verlauf proportional zu  $t^{2/3}$ . In diesem Fall entspricht die aus der Temperaturabhängigkeit bestimmte Aktivierungsenergie im wesentlichen der Summe aus Diffusionsenergie und der Ablösearbeit eines Atoms von einer Stufenkante.

In einer Vielzahl bisheriger Veröffentlichungen [Bar96, Ich98, Nat98] wird von einem linearen Zerfallsgesetz ausgegangen. Auch bestimmen ICHIMIYA et al. unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Zerfall von Löchern und Inseln [Ich96, Ich97]. An Hand der hier vorgestellten Ergebnisse und auch auf Grundlage einer Analyse von Daten anderer Autoren kann jedoch eindeutig von einer diffusionslimitierten Zerfallskinetik ausgegangen werden. Auch werden im Bereich der Fehlergrenzen keine Unterschiede in der Aktivierungsenergie des Zerfalls von Löchern und Inseln festgestellt. Dies ist gleichbedeutend mit einer verschwindenden Schwoebel-Barriere auf Si(111)7x7.

Von einigen Autoren wird ein deutlich wirksamer Einfluss der Rastertunnelspitze auf die Zerfallsprozesse diskutiert [Tan96, Ich97]. Zur Überprüfung werden daher Zerfallsexperimente durchgeführt, bei denen die Bildaufnahme unterbrochen und anschließend der Verlauf mit kontinuierlichen Messungen verglichen wird. Auf diese Weise lässt sich ein zwar messbarer aber bei moderaten Rastergeschwindigkeiten doch vernachlässigbarer Einfluss der Tunnelspitze feststellen.

Der Einfluss der Stufenkanten, insbesondere im Fall der Lochstrukturen, wird eingehend untersucht und dabei unterschiedlich hohe Anlagerungsraten in Abhängigkeit von der Stufenkantenkonfiguration festgestellt. Auf diese Weise können auch beobachtete Vorzugsrichtungen in der Ausheilkinetik erklärt werden. Die Konfiguration und damit Stabilität einer Stufenkante steht dabei in engem Zusammenhang mit der Entstehungsgeschichte der entsprechenden Lochstruktur.

Es existieren bislang nur wenige Veröffentlichungen, die eine Entstehung loch- und inselartiger Nanostrukturen bei hohen Temperaturen zu erklären versuchen, die durch eine Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop erzeugt wurden. Dabei überwiegen Ansätze, die eine feldinduzierte oder zumindest feldgestützte Bewegung von Atomen an der Oberfläche voraussetzen [Lyo91, Avo92, Shk00a]. In der vorliegenden Dissertation werden die drei wichtigsten, insbesondere für den Teilchentransport in Frage kommenden, Mechanismen diskutiert und an Hand von Abschätzungen ihr Einfluss bestimmt. Dabei wird erstmals ein Modell für die Herstellung kombinierter Loch- und Inselstrukturen bei hohen Temperaturen mit dem Rastertunnelmikroskop vorgestellt. Dieses erklärt auch quantitativ die beobachteten Teilchenströme bei der Herstellung von Nanostrukturen und basiert auf der Grundlage des bereits verwendeten Modells zur Zerfallskinetik von Nanostrukturen.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie an Hand theoretischer Modelle erläutert. Anschließend folgt eine Beschreibung experimenteller Details zu den verwendeten Apparaturen und Mikroskopen. Schließlich werden die Ergebnisse aller drei Themenbereiche aufgezeigt, mit bisherigen Forschungsergebnissen verglichen und neue Lösungsansätze diskutiert. Ein Themenschwerpunkt dieser Arbeit bilden dabei die im letzten Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zur Zerfallskinetik loch- und inselartiger Nanostrukturen.

## 2 Rastertunnelmikroskopie

### 2.1 Die Methode

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) zählt zu den Methoden in der Oberflächenphysik, mit denen es möglich ist, elektronische Zustände einzelner Atome einer Oberfläche im Realraum abzubilden. Durch die Entwicklung dieser Technik durch BINNIG, ROHRER, GERBER und WEIBEL Anfang der 80er Jahre [Bin82a, Bin82b] hat sich das Wissen über Verhalten und Eigenschaften von Atomen auf Oberflächen dramatisch erweitert.

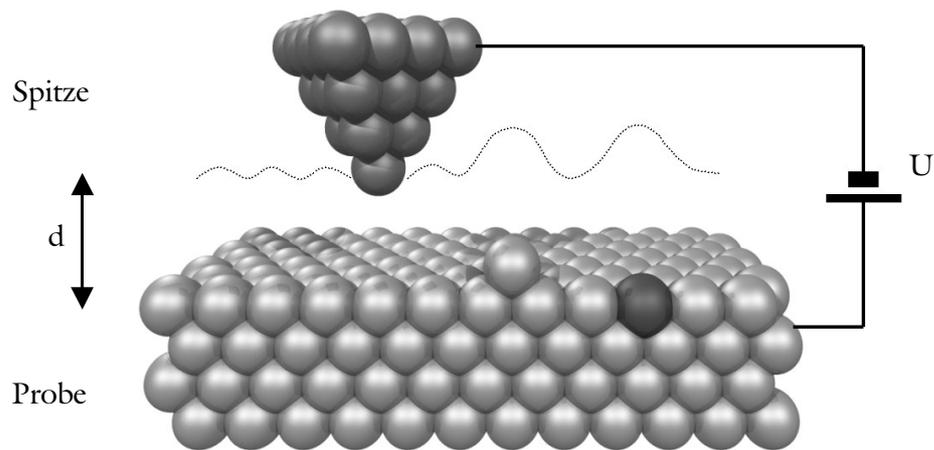


Abbildung 1 Prinzip der Rastertunnelmikroskopie.

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird mit Hilfe einer atomaren Sonde – in den meisten Fällen eine Metallspitze – die Struktur der zu untersuchenden Oberfläche analysiert (siehe Abbildung 1). Durch die zwischen Spitze und Probe angelegte Spannung  $U$  fließt bei einem Abstand  $d$  von typischerweise  $0,3 \text{ nm} - 2 \text{ nm}$  ein Tunnelstrom durch die Vakuumbarrriere. Dieser Tunnelstrom, der auch der Methode den Namen gab, wird mit Hilfe quantenmechanischer Ansätze berechnet. Details dazu werden in Abschnitt 2.2 behandelt.

Die hier gezeigten Messungen wurden ausschließlich im Konstantstrom-Modus hergestellt. Hierbei wird der Abstand zwischen Spitze und Probe durch piezokeramische Aktoren so geregelt, dass ein vorgegebener Tunnelstrom in der Größenordnung von  $1 \text{ nA}$  eingehalten wird. Stellt man nun die Regelspannung für die Z-Koordinate als topographische Höhe dar, so erhält man ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche und ihrer elektronischen Zustandsdichten (sogenannte Konstantstrombilder oder auch CCT von „constant current topography“).

Dargestellt werden die Messdaten schließlich in Form von Grauwertbildern, wobei helle Bildpunkte einer zurückgezogenen Spitze entsprechen. Möglich ist jedoch auch eine dreidimensionale Visualisierung oder die Verwendung von Falschfarben.

Die Abhängigkeit des Tunnelstromes sowohl von der Topographie als auch von den elektronischen Zuständen offenbart auch eines der Probleme dieser Methode. Wie in Abbildung 1 durch das dunkle Atom der Probe veranschaulicht, kann bei der Abbildung von unterschiedlichen Substratatomten ein Topographiekontrast entstehen, der tatsächlich der veränderten elektronischen Struktur (z.B. durch ein Adsorbat) zuzuordnen ist. Um diese Effekte eindeutig zu unterscheiden, werden deshalb Zusatzinformationen weiterer Methoden zur Bestimmung der genauen Struktur und Chemie der zu untersuchenden Oberflächen benötigt.

Zusätzliche Informationen zur elektronischen Struktur der Oberfläche lassen sich aber auch durch Untersuchungen mit Methoden der Rastertunnelspektroskopie (STS von „scanning tunneling spectroscopy“) gewinnen. Hierbei werden durch Variation eines der Tunnelparameter ( $U$ ,  $I$  bzw.  $d$ ) die Eigenschaften des Kontaktes näher charakterisiert. Bekanntester Vertreter ist hierbei die  $I/U$ -Spektroskopie bei konstantem Abstand  $d$ . Dabei wird der Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung für verschiedene Punkte der Oberfläche gemessen. Da damit die Zahl der am Tunnelprozess beteiligten Zustände variiert wird, gewinnt man auf diese Weise Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Oberfläche. Die normierte Ableitung ( $d \ln I / d \ln U$ ) lässt sich dann im Fall einer metallischen Spitze als Zustandsdichte der Probe interpretieren.

Neben der am häufigsten eingesetzten Methode der Konstantstromtopographie besteht auch die Möglichkeit, durch Verlangsamung der Abstandsregelung und Verwendung vergrößerter Tunnelabstände die Abtastgeschwindigkeit zu erhöhen. In diesem Fall werden nicht mehr alle Details der Oberfläche topographisch abgebildet, sondern die Bildinformationen aus der Schwankung des Tunnelstromes gewonnen. Der Vorteil der höheren Messgeschwindigkeit wird jedoch mit einer geringeren lateralen Auflösung erkaufte. Auch ist eine theoretische Beschreibung auf Grund der von dynamischen Faktoren abhängigen Tunnelgeometrie schwierig.

Für eine Übersicht über die vielfältigen Möglichkeiten und technischen Details der Rastertunnelmikroskopie sei auf die mittlerweile zahlreichen Publikationen verwiesen [Ham91, Che93, Wie96, Bai00].

## 2.2 Theoretische Modelle

Leider gibt es zur Beschreibung der Vorgänge beim Rastertunnelmikroskop noch keine allgemein gültige und allseits befriedigende Theorie. Den meisten bisher veröffentlichten Modellen gemeinsam ist eine Beschränkung auf elastische Tunnelprozesse, das heißt, Wechselwirkungen, die zur Entstehung von Phononen, Plasmonen und anderen Verlusten führen, werden nicht berücksichtigt. Darüber hinaus werden häufig mehr oder weniger starke Vereinfachungen gemacht, so zum Beispiel eine Reduktion der Wellenfunktion der Spitze auf s-artige Zustände.

Im wesentlichen gibt es zwei Ansätze zur Bestimmung einer Gleichung für den Tunnelstrom im RTM. Dies sind zum einen Modelle, die das Verhalten der Elektronen mit den Mitteln der Streutheorie bestimmen und in der Lage sind, exakte Lösungen für bestimmte Tunnelbedingungen zu ermitteln [Doy93]. Ein großer Vorteil dieser Ansätze besteht in der Eignung für verschiedene Tunnelabstände und die damit verbundenen unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Am häufigsten findet man jedoch Lösungen, die auf modifizierten Ansätzen der Theorie von BARDEEN [Bar61] basieren und mittels zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung den Tunnelstrom berechnen. Konkrete Modelle wurden hierzu 1985 von TERSOFF und HAMANN [Ter85] für das RTM vorgestellt. Die Ergebnisse dieser Theorie werden mittlerweile in zahlreichen Veröffentlichungen verwandt. Im folgenden sollen deshalb kurz die entscheidenden Ansätze hierzu beschrieben und wesentliche Ergebnisse aufgezeigt werden.

### 2.2.1 Berechnung des Tunnelstromes nach BARDEEN, TERSOFF und HAMANN

Zunächst werden die Wellenfunktionen von Spitze und Probe getrennt als ungestörte Systeme mit Hilfe der Schrödingergleichung beschrieben.

$$(T + U)\Psi_\mu = E_\mu \Psi_\mu \quad (1)$$

Hierbei entspricht  $T$  der kinetischen Energie,  $U$  der potentiellen Energie,  $\Psi_\mu$  der Wellenfunktion und  $E_\mu$  der Energie des Zustandes  $\mu$ . Die Wellenfunktion des Gesamtsystems wird dann mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie bestimmt. Hierzu wird das Potential der Spitze als Störung  $U_s(t)$  beschrieben und in die zeitabhängige Schrödingergleichung (2) eingesetzt.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_\mu}{\partial t} = [T + U_p + U_s(t)] \Psi_\mu \quad (2)$$

$U_p$  beschreibt dabei das Potential am Ort der Probe.

Mit Hilfe eines geeigneten Ansatzes für die Wellenfunktion:

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (3)$$

und einigen sinnvollen Vereinfachungen erhält man entsprechend „Fermis goldener Regel“ die Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{\mu\nu}$  für ein Elektron, das vom Zustand  $\mu$  mit der Wellenfunktion  $\psi_\mu$  in den Zustand  $\nu$  mit der Wellenfunktion  $\chi_\nu$  tunnelt:

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu). \quad (4)$$

$M_{\mu\nu}$  entspricht hierbei dem Matrixelement der Übergangswahrscheinlichkeit.

BAARDEN hat gezeigt [Bar61], dass sich dieses Matrixelement in ein Oberflächenintegral wie folgt umformen lässt:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \left( \chi_\mu^* \nabla \psi_\mu - \psi_\mu \nabla \chi_\nu^* \right). \quad (5)$$

Der Tunnelstrom wird nun berechnet, indem über alle möglichen Zustände summiert wird. Mit Hilfe der Zustandsdichte  $\rho$  von Spitze und Probe erhält man schließlich für kleine Spannungen  $U_{\text{gap}}$  einen Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{4\pi e^2}{\hbar} U_{\text{gap}} \rho^S(E_F^S) \rho^P(E_F^P) |M|^2 \quad (6)$$

Auf der Grundlage dieser Theorie entwickelten TERSOFF und HAMANN entsprechende Modelle für das Rastertunnelmikroskop [Ter85]. Dabei gingen sie von der Annahme aus, dass nur s-artige Wellenfunktionen zum Strom aus einer Spitze mit dem Radius  $R$  beitragen. Unter diesen Bedingungen erhält man für die Zustandsdichte  $\rho^S$  am Ort der Spitze:

$$\rho^S(\mathbf{r}, E_F^S) \sim |\psi_\mu(\mathbf{r})|^2 \sim e^{-2\hat{\kappa}(R+d)}, \quad (7)$$

wobei

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (8)$$

das Abklingverhalten der Wellenfunktionen ins Vakuum,  $\phi$  die Höhe der Energiebarriere und  $m$  die Masse des Elektrons beschreibt. Damit lassen sich mit Gleichung (6) und (7) unter Annahme einer punktförmigen Spitze alle wesentlichen Abhängigkeiten zusammenfassen.

$$I \sim U_{\text{gap}} \rho^P(E_F^P) e^{\frac{\sqrt{2m\phi}d}{\hbar}} \quad (9)$$

Der Tunnelstrom ist nahe  $E_F$  proportional zur Tunnelspannung  $U_{\text{gap}}$  und der Zustandsdichte  $\rho^P$  am Ort der Probe. Seine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand  $d$  zwischen Spitze und Probe ist die Ursache für die hohe Empfindlichkeit der Rastertunnelmikroskopie orthogonal zur Oberfläche. Beispielweise wird bei einer Verringerung des Abstandes um 0,1 nm unter typischen Bedingungen (Austrittsarbeit  $\phi \approx 4$  eV) eine Zunahme des Tunnelstromes um eine Größenordnung festgestellt.

### 2.2.2 Die scheinbare Barrierenhöhe und der elektronische Tunnelabstand

Stellt man Gleichung (9) nach  $\phi$  um, erhält man Zugang zur Tunnelbarriere.

$$\phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2 \quad (10)$$

Somit lässt sich entsprechend Gleichung (10) die Höhe der Energiebarriere zwischen Spitze und Probe durch eine Variation des Tunnelabstandes  $dz$  bestimmen [Bin82a]. Allerdings ist in diesem Modell der Einfluss der Bildkraftpotentiale auf die Bewegung des Elektrons nicht mit einbezogen. Aus diesem Grund können die Werte für die mit dieser Methode bestimmten Barrieren von den realen Verhältnissen abweichen. Man unterscheidet deshalb zwischen einer sogenannten scheinbaren („apparent“) und einer nominellen Barriere. Dabei können insbesondere bei kleinen Tunnelabständen Unterschiede von mehr als 2 eV auftreten [Che93]. Trotzdem ist diese Energiebarriere eine geeignete Größe zur

Charakterisierung des Tunnelkontaktes. Sind Spitze und Probe weit ( $>1,5$  nm) voneinander entfernt, dann entspricht die Barrierenhöhe in erster Näherung dem Mittelwert der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe [Gar86, Kur97]. Es scheint daher naheliegend, aus der Bestimmung lokaler Unterschiede in der scheinbaren Barrierenhöhe, Rückschlüsse auf die laterale Variation der Austrittsarbeit der Probe zu ziehen. Die scheinbare Barriere hängt jedoch bei den im RTM üblichen Tunnelabständen ( $< 1$  nm) auch von der Reichweite der Zustände ins Vakuum und damit von ihrer Wechselwirkung untereinander ab. Durch die Bestimmung der Barrierenhöhe lassen sich damit zusätzliche Informationen über den Orbitalcharakter bzw. das Abklingverhalten der am Tunnelprozess beteiligten Zustände treffen.

Bei sehr kleinen Tunnelabständen versagt Gleichung 10 und die scheinbare Tunnelbarriere verschwindet. Man spricht vom Zusammenbruch der scheinbaren Tunnelbarriere [Lyo91]. Die dafür notwendige Abstandsänderung sei im folgenden stets als „elektronischer Abstand“ bezeichnet. Im Gegensatz zum Kernabstand, der je nach Struktur der beteiligten Oberflächen einige Zehntel nm darüber liegt [Bro94], ist diese Größe experimentell bestimmbar. Durch den Zusammenbruch der Energiebarriere wird so aus dem Tunnelübergang ein Kontakt mit Transmissionswahrscheinlichkeiten, die Größenordnungen über denen des Tunnelkontaktes während der Abbildung liegen.

## 2.3 Rastertunnelmikroskopie an Si(111)7x7

### 2.3.1 Struktur der Si(111)7x7-Rekonstruktion

Die Struktur der 7x7-Rekonstruktion zeigt Abbildung 2. Sie war lange Zeit Gegenstand zahlreicher kontroverser Diskussionen. Das DAS-Modell („dimer - adatom - stacking fault“), das 1985 von Tagayanagi entwickelt wurde [Tag85], ist mittlerweile jedoch allgemein akzeptiert.

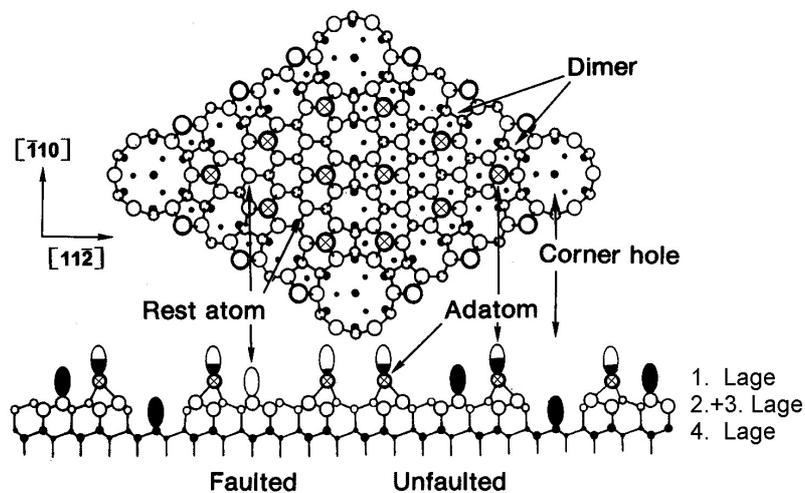


Abbildung 2 DAS-Modell der Si(111)7x7-Oberfläche.

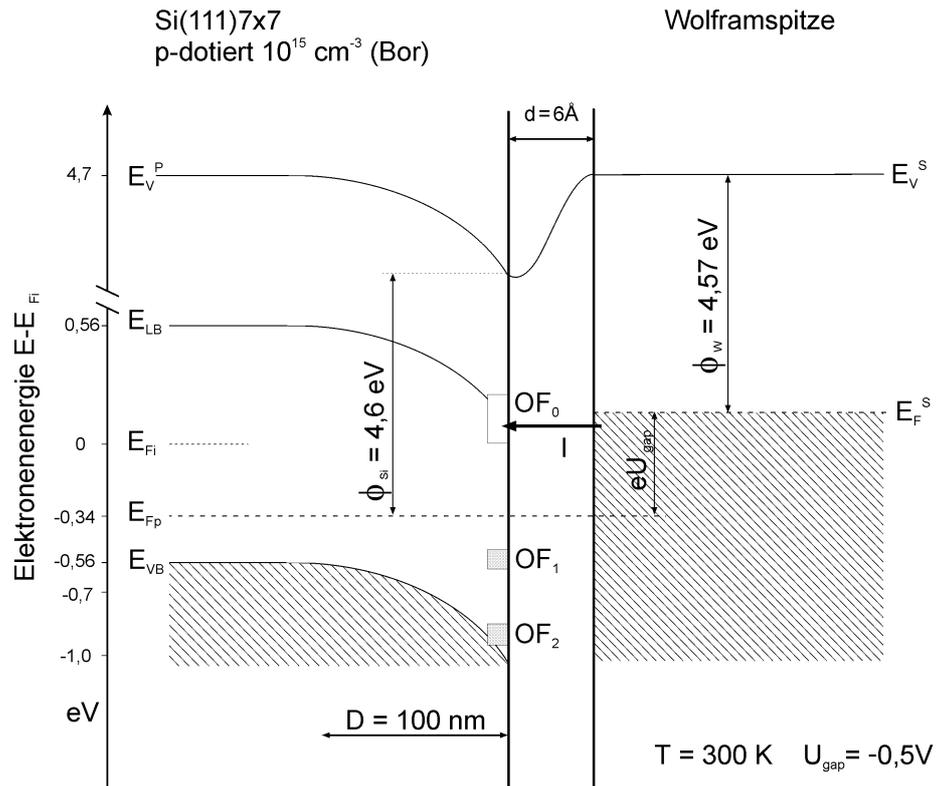
Einen nicht unwesentlichen Anteil daran hat auch die Rastertunnelmikroskopie. Messungen eben dieser Oberfläche waren die ersten atomar aufgelösten Bilder mit einem RTM, welche die Richtigkeit des Modells bestätigten. Die erste Monolage der 7×7-Rekonstruktion wird aus 12 Adatomen (Kreise mit Kreuz in Abbildung 2) mit teilweise unbesetzten Zuständen gebildet. Darunter folgt eine Doppellage (offene Kreise), deren höher liegende Atome, die sogenannten Restatome, ebenfalls ungepaarte Zustände oder aber Bindungen zu den Adatomen haben. Die tiefer liegenden Atome der Doppellage stellen die Verbindung zur Volumenstruktur (volle Kreise) her. Auf einer Einheitszellenhälfte, der sogenannten „faulted half“ (FH), ist zwischen den Atomen der 3. und 4. Lage ein Stapelfehler im Bezug zur Volumenstruktur. Die Hälfte ohne Stapelfehler wird entsprechend als „unfaulted half“ (UH) bezeichnet. Beide trigonalen Unterstrukturen werden jeweils von Dimeren der 3. Lage begrenzt. Die Adatome, die in der Mitte an den Dimergrenzen liegen, werden als „center adatom“ bezeichnet. An den Ecken der Einheitszelle sind die sogenannten Ecklöcher („corner holes“) zu finden, deren Abstand zueinander 2,69 nm [Erl01] beträgt. Die ihnen benachbarten Adatome werden als „corner adatom“ bezeichnet.

Erfahrungsgemäß erhält man mit Tunnelspannungen im Bereich von +2 V bzw. -2 V und Strömen zwischen 0,1 und 1 nA die beste Auflösung auf Si(111)7×7. Nur beim Tunneln aus den besetzten Zuständen der Probe werden die Unterschiede zwischen den Einheitszellenhälften sichtbar. Die Atome der FH erscheinen dabei um ca. 10 pm erhöht. Ursache hierfür ist im wesentlichen die Besetzung der ungepaarten Zustände der Restatome (siehe Abbildung 2).

### 2.3.2 Elektronische Struktur der Oberfläche

Silizium hat eine indirekte Bandlücke von 1,1 eV [Lid00]. Trotzdem ist es möglich, mit dem Rastertunnelmikroskop Abbildungen der Si(111)7×7-Oberfläche bei Tunnelspannungen von weniger als 0,5 V, also innerhalb der Bandlücke, herzustellen. Ursache hierfür sind Oberflächenzustände nahe des Fermi-Niveaus. Sie sorgen dafür, dass die Oberfläche ein quasi-metallisches Verhalten zeigt. Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie ist es nun möglich, diese Oberflächenbänder verschiedenen Bindungen der 7×7-Rekonstruktion zuzuordnen.

Fasst man die Ergebnisse der Messungen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie [Ned82, Mar87] und Rastertunnelspektroskopie [Ham87, Fee87, Fee90a, Avo91b] zusammen, so erhält man ein schlüssiges Bild der Oberflächenbandstruktur. Abbildung 3 zeigt hierzu die elektronische Struktur des Tunnelübergangs der in den Experimenten verwendeten Proben mit einer Bor-Dotierungskonzentration von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Sowohl das unbesetzte Oberflächenband  $OF_0$  als auch das besetzte Oberflächenband  $OF_1$  konnte durch STS-Messungen [Ham87] und vergleichende Modellrechnungen den Adatomzuständen der 7×7-Rekonstruktion zugeordnet werden [Bro94]. Die separate Lage des besetzten Bandes  $OF_2$  ermöglicht es, die sonst in einer RTM-Aufnahme nur bedingt identifizierbaren Restatome (siehe Abbildung 2) abzubilden [Ned96]. Dies geschieht indirekt mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie durch sogenannte Strombilder.



**Abbildung 3** Elektronische Struktur des Tunnelübergangs einer Wolframspitze gegenüber Si(111)7x7 mit Eigenschaften der hier verwendeten Proben bei einer Tunnelspannung  $U_{\text{gap}} = -0,5 \text{ V}$ .  $OF_{0,1,2}$  Oberflächenbänder (offen: unbesetzt, grau: besetzt),  $E_{VB}$  Valenzbandoberkante,  $E_{Fp}$  Fermi-Niveau bei einer p-Dotierung von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_{Fi}$  intrinsisches Fermi-Niveau,  $E_{LB}$  Leitungsbandunterkante,  $E_V^{S,P}$  Vakuumniveau der Spitze bzw. Probe,  $d$  Tunnelabstand,  $I$  Tunnelstrom,  $\phi_{Si}$  Austrittsarbeit von Silizium,  $\phi_W$  Austrittsarbeit von Wolfram,  $E_F^S$  Fermi-Niveau der Spitze,  $D$  Debye-Länge. Angaben teilweise entnommen aus [Ned82, Mar87, Ham87, Fee87, Fee90a, Avo91b].

Damit lassen sich auch Veränderungen der sogenannten „backbands“, deren besetztes Oberflächenband sich mehr als 1,5 eV unterhalb  $E_{Fp}$  befindet (in Abbildung 3 nicht dargestellt), nachweisen. Die Lage der Oberflächenbänder ist fest an die Position der Valenzbandoberkante gebunden. Dies ist auch der Grund dafür, dass zwischen n- und p-dotierten Proben keine Unterschiede bei der Abbildung mit dem RTM auftreten. Durch die Existenz dieser Oberflächenbänder kommt es zu einer Bandverbiegung, die bei einer Dotierungskonzentration von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  mehr als 100 nm in den Festkörper hinein reicht [Wei95]. Ein durch die angelegte Spannung hinzukommender zusätzlicher Feldgradient kann auf Grund der Größe der Probe, ihrer Kontaktierung und vor allem der nahezu metallischen Oberflächenzustände wegen vernachlässigt werden. Der elektrische Widerstand der Probe (einige Zehn  $k\Omega$ ) liegt bei einem spezifischen elektrischen Widerstand von  $1 \Omega\text{cm}$  mehr als 3 Größenordnungen unter dem des Tunnelkontaktes, so dass der dortige Spannungsabfall vernachlässigbar ist.



## 3 Experimentelles

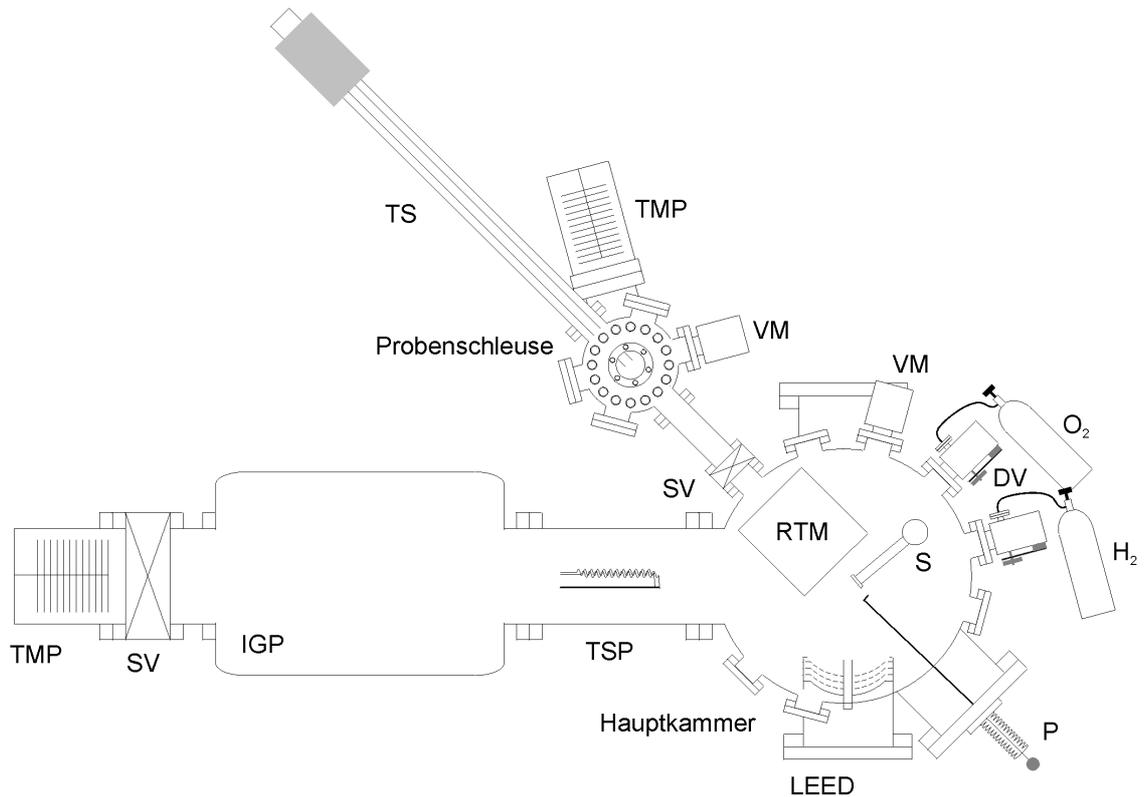
### 3.1 Aufbau der Rastertunnelmikroskope

Die hier gezeigten Experimente wurden an zwei verschiedenen, für unterschiedliche Anforderungen spezialisierten Rastertunnelmikroskopieanlagen durchgeführt. Beide Apparaturen wurden innerhalb der Arbeitsgruppe entwickelt und unterlagen auch während der letzten Jahre einer ständigen Weiterentwicklung und Anpassung an die jeweiligen Anforderungen. Insbesondere der Umbau des Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskops war Bestandteil der hier vorgestellten Arbeit. Durch diese ständige Weiterentwicklung erfolgten auch die Experimente in jeweils unterschiedlichen Entwicklungsphasen. Die im folgenden vorgestellten Aufbauten stellen den Zustand Ende 1999 dar. Weicht der konstruktive Aufbau, vor allem des Rastertunnelmikroskops davon ab, so wird darauf in den entsprechenden Kapiteln hingewiesen.

#### 3.1.1 Das Raumtemperatur - Rastertunnelmikroskop

Abbildung 4 zeigt den Aufbau der UHV-Kammer des Raumtemperatur-RTM. Ein wesentlicher Gesichtspunkt beim Aufbau der Apparatur war die Konstruktion einer Anlage, mit der es möglich ist, atomare Auflösung bei eingeschalteten Turbomolekularpumpen zu erzielen. Dies konnte mit dem hier gezeigten Aufbau erreicht werden. Einen entscheidenden Einfluss hat dabei der relativ große Abstand des RTM zur Turbomolekularpumpe der Hauptkammer, aber auch sein kompakter und leichter Aufbau. Damit ist diese Apparatur besonders geeignet, in-situ Adsorptionsexperimente bei Drücken bis in den Bereich von  $10^{-3}$  Pa durchzuführen. Zur Analyse von Oberflächenrekonstruktionen ist an der Kammer weiterhin ein LEED-System („low energy electron diffraction“, Beugung niederenergetischer Elektronen) installiert. Die Reinheit der Adsorbatgase, aber auch die Zusammensetzung des Restgases, kann mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers überprüft werden. Dieses wurde abwechselnd am Raumtemperatur-RTM als auch am Hochtemperatur-RTM (siehe Abschnitt 3.1.2) installiert und ist deshalb in Abbildung 4 nicht dargestellt.

Die Proben werden über die Schleusenkammer bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa in die Hauptkammer transferiert. In der Hauptkammer können insgesamt 6 Proben zwischengelagert werden. Der Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  Pa wird nach einer Ausheizperiode von 6 bis 24 Stunden bei  $170^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Tagen erreicht. Werden keine Adsorptionsexperimente durchgeführt, so wird der Druck mit Hilfe der Ionengetterpumpe und der Titan-Sublimationspumpe (TSP) konstant gehalten.



**Abbildung 4** Aufbau der UHV-Kammer des Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskops, Ansicht von oben, TS: Transfersystem, TMP: Turbomolekularpumpe, SV: Schieberten, IGP: Ionengeretterpumpe, TSP: Titansublimationspumpe, LEED: Beugung niederenergetischer Elektronen, P: Probengreifer, S: Schwenkarm zur Probenübergabe, VM: Vakuummeter, DV: Dosierventile für Gaseinlass  $H_2$  und  $O_2$ , RTM: Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop.

An die Kammer sind jeweils eine  $O_2$ - und eine  $H_2$ -Druckdose über eine Kapillare und Feindosierventile angeschlossen. Die Kapillaren werden zur Reinigung durch einen Direktstrom von 20 Ampere bei ca. 200 °C ausgeheizt.

Das Rastertunnelmikroskop selbst hängt an vier Spiralfedern und kann mit Hilfe von Lineardurchführungen arretiert werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 5 gezeigt. Sowohl der Probenhalter als auch der Röhrenchenscanner befinden sich auf Trägern, die sich mit Hilfe piezoelektrischer Aktoren positionieren lassen. Dazu wird an die Piezokeramikstapel eine sägezahnförmige Wechsellspannung ( $f \approx 1$  kHz) oder ein einzelner Impuls mit einer einstellbaren Spannung zwischen 100 V und 500 V angelegt. Die Bewegung erfolgt nach dem Trägheitsprinzip, das heißt mit dem Ansteigen der Spannung neigt sich auch der Träger in die entsprechende Richtung. Während des steilen Spannungsabfalls bewegen sich nur die piezokeramischen Füße des Trägers. Damit erreicht man Schrittweiten von 100 nm - 1000 nm pro Impuls, durch die eine exakte Annäherung der Probe an die Spitze ermöglicht wird. Zur Erhöhung der Stabilität sind die Träger zusätzlich durch Permanentmagnete fixiert. Der Einsatz von Führungsschienen bewirkt eine hohe Positioniergenauigkeit. Man ist mit diesem Rastertunnelmikroskop in der Lage, Spitze und Probe mehrere Millimeter voneinander zu entfernen, Adsorptionsexperimente ohne einen störenden Einfluss der Spitze durchzuführen, und anschließend die gleiche Probenposition erneut zu untersuchen.

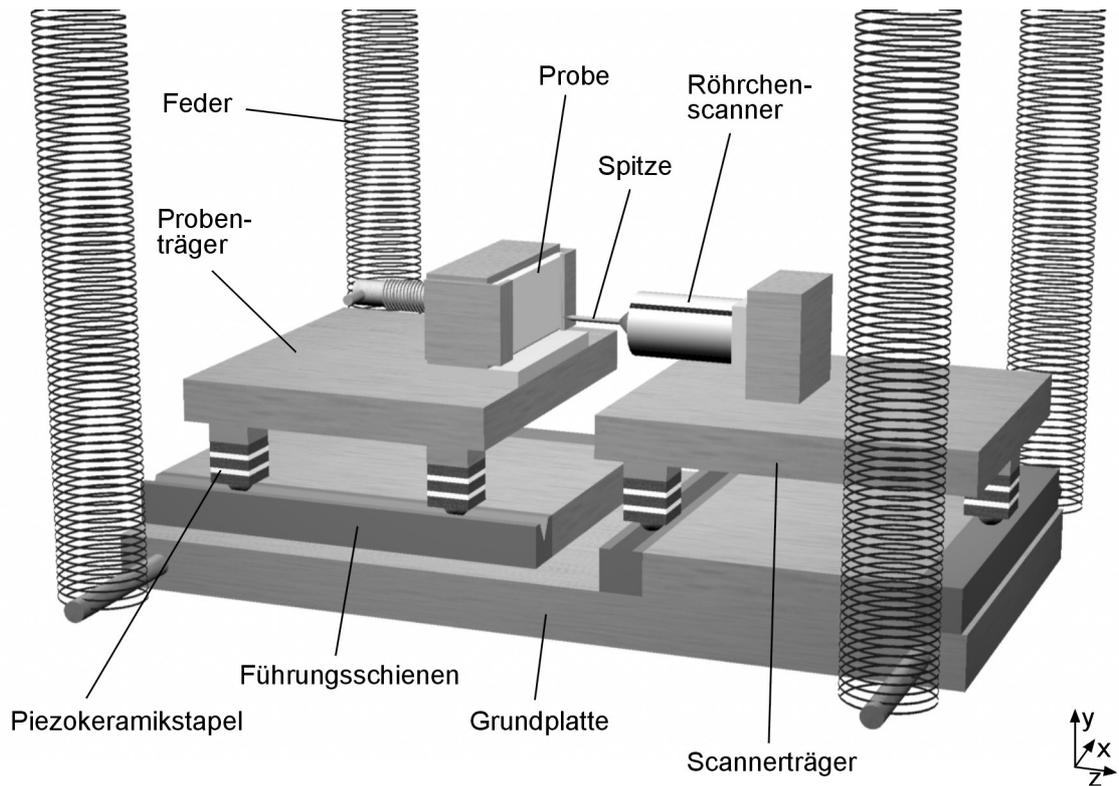


Abbildung 5 Aufbau des Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskops, 3D-Ansicht.

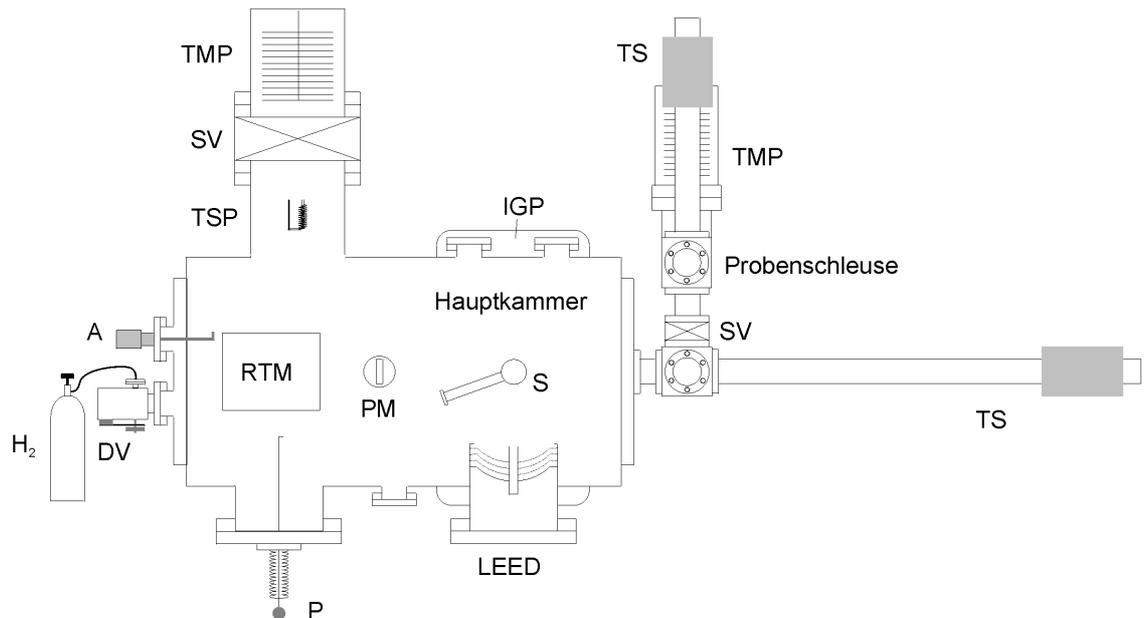
An Hand von Vergleichsmessungen ließ sich eine Abweichung der Tunnelposition von weniger als 400 nm feststellen. Dies liegt noch im Rasterbereich des hier verwendeten Röhrchenscanners von  $1,5 \mu\text{m}$ . Der Röhrchenscanner besteht aus einem piezokeramischen Rohr mit insgesamt 5 Elektroden. Eine im inneren und 4 außerhalb für je ein Zylindersegment. Das Potential der Innenelektrode bestimmt die Ausdehnung in Z-Richtung. Die Auslenkung in X- bzw. Y-Richtung wird durch die Potentiale an den Außenelektroden variiert.

Um die Möglichkeiten der Spitzenpräparation zu erweitern, wurde eine magnetische Halterung der Rastertunnelspitze konzipiert und gebaut. Tests zeigten jedoch deutliche Einbußen beim Schwingungsverhalten und in der Stabilität beim Abbilden von Oberflächen, obwohl auch hiermit atomare Auflösung erzielt werden konnte.

Anstelle der Probe lässt sich eine Wolframwendel einsetzen, die mit Hilfe des piezoelektrischen Antriebs relativ zur Spitze positioniert werden kann. Man hat damit die Möglichkeit, die Spitze durch Elektronenbeschuss zu heizen. Dies ist für eine hohe Stabilität der Spitze, insbesondere bei Manipulationsexperimenten, unabdingbar. Auch sind damit bereits erste Voraussetzungen geschaffen, um Proben durch Direktstrom zu heizen und damit ein weiteres Hochtemperatur-RTM in der Arbeitsgruppe zu etablieren. Hierzu bedarf es lediglich noch einiger Erweiterungen zum Schutz des Röhrchenscanners sowie des Aufbaus einer entsprechenden Stromquelle.

### 3.1.2 Das Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop

Speziell für die Untersuchung von Proben bei Temperaturen bis 1000 K wurde die in Abbildung 6 gezeigte UHV-Kammer gebaut [Wil95a]. Die Proben werden ebenfalls über ein Schleusensystem in die Hauptkammer transferiert. Der Gesamtaufbau ist etwas kompakter, verfügt aber sonst über die gleichen Möglichkeiten wie das Raumtemperatur-RTM. Lediglich der Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-8}$  Pa liegt hier durch das stete Heizen der Proben etwas höher.



**Abbildung 6** Aufbau der UHV-Kammer des Hochtemperatur-RTM, Ansicht von oben, TS: Transfersystem, PM: Probenmagazin, TMP: Turbomolekularpumpe, SV: Schieberventil, LEED: Beugung niederenergetischer Elektronen, IGP: Ionengetterpumpe, TSP: Titansublimationspumpe, P: Probengreifer, S: Schwenkarm zur Probenübergabe, DV: Dosierventil für Gaseinlass  $H_2$ , RTM: Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop.

Einige wichtige Unterschiede gibt es beim Aufbau des Hochtemperatur-RTM (siehe Abbildung 7). Durch die starke Wärmeeinkopplung beim Heizen der Proben dehnen sich verschiedene Mikroskopkomponenten unterschiedlich stark aus. Dadurch entsteht eine thermische Drift, die eine Abbildung im atomaren Maßstab erschwert. Um diese Effekte so gering wie möglich zu halten, ist der Aufbau des Mikroskops so gestaltet, dass sich diese Ausdehnung weitestgehend kompensiert und möglichst nur zu einer Drehung um die z-Achse führt. Auch die Masse der gesamten Konstruktion wurde möglichst klein gehalten, um die Zeit für eine Temperaturanpassung zu reduzieren. Zur Vermeidung einer Bedampfung des Röhrensanners, befindet sich vor der heißen Probe ein Schutzschild (in Abbildung 7 nicht gezeigt), das gleichzeitig vor Wärmestrahlung schützt. Durch all diese Maßnahmen sind bei einer Temperaturänderung von mehr als 100 K lediglich Anpassungszeiten von ca. einer Stunde zu berücksichtigen.

Die Annäherung der Spitze an die Probe erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie beim Raumtemperatur-RTM. Allerdings kann hier nur in Z-Richtung (siehe Abbildung 7) positioniert werden. Dadurch ist die Erreichbarkeit verschiedener Probenbereiche eingeschränkt.

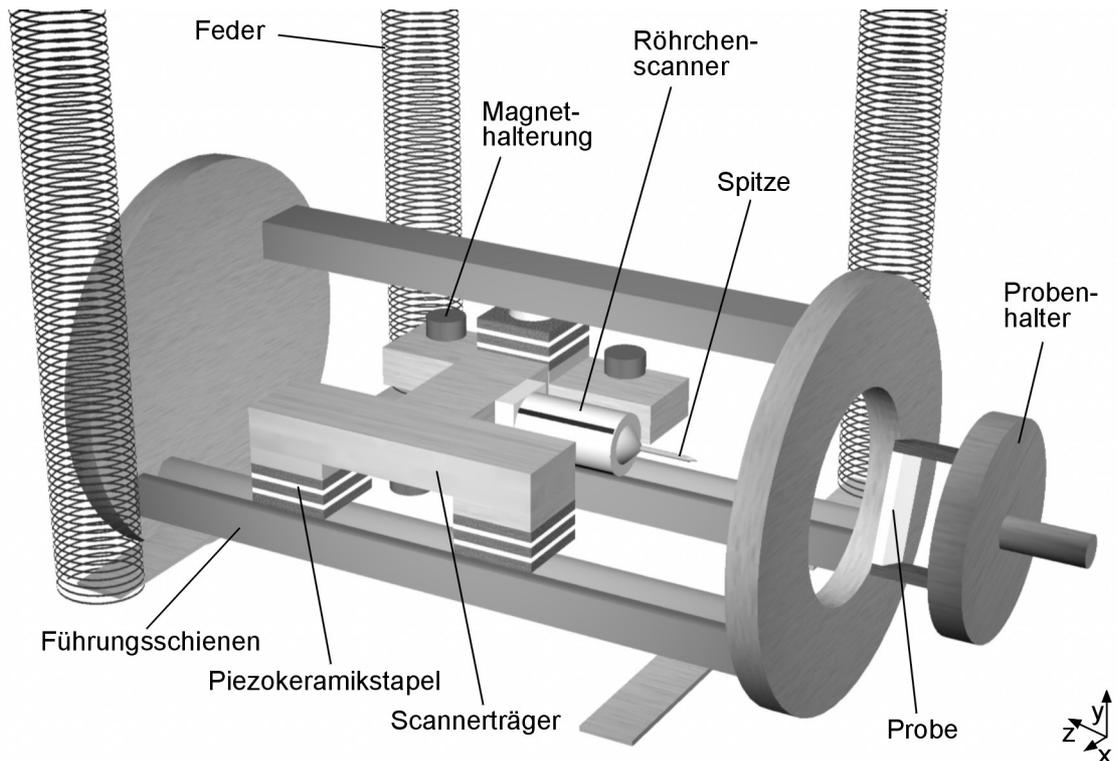


Abbildung 7 Aufbau des Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskops, 3D-Ansicht.

Aber auch die Potentialverhältnisse zwingen zu einer möglichst genauen Positionierung der Spitze in der Mitte der Probe. An dieser fällt je nach Temperatur und Heizstrom eine Spannung von 4 V - 24 V ab. Durch die elektrische Beschaltung (siehe Abbildung 8) wird das Bezugspotential so gelegt, dass sich die Spitze und der Mittelpunkt der Probe ohne angelegte Tunnelspannung ( $U_{\text{gap}} = 0 \text{ V}$ ) auf dem gleichen Potential befinden.

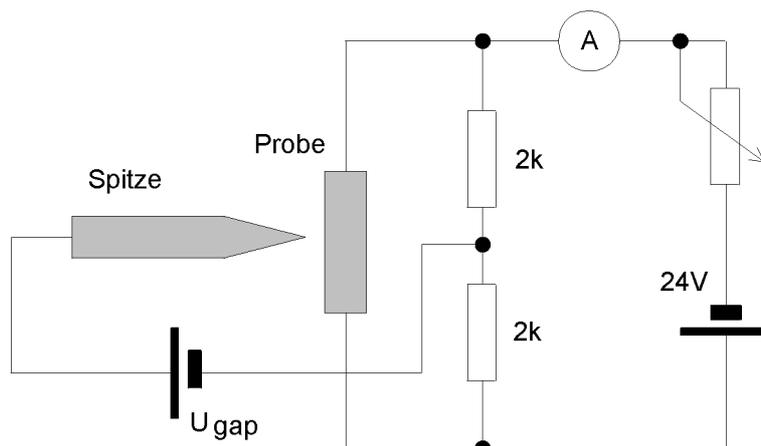


Abbildung 8 Schaltung zur Probenheizung beim Hochtemperatur-RTM.

Bei einer Verlagerung des Tunnelkontaktes auf der Probe erhält man ein Zusatzpotential, das sich mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie bestimmen und damit kompensieren ließe. Dies würde jedoch den Aufwand vor jedem Experiment deutlich erhöhen. Auch wäre das Risiko einer Kollision von Spitze und Probe bei einer ersten Annäherung unter diesen

Bedingungen recht hoch. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten muss deshalb von einem systematischen Fehler von 0,3 V für die Tunnelspannung bei diesem Mikroskop ausgegangen werden. Da jedoch keine spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt wurden, ist diese Abweichung von geringer Bedeutung.

### 3.1.3 Steuer- und Messelektronik

Als Mess- und Steuerelektronik für die Mikroskope werden kommerzielle Geräte der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH verwendet. Diese verfügen über präzise Hochspannungsverstärker mit einem Spannungshub von  $\pm 170$  V. Damit ergibt sich durch die verwendeten Röhrencanner bei beiden Mikroskopen ein maximaler Bildbereich von  $1,5 \mu\text{m}$ .

Beim Raumtemperatur-RTM hat man insbesondere die Möglichkeit, mit Hilfe einer Makrosprache Manipulationsexperimente durchzuführen. Damit können beliebige Spitzenbewegungen mit einer Genauigkeit von 2 pm programmiert und auf verschiedenen Positionen der Probenoberfläche ausgeführt werden. Durch gleichzeitige Vorgabe bestimmter Spannungsverläufe lassen sich damit auch die spektroskopischen Methoden deutlich erweitern. Die Messwertaufnahme muss dann jedoch über externe Messgeräte erfolgen. Deshalb wurde die Elektronik zusätzlich an einen PC mit AD-Wandlerkarte gekoppelt (siehe Abbildung 9) und beide Geräte mittels dafür eigens programmierter Steuerprogramme entsprechend synchronisiert.

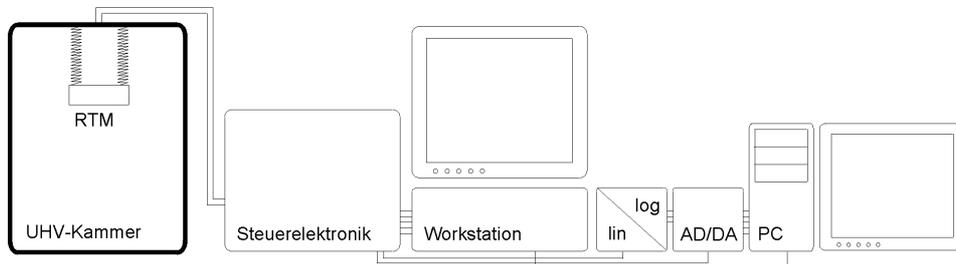


Abbildung 9 Schematischer Aufbau der Steuer- und Messelektronik beim Raumtemperatur-RTM.

Der zwischen Steuerelektronik und AD-Wandler geschaltete logarithmische Verstärker dient zur Erweiterung des Messbereiches. Man ist damit in der Lage, während eines Manipulationsexperimentes die Strom-Spannungs-Charakteristik des Tunnelkontaktes zu bestimmen, aber auch den Tunnelstrom über mehrere Dekaden mit hoher Genauigkeit zu messen. Dies ist insbesondere bei Messungen der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes ( $I \sim e^d$ ) von großem Nutzen.

### 3.1.4 Programme zur Datenauswertung und Experimentsteuerung

#### STML

Die Auswertung der hier gezeigten Daten erfolgte vorrangig mit dem Programm „STML“ [Stm98], das im Rahmen der Dissertation mit Hilfe von Borland C++ erstellt wurde und bereits von zahlreichen Wissenschaftlern zusätzlich zur herkömmlichen Software eingesetzt

wird. Ein wesentlicher Grund für die Erstellung dieses Programms war der große zeitliche Aufwand für die Analyse einer großen Zahl von Messdaten mit der vorhandenen Software. Insbesondere zur Untersuchung dynamischer Effekte und zum Vergleich verschiedener Messungen hat sich das unter Windows arbeitende Programm als sehr hilfreich erwiesen.

### *SPM*

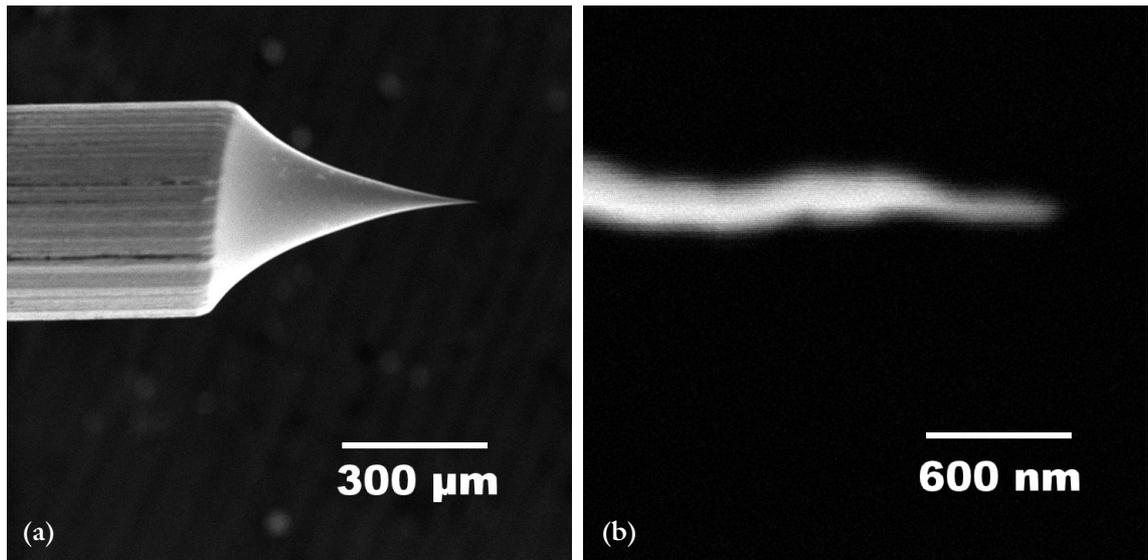
Zur Steuerung der Messelektronik sowie teilweise zur Analyse der Spektroskopiedaten wurde das Steuerungs- und Auswerteprogramm „SPM“ der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH verwendet.

Sämtliche Regelungsprogramme zur Probenpräparation und Spektroskopie, sowie die Makros zur Steuerung der Manipulationsexperimente wurden in Vorbereitung der hier vorgestellten Experimente unter Turbo-Pascal bzw. der Makrosprache erstellt.

## **3.2 Spitzenpräparation**

Bis heute ist die Herstellung geeigneter Rastertunnelspitzen verschiedener Materialien – verwendet werden meist Wolfram oder Pt/Ir-Legierungen – eine nicht triviale Aufgabe. Insbesondere die Verwendung von Edelmetallen stellt hohe Anforderungen an die Herstellung eines möglichst kleinen Krümmungsradius des Spitzenapex [Ham91].

Die hier verwendeten Spitzen werden aus gezogenem Wolframdraht ( $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$ ) hergestellt. Ihre Form erhalten sie durch elektrolytisches Ätzen in 1,5 molarer NaOH bei einer Spannung von 24 V (pos. Potential an der Spitze). Der Strom beträgt zu Beginn ca. 30 mA und steigt dann nach Durchätzung der Oxidschicht auf etwa 50 mA an. Ein Großteil des Materialabtrags erfolgt dabei an der Grenzschicht Lauge/Luft und ist damit abhängig von der Benetzung der Spitze. Eine Regelelektronik überwacht den Ätzvorgang und schaltet unmittelbar nach Abfall des Ätzstromes unter 5 mA die Spannung ab. Die so hergestellten Spitzen werden dann mit destilliertem Wasser gespült und anschließend mit dem Lichtmikroskop bei 50-facher Vergrößerung untersucht. In Einzelfällen und insbesondere im Anschluss an eine Serie von erfolgreichen Manipulationsexperimenten werden auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt. Abbildung 10a zeigt hierzu die typische Form der so hergestellten Spitzen. Aus der Vergrößerung in Abbildung 10b lässt sich der Krümmungsradius des vorderen Spitzenapex auf etwa 30 nm - 60 nm abschätzen. Seine Kenntnis ist Voraussetzung für die Bestimmung des Verlaufs des Feldgradienten bei einem Rastertunnelexperiment (siehe Abschnitt 4.3.3).



**Abbildung 10** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer elektrolytisch geätzten Wolframspitze, (a) 60-fache Vergrößerung, (b) 30000-fache Vergrößerung.

Beim Raumtemperatur-RTM wird neben der ex-situ Präparation die Spitze zusätzlich auf ca. 900 K innerhalb des RTM geheizt. Dies erfolgt durch Beschuss mit Elektronen von einer 2000 K heißen Wolframwendel bei einer Spannung von max. 500 V und Strömen von wenigen mA. Dadurch können Adsorbate beseitigt und die Stabilität der Spitze deutlich erhöht werden. Nachträgliche Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen keine erkennbaren Veränderungen des Apex der Spitze durch diesen Heizvorgang.

Auf Grund des Schutzschildes zwischen Röhrenchenscanner und Spitze, besteht beim Hochtemperatur-RTM diese Möglichkeit der Reinigung der Spitze nicht. Es hat sich jedoch gezeigt, dass durch das Heizen einer Siliziumprobe auf 1500 K im Abstand von 0,5 mm zur Spitze genügend Siliziumatome auf deren Apex treffen und dort zu einer Stabilisierung führen. In einigen Fällen kann dadurch auch eine Verringerung des Krümmungsradius festgestellt werden. Der Spitzenapex besteht damit bei den hier gezeigten Hochtemperatur-RTM-Untersuchungen in der Mehrzahl der Fälle aus Silizium, ohne dabei jedoch halbleitende elektronische Eigenschaften anzunehmen.

### 3.3 Probenpräparation

#### 3.3.1 Präparation der Si(111)7x7

Bei den hier verwendeten Proben handelt es sich um Bor-dotierte Si(111)-Proben der Firma Wacker-Chemie (München) mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von (1-10)  $\Omega\text{cm}$ . Zur Verfügung standen sowohl hochorientierte (Fehlorientierung  $\approx 0,1^\circ$ ) als auch normal orientierte (Fehlorientierung  $\approx 0,7^\circ$ ) polierte Oberflächen mit mittleren Terrassenbreiten von 200 nm bzw. 25 nm.

Die Proben werden nach vorheriger Ritzung mit einem Diamantschneider in  $5 \times 10 \times 0,3 \text{ mm}^3$  große Probenstücke aus dem Wafer gebrochen. Anschließend erfolgt eine Reinigung der Oberfläche ausschließlich mit staubfreiem und kohlenstoffarmen Methanol. Hier-

bei werden Standardprodukte für die Halbleiterindustrie der Firma Merck verwendet (Methanol Selectipur oder VLSI Selectipur). Die ex-situ Präparation wird dabei vorrangig in einer Laminar-Flow-Box durchgeführt. Dadurch kann eine weitest gehende Kontamination mit Staubpartikeln vermieden werden.

Bei der in-situ Präparation wird ähnlich einem von SWARTZENTRUBER [Swa89] angegebenen Verfahren vorgegangen. Die Proben werden zur Beseitigung von Adsorbaten – insbesondere der Kohlenwasserstoffe – ca. 12 h bei 900 K ausgegast. Durch Erhitzung auf 1520 K für 90 s werden die Schutzpassivierung aus  $\text{SiO}_2$  und einige Siliziumlagen entfernt. Dieser Vorgang wird gemeinhin als „flashen“ bezeichnet. Anschließend wird mit einer Rate von 1000 K/min auf 1300 K abgekühlt. Während des darauffolgenden Abkühlprozesses mit einer Rate von weniger als 100 K/min bildet sich die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion bei ca. 1100 K in großen Domänen heraus [Osa81]. Das „flashen“ selbst wird insbesondere bei neuen Proben zum Zwecke der Reinigung mehrmals wiederholt. Wichtig für eine hohe Reinheit der so präparierten Oberflächen ist neben den ex-situ Bedingungen vor allem der Druck während des Heizens. Der sogenannte Abschluss-„flash“ der hier vorgestellten Experimente wurde dabei stets bei einem Druck unter  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa durchgeführt.

### 3.3.2 Bestimmung der Proben temperatur

Die Proben temperatur wird mit Hilfe eines bei einer Wellenlänge um  $1 \mu\text{m}$  arbeitenden Pyrometers der Firma Minolta Land bestimmt (Cyclops 52). Der Messbereich reicht bei diesem Gerät bis hinunter auf 800 K. Der Messfehler liegt bei 10 K. Zur Messung der Temperatur unterhalb von 800 K wurden mehrere Eichmessungen mit Hilfe eines Thermoelementes zur Bestimmung der entsprechenden Charakteristik durchgeführt. Durch Extrapolation der Messwerte einer beliebigen Probe kann somit die Temperatur unterhalb von 800 K mit einer Genauigkeit von 20 K bestimmt werden.

### 3.3.3 Erzeugung des atomaren Wasserstoffs

Der Haftkoeffizient von molekularem Wasserstoff auf Si(111) ist mehrere Größenordnungen kleiner als der von atomarem Wasserstoff [Bra95]. Für eine H-Terminierung der Oberfläche aber auch die Beobachtung des Reaktionsverlaufs ist deshalb eine Dissoziation des  $\text{H}_2$ -Moleküls notwendig. Dies erfolgt mit Hilfe einer ca. 2100 K heißen Wolframwendel, die bei beiden Mikroskopen jeweils unterschiedlich angeordnet sind.

Zur Terminierung der Oberfläche wurde beim RT-RTM eine Wolframwendel in einem Abstand von 2 cm zur Probe am Präparationshalter angebracht. Die emittierte Strahlung ruft eine Erwärmung der Probe um ca. 50 K hervor. Diese ist jedoch bei der Bestimmung der Proben temperatur berücksichtigt. Da der Potentialunterschied zwischen Teilen der Wendel und der Probe bis zu 30 V betragen kann, wurde auch ein Einfluss beschleunigter Elektronen bzw. Wasserstoffionen auf den Reaktionsverlauf durch verschiedene Polaritäten und Spannungen untersucht. In dem betrachteten Energiefenster konnten jedoch keine Abhängigkeiten festgestellt werden. Die Dissoziationsrate für den auf die Oberfläche treffenden Wasserstoff liegt entsprechend der Geometrie bei 1 bis 10 %.

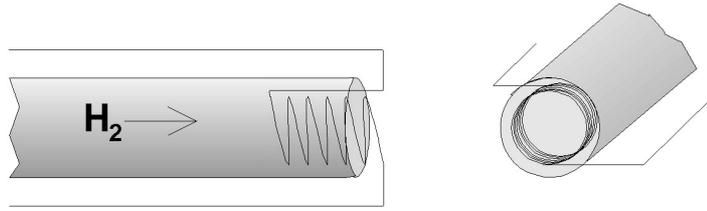


Abbildung 11 Aufbau der Wasserstoffquelle beim HT-RTM.

Die Experimente zeigen darüber hinaus, dass man bei gleichem Gasangebot und kleineren Drücken eine geringfügig höhere Rate erhält. Da – konstruktionsbedingt – eine Anbringung der Wolframwendel nahe der Probe beim HT-RTM nicht möglich ist, wurde hier eine nicht gekühlte Wasserstoffquelle mit hoher Dissoziationsrate entworfen und gebaut (siehe Abbildung 11). Der durch diese Quelle erzeugte Atomstrahl wird aus einer Entfernung von 8 cm auf die Probe geleitet. Der Anteil an atomarem Wasserstoff ist bei dieser Quelle über 50 %. Jedoch kommt es durch Abschattungseffekte – insbesondere des Schutzschildes – zu einer Verringerung des Anteils an atomarem Wasserstoff auf ebenfalls unter 10 %. Somit sind die Angaben zur Rate des angebotenen atomaren Wasserstoffs bei beiden Apparaturen in etwa vergleichbar. Da jedoch eine exakte Bestimmung der Dissoziationsraten nicht möglich ist, wird bei allen hier angegebenen Raten Bezug auf den H<sub>2</sub>-Gesamtdruck der Kammer genommen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Atomare Manipulation der Si(111)7x7

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich unter anderem mit der Fragestellung, unter welchen Bedingungen und mit welcher Reproduzierbarkeit ein einzelnes Atom der Si(111)7x7-Oberfläche ausgelöst werden kann. Auch soll beantwortet werden, wie sich ein ausgelöstes Atom im Anschluss an die Manipulation auf der Oberfläche verhält. Diskutiert werden verschiedene Modelle zur Beschreibung des Auslösevorgangs. Untersuchungen dieser Art können wichtige Informationen über die Wechselwirkungsmechanismen von Atomen mit Oberflächen bis hin zur Bindungsenergie liefern [Kob93a]. Sie tragen darüber hinaus maßgeblich zu einem besseren Verständnis der Abbildungsmechanismen bei. Auch eine Herstellung von atomaren Strukturen und die Untersuchung ihrer Eigenschaften wird damit realisierbar.

#### 4.1.1 Überblick

Als Pioniere der atomaren Manipulation kann neben den Erfindern des RTM – welches ursprünglich auch mit dieser Zielsetzung entwickelt wurde – die Gruppe um BECKER, GOLOVCHENKO und SWARTZENTRUBER angesehen werden. Sie demonstrierten erstmals 1987 mit Hilfe von Spannungspulsen die nahezu atomare Deposition von Atomen auf einer Ge(111)-Oberfläche [Bec87].

Die ersten erfolgreichen Manipulationsexperimente auf der Si(111)7x7-Oberfläche wurden 1991 von LYO und AVOURIS durchgeführt [Lyo91]. Ihnen gelang es, durch kurze Spannungspulse, einzelne Atome der 7x7-Rekonstruktion aus dem Festkörper auszulösen. Hierzu wurde zunächst der Abstand Spitze-Probe bei einer Tunnelspannung von 0 V um 0,5 nm verringert und dann für wenige Millisekunden eine Tunnelspannung von +1 V eingestellt. Durch die Verwendung höherer Spannungswerte gelang ihnen auch die reproduzierbare Herstellung von Nanostrukturen mit einer lateralen Ausdehnung von 3 nm. Die charakteristische Form dieser Strukturen, bestehend aus inselartigen Gebilden umgeben von grabenförmigen Bereichen (sog. „mound and moat“-Strukturen) werden durch LYO und AVOURIS unter anderem mit der gerichteten Diffusion von Adatomen in Richtung der maximalen Feldstärke erklärt. Auf Grund der möglichen Relevanz im Zusammenhang mit der Herstellung von Nanostrukturen werden in Abschnitt 4.3.3 die Wirkungsweise und Ursachen dieser gerichteten Diffusion noch eingehender behandelt.

Als Ursache für die Auslösung der Atome wird ein Feldverdampfungsmechanismus genannt, bei dem deutlich geringere Feldstärken als beispielsweise in einem Feldionenmikroskop (FIM) notwendig sind. Die Absenkung der kritischen Feldstärke wird hierbei

durch chemische Wechselwirkungen der Zustände von Spitze und Probe verursacht und lässt sich damit nicht allein durch klassische Bildkräfte beschreiben.

Mit Hilfe von Rechnungen auf der Grundlage des sogenannten „charge-exchange“-Modells sowie mit Hilfe des sogenannten „image-hump“-Modells [Tso90] bestimmt TSONG die Wahrscheinlichkeit für die Feldverdampfung von erzeugten Ionen verschiedener Oberflächen [Tso91]. Die geringste Feldstärke zur Auslösung eines Atoms aus einer Siliziumoberfläche findet Tsong mit 22,6 V/nm für ein  $\text{Si}^{2+}$ -Ion. Die Rechnungen zeigen außerdem eine starke Abhängigkeit der kritischen Feldstärke vom Abstand Spitze-Probe. Die Auslösung stellt sich damit als ein zweistufiger Prozess dar, in dessen erster Phase das betreffende Atom ionisiert und anschließend im dann wirkenden ionischen Potential transferiert wird. Auch die Erzeugung von negativen Ionen, insbesondere für Atome mit einer hohen Elektronenaffinität, ist laut Tsong möglich. Sie findet man insbesondere bei adsorbierten Alkalimetallen und Edelgasen.

Neben Veröffentlichungen zur Manipulation der Si(111)7x7-Oberfläche existieren bereits einige Arbeiten zur Manipulation anderer Halbleiteroberflächen. Hervorgehoben seien hier die Ergebnisse der Gruppe um DUJARDIN, die durch Spannungspulse einer Dauer von 1 ms - 50 ms und Spannungen von 0 V - 6 V einzelne Atome der Ge(111)-c(2x8)-Oberfläche auslösen konnten [Duj98, Duj99]. Sie nennen ebenfalls den Abstand zwischen Spitze und Probe als kritischen Parameter für die Auslösewahrscheinlichkeit. Als Ursache für die verhältnismäßig langen Manipulationszeiten im Bereich mehrerer Millisekunden führen sie einen Diffusionsmechanismus im Bereich des Endatoms der Spitze an [Duj98].

Die Manipulation einzelner Atome wird vorzugsweise bei tiefen Temperaturen unter 20 K durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind auch schwach gebundene Adsorbate stabil genug für eine gezielte Positionierung. Welche Möglichkeiten sich damit eröffnen, zeigen die beeindruckenden Arbeiten aus der Gruppe um EIGLER und SCHWEIZER [Eig90]. Sie demonstrierten, dass es bei Temperaturen von 4 K möglich ist, Xe-Atome auf einer Ni(110)-Oberfläche mit hoher Reproduzierbarkeit lateral zu positionieren. Die Van-der-Waals-Bindung der Edelgasatome zum Substrat wird dabei durch eine Mehrfachanregung inelastisch tunnelnder Elektronen aufgebrochen [Wal93]. Die Energiebarriere für den Atomtransfer beträgt nur einige 10 meV. Damit ergeben sich thermische Transferraten im Bereich von  $1 \text{ s}^{-1}$ . Durch die Wirkung des elektrischen Feldes auf den Dipol des Adsorbates lässt sich über die Tunnelspannung die Richtung des Transfers steuern. Damit gelang es ihnen sogenannte „Quantum Corrals“ herzustellen, die interessante Aussagen zur Struktur und dem Verhalten von Zustandsdichtewellen ermöglichen.

Aber auch zur Bestimmung von Atomkoordinaten ist die Methode der atomaren Manipulation durchaus geeignet. Mitarbeiter der Gruppe um RIEDER verwenden dazu Cu-Atome und CO-Moleküle als Sonde zur Bestimmung von Adsorptionsplätzen [Mey96]. Auch zur Aufklärung der wirkenden Mechanismen bei einem Manipulationsexperiment liefern die Ergebnisse dieser Gruppe wichtige Informationen. Die Beobachtung der Z-Koordinate einer Cu-, Pb- bzw. CO-terminierten Spitze auf Cu(211) ermöglichte so Aussagen zu den wirkenden Kräften während einer Manipulation [Bar97, Hla00]. Dabei kann insbesondere im Zusammenhang mit der lateralen Positionierung in Anlehnung an die klassische Physik zwischen den verschiedenen Moden des „Schiebens“ und „Ziehens“ von

Atomen unterschieden werden. Die Registrierung weiterer Messgrößen (Z-Koordinate, Tunnelstrom u.a.) während der Manipulation eröffnet somit einen Zugang zu zahlreichen noch offenen Fragen derartiger Methoden.

Insgesamt ist die Zahl der Veröffentlichungen zur rein atomaren Manipulation von Halbleiteroberflächen bei Raumtemperatur noch gering. Ein Grund dafür ist die hohe Bindungsenergie der Adatome aber auch die hohe Komplexität der zumeist rekonstruierten Oberflächen. Atomare Strukturen sind bei Raumtemperatur in den meisten Fällen nicht stabil genug [Mol98], um eine Herstellung komplexer Strukturen, wie die oben genannten „Quantum-Corrals“ zu ermöglichen.

KOMEDA et al. finden beim Herausziehen einer in die Si(111)7×7-Oberfläche eingetauchten Spitze eine stufenweise Absenkung des Stromes bei Spannungen im Bereich von 2 V. Sie ordnen dies einem Lage- für Lage-Abbau des Kontaktes zwischen Spitze und Probe zu und können so Rückschlüsse auf die Struktur der Sonde ziehen [Kom97].

Selbstkonsistente Rechnungen mit der Methode der festen Bindung (sog. „tight-binding“-Rechnungen) liefern eine Bindungsenergie der Adatome im Bereich von 3,5 eV. Die Unterschiede in der Bindungsenergie von corner- und center-Adatomen liegen im Bereich von 10 meV [Zha98]. Extraktionsexperimente mit Hilfe von Spannungspulsen der Gruppe um UCHIDA et al. bestätigen diese Unterschiede [Uch93a, Uch93b]. Sie finden eine 1,6-fach höhere Desorptionswahrscheinlichkeit für center-Adatome.

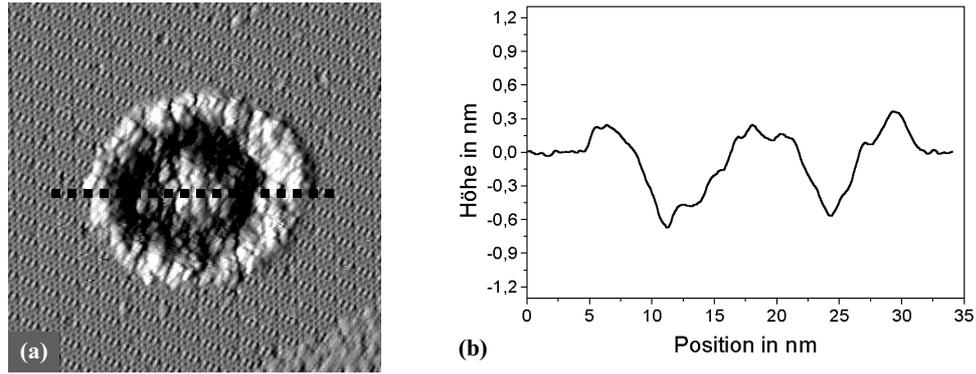
Eine laterale Manipulation von Silber- und Kupferclustern auf Si(111)7×7 gelang 1999 CHEY et al. [Che99]. Sie zeigten, dass durch die Wechselwirkung innerhalb des Interface eine Art „Spur“ beim Verlagern der Cluster beobachtet werden kann.

Zahlreiche Veröffentlichungen existieren bereits zur Manipulation von Oberflächen im Nanometerbereich [Gu95, Ada96, Hei96, Hei98, Hei99]. Sie zeichnen sich zumeist durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus und eignen sich deshalb vor allem zur Herstellung künstlicher Strukturen, an denen anschließend weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden können. Das Hauptinteresse gilt dabei zumeist der Analyse und Untersuchung der Nanostrukturen nicht jedoch dem Mechanismus ihrer Entstehung. Auch hier findet sich in Abschnitt 4.3 dazu ein Beispiel, bei dem mit Hilfe der Methode der Manipulation grundlegende Eigenschaften von Oberflächen bestimmt [Kra98], aber auch ein Modell zur Herstellung der Nanostrukturen vorgestellt wird.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Voraussetzungen für ein Manipulationsexperiment näher beleuchtet. Vorgestellt wird darüber hinaus eine Methode zur Bestimmung eines, insbesondere für Halbleiteroberflächen relevanten, Oberflächenparameters.

#### **4.1.2 Charakterisierung des Tunnelübergangs und Bestimmung der Oberflächenzustandsleitfähigkeit**

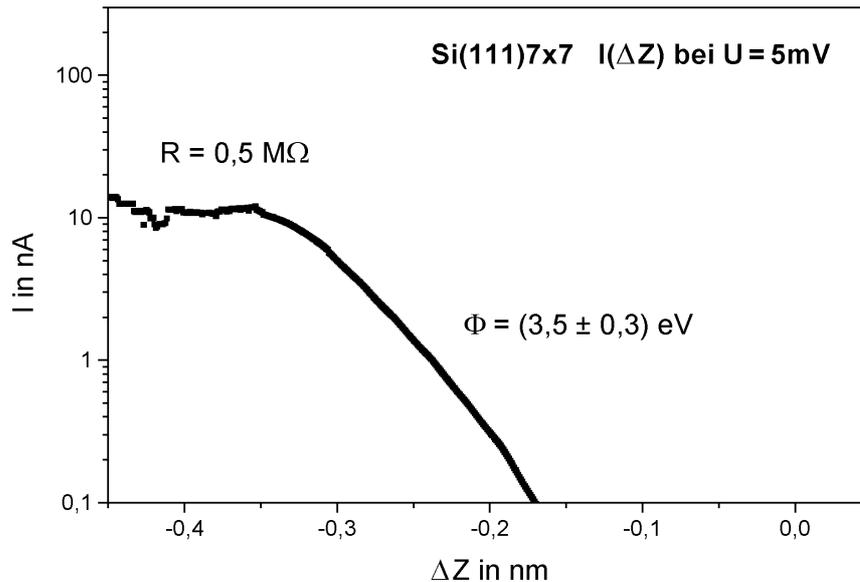
Zu Beginn eines Manipulationsexperimentes stellt sich zunächst die Frage nach den äußeren Randbedingungen. Dabei ist insbesondere eine genaue Kenntnis des Abstands der Spitze zur Probe von Bedeutung. Auch Informationen zum Zustand der Spitze und der Höhe der Tunnelbarriere sind von Interesse. Die Charakterisierung der Tunnelspitze stellt dabei eine bis heute nicht einfache Aufgabe dar.



**Abbildung 12** (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme eines Eindrucks der Tunnelspitze um 1,3 nm in eine Si(111)7x7-Oberfläche (Bildgröße: 42 x 42 nm<sup>2</sup>). (b) Schnitt entlang der in (a) gezeigten gestrichelten Linie. Aus der Form und Größe dieser Struktur lässt sich auf eine obere Grenze für den Krümmungsradius der Spitze von 55 nm schließen.

Durch Untersuchungen mit Rasterelektronenmikroskopie (siehe Abschnitt 3.2) aber auch durch Manipulationsexperimente wie in Abbildung 12 lässt sich der Krümmungsradius der hier verwendeten Spitzen auf (30 - 70) nm abschätzen. Bei dem hier gezeigten Experiment wurde die Spitze gezielt 1,3 nm in die Probe gedrückt (gemessen wurde die Z-Koordinate der Spitze), wodurch es zur Ausbildung der in Abbildung 12a gezeigten Struktur kommt. Aus der Eindringtiefe und dem Radius des Loches lässt sich so ein Krümmungsradius von  $(55 \pm 10)$  nm bestimmen. Ursachen und Details der Inselentstehung werden in Abschnitt 4.3.3 noch eingehender behandelt. Für die darauffolgende Abbildung (siehe Abbildung 12b) gilt zu berücksichtigen, dass sie ebenfalls mit der durch die Manipulation modifizierte Spitze erfolgte. Dies führt insbesondere im mittleren Bereich des Loches zu Abbildungsfehlern. Untersuchungen der Spitze mit derartigen Experimenten zählen zu den nicht zerstörungsfreien Methoden, weshalb auch Messungen dieser Art nur in Ausnahmefällen und im Anschluss an Manipulationsexperimente durchgeführt wurden.

In vielen Fällen besteht der Spitzenapex aus Silizium. Ursache hierfür ist der zur Wiederherstellung einer atomaren Auflösung oft notwendige Atomtransfer zwischen Spitze und Probe. Auch eignen sich die stark lokalisierten Bindungen des Siliziums gut für eine atomare Abbildung. Leider existiert jedoch noch keine Methode, mit der zuverlässig die chemische Zusammensetzung des Apex bestimmt werden kann. Besser zu charakterisieren sind in diesem Zusammenhang der Tunnelabstand und die energetischen Verhältnisse der Tunnelbarriere. Als Abstand wird die Entfernung der Atomkerne der vordersten Atome von Spitze und Probe bezeichnet. Zum Teil weichen jedoch Interpretationen in der Literatur davon ab oder sind zumindest nicht genau definiert [Sto98, Che99]. Auch ist der genaue Kernabstand experimentell bislang nicht zugänglich. Nicht zuletzt auch aus theoretischer Sicht ist es daher sinnvoll, den elektronischen Abstand der am Tunnelprozess beteiligten Zustände als relevante Größe anzusehen (siehe Abschnitt 2.2.2). Dieser Abstand hängt unter anderem davon ab, wie weit und welche Zustände von Spitze und Probe ins Vakuum propagieren und ist damit etwa (0,1 - 0,4) nm kleiner als der Kernabstand [Bro94, Kob96]. Vernachlässigt man die Wechselwirkung und damit Verlagerung der Zustände bei einer Annäherung von Spitze und Probe, so lässt sich dieser Abstand mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie näherungsweise bestimmen.



**Abbildung 13** Verlauf des Tunnelstromes als Funktion der Änderung des Tunnelabstandes auf Si(111)7×7 bei einer Spannung von 5 mV. Aus dem Verlauf lassen sich die Höhe der Tunnelbarriere  $\phi$  und der elektronische Abstand bestimmen. Die Ausgangsposition ( $\Delta Z=0$ ) entspricht der Tunnelposition bei einer Spannung von +2 V und einem Strom von 0,5 nA. Der hergestellte Kontakt hat einen Widerstand von  $R=0,5 \text{ M}\Omega$ .

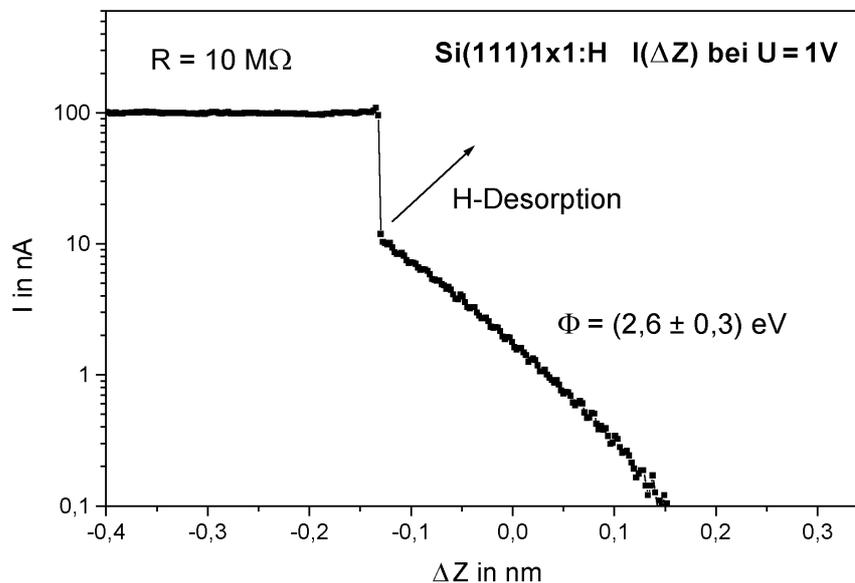
Hierzu wird bei konstanter Tunnelspannung ein Spektrum des Tunnelstromes als Funktion der Abstandsänderung aufgenommen (siehe Abbildung 13). Aus dem Anstieg lässt sich dann die Höhe der scheinbaren Barriere  $\phi$  für verschiedene Spitzenpositionen bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.2). Bei einem elektronischen Abstand von (0,1 - 0,2) nm erhält man dabei mit einer Wolframspitze gegenüber der Si(111)7×7-Oberfläche typischerweise Werte zwischen 3,5 eV und 4,5 eV. Dies deckt sich in diesem Fall mit der Vorstellung, dass die Höhe der Tunnelbarriere in erster Näherung dem Mittelwert der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe (beide ca. 4,6 eV) abzüglich eines Abstandabhängigen Anteils entspricht [Gar86, Kur97]. Auch ein Vergleich mit Berechnungen, die auf der Grundlage der Methode reduzierter Transfermatrizen durchgeführt wurden, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung [Kob96, Kob97]. Für einen Abstand von 0,58 nm bestimmen KOBAYASHI et al. einen Wert von 3,6 eV. Auch der Einfluss der hier verwendeten Spannung von 5 mV auf die Barrierenhöhe kann als gering eingeschätzt werden. Er liegt in der Größenordnung von 0,1 eV/V und führt sowohl für negative als auch positive Spannungen zu einer Absenkung der Barriere [Kob96].

Für die Si(111)1×1:H-Oberfläche ergeben sich im Experiment Tunnelbarrieren, die zumeist ein bis zwei Elektronenvolt kleiner sind (siehe Abbildung 14). Dies ist nicht auf die nur geringfügig absinkende Austrittsarbeit der Oberfläche von ca. 100 meV [Kli84] zurückzuführen. Vielmehr führt eine Abnahme der Reichweite der ins Vakuum propagierenden Zustände zu einer Verringerung des Tunnelabstandes und damit auch zu einer Abnahme der Barriere. Damit beschreibt ein rein auf die Austrittsarbeit beschränktes Modell die tatsächlichen Verhältnisse nicht ausreichend. Weitere Details zu dem in Abbildung 14 gezeigten Experiment werden weiter unten erläutert.

Der Zusammenbruch der Energiebarriere, das heißt der Punkt im Spektrum an dem die Ableitung Null wird, markiert den elektronischen Kontakt. Das Verschwinden der

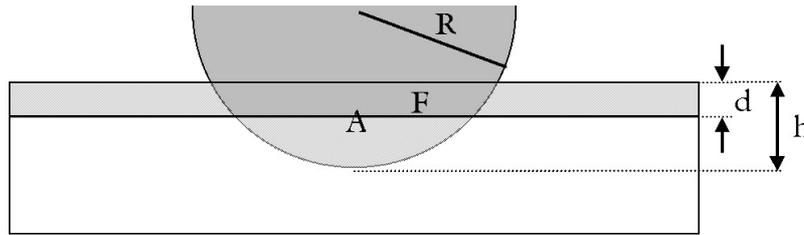
scheinbaren Barriere bedeutet laut CIRACI und TEKMAN jedoch nicht, dass die tatsächliche Tunnelbarriere für die Elektronen gleich Null ist [Cir89].

Aus zahlreichen Messungen bei Tunnelbedingungen von  $U = +2 \text{ V}$  und  $I = 1 \text{ nA}$  und guter atomarer Auflösung lässt sich so ein elektronischer Abstand von  $(0,4 \pm 0,1) \text{ nm}$  auf einer Si(111)7x7-Oberfläche bestimmen. Der Kernabstand liegt damit typischerweise bei  $0,6 \text{ nm}$ , kann aber je nach Spitzenbeschaffenheit zwischen  $0,5 \text{ nm}$  und  $0,8 \text{ nm}$  schwanken. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Arbeiten von LYO und AVOURIS [Lyo91]. Sie führten ebenfalls Untersuchungen zum Verlauf der scheinbaren Tunnelbarriere durch und bestimmten bei Ausgangsbedingungen von  $U = +2 \text{ V}$  und  $I = 0,2 \text{ nA}$  einen Zusammenbruch der Barriere bei einer Annäherung um  $0,6 \text{ nm}$ . Da der Abstand bei  $0,2 \text{ nA}$  um ca.  $0,1 \text{ nm}$  größer ist und der Startabstand auf Grund der besseren Auflösung hier geringer sein dürfte, korrespondieren diese Ergebnisse sehr gut mit den oben genannten Messungen.



**Abbildung 14** Verlauf des Tunnelstromes als Funktion der Änderung des Tunnelabstandes  $\Delta Z$  auf Si(111)1x1:H bei einer Spannung von +1 V. Die Ausgangsposition ( $\Delta Z=0$ ) entspricht einer Spannung von  $U = +2 \text{ V}$  und ein Strom von  $I = 0,5 \text{ nA}$ . Der hergestellte Kontakt hat einen Widerstand von  $R = 10 \text{ M}\Omega$ .

Auffallend ist, dass bei zahlreichen Spektren nach Herstellung des elektrischen Kontaktes der Strom trotz des weiteren Eindringens nicht oder zumindest nur gering ansteigt. Besonders deutlich wird dies an der in Abbildung 14 dargestellten Messung auf einer Si(111)1x1:H-Oberfläche. Hier bleibt der Strom über eine Distanz von über  $0,2 \text{ nm}$  quasi konstant. Dies ist zunächst überraschend, wenn man davon ausgeht, dass sich die Kontaktfläche stetig vergrößert. Es stellt sich damit die Frage, was diese Konstanz verursacht. In der Literatur ist dieses Phänomen bekannt [Gar86, Has96, Hei98], jedoch finden sich dort nur zum Teil Hinweise auf dessen Ursache. Geht man aber davon aus, dass ein Großteil des Stromes von den Oberflächenzuständen getragen wird [Has99], ist die Erklärung eine einfache algebraische.



**Abbildung 15** Modell zur Konstanz der Kontaktfläche  $F$  einer Kugel mit einer stromführenden Schicht der Dicke  $d$  bei einer Eindringtiefe  $h$ .

Hierzu wird zunächst – wie häufig – die Spitze als eine Kugel mit Radius  $R$  approximiert. Damit lässt sich die Kontaktfläche  $A$  der Kugel mit der Probe über  $A = 2 \delta R h$  berechnen (siehe Abbildung 15). Hierbei ist  $h$  die Eindringtiefe der Spitze in die Probe und  $d$  die Dicke der stromführenden Schicht. Die Fläche  $A$  nimmt also linear mit  $h$  zu. Das bedeutet wiederum für die Größe der Kontaktfläche  $F$  zur stromführenden Schicht, dass diese unabhängig von der Eindringtiefe und damit konstant ist. Geht man weiterhin davon aus, dass die unmittelbar unter den ersten Atomlagen befindlichen Schichten nicht wesentlich zum Strom beitragen, wäre damit die Konstanz des Stromes erklärt. Einschränkungen dieses Modells ergeben sich auf Grund der geringen Eindringtiefen und der häufig alles andere als idealen Kugelform der Spitze. So ist auch noch eine weitere Interpretation der Verhältnisse denkbar. Sie ergibt sich aus der Voraussetzung, dass die Leitfähigkeit des Kontaktes deutlich höher ist als die der Oberfläche selbst. In diesem Fall spielt die Änderung der Geometrie des Kontaktes und damit seines Widerstandes eine untergeordnete Rolle.

Beiden Deutungen gemeinsam ist die Voraussetzung der Existenz einer durch Oberflächenzustände nahe der Fermi-Energie hervorgerufenen Oberflächenleitfähigkeit. Hierbei gilt es zu beachten, dass damit nicht die Leitfähigkeit gemeint ist, welche durch die mehrere Nanometer breite Raumladungszone charakterisiert wird [Yoo01]. Letztere ist stark von der Bandverbiegung und damit der Art und Stärke der Dotierung abhängig, während es sich hier um eine reine Oberflächenzustandsleitfähigkeit handelt, die unabhängig von der Dotierung ist. Das interessante an dieser Messgröße ist ihre starke Abhängigkeit vom Zustand der Oberfläche und ihrer elektronischen Zustände. So liegt die Leitfähigkeit der hier hergestellten Kontakte auf Si(111)7×7 im Bereich von  $10^{-6} \Omega^{-1}$  (Abbildung 13) und ist damit in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Gruppen [Has96, Hei98, Hei99]. Würde sich die Zahl der teilweise besetzten Oberflächenzustände verringern, so würde man eine Absenkung dieser Oberflächenzustandsleitfähigkeit erwarten. Genau dies ist der Fall. Wie in Abbildung 14 zu sehen, liegt der Wert für eine Si(111)1×1:H-Oberfläche im Bereich von  $10^{-7} \Omega^{-1}$ , also eine Größenordnung unterhalb des Wertes der reinen Oberfläche. Nun könnte man hierfür den zwischen Spitze und Probe befindlichen Wasserstoff verantwortlich machen. In Abbildung 14 ist jedoch dessen Desorption an Hand des starken Anstiegs im Tunnelstrom um eine Größenordnung – hervorgerufen durch das Freiwerden der zuvor besetzten Restatomzustände – zu erkennen. Die Ursachen und Möglichkeiten dieser lokalen Desorption werden in Abschnitt 4.2 noch eingehender diskutiert. Der Wasserstoff dürfte also im Bereich der Kontaktstelle weitestgehend desorbiert sein und kann somit nicht die Ursache für die geringere Leitfähigkeit darstellen. Leitfähigkeitsmes-

sungen auf der Si(111)7x7-Oberfläche, auf die nach Herstellung des Kontaktes Sauerstoff adsorbiert wurde, bestätigen dies [Has94]. Auch in diesem Fall ist die Leitfähigkeit maßgeblich durch die elektronischen Eigenschaften der den Kontakt umgebenden Oberfläche bestimmt. Das Absinken der Oberflächenleitfähigkeit hängt damit in diesem Fall maßgeblich mit Veränderungen der Oberflächenzustände zusammen. Die Messung dieser Leitfähigkeit stellt damit eine teils integrale, teils lokale Methode zur Charakterisierung von Oberflächen dar. Insbesondere zur Untersuchung der Eigenschaften nanoskopischer Strukturen, wie zum Beispiel Inseln, können derartige Messungen wichtige Hinweise auf den Zustand von Teilbereichen einer Oberfläche liefern. Das dies möglich ist, zeigen Messungen von HASEGAWA et al. auf Inseln der Si(111)7x7-Oberfläche [Has94]. Hierbei wurde die Spitze durch eine Insel hindurch in die Probe gedrückt und dabei ein Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Erreichen der Unterlage festgestellt. Dies ist ein Beleg für die vorwiegend laterale Ausbreitung des Stromes und der Wirkung von Stufenkanten als Streuzentren, die damit zu einer Verringerung der Leitfähigkeit beitragen. Das zeigt auch die Tatsache, dass dieses Phänomen nur auf Inseln, nicht aber in der Nähe von Stufenkanten gefunden wird, da hier die Leitungsvorgänge im Bereich der Oberflächenzustände nicht in allen Richtungen behindert werden. Ebenfalls ausgeschlossen wird damit die Zunahme der Kontaktfläche als Ursache für den Stromanstieg.

Ein weiterer Beleg für den starken Einfluss der Oberflächenzustände sind die Experimente von HEIKE et al. [Hei96, Hei98, Hei99]. Sie haben an Hand von Nanostrukturierungsexperimenten gezeigt, dass im Bereich einer Oberfläche, die vollständig von einer Grabenstruktur umgeben ist, die Spitze bei einem um 0,1 nm geringeren Abstand tunnelt. Das dürfte nicht zuletzt mit dem Verschwinden der Oberflächenzustände innerhalb der Gräben zusammenhängen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass Bereiche, deren Zahl teilweise besetzter Oberflächenzustände mit Hilfe der Nanostrukturierung reduziert wurde, eine deutlich geringere Leitfähigkeit aufweisen als Bereiche, die von Stufenkanten umgeben sind [Hei99]. Durch Nanostrukturierung veränderte Oberflächenbereiche stellen damit stärker wirkende Streuzentren für den Oberflächenstrom dar als Stufenkanten.

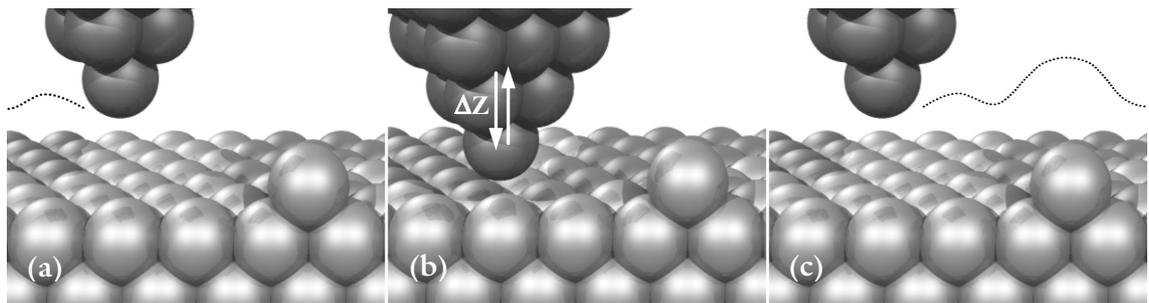
Nicht zuletzt bei der Bestimmung auftretender Leckströme nanoskopischer Strukturen [Hei98], aber auch für eine bessere Interpretation von Tunnelbildern ist eine Kenntnis dieser oberflächennahen Ströme hilfreich.

### 4.1.3 Manipulation mit Spannungspulsen

Der Wunsch, Atome auf einer Oberfläche lateral zu positionieren und dabei ihren Aufenthaltsort zwischen Spitze und Probe zu verlagern, führt unmittelbar zur Methode der Manipulation mit Spannungspulsen. Die Möglichkeit hierbei, die Tunnelspannung quasi als Steuergröße für den Atomtransfer einzusetzen, wurde bereits bei tiefen Temperaturen eindrucksvoll unter Beweis gestellt [Eig90, Mey99]. Es stellt sich jedoch die Frage, ob dies auch bei Raumtemperatur auf einer Oberfläche wie der Si(111)7x7 möglich ist. Durch die Applikation von Spannungspulsen erreicht man in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Spitze eine Vielzahl von Effekten. Für eine gute Lokalisierung ist es dabei zunächst sinnvoll, die Spannungspulse bei einem kleineren als dem zur Abbildung verwendeten Abstand zu applizieren. Zwar existieren Modelle, die eine Abnahme der lateralen Auflö-

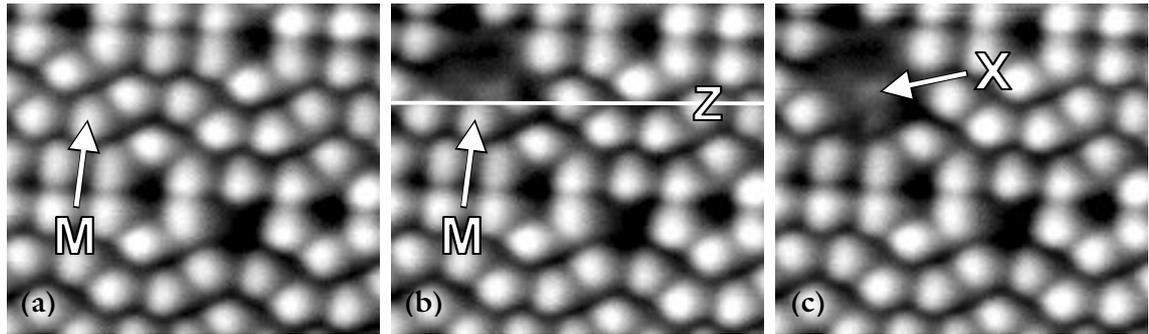
sung mit Verringerung des Tunnelabstandes feststellen [Gar86], jedoch zeigten bereits erste hier durchgeführte Experimente, dass die Lokalisierung und Reproduzierbarkeit von Manipulationsexperimenten bei kleinen Tunnelabständen deutlich größer ist. Dies hängt nicht zuletzt mit dem starken Einfluss chemischer Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zusammen.

Drei Parameter bestimmen im wesentlichen Art und Umfang der auftretenden Effekte bei einem Manipulationsexperiment: der eingestellte Tunnelabstand  $d$ , Betrag und Polarität des Spannungspulses  $U$  und seine Dauer  $t$ . Dabei ist es auch möglich, auf den Einsatz elektrischer Felder ganz zu verzichten (siehe Abschnitt 4.1.5).



**Abbildung 16** Ablauf eines Manipulationsexperimentes: (a) RTM-Aufnahme der zu manipulierenden Oberfläche. (b) Annäherung der Spitze an das zu manipulierende Atom um einen Betrag  $\Delta Z$  bei abgeschalteter Tunnelspannung, anschließend Applikation eines Spannungspulses und daraufhin Rückkehr der Spitze in die Ausgangsposition. (c) Fortsetzung der Bildaufnahme.

Den prinzipiellen Verlauf eines Manipulationsexperimentes zeigt Abbildung 16. Dabei wird zunächst die Spitze an einen durch den Experimentator bestimmten Ort der Oberfläche positioniert. Daraufhin wird die Regelung und nachfolgend die Tunnelspannung ausgeschaltet und anschließend der Tunnelabstand um einen bestimmten Betrag  $\Delta Z$  verringert. Der eventuellen Applikation eines Spannungspulses folgt die Rückkehr der Spitze in die Ausgangsposition und die Fortsetzung des Abbildungsvorganges. Zwischen den einzelnen Umschaltvorgängen liegen zum Zwecke der Anpassung Pausen im Bereich von  $100 \mu\text{s}$  bis  $100 \text{ms}$ . Dadurch können Positionsabweichungen durch eine Drift und Störungen durch Umschaltvorgänge auf ein Minimum reduziert werden. Für die Manipulation selbst kann die Bildaufnahme an einer beliebigen Stelle unterbrochen werden. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten für den zeitlichen Ablauf. Entweder die Manipulation des betreffenden Atoms erfolgt genau dann, wenn die Spitze im Verlauf der Abbildung die gewünschte Position erreicht hat – ein Beispiel dazu wird in Abbildung 18 weiter unten vorgestellt – oder aber der Manipulationsort und die aktuelle Position der Spitze liegen einige Nanometer voneinander entfernt. In diesem Fall besteht dann die Möglichkeit, das betreffende Atom entweder kurz vor oder nach dessen erfolgter Abbildung zu manipulieren. Aus Gründen der Positioniergenauigkeit wurde bei der Mehrzahl der hier vorgestellten Experimente die letzte Methode angewandt. Zwischen der Abbildung und Manipulation liegen dabei typischerweise Zeiten im Bereich einiger Sekunden. Abbildung 17 zeigt hierzu ein Beispiel.

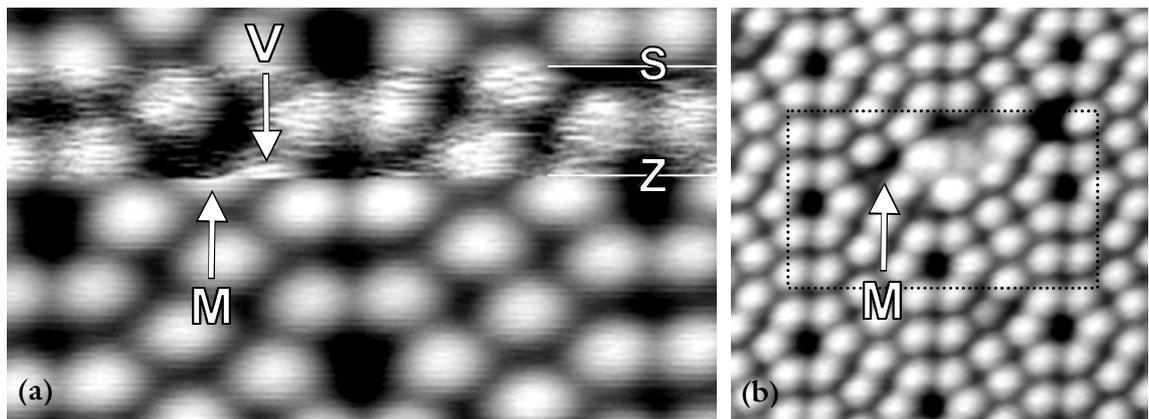


**Abbildung 17** Manipulation eines center-Adatoms der FH am Ort M durch Annäherung der Spitze um 0,25 nm und Applikation eines Spannungspulses mit  $U = 2 \text{ V}$ ,  $t = 1 \text{ ms}$ . (a) RTM-Aufnahme vor der Manipulation. (b) Aufnahme während der Manipulation. Die Abbildung der Oberfläche wird kurz oberhalb der Manipulationsposition in Zeile Z unterbrochen, wodurch die auftretenden Effekte unmittelbar darauf sichtbar werden. (c) RTM-Aufnahme ca. 30 s nach der Manipulation. Bildgröße:  $5 \times 4 \text{ nm}^2$ ,  $U = 2 \text{ V}$ ,  $I = 1,5 \text{ nA}$ .

Wie bei allen in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen erfolgt die Abtastung der Oberfläche zeilenweise von unten nach oben. In dem Moment in dem sich die Spitze in Zeile Z befindet (siehe Abbildung 17b), wird hier ein center-Adatom der FH etwa drei Sekunden nach seiner vollständigen Abbildung durch einen Spannungspuls von  $U = +2 \text{ V}$  am Ort M ausgelöst. Dies geschieht bei einem um 0,25 nm verringerten Abstand. Darüber hinaus verschwinden – wie bereits in Abbildung 17b zu erkennen – die „dangling-bond“-Zustände von drei weiteren benachbarten Adatomen. Das volle Ausmaß der Manipulation zeigt sich in der Folgeaufnahme in Abbildung 17c, die ca. 30 Sekunden später entstand. Erstaunlich ist, dass obwohl hier mehrere Atome der Oberfläche modifiziert wurden, sich keinerlei Veränderungen der Spitze feststellen lassen. Ein Vergleich der Abbildung oberhalb und unterhalb von Zeile Z in Abbildung 17b macht dies deutlich. Diese Tatsache lässt vermuten, dass keine Atome von der Probe zur Spitze transferiert wurden. Möglicherweise geht ein Teil der ausgelösten Adatome eine Bindung mit den unbesetzten Zuständen von noch in der Struktur verankerten Adatomen ein. Dies würde auch die nach wie vor messbare Zustandsdichte zwischen den ursprünglichen Adatompositionen erklären (siehe X in Abbildung 17c). Auch eine Veränderung des dort zwischen den Einheitszellenhälften befindlichen Dimers ist wahrscheinlich. Endgültig klären lässt sich der exakte Ablauf an Hand der hier vorliegenden Aufnahmen jedoch nicht. Dieses Beispiel macht auf jeden Fall deutlich, wie komplex die in Folge eines Manipulationsexperimentes entstehenden Strukturen sein können. Ohnehin war die hier zu beobachtende Strukturveränderung nur eine von vielen, meist weitreichenden Modifikationen der Oberfläche. Ein weiteres Problem stellt die geringe Reproduzierbarkeit derartiger Experimente dar. Nur etwa ein Drittel der unter diesen Bedingungen ( $\Delta Z = 0,25 \text{ nm}$ ,  $U = +2 \text{ V}$ ,  $t = 1 \text{ ms}$ ) durchgeführten Experimente zeigte überhaupt eine Veränderung der Oberfläche. Damit stellt sich die Frage nach den Ursachen für diese zum Teil drastischen Unterschiede im Ergebnis der Manipulation bei gleichbleibender Spitze. Ein Grund ist die Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten, aber auch des Tunnelstromes von einer Abstandsänderung. Darüber hinaus hat eine geringe laterale Abweichung von 100 pm bei einer hier vorliegenden Korrugation der gleichen Größenordnung eine Variation des Tunnelabstandes von mindestens 30 pm zur Folge. Diese trägt wiederum zu einer Variation des Transmissionskoeffizienten bei. Aber auch eine reversible Modifikation, nicht zuletzt bedingt durch die Temperatur von 300 K,

bei der ausgelöste Atome noch vor der Fortsetzung des Abbildungsvorganges wieder in ihre Ausgangsposition zurückkehren, ist möglich. In Abschnitt 4.1.5 wird dazu an Hand spektroskopischer Messungen bei kleinen Spannungen ein Beispiel aufgezeigt. Ist die Zeitspanne bis zur Rückkehr der ausgelösten Atome in ihre Ausgangsposition jedoch groß genug, dann besteht auf diese Weise prinzipiell die Möglichkeit, das Verhalten singulärer Atome auf Oberflächen zu untersuchen (siehe Abschnitt 4.1.4).

Ein Nachteil der Vor- bzw. Rückpositionierung der Spitze im Verlauf der Nanostrukturierung ist der oft große zeitliche Abstand der Aufnahmen vor bzw. nach der Manipulation. Dadurch lassen sich kurzlebige Zustände mit einer Lebensdauer im Bereich weniger Sekunden oder gar Millisekunden nicht oder nur teilweise beobachten. Interessant ist in diesem Zusammenhang die bereits oben erwähnte Methode der gleichzeitigen Abbildung und Manipulation, durch die eine hohe zeitliche Auflösung bei der Abbildung der auftretenden Effekte erreicht werden kann. Sie erfordert zwar eine ständige Überwachung der Spitzenbewegung während einer Bildaufnahme, zeigt aber unter Umständen interessante Details der auftretenden Effekte.



**Abbildung 18** Manipulation eines center-Adatoms der FH durch Annäherung der Spitze am Ort M um 0,42 nm. (a) RTM-Aufnahme während der Manipulation, Bildgröße: 5 x 3 nm<sup>2</sup>. (b) RTM-Aufnahme 180 s danach, Bildgröße: 8 x 8 nm<sup>2</sup>.

Abbildung 18 zeigt hierzu ein Beispiel. Bei diesem Experiment erfolgt die Manipulation eines center-Adatoms der FH parallel zur Abbildung des Atoms. Wie zu erkennen, besteht dadurch die Möglichkeit, auftretende Effekte – in diesem Fall die Verlagerung des Atoms in Zeile Z – sehr genau und mit einer Verzögerung von nur einigen Millisekunden zu beobachten (Position M nach V). Wie in Abbildung 18a zu sehen, setzt in Zeile Z unmittelbar nach der Manipulation eine Fluktuation ein, die jedoch nach ca. 4 Sekunden in Zeile S spontan wieder verschwindet. Diese Fluktuation lässt sich auf eine Veränderung im Bereich des Spitzenapex zurückführen. Ein vollständiges Bild von den entstandenen Strukturen zeigt sich in der Folgeaufnahme in Abbildung 18b. Auch hier entsteht wieder eine komplexe Struktur unter Beteiligung zahlreicher Atome. Die Ursache für die Entstehung derartiger Komplexe ist die häufig auftretende Wechselwirkung der erzeugten Strukturen mit der Spitze im weiteren Verlauf der Abbildung aber auch spontane Folgereaktionen zur Minimierung der Oberflächenenergie. Nicht selten kommt es dabei auch zu einer Veränderung der Spitze, die eine weitere atomare Abbildung der Oberfläche zunächst verhindert.

Durch weitere Spannungspulse an vom Manipulationsort entfernten Positionen der Probe kann diese jedoch in den meisten Fällen wieder hergestellt werden.

Bei der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit kann eine signifikante Zunahme der Ereigniswahrscheinlichkeit für eine bestimmte Schwellspannung nicht festgestellt werden. Auch das Vorzeichen der Spannungspulse im Bereich unterhalb von 10 V hat keinen deutlichen Einfluss auf Art und Umfang der Manipulation. Eine Zunahme der Dauer der Pulse führt zu einem linearen Anstieg der Ereigniswahrscheinlichkeit und dem Umfang der Effekte. Das ist ein Hinweis darauf, dass mit steigender Zahl der Elektronen auch die Wahrscheinlichkeit für das Aufbrechen atomarer Bindungen steigt. Dies deutet auf eine durch inelastisch tunnelnde Elektronen hervorgerufene Mehrfachschwingungsanregung der Adatombindungen hin [Wal93]. Im Falle der monoatomaren Manipulationen steigt der Strom für die Dauer der Pulse auf Werte im Bereich von einigen  $\mu\text{A}$ . Das heißt, dass damit pro ausgelöstem Atom etwa  $10^{13}$  Elektronen pro Sekunde in den betroffenen Bereich tunneln. Führt die inelastische Anregung zur Ionisierung eines Oberflächenatoms, wird dies anschließend im elektrischen Feld beschleunigt [Tso91]. Die durch TSONG et al. dafür berechnete Feldstärke ist für  $\text{Si}^{2+}$ -Ionen am geringsten und beträgt 23 V/nm. Eine erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit für positive Spannungen kann jedoch in den hier gezeigten Experimenten nicht gefunden werden.

In einigen Arbeiten wird eine Temperaturerhöhung im Bereich des Spitzenapex und damit ein Abschmelzen bestimmter Teile von Spitze oder Probe als Ursache für die beobachteten Modifikationen angeführt. Die durch den fließenden Strom zu erwartenden Temperaturerhöhungen liegen jedoch deutlich unter 10 K [Mar89, Kön97]. Der klassische Begriff der Temperatur für Strukturen bestehend aus wenigen Atomen ist für den Bereich des Spitzenapex ohnehin fragwürdig.

Aussagekräftiger sind hier theoretische Ansätze zur Berechnung der Elektronendichte als Funktion der Feldstärke und des Tunnelabstandes [Kob97]. Sie zeigen, dass die induzierte Elektronendichte mit der Abnahme des Tunnelabstandes stark zunimmt. Auch sind Auswirkungen auf die Elektronendichteverteilung, hervorgerufen durch das angelegte elektrische Feld, bei kleinen Abständen besonders stark. Damit sind atomare Manipulationen im wesentlichen bestimmt durch:

(A) chemische Wechselwirkungen, d.h. Überlagerungen der Wellenfunktionen von Spitze und Probe bis hin zur Induktion von Ladungen und damit eine Absenkung der Tunnelbarriere [Kob97],

(B) die Wirkung des Elektronenstromes und damit Anregung bestimmter Bindungen in antibindende Zustände aber auch die Erzeugung von Ionen [Tso91, Wal93, She97, Fol98] und schließlich

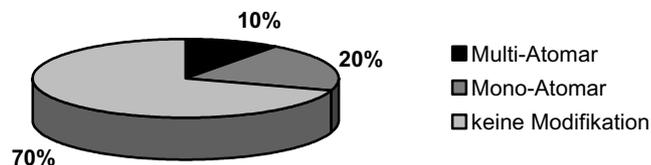
(C) die Wirkungen des elektrischen Feldes auf Dipole, polarisierbare Atome und entstehende Ionen [Tso91, Lyo91].

Den entscheidenden Anteil haben bei den hier vorgestellten Ergebnissen die Auslöseprozesse (A) und (B). Die Potentialverhältnisse sorgen nur bedingt für eine gerichtete Bewegung der Atome, deren Wechsel zur Spitze oder in andere Bereiche der Oberfläche eher ein statistisches Verhalten bei Raumtemperatur zeigt. Dies wird auch unterstützt durch die Ergebnisse in Abschnitt 4.1.5, in denen eine Auslösung einzelner Atome allein durch

chemische Wechselwirkungen (A) demonstriert wird. Doch zunächst sei im folgenden Abschnitt das Verhalten derartig ausgelöster Atome im Anschluss an ein Manipulationsexperiment beschrieben.

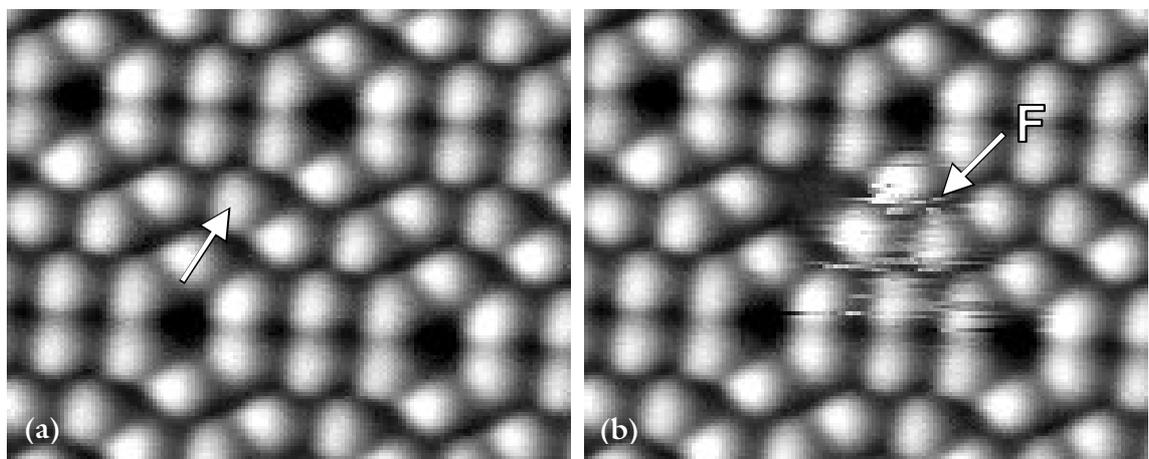
#### 4.1.4 Manipulation und Oberflächenfluktuation einzelner Atome

Bei Pulszeiten von weniger als 5 ms, Spannungen kleiner als 3 V und einer Annäherung auf einen elektronischen Abstand von etwa 0,1 nm ( $\Delta Z = 0,25$  nm) gelingt es bei etwa 20 % der Manipulationsexperimente genau ein Oberflächenatom der Si(111)7×7-Oberfläche durch einen Spannungspuls auszulösen. Zählt man hierbei die Versuche ohne jegliche Effekte hinzu, erreicht man Anteile von bis zu 90 % für die Auslösung von keinem oder eben genau einem Atom (siehe Abbildung 19). Vergleichbar hohe Reproduzierbarkeiten erzielen DUJARDIN et al. bei der Manipulation der Ge(111)-Oberfläche [Duj98].



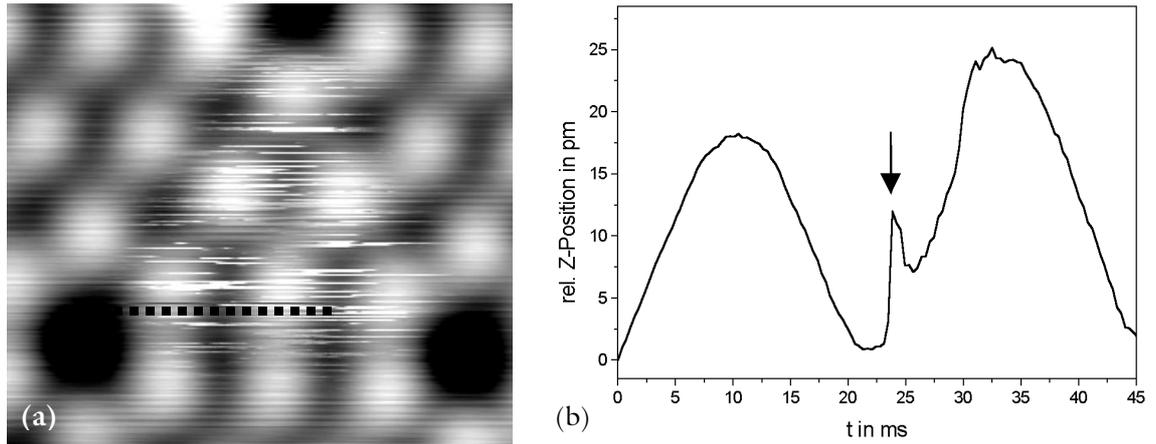
**Abbildung 19** Ausmaß der Strukturveränderungen bei einer Annäherung der Spitze auf einen elektronischen Abstand von 0,1 nm und Applikation eines Spannungspulses von  $U = 2$  V,  $t = 1$  ms.

Abbildung 20 zeigt die erfolgreiche Auslösung eines center-Adatoms der FH durch eine Annäherung der Spitze um 0,25 nm und anschließende Applikation eines Spannungspulses von  $U = +2$  V und  $t = 1$  ms (siehe Pfeil in Abbildung 20a). Wie in Abbildung 20b zu sehen, treten dabei immer wieder in der Nähe des Manipulationsortes lokale Fluktuationen innerhalb einer Einheitszellenhälfte auf (siehe F in Abbildung 20b).



**Abbildung 20** Manipulation eines center-Adatoms der FH durch Annäherung der Spitze um 0,25 nm auf einen elektronischen Abstand von ca. 0,1 nm und Applikation eines Spannungspulses ( $U_{\text{Puls}} = +2$  V,  $t = 1$  ms) am Ort des in (a) gezeigten Pfeils. (b) Aufnahme 30 s danach, Bildgröße:  $5 \times 4$  nm<sup>2</sup>,  $U_{\text{Abb}} = 2$  V,  $I_{\text{Abb}} = 0,5$  nA.

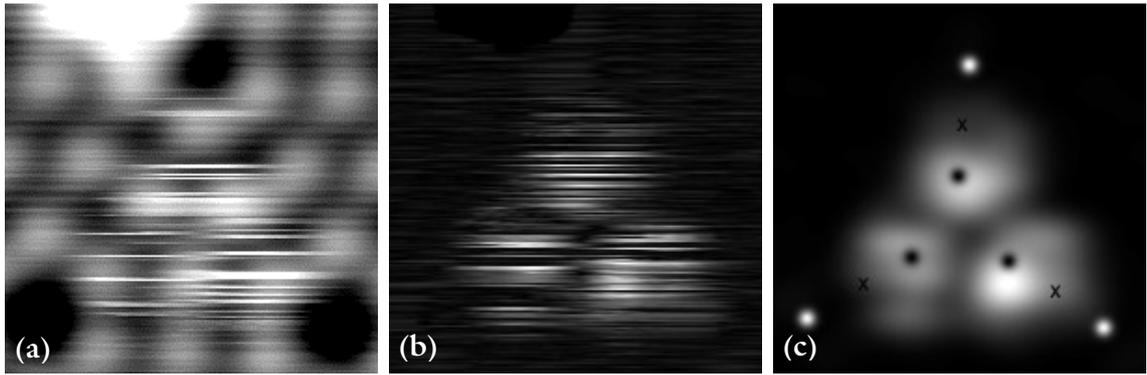
Mehrere dieser Fluktuationen lassen sich auf einer Oberfläche erzeugen, jedoch wurden sie nie in unmittelbar benachbarten Einheitszellenhälften gefunden. Es stellt sich damit die Frage, worum es sich bei den hier beobachteten Fluktuationen handelt und ob diese durch die lokale Diffusion des zuvor ausgelösten Siliziumatoms verursacht werden. Auch ist bislang unklar, weshalb diese Fluktuationen innerhalb einer Einheitszellenhälfte lokalisiert sind. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die zeitliche und laterale Verteilung dieser Fluktuationen genauer untersucht. Dazu wurde zunächst mit Hilfe von Messungen hoher Rastergeschwindigkeit die Natur der Fluktuationen näher bestimmt.



**Abbildung 21** (a) RTM-Aufnahme einer Fluktuation, aufgenommen mit einer Rastergeschwindigkeit von 70 nm/s, (b) Höhenprofil durch die in (a) gezeigte gestrichelte Linie. Die x-Achse zeigt anstelle der lateralen Position die Scanzeit.

Wie in Abbildung 21 zu sehen, kommt es hierbei im Bereich der betroffenen Einheitszellenhälfte immer wieder zu einem kurzzeitigen Rückzug der Spitze um 5 pm - 20 pm (siehe Pfeil in Abbildung 21b). Die Dauer dieses Rückzugs hängt dabei nur gering von der Regelgeschwindigkeit ab und liegt stets im Bereich von einigen Millisekunden. Genau zwischen der Adatom- und Restatomposition wird die Spitze zumeist am stärksten zurückgezogen. Dies deutet zunächst auf eine Wechselwirkung mit den zwischen den Adatomen liegenden Restatomzuständen und einem der Adatome hin. Um zu klären, an welchen Orten der Einheitszellenhälfte diese Fluktuationen am häufigsten auftreten, wurden aufeinanderfolgende Messungen miteinander verglichen und auftretende Unterschiede durch Differenzbildung sichtbar gemacht. Wie in Abbildung 22 zu sehen, können dadurch die fluktuationsinduzierten Spitzenbewegungen extrahiert werden. Summiert man nun einige Differenzbilder verschiedener Aufnahmen, so erhält man ein Abbild der lateralen Verteilung der Fluktuationswahrscheinlichkeit (siehe Abbildung 22c).

Bei der Untersuchung dieser Aufnahmen fällt auf, dass die Fluktuationswahrscheinlichkeit im Bereich der Restatompositionen am höchsten ist. Dies unterstützt ein Modell, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der diffundierenden Spezies im Bereich der Restatome maximal ist. Möglich ist in diesem Zusammenhang eine Bindung des ausgelösten Atoms an einen der Restatomzustände (vgl. Abbildung 2). Damit wäre auch die Beschränkung der Fluktuation auf eine Einheitszellenhälfte erklärt. SATO et al. finden sehr ähnlich aussehende Fluktuationen bei der Adsorption von Silizium auf Si(111)7x7.



**Abbildung 22** Bestimmung der lokalen Verteilung von Fluktuationshäufigkeiten durch Summation von absoluten Differenzbildern. (a) RTM-Aufnahme der Fluktuationen, Bildgröße:  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ,  $U = +2 \text{ V}$ ,  $I = 0,5 \text{ nA}$ . (b) Absoluter Betrag der Differenz zweier aufeinanderfolgender RTM-Aufnahmen. (c) Mittelwert aus 4 Differenzbildern, stellvertretend für Orte mit hoher Fluktuationswahrscheinlichkeit. Zur Orientierung sind corner-hole-Positionen weiß, Restatompositionen schwarz und die corner-Adatome mit Kreuzen gekennzeichnet.

Dabei bestimmen sie jedoch mit Hilfe der Atom-Verfolgungsmethode („atom-tracking-technique“ [Swa96]) eine ganz andere Verteilung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des diffundierenden Atoms [Sat00a, Sat00b]. Ihr Maximum liegt genau in der Mitte der Einheitszellenhälfte. Ihre Ergebnisse bei 210 K zeigen jedoch eine sehr ähnliche Verteilung im Bereich der Restatome wie in Abbildung 22c. Das lässt vermuten, dass SATO et al. eventuelle Temperaturerhöhungen – z.B. durch den verwendeten Siliziumverdampfer – nur ungenügend berücksichtigt haben, was auch die Übereinstimmung der Maxima bei 210 K mit den hier gezeigten Ergebnissen bei 300 K erklärt. Ihre Untersuchungen bei 80 K zeigen eine noch deutlichere Lokalisierung im Bereich der Restatome, bei deutlich eingeschränkter Intensität der Fluktuationen. All diese Resultate decken sich mit der Vorstellung, eines an ein Restatom und wechselweise verschiedene Adatome gebundenes Siliziumatom. Da die Zustände der Adatome jedoch nach wie vor sichtbar sind, ist es wahrscheinlich, dass die gerade abgebildeten Atome nicht oder zumindest nur sehr kurzzeitig an diesen Bindungen partizipieren. Inwieweit der Tunnelabstand und andere Parameter Einfluss auf die Fluktuationen ausüben wurde im Rahmen der Experimente nicht näher untersucht, brächte aber sicher einige weitere Hinweise. Auch ist zu vermuten, dass der Einfluss der Tunnelspitze diese hier zu beobachtenden Fluktuationen induziert.

Aus der Temperaturabhängigkeit bestimmen SATO et al. eine Aktivierungsenergie von 1,1 eV für die Fluktuationen. Ihre Arbeiten zeigen darüber hinaus, weshalb sich keine unmittelbar benachbarten Fluktuationen finden lassen. In diesem Fall käme es zur Bildung eines Tetramers, bestehend aus den zwei diffundierenden Atomen und den sich gegenüberliegenden center-Adatomen [Sat00a]. Eine gezielte Herstellung eines solchen Tetramers ist bislang jedoch mit Hilfe der atomaren Manipulation noch nicht gelungen, sollte aber bei hohen Temperaturen prinzipiell möglich sein.

Für den Verlauf der lokalen Diffusion ist auch ein Mechanismus vergleichbar, der von der Diffusion von  $\text{O}_2$  auf der  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche her bekannt ist [Tso01]. Auch hier wechselt das Adsorbat über die zeitweilige Bindung mit einem Restatom zur benachbarten Adatomposition. Das Maximum der Zustandsdichte findet sich hierbei zwischen der Restatom- und einer Adatomposition.

Fluktuationen vergleichbarer Natur finden sich auch bei der Adsorption von Zinn auf der Si(111)7x7-Oberfläche [Xie01]. XIE et al. stellen dabei fest, dass die Fluktuationen bei sehr geringen Strömen verschwinden. Da auch der Tunnelabstand mit sinkenden Strömen steigt, muss dies nicht zwangsweise auf einen Einfluss des sinkenden Tunnelstromes hindeuten.

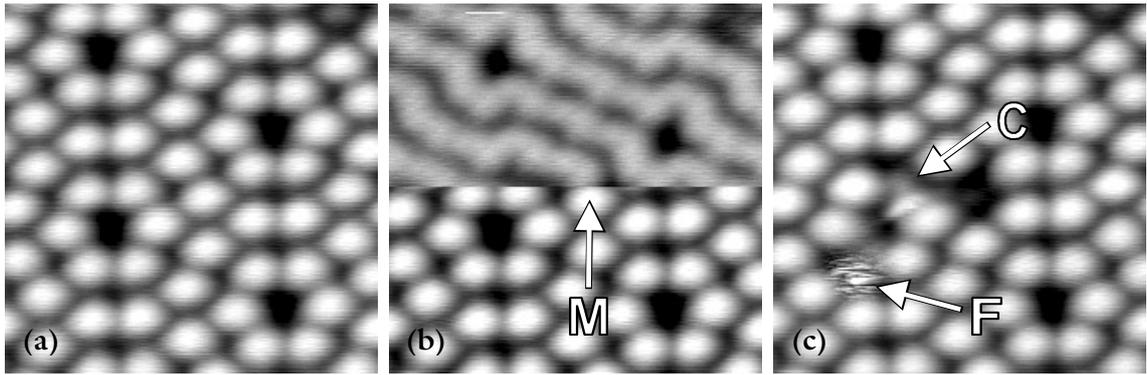
Als Ursache für das kurzzeitige Zurückziehen der Spitze ist die Bindung des Siliziumatoms an die Rastertunnelspitze denkbar. In deren Folge kommt es zur Erhöhung des Tunnelstromes und damit zur entsprechenden Reaktion des Reglers. Durch dieses Zurückziehen wird wiederum die Bindung erneut aufgebrochen, was auch durch die Tatsache gestützt wird, dass die höchsten Amplituden genau zwischen einer Restatom- und einer Adatomposition gefunden werden.

Einen weiteren Beleg dafür, dass es sich bei den hier gezeigten Fluktuationen um das ausgelöste Siliziumatom handelt und dass dieses auch in seine Ursprungsposition zurückkehren kann, wird im folgenden Abschnitt an Hand von Beispielen zur Manipulation von Atomen ohne Spannungspulse aufgeführt.

#### 4.1.5 Atomare Manipulation ohne Spannungspulse

Da im letzten Abschnitt kein signifikanter Einfluss der Pulsspannung auf das Manipulationsergebnis festgestellt werden konnte, stellt sich die Frage, ob denn eine atomare Manipulation auch ohne Unterstützung durch ein elektrisches Feld möglich ist. Durch Experimente dieser Art besteht prinzipiell die Möglichkeit, den unterschiedlichen Einfluss der chemischen und elektronischen Wirkungsmechanismen abzuschätzen.

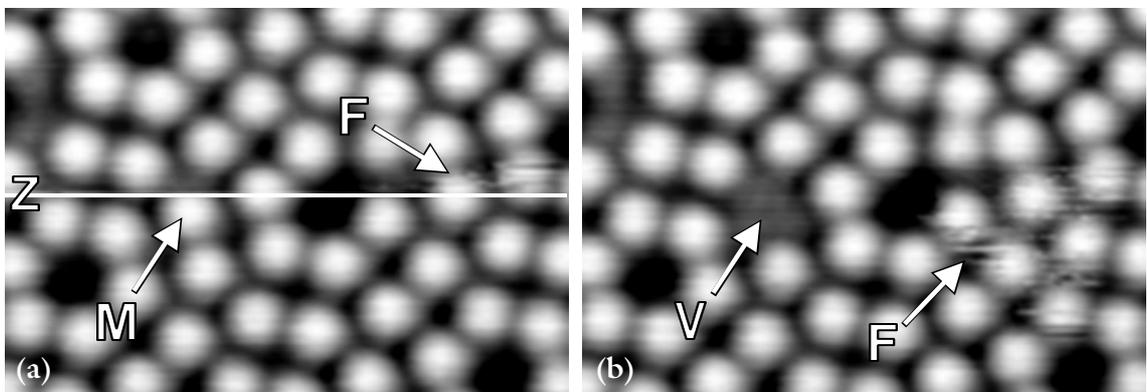
Bei diesen Untersuchungen wurde eine Vielzahl von Manipulationsexperimenten durchgeführt, bei denen lediglich die Spitze für die Dauer einiger Millisekunden aus ihrer ursprünglichen Position in Richtung der Probe bewegt wurde. Wie auch bei der Manipulation mit Hilfe von Spannungspulsen sind die dabei auftretenden Effekte sehr vielfältig. Auch ist die Rastertunnelspitze in fast 50 Prozent der Fälle von einer Veränderung mitbetroffen. Abbildung 23 zeigt hierzu ein Beispiel, bei dem die Spitze für die Dauer von 10 ms für 0,45 nm an ein center-Adatom der FH angenähert wurde. Wie in Abbildung 23b zu sehen, verschlechtert sich die Auflösung der Spitze deutlich, was auf Grund der zu beobachtenden Verlagerung der Z-Position der Spitze mit einer Aufnahme eines oder mehrerer Atome in Verbindung gebracht werden kann. Durch die Wiederherstellung der Auflösung an einem anderen Ort der Probe mit Hilfe weiterer Manipulationen konnte schließlich 150 Sekunden später das Ergebnis des Manipulationsexperimentes in einer weiteren RTM-Aufnahme dokumentiert werden (siehe Abbildung 23c). Man erkennt neben der Entfernung des betroffenen center-Adatoms eine ungewöhnliche Veränderung eines corner-Adatoms der Nachbarzelle (siehe C) sowie eine sehr lokale Fluktuation oberhalb eines corner-Adatoms einer weiteren FH (siehe F).



**Abbildung 23** Manipulation eines center-Adatoms der FH durch Annäherung der Spitze um 0,45 nm an das durch M gekennzeichnete Adatom. (a) RTM-Aufnahme vor der Annäherung. (b) RTM-Aufnahme während der Manipulation, in deren Folge sich die Auflösung drastisch verschlechtert. (c) RTM-Aufnahme nach der Manipulation. Vor der Aufnahme in (c) wurde die Auflösung durch Spannungspulse an einem 30 nm von der Manipulationsposition entfernten Ort wiederhergestellt.

Wie auch an diesem Beispiel deutlich wird, ist eine Klärung der einzelnen Details und Zusammenhänge infolge der Manipulation auf Grund der zahlreichen Varianten nicht möglich. Aber auch bei der Manipulation ohne Spannungspulse treten wieder die bereits im vorigen Abschnitt genannten lokalen Fluktuationen innerhalb einer Einheitszellenhälfte auf. Diese erscheinen in der Mehrzahl in unmittelbar benachbarten Einheitszellenhälften. In einigen Fällen findet man diese jedoch auch bis zu 10 nm entfernt. Dies deutet darauf hin, dass ausgelöste Atome der Oberfläche für eine bestimmte Zeit an der Spitze adsorbieren um anschließend an anderer Stelle in Form einer Fluktuation erneut sichtbar zu werden. Auch die Lage der Vakanzen und Fluktuationen relativ zur Bewegungsrichtung der Spitze unterstützt diese These.

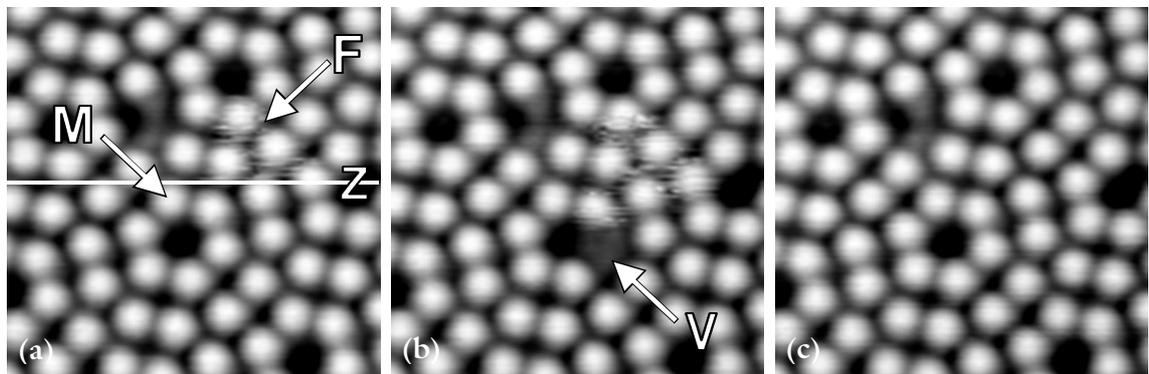
Abbildung 24 zeigt hierzu ein Experiment, bei dem durch Annäherung der Spitze an die Probe um 0,35 nm am Ort M in Abbildung 24a ein center-Adatom der FH ausgelöst wurde. Die dabei entstehende Vakanz V ist in der Folgeabbildung in Abbildung 24b zu sehen. Die Manipulation selbst wird in dem Moment durchgeführt in dem die Abbildung der Zeile Z erfolgt. Aus diesem Grund erscheinen auch unmittelbar nach der Manipulation oberhalb dieser Zeile die ersten Fluktuationen (F).



**Abbildung 24** (a) Manipulation eines center-Adatoms der FH (M) durch Annäherung der Spitze an die Probe um 0,35 nm für 1 ms. (b) RTM-Aufnahme 20 s später. Die Auslösung und damit Entstehung einer Vakanz (V) ist unmittelbar verbunden mit dem Auftreten von Fluktuationen (F).  $U = 2$  V,  $I = 1$  nA, Bildgröße:  $7 \times 4$  nm<sup>2</sup>.

Diese befinden sich mehr als 2 nm entfernt vom eigentlichen Manipulationsort und liegen in Richtung der Spitzenbewegung im Anschluss an die Manipulation. Entsprechend der lateralen Verlagerung und einer Rastergeschwindigkeit von 130 nm/s beträgt damit die Verweildauer des ausgelösten Atoms auf der Spitze mindestens 15 ms, eine für atomare Prozesse verhältnismäßig lange Zeit. Damit stellt sich die Frage, warum sich das übertragene Atom auf der Spitze nicht genauso verhalten soll, wie das als Fluktuation zu beobachtende. Ursache für die Verweildauer wäre dann die Zeit für das Zustandekommen einer bestimmten atomaren Konfiguration, in deren Folge das ausgelöste Atom wieder zur Probe übergeht. Fluktuationen im Bereich des Spitzenapex, wie sie in Abschnitt 4.1.3 beobachtet wurden, unterstützen diesen Ansatz. Auch erklären DUJARDIN et al. ihre Manipulationsexperimente auf Ge(111) mit Zeiten im Bereich von Millisekunden mit Diffusionsmechanismen im Bereich des Spitzenapex [Duj98].

In der Mehrzahl treten die beobachteten Fluktuationen in Einheitszellenhälften auf, die mindestens durch ein Adatom im Grundzustand von der erzeugten Vakanz getrennt sind. In keinem Fall wurde die erzeugte Vakanz innerhalb der gleichen Einheitszellenhälfte der Manipulation gefunden. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Fluktuation selbst durch das ausgelöste Atom verursacht wird, welches andernfalls leicht in seine Ursprungsposition zurückkehren würde. Damit sollte in bestimmten Fällen auch eine Rückkehr des ausgelösten Atoms in seine Ursprungsposition beobachtet werden können. Das im folgenden beschriebene Experiment zeigt dazu ein Beispiel.



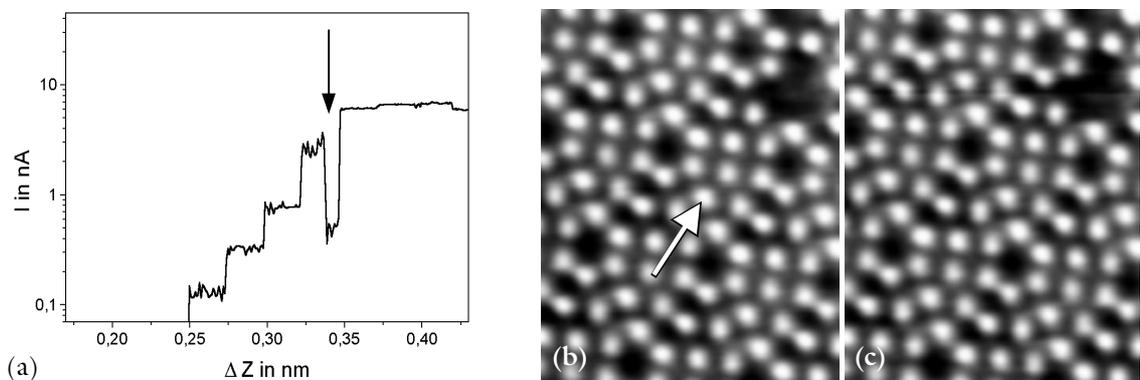
**Abbildung 25** (a) RTM-Aufnahme während der Auslösung eines corner-Adatoms der UH durch Annäherung der Spitze an die Probe um 0,35 nm an Position M. Unmittelbar nach der Manipulation kann in einer Nachbarzelle die lokale Fluktuation F eines ausgelösten Atoms beobachtet werden. In der Folgeaufnahme in (b) erkennt man das Fehlen des ausgelösten corner-Adatoms (V) in einer anderen Einheitszelle. (c) Weitere 20 s später ist sowohl die Fluktuation als auch die erzeugte Vakanz verschwunden.  $U = 2$  V,  $I = 1$  nA, Bildgröße:  $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>.

Wie in Abbildung 25 zu sehen, wird hier die Spitze am Ort M um 0,35 nm an ein corner-Adatom der UH angenähert. Dies geschieht in dem Moment, in dem die Abbildung der Zeile Z erfolgt. Unmittelbar nach der Manipulation – also oberhalb der Zeile Z – wird dabei wieder das typische Muster der bereits diskutierten Fluktuationen erkennbar. Darüber hinaus sind jedoch keine weiteren Veränderungen festzustellen. Anders jedoch im folgenden Bild (siehe Abbildung 25b). Deutlich zu erkennen ist hier eine Vakanz V anstelle des fehlenden corner-Adatoms. Allerdings, und das ist ungewöhnlich, in einer völlig anderen, etwa 1 nm entfernten Einheitszellenhälfte. In der darauffolgenden RTM-Auf-

nahme (siehe Abbildung 25c) etwa 20 s später ist diese erzeugte Vakanz aber auch die zuvor beobachtete Fluktuation wieder verschwunden. Da weder an der Spitze noch in einer Entfernung von 50 nm auf der Oberfläche keine weiteren Veränderungen festgestellt wurden, kann damit mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass es sich bei dem ausgelösten Atom um den Verursacher der Fluktuation handelt. Auch eine Involvierung weiterer Atome etwa zur Paarbildung kann auf Grund der gemachten Beobachtungen als unwahrscheinlich angesehen werden. Einen nicht unwesentlichen Anteil an der Rückkehr des Atoms in seine Ursprungsposition dürfte auch das durch die Spitze hervorgerufene inhomogene elektrische Feld haben. Seine Wirkung wird, allerdings in einem anderen Zusammenhang, in Abschnitt 4.3.3 noch eingehender diskutiert.

Der scheinbare Positionierfehler – also der Unterschied zwischen dem Ort der entstehenden Vakanz und der eigentlichen Manipulations- bzw. Tunnelposition – hat sehr wahrscheinlich seine Ursache in der komplexen atomaren Struktur der Spitze. Der Ort des maximalen Tunnelstromes an der Spitze muss bei einem großen Krümmungsradius nicht zwangsweise auch der Ort der höchsten chemischen Aktivität sein. Diese These wird durch die Beobachtung unterstützt, dass laterale Abweichungen von der Tunnelposition zumeist in der gleichen Richtung und nur in Entfernungen von weniger als 3 nm beobachtet wurden. Auch traten die ansonsten recht selten zu beobachtenden Abweichungen mit bestimmten Spitzen gehäuft auf. Eventuell auftretende Kriech- oder Drifteffekte des Spitzen-Positioniersystems können als Ursache ausgeschlossen werden, da durch kleine Messfelder und kurze Manipulationszeiten dafür gesorgt wurde, dass laterale Abweichungen stets kleiner als 0,1 nm waren.

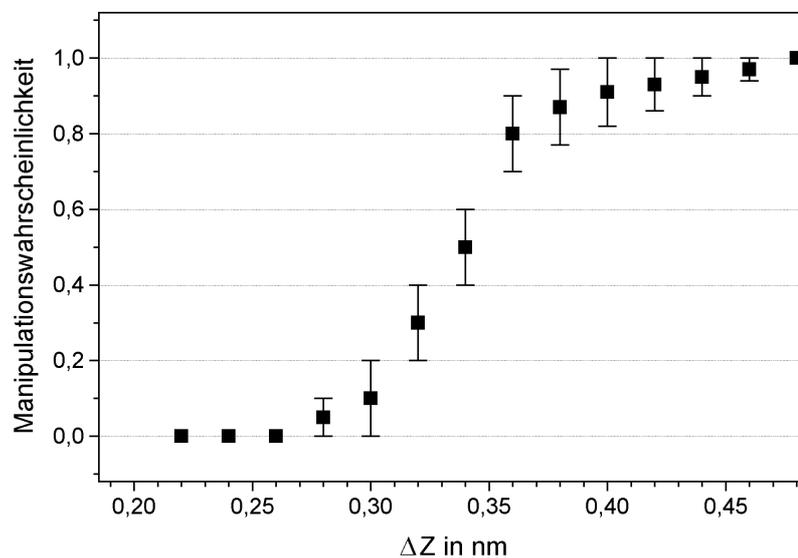
Um nun die Mechanismen des Atomtransfers besser zu verstehen und auch um weitere Details sichtbar zu machen, wurde durch Verwendung einer Tunnelspannung von 5 mV der Tunnelstrom während eines Manipulationsexperimentes aufgezeichnet. Dabei wurde die Spitze bewusst in Schritten von 25 pm alle 10 ms angenähert, um Drift- oder Umschaltinduzierte Prozesse von realen Effekten unterscheiden zu können. Die geringe Tunnelspannung gewährleistet dabei ein vergleichbares Niveau der Potentiale von Spitze und Probe, bedingt aber gleichzeitig ein Ansteigen des Tunnelstromes auf bis zu 10 nA.



**Abbildung 26** Schrittweise Annäherung der Spitze an die Probe um 0,45 nm in Schritten von 25 pm alle 10 ms. (a) Aufnahme eines Stromspektrums bei einer Tunnelspannung von 5 mV am Ort des Pfeils in (b). Obwohl im Verlauf des Tunnelstromes ein deutlicher Einbruch für die Dauer von 5 ms zu erkennen ist (siehe Pfeil in a) zeigt sich in den zugehörigen RTM-Aufnahmen (b) vor und (c) nach der Manipulation keine Veränderung.

Wie man am Verlauf des Stromes erkennen kann, bricht auch hier die Tunnelbarriere nach einer Annäherung um 0,35 nm zusammen (vgl. Abschnitt 4.1.2). Bei einer Abstandsreduzierung um etwa 0,33 nm sinkt in dem hier gezeigten Beispiel der Tunnelstrom für die Dauer von 5 ms um eine Größenordnung (siehe Pfeil in Abbildung 26a). Dies lässt sich mit der Entfernung eines Atoms aus dem Bereich des Tunnelkontaktes erklären. Dabei kommt sowohl die Oberfläche der Spitze als auch der Probe für den Atomtransfer in Frage. Im Anschluss an das Experiment beobachtet man jedoch weder einer Veränderung der Spitze noch der Probenoberfläche. Das deutet auf einen reversiblen Manipulationsvorgang, also die Erzeugung einer Vakanz und anschließende Rückkehr des Atoms innerhalb weniger Millisekunden hin und korrespondiert zu den oben in Abbildung 25 beschriebenen Beobachtungen.

Allgemein lässt sich feststellen, dass die beobachteten Effekte eine starke Abhängigkeit von der Qualität und Stabilität der Rastertunnelspitze zeigen. Spitzen mit geringer lateraler Auflösung ( $> 0,4$  nm) und damit auch vergrößertem Tunnelabstand zeigen hierbei eher eine geringe Manipulationswahrscheinlichkeit. Je höher die Auflösung zu Beginn eines Manipulationsexperimentes ist, um so größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, mit der Veränderungen der Spitze infolge der Manipulation auftreten. Dies erschwert zusätzlich die Durchführung einer Vielzahl von Experimenten unter gleichen Ausgangsbedingungen. Trotzdem lässt sich durch die Analyse einer Vielzahl von Messungen mit vergleichbarer Korrugation und lateraler Auflösung die Manipulationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Auslenkung der Spitze ohne ein angelegtes elektrisches Feld bestimmen.



**Abbildung 27** Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Oberflächen- oder Spitzenveränderung als Funktion der Auslenkung der Spitze bei Start-Tunnelbedingungen von  $U = 2$  V und  $I = 0,5$  nA.

Abbildung 27 zeigt hierzu den Verlauf der Manipulationswahrscheinlichkeit als Funktion der Auslenkung der Spitze aus einer Tunnelposition bei  $U = +2$  V und  $I = 0,5$  nA. Die laterale Auflösung der Spitze war hierbei stets vergleichbar mit der in Abbildung 26. Wie zu erkennen, beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein Manipulationsereignis bei einer Auslenkung von 0,34 nm etwa 50 %. Die gleiche Änderung der Spitzenposition führt (vgl.

Abschnitt 4.1.2) zum Zusammenbruch der scheinbaren Tunnelbarriere. Für eine Auslenkung der Spitze um 0,25 nm kann man davon ausgehen, dass keinerlei Effekte auftreten. Interessant am Verlauf der Wahrscheinlichkeit in Abbildung 27 ist die Tatsache, dass auch Auslenkungen von 0,45 nm noch keine sichere Manipulation der Oberfläche verursachen. Dies hängt sehr wahrscheinlich damit zusammen, dass in diesem Bereich ein Teil der Manipulationen reversibel verläuft. Wie in Abbildung 26 an Hand des Spektrums verdeutlicht, sind dabei nicht alle Veränderungen in den RTM-Aufnahmen anschließend sichtbar, da ausgelöste Atome innerhalb kurzer Zeit in ihre Ausgangsposition zurückkehren können.

Die Ergebnisse zeigen damit, dass es auch ohne Zuhilfenahme elektrischer Felder möglich ist, einzelne Atome der Si(111)7×7-Oberfläche auszulösen. Dabei konnte in Übereinstimmung mit bisherigen Veröffentlichungen eine leichte Präferenz für die Auslösung von center-Adatomen festgestellt werden [Uch93a, Uch93b, Zha98]. Die für eine spannungslose Manipulation notwendige Abstandsänderung stimmt dabei sehr gut mit der Abstandsänderung bis zum Zusammenbruch der scheinbaren Tunnelbarriere überein. Der Z-Bereich für eine erfolgreiche atomare Manipulation erstreckt sich etwa über 150 pm. Auf Grundlage der bisherigen Veröffentlichungen sowie der hier vorgestellten Ergebnisse lässt sich feststellen, dass bislang keine kontrollierte laterale Positionierung von einzelnen Atomen der Si(111)7×7-Oberfläche bei Raumtemperatur – weder mit noch ohne Spannungspulse – möglich ist. Anders lautende Veröffentlichungen von HUANG et al., die von einer gezielten Deposition einzelner Atome berichten [Hua94], können bereits an Hand der darin vorgestellten RTM-Aufnahmen widerlegt werden. Ihre Messungen zeigen eindeutig die Herstellung von Strukturen mit mehr als einem Atom. Darüber hinaus ist ein Modell eines Siliziumatoms – gebunden an drei Adatomzustände – mit doppelt so langen „back-bonds“ wie bei dem darunter liegenden Adatom wenig wahrscheinlich. Damit ist lediglich eine Aufnahme und das gezielte Absetzen größerer Siliziumcluster – wie bereits durch LYO und AVOURIS demonstriert – bei Raumtemperatur möglich [Lyo91].

Interessant für zukünftige Experimente wäre ein Versuch, mit dem RTM hergestellte Vakanzen durch entsprechend geeignet Adsorbate aufzufüllen und deren Verhalten zu untersuchen. Dies wurde bereits erfolgreich mit Atomen der Ge(111)-Oberfläche durch DUJARDIN et al. durchgeführt [Duj99] und erscheint deshalb auch für die Si(111)7×7-Oberfläche vielversprechend.

## 4.2 Manipulation und Nanostrukturierung der Si(111)1x1:H

Die bisher aufgezeigten Manipulationsexperimente zeigen insgesamt eine starke Abhängigkeit vom Zustand der Spitze. Ein weiteres Problem der Manipulation stark gebundener Atome ist die Anwendung relativ starker elektrischer Felder bzw. Ströme, in deren Folge auch die Rastertunnelspitze häufig mit verändert wird. Das Ergebnis ist eine geringe Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente.

Die Suche nach einer geeigneten Oberfläche mit Bindungen, die leichter mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops aufzubrechen sind, führt unmittelbar zum System H auf Si(111), das bereits innerhalb der Arbeitsgruppe eingehend untersucht wurde. Die Herstellung einer 1x1-Rekonstruktion durch H-Terminierung der Si(111)-Oberfläche ist jedoch eine nicht triviale Aufgabe mit zahlreichen noch offenen Fragen. Im Zusammenhang mit der Optimierung der Präparation wurden dabei neue Details des Reaktionsverlaufs festgestellt, die im folgenden zunächst aufgezeigt werden. Die im Anschluss diskutierten Ergebnisse zur Manipulation und Nanostrukturierung zeigen Grenzen und Möglichkeiten dieser neuartigen Methode auf.

### 4.2.1 Reaktionsverlauf zur Herstellung einer Si(111)1x1:H-Oberfläche

#### *Überblick*

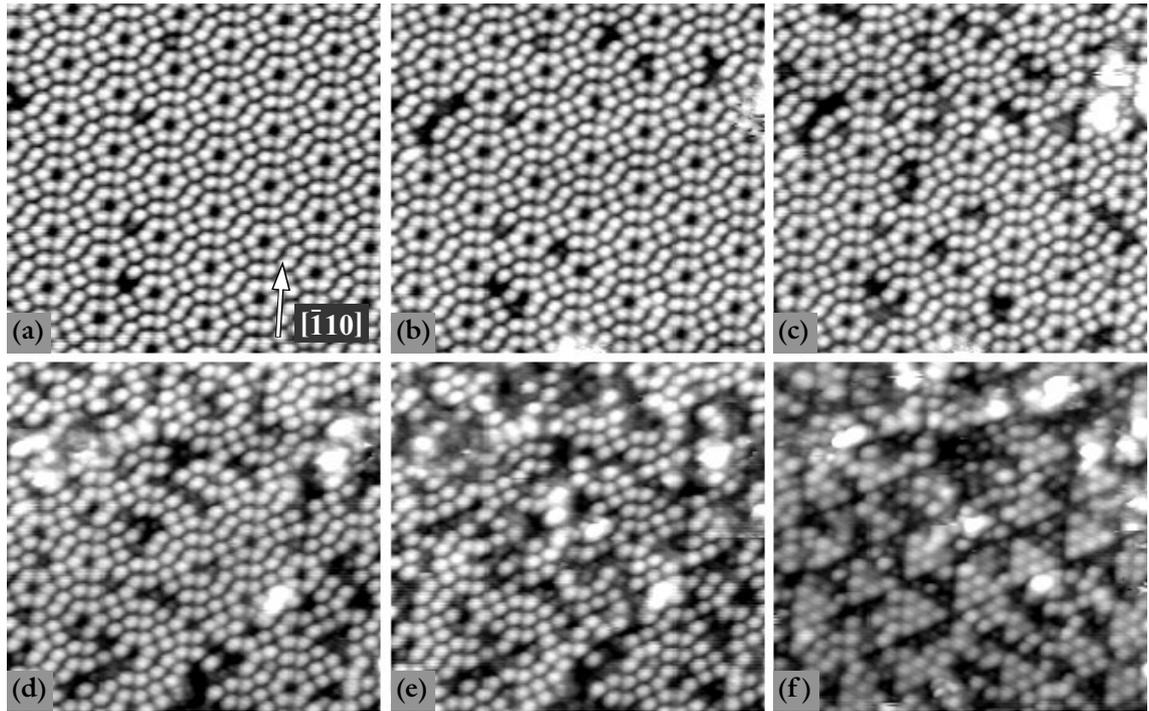
Voraussetzung für Manipulationsexperimente an einer Si(111)1x1:H-Oberfläche ist die Herstellung geeignet präparierter Oberflächen. Experimentell gibt es hierzu zwei Möglichkeiten der Bildung einer 1x1-Rekonstruktion. Zum einen sind dies die – auch in der Halbleiterindustrie angewandten – nasschemischen Methoden der Passivierung und zum anderen die Adsorption von gasförmigen Wasserstoff. Bei den verschiedenen nasschemischen Präparationen wird mit Hilfe von verschiedenen Bädern – bestehend aus Lösungen von H<sub>2</sub>O, HF und NH<sub>4</sub>F – die Oxidschicht entfernt. Gleichzeitig erfolgt eine Passivierung der Oberfläche durch Wasserstoff [Bee94, Ari00], das heißt sämtliche Siliziumatome mit einem unbesetzten Zustand gehen in Bindung mit einem Wasserstoffatom. Der Begriff der Passivierung ist durch die niedrige Reaktivität derartig präparierter Oberflächen begründet. Diese ist so gering, dass kurze Aufbewahrungszeiten an Luft nicht zur Oxidbildung führen [Nak90]. Dies erklärt auch ihre Verwendung als Prozessschritt in der Halbleiterfertigung. Für die Herstellung möglichst defektfreier Oberflächen werden bei der Präparation zum Teil mehr als zehn Bäder eingesetzt [Bee94]. Die Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Substanzen ist dabei sehr hoch [Ari00]. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde deshalb ausschließlich auf die Methode der in-situ-Präparation durch gasförmigen Wasserstoff zurückgegriffen.

Die Reaktivität von H<sub>2</sub> ist bei Raumtemperatur mindestens 9 Größenordnungen geringer als die von atomarem Wasserstoff [Bra95]. Damit besteht bei der in-situ Präparation die Notwendigkeit der Dissoziation des molekularen Wasserstoffs. Dies erfolgt mit Hilfe einer 2100 K heißen Wolframwendel. Die dabei verwendeten Experimentanordnungen sind in Abschnitt 3.3.3 im Detail beschrieben.

Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben insbesondere die Anfangsphase der Reaktion, beschäftigen sich aber auch mit den Mechanismen der Bildung der  $1\times 1$ -Rekonstruktion [Iba74, Abr89, Hig90, Hig91, Bra95, Bra96]. Eine übersichtliche Zusammenstellung bisheriger Arbeiten wurde 1999 durch OURA et al. vorgelegt [Our99]. Die Zahl theoretischer Arbeiten zu diesem System ist auf Grund der komplexen Einheitszelle der  $7\times 7$ -Rekonstruktion noch gering [Bro94, Alf96]. Eine der ersten rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs von H auf Si(111) sind die Arbeiten von BOLAND et al. [Bol91a, Bol91b]. Wichtige Erkenntnisse zur Herstellung möglichst defektfreier Si(111) $1\times 1$ :H-Oberflächen wurden durch OWMAN et al. gewonnen [Owm94]. BOLAND et al. stellen bei Raumtemperatur keine Reaktion über die Restatomlage hinaus fest. Als Triebkraft für die Relaxation nennen sie die verspannten Bindungen der Rekonstruktion. Auch gelang ihnen eine Identifizierung der einzelnen Adsorptionspositionen. Im Verlauf der Reaktion entstehen Mono-, Di- und Trihydride, von denen die höheren Hydride mobil werden und zu den beobachteten Clustern beitragen. Auch eine Diffusion des Wasserstoffs kann durch RTM-Messungen nachgewiesen werden [Lo98a, Lo98b]. Die Restatomlage, terminiert durch H-Atome, bildet die  $1\times 1$ -Rekonstruktion [Bol91b, Owm94]. ROGERS und TIEDJE finden dabei mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Adatompositionen [Rog96], die im folgenden mit den hier gewonnenen Ergebnissen verglichen werden. Anschließend folgt eine Diskussion zum Einfluss der Stapelfehler der  $7\times 7$ -Rekonstruktion auf den Verlauf des Zerfalls.

#### *Reaktivitätsunterschiede bei der Adsorption von H/H<sub>2</sub> auf Si(111) $7\times 7$*

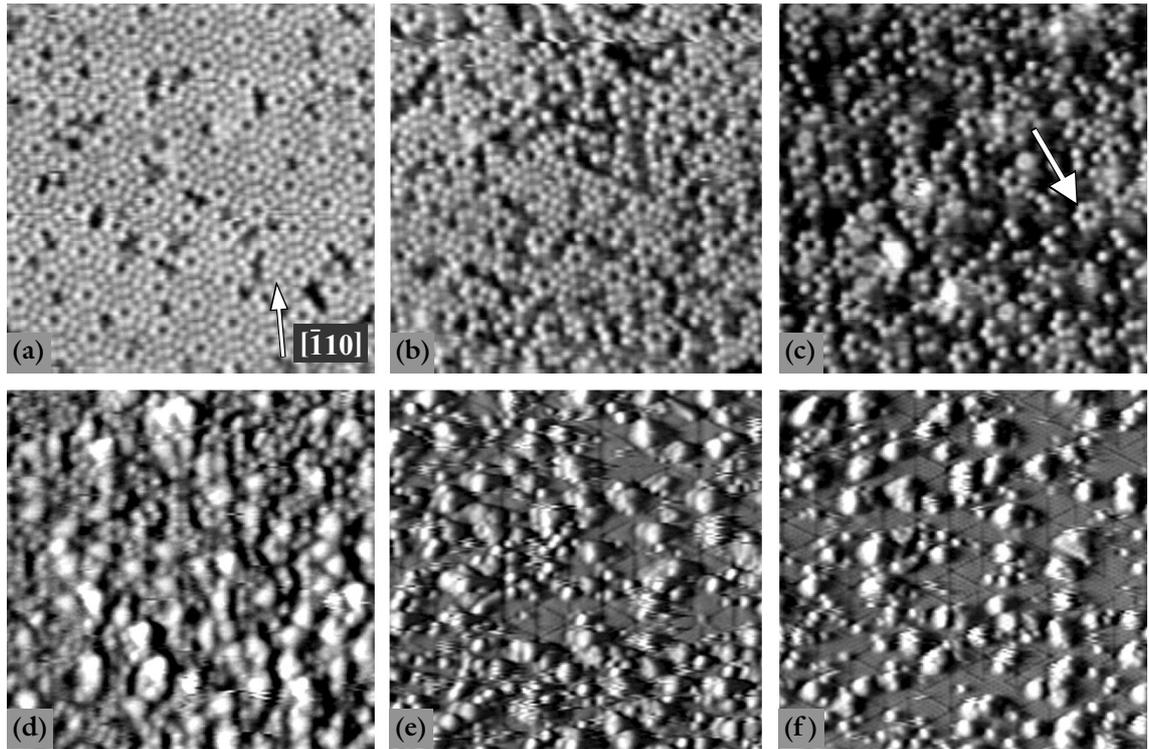
Durch Echtzeituntersuchungen, das heißt rastertunnelmikroskopische Aufnahmen mit hoher Bildrate parallel zum Reaktionsverlauf, konnten Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Adatompositionen festgestellt werden. Abbildung 28 zeigt hierzu den Verlauf einer Adsorption bei Raumtemperatur. Mit Hilfe einer Klassifizierung und statistischen Auswertung der zu beobachtenden Einzelreaktionen wurde das corner-Adatom der FH als Atom mit der höchsten Reaktivität gegenüber H bestimmt. Am geringsten ist die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion am Ort der center-Adatome der UH. Ein Vergleich der Einheitszellenhälften zeigt, dass die Summe der Atome im Bereich der FH eine zweimal höhere Reaktivität als die Atome im Bereich der UH zeigen. Dies ist auch gut an der Aufnahme in Abbildung 28 f erkennbar. Deutlich mehr Adatome der FH haben hier bereits mit Wasserstoff reagiert, während die Zustände von Adatomen der UH noch immer sichtbar sind. Deutlich geringere Unterschiede zwischen FH und UH (57:43) bestimmen ROGERS und TIEDJE [Rog96]. Tendenziell werden die hier gewonnenen Ergebnisse jedoch bestätigt. Ein Vergleich mit theoretischen Ergebnissen – bestimmt mit Hilfe von ab initio Methoden durch BROMMER et al. – liefert eine Übereinstimmung bezüglich der Unterschiede zwischen Bereichen mit und ohne Stapelfehler [Bro94].



**Abbildung 28** Anfangsphase der Reaktion von Wasserstoff mit der Si(111)7×7-Oberfläche bei Raumtemperatur. (a) bis (f) 1, 2, 3, 4, 5 bzw. 6 L H<sub>2</sub>, p= 10<sup>-6</sup> Pa H<sub>2</sub>, Messzeit pro Aufnahme: 20 s, U= +1,9 V, I= 0,5 nA, Bildgröße: 16 x 16 nm<sup>2</sup>.

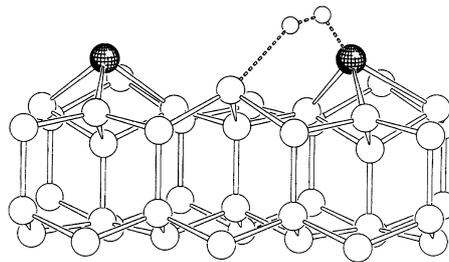
Theoretische Modelle lassen keine Unterschiede zwischen center- und corner-Adatomen erkennen. Da die hier zu beobachtenden Unterschiede vergleichsweise gering ausfallen und auch die Ergebnisse von ROGERS et al. [Rog96] dies zeigen, kann die Reaktivität von center- und corner-Adatomen als vergleichbar eingeschätzt werden.

Untersucht wurde auch die Adsorption bei hohen Temperaturen. Dabei zeigt sich, dass Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Adatompositionen bei Temperaturen oberhalb von 600 K vergleichsweise gering ausfallen. Wie im Verlauf in Abbildung 29 vor allem in Bild c zu erkennen, ist hier die Reaktivität der corner-Adatome geringer als die der center-Adatome. Dies wird deutlich an der vergleichsweise hohen Zahl von noch unbesetzten Zuständen der corner-Adatome (siehe Pfeil in Abbildung 29c). Unterschiede zwischen den Stapelfehlerhälften – wie bei Raumtemperatur – können bei hohen Temperaturen nicht festgestellt werden. Der abweichende Reaktionsverlauf bei hohen Temperaturen wie auch die durch andere Gruppen festgestellte Zunahme des Haftkoeffizienten von H<sub>2</sub> [Bra95] deuten auf aktivierte Prozesse unter Beteiligung von Phononen hin. Da der angebotene Wasserstoff auch hier nur zum Teil dissoziiert wird, könnte unter anderem die Adsorption von H<sub>2</sub> eine Ursache für die höhere Zahl von Reaktionen mit den center-Adatomen sein. Gestützt wird diese These durch ein von BRATU und HÖFER vorgestelltes Modell der Adsorption von H<sub>2</sub> an ein Restatom und ein corner-Adatom (siehe Abbildung 30) [Bra96].



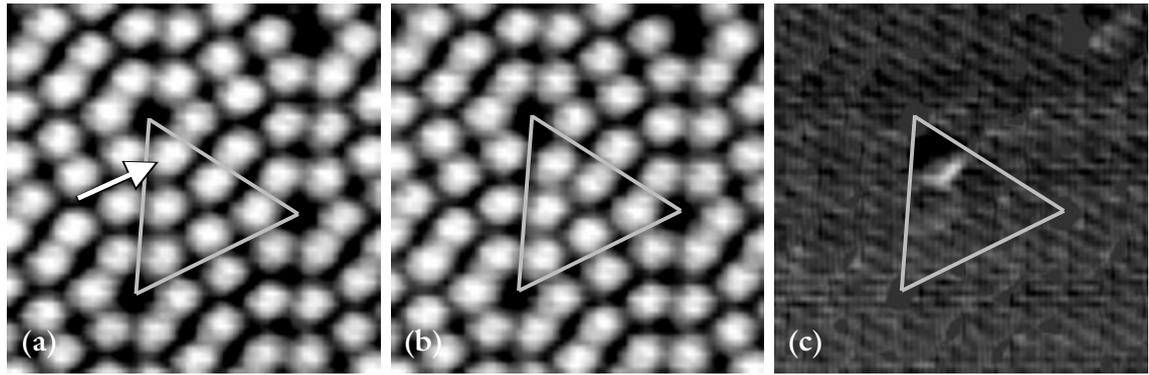
**Abbildung 29** Adsorption von Wasserstoff auf Si(111)7×7 bei  $T = 650$  K. (a) 60 L, (b) 290 L, (c) 470 L, (d) 760 L, (e) 2040 L, (f) 3050 L.  $p_{\text{H}_2} = 10^{-5}$  Pa,  $U = -3,5$  V,  $I = 2$  nA, Bildgröße:  $23 \times 23$  nm<sup>2</sup>.

Auch DFT-Rechnungen von CHO et al. bestätigen, dass eine Adsorption von  $\text{H}_2$  an ein Restatom und ein corner-Adatom möglich ist [Cho97]. Für die Adsorptionsbarriere bestimmen sie dabei einen Wert von 0,8 eV in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [Bra95]. Im Unterschied zu BRATU und HÖFER wird in ihrem Modell jedoch einer der „backbonds“ zu den Restatomen aufgebrochen.



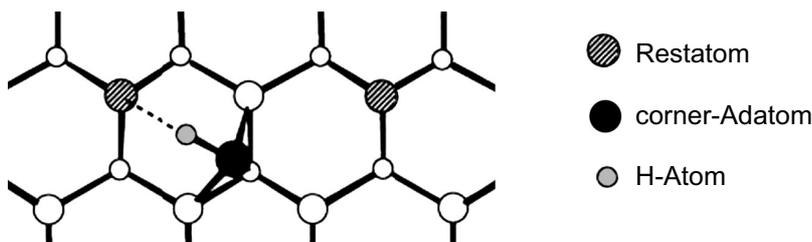
**Abbildung 30** Modell der Adsorption von molekularem Wasserstoff mit einem Restatom und einem Adatom der Si(111)7×7 aus [Bra96].

Die Vermutung liegt nahe, dass die Reaktion von  $\text{H}_2$  mit der Si(111)7×7-Oberfläche mit den im folgenden beschriebenen Beobachtungen im Zusammenhang steht. Wie in Abbildung 31 exemplarisch zu sehen, beobachtet man insbesondere in der Anfangsphase der Adsorption eine laterale Verlagerung von Zuständen der corner-Adatome. Die Häufigkeit mit der diese Verlagerungen beobachtet werden können, ist im Vergleich zu anderen Reaktionen vergleichsweise gering und liegt im Bereich von einigen Prozent.



**Abbildung 31** Verlagerung der Zustandsdichte eines corner-Adatoms der UH um 0,18 nm bei RT. (a)+(b) RTM-Aufnahmen während der Adsorption im Abstand von 20 s. (c) Differenzbild der Aufnahmen in (a) und (b).  $U = +2$  V,  $I = 0,5$  nA, Bildgröße:  $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>.

Wie mit Hilfe des Differenzbildes gut zu erkennen, verlagert sich hier der Schwerpunkt eines corner-Adatomzustandes um ca. 180 pm (siehe Abbildung 31c). Verglichen mit dem Restatom-Adatom-Abstand von 443 pm entspricht dies fast einer Halbierung. Gegen eine Adsorption von H<sub>2</sub> als Erklärung für diese Verlagerung spricht jedoch der geringe Adsorptionskoeffizient von weniger als  $10^{-9}$  bei Raumtemperatur [Bre94, Bra95]. Da bei diesem Experiment der Druck lediglich  $10^{-6}$  Pa beträgt, ist eine Beobachtung der Adsorption von molekularem Wasserstoff mehr als unwahrscheinlich. Interessant sind deshalb die theoretischen Arbeiten von VITTADINI und SELONI zur Oberflächendiffusion von H auf der Si(111)7×7-Oberfläche [Vit95]. Sie beschreiben auf der Grundlage von DFT-Rechnungen einen Diffusionsmechanismus, bei dem ein an ein corner-Adatom gebundenes Wasserstoffatom bei gleichzeitiger Verlagerung der Adatomposition an das benachbarte Restatom koppelt (siehe Abbildung 32).



**Abbildung 32** Modell der H-Diffusion entlang eines Adatom-Restatom-Pfades aus [Vit95].

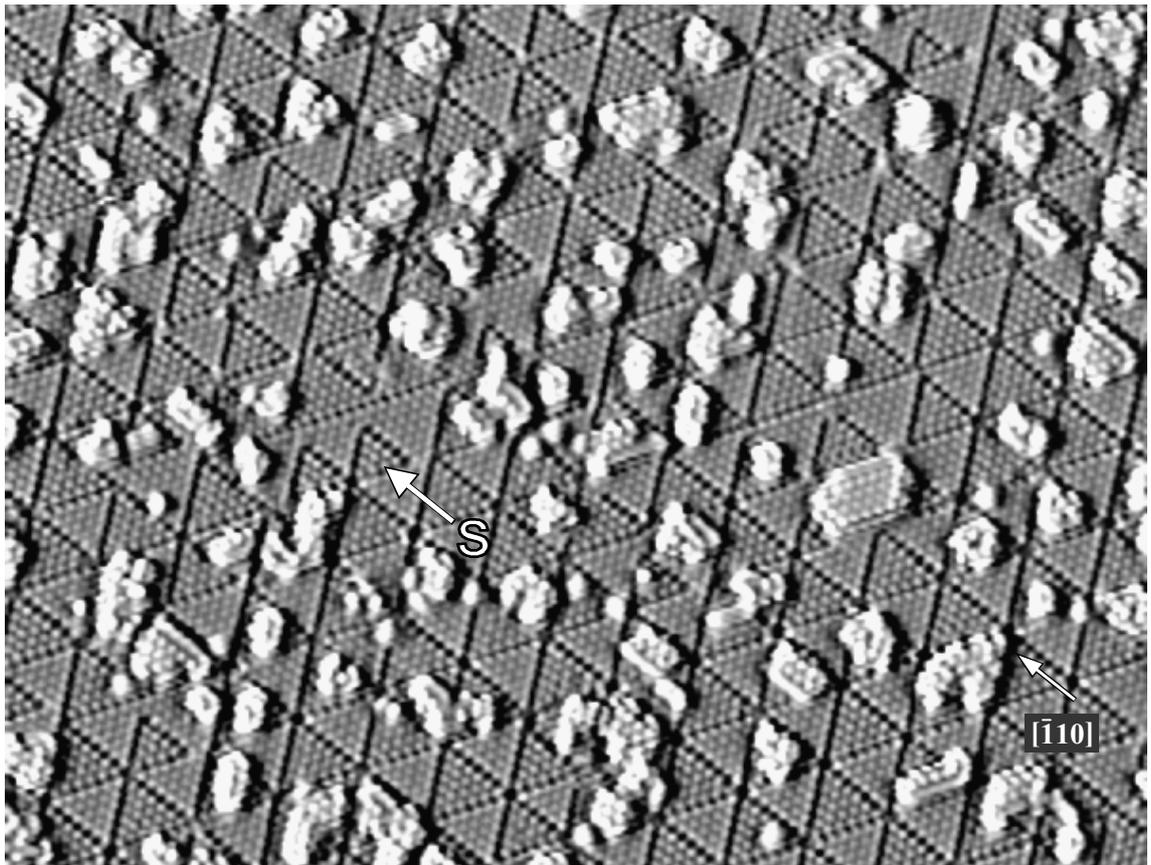
Mit dem Übergang eines Teils des Wasserstoff an benachbarte Restatome und der Temperaturabhängigkeit dieses Diffusionsvorgangs kann die beobachtete verringerte Zahl an Reaktionen im Bereich der corner-Adatome (vgl. Abbildung 29c) begründet werden. Möglicherweise lässt sich auch die beobachtete Verlagerung des Adatomzustandes (vgl. Abbildung 31) auf der Grundlage dieses Modells erklären. Die scheinbar nicht veränderte Zustandsdichte, die im Widerspruch zur Ankopplung eines H-Atoms steht, erklärt sich dabei durch das gleichzeitige Aufbrechen eines „backbonds“. Dadurch frei werdende Zustände könnten die Veränderung der Zustandsdichte infolge der Reaktion mit dem H-Atom kompensieren. Zusätzlich ermöglicht die damit verbundene Ablösung eine stärkere Verlagerung des Adatoms. Das Aufbrechen der „backbonds“, wie es von Reaktionen mit

verschiedenen Adsorbaten her bekannt ist [Iba73, Avo91a], in einer relativ frühen Phase der Reaktion unterstützt in diesem Zusammenhang auch die frühe Entstehung der Cluster (vgl. Abbildung 28c und Abbildung 29c), die eine Bildung von Di- und Trihydriden voraussetzt.

Allein auf der Grundlage der hier durchgeführten Experimente lässt sich jedoch die genaue Ursache der beobachteten Verlagerung nicht bestimmen. Die laterale Verschiebung ist zum Teil doppelt so stark wie die der diskutierten Modelle. Inwieweit eine Kompensation von Veränderungen der Zustandsdichte durch ein Aufbrechen weiterer Bindungen möglich ist, lässt sich nur an Hand aufwendiger Modellrechnungen klären. Trotzdem lassen sich zahlreiche Hinweise zum Reaktionsverlauf durch die Methode der Echtzeit-Rastertunnelmikroskopie gewinnen. Weitergehende Untersuchungen der H/H<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere bei hohen Temperaturen sind deshalb von großem Interesse.

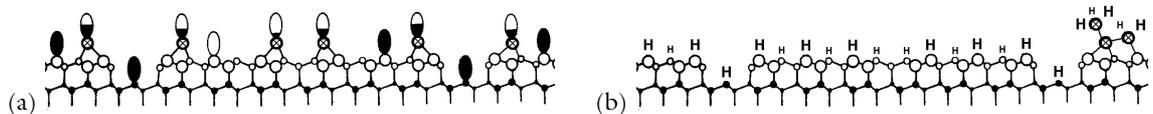
#### *Stapelfehler und ihr Einfluss auf die Reaktionskinetik von H auf Si(111)7x7*

Bei Raumtemperatur ist die Herstellung einer für Manipulationsexperimente geeigneten 1×1-Oberfläche durch die Adsorption von gasförmigem Wasserstoff nicht möglich. Bis auf kleine Bereiche ist die Oberfläche fast ausschließlich mit Clustern wie in Abbildung 29f bedeckt. Bessere Ergebnisse konnten in Übereinstimmung mit den Untersuchungen durch OWMAN [Owm94] im Temperaturbereich von 620 K - 650 K erzielt werden. Abbildung 33 zeigt hierzu eine Übersichtsaufnahme einer bei 650 K durch Reaktion mit einem Gasangebot von 100 L H<sub>2</sub> (ca. 10 L H) präparierten Oberfläche. Der Druck wurde im Verlauf der Reaktion konstant auf  $p_{\text{H}_2} = 10^{-5}$  Pa eingestellt. Wie zu erkennen, erhält man keine atomar glatten Oberflächen sondern zahlreiche Cluster mit einer Höhe von bis zu 0,5 nm. Diese setzen sich vorrangig aus Siliziumdihydriden und Siliziumtrihydriden zusammen und zeigen nur zum Teil eine geordnete Struktur. Quelle der Cluster sind die im Verlauf der Reaktion mit Wasserstoff reagierten Adatome (siehe Abbildung 34). Dazwischen findet man Bereiche von maximal 50 nm<sup>2</sup>, die lokal eine 1×1-Rekonstruktion zeigen. Diese wird gebildet durch wasserstoffterminierte Restatome, die sich unter den oben genannten Präparationsbedingungen nach wie vor in Bereiche mit und ohne Stapelfehler aufteilen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass im Vergleich zur reinen Si(111)7×7-Oberfläche anstelle der UH nun die FH eine etwas geringere Zustandsdichte aufweist und deshalb um 10 pm vertieft bei negativen Spannungen im Rastertunnelbild erscheint. Die Oberfläche zeigt neben der lokalen 1×1 nach wie vor eine 7×7-Rekonstruktion. Nur zu einem geringen Teil hat der Anteil der Bereiche mit Stapelfehler unter den oben genannten Bedingungen abgenommen (siehe Pfeil S in Abbildung 33). Dabei stellt sich die Frage, welcher Mechanismus das Wachstum der stapelfehlerfreien Bereiche bestimmt.



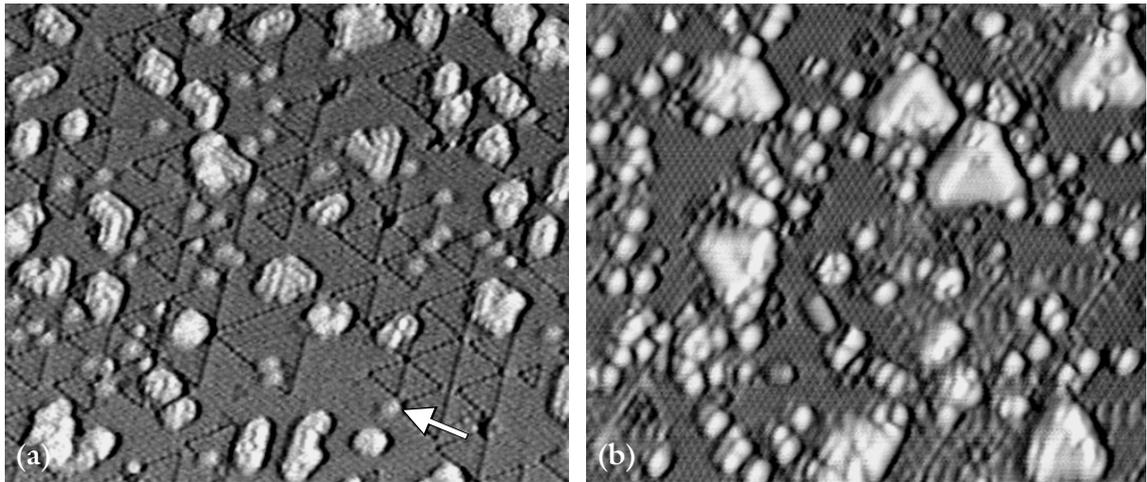
**Abbildung 33** Si(111)7x7 nach einem Angebot von 100 L H<sub>2</sub> bei T= 650 K. t= 8 min, p<sub>H<sub>2</sub></sub>=10<sup>-5</sup> Pa, S.. Bereich mit Stapelfehler, U= -2 V, I= 1 nA, Bildgröße: 35 x 30 nm<sup>2</sup>.

OWMAN et al. nehmen an, dass das Wachstum durch einen Wasserstoff-induzierten Einbau von Siliziumatomen in die Dimere der 7x7-Rekonstruktion verursacht wird. Dies wird begründet mit der Zunahme von Bereichen ohne Stapelfehler mit steigender H-Bedeckung. Das würde ein Vorhandensein von Dimeren auf der Oberfläche in Abbildung 33 voraussetzen. Unsere Messungen geben darauf jedoch keine Hinweise.



**Abbildung 34** Modell der Si(111)7x7-Rekonstruktion (a) vor und (b) nach Passivierung der Restatome durch Wasserstoff und Bildung lokaler 1x1-Rekonstruktionen. Kreise mit Kreuz: Adatome, Offene Kreise: Restatome, Volle Kreise: Volumenstruktur.

Statt dessen kann bereits bei geringen Bedeckungen ein Verschwinden der Dimere festgestellt werden. Gleichzeitig beobachtet man mit steigender Temperatur und längerer Reaktionszeit (d.h. geringerem Druck bei gleichem Gesamtangebot) eine Zunahme der Flächen ohne Stapelfehler [Kra01]. Die Beobachtungen durch OWMAN et al. resultieren daher sehr wahrscheinlich aus längeren Reaktionszeiten für höhere Bedeckungen. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich zweier Experimente mit annähernd gleichem Gasangebot aber unterschiedlichen Reaktionszeiten.



**Abbildung 35** (a) 1400 L  $H_2$  auf Si(111)7 $\times$ 7 bei  $T=620$  K.  $p_{H_2}=10^{-4}$  Pa,  $t=25$  min,  $U=-2,5$  V,  $I=0,5$  nA. (b) 1750 L  $H_2$  auf Si(111)7 $\times$ 7 bei  $T=650$  K.  $p_{H_2}=4\cdot 10^{-6}$  Pa,  $t=16$  h,  $U=+2$  V,  $I=0,4$  nA, Bildgröße:  $30 \times 25$  nm<sup>2</sup>.

Wie in Abbildung 35a zu sehen, führt eine Adsorption für die Dauer von 25 min bei einem Druck von  $p_{H_2} = 10^{-4}$  Pa zu einer sichtbaren Abnahme der Bereiche ohne Stapelfehler. Wird der Druck reduziert und das Experiment über einen Zeitraum von 16 h ausgedehnt, so erhält man Oberflächen wie in Abbildung 35b. Wie hier zu erkennen ist, sind die Bereiche mit Stapelfehler verschwunden. Statt dessen treten jedoch zahlreiche neue Effekte und Cluster verschiedenster Größe auf, wie sie bereits durch OWMAN et al. festgestellt wurden [Owm94]. Der Ordnungsgrad der Oberfläche ist deutlich geringer. Durchaus wahrscheinlich ist in diesem Zusammenhang, dass – bedingt durch den niedrigen  $H_2$ -Druck – auch Restgase hier bereits ihre Wirkung entfalten. Für eine Beseitigung der Stapelfehler scheiden sie jedoch als Ursache aus. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse lässt sich damit ein Modell für das Wachstum der stapelfehlerfreien Bereiche formulieren.

Sämtliche Bereiche mit Stapelfehler werden stets von geraden Domänengrenzen umsäumt. Das bedeutet, dass das Wachstum der stapelfehlerfreien Bereiche stets in Richtung  $[\bar{1}\bar{1}2]$  bzw. äquivalenten Richtungen erfolgt. Damit eine Domäne um eine Atomreihe wächst bedarf es lediglich eines zusätzlichen Siliziumatoms. Dies kann ohne weiteres aus den umliegenden Clustern geliefert werden. Dies ist auch ein Grund für den geringeren Flächenanteil der Cluster in Abbildung 35a im Vergleich zum Experiment in Abbildung 33 und spiegelt sich auch in zahlreichen scheinbar reduzierten Clustern (siehe Pfeil in Abbildung 35a) wieder. Etwas aufwendiger gestaltet sich der parallele Umbau einer Reihe aus sechs Atomen und die damit verbundene Bewegung der Wasserstoffatome am Rand einer Einheitszellenhälfte. Trotzdem scheint dieser Ablauf des Wachstums der stapelfehlerfreien Bereiche eine plausible Erklärung für den Verlauf der Reaktion mit Wasserstoff. Weitere Details auch zur Rolle der Dimere finden sich in der Literatur [Kra01].

Damit bestimmt der Parameter Zeit im wesentlichen den Grad der Beseitigung der Stapelfehler. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann die Zahl der Cluster reduziert werden [Kra02]. Gleichzeitig nimmt jedoch auch die Desorption von H-Atomen oberhalb 680 K deutlich zu [Sch83, Kle90, Mor95, Feh97], weshalb die Möglichkeiten zur Erreichung atomar glatter Oberflächen beschränkt sind. Nicht vollständig geklärt werden kann auf Grund der experimentellen Beschränkungen der Einfluss des Druckes auf den Reakti-

onsverlauf. Experimente mit Drücken oberhalb von  $10^4$  Pa könnten hier interessante Details zu Tage fördern. Versuche eine höhere Qualität der 1x1-Rekonstruktion durch mehrfach zyklisches Heizen und Adsorbieren zu erhalten, führten nicht zum Erfolg. Auch aus Gründen der Reproduzierbarkeit sind die im folgenden Abschnitt vorgestellten Manipulationsexperimente vorrangig an Oberflächen mit einer vergleichbaren Struktur wie in Abbildung 33 durchgeführt worden.

#### 4.2.2 Manipulation der Si(111)1x1:H-Oberfläche

##### *Überblick*

Wasserstoff kann mit Hilfe von Elektronen von einer Siliziumoberfläche desorbiert werden. Hierbei können die Elektronen entweder aus der Spitze eines Rastertunnelmikroskops oder aus einer entfernten Elektronenquelle gewonnen werden. Im letzten Fall spricht man von der Elektronen stimulierten Desorption (ESD „Electron Stimulated Desorption“) [Yas90, Ram91]. Beide Vorgehensweisen unterscheiden sich dadurch, dass beim RTM zusätzlich starke elektrische Felder wirken. Erst durch die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie ist eine lokale Desorption mit atomarer Präzision möglich geworden. Erste Arbeiten wurden in diesem Zusammenhang 1990 durch BECKER et al. durchgeführt [Bec90]. Ihnen gelang es erstmals, Bereiche der Si(111)1x1:H-Oberfläche durch Beschuss mit Elektronen in eine 2x1-rekonstruierte Oberfläche zu überführen. Diese Elektronen, mit einer Energie von (2 - 10) eV, wurden aus einer Rastertunnelspitze emittiert. Die dabei entstehende Struktur  $\pi$ -gebundener Ketten [Pan81] ist identisch mit der Rekonstruktion der natürlichen Spaltfläche des Siliziumkristalls [Fee90b]. Als Auslösemechanismus nennen sie die Anregung von Elektronen aus dem bindenden  $\sigma$ -Zustand in den antibindenden  $\sigma^*$ -Zustand der Si-H-Bindung. Dies geschieht laut BECKER ab einer Spannung von 6,5 V mit einer durchschnittlichen Rate von  $3 \cdot 10^{-8}$ , was auf eine direkte Anregung hindeutet. SCHLÜTER und COHEN berechnen dafür eine Anregungsenergie von 6 eV [Sch78]. Vergleichbare Ergebnisse finden auch AVOURIS et al. [Avo96]. Auch sie beschreiben das Aufbrechen der Si-H-Bindung als Folge der Anregung von Elektronen in den antibindenden  $\sigma^*$ -Zustand. Eine Anregungsschwelle bei 6 eV findet auch BERNHEIM durch Elektronenstrahl-Desorption [Ber01]. Auffallend bei ihren Ergebnissen ist, dass ein Teil des desorbierten Wasserstoffs in Form von negativ geladenen Ionen ausgelöst wird.

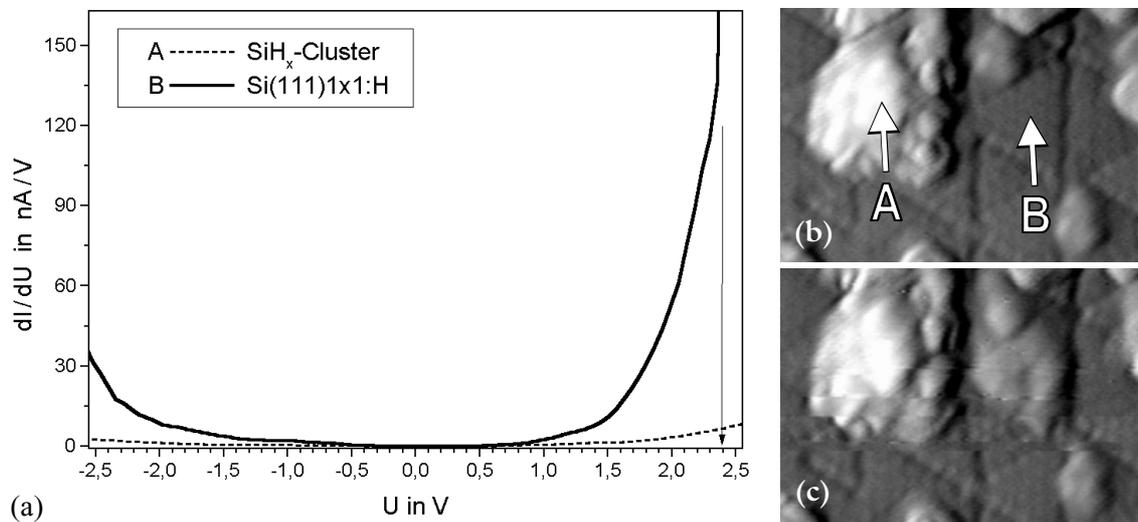
AVOURIS et al. finden für Spannungen kleiner 6 V eine starke Stromabhängigkeit [Avo96]. Dies wird mit einer Mehrfachschrwingungsanregung begründet. Unterstützt wird dieses Modell durch Unterschiede zwischen adsorbiertem Wasserstoff und dem schwereren Deuterium, das auf der Si(100)-Oberfläche eine um zwei Größenordnungen geringere Desorptionsrate aufweist [Lyd94, Lyd96]. Diese Ergebnisse haben bereits Eingang gefunden in Herstellungsprozesse zur Optimierung der Lebensdauer von CMOS-Strukturen („Complementary Metal Oxide Semiconductor“) [Lyd97, Lyd98].

Auch gibt es Unterschiede zwischen n- und p-dotierten Proben, da die für eine Anregung zur Verfügung stehende Energie durch den Unterschied zwischen der Leitungsbandunterkante der Probe und dem Fermi-Niveau der Spitze gegeben ist [She97].

Welche vor allem auch technologisch interessanten Möglichkeiten sich durch die lokale Desorption des Wasserstoff von einer Siliziumoberfläche ergeben haben ADAMS et al. durch eine anschließende Deposition von Eisen zur Herstellung von 10 nm breiten Linien auf Si(100) gezeigt [Ada96]. Vergleichbare Ergebnisse erzielen SHEN et al. durch eine lokale Oxidation [She94] und die Adsorption von Aluminium auf zuvor nanostrukturierten Si(100)-Oberflächen [She97b].

### Ergebnisse

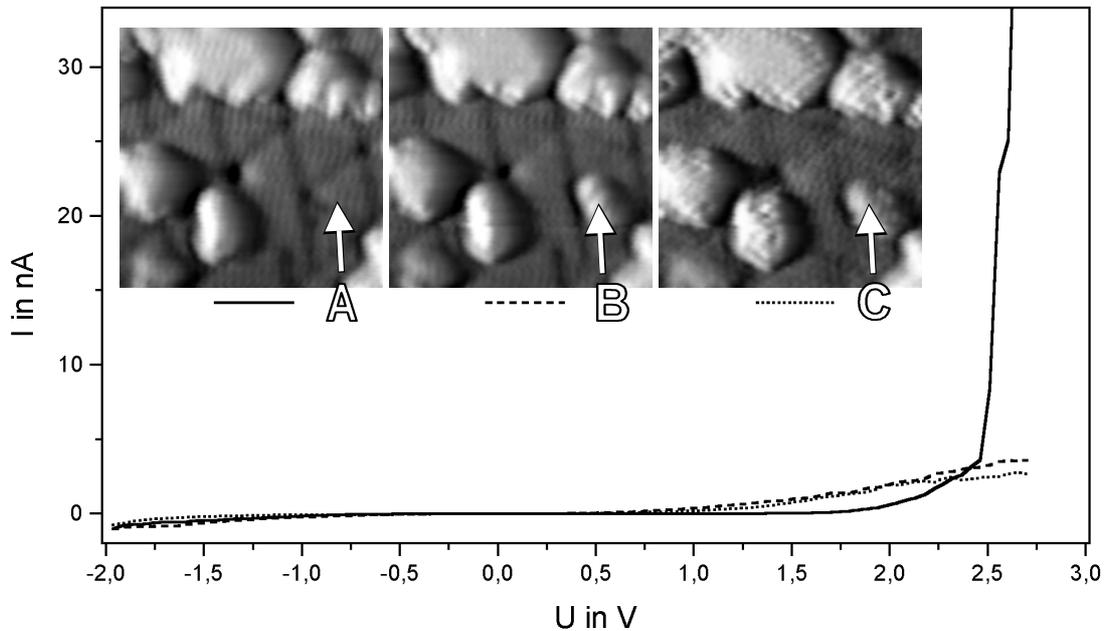
Untersucht man zunächst die Spannungsabhängigkeit des Tunnelstromes auf verschiedenen Positionen der Oberflächen, so stellt man deutliche Unterschiede zwischen den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Clustern und den  $1\times 1$ -Domänen fest.



**Abbildung 36** Bestimmung der lokalen Oberflächenzustandsdichte durch Variation der Tunnelspannung  $U$  bei einem konstantem Tunnelabstand. (a) Verlauf von  $dI/dU$  als Funktion von  $U$  für einen  $\text{SiH}_x$ -Cluster (A) und den Bereich der  $1\times 1$ -Rekonstruktion (B). Der Pfeil kennzeichnet die Desorptionsspannung von  $+2,4$  V. (b) RTM-Aufnahme vor der Bestimmung der Spektren. Markiert sind die Positionen der in (a) bestimmten Spektren. (c) Aufnahme während bzw. nach Bestimmung der  $I(U)$ -Spektren.

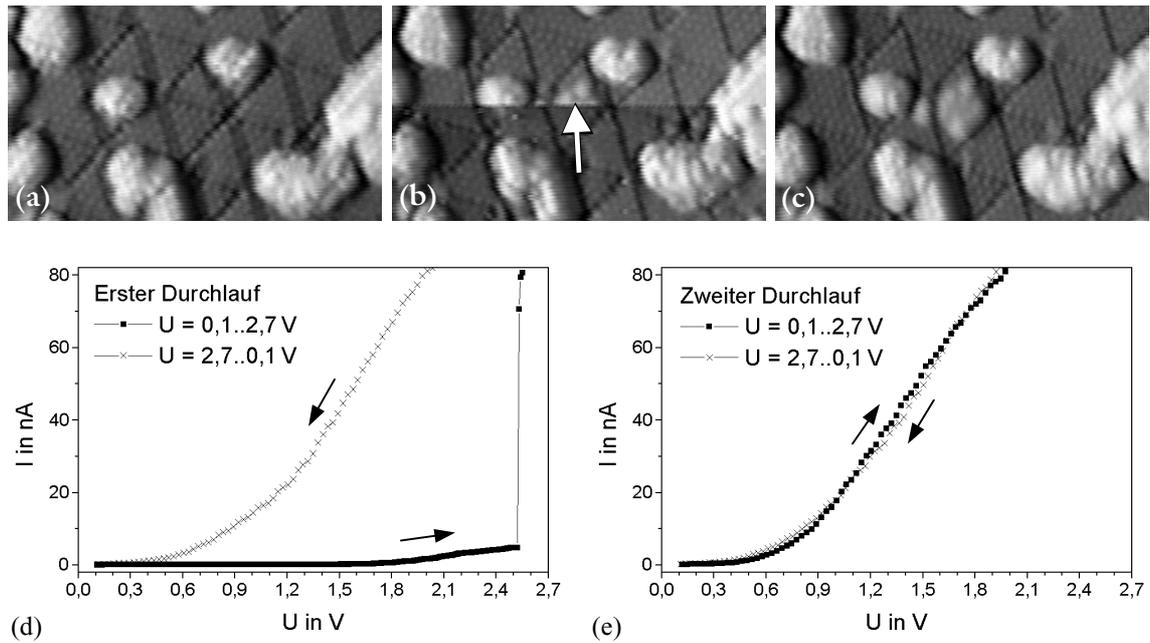
Wie in der Ableitung  $dI/dU$  der Rastertunnelspektren am Ort A bzw. B in Abbildung 36a zu erkennen, zeigen die durch Wasserstoff terminierten  $1\times 1$ -Domänen sowohl unterhalb als auch oberhalb des Fermi-Niveaus eine deutlich höhere Zustandsdichte. Darüber hinaus lässt sich bei der Bestimmung der Spektren im Bereich der  $1\times 1$ -Domänen stets ein starker Anstieg im Bereich von  $(2,5\pm 0,3)$  V beobachten (siehe Pfeil in Abbildung 36a). Gleichzeitig stellt man bei einem Vergleich der RTM-Aufnahmen vor (Abbildung 36b) und nach der Aufnahme der Spektren (Abbildung 36c) Veränderungen in der lokalen Zustandsdichte fest. Diese Veränderungen, erkennbar als Erhöhungen im Bereich der  $1\times 1$ -Domänen, lassen sich auf die Desorption von Wasserstoff zurückführen. Dabei scheint es zunächst unverständlich, warum die Entfernung eines Bindungspartners überhaupt eine Zunahme der Zustandsdichte zur Folge hat. Ursache hierfür ist, wie Rechnungen zeigen, die Verlagerung der Zustände innerhalb des spektroskopierten Bereichs zwischen  $-2,5$  V und  $+2,5$  V [Bro94, Avo96].

Um zu belegen, dass es sich bei dem beobachteten Stromanstieg um eine Folge der Desorption handelt, kann man das Experiment zunächst mehrfach am selben Ort der Probe wiederholen. Zu erwarten ist dann, dass der beschriebene Stromanstieg nur einmal auftritt. Dies wird in Abbildung 37 bestätigt. Hier sind drei Spektren dargestellt, die jeweils am gleichen Ort auf einer 1x1-Domäne parallel zu einer RTM-Aufnahme gemessen wurden (siehe Pfeile A, B und C in Abbildung 37).



**Abbildung 37**  $I(U)$ -Spektren und dazugehörige RTM-Aufnahmen vor bzw. nach der Aufnahme der dargestellten Spektren am Ort der mit A, B und C gekennzeichneten Positionen. Wie zu erkennen, führt nur die erste Erhöhung der Spannung auf +2,7 V am Ort A zu einer sichtbaren Veränderung (siehe mittlere RTM-Aufnahme) und einem deutlichen Anstieg des Stromes, hervorgerufen durch die Desorption von Wasserstoff. Bildgröße der RTM-Aufnahmen:  $8 \times 8 \text{ nm}^2$ ,  $U = -2 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ .

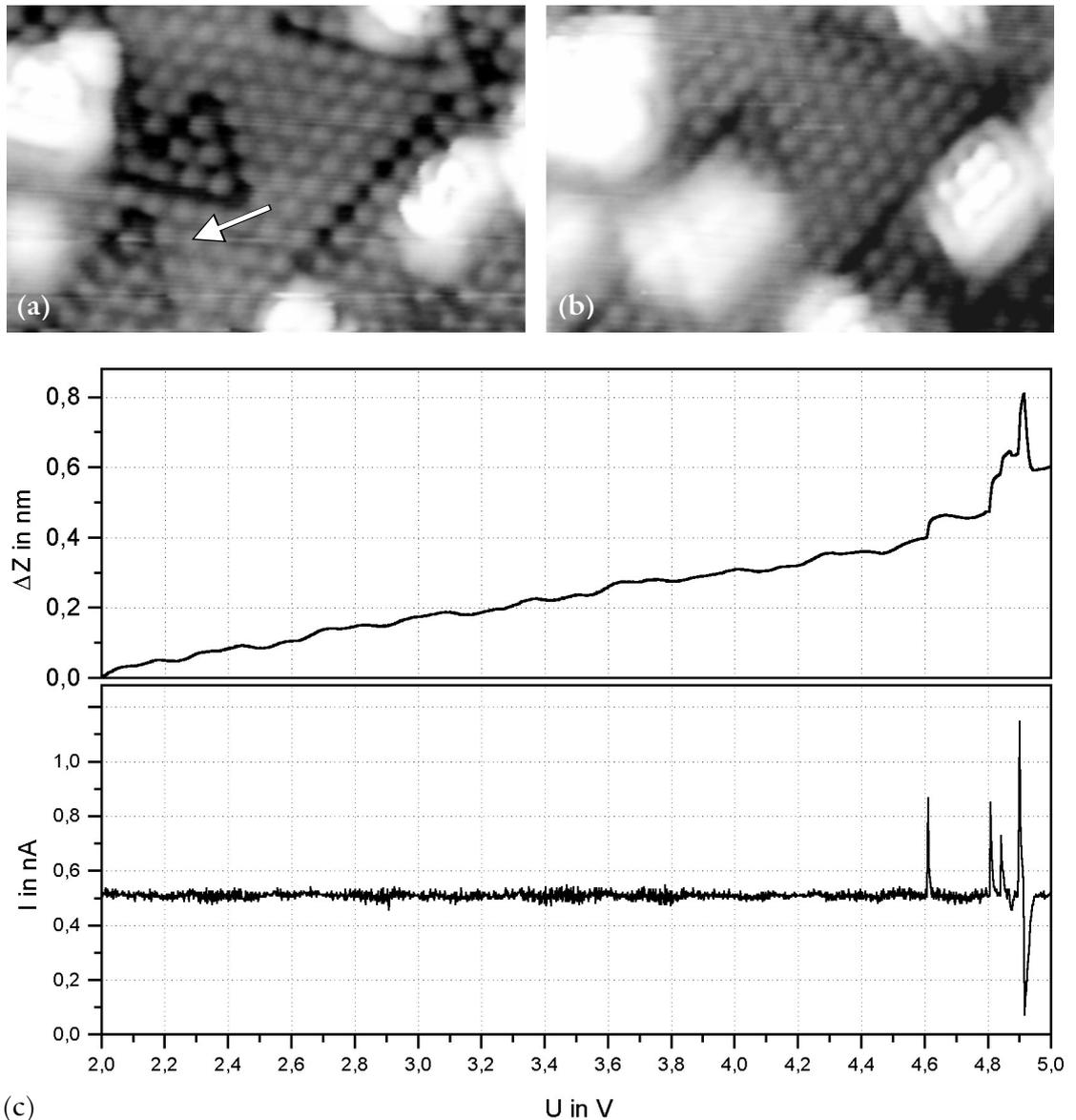
Wie hier zu erkennen ist, zeigt nur das erste Spektrum A den typischen deutlichen Anstieg bei 2,5 V, während die beiden nachfolgenden Spektren B und C einen ähnlichen aber von Spektrum A abweichenden Verlauf zeigen. Nun könnte man vermuten, dass hierfür die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen bei der Aufnahme der Spektren verantwortlich zeichnen. So ist beispielsweise der Tunnelabstand bei der Messung der Spektren B und C auf Grund der höheren Zustandsdichte größer als im Spektrum A. Auch Abweichungen auf Grund einer unterschiedlichen lateralen Positionierung sind denkbar. Um dies zu widerlegen, wurde deshalb ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem insgesamt vier Spektren, ohne eine zwischenzeitliche Neupositionierung der Spitze gemessen wurden. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 38 dargestellt. Dazu wurde zweimal hintereinander nach Abschaltung der Abstandsregelung der Tunnelstrom für jeweils den Hin- und Rücklauf der Spannungsrampe aufgezeichnet. Der typische Anstieg um mehr als eine Größenordnung bei einer Spannung von 2,52 V zeigt sich jedoch lediglich im ansteigenden Zweig des ersten Durchlaufs (siehe Abbildung 38d). Alle daran anschließenden Spektren, egal ob in Hin- oder Rückrichtung zeigen qualitativ identische Verläufe und keine auffallenden Anstiege.



**Abbildung 38** Verlauf des Tunnelstromes als Funktion der Tunnelspannung, gemessen bei einem konstantem Tunnelabstand auf Si(111)1×1:H und dazugehörige RTM-Aufnahmen (a) vor, (b) während und (c) nach Aufnahme der Spektren, Bildgröße: 13 x 8 nm,  $U = -2$  V,  $I = 1$  nA. (d) Verlauf des Tunnelstromes für ansteigende und abfallende Spannung im ersten Durchlauf. (e) Verlauf des Tunnelstromes im zweiten Durchlauf, unmittelbar im Anschluss an das erste Spektrum, ohne Veränderung der Spitzenposition.

Die starke Zunahme des Tunnelstromes wird daher eindeutig durch die auch in den RTM-Aufnahmen erkennbare Zunahme der Zustandsdichte (siehe obere Bildhälfte in Abbildung 38b) infolge der Desorption des Wasserstoffs hervorgerufen. Daraus lässt sich folgern, dass der Desorptionsvorgang bereits vor der Zunahme des Tunnelstromes abgeschlossen ist.

Auffallend bei Experimenten dieser Art ist die starke Verknüpfung der Desorption mit einem bestimmten Spannungswert, dessen Variation bei gleichbleibender Spitze nur ca. 2 % beträgt. Der Tunnelstrom im Moment der Desorption schwankt hingegen zum Teil um Werte zwischen 3 nA und 100 nA, liegt aber überwiegend im Bereich von 10 nA. Da die hier aufgewandte Elektronenenergie geringer ist, als die zur direkten Anregung in den antibindenden Zustand notwendige [Avo96, Ber01], sollte es sich folglich um eine Mehrfachschwingungsanregung handeln, wie sie unter anderem von AVOURIS et al. beschrieben wird [Avo96]. Damit stellt sich die Frage, warum man anstelle einer kritischen Stromstärke eine kritische Spannung für das Einsetzen der Desorption findet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen feldabhängigen Auslöseprozess. Die einfachste Möglichkeit, die Abhängigkeit der Desorptionsspannung vom Tunnelabstand und damit eine Feldabhängigkeit zu untersuchen, ist die Messung eines Spektrums des Tunnelstromes als Funktion der Tunnelspannung bei eingeschalteter Konstantstromregelung. Ein solches Experiment ist in Abbildung 39 dargestellt.

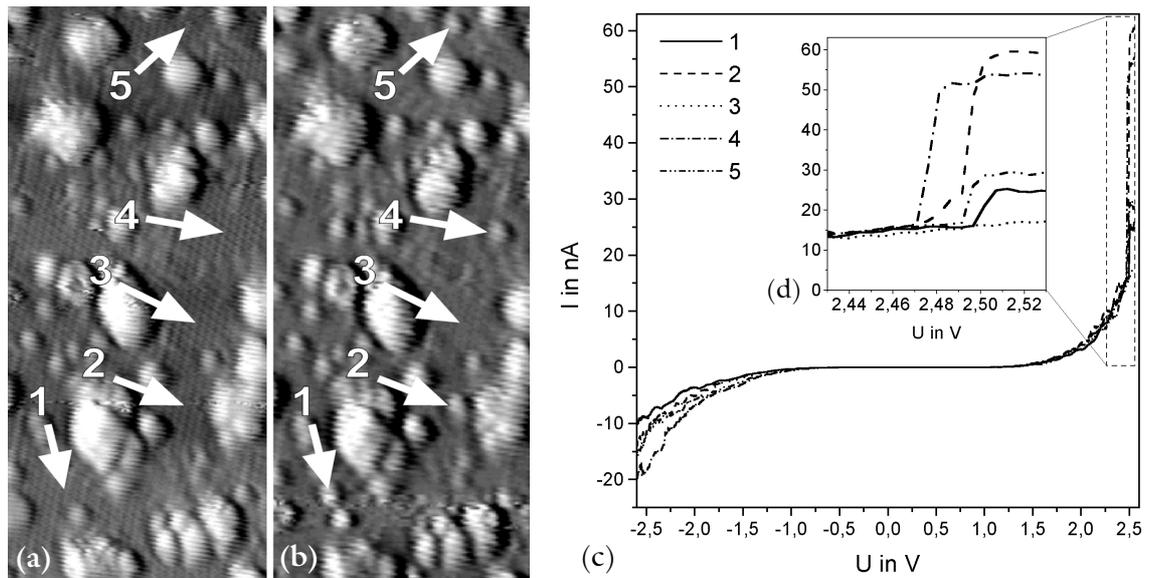


**Abbildung 39** Messung des Tunnelstromes  $I$  und der Änderung des Tunnelabstandes  $\Delta Z$  als Funktion der Spannung auf einer  $1 \times 1$ -Domäne der H-terminierten Si(111)-Oberfläche (Pfeil in (a)). (a) RTM-Aufnahme vor und (b) nach Messung der in (c) dargestellten Spektren. Bildgröße:  $6 \times 4 \text{ nm}^2$ ,  $U = -2 \text{ V}$ ,  $I = 0,5 \text{ nA}$ .

Die hier dargestellten Spektren der Abstandsänderung  $\Delta Z$  und des Tunnelstromes  $I$  (Abbildung 39c) wurden durch eine Erhöhung der Tunnelspannung von 2 V auf 5 V aufgenommen. Wie zu erkennen, steigt dabei zunächst der Tunnelabstand linear mit der Tunnelspannung an. Bei einem um 0,4 nm vergrößertem Abstand und einer Spannung von 4,6 V beobachtet man neben einem sprunghaften Anstieg des Tunnelabstandes einen kurzzeitigen Anstieg des Stromes um 0,4 nA. Insgesamt lassen sich vier dieser Anstiege des Stromes beobachten. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass mit abfallender Spannung ähnlich viele Stromspitzen auftreten. Entsprechend der Größe des anschließend H-freien Bereichs (vgl. Abbildung 39a mit Abbildung 39b) können diese Anstiege mit der Desorption einzelner H-Atome in Zusammenhang gebracht werden. Ihre Zahl liegt entsprechend der hier vorliegenden Daten zwischen 6 und 15 Atomen. Eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Abstandsänderung und der Desorptions-

spannung wird weitere Hinweise zum Auslösemechanismus geben. Ergebnisse hierzu werden deshalb im Anschluss an die folgenden Betrachtungen vorgestellt. Zunächst stellt sich jedoch die Frage, ob durch eine geeignete Wahl der Grenzspannung für das Spektrum nicht auch eine monoatomare Desorption möglich ist.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Stromanstiegen und der Desorption einzelner Atome lässt dies vermuten. Wie in Abbildung 40 zu sehen, wurde hierzu die Spannung auf einen Wert nur wenige Millivolt über dem Schwellenwert für die Desorption erhöht (vgl. Abbildung 38). Dadurch kann das Ausmaß der Desorption begrenzt werden.



**Abbildung 40** (a) RTM-Aufnahme vor und (b) nach Messung der in (c) bzw. in der Vergrößerung in (d) dargestellten  $I(U)$ -Spektren am Ort der durch die Pfeile gekennzeichneten Positionen 1 bis 5 der  $1 \times 1$ -Rekonstruktion. Bildgröße:  $13 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $U = 2,0 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ . Zur Bestimmung der Spektren wurde die Tunnelspannung bei konstantem Tunnelabstand von  $-2,53 \text{ V}$  auf  $+2,53 \text{ V}$  erhöht.

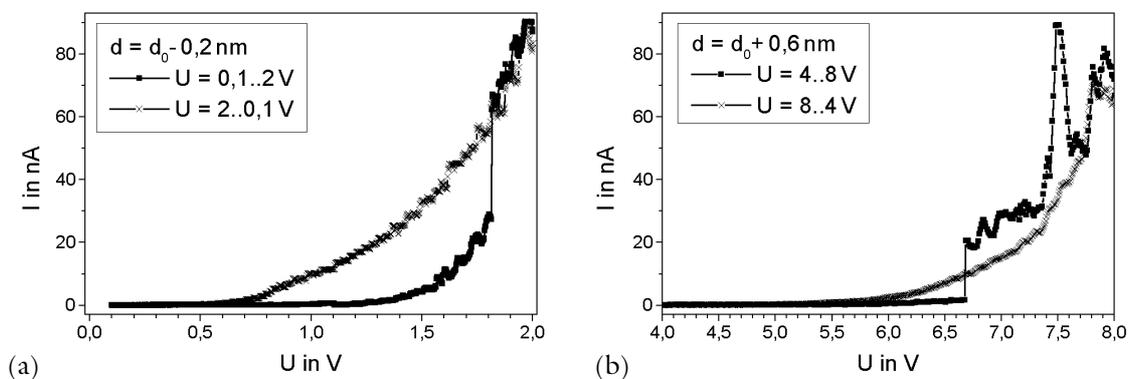
Auffallend bei den hier dargestellten Spektren ist der enge Spannungsbereich von  $2,47 \text{ V}$  bis  $2,50 \text{ V}$ , in dem Desorption stattfindet (siehe Anstiege in Abbildung 40d). Die Stromanstiege auf Werte zwischen  $30 \text{ nA}$  und  $60 \text{ nA}$  sind sehr wahrscheinlich bedingt durch eine unterschiedliche laterale Position bezüglich des entstehenden „dangling bond“ und lassen sich nicht – wie man vermuten könnte – mit einer unterschiedlichen Zahl desorbierter H-Atome korrelieren. Auch gilt zu beachten, dass die Abbildung der entstandenen „dangling bond“ deutlich größer ist, als ihre realen Abmessungen. Dabei spielt die in Abbildung 40b verringerte Auflösung eine nur untergeordnete Rolle. In einem Fall wird durch die Erhöhung der Tunnelspannung kein Wasserstoff desorbiert (siehe Spektrum 3), was sowohl im Verlauf des Stromes als auch beim Vergleich der RTM-Aufnahmen deutlich wird. Damit kann erneut ein direkter Zusammenhang zwischen dem Anstieg des Tunnelstromes und den sichtbaren Veränderungen auf der Oberfläche infolge der Desorption hergestellt werden. Insgesamt ist jedoch eine erfolgreiche Desorption einzelner H-Atome ohne aufwendige Vorbereitungen zumeist schwierig und kann an Hand der hier vorgestellten Experimente nur vermutet werden. Ursache für die viel häufigere Desorption von mehreren Atomen ist der starke Stromanstieg infolge der Desorption des ersten Atoms um teil-

weise mehr als eine Größenordnung. Dieser Stromanstieg verursacht wiederum weitere Desorptionsprozesse und führt zu einem lawinenartigen Wachstum der H-freien Bereiche.

Neben der Messung kritischer Parameter für die Desorption ist auch eine Bestimmung der Desorptionsrate – inelastische Tunnelprozesse vorausgesetzt – möglich. Dies wurde bereits durch BECKER, AVOURIS, SHEN und andere durch das Auszählen einzelner Desorptionereignisse bzw. –flächen für eine vorgegebene Ladungsmenge durchgeführt [Bec90, Avo96, She97]. Der entscheidende Nachteil bei dieser Vorgehensweise ist, wie auch durch SHEN et al. bereits festgestellt [She97], dass hierbei auch Elektronen hinzugezählt werden, die in bereits H-freie Bereiche tunneln. Damit stellen die auf diese Weise bestimmten Raten von  $10^{-11}$  bis  $10^{-9}$  H-Atomen pro Elektron nur eine untere Grenze dar. Vergleichbare Raten in diesem Bereich finden beispielsweise BECKER et al. auch für das „Springen“ von CO auf einer Cu(111)-Oberfläche ( $3 \cdot 10^{-11}$  [Bar98]).

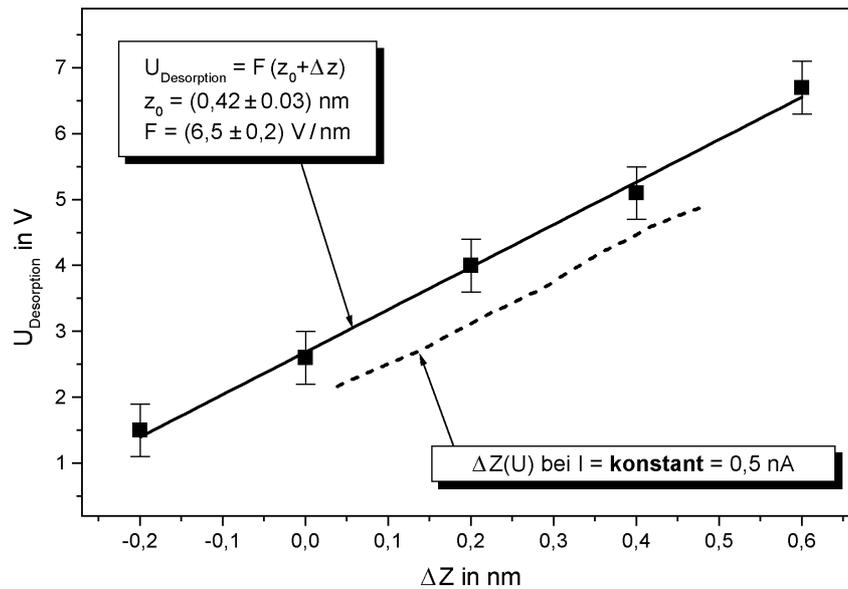
Die bei dem hier gezeigten Experiment für die Desorption von genau einem H-Atom aufgewandte Zahl an Elektronen erhält man durch Integration des Stromes über die Zeit. Dies wurde an Hand der in Abbildung 40c gezeigten Spektren durchgeführt. Daraus lässt sich ein Wert für die Desorptionsrate abschätzen, bei dem alle Elektronen in H-terminierte Bereiche tunneln. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass keine konstante Energie der Elektronen vorliegt. Insgesamt  $5 \cdot 10^{-9}$  Elektronen tunneln in Abbildung 40 bei positiver Spannung bis zum Einsetzen der Desorption in die Probe. Das entspricht einer Desorptionsrate von  $2 \cdot 10^{-10}$  H-Atomen pro Elektron und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, bestimmt durch SHEN et al. [She97]. Damit können alle bisherigen Ergebnisse als Beleg für einen strominduzierten Auslösemechanismus angesehen werden. Auch die im folgenden vorgestellten Messergebnisse, die zunächst eine Feldabhängigkeit vermuten lassen könnten, unterstützen diesen Ansatz.

Durch eine gezielte Veränderung der Spitzenposition vor der Messung einer I/U-Charakteristik wurde die Abhängigkeit der Desorptionsspannung von einer Änderung des Tunnelabstandes bestimmt. Abbildung 41 zeigt hierzu zwei Beispiele, bei denen jeweils der Tunnelabstand um 0,2 nm verringert (vgl. Abbildung 41a) bzw. um 0,6 nm vergrößert wurde (vgl. Abbildung 41b).



**Abbildung 41** Verlauf des Tunnelstromes  $I$  als Funktion der Tunnelspannung  $U$  auf Si(111)1x1:H bei verschiedenen Tunnelabständen  $d$ . (a) Verkleinerung des Tunnelabstandes um 0,2 nm. (b) Vergrößerung des Tunnelabstandes um 0,6 nm. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Höhe der Schwellenspannung (1,8 V und 6,7 V) für das Einsetzen der Desorption.

Die direkte Identifikation der Desorption an Hand der Stromanstiege macht eine eindeutige Zuordnung der Desorptionsspannung zu einer vorgegebenen Abstandsänderung möglich. Wie zu erkennen, beträgt diese bei einer zusätzlichen Annäherung um 0,2 nm 1,8 V und bei einer Vergrößerung des Abstandes um 0,6 nm 6,7 V. Trägt man diese so bestimmten Desorptionsspannungen  $U_{\text{Des}}$  als Funktion der Abstandsänderung auf, so stellt man einen linearen Zusammenhang fest. Dies ist in Abbildung 42 zu sehen.

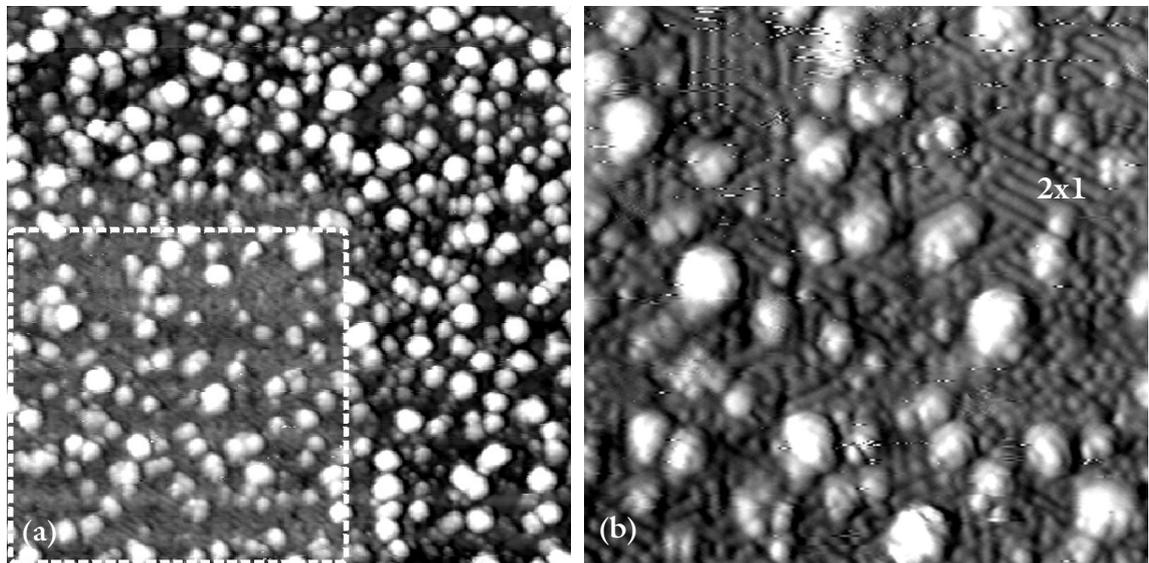


**Abbildung 42** Verlauf der Schwellenspannung für die H-Desorption ( $U_{\text{Desorption}}$ ) als Funktion der Änderung des Tunnelabstandes  $\Delta Z$ . Der Tunnelabstand bei einer Spannung von +2 V und einem Strom von 1 nA entspricht  $\Delta Z=0$ . Eine lineare Anpassung liefert eine scheinbare kritische Feldstärke von 6,5 V/nm. Ein Vergleich mit dem gemessenen Verlauf der  $\Delta Z/U$ -Charakteristik zeigt einen identischen Anstieg und ist damit Hinweis für eine strominduzierte Desorption.

Nimmt man einen feldabhängigen Desorptionsmechanismus an, so lässt sich über eine Anpassung an die Gleichung  $U_{\text{Des}} = F(z_0 + \Delta z)$  eine kritische Feldstärke  $F$  von  $(6,5 \pm 0,2)$  V/nm bestimmen (vgl. durchgezogene Linie in Abbildung 42). Auch der so bestimmte, für das elektrische Feld relevante Abstand  $z_0$  von  $(0,42 \pm 0,03)$  nm ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.2. Nun kann man den Anstieg der Desorptionsspannung vergleichen mit Messungen der Abstandsänderung als Funktion der Tunnelspannung bei einem konstanten Tunnelstrom. Dies wurde für einen Strom von  $I = 0,5$  nA durchgeführt (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 42). Ergäben sich hierbei deutliche Unterschiede im Verlauf, wäre damit das Modell einer strominduzierten Desorption widerlegt. Trotz unterschiedlicher Vorgehensweise werden jedoch qualitativ die gleichen Abhängigkeiten ermittelt. Damit sind auch diese Ergebnisse, die scheinbar für ein Modell der Feldinduzierung sprechen, ein Beleg für einen strominduzierten Desorptionsmechanismus. Aus Abbildung 42 lässt sich damit auch ein kritischer Strom von  $(10 - 20)$  nA für die Desorption ermitteln. Die beobachteten Schwankungen in der kritischen Stromdichte für die Desorption müssen so auf Unterschiede der Tunnelkontakte bzw. der Spitze zurückgeführt werden. Unabhängig davon sollte ein Einfluss des elektrischen Feldes auf Grund der Polarisierbarkeit der Si-H-Bindung (vgl. Abschnitt 4.3.3)

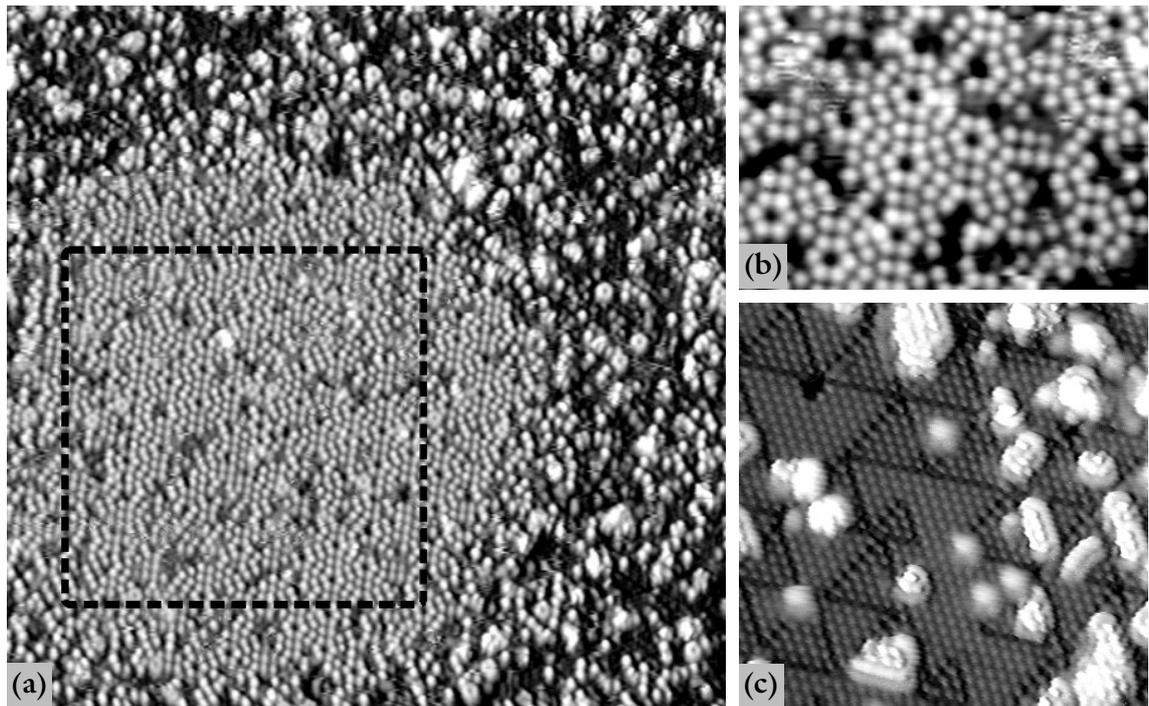
stets berücksichtigt werden. In Abhängigkeit von der Richtung des Feldes kommt es dabei zu einer Schwächung der Bindung, welche laut AVOURIS et al. einige zehn meV betragen kann [Avo96]. Eine Verringerung der Bindungsenergie auf Grund chemischer Wechselwirkungen, insbesondere bei kleinen Tunnelabständen, muss im Einzelfall geprüft werden. Auch eine experimentelle Erweiterung der vorhandenen Meßsysteme, vor allem um die Möglichkeit der Applikation von definierten Pulsen im  $\mu\text{s}$ -Bereich, würde die Beantwortung noch zahlreicher offener Fragen ermöglichen.

Interessant ist die Untersuchung einer Desorption des Wasserstoffs innerhalb größerer Bereiche, in deren Folge es zur Bildung temperaturabhängiger Rekonstruktionen kommt. Eine Desorption bei Raumtemperatur erzeugt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BECKER et al. [Bec90] die zu erwartende  $2\times 1$ -Rekonstruktion, wie sie auch die Si(111)-Spaltflächen zeigen.



**Abbildung 43** (a) Desorption von Wasserstoff durch Tunneln bei einer Spannung von  $U = +8,8 \text{ V}$  und einem Strom von  $I = 1 \text{ nA}$  bei RT im Bereich, gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie. Der gesamte Bereich ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) wurde anschließend bei einer Spannung  $U = -2,1 \text{ V}$  und einem Strom  $I = 1 \text{ nA}$  abgebildet. (b) Vergrößerung eines Ausschnitts im Bereich der entstandenen  $2\times 1$ -Rekonstruktion,  $U = -2,4 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ , Bildgröße:  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ .

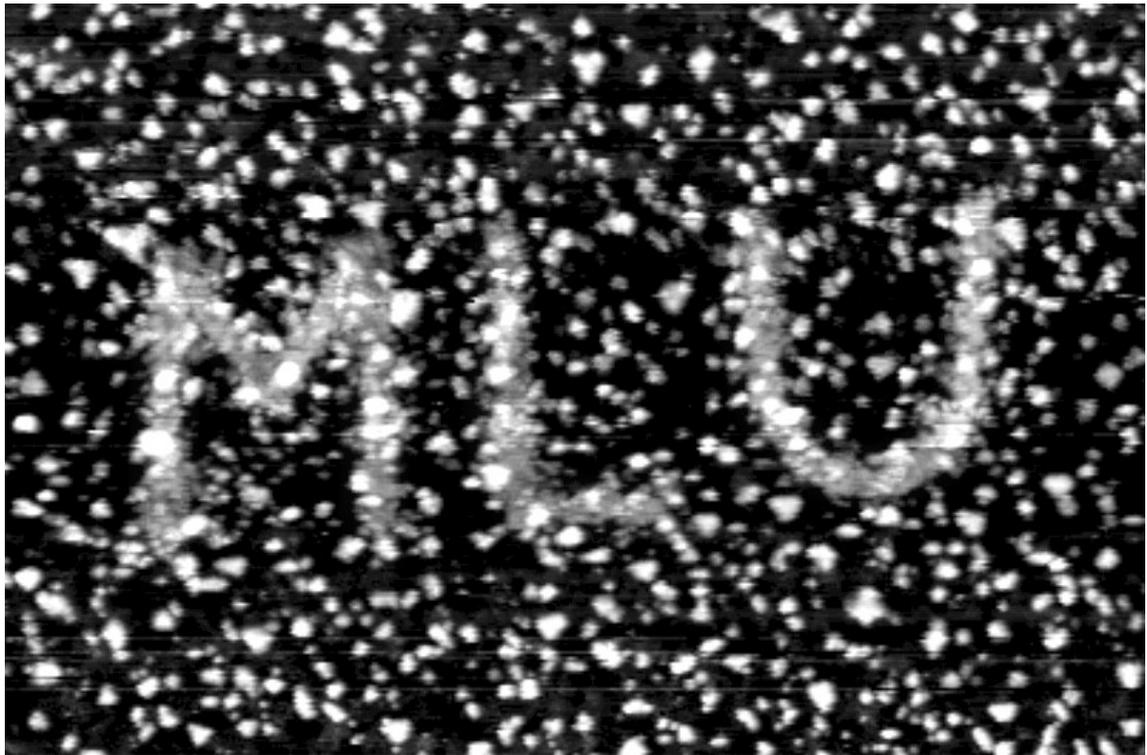
Durch die Existenz der Cluster kann diese jedoch nur in kleinen Domänen gefunden werden und auf Grund der nicht vollständigen Desorption auch nicht in allen Bereichen der Oberfläche. Abbildung 43 zeigt hierzu ein Experiment, bei dem innerhalb eines  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  großen Bereiches (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 43a) der Wasserstoff durch Tunneln bei einer Spannung von  $U = +8,8 \text{ V}$  und einem Strom von  $1 \text{ nA}$  teilweise desorbiert wurde. Die in Abbildung 43b gezeigte Vergrößerung lässt hierbei partiell die in  $\pi$ -Bindung vorliegenden Ketten der  $2\times 1$ -Rekonstruktion erkennen. Wird der Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von  $600 \text{ K}$  entfernt, dann kommt es zur erneuten Bildung einer  $7\times 7$ -Rekonstruktion. Abbildung 44 zeigt hierzu ein Experiment, bei dem durch Erhöhung der Tunnelspannung auf  $+8,8 \text{ V}$  bei einem Tunnelstrom von  $0,1 \text{ nA}$  der Wasserstoff innerhalb einer mehr als  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  großen Region entfernt wurde.



**Abbildung 44** (a) Desorption von Wasserstoff durch Tunneln bei einer Spannung von  $U = +8,8$  V und einem Strom von  $I = 0,1$  nA bei 670 K im Bereich, gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie. Die hier dargestellte Aufnahme (Bildgröße:  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup>) wurde anschließend bei einer Spannung von  $U = 2,4$  V und einem Strom von  $I = 0,1$  nA erstellt. (b) Vergrößerung eines Ausschnitts im Bereich der entstandenen  $7 \times 7$ -Rekonstruktion, Bildgröße:  $14 \times 10$  nm<sup>2</sup>. (c) Vergrößerung der Ausgangsoberfläche wie sie durch Adsorption von 2000 L H/H<sub>2</sub> präpariert wurde, Bildgröße:  $14 \times 14$  nm<sup>2</sup>.

Wie zu erkennen, ist die Ausdehnung des nicht vollständig H-freien Bereichs größer als der durch die gestrichelte Linie gekennzeichnete Rasterbereich, in dem mit erhöhter Tunnelspannung gemessen wurde. Die Bedeckung liegt hier entsprechend der Zahl sichtbarer Zustände unter 0,1 ML (vergleiche auch Abbildung 44b). Auffallend ist auch die im Vergleich zu Desorption bei Raumtemperatur fast vollständige Entfernung der Cluster (vgl. Abbildung 43). Die Oberfläche selbst wurde vor diesem Experiment durch Adsorption von 2000 L H/H<sub>2</sub> bei 650 K präpariert. In Abbildung 44c ist hierzu die entsprechende RTM-Aufnahme dargestellt. Die Ursache für die geringe Zahl der Cluster ist vorrangig in der hohen Temperatur und den damit verbundenen Diffusionsprozessen zu suchen. Möglicherweise ist dies auch die Ursache für die im Vergleich zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur geringere Lokalisierung der erzeugten Struktur.

Interessant für alle Temperaturbereiche dürfte die Untersuchung weitergehender Adsorptionsexperimente auf derartig strukturierten Oberflächen sein. Die Möglichkeit der Maskierung von Siliziumoberflächen mit einer Präzision von wenigen Nanometern eröffnet so einen Zugang zur Herstellung neuartiger Halbleiterstrukturen mit neuen Eigenschaften. Vor allem aber die hohe Reproduzierbarkeit (siehe Abbildung 45), mit der auf diese Weise Modifikationen von Oberflächen im Nanometerbereich durchgeführt werden können, ist ein wichtiges Kriterium für eine Auswahl als technologisch relevante Methode der Nanostrukturierung.



**Abbildung 45** Lokale Desorption von Wasserstoff auf einer Si(111)1x1:H mit einer Strukturbreite von 3 nm, „geschrieben“ mit 5 nm/s bei einem Tunnelstrom von  $I = 2$  nA und einer Spannung  $U = +6$  V. Bildgröße:  $200 \times 130$  nm<sup>2</sup>,  $U = 2$  V,  $I = 1$  nA.

### 4.3 Zerfallskinetik von loch- und inselartigen Nanostrukturen

In diesem Abschnitt wird die Zerfallskinetik von loch- und inselartigen Strukturen auf der Si(111)  $7\times 7$  – Oberfläche untersucht. Diese Strukturen wurden mit Hilfe der Rastertunnelspitze erzeugt. Durch eine gezielte Veränderung der Tunnelbedingungen, wie z.B. eine drastische Erhöhung des Tunnelstromes oder auch ein kontrolliertes Hineinfahren der Spitze in die Probe entstehen auf der Oberfläche Nichtgleichgewichtsstrukturen, die anschließend bezüglich ihres Ausheilkinetik untersucht werden können. Damit erhält man einen Zugang zu thermodynamischen Kenngrößen der Oberfläche. Das entscheidende experimentelle Problem dieser Art der Oberflächenuntersuchung besteht darin, dass hierbei die Spitze sowohl zur Erzeugung als auch zur Abbildung der Strukturen verwendet wird.

Im folgenden Abschnitt sei zunächst ein Überblick über bisherige Arbeiten zur Nanostrukturierung und Untersuchungen zur Zerfallskinetik von Nanostrukturen gegeben. Daran anschließend wird ein geeignetes Modell zur Beschreibung der Zerfallskinetik erläutert und die experimentellen Ergebnisse aufgezeigt. Die Besonderheiten der Loch- und Inselentstehung mit den Methoden der Rastertunnelmikroskopie werden am Schluss dieses Abschnitts diskutiert und dabei auch ein Modell zur Methode der Nanostrukturierung vorgestellt.

#### 4.3.1 Überblick

Loch- und inselartige Strukturen im kleinen Maßstab wurden erstmals durch LYO und AVOURIS 1991 bei Raumtemperatur mit dem RTM erzeugt [Lyo91, Avo92]. Durch die Applikation von Spannungspulsen bei leicht verringertem Tunnelabstand gelang ihnen die Herstellung von sogenannten „hill plus depression“ - Strukturen. Als Ursache für deren Entstehung wurde dabei unter anderem die Wirkung des elektrischen Feldgradienten genannt. Dieser führt bei ausreichender Polarisierung zu einer gerichteten Bewegung der Adatome zu höheren elektrischen Feldern. Damit kommt es zur Ausbildung einer Verbindung zwischen Spitze und Probe, in deren Ergebnis man Erhöhungen von etwa 1 nm und darum befindliche Lochstrukturen mit einem Durchmesser von etwa 10 nm erhält. Ein thermischer Zerfall dieser Strukturen konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Erste Arbeiten zur Untersuchung von mit dem RTM erzeugten Löchern und Inseln bei hohen Temperaturen entstanden 1995 sowohl in unserer Gruppe als auch 1996 in der Gruppe von ICHIMIYA [Wil95, Ich96, Tan96, Ich97, Kra98]. Aus den Ergebnissen zur Untersuchung der Zerfallskinetik von Loch- und Inselstrukturen im Temperaturbereich zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $570^\circ\text{C}$  bestimmten ICHIMIYA et al. unterschiedliche Aktivierungsenergien für Löcher und Inseln von  $(1,3\pm 0,2)$  eV bzw.  $(1,5\pm 0,1)$  eV. Dabei ging die Mehrzahl der Arbeiten zunächst von einem linearen zeitlichen Verlauf aus [Bar96, Ich98, Nat98]. Die offenbar bessere Anpassung durch einen Verlauf proportional zu  $(t_0-t)^{2/3}$  erklären ICHIMIYA et al. durch einen signifikanten Einfluss der Spitze [Ich97]. Für Si(100)-Inseln bestimmen sie deutlich geringere Raten und eine Aktivierungsbarriere von  $(2,1\pm 0,5)$  eV.

Eine gute Übereinstimmung der geometrischen Verhältnisse mit den hier gezeigten Experimenten zeigen die Simulationsrechnungen von NATORI et al. [Nat98]. Sie berechnen die Zerfallskinetik kreisförmiger Löcher bzw. Inseln mit einem Durchmesser  $d$  und einem Anfangsabstand  $2d$  zu einer geraden Stufenkante. Die Daten zeigen bei einer nicht vorhandenen Schwoebel-Barriere einen nichtlinearen Verlauf. Zwar wird dies von den Autoren anders interpretiert, jedoch zeigen Anpassungen der Zerfallskurven von NATORI et al. an die Funktion  $(t_0 - t)^b$  einen Exponenten  $b$  um 0,7.

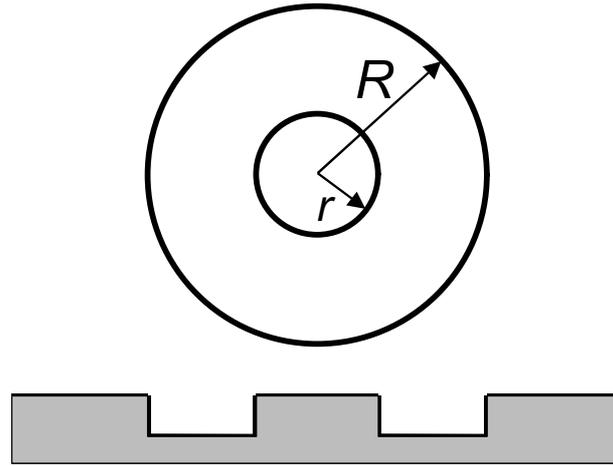
Mit Hilfe theoretischer und experimenteller Untersuchungen der thermischen Relaxation von Stufenkanten und anderer Oberflächenstrukturen finden LIU et al. eine Massenerhaltung auf Terrassen zwischen benachbarten Stufenkanten der Si(111)7×7-Oberfläche [Liu96]. Mit Hilfe ihrer Daten können sie jedoch nicht eindeutig zwischen den beiden Fällen einer Anlagerungs- oder einer Diffusionslimitierung unterscheiden. Ebenfalls keine Unterscheidung gelang THEIS et al. mit LEEM-Messungen der Ostwald-Reifung zweidimensionaler Inseln auf Si(100)-Oberflächen [The95].

Darüber hinaus gibt es Untersuchungen der Zerfallskinetik von Nanostrukturen auf Au(111) [Pea92] und Ag(111). Hier seien insbesondere die Arbeiten von MORGENSTERN et al. hervorgehoben, die wichtige Impulse zur Analyse der hier vorliegenden Daten gaben [Mor96, Mor98, Ros98, Mor99]. Sie bestimmen für den Zerfall der Loch- und Inselstrukturen eine Abhängigkeit  $\sim t^{2/3}$  und schließen damit auf eine diffusionslimitierte Zerfallskinetik. Ein Vorteil bei der Untersuchung von Metalloberflächen besteht darin, dass die Zerfallsprozesse bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden können und die Oberflächendiffusion nicht durch komplexe Rekonstruktionen beeinflusst wird.

Einen der wichtigsten theoretischen Ansätze zur Zerfallskinetik liefert 1997 MCLEAN et al. [Mc197]. Er erklärt an Hand eines 2-dimensionalen Modells die beteiligten Elementarprozesse und beschreibt an Hand verschiedener Grenzfälle den zeitlichen Verlauf des Zerfalls. Da sich die Auswertung der hier vorliegenden Daten auf dieses Modell stützt, sollen im folgenden Abschnitt die Grundzüge dieses Modells unter Berücksichtigung der entsprechenden Sonderfälle sowie der hier vorliegenden Bedingungen erläutert werden.

### 4.3.2 Modell der Zerfallskinetik von Loch- und Inselstrukturen

Als Grundlage zur Beschreibung der Zerfallsprozesse dient ein 2-dimensionales Modell, das 1997 von MCLEAN entwickelt wurde [Mc197]. Dieses Modell betrachtet die beobachtete Größenänderung der Nanostrukturen als Folge von Diffusionsströmen über die Oberfläche sowie von Austauschprozessen im Bereich der Stufenkanten. Es liefert eine einfache Gleichung für den zeitlichen Verlauf des Zerfalls und wurde bereits im Zusammenhang mit der Ostwald-Reifung auf verschiedene Systeme angewandt [Mc197, Ros98, Mor96a, Mor96b]. Ausgangspunkt ist eine radialsymmetrische Geometrie einer Insel mit Radius  $r$  in einem Loch mit Radius  $R$  (siehe Abbildung 46).



**Abbildung 46** Modell einer Insel mit Radius  $r$  innerhalb eines Loches mit Radius  $R$ , Details siehe Text

Die Adatomdichte  $\tilde{n}_r^{\text{eq}}$  am Ort  $r$  dieser Insel, mit einem Abstand  $R$  zur nächstgelegenen Stufenkante (siehe Abbildung 46) lässt sich mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Relation beschreiben [Kri96, Mcl97]:

$$\tilde{n}_r^{\text{eq}} = \tilde{n}_\infty^{\text{eq}} \exp\left(\frac{\gamma \Omega}{r kT}\right) \quad (11)$$

wobei  $\tilde{n}_\infty^{\text{eq}}$  die Gleichgewichts-Adatomdichte einer geraden Stufenkante mit Radius  $\infty$ ,  $\gamma$  die freie Energie einer geraden Stufenkante,  $\Omega$  die Fläche einer Einheitszelle,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die Temperatur ist. Gleichung (11) kann somit als innere Triebkraft für den Zerfall von Nanostrukturen angesehen werden.

Neben der Gibbs-Thomson-Relation gibt es auch Ansätze, die Zahl der Atome der zerfallenden Struktur als bestimmende Größe anzusetzen [Met97]. Motivation hierfür ist, dass sich die Grenze einer zweidimensionalen Insel, also die Stufenkante, nicht wie eine isotrope elastische Membran verhält. Andernfalls wären die Inseln stets rund (vgl. Wassertropfen). Die Berechnungen von METIU et al. ergeben jedoch eine mit der Inselgröße anwachsende Zerfallsrate, was im Widerspruch zu allen bisherigen experimentellen Ergebnissen steht.

Die Gibbs-Thomson-Relation hat ihre mikroskopischen Wurzeln in der Wechselwirkung benachbarter Atome an der Stufenkante. Die Zahl nächster Nachbarn und damit die Bindungsenergie eines Atoms nimmt mit steigendem Krümmungsradius  $r$  zu. Auch die Adatomdichte am Rand des Loches mit dem Radius  $R$  wird durch Gleichung (11) beschrieben. Durch Verwendung eines negativen Krümmungsradius lassen sich die im folgenden angestellten Betrachtungen auch auf den Fall des Lochzerfalls übertragen.

Die beim Zerfall der Inselstruktur auftretenden Teilchenströme  $I$  der Ablösung, der Diffusion und der Anlagerung müssen unter Gleichgewichtsbedingungen identisch sein. Damit lässt sich der zeitliche Zerfall der Insel, bestehend aus  $S$  Atomen, mit Hilfe der Adatomdichten wie folgt beschreiben:

$$\frac{dS}{dt} = I = 2\delta C(r) (\tilde{n}_r^{\text{eq}} - \tilde{n}_R) \quad (12)$$

Hierbei sind  $\tilde{n}_R$  und  $\tilde{n}_r^{\text{eq}}$  die Gleichgewichts-Adatomdichten am Ort R bzw. r.

Der Koeffizient  $C(r)$  dient zur Beschreibung der einzelnen Austauschprozesse und setzt sich wie folgt zusammen:

$$C(r) = \frac{1}{\frac{1}{K_i r} + \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_a R}} \quad (13)$$

$K_i r$  charakterisiert dabei die Ablösung bzw. den Austausch der Atome am Rand der Insel mit Radius r.  $K_D$  beschreibt den Einfluss der Diffusion und  $K_a R$  die Anlagerung an den Rand des Loches mit Radius R. All diese Beiträge werden bestimmt durch verschiedene Energiebarrieren. Entscheidend für den zeitlichen Verlauf ist letztendlich, welche Barriere den Zerfallsprozess maßgeblich bestimmt.

Um nun durch Integration von  $dS/dt$  zu einer analytischen Gleichung für die Inselgröße S als Funktion der Zeit zu gelangen, bedarf es zunächst einiger Abschätzungen, um die Bedingungen für eine beschränkte Taylor-Reihenentwicklung der Exponentialfunktion zu erfüllen. Eine Voraussetzung dabei ist, dass der Exponent in Gleichung (11) wesentlich kleiner 1 ist. Dies ist für Insel- bzw. Lochradien größer 1 nm und eine Stufenspannung von  $\gamma = 0,3$  eV/nm [Bar93] erfüllt. Die zweite Bedingung ist, dass die Adatomdichte  $\rho_R$  in etwa der Dichte einer geraden Stufenkante mit unendlich großem Radius entspricht ( $\rho_R = \rho_\infty$ ). Hierbei unterstützt die reale Geometrie der hier gezeigten Experimente diese Modellrechnung, da die untersuchten Inseln und Löcher vorrangig von geraden Stufenkanten umgeben sind (siehe weiter unten). Damit ergibt sich für den Teilchenstrom

$$I = 2\delta C(r) \tilde{n}_\infty^{\text{eq}} \frac{\gamma \Omega}{r kT} \quad (14)$$

Um nun zu einer analytischen Gleichung für den zeitlichen Verlauf des Zerfalls zu gelangen ist eine Betrachtung verschiedener Grenzfälle sinnvoll.

Für den Fall des **diffusionslimitierten** Zerfalls sind die Einflüsse der Austauschprozesse gering und  $C(r)$  wird zu

$$C(r) = K_D. \quad (15)$$

Die Integration von Gleichung 12 führt damit zu dem folgenden Zerfallsgesetz:

$$S = A(t_0 - t)^{\frac{2}{3}}. \quad (16)$$

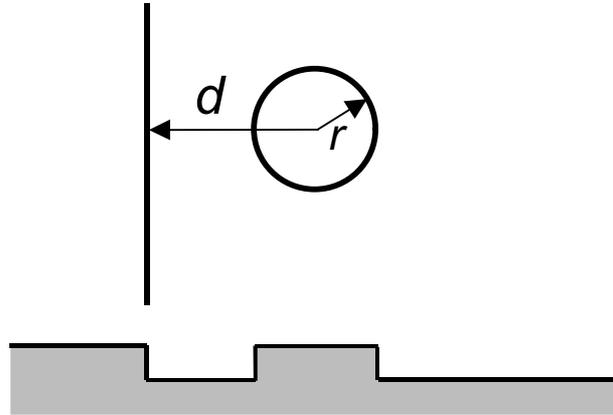
Im Fall eines **anlagerungs- bzw. ablöselimitierten** Zerfalls ist die bestimmende Größe der Austausch von Atomen am Ort r. Damit wird

$$C(r) = K_i r \quad (17)$$

und man erhält einen linearen zeitlichen Verlauf entsprechend

$$S = A(t_0 - t). \quad (18)$$

Damit lässt sich an Hand des Exponenten der den Zerfall dominierende Austausch- bzw. Transportprozess bestimmen.



**Abbildung 47** Modell der tatsächlichen geometrischen Verhältnisse einer Insel mit Radius  $r$  im Abstand  $d$  zu einer geraden Stufenkante mit Radius  $\infty$ .

Wie bereits oben angedeutet entspricht die ursprüngliche Geometrie des Modells nicht den tatsächlichen Verhältnissen. In der Mehrzahl der Fälle befinden sich die hier untersuchten Loch- und Inselstrukturen in einem Abstand  $d$  zu einer geraden Stufenkante mit einem Krümmungsradius von  $\infty$  (siehe Abbildung 47). Damit wird  $K_D$  in Gleichung (15) für den Fall der Diffusionslimitierung zu

$$K_D = \frac{D}{\operatorname{arccosh}\left(\frac{d}{r}\right)} \quad (19)$$

wobei  $D$  der Diffusionskonstanten entspricht. Die Größe  $d/r$ , also das Verhältnis von Abstand zu Radius der Insel wird als Abschirmlänge  $l_c$  bezeichnet. Diese Abschirmlänge wird als konstant angenommen um die analytische Integrierbarkeit zu wahren [Mor96b]. Daraus resultiert auch eine der Limitierungen des Modells, welches insbesondere für kleine Radien zum Ende des Zerfalls hin versagt. In Abschnitt 4.3.4 wird diskutiert, wie sich diese Näherung qualitativ auf den zeitlichen Verlauf der Zerfalls auswirkt.

Für den Ratenfaktor  $A$  aus Gleichung 16 erhält man mit Gleichung 19 schließlich

$$A = n_s \pi \left( 2\gamma D \frac{\rho_\infty}{n_s^2} kT \operatorname{arccosh} l_c \right)^{\frac{2}{3}} \quad (20)$$

mit  $n_s$  der Atomdichte einer Si(111)-Doppellage,  $\gamma$  der Stufenspannung,  $D$  der Diffusionskonstanten und  $\rho_\infty$  der Atomkonzentration an einer geraden Stufenkante.

Auch im Falle einer reinen Diffusionslimitierung des Zerfalls treten zwei Aktivierungsenergien auf. Zum einen die Energiebarriere für die Oberflächendiffusion  $E_{\text{diff}}$ , welche die Diffusionskonstante

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{diff}}}{kT}\right) \quad (21)$$

bestimmt und zum anderen die Energiebarriere zur Erzeugung frei diffundierender Atome am Rand der geraden Stufenkante, welche die Atomkonzentration

$$\rho_{\infty} = n_s \exp\left(\frac{-E_{\text{det}}}{kT}\right) \quad (22)$$

beeinflusst. Damit erhält man schließlich für die Temperaturabhängigkeit der Rate A unter Verwendung einer konstanten, aber für jede Struktur verschiedenen, Abschirmlänge  $l_c$  aus Gleichung 20 eine modifizierte Rate

$$A' = A (\text{ar cosh } l_c)^{\frac{2}{3}} \sim (D_0 n_s)^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{E_{\text{det}} + E_{\text{diff}}}{kT}\right). \quad (23)$$

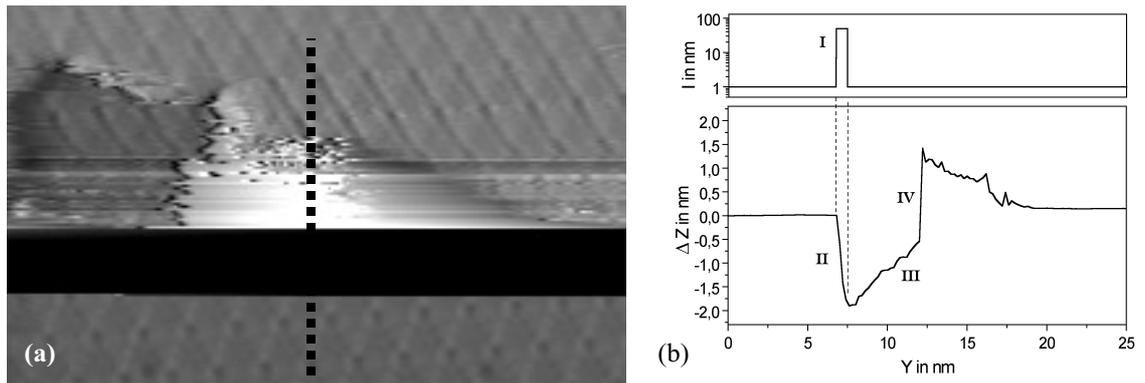
Bestimmt wird die Rate  $A'$  aus der gemessenen Rate A und der mittleren Abschirmlänge  $l_c$  der entsprechenden Nanostruktur. Damit erhält man einen Zugang zur Summe aus Diffusionsenergie und der Ablösearbeit von Atomen einer Stufenkante.

### 4.3.3 Herstellungsmechanismen für loch- und inselartige Strukturen mit dem Rastertunnelmikroskop

Es ist naheliegend, Strukturen im Nanometerbereich auf Si(111)7×7 bei hohen Temperaturen zu erzeugen. Bereits bei der in-situ Präparation der Rastertunnelspitze werden Methoden zur Modifikation angewandt, die eine gezielte Veränderung der Spitze zum Ziel haben. Dazu werden durch Variation der Tunnelbedingungen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe hervorgerufen, die eine Veränderung der Sonde bewirken. Die hierbei auftretenden Prozesse sind jedoch noch weitestgehend unverstanden.

Eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verursacht in zahlreichen Fällen eine Veränderung beider Oberflächen. Die Herausforderung besteht nun darin, eine Modifikation der Spitze zu verhindern oder diese möglichst schnell in einen wieder gebrauchsfähigen Zustand zu überführen. Letzteres ist bei den hier gezeigten Experimenten, trotz der starken Veränderungen im nm-Bereich gelungen. Wahrscheinlich ist, dass dabei auch Mechanismen zur Restrukturierung der Spitze greifen, wie sie im folgenden für die Entstehung der Inselstrukturen diskutiert werden. Herstellungsmethoden, wie die Redeposition von zuvor an der Spitze akkumulierten Atomen [Ich98], wurden in diesem Zusammenhang nicht eingesetzt. Auch beschränkt sich dieser Abschnitt ausschließlich auf Veränderungen der Oberfläche.

Die hier vorgestellte Methode der Nanostrukturierung besticht durch ihre Einfachheit, die keine großen Anforderungen an die verwendete Steuerelektronik stellt. Entscheidend ist lediglich die Möglichkeit einer kurzzeitigen Erhöhung des Tunnelstromes um etwa eine Größenordnung bei Umschaltzeiten von weniger als 1 ms. Wie in Abbildung 48 zu erkennen, kommt es durch die schlagartige Erhöhung des Tunnelstromes um etwa eine Größenordnung (I) bei hohen Temperaturen zu einem Eintauchen der Spitze in die Probe um mehr als 1,5 nm (II).



**Abbildung 48** Verlauf eines typischen Experiments zur Herstellung einer kombinierten Loch- und Inselstruktur; (a) RTM-Aufnahme während der Manipulation (Rasterung von unten nach oben), Bildgröße:  $35 \times 19 \text{ nm}^2$ ,  $U = -2,8 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ , Bildaufnahmezeit:  $40 \text{ s}$ ; (b) oben: Verlauf des Reglerwertes für den Tunnelstrom, unten: Y-Schnitt durch die Aufnahme in (a) und damit auch zeitlicher Verlauf der Z-Position der Tunnelspitze.

Die Eindringtiefe ist dabei abhängig von der Dauer der Hochstromphase und von der Regelgeschwindigkeit für die Z-Koordinate. Bei Wechselwirkungszeiten im Sekundenbereich und Regelgeschwindigkeiten in Z-Richtung um  $500 \text{ nm/s}$  erhält man Eindringtiefen von  $0,5 \text{ nm} - 3 \text{ nm}$ . Da jedoch eine langsame ( $>100 \text{ ms}$ ) Erhöhung des Tunnelstromes um eine Größenordnung normalerweise nur zu einer Abstandsverringerung um etwa  $0,1 \text{ nm}$  führt, stellt sich die Frage nach den Ursachen für das tiefe Eindringen. Offensichtlich kann sich unter den gegebenen Bedingungen der geforderte hohe Strom nicht einstellen, was wiederum eine starke Auslenkung der Spitze zur Folge hat. Dies wird unter anderem mit den bei hohen Temperaturen starken Fluktuationen im Tunnelbereich zusammenhängen. Inwieweit die zeitliche Änderung des elektrischen Feldes einen Einfluss auf das Auslösen von Atomen der Oberfläche hat und ob ähnliche Strukturen auch durch eine Erhöhung der Tunnelspannung herstellbar sind, lässt sich letztendlich nur mit Hilfe einer gezielten Spitzenpositionierung ermitteln. Dies war jedoch mit der am Hochtemperatur-RTM zur Verfügung stehenden Steuerelektronik nicht möglich. Experimente dieser Art auch bei Verzicht auf eine angelegte Tunnelspannung, ohne eine laterale Bewegung der Spitze und ohne Abstandsregelung wären dabei von großem Interesse für ein besseres Verständnis der Strukturbildung.

Das im Anschluss an die Hochstromphase einsetzende Zurückziehen der Spitze (III), während dessen die Verschmelzung von Spitze und Probe nicht aufbricht, führt zur Ausbildung einer Insel von über  $10 \text{ nm}$  Höhe. Dabei lässt sich oftmals ein starker Anstieg beobachten (IV), dessen Beginn typischerweise etwa  $0,6 \text{ nm}$  unterhalb des „Null-Niveaus“ liegt. Dieser Betrag stimmt mit der Summe aus elektronischem Abstand und der Höhe einer Stufenkante überein. Damit ist es wahrscheinlich, dass dieser Anstieg seine Ursache in einem erhöhten Teilchenfluss und der Reduzierung der Lochtiefe auf nur eine Doppellage hat. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, dass sich um die Insel herum stets ein Graben mit der Tiefe von nur einer Doppellage ( $0,314 \text{ nm}$ ) bildet. Die Grabenstruktur selbst stellt dabei den Ursprung aller hier gezeigten Lochstrukturen dar. Die Zahl der dort fehlenden Atome ist dabei zumeist deutlich geringer als die Zahl der Atome der Insel. Damit müssen zuvor frei diffundierende Atome im Bereich der Spitze akkumuliert worden sein. Sehr ähnliche Strukturen werden von HASUNUMA et al. bei

Temperaturen von 660 K – 760 K hergestellt. Auch ihnen gelingt das „Ziehen“ von Inseln bis zu einer Höhe von 14 nm bei gleichzeitiger Entstehung von Gräben, die nur einer Doppellage tief sind [Has97]. Begründet wird ihre Entstehung mit Effekten der Elektromigration und feldgestützten Diffusion. Nicht berücksichtigt werden jedoch sämtliche Diffusionsprozesse.

Die Entstehung von Lochstrukturen mit einem Durchmesser von über 30 nm bei einer Eindringtiefe von weniger als 1 nm ist allein durch die unmittelbare Wechselwirkung von Spitze und Probe nicht erklärbar. Zusätzlich sind hier Mechanismen wirksam, die zur Bewegung der Atome hin zum Spitzenapex und zu einer Vergrößerung der Insel aber auch der Lochstruktur führen. Dafür kommen im wesentlichen drei verschiedene Wirkprinzipien in Frage. Diese Wirkprinzipien werden im folgenden näher beleuchtet und ihr Einfluss auf die Entstehung der Nanostrukturen abgeschätzt.

### *Dipolwechselwirkung im inhomogenen Feld der Spitze*

Die gerichtete Diffusion im inhomogenen Feld einer Spitze wurde erstmals 1972 durch TSONG et al. [Tso72] an Wolframatomen auf der Spitze eines Feldionenmikroskops beobachtet. Mittlerweile gibt es zahlreiche rastertunnelmikroskopische Arbeiten, die dieses Phänomen beschreiben [Whi91, Hua95, Men96, Men98, Lyu00]. Unter anderem wird dieser Effekt als ein möglicher Abbildungskontrast durch Spitzen-induzierte Oberflächenpolarisation diskutiert [Nes97]. Die gerichtete Diffusion wird von SHYKLAEV et al. unter anderem als Ursache für die beobachtete Inselbildung auf der Si(111)7×7-Oberfläche im Zusammenhang mit Experimenten zur Nanostrukturierung genannt [Shk00a]. Als diffundierende Spezies bestimmen sie positiv geladene Si-Ionen, die durch Feldverdampfung erzeugt werden.

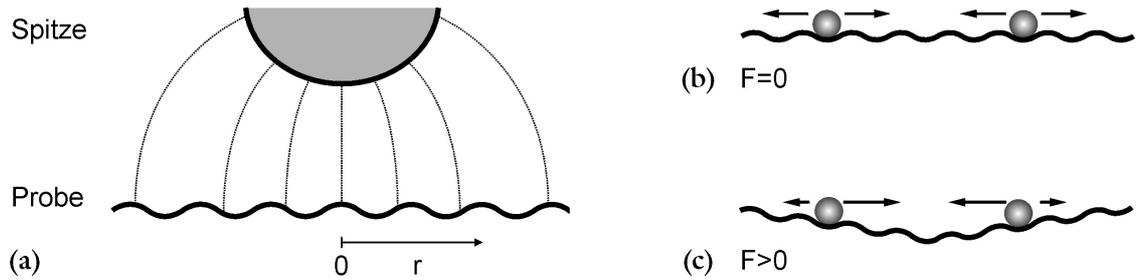
Die Energie eines Adatoms wird in einem homogenen elektrischen Feld  $F$  durch den vorhandenen Eigendipol  $\mu$ , die Polarisierbarkeit  $\alpha$  und die Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$  um den Betrag  $\Delta E$  reduziert [Tso75].

$$\Delta E = -\mu F - \frac{1}{2}\alpha F^2 - \frac{1}{24}\gamma F^4 - \dots \quad (20)$$

Damit diese Energieabsenkung zu einer gerichteten Diffusion führt, müssen sich entweder die Polarisierbarkeiten und Dipole lateral, d.h. zwischen Sattel- und Talpositionen der Diffusionsbarriere unterscheiden [Tso75] oder es muss ein nicht homogenes elektrisches Feld vorliegen. Letzteres ist im Falle der Rastertunnelmikroskopie durch die Form der Spitze gegeben. Wie in Abbildung 49 schematisch gezeigt, kommt es hierbei zu einer Deformation des Verlaufs der Diffusionsbarriere und damit zu einer gerichteten Diffusion. Die lokale Feldstärke lässt sich im Fall einer sphärischen Spitze mit Krümmungsradius  $R$  in erster Näherung wie folgt berechnen:

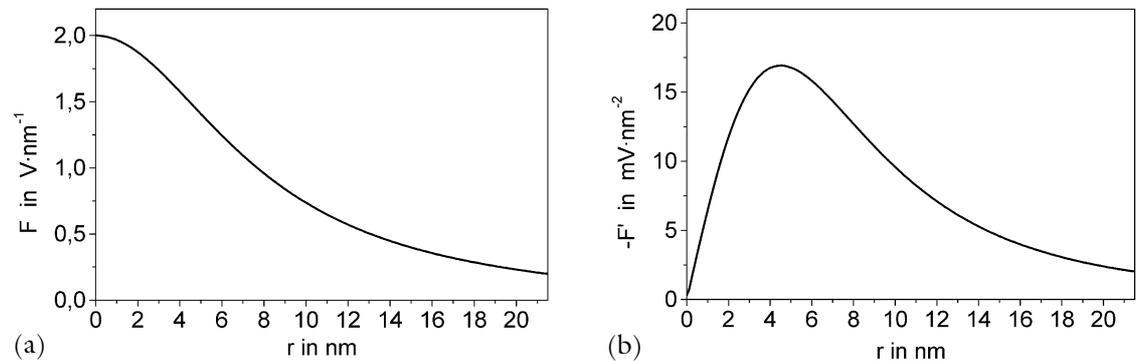
$$F = \frac{U}{d + R - \sqrt{R^2 - r^2}} \quad (21)$$

Hierbei entspricht  $U$  der angelegten Tunnelspannung und  $d$  dem Tunnelabstand. Für einen typischen Krümmungsradius von 30 nm, einem Tunnelabstand von 1 nm und einer



**Abbildung 49** (a) Feldlinien zwischen Spitze und Probe bei einem Rastertunnelexperiment,  $r$  kennzeichnet den lateralen Abstand zur Tunnelposition. (b) Verlauf der Diffusionsbarriere ohne und (c) mit elektrischem Feld  $F$ . Der Potentialverlauf in (c) ergibt bei entsprechender Polarisierbarkeit bzw. vorhandenen Dipolen eine geringere Diffusionsbarriere in Richtung des Tunnelkontaktes und daraus resultiert eine gerichtete Diffusion.

Spannung von 2 V erhält man so den in Abbildung 50a gezeigten Verlauf des elektrischen Feldes. Daraus ergibt sich bei einem lateralen Abstand von 4,5 nm zur Tunnelposition ein deutliches Maximum im Feldgradienten (siehe Abbildung 50b).



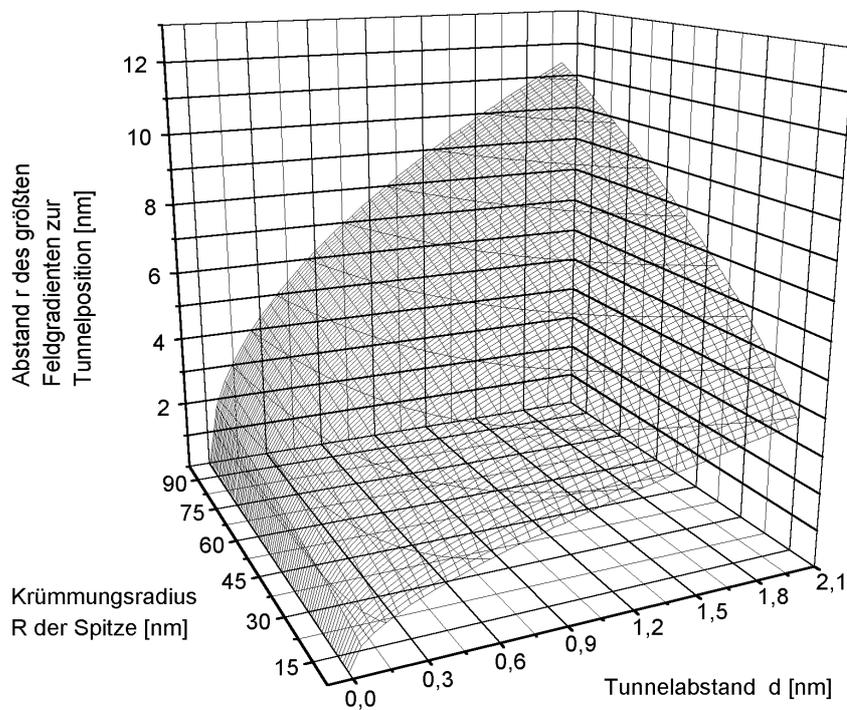
**Abbildung 50** (a) Berechneter Verlauf des elektrischen Feldes  $F$  als Funktion des Abstandes  $r$  zur Tunnelposition für eine sphärische Spitze mit einem Krümmungsradius von 30 nm bei einem Tunnelabstand von 1 nm und einer Spannung von 2 V. (b) Feldgradient zum Verlauf in (a).

Wie groß die Absenkung der Diffusionsbarriere für ein Siliziumatom auf der  $\text{Si}(111)7\times 7$ -Oberfläche ist und ob diese groß genug ist, eine gerichtete Diffusion zu bewirken, versucht die folgende Abschätzung zu beantworten.

Exakte Werte für den Oberflächendipol  $\mu$  eines Siliziumatoms oder eines  $-$ ions auf  $\text{Si}(111)7\times 7$  sind nicht bekannt. Hier hilft nur ein Vergleich mit heteroatomaren Systemen wie z.B. Er auf  $\text{Si}(100)$  mit einem Dipol von  $(1,1 \pm 0,5)$  D [Sio95] ( $1\text{D} = 3,336 \cdot 10^{-30}$  Cm). Dieser Dipol ist auf Grund des ionischen Charakters größer als der von Silizium auf  $\text{Si}(111)7\times 7$ . Die Polarisierbarkeit einer Si-Bindung liegt bei  $(6-8) \text{ \AA}^3$  [Go75] und ist damit etwa eine Größenordnung geringer als die eines freien Atoms ( $30-50 \text{ \AA}^3$  [Sti95]). Der Abstand der Sattelpositionen der Diffusionsbarriere beträgt auf der  $7\times 7$ -Rekonstruktion etwa 0,4 nm. Damit beträgt die Absenkung durch den Eigendipol  $\mu$  für einen maximalen Feldgradienten von  $20 \text{ mV}\cdot\text{nm}^{-2}$  nicht mehr als 0,18 meV. Der Einfluss der Polarisierung  $\alpha$  führt in diesem Fall zu einer Absenkung um  $0,18 \mu\text{eV}$ . Der Anteil der Hyperpolarisierung lässt sich vernachlässigen. Damit erhält man eine Reduzierung der Barriere von weniger als 0,2 meV. Bei einer Aktivierungsenergie für die Diffusion von 1,5 eV [Agr89, Hil01] steigt hierdurch die Diffusionskonstante um weniger als 1 %. Mit Hilfe

des aus den Zerfallsmessungen von Nanostrukturen bekannten Vorfaktors ( $D_{0n_s} = 5,5 \cdot 10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ , siehe Abschnitt 4.3.6) ergeben sich damit höchstens 10 Atome/s, die in Richtung der Spitze diffundieren. Die beobachtete Akkumulation von ca.  $10^5$  Atomen pro Sekunde bei der Inselentstehung lässt sich damit nicht erklären. Gegen den Feldeinfluss spricht auch, dass die hier erzeugten Strukturen mit verschiedenen Spannungen und Polaritäten gleichermaßen erzeugt werden konnten. Damit sind die Strukturen wahrscheinlich auch ganz ohne elektrische Felder herstellbar.

Trotzdem bleibt der Einfluss des Feldgradienten ein stets zu berücksichtigender Faktor, der insbesondere im Fall starker Adsorbatdipole oder einer entsprechenden Polarisierbarkeit [Lyu00] Einfluss auf die Oberflächendiffusion haben kann. Erwähnt seien hierbei die Experimente von WHITMAN et al., die mit Hilfe eines mittels der Spitze induzierten Feldes eine Manipulation von Cs-Atomen auf GaAs- und InSb-Oberflächen durchführten [Whi91].

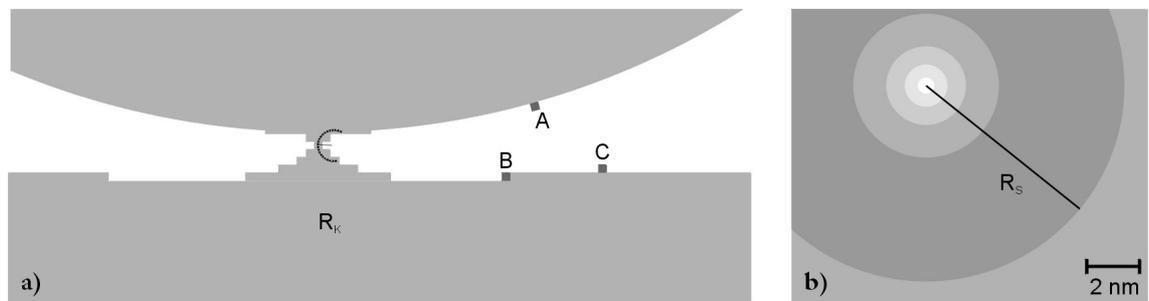


**Abbildung 51** Abstand  $r$  des größten Feldgradienten zur Tunnelposition als Funktion des Krümmungsradius  $R$  der Spitze und des Tunnelabstandes  $d$ .

Vielversprechend ist in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeit, Ort und Höhe des maximalen Feldgradienten (siehe Abbildung 50) mit dem RTM einzustellen. Seine Position lässt sich in begrenztem Maße mit Hilfe des Tunnelabstandes  $d$  und dem Krümmungsradius  $R$  der Spitze variieren (siehe Abbildung 51). Damit besteht bei geeigneter Wahl des zu untersuchenden Systems prinzipiell die Möglichkeit, Substrat- oder Adsorbatatome in einem bestimmten Abstand zum Tunnelkontakt auszulösen, wodurch wiederum die Herstellung interessanter Nanostrukturen und auch Aussagen zur Beschaffenheit der Spitze möglich werden.

### *Agglomeration von Adatomen durch kleine Krümmungsradien im Bereich des Kontaktes*

Die Ausbildung eines Kontaktes zwischen Spitze und Probe verursacht an den Rändern der Verschmelzungszone eine Senke für die auf der Oberfläche diffundierenden Adatome. Ursache hierfür ist der sehr kleine negative Krümmungsradius  $R_K$  im Bereich des Kontaktes (siehe Abbildung 52). Dieser ist wesentlich kleiner als der Radius  $R_S$  der äußeren Stufenkanten. Dadurch kommt es zu Unterschieden in den Teilchendichten, die wiederum Diffusionsströme zur Folge haben. Mit zunehmender Höhe der Insel nimmt das Konzentrationsgefälle und damit der Teilchenstrom ab. Es kommt zum Abriss des Kontaktes. Die Maximalhöhe einer so erzeugten Inselstruktur hängt dabei neben der Temperatur maßgeblich von der Beschaffenheit der Spitze aber auch ihrer Geschwindigkeit in Z-Richtung ab. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen konnten Inseln bis zu einer Höhe von 5 nm „gezogen“ werden (vgl. Abbildung 48b). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HASUNUMA et al. (6 nm) [Has97].



**Abbildung 52** Veranschaulichung der geometrischen Verhältnisse bei der Loch-/Inselerzeugung durch eine Spitze mit einem Krümmungsradius von 30 nm; (a) Seitenansicht; (b) Aufsicht; Der Durchmesser des „Grabens“ beträgt  $2R_S=20$  nm. Die Insel hat eine Höhe von 1,5 nm.  $R_K$  und  $R_S$  bezeichnen die Krümmungsradien am Kontakt bzw. den Radius der äußeren Stufenkante. A, B und C kennzeichnen verschiedene Atompositionen (Details siehe Text).

Aus der Abschätzung des Krümmungsradius  $R_K$  lassen sich maximale Diffusionsströme im Bereich von  $10^4$  Atomen/s bei Temperaturen um 800 K bestimmen. Diese sind ausreichend, die beobachteten Agglomerationen zu erklären. Hinzu kommt, dass Atome von der Spitze (A in Abbildung 52) dabei ebenso die entstandene „Lochstruktur“ auffüllen wie Atome der Oberfläche (C). Inwieweit Atome der umliegenden Stufenkanten der Grabenstruktur (B) dazu beitragen, lässt sich aus den Unterschieden der Radien  $R_K$  und  $R_S$  abschätzen (siehe Abschnitt 4.3.2). Für einen Radius  $R_K$  von 1 nm und einem Lochradius  $R_S$  von 10 nm entsprechend dem Modell in Abbildung 52 lassen sich die Unterschiede in den lokalen Dampfdrücken entsprechend Gleichung 11 bestimmen. Dabei stellt man für die hier gegebene Geometrie fest, dass der Teilchenstrom vom Lochrand zum Kontakt um zwei Größenordnungen höher ist, als der Teilchenstrom, der zur Ausheilung der Lochstruktur beiträgt. Damit wird auch ein Wachstum der Lochstruktur über den ursprünglichen Kontaktbereich hinaus erklärt. Erst wenn kein direkter Kontakt mehr zwischen Spitze und Probe besteht und damit  $R_K$  nicht mehr definiert ist, setzt ein Ausheilen der Loch- und Inselstruktur ein. Die Ursache hierfür ist der vor allem im oberen Bereich sehr kleine Krümmungsradius der Insel. Dessen kleiner Wert ist auch der Grund für die vergleichsweise hohen Zerfallsraten der dreidimensionalen Inselstrukturen unmittelbar nach

ihrer Herstellung. Somit ist auch nicht verwunderlich, dass deutlich mehr Loch- als Inselstrukturen nachgewiesen werden konnten, obwohl das Volumen der Inseln das Fehlverhalten der Löcher unmittelbar nach der Herstellung häufig übersteigt.

Inwieweit die bei den hier gezeigten Experimenten aufgewandten hohen Ströme Einfluss auf das Wachstum der Lochstruktur haben, soll der folgende Abschnitt klären.

### *Elektromigration und Auslösung von Atomen durch den Tunnelstrom*

Zahlreiche Effekte, die in Abhängigkeit von der Stromdichte zur Veränderung von Strukturen an der Oberfläche führen, sind bereits bekannt. So führen beispielsweise Oberflächenströme, mit stufenabwärts gerichteten Elektronenbewegungen zu Stufenbündeln. KANDEL, DEGAWA und andere ordnen dies dem Effekt der Elektromigration zu [Kan95, Kan96, Fuj99, Deg00].

Die Wirkung der Elektromigration ist an die Erzeugung von geladenen Teilchen geknüpft, die anschließend im elektrischen Feld beschleunigt werden. Im Falle der Herstellung des Kontaktes bei einem Rastertunnelexperiment fällt ein wesentlicher Teil der Spannung über der Probe ab, die dann für eine Beschleunigung geladener Teilchen sorgt. Für Adatome der Si(111)-Oberfläche bestimmen KANDEL et al. eine effektive Ladung von ca. 0,1 im Bereich von 1000 K [Kan96]. Diese effektive Ladung  $Z$  stellt den Zusammenhang zwischen der effektiven Kraft  $F$ , dem elektrischen Feld  $E$  und der Elementarladung  $e$  wie folgt her:

$$F = e Z E \quad (22)$$

Die effektive Ladung  $Z$  setzt sich dabei zusammen aus einem elektrostatischen Anteil und der Wirkung des Stromes auf die Atome, der sogenannten „Windkraft“. Für Elektronen, die im Bereich der obersten Atomlagen lokalisiert sind und einen Driftvektor parallel zur Oberfläche haben, stellen die Stufenkanten Streuzentren dar [Has96]. Damit ist es naheliegend, dass besonders Atome von Stufenkanten durch hohe Stromdichten ausgelöst werden, um sich dann in Richtung Tunnelkontakt zu bewegen. Der Anteil an geladenen Teilchen dürfte dabei eher gering sein. Entscheidender für den anschließenden Teilchen-transport bei Temperaturen oberhalb 600 K sind Unterschiede in der Teilchendichte, die wiederum zu entsprechenden Diffusionsströmen führen (siehe voriger Abschnitt).

Auch bei den durch HASUNUMA et al. hergestellten Strukturen mit Lochdurchmessern von mehr als 30 nm und Eindringtiefen von weniger als 1 nm [Has97] ist die Lochentstehung nicht allein durch eine unmittelbare Wechselwirkung von Spitze und Probe erklärbar. Zusätzlich werden auch hier Diffusions- und Elektromigrationseffekte als Entstehungsursache angeführt. Die Oberflächendiffusion ist dabei insbesondere für die Temperaturabhängigkeit der Inselerzeugung verantwortlich. Aus dieser Abhängigkeit bestimmen sie eine Aktivierungsenergie von  $(1,4 \pm 0,2)$  eV. HEIKE et al. [Hei95] gelingt es, kleine Inseln auch bei Raumtemperatur durch Ströme im Bereich von nur 0,2 nA bei einer Spannung von +10 V zu erzeugen. Allerdings weisen diese Inseln keine sichtbaren Verarmungszonen auf und zeigen keinerlei Struktur. Insbesondere unbehandelte Spitzen, die vermutlich verunreinigt sind, zeigen üblicherweise dieses Phänomen. Es ist daher wahr-

scheinlich, dass es sich dabei um Adsorbatinseln handelt, deren Quellatome auf Grund der Dipolwechselwirkung im inhomogenen Feld der Spitze diffundieren.

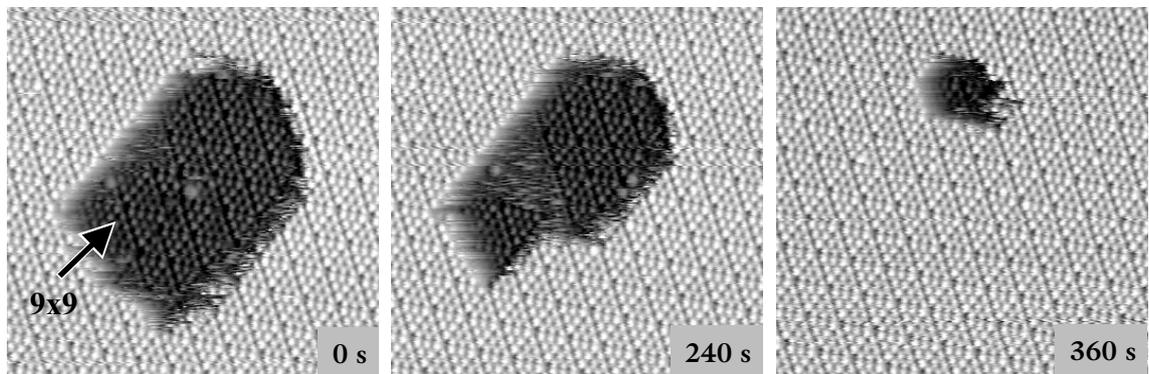
Die Geometrie der hier hergestellten Insel- und Grabenstrukturen ähnelt auffallend den sogenannten „mound and moat - structures“ die von LYO et al. bei Raumtemperatur durch Spannungspulse auf der Si(111)7×7-Oberfläche erzeugt wurden [Lyo91]. Deren Größe ist zwar deutlich geringer, doch auch hier wird eine durch die Spitze erzeugte Inselstruktur von einer Verarmungszone umgeben. Auch die in dieser Arbeit bei Raumtemperatur zur Bestimmung des Krümmungsradius der Spitze hergestellten Strukturen (siehe Abbildung 12) zeigen eine ähnliche Geometrie. Da die Diffusion bei dieser Temperatur deutlich eingeschränkt ist, der Strom bei diesen Experimenten aber kurzzeitig auf 10-100 nA steigt, müssen das elektrische Feld bzw. der fließende Strom einen Einfluss auf die Struktur- bildung haben. LYO und AVOURIS nennen als Ursache für den lateralen Transport lediglich die Diffusion im Feldgradienten. Für einen Einfluss des Ladungstransports sprechen jedoch die Arbeiten von SHKLYAEV et al. [Shk99, Shk00a, Shk00b], die eine Abhängigkeit von der Stromdichte feststellen. Damit stellt sich die Frage, welches Vorzeichen die erzeugten Siliziumionen haben. Bei den hier vorgestellten Messungen konnte keine signifikante Abhängigkeit von der Richtung des Stromes festgestellt werden. Dies hängt damit zusammen, dass in dem hier gezeigten Fall bei hohen Temperaturen die Diffusion der entscheidende Mechanismus zur Inselbildung ist und deshalb Feldeffekte eine untergeordnete Rolle spielen. SHKLYAEV et al. bestimmen aus der Strom- und Spannungsabhängigkeit der Wachstumsrate von Inseln, dass es sich bei den diffundierenden Teilchen um positiv geladene Siliziumionen handeln muss [Shk00a]. Auch die Ergebnisse von LYO und AVOURIS bei Raumtemperatur bestätigen das (Pulse mit positiver Spannung bzgl. der Probe) [Lyo91]. Für eine negativ geladene Spitze finden KOBAYASHI et al. ebenfalls positiv geladene Ionen [Kob93b]. Mit Hilfe der Feldionenmikroskopie ermitteln SHIMIZU et al. Si<sup>2+</sup>-ionen als die auf die Spitze transferierten Spezies [Shi99]. Lediglich MISKOVSKY bestimmt für den Fall der Feldemission mit Hilfe von Potentialrechnungen, dass mit größter Wahrscheinlichkeit das Si<sup>2-</sup>-ion entsteht [Mis92]. Da die Felder aber bei Abständen von mehr als 10 nm zum Kontakt gering sind ( $F < 1 \text{ Vnm}^{-1}$ , siehe Abbildung 50), scheidet dieser Erzeugungsmechanismus aber ohnehin aus. Viel wahrscheinlicher ist eine Mehrfachanregung von Atomen durch Elektronen insbesondere im Bereich der Stufenkanten bzw. an Strukturdefekten der Oberfläche. Dieser Effekt wird damit stark von der Stromdichte abhängen. Zu erwarten ist ein deutlicher Einfluss all dieser Effekte insbesondere bei niedrigen Temperaturen (<600 K), da oberhalb Diffusionseffekte dominieren.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Effekte der gerichteten Diffusion im inhomogenen Feld der Spitze und Effekte der Elektromigration bei der Herstellung der hier gezeigten Nanostrukturen für Temperaturen oberhalb von 700 K eine eher untergeordnete Rolle spielen. Der zur Herstellung eingestellte Tunnelstrom von einigen zehn Nanoampere ist lediglich Voraussetzung zur Herstellung des Kontaktes zwischen Spitze und Probe und wird in den meisten Fällen nicht erreicht. Entscheidend für die Entstehung der kombinierten Insel- und Grabenstrukturen ist – wie auch für den anschließend zu beobachtenden Zerfall – die Diffusion von Atomen als Folge unterschiedlicher Dampfdrücke.

### 4.3.4 Zeitlicher Verlauf des Zerfalls

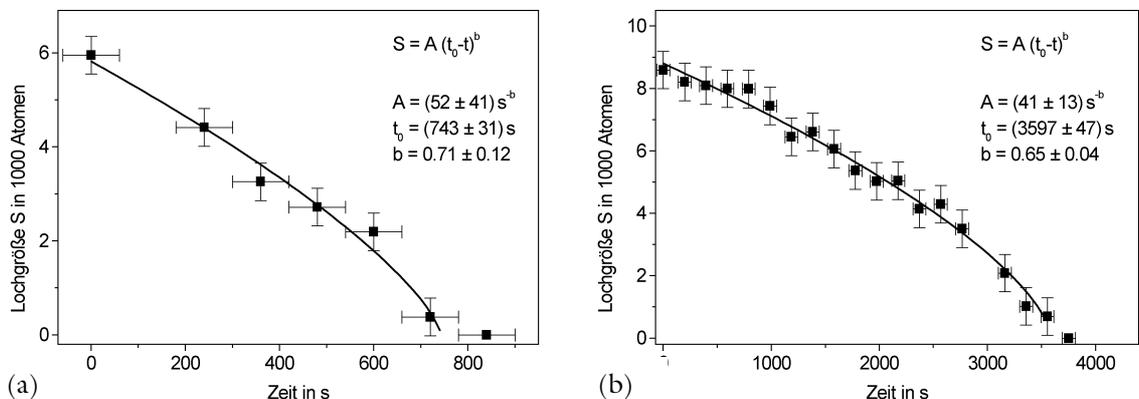
Der Zerfall der – quasi zweidimensionalen – Inseln, wie auch der Zerfall von Fragmenten des umgebenden Grabens soll Gegenstand der folgenden Analyse sein.

Unmittelbar nach der Herstellung der Loch- und Inselstrukturen wurden diese bei Tunnelspannungen im Bereich von +2 V oder –2 V und Strömen im Bereich von 1 nA mit möglichst hoher Bildaufnahmezeit untersucht. Die Bildaufnahmezeiten lagen angepasst an die Temperatur zwischen 10 s und 120 s. Die Rastergeschwindigkeit betrug zwischen 100 nm/s und 1000 nm/s. Die Größe der Löcher und Inseln wurde ausgehend von der Atomdichte einer Doppellage der 7×7-Rekonstruktion von 102 Atomen pro Einheitszelle [Tag85] aus ihrem Flächeninhalt mittels numerischer Integration bestimmt. Damit wurde der zeitliche Verlauf des Zerfalls einer Loch- bzw. Inselstruktur ermittelt.



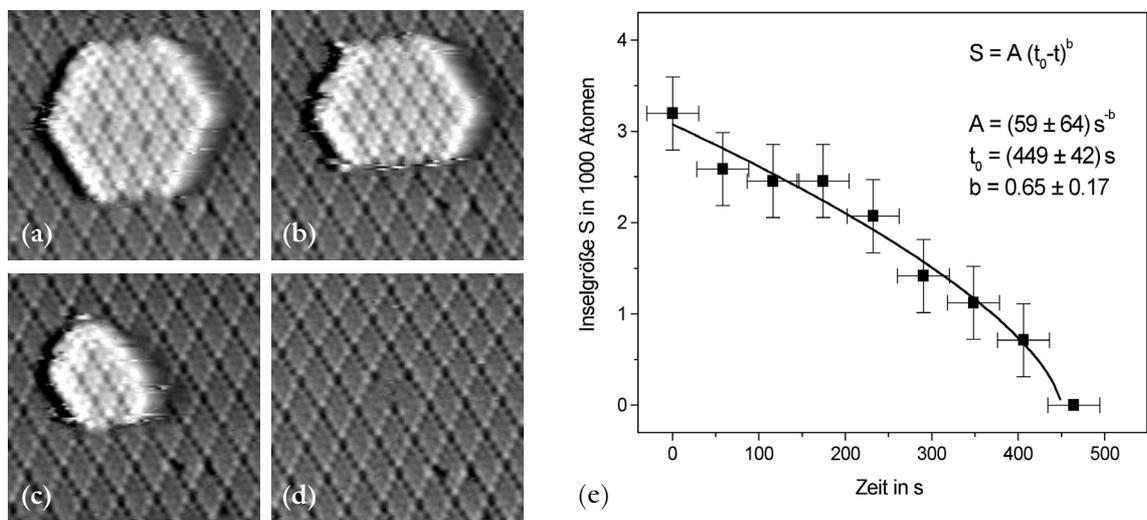
**Abbildung 53** Ausschnitt einer Messreihe des Zerfalls einer Lochstruktur bei einer Temperatur von  $T = 800$  K, Bildgröße:  $27 \times 27 \text{ nm}^2$ , Aufnahmezeit pro Bild: 120 s,  $U = -2,2 \text{ V}$ ;  $I = 1,1 \text{ nA}$ .

Abbildung 53 zeigt exemplarisch Ausschnitte einer Messreihe, die den Zerfall einer Lochstruktur bei einer Temperatur von 800 K dokumentiert. Die Aufnahmezeit pro Bild beträgt 120 Sekunden. Den zeitlichen Verlauf des Zerfalls zeigt die Abbildung 54a. Bei dieser Serie handelt es sich um Aufnahmen mit vergleichsweise geringer zeitlicher aber hoher lateraler Auflösung, die insbesondere Details der Zerfallsprozesse erkennen lässt.



**Abbildung 54** (a) Zerfallskurve einer Lochstruktur bei  $T=800$  K; (b) Zerfallskurve einer Lochstruktur bei  $T=720$  K; die durchgezogene Linie entspricht dem jeweils rechts oben angegebenen Fit-Parametern.

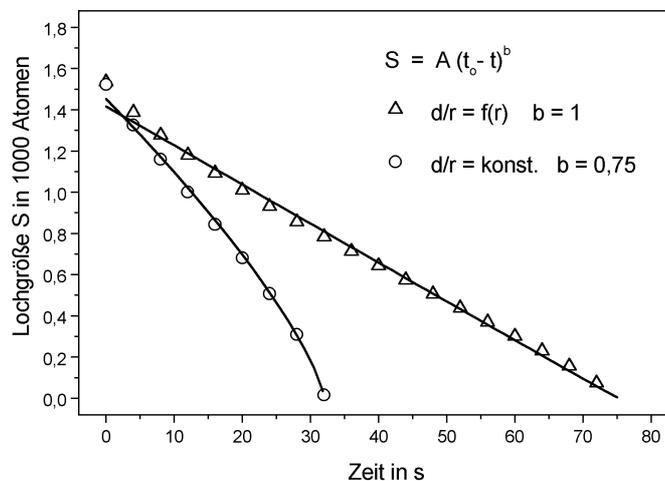
Dabei fällt immer wieder auf, dass die Rekonstruktion innerhalb des Loches in mehrere Domänen unterteilt ist und teilweise auch lokale  $9 \times 9$ -Rekonstruktionen zeigt (siehe Pfeil in Abbildung 53a). Im Abschnitt 4.3.7 werden die Ursachen für diese Unterteilung und ihr Einfluss auf den Zerfallsprozess diskutiert. Eine weitere Zerfallskurve eines Loches bei einer Temperatur von 720 K zeigt Abbildung 54b. Wie zu erkennen, ist auch hier der qualitative Verlauf vergleichbar. Auch der Zerfall einer Inselstruktur (siehe Abbildung 55) gestaltet sich ähnlich. Lediglich das Auftreten der  $5 \times 5$ -Rekonstruktion, die eine Verringerung der Stapelfehlerenergie bewirkt [McR83], bildet hier eine Ausnahme. Sie tritt zumeist bei Inselgrößen unterhalb von 5000 Atomen bzw.  $300 \text{ nm}^2$  auf. Im Rahmen der Messgenauigkeiten konnte jedoch kein signifikanter Einfluss dieser Rekonstruktion auf die Zerfallsrate festgestellt werden.



**Abbildung 55** Zerfall einer Inselstruktur bei einer Temperatur von  $T = 740 \text{ K}$ . (a-d) RTM-Aufnahme bei  $U = -2,5 \text{ V}$  und  $I = 1,1 \text{ nA}$  jeweils 460, 290, 120 und 0 s vor dem Verschwinden der Insel. (e) Zerfallskurve und Fit der in (a-d) gezeigten Inselstruktur.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Lochgröße bzw. der Zahl der Atome der Insel lassen sich nun die zwei wichtigen Parameter zur Beschreibung des Zerfalls bestimmen. Zum einen ist dies die Rate  $A$ , die den Teilchenstrom in Atomen/s kennzeichnet. Zum anderen ist es der qualitative Verlauf, charakterisiert durch den Exponenten  $b$  bei einem Verlauf proportional zu  $(t_0 - t)^b$ . Wie man an den Anpassungsparametern erkennt, erhält man für den Exponenten Werte zwischen 0,6 und 0,8. Das lässt auf eine diffusionslimitierte Kinetik schließen. Für einen quantitativen Vergleich der Raten ist es jedoch sinnvoll, den Exponenten  $b$  auf einen konstanten Wert einzustellen. Deshalb wurden sämtliche Daten – entsprechend einer diffusionslimitierten Kinetik – mit einem Exponenten  $b = 2/3$  angepasst und die Zerfallsraten  $A$  bezüglich der Temperatur verglichen. Aus diesem Ansatz ergibt sich damit die Einheit  $\text{s}^{-2/3}$  für die Zerfallsrate  $A$ . Auch eine Auswertung der Simulationsrechnungen von NATORI et al. [Nat98] sowie der Messungen von ICHIMIYA et al. [Ich96, Ich97] liefert Anpassungen mit einem Exponenten um  $2/3$ , obwohl dort vorrangig von einem linearen Verlauf ausgegangen wird.

In der Mehrzahl der Fälle liegen die ermittelten Exponenten oberhalb von  $2/3$  im Bereich von  $0,7$ . Dies lässt auf einen doch messbaren Einfluss der Austauschprozesse an den Stufenkanten schließen. Damit stellt sich die Frage, ob der hier vorliegende Prozess ausschließlich diffusionslimitiert ist. Eine numerische Analyse des vorgestellten Zerfallsmodells fördert dazu interessante Details zu Tage. Geht man von Gleichung 12 (Abschnitt 4.3.2) aus und integriert diese numerisch, so ist man nicht mehr gezwungen die Abschirmlänge  $d/r$ , das heißt das Verhältnis von Lochabstand zu Radius, konstant zu halten. Letztere Annahme führte bislang stets zu einem Versagen des Modells für Radien  $r \ll d$ . Damit lassen sich nun mit einer angenommenen Diffusionsbarriere von  $1,3$  eV und einer Anlagerungsbarriere von  $0,2$  eV die in Abbildung 56 gezeigten Zerfallskurven einer Lochstruktur bei einer Temperatur von  $800$  K berechnen.



**Abbildung 56** Berechneter Verlauf der Lochgröße bestimmt durch numerische Integration für eine konstante (o) und variable ( $\Delta$ ) Abschirmlänge  $d/r$ . Eine Anpassung (durchgezogene Linien) an die Funktion  $(t_0 - t)^b$  liefert einen nahezu linearen Verlauf für den Fall einer variablen Abschirmlänge.

Die Berechnungen wurden sowohl für ein konstante (o) als auch eine veränderliche ( $\Delta$ ) Abschirmlänge durchgeführt. Die dabei verwendeten Werte für die Stufenspannung ( $0,3$  eV nm $^{-1}$ ) [Bar93], die Diffusionskonstante  $D_0$  ( $10^{-10}$  nm $^2$  s $^{-1}$ ) und Adatomdichte  $n_s$  ( $15,7$  nm $^{-2}$ ) wurden der Literatur bzw. der Analyse der gemessenen Daten entnommen [Hil01]. Sie sind jedoch nicht entscheidend für den qualitativen Verlauf. Der Fall der veränderlichen Abschirmlänge  $d/r$  ist dabei gleichbedeutend mit einem Loch, dessen Abstand  $d$  konstant zu benachbarten Stufenkanten ist. Werden nun diese Berechnungen an das oben verwendete Modell mit einem Verlauf proportional zu  $(t - t_0)^b$  angepasst, so erhält man bei konstanter Position des Loches einen fast linearen Verlauf. Im Gegensatz dazu zeigen Löcher, die stets unmittelbar an eine Stufenkante grenzen, also eine konstante Abschirmlänge besitzen, einen Exponenten um  $0,75$ . Auch Nanostrukturen in einer großen Entfernung zu benachbarten Stufenkanten zeigen demnach eher einen linearen Verlauf. Damit wird deutlich, wie stark der Einfluss der Umgebung auf den qualitativen Verlauf des Zerfalls sein kann. Auch bei einer konsequent diffusionslimitierten Kinetik erhält man bereits durch Weglassen bestimmter Vereinfachungen einen Exponenten  $b$  oberhalb von  $2/3$  mit einem Verlauf proportional zu  $(t - t_0)^b$ . Dies ist nicht zuletzt auch ein

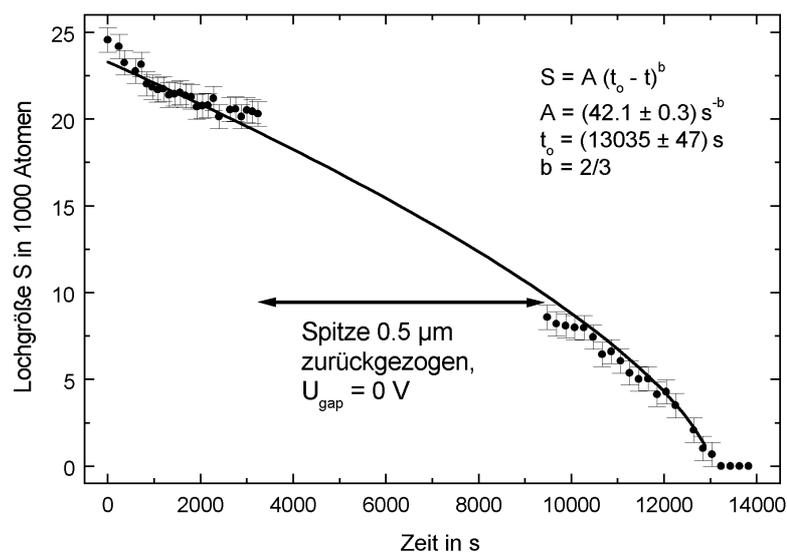
Grund dafür, dass in zahlreichen Arbeiten [Ich96, Ich97, Kra98, Nat98, Ich98] zunächst von einem linearen Zerfallsgesetz bzw. Exponenten größer  $2/3$  [Ich97] ausgegangen wurde. Im Einzelfall ist eine genaue Analyse der Umgebung der Nanostrukturen und damit eine Bestimmung der Abschirmlänge notwendig. Dies wurde bei den im Anschluss vorgestellten Ergebnissen zur Temperaturabhängigkeit der Zerfallsraten berücksichtigt.

Ein weitere Analyse beschäftigt sich mit der Form und Gestalt der Loch- und Inselstrukturen. Sie führt in einigen Fällen zu deutlichen Abweichungen der Zerfallskurve von dem zu erwartenden Verlauf. Aus diesem Grund erfolgte eine genauere Analyse des Einflusses der Gestalt der Nanostrukturen auf die Zerfallsrate. Die Ergebnisse dazu werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt. Im folgenden sei jedoch zunächst der Einfluss der Rastertunnelspitze auf den Zerfall diskutiert.

#### 4.3.5 Einfluss der Spitze auf den Zerfallsprozess

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Nanostrukturen mittels Rastertunnelmikroskopie stellt sich unmittelbar die Frage nach dem Einfluss der Spitze auf den Zerfallsprozess. ICHIMIYA et al. weisen hierbei auf einen signifikanten Einfluss der Tunnelspitze auf den Verlauf der Ausheilung hin und verwenden deshalb Korrekturen entsprechend der Bildaufnahmeraten [Ich97, Ich98]. Dabei stellen sie Unterschiede im qualitativen Verlauf des Zerfalls in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Abbildung fest. Während bei einem kontinuierlichen Abrastern die Inseln proportional zu  $(t_0 - t)^{2/3}$  zerfallen, ist der Verlauf nahezu linear für Abbildungsserien mit großen Zeitabständen.

Auch bei diesen Arbeiten wurde mehrfach der Einfluss der Spitze auf den Zerfallsverlauf untersucht. Abbildung 57 zeigt hierzu den Zerfall einer Lochstruktur bei einer Temperatur von 720 K. Im markierten Bereich wurde die Spitze für die Dauer von 100 min um  $0,5 \mu\text{m}$  zurückgezogen und die Tunnelspannung abgeschaltet.



**Abbildung 57** Verlauf der Größe einer Lochstruktur bei einer Temperatur  $T = 720 \text{ K}$ . Für die Dauer von 100 min wurde die Spitze um  $0,5 \mu\text{m}$  zurückgezogen und die Tunnelspannung abgeschaltet.

Anschließend wurde die Abbildung mit einer Bildrate von 20 Bildern/h fortgesetzt. Bei einer Anpassung der Messdaten an einen Verlauf proportional zu  $(t_0-t)^{2/3}$  ergeben sich nur geringfügige Abweichungen. Eine variable Anpassung liefert für den Gesamtverlauf einen Exponenten von 0,72 und im Bereich ab 9000 s von 0,65. Der Einfluss der Spitze sorgt also in diesem Fall in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ICHIMIYA et al. [Ich98] für eine geringe Absenkung des Exponenten. Im Rahmen der durchgeführten Analysen bewegte sich dieser Einfluss jedoch im Bereich der Fehlergrenzen. Dies hat nicht zuletzt mit den moderaten Geschwindigkeiten der lateralen Spitzenbewegung und der geringen Bildwiderholrate von weniger als 10 Aufnahmen/min zu tun.

#### 4.3.6 Temperaturabhängigkeit der Zerfallsraten

Aus der Temperaturabhängigkeit der gemessenen Raten lässt sich die Aktivierungsenergie für den Zerfallsprozess bestimmen. Dies wurde sowohl für die Loch- als auch Inselstrukturen durchgeführt. Dabei wurden insgesamt 19 Lochstrukturen und 4 Inselstrukturen vermessen. Der Grund für diese unterschiedliche Zahl liegt primär im Herstellungsprozess (siehe Abschnitt 4.3.3) und somit dem Flächenverhältnis von erzeugten Inseln und Löchern begründet. Auch eine Anpassung der Daten von ICHIMIYA et al. [Ich96, Ich97], soweit dies möglich war, wurde im Bereich von 720 K - 790 K mit dem oben beschriebenen Modell vorgenommen. Die dabei ermittelten Zerfallsraten befinden in guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Messergebnissen. Wie in Abbildung 58 zu erkennen, beträgt die Aktivierungsenergie für den Zerfall  $(1,49 \pm 0,12)$  eV. Dabei handelt es sich entsprechend Gleichung 23 auch im Falle eines rein diffusionslimitierten Modells um die Summe aus Diffusionsenergie und der Ablösearbeit von Adatomen einer Stufenkante.

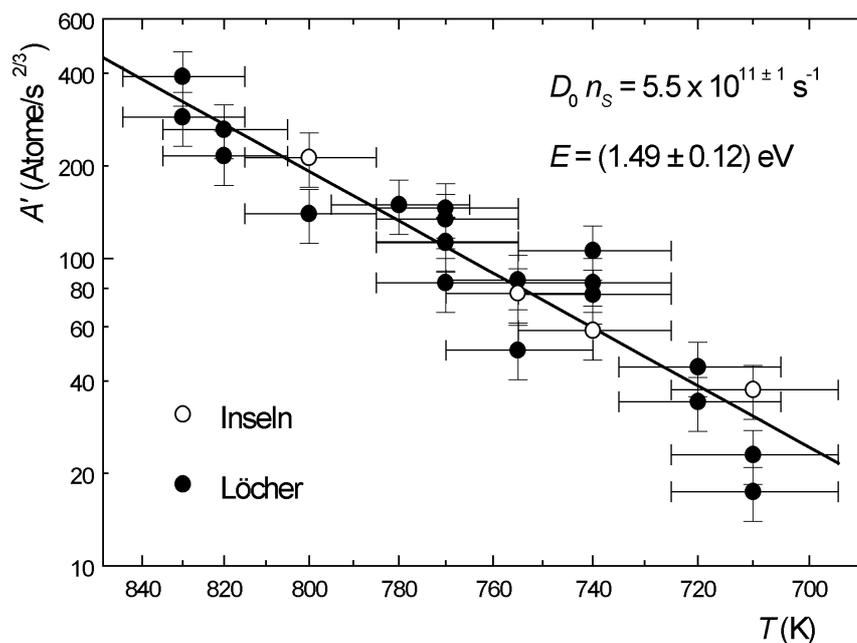


Abbildung 58 Arrheniusdarstellung der Zerfallsraten von Inseln (offene Kreise) und Löchern (volle Kreise).  $D_0$ ..Diffusionskonstante,  $n_s$ ..Adatomdichte,  $E$ ..Aktivierungsenergie.

Vergleichbare theoretische Ergebnisse für die Diffusion von Si auf Si(111) ergeben  $E_{\text{diff}7\times7} = 1,51$  eV für die  $7\times7$ -Rekonstruktion [Agr89] und  $E_{\text{diff}1\times1} = 0,97$  eV für die  $1\times1$ -Rekonstruktion [Kod96b]. Aus Untersuchungen zur Homoepitaxie bei 620 K bestimmen ICHIKAWA et al. eine Diffusionsbarriere von 1,3 eV [Ich87]. Stufenkantenfluktuationen bei 1170 K liefern eine Aktivierungsenergie von  $E_A = (1,2 \pm 0,2)$  eV [Pim93]. Die relativ großen Werte für die Diffusionsenergie deuten dabei auf eine vergleichsweise geringe Ablösearbeit hin. So wurden für die Kinkenergie an Stufenkanten der Si(111) $7\times7$ -Oberfläche, sowohl theoretisch als auch experimentell, Werte um 0,23 eV bestimmt [Kod96b, Wil94]. Eine sehr gute Übereinstimmung ergibt sich auch mit den Ergebnissen von ICHIMIYA, die eine Aktivierungsenergie für den Inselzerfall von  $(1,5 \pm 0,1)$  eV bestimmen [Ich97].

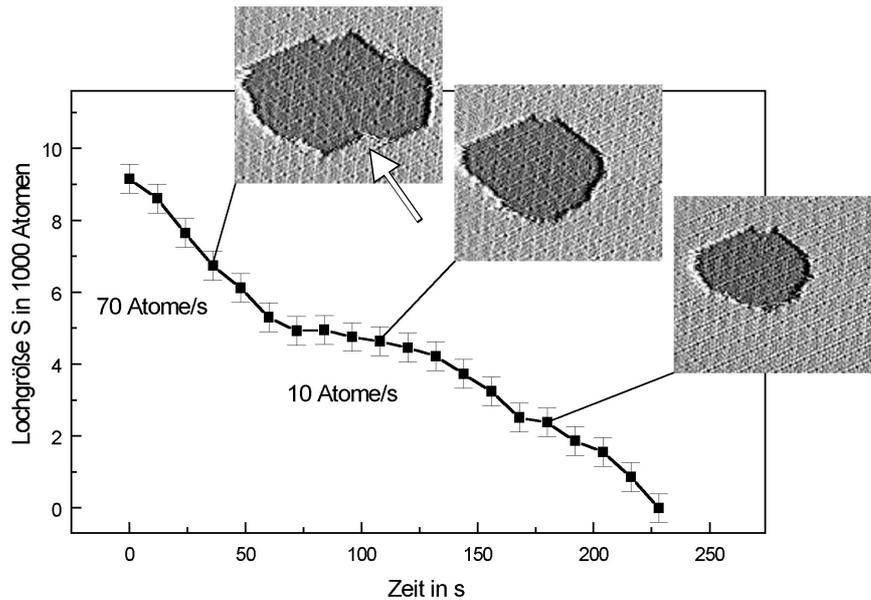
Die Unterschiede in den Zerfallsraten zwischen Löchern und Inseln lagen im Bereich der Fehlergrenzen, was auf eine nicht vorhandene bzw. sehr kleine Schwoebel-Barriere unterhalb der Fehlergrenzen schließen lässt. Auch Ergebnisse der numerischen Simulation von Zerfallsprozessen auf Si(111) befinden sich hiermit in Übereinstimmung [Nat98]. Die von ICHIMIYA festgestellten Unterschiede in der Aktivierungsenergie zwischen Inseln und Löchern liegen bei einer genauen Betrachtung der Daten ebenfalls im Bereich der Fehlergrenzen. KODIYALAM et al. berechnen mit Hilfe von ab initio Methoden Schwoebel-Barrieren bis zu 0,61 eV auf Si(111) [Kod96a, Kod96b]. Dabei wird jedoch lediglich die nicht rekonstruierte Oberfläche berücksichtigt. Die Ergebnisse von KÖHLER et al. zur Homoepitaxie [Köh89] könnten zunächst auf eine Schwoebel-Barriere hindeuten. Hier entstehen beim Wachstum von Si auf Si(111) $7\times7$  vorrangig doppelagige Inseln. Dies lässt sich jedoch auf Domänengrenzen innerhalb der ersten Lage, die als Nukleationszentren wirken, zurückführen. Aus diesem Grund werden von ihnen auch keine höheren als die beobachteten zweilagigen Inseln gefunden. Ein Lage für Lage Wachstum wird auch durch RHEED-Messungen der Gruppe um ICHIKAWA et al. gefunden [Ich87].

Damit lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sich die Barriere für die Oberflächendiffusion von Siliziumatomen auf der Si(111) $7\times7$ -Oberfläche im Bereich von (1,3 - 1,5) eV, die Ablösearbeit von Atomen einer Stufenkante im Bereich von (0 - 0,2) eV und die Schwoebel-Barriere unterhalb von 0,1 eV befindet.

Aus der Arrheniusdarstellung lässt sich weiterhin ein Vorfaktor von  $D_0 n_S = 5,5 \cdot 10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  bestimmen. Dieser deutet bei typischen Versuchsfrequenzen  $\nu$  im Bereich von  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  auf eine Diffusion einzelner Atome hin und korrespondiert zu dem um 6 Größenordnungen größeren Vorfaktor für die Ablösung bzw. Anlagerung von Dimeren auf Si(100) [Pea95].

#### 4.3.7 Einfluss der Stufenkantenkonfiguration auf die Zerfallskinetik

Die Mehrzahl der untersuchten Loch- und Inselstrukturen hatte eine eher symmetrische Gestalt. Trotzdem konnten immer wieder Zerfälle beobachtet werden, bei denen die Ausheilrate in Abhängigkeit von der Form der Nanostruktur stark variiert. Als Beispiel sei die Zerfallskurve eines Loches bei  $T = 830$  K gezeigt.



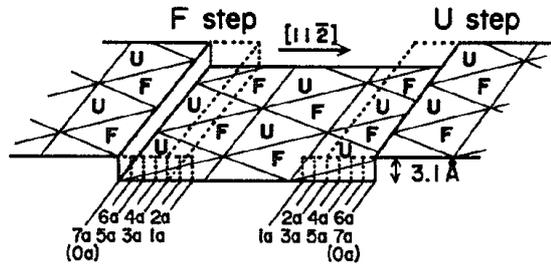
**Abbildung 59** Zerfall einer Lochstruktur bei einer Temperatur von  $T = 830$  K. Form und Gestalt des Loches haben einen Einfluss auf die momentane Zerfallsgeschwindigkeit. Löcher mit einer großen Zahl von Kinken (Pfeil) und einer bestimmten Stufenkantenkonfiguration liefern dabei eine erhöhte Zerfallsrate.

Wie man in Abbildung 59 erkennt, bricht die gemessene Rate im mittleren Bereich deutlich ein. Dies lässt sich zum Teil mit der Form und Zahl potentieller Anlagerungspunkte in Übereinstimmung bringen [Kra98]. Insbesondere für eine hohe Zahl von Kinken (siehe Pfeil in Abbildung 59) kann man eine Erhöhung der Rate feststellen. Quantitativ fassbar wird dieser Sachverhalt, indem man den geometrischen Verlauf der Stufenkante in Segmente mit unterschiedlichen Krümmungsradien unterteilt. Zahlreiche Kinkpositionen sind dann gleichbedeutend mit einer hohen Zahl von Bereichen mit einem kleinen Krümmungsradius. Untersucht man jedoch den Zerfall über einen längeren Zeitraum, dann ergeben sich auch für Inseln und Löcher dieser Art mittlere Raten, welche mit denen anderer Messungen bei gleicher Temperatur übereinstimmen. Für die quantitative Analyse wurden darüber hinaus vorrangig Inseln bzw. Löcher mit einer radialsymmetrischen Gestalt herangezogen.

Beim Zerfall von Lochstrukturen kann häufig eine Verlagerung des Schwerpunktes des Loches beobachtet werden. Dies ist auch in den Messungen in Abbildung 53 und Abbildung 59 zu erkennen. Diese Verlagerung wird jedoch nicht maßgeblich durch die Orientierung des Kristalls bestimmt [Wil95a], sondern hat ihre Ursache im Aufbau der einzelnen Stufenkanten und damit – wie im folgenden gezeigt wird – auch in der Entstehungsgeschichte der Insel- und Lochstrukturen.

Die atomare Gestalt einer Stufenkante wird definiert durch die Phasenlage der oberen zur unteren Domäne der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion. Damit ergeben sich insgesamt 48 verschiedene Möglichkeiten für den Aufbau der Stufenkante. Stufen mit gleicher Phasenlage orthogonal, aber unterschiedlicher Phasenlage parallel zur Stufenkante können aus Symmetriegründen als annähernd gleichwertig angesehen werden. Dadurch reduziert sich die Anzahl auf 14 [Toc92, Wan96]. Sie werden entsprechend ihrer Terminierung durch Atome der FH bzw. UH klassifiziert, das heißt entsprechend ihrem Normalenvektor in

Richtung  $[11\bar{2}]$  bzw.  $[\bar{1}\bar{1}2]$ . Zur Charakterisierung dient weiterhin die Phasendifferenz  $na \cdot \cos 30^\circ$ , wobei  $a$  der Gitterabstand der  $1 \times 1$ -Rekonstruktion (0,384 nm) und  $n$  eine Zahl zwischen 1 und 7 ist (siehe Abbildung 60).

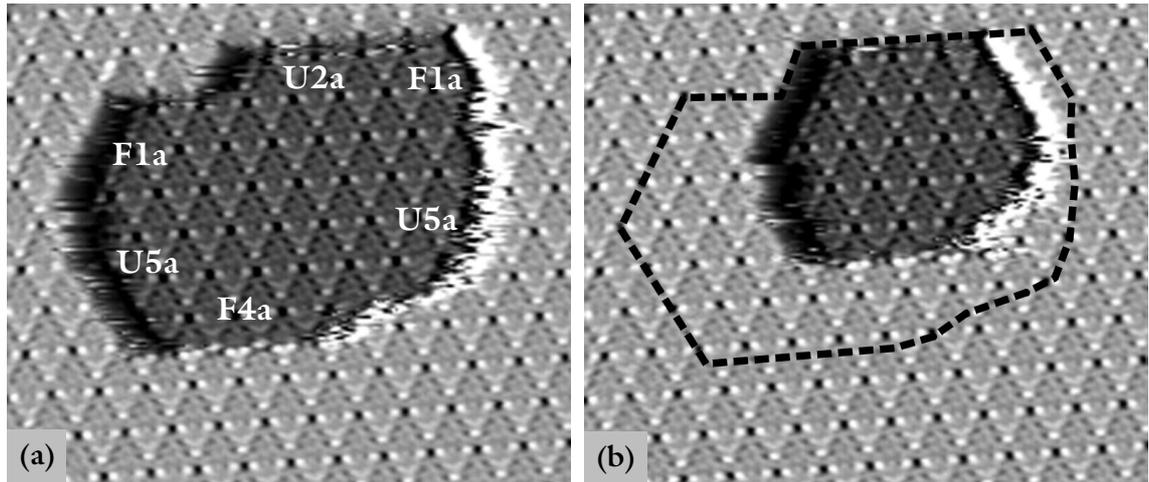


**Abbildung 60** Definition der *Una* und *Fna*-Stufen entsprechend ihrer Phasenlage und Terminierung, aus [Toc92].

Damit unterscheidet man zwischen sogenannten *Una*- und *Fna*-Stufen. All diese Konfigurationen konnten bereits mittels Rastertunnelmikroskopie gefunden werden [Bec85, Köh89, Toc92, Wan96]. Zu beachten ist dabei, dass es bereits durch den Wechsel in die nächste Atomlage zu einer lateralen Phasenverschiebung von  $1/3a$  für eine *Una*- und  $2/3a$  für eine *Fna*-Stufe kommt. Die Verwendung eines Zusatzvektors von  $4/3a$  für eine UH-terminierte Stufe in den Arbeiten von WANG et al. erscheint deshalb unverständlich. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Bezeichnungen der FH-terminierten Stufen, nicht jedoch der UH-terminierten (eine 5F-Stufe bei Wang entspricht einer F6a-Stufe!). Die Existenz dieser Grundverschiebung macht auch deutlich, dass die Phasen zweier  $7 \times 7$ -Rekonstruktionen auf benachbarten Terrassen in keinem Fall identisch sind.

Bei der Bestimmung des Stufenkantentyps von Lochstrukturen hilft die Tatsache, dass die Summe der  $n$  gegenüberliegender Stufenkanten stets 6 ist ( $=7-1/3-2/3$ ). Außerdem liefert die Differenz zweier benachbarter Stufenkanten die Phase der entsprechenden dritten Nachbarstufe. Damit hat man zwei wichtige Kriterien zur Überprüfung der Richtigkeit einer Phasenbestimmung. Dies ist insbesondere bei einer lateralen Auflösungen von weniger als 0,2 nm unabdingbar.

Die Gestalt der Stufenkanten beeinflusst den Zerfallsprozess der erzeugten Nanostrukturen. Untersucht man die Stabilität und das Verhalten der Stufenkanten während eines Ausheilprozesses, so stellt man Unterschiede in der Anlagerungsrate fest. Diese relativen Unterschiede in der Anlagerungsrate lassen sich aus der Verlagerung des Schwerpunktes der Lochstruktur bzw. aus der Vorzugsrichtung des Ausheilprozesses bestimmen. Wie am Beispiel einer bei  $T = 800$  K zerfallenden Lochstruktur zu sehen (siehe Abbildung 61), können die Unterschiede zwischen einer U2a- und einer U5a-Stufe recht beträchtlich sein. Während die oben befindliche U2a-Stufe um weniger als 100 Atome erweitert wird, lagern sich an den links und rechts unten in Abbildung 61a befindlichen U5a-Stufen deutlich mehr Atome im gleichen Zeitraum an.



**Abbildung 61** (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Lochstruktur bei  $T = 800$  K, (b) 230 s nach der Aufnahme in (a). Die Ursprungslage ist zum Vergleich gestrichelt dargestellt. Größe:  $32 \times 26$  nm<sup>2</sup>,  $U = -2$  V,  $I = 1$  nA.

Die geringere Stabilität bzw. erhöhte Aktivität dieses Stufenkantentyps äußert sich dabei auch in Form von Fluktuationen, erkennbar an der ausgefransten Struktur der Stufenkante. Diese haben ihre Ursache im Wechsel von Kinkpositionen, einem starken Teilchenaustausch und der vergleichsweise geringen Rastergeschwindigkeit bei der Bildaufnahme [Wil95a, Wil95b]. Bei der Analyse sämtlicher Lochstrukturen konnten alle Stufenkantentypen gefunden werden. Dabei fallen einige, wie z.B. die F4a-Stufe (siehe Abbildung 61a), bereits durch ihre ungewöhnliche Terminierung in Form einer unvollständigen Einheitszellenhälfte der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion auf. Fast alle Stufenkanten konnten in drei Gruppen mit jeweils geringer, mittlerer und hoher Anlagerungsrate eingeordnet werden (siehe Abbildung 62). Unterschiede findet man aber auch in der Häufigkeit ihres Auftretens. Dabei lassen sich F1-, F5-, U1- und U5-Stufen\*\* nur in Ausnahmefällen finden, während F7-, F4-, U2- und U6-Stufen am häufigsten anzutreffen sind. Erstaunlich ist dabei, dass gerade diese Stufenkanten in den Veröffentlichungen bis 1995 [Köh89, Bec85, Toc92] nicht gefunden werden konnten.

	Geringe Anlagerungsrate				Mittlere Anlagerungsrate			Hohe Anlagerungsrate			Anlagerungsrate unbestimmt			
Stufentyp	F7	U2	F6	U7	F2	U3	U4	F3	F4	U6	F1	F5	U1	U5
Anzahl	11	12	6	5	7	7	8	5	11	11	1	1	2	2

**Abbildung 62** Anzahl des Auftretens bestimmter Stufenkantentypen und deren Anlagerungsrate beim Zerfall von Lochstrukturen (Gesamtzahl: 89).

Die Ergebnisse dieser Analyse von 15 Lochstrukturen und insgesamt über 80 Stufenkanten zeigt die Tabelle in Abbildung 62. Auf Grund der geringen Häufigkeit ihres Auftretens lassen sich keine sicheren Aussagen zur Anlagerungsrate für die F1-, F5-, U1- und U5-Stufen treffen. Der große Anteil an U2- und F7-Stufen stimmt sehr gut überein mit den Ergebnissen von WANG et al. (Bezeichnung 2U bzw. 6F dort) [Wan96]. Die Wahrschein-

\*\* Der Einfachheit halber sind im folgenden die Stufenkantentypen ohne den Zusatz der Gitterkonstanten  $a$  bezeichnet.

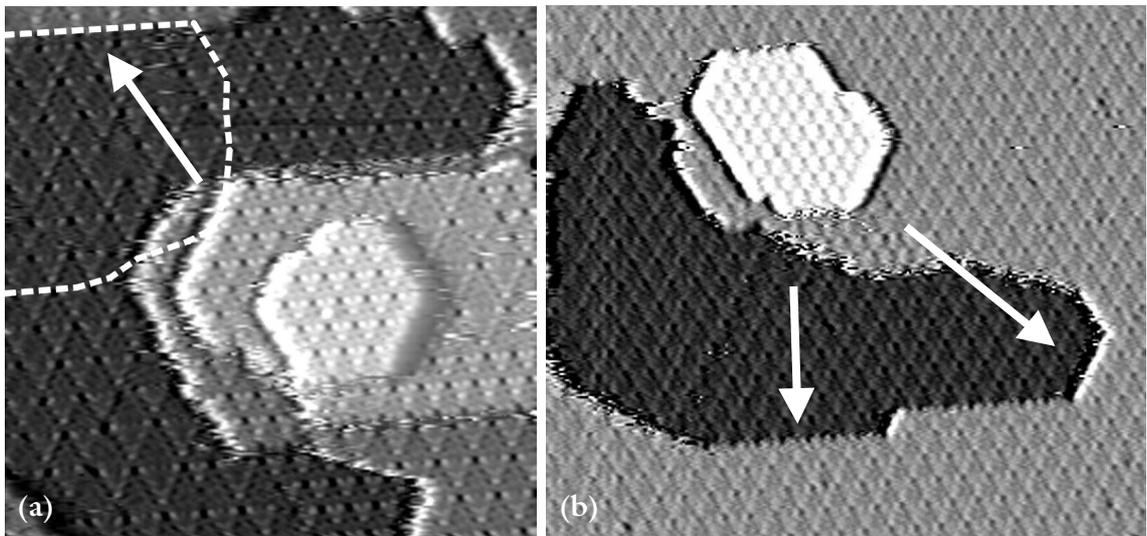
lichkeiten für das Auftreten bestimmter Stufenkantenkonfigurationen sind, abgesehen von den F1- und F4-Stufen, in etwa vergleichbar. Während z.B. die F4-Stufe bei den hier durchgeführten Messungen relativ häufig zu beobachten ist wird sie von WANG et al. in nur 3 von 94 Fällen beobachtet. Das ist auf die hohe Anlagerungsrate dieses Stufenkantentyps und den im Vergleich zu den hier gezeigten Messungen deutlich längeren Relaxationszeiten zur Ausbildung der Strukturen zurückzuführen. Je länger die Relaxationszeiten zur Präparation der Oberflächen sind, um so geringer ist die Zahl an Stufenkanten mit hoher Anlagerungsrate. Deutlich wird dies auch an den Ergebnissen von WANG et al., die eine geringe Häufigkeit der F3-, F4- und U6-Stufen zeigen. Mit den Ergebnissen von TOCHIHARA et al. stimmt die hohe Stabilität der U7-Stufe überein [Toc92]. Auch Messungen von GOLDBERG et al. deuten darauf hin [Gol91]. Sie finden für Oberflächen mit einer Fehlorientierung von  $1,3^\circ$  zahlreiche Terrassen mit einer Breite, die dem Vielfachen einer  $7 \times 7$ -Einheitszellenhälfte entsprechen. Das deutet auf eine hohe Zahl von Stufenkanten des Typs F7 bzw. U7 hin. Damit stellt sich die Frage, weshalb einige Stufenkanten so viel stabiler als andere sind. TOCHIHARA et al. nehmen an, dass die Terminierung der unteren Terrasse durch Dimere und damit eine Einschränkung von Anlagerungsmöglichkeiten die Ursache dafür ist. Das würde die hohe Stabilität der U7- und vermutlich auch der F6-Stufe erklären. WANG et al. halten jedoch eine Dimerreihe am Rand der unteren Terrasse für keine stabile Konfiguration [Wan96]. Eine Dimerreihe am Terrassenrand wird von ihnen insbesondere im Fall der F6-Stufe ausgeschlossen. Das interessante ist dabei, dass sie im Gegensatz zu den Angaben von TOCHIHARA et al. und den hier vorgestellten Ergebnissen nur eine von 99 Stufen dem U0-Typ zuordnen können. Damit ergibt sich insgesamt ein recht uneinheitliches Bild. Ursache hierfür ist, dass unterschiedliche Verteilungen von Stufenkantentypen in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode und den Relaxationszeiten existieren. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Herstellung von Nanostrukturen hat dabei die kürzesten Relaxationszeiten, da Stufenkanten bereits wenige Sekunden nach ihrer Erzeugung untersucht werden können.

Sicher ist, dass die Anzahl unbesetzter Zustände den Energiegehalt einer Stufenkante beeinflusst. In diesem Zusammenhang und auch als Einflussfaktor zur Minimierung der Oberflächenenergie wird immer wieder die wichtige Rolle der Bildung der Ecklöcher hervorgehoben [Ito03, Hos95a, Hos95b, Hos96, Kat98, Hos99, Shi01]. Die Zahl unbesetzter Zustände wird sehr effektiv durch die Bildung der Ecklöcher und der gleichzeitigen Entstehung zweier Einheitszellenhälften mit Stapelfehler reduziert [Shi01]. Ecklöcher stabilisieren die Struktur der Oberfläche deshalb im Vergleich zu Dimerreihen deutlich stärker [Van87]. Inwieweit entstehende Spannungen in der Oberfläche dem entgegen wirken, lässt sich letztendlich nur mit Hilfe aufwendiger Rechnungen zur Rekonstruktionsbildung bestimmen. Diese sind jedoch auf Grund der komplexen Einheitszelle schwierig. Auch ist es bislang aus geometrischen Gründen nicht möglich, sämtliche Zustände der unteren Terrasse vollständig mit dem RTM abzubilden. Der Einfluss von Spannungen innerhalb der Oberfläche kann unter anderem auch durch Adsorptionsuntersuchungen (siehe Abschnitt 4.2.1) bestimmt werden [Kra01].

Die vorangegangenen Betrachtungen gelten für den Zerfall von Inselstrukturen gleichermaßen. Auf Grund der geringen Zahl von Daten wurde jedoch auf eine statistische Analyse verzichtet. VOIGTLÄNDER et al. finden im Falle der Homoepitaxie von Si auf

Si(111) eine Ausbildung zahlreicher kinkarmer Konfigurationen [Voi98, Voi01]. Diese lassen sich erklären, wenn man Kinken als kurze Stufenkanten mit erhöhter Anlagerungsrate betrachtet.

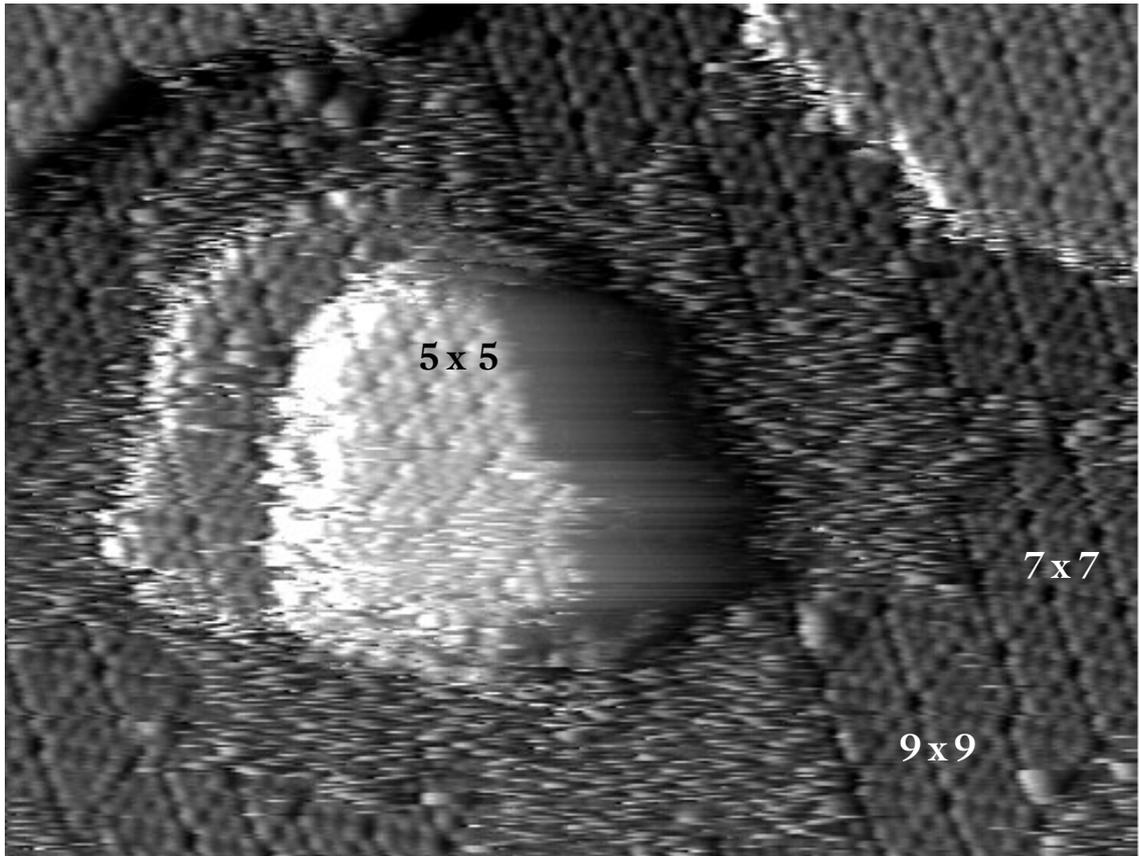
Bei den hier mit dem Rastertunnelmikroskop erzeugten Lochstrukturen handelt es sich um Nichtgleichgewichtsstrukturen. Die Konfiguration der bezüglich der Insel außen liegenden Stufenkanten wird zum Zeitpunkt der Erzeugung festgelegt. Dies soll an Hand der in Abbildung 61 und Abbildung 63 gezeigten Lochstrukturen näher erläutert werden. Abbildung 63a zeigt dazu eine RTM-Aufnahme, die etwa 30 min vor der in Abbildung 61 gezeigten Aufnahme und nur wenige Sekunden nach der Herstellung der Struktur entstanden ist.



**Abbildung 63** RTM-Aufnahmen von kombinierten Insel- und Grabenstrukturen jeweils kurz nach deren Herstellung. Die Pfeile kennzeichnen die jeweils außen liegenden Stufenkanten mit geringer Anlagerungsrate; in (a) gestrichelt gezeichnet ist die spätere Position der Lochstruktur aus Abbildung 61a,  $T = 800$  K, Bildgröße:  $38 \times 38$  nm<sup>2</sup>,  $U = -2$  V,  $I = 1$  nA; (b)  $T = 820$  K, Bildgröße:  $62 \times 55$  nm<sup>2</sup>,  $U = -2,5$  V,  $I = 1$  nA.

Die gestrichelte Linie kennzeichnet die spätere Position des Loches in Abbildung 61a. Dabei stellt man immer wieder fest, dass die Stufenkanten mit der geringsten Anlagerungsrate Außenkanten bezüglich der erzeugten Inselstruktur sind (siehe Pfeile in Abbildung 63a und b). Dies deutet auf eine Rekonstruktionsbildung im Inneren des Loches hin, die sich vom Phasenübergang der  $1 \times 1$ - zur  $7 \times 7$ -Rekonstruktion bei 1100 K [Ino77, Tel85] auf der Si(111)-Oberfläche unterscheidet. Durch LEEM-Messungen ist bekannt, dass bei diesem Phasenübergang die Domänen der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion immer von den Stufenkanten der oberen Terrasse aus wachsen [Tel85, Bau88]. Anders verläuft jedoch die Rekonstruktion innerhalb der hier untersuchten Lochstrukturen.

Wie in Abbildung 64 zu sehen, wächst die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion auf der unteren Terrasse ausgehend von den Außenkanten der Grabenstruktur, während in der Nähe der Insel die Atome noch keine geordnete Rekonstruktion zeigen. Das heißt, dass es am Außenrand des Grabens zur Ausbildung energetisch günstiger Stufenkanten kommt, wodurch wiederum die Phase von Domänen der unteren Terrasse festgelegt wird.



**Abbildung 64** RTM-Aufnahme einer kombinierten Insel- und Grabenstruktur ca. 100 Sekunden nach ihrer Herstellung.  $7 \times 7$ - und  $9 \times 9$ -Rekonstruktionen bilden sich zuerst am äußeren Rand während um die Insel Bereiche noch nicht rekonstruiert sind. Typisch für kleine Inselstrukturen ist eine  $5 \times 5$ -Rekonstruktion.  $T = 770 \text{ K}$ ,  $U = -2,1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ , Bildgröße:  $40 \times 30 \text{ nm}^2$ .

Eine Ursache dafür ist der in Abschnitt 4.3.2 bereits beschriebene Teilchenfluss von der Insel mit einem kleinen positiven Krümmungsradius zum Rand des Loches mit einem großen negativen Krümmungsradius. Durch diesen Teilchenfluss und die starken Fluktuationen im Bereich um die Insel ist eine Keimbildung am Außenrand des Grabens bevorzugt. Das Wachstum der dort entstehenden Rekonstruktionen unterschiedlicher Phase führt somit zur Bildung von Domänengrenzen im Inneren des Loches, wie sie häufig auch noch in der Endphase des Zerfalls der Lochstruktur beobachtet werden können (vgl. Abbildung 53). Fragen nach der genauen Ursache für die Entstehung der Stufenkanten und dem Einfluss des elektrischen Feldes lassen sich bislang nur ungenügend beantworten. Es wird daher auch weiterhin von großem Interesse sein, derartige Mechanismen zur Herstellung von Nanostrukturen genauer zu untersuchen.



## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Möglichkeiten der Nanostrukturierung, Manipulation und Charakterisierung von Si(111)-Oberflächen mit den experimentellen Techniken der Rastertunnelmikroskopie untersucht und methodisch optimiert. Vorgestellt wurden verschiedene Möglichkeiten zur Manipulation sowohl von einzelnen Atomen als auch von Strukturen im Nanometerbereich. Dabei konnten neben den dafür geeigneten Bedingungen auch neue Oberflächeneigenschaften herausgefunden werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Apparatur zur atomaren Manipulation und Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie konstruiert bzw. in ihren experimentellen Möglichkeiten und hinsichtlich einer automatischen Steuerung erweitert. Dabei konnte insbesondere auf die weitreichenden Erfahrungen in der Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden. Die Auswertung der Daten erfolgte mit einer speziell für die Anforderungen der hier vorgestellten Ergebnisse optimierten Software, die im Zusammenhang mit diesen Arbeiten erstellt wurde.

Experimente zur Atomaren Manipulation der Si(111)7x7-Oberfläche und eine systematische Untersuchung der Ereigniswahrscheinlichkeit als Funktion der Änderung des Tunnelabstandes zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen dem Zusammenbruch der Tunnelbarriere und der Wahrscheinlichkeit für eine erfolgreiche Manipulationen einzelner Atome. Manipulationen mit Spannungspulsen zeigen, dass primär die Zahl der den Kontakt durchtunnelnden Elektronen die Wahrscheinlichkeit für ein Aufbrechen von Bindungen der Oberfläche beeinflussen. Einen deutlich geringeren Einfluss hat dabei der durch angelegte Spannungen modifizierte Potentialverlauf.

Die bei der Auslösung einzelner Atome beobachteten Fluktuationen innerhalb einer Einheitszellenhälfte der Si(111)7x7-Oberfläche können der lokalen Diffusion des ausgelösten Atoms zugeordnet werden. Hierbei wurde eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der diffundierenden Atome im Bereich der Restatomzustände der 7x7-Rekonstruktion gefunden. Dies liefert eine mögliche Erklärung für die Beschränkung der Fluktuation auf eine Einheitszellenhälfte.

Im Zusammenhang mit der Charakterisierung des Tunnelübergangs wurde auf verschiedenen Oberflächen ein Sättigungsstrom gemessen, der eine Bestimmung von Leitfähigkeiten ermöglicht, die unabhängig vom Zustand des Tunnelkontaktes sind. Diese Leitfähigkeit korreliert mit dem Zustand der den Kontakt umgebenden Oberfläche und stellt damit eine interessante Messgröße zur Charakterisierung von Oberflächen dar.

Im Rahmen der Vorbereitung von Manipulationsexperimenten auf Si(111)1x1:H konnten wichtige Details der Reaktionskinetik von H auf Si(111)7x7-Oberflächen bestimmt werden. Dabei wurden unterschiedliche Reaktivitäten hinsichtlich der einzelnen Adatom-

positionen festgestellt. Die höhere Reaktivität der Einheitszellenhälfte der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion mit Stapelfehler verschwindet bei einer Wasserstoffadsorption für Temperaturen oberhalb von 550 K. Das Wachstum stapelfehlerfreier Bereiche im Verlauf der Reaktion erfolgt stets in Richtung  $[\bar{1}\bar{1}2]$  bzw. äquivalenten Orientierungen. Der Einfluss der Dimere kann im Unterschied zu bisherigen Veröffentlichungen als gering eingeschätzt werden. Auch zeigen sich Unterschiede in Abhängigkeit vom angebotenen Wasserstoff-Partialdruck. So werden bei einer Adsorption mit geringen Drücken deutlich weniger Stapelfehler aber mehr lokale Defekte beobachtet.

Erstmals wurde zur Bestimmung der Spannungsgrenzwerte für eine Desorption von Wasserstoff eine spektroskopische Methode angewandt. Die Untersuchungen zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Desorptionsspannung und einer Änderung des Tunnelabstandes. Durch einen Vergleich mit dem Verlauf der Abstandsänderung als Funktion der Tunnelspannung bei konstantem Strom kann dieses, zunächst auf eine Feldabhängigkeit hindeutende Verhalten, einem strominduzierten Aufbrechen der Si-H-Bindung zugeordnet werden. Damit verursacht eine Mehrfachanregung durch inelastisch tunnelnde Elektronen die lokale Desorption von Wasserstoff bei Tunnelspannungen unter 6 V.

Weiterhin konnte in Übereinstimmung mit bisherigen Veröffentlichungen gezeigt werden, dass die Desorption von Wasserstoff bei Raumtemperatur partiell zur Bildung einer  $2 \times 1$ -Rekonstruktion führt. Untersuchungen zur Desorption bei Temperaturen oberhalb von 550 K zeigen hingegen die Bildung einer  $7 \times 7$ -Rekonstruktion. Die Lokalisierung der erzeugten Strukturen ist im Vergleich zu Raumtemperatur geringer.

Da mit der Methode der lokalen H-Desorption eine Maskierung von Siliziumoberflächen möglich ist und bereits im atomaren Maßstab demonstriert wurde, ist eine weitere Untersuchung der Möglichkeiten dieser Methode zur Nanostrukturierung von großem Interesse. Zwar gilt eine großtechnische Anwendung der Rastersondenmikroskopie als eher unwahrscheinlich, aber für die Herstellung technologisch interessanter Teststrukturen oder auch zur Erzeugung bestimmter Masken sind Anwendungsformen bereits denkbar.

An Hand der Untersuchungen zur Zerfallskinetik von Nanostrukturen auf der Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche im Temperaturbereich von 700 K bis 850 K konnte gezeigt werden, dass Ausheilprozesse dieser Oberfläche primär diffusionslimitiert sind. Als Aktivierungsenergie für den Zerfall von Loch- und Inselstrukturen auf Si(111) $7 \times 7$  wurde eine Energie von  $(1,49 \pm 0,12)$  eV bestimmt. Wie auch ein Vergleich mit bisherigen Ergebnissen zeigt, ist der Hauptteil dieser Energie diffusionsbestimmt. Die nicht vorhandenen Unterschiede in der Aktivierungsenergie des Zerfalls von Löchern und Inseln lassen auf eine Schwoebel-Barriere nahe oder gleich Null schließen. Aus der Arrheniusdarstellung der gemessenen Zerfallsraten wurde ein Vorfaktor für die Diffusion von  $5,5 \cdot 10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Dies entspricht dem Modell einer monoatomaren Diffusion.

Der Einfluss verschiedener Faktoren, wie z.B. die Struktur der Stufenkanten, wurde an Hand verschiedener Beispiele diskutiert. Dabei wurde auch die vielfach zu beobachtende Vorzugsrichtung des Zerfalls von Nanostrukturen erklärt. In diesem Zusammenhang erfolgte eine Einordnung der verschiedenen Stufenkantentypen in Strukturen mit niedriger, mittlerer und hoher Anlagerungsrate. Eine Verknüpfung mit entsprechenden Strukturmodellen konnte noch nicht hergestellt werden, da diese in vielen Fällen eine noch nicht

gesicherte atomare Konfiguration aufweisen. Auch wäre hier ein Vergleich mit Modellrechnungen, etwa mit der Methode der Dichtefunktionaltheorie, denkbar und wünschenswert.

Für die Herstellungsmethode der Loch- und Inselstrukturen bei hohen Temperaturen wurde ein Modell vorgestellt, das sowohl qualitativ als auch quantitativ die gewonnenen Messergebnisse widerspiegelt. Dabei wurden auch andere mögliche Wirkungsmechanismen bei der Herstellung von Nanostrukturen diskutiert und ihr Einfluss abgeschätzt.

Nicht zuletzt für die Herstellung von Nanostrukturen mit neuen Eigenschaften ist die Methode der Rastersondenmikroskopie ein Werkzeug, das einen unmittelbaren Zugang zur Herstellung neuartiger Strukturen ermöglicht. Dabei ist die Beantwortung zahlreicher grundlegender Fragen, insbesondere zu den Wechselwirkungsmechanismen zwischen Spitze und Probe weiterhin von großem Interesse.



## 6 Literaturverzeichnis

- [Abr89] Abrefah, J., Olander, D. R., Surf. Sci. 209 (1989) 291-313
- [Ada96] Adams, D. P., Mayer, T. M., Swartzentruber, B. S., J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 1642-1649
- [Agr89] Agrawal, P. M., Thompson, D. L., Raff, L. M., J. Chem. Phys. 91 (1989) 6463-6471
- [Alf96] Alfonso, D. R., Noguez, C., Drabold, D. A., Ulloa, S. E., Phys. Rev. B 54 (1996) 8028-8032
- [Ari00] Arima, K., Endo, K., Kataoka, T., Oshikane, Y., Inoue, H., Mori, Y., Surf. Sci. 446 (2000) 128-136
- [Avo91a] Avouris, P., Lyo, I.-W., Surf. Sci. 242 (1991) 1-11
- [Avo91b] Avouris, P., Lyo, I.-W., AIP Conference proceeding 241, Santa Barbara, CA 1991 (1991) 283-297
- [Avo92] Avouris, Ph., Lyo, I. W., Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 426-436
- [Avo96] Avouris, Ph., Walkup, R. E., Rossi, A. R., Akpati, H. C., Nordlander, P., Shen, T.-C., Abeln, G. C., Lyding, J. W., Surf. Sci. 363 (1996) 368-377
- [Bai00] Bai, C., Springer series in surface sciences, Berlin, Springer 32 (2000)
- [Bar61] Bardeen, J., Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 57-59
- [Bar93] Bartelt, N. C., Goldberg, J. L., Einstein, T. L., Williams, E. D., Heyraud J. C., Metois J. J., Phys. Rev. B 48 (1993) 15453-15456
- [Bar96] Bartelt, N. C., Theis, W., Tromp, R. M., Phys. Rev. B 54 (1996) 11741-11751
- [Bar97] Bartels, L., Meyer, G., Rieder, K.-H., Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 697-700
- [Bar98] Bartels, L., Meyer, G., Rieder, K.-H., Velic, D., Knoesel, E., Hotzel, A., Wolf, M., Ertl, G., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2004-2007
- [Bau88] Bauer, E., Phys. Bl. 44 (1988) 255-259
- [Bec85] Becker, R. S., Golovchenko, J. A., McRae, E. G., Swartzentruber, B. S., Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2028-2031
- [Bec87] Becker, R. S., Golovchenko, J. A., Swartzentruber, B. S., Nature 325 (1987) 419-421
- [Bec90] Becker, R. S., Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Becker, A. J., Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1917-1920
- [Bee94] Beechiner, J. T., Kelly, P. V., Crean, G. M., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 324 (1994) 59-64
- [Ber01] Bernheim, M., Surf. Sci. 494 (2001) 145-157
- [Bin82a] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57-61
- [Bin82b] Binnig, G., Rohrer, H., Helv. Phys. Acta. 55 (1982) 726-735
- [Bol91a] Boland, J. J., J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 764-769
- [Bol91b] Boland, J. J., Surf. Sci. 244 (1991) 1-14
- [Bra95] Bratu, P., Höfer, U., Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1625-1629

- [Bra96] Bratu, P., Brenig, W., Groß, A., Hartmann, M., Höfer, U., Kratzer, P., Russ, R., Phys. Rev. B 54 (1996) 5978-5991
- [Bre94] Brenig, W., Gross, A., Russ, R., Z. Phys. B 96 (1994) 231
- [Bro94] Brommer, K. D., Galván, M., Dal Pino, A., Joannopoulos, J. D., Surf. Sci. 314 (1994) 57-70
- [Che93] Chen, C. J., Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press, Oxford (1993) S. 313
- [Che99] Chey, S. J., Huang, L., Weaver, J. H., Phys. Rev. B 59 (1999) 16033-16041
- [Cho97] Cho, K., Kaxiras, E., Joannopoulos, J. D., Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 5078-5081
- [Cir89] Ciraci, S., Tekman, E., Phys. Rev. B 40 (1989) 11969-11972
- [Deg00] Degawa, M., Minoda, H., Tanishiro, Y., Katsumichi, Y., Surf. Sci. 461 (2000) L528-L536
- [Doy93] Doyen, G., Drakova, D., Scheffler, M., Phys. Rev. B 47 (1993) 9778-9790
- [Duj98] Dujardin, G., Mayne, A., Robert, O., Rose, F., Joachim, C., Tang, H., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3085-3088
- [Duj99] Dujardin, G., Mayne, A., Rose, F., Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 3448-3451
- [Eig90] Eigler, D. M., Schweizer, E. K., Nature 344 (1990) 524-526
- [Erl01] Erläuterung: Der Abstand der „corner holes“ beträgt  $7\sqrt{2}/2 d_{\text{Si}} = 2,6882 \text{ nm}$ , bei einer Gitterkonstanten von Silizium  $d_{\text{Si}} = 0,357 \text{ nm}$ .
- [Fee87] Feenstra, R. M., Stroscio, J. A., Fein, A. P., Surf. Sci. 181 (1987) 295-306
- [Fee90a] Feenstra, R. M., Behm, R. J., Scanning tunneling microscopy and related methods, Kluwer Academic Publishers (1990) 211-240
- [Fee90b] Feenstra, R. M., Lutz, M. A., Phys. Rev. B 42 (1990) 5391-5394
- [Feh97] Fehrenbacher, M., Rauscher, H., Memmert, U., Behm, R. J., Surf. Sci. 385 (1997) 123-145
- [Fol98] Foley, E. T., Kam, A. F., Lyding, J. W., Avouris, Ph., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1336-1339
- [Fuj99] Fujita, K., Ichikawa, M., Stoyanov, S. S., Phys. Rev. B 60 (1999) 16006-16012
- [Gar86] Garcia, N., IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 533-542
- [Go75] Go, S., Bilz, H., Cardona, M., Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 580-583
- [Gol91] Goldberg, J. L., Wang, X. S., Wei, J., Bartelt, N. C., Williams, E. D., J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 1868-1873
- [Gu95] Gu, Q. C., Liu, N., Zhao, W. B. et al., Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1747-1749
- [Ham87] Hamers, R. J., Tromp, R. M., Demuth, J. E., Surf. Sci. 181 (1987) 346
- [Ham91] Hamann, C., Hietschold, M., Raster-Tunnel-Mikroskopie, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [Has94] Hasegawa, Y., Lyo, I.-W., Avouris, Ph., Appl. Surf. Sci. 76/77 (1994) 347-352
- [Has96] Hasegawa, Y., Lyo, I.-W., Avouris, P., Surf. Sci. 357-358 (1996) 32-37
- [Has97] Hasunuma, R., Komeda, T., Mukaida, H., J. Vac. Sci. Technol. B 15 (1997) 1437-1441
- [Has99] Hasegawa, S., Tonga, X., Takedaa, S., Satoa, N., Tadaaki, N., Prog. Surf. Sci. 60 60 (1999) 89-257
- [He95] He, Y., Thiry, P. A., Yu, L.-M., Caudano, R., Surf. Sci. 331-333 (1995) 441-446

- [Hei96] Heike, S., Hashizume, T., Watanabe, S., Lutwyche, M. I., Wada, Y., Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 35 (1996) 1367-1370
- [Hei98] Heike, S., Watanabe, S., Wada, Y., Hashizume, T., Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 890-893
- [Hei99] Heike, S., Watanabe, S., Wada, Y., Hashizume, T., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 3866-3870
- [Hig90] Higashi, G. S., Chabel, Y. J., Trucks, G. W., Raghavachari, K., Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 656-658
- [Hig91] Higashi, G. S., Becker, R. S., Chabal, Y. J., Becker, A. J., Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1656-1658
- [Hil01] Hildebrandt, S., Kraus, A., Kulla, R., Wilhelmi, G., Hanbucken, M., Neddermeyer, H., Surf. Sci. 486 (2001) 24-32
- [Hla00] Hla, S. W., Kühnle, A., Bartels, L., Meyer, G., Rieder, K.-H., Surf. Sci. 454-456 (2000) 1079-1084
- [Hos95a] Hoshino, T., Kokubun, K., Kumamoto, K. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 3346-3350
- [Hos95b] Hoshino, T., Kumamoto, K., Kokubun, K., Ishimaru, T., Phys. Rev. B 51 (1995) 14594-14597
- [Hos96] Hoshino, M., Shigeta, Y., Ogawa, K., Homma, Y., Surf. Sci. 365 (1996) 29-37
- [Hos99] Hoshino, T., Ishimaru, T., Kawada, H., Ohdomari, I., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 1858-1862
- [Hua94] Huang, D., Uchida, H., Aono, M., J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 2429-2433
- [Hua95] Huang, D., Grey, F., Aono, M., Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 3373-3375
- [Iba73] Ibach, H., Horn, K., Dorn, R., Lüth, H., Surf. Sci. 38 (1973) 433
- [Iba74] Ibach, H., Rowe, J. E., Surf. Sci. 43 (1974) 481-492
- [Ich87] Ichikawa, M., Doi, T., Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1141-1143
- [Ich96] Ichimiya, A., Tanaka, Y., Ishiyama, K., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4721-4724
- [Ich97] Ichimiya, A., Tanaka, Y., Hayashi, K., Surf. Sci. 386 (1997) 182-194
- [Ich98] Ichimiya, A., Tanaka, Y., Hayashi, K., Surf. Rev. Lett. 5 (1998) 821-832
- [Ino77] Ino, S., Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 891
- [Kan95] Kandel, D., Weeks, J. D., Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3632-3635
- [Kan96] Kandel, D., Kaxiras, E., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1114-1117
- [Kat98] Kato, T., Saigo, Y., Uchibe, M., Tochihiro, H., Shimada, W., Surf. Sci. 416 (1998) 112-120
- [Kle90] Kleint, Ch., Brzoska, K. D., Surf. Sci. 231 (1990) 177-187
- [Kli84] Klimesch, P., Meyer, G., Henzler, M., Surf. Sci. 137 (1984) 79-90
- [Kob93a] Kobayashi, A., Grey, F., Snyder, E., Aono, M., Surf. Sci. Lett. 291 (1993) L739-L744
- [Kob93b] Kobayashi, A., Grey, F., Williams, R. S., Aono, M., Science 259 (1993) 1724-1726
- [Kob96] Kobayashi, N., Hirose, K., Tsukada, M., Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 3710-3713
- [Kob97] Kobayashi, N., Hirose, K., Tsukada, M., Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3791-3795
- [Kod96a] Kodiyalam, S., Khor, K. E., Das Sarma, S., Phys. Rev. B 53 (1996) 9913-9922
- [Kod96b] Kodiyalam, S., Khor, K. E., Das Sarma, S., J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 2817-2823
- [Köh89] Köhler, U., Demuth, J. E., Hamers, R. J., J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2860-2867

- [Kom97] Komeda, T., Hasunuma, R., Makaida, H., Tokumoto, H., Surf. Sci. 386 (1997) 149-153
- [Kön97] König, R., Dissertation an der TU Braunschweig (1997)
- [Kra01] Kraus, A., Hanbücken, M., Koshikawa, T., Neddermeyer, H., Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 292-297
- [Kra02] Kraus, A., Hanbücken, M., Koshikawa, T., Neddermeyer, H., eingereicht bei Analytical and Bioanalytical Chemistry, Veröffentlichung vorauss. 2002
- [Kra98] Kraus, A., Hildebrandt, S., Kulla, R., Wilhelmi, G., Neddermeyer, H., Appl. Phys. A 66 (1998) S953
- [Kri96] Krishnamachari, B., McLean, J., Cooper, B., Sethna, J., Phys. Rev. B 54 (1996) 8899-8907
- [Kur97] Kurokawa, S., Yuasa, M., Skai, A., Hasegawa, Y., Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3860-3863
- [Lid00] Lide, D. R. et al., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition. Cleveland, Ohio: CRC Press, (2000)
- [Liu96] Liu, D.-J., Fu, E. S., Johnson, M. D., Weeks, J. D., Williams, E. D., J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 2799-2808
- [Lo98a] Lo, R.-L., Ho, M.-S., Hwang, I.-S., Tsong, T.T., Phys. Rev. B 58 (1998) 9867-9875
- [Lo98b] Lo, R.-L., Hwang, I.-S., Ho, M.-S., Tsong, T.T., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5584-5587
- [Lyd94] Lyding, J. W., Shen, T.-C., Habacek, J. S., Tucker, J. R., Abeln, G. C., Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2010-2012
- [Lyd96] Lyding, J. W. Nanotechnology 7 (1996) 128-133
- [Lyd97] Lyding, J. W. Proceedings of the IEEE 85 (1997) 589-600
- [Lyd98] Lyding, J. W. et al. Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 221-230
- [Lyo91] Lyo, I.-W., Avouris, P., Science 253 (1991) 173-176
- [Lyu00] Lyubinetzky, I. et al., Surf. Sci. Lett. 459 (2000) 451-456
- [Mar87] Martensson, P., Ni, W.-X., Hansson, G. V., Phys. Rev. B 36 (1987) 5974-5981
- [Mar89] Marella, P. F., Pease, R. F., Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2366
- [McL97] McLean, J. G., Krishnamachari, B., Peale, D. R., Chason, E., Sethna, J. P., Cooper, B. H., Phys. Rev. B 55 (1997) 1811-1823
- [McR83] McRae, E. G., Phys. Rev. B 28 (1983) 2305-2307
- [Men96] Mendez, J., Gomez-Herrero, J., Pascual, J. I., Saenz, J. J., Soler, J. M., Baro, A. M., J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 1145-1148
- [Men98] Mendez, J., Gomez-Herrero, J., Pascual, J. I., Baro, A. M., Appl. Phys. A 66 (1998) S767-S769
- [Met97] Metiu, H., Rosenfeld, G., Surf. Sci. Lett. 373 (1997) L357-L362
- [Mey96] Meyer, G., Zöphel, S., Rieder, K.-H., Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2113-2116
- [Mey99] Meyer, G., Bartels, L., Zöphel, S., Rieder, K.-H., Appl. Phys. A 68 (1999) 125-129
- [Mis92] Miskovsky, N. M., Wei, C.-M., Tsong, T. T., Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2427-2430
- [Mol98] Molinas-Mata, P., Mayne, A. J., Dujardin, G., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3101-3104
- [Mor95] Morita, Y., Miki, K., Tokumoto, H., Surf. Sci. 325 (1995) 21-32
- [Mor96a] Morgenstern, K., Dissertation Forschungszentrum Jülich (1996)
- [Mor96b] Morgenstern, K., Rosenfeld, G., Comsa, G., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2113-2116

- [Mor98] Morgenstern, K., Rosenfeld, G., Laegsgaard, E., Besenbacher, F., Comsa, G., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 556-559
- [Mor99] Morgenstern, K., wissenschaftliche Diskussion (1999)
- [Nak90] Nakagawa, Y., Ishitani, A., J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 262
- [Nat98] Natori, A., Murayama, M., Matsumoto, D., Yasunaga, H., Surf. Sci. 409 (1998) 160-170
- [Ned82] Neddermeyer, H., Misse, U., Rupieper, P., Surf. Sci. 117 (1982) 405-416
- [Ned96] Neddermeyer, H., Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 701-769
- [Nes97] Ness, H., Fisher, A. J., Briggs, G. A. D., Surf. Sci. Lett. 380 (1997) 479-484
- [Osa81] Osakabe, N., Tanishiro, Y., Yagi, K., Honjo, G., Surf. Sci. 109 (1981) 353-366
- [Our99] Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama, M., Surf. Sci. Rep. 35 (1999) 1-69
- [Owm94] Owman, F., Martensson, P., Surf. Sci. Lett. 303 (1994) L367-L372
- [Pan81] Pandey, K. C., Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1913-1917
- [Pea92] Peale, D. R., Cooper, B. H., J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 2210-2215
- [Pea95] Pearson, C., Borovsky, B., Krueger, M., Curtis, R., Ganz, E., Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2710-2713
- [Pim93] Pimpinelli, A., Villain, J., Wolf, D. E., Metois, J. J., Heyraud, J. C., Elkinani, I., Uimin, G., Surf. Sci. 295 (1993) 143-153
- [Ram91] Ramsier, R. D., Yates, J. T. Jr., Surf. Sci. Rep. 12 (1991) 243-378
- [Rog96] Rogers, D., Tiedje, T., Phys. Rev. B 53 (1996) R13 227-230
- [Ros98] Rosenfeld, G., Morgenstern, K., Beckmann, I., Wulfhekel, W., Laegsgaard, E., Besenbacher, F., Comsa, G., Surf. Sci. 402-404 (1998) 401-408
- [Sat00a] Sato, T., Kitamura, S.-I., Iwatsuki, M., Surf. Sci. 445 (2000) 130-137
- [Sat00b] Sato, T., Kitamura, S.-I., Iwatsuki, M., J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 960
- [Sch78] Schlüter, M., Choen, M. L., Phys. Rev. B 17 (1978) 716-730
- [Sch83] Schulze, G., Henzler, M., Surf. Sci. 124 (1983) 336-350
- [She94] Shen, T. C., Wang, C., Lyding, J. W., Tucker, J. R., Appl. Phys. Lett. 66 (1994) 976-978
- [She97] Shen, T. C., Avouris, P., Surf. Sci. 390 (1997) 35-44
- [Shi01] Shimada, W., Kato, T., Tochihara, H., Surf. Sci. 491 (2001) L663-L669
- [Shi99] Shimizu, T., Tokumoto, H., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 3860-3862
- [Shk00a] Shklyaev, A. A., Shibata, M., Ichikawa, M., JVST B 18 (2000) 2339-2343
- [Shk00b] Shklyaev, A. A., Shibata, M., Ichikawa, M., Surf. Sci. 447 (2000) 149-155
- [Shk99] Shklyaev, A., Shibata, M., Ichikawa, M., Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2140-2142
- [Sio95] Siokou, A., Kennou, S., Ladas, S., Surf. Sci. 331 (1995) 580-584
- [Sti95] Stiehler, J., Hinze, J., J. Phys. B 28 (1995) 4055-4071
- [Sto98] Stokbro, K., Quaade, U., Grey, F., Appl. Phys. A 66 (1998) S907-S910
- [Stm98] Weitere Informationen unter <http://www.stml.de/vu/>
- [Swa89] Swartzentruber, B. S., Mo, Y.-W., Webb, M. B., Lagally, M. G., J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2901-2905
- [Swa96] Swartzentruber, B. S., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 459-462
- [Tag85] Tagayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, M., Takahashi, S., Surf. Sci. 164 (1985) 367-392

- [Tan96] Tanaka, Y., Ishiyama, K., Ichimiya, A., Surf. Sci. 357-358 (1996) 840-843
- [Tel85] Teliéps, W., Bauer, E., Surf. Sci. 162 (1985) 163-168
- [Ter85] Tersoff, J., Hamann, D. R., Phys. Rev. B 31 (1985) 805-813
- [The95] Theis, W., Bartelt, N. C., Tromp, R. M., Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3328-3331
- [Toc92] Tochihara, H., Shimada, W., Itoh, M. et al., Phys. Rev. B 45 (1992) 11332-11335
- [Tso01] Tsong, T. T., Prog. Surf. Sci. 67 (2001) 235-248
- [Tso72] Tsong, T. T., Walko, R. J., Phys. Stat. Sol. A 12 (1972) 111-117
- [Tso75] Tsong, T. T., Kellogg, G., Phys. Rev. B 12 (1975) 1343-1353
- [Tso90] Tsong, T. T., Atom-Probe Field Ion Microscopy, Cambridge University Press, Cambridge (1990)
- [Tso91] Tsong, T. T., Phys. Rev. B 44 (1991) 13703-13710
- [Uch93a] Uchida, H., Huang, D. H., Yoshinobu, J., Aono, M., Surf. Sci. 287/288 (1993) 1056-1061
- [Uch93b] Uchida, H., Huang, D., Grey, F., Aono, M., Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2040-2043
- [Van87] Vanderbilt, D., Phys. Rev. B 36 (1987) 6209-6212
- [Vit95] Vittadini, A., Selloni, A., Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 4756-4759
- [Voi01] Voigtländer, B., Surf. Sci. Rep. 43 (2001) 127-254
- [Voi98] Voigtländer, B., Kästner, M., Smilauer, P., Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 858-861
- [Wal93] Walkup, R. E., News, D. M., Avouris, Ph., Phys. Rev. B 48 (1993) 1858-1861
- [Wan96] Wang, Y., Tsong, T. T., Phys. Rev. B 53 (1996) 6915-6918
- [Wei95] Weißmantel, C., Hamann, C., Grundlagen der Festkörperphysik, Leipzig 1995, Barth Verlag (1995) 351
- [Whi91] Whitman, L. J., Stroscio, J. A., Dragoset, R. A., Celotta, R. J., Science 251 (1991) 1206-1210
- [Wie96] Wiesendanger, R., Guentherodt, H.-J., Theory of STM and related scanning probe methods, Springer-Verlag, Berlin (1996)
- [Wil94] Williams, E. D., Phaneuf, R. J., Wei, J., Bartelt, N. C., Einstein, T. L., Surf. Sci. 310 (1994) 451-452
- [Wil95a] Wilhelmi, G., Dissertation Ruhr-Universität Bochum (1995)
- [Wil95b] Wilhelmi, G., Kampschulte, T., Neddermeyer, H., Surf. Sci. 331-333 (1995) 1408-1413
- [Xie01] Xie, Z.-X., Tanaka, K., Surf. Sci. 479 (2001) 26-32
- [Yas90] Yasue, T., Ichimiya, A., Ohtani, S., Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV. Proceedings of the Fourth International Workshop, Springer-Verlag, Berlin (1990) 392 pp.
- [Yoo01] Yoo, K., Weitering, H. H., Surf. Sci. 482-485 (2001) 482-487
- [Zha98] Zhao, Y. F., Yang, H. Q., Gao, J. N., Xue, Z. Q., Pang, S. J., Surf. Sci. Lett. 406 (1998) L614-L618

## 7 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstroem = 0,1 nm
Bohr	Bohrscher Radius = 52,9167 pm
FH	„Faulted Half“, Einheitszellenhälfte der 7×7-Rekonstruktion mit Stapelfehler
UH	„Unfaulted Half“, Einheitszellenhälfte der 7×7-Rekonstruktion ohne Stapelfehler
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
ex-situ	außerhalb des Vakuum-Systems
in-situ	innerhalb des Vakuum-Systems
RT	Raumtemperatur
RTM	Rastertunnelmikroskopie
RHEED	„Reflected High Energy Electron Diffraction“, Beugung reflektierter hochenergetischer Elektronen
TSP	Titan-Sublimationspumpe
UHV	„Ultra High Vacuum“, Ultrahochvakuum
LEEM	„Low Energy Electron Microscopy“, Elektronenmikroskopie mit niederenergetischen Elektronen
LEED	„Low Energy Electron Diffraction“, Beugung mit niederenergetischen Elektronen

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich gemäß § 5 Abs. 2b der Promotionsordnung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Bereiches der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 8.4.1997, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 10.12.2001

## Danken möchte ich

Herrn PROF. DR. H. NEDDERMEYER für die interessante und vielseitige Aufgabenstellung sowie seine Unterstützung bei der Analyse der Ergebnisse,

Herrn RALF KULLA für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Rastertunnelmikroskope und insbesondere für seine Geduld bei der Durchführung von Nanostruktur-Untersuchungen,

Herrn TORSTEN DOEGE für seine Hinweise, die technische Unterstützung und anregende Diskussionen,

Herrn DR. HEINO WOLTER für eine kritische Betrachtung der Ergebnisse,

Herrn MICHAEL HUTH für die Durchführung von Experimenten zur atomaren Manipulation,

Herrn DR. MICHAEL SCHINDLER für wichtige Hinweise und Anregungen,

Herrn HERMANN MEHL für die Unterstützung bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen,

den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten, stellvertretend Herrn H. BENKWITZ, Herrn L. BÜTTNER und Herrn A. MÜLLER,

der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik für die gute Teamarbeit und die vielen interessanten Diskussionen,

und nicht zuletzt meiner lieben Familie, insbesondere meiner Frau, die über die letzten Jahre viel Geduld mit mir gehabt hat.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Alexander Kraus  
Geburtsdatum: 25.08.1971  
Geburtsort: Halle (Saale)  
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

1978 – 1988      Oberschule in Halle (Saale)

1988 – 1990      Spezialklasse für Mathematik und Physik der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abitur: 06/1990, sehr gut

09/1990 – 08/1991      Grundwehrdienst

ab 09/1991      Physik-Studium an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

09/1994 – 03/1995      Studium an der „University of Manchester Institute of  
Science and Technology“, Großbritannien  
Abschluss des „Third Year Project“ mit 73%

04/1997      Abschluss als Diplom-Physiker  
mit der Gesamtnote „sehr gut“  
Thema der Diplomarbeit:  
„Rastertunnelmikroskopie in Echtzeit an Si(111)7x7“

seit 05/1997      Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik