

Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen  
an Isolator/Halbleiter-Systemen:  
Die Wachstumsmorphologie von  $\text{CaF}_2$  /Si(111)

Von dem Fachbereich Physik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von

Dipl. Phys. Holger Pietsch  
geboren am 23.11.1967  
in Luche, jetzt Wunstorf

1997

Referent: Prof. Dr. M. Henzler  
Korreferent: Prof. Dr. U. Köhler  
Tag der Promotion: 14.07.1997

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Zielsetzungen verwirklicht. Zum einen stellte sich die Aufgabe, ein UHV-Rasterkraftmikroskop zur Untersuchung der Morphologie elektrisch isolierender Materialien aufzubauen, zum anderen sollten mit diesem neuen Instrument explizit Messungen an dem Isolator/Halbleiter-System von Kalziumfluorid auf der Silizium (111)-Fläche durchgeführt werden

Der Aufbau des Rasterkraftmikroskopes fand unter zwei Gesichtspunkten statt. Einerseits sollte das Mikroskop in eine bestehende UHV-Apparatur eingegliedert werden: Dafür wurden grundlegende Modifikationen (Schwingungsdämpfung, Probenmanipulation und eine zusätzliche Kammer für das Mikroskop) notwendig. Außerdem sollte das Mikroskop UHV-tauglich sein. Deshalb wurde als Detektor die Lichtzeigermethode (Einkopplung des Laserstrahles über eine Glasfaser in das Vakuum) gewählt, und der Scanner dem Vorbild des Besocke-STM's nachempfunden.

Mit diesem Mikroskop wurde die Temperaturabhängigkeit des Wachstums von dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf fehlgeneigtem Si(111) ( $0.9^\circ$  in  $[11\bar{2}]$ -Richtung) untersucht. Die Depositionsrates des  $\text{CaF}_2$  betrug  $0.005\text{--}0.020 \text{ \AA}/\text{sec}$ , die Dicke der Schichten  $6\text{--}135 \text{ \AA}$ . Die Proben wurden resistiv geheizt. Da die Stromrichtung senkrecht zu der Stufung des Kristalls gewählt wurde, entstanden als Substrat regelmäßige Stufenfolgen mit Terrassenbreiten von etwa  $80 \text{ nm}$ .

Es bilden sich — je nach Wachstumstemperatur — unterschiedliche Wachstumsarten aus. Bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  erfolgt ein Lage-für-Lage-Wachstum, das durch die Nukleation und das Wachstum von Inseln mit der Höhe einer  $\text{CaF}_2$ -Schicht bestimmt wurde. Das  $\text{CaF}_2$  wächst mit Typ-B-Orientierung.

Bei Wachstumstemperaturen von  $500^\circ\text{C}$  bis  $630^\circ\text{C}$  wird die Morphologie durch die große Diffusionslänge des  $\text{CaF}_2$  ( $> 1 \mu\text{m}$ ) bestimmt: Das Wachstum erfolgt stark anisotrop in Form von mehrlagigen Inseln, die einzelne Terrassen auf einer Länge von mehr als einem Mikrometer bedecken. Aus diesen heraus wachsen dreieckige Inseln, deren Begrenzungsflächen aus den nichtpolaren (111)-Flächen des  $\text{CaF}_2$  bestehen. Die verbleibende Fläche zeigt die Grenzschicht von einer Lage  $\text{CaF}_2$ . Der Luft ausgesetzt, findet ein Aufreißen dieser Lage statt: es bilden sich Inseln mit einer Höhe von  $15 \text{ \AA}$ , einem Durchmesser von weniger als  $10 \text{ nm}$  und in einer Dichte von  $10^4 \mu\text{m}^{-2}$ .

Das eben beschriebene Aufreißen ist bei Temperaturen von  $750^\circ\text{C}$  nicht mehr gegeben, da jetzt die Grenzschicht aus einer CaF-Struktur besteht, die kovalent an das Silizium bindet. Die Strukturen der Oberfläche sind ansonsten mit denen bei niedrigeren Wachstumstemperaturen vergleichbar.

Beträgt die Wachstumstemperatur  $840^\circ\text{C}$  wird die Desorption von  $\text{CaF}_2$  von der Oberfläche bestimmend. Das  $\text{CaF}_2$  wird zudem an der Oberfläche dissoziiert. Das Kalzium verbleibt auf der Oberfläche und bewirkt eine adsorbatinduzierte Umordnung der Stufenfolge des Substrates (es entstehen 3-fache Terrassenlängen relativ zur nichtrekonstruierten Stufenfolge).

Tempermessungen einer bei  $400^\circ\text{C}$  gewachsenen Schicht auf Temperaturen von  $600^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  und  $840^\circ\text{C}$  haben gezeigt, daß das Wachstum des  $\text{CaF}_2$  maßgeblich durch die Wachstumskinetik bestimmt wird: Es treten keine Strukturen auf einer Mikrometerskala im thermischen Gleichgewicht auf.

Schlagnworte: Isolator/Halbleiter System, Wachstum, UHV-Rasterkraftmikroskop

## Abstract

The goals of this work are on one hand to build an UHV-scanning-force-microscope to investigate the morphology of electrical insulating materials. On the other hand this new instrument was used to make measurements on the insulator-semiconductor system of calciumdifluoride on the silicon (111)-surface.

The scanning force microscope was constructed to fulfil two conditions: first, the microscope had to be integrated into an existing UHV-system. Hence the system has to be reworked from the bottom with respect to the vibrational damping, the manipulation of samples and an additional chamber for the microscope was set up. Second, the microscope had to work under UHV-condition. Therefore an optical detection of the cantilever bending has been used and the scanner has been built on the base of the Besocke-STM principle.

With this microscope the growth of ultrathin  $\text{CaF}_2$ -layers on Si(111) (miscut  $0.9^\circ$  towards  $[11\bar{2}]$ ) has been investigated in dependence of the growth temperature. The rate of deposition was  $0.005 \text{ \AA}$  to  $0.020 \text{ \AA}/\text{sec}$  and the layer thickness varied from  $6 \text{ \AA}$  to  $135 \text{ \AA}$ . The samples were heated resistively by direkt current in such way that a regular step train was formed. The width of the terraces was about  $80 \text{ nm}$ .

According to the growth temperature different growth modes could be observed. At the growth temperature of  $400^\circ\text{C}$  a layer-by-layer growth is observed due to nucleation and growth of  $\text{CaF}_2$  islands with monoatomic step height. The  $\text{CaF}_2$  has type B orientation with respect to the Si.

At growth temperatures between  $500^\circ\text{C}$  and  $630^\circ\text{C}$  the adlayers grow extremely anisotropically due to the formation of multilayered islands which cover terraces on a scale of  $1 \mu\text{m}$ . Additional triangular protrusions append to these terraces. The orientation of the surfaces of this protrusions consists of nonpolar (111)- $\text{CaF}_2$  surfaces. The remaining substrate is covered with an interfacial layer of  $\text{CaF}_2$ . Exposed to ambient conditions this interfacial layer transforms into small islands with a height of about  $15 \text{ \AA}$ , a diameter of about  $10 \text{ nm}$  and a density of  $10^4$  islands per  $\mu\text{m}^2$ .

This transformation from one closed layer to islands is not observed at growth temperatures of  $750^\circ\text{C}$  because the structure of the interfacial layer has changed from  $\text{CaF}_2$  to a  $\text{CaF}$  structure with covalent bonding to the silicon. All surface structures (except the interfacial layer) remain the same but at different size.

At the growth temperature of  $840^\circ\text{C}$  desorption of  $\text{CaF}_2$  becomes non-negligible and  $\text{CaF}_2$  starts to dissociate at the surface. After desorption of fluorine the calcium remains on the surface and causes an adsorbate induced reordering of the regular stepped surface into another regular stepped surface but now with terrace widths three times larger than the original ones.

Annealing a system of 5 layers of  $\text{CaF}_2$  grown at  $400^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  and  $840^\circ\text{C}$  yields the importance of the growth-kinetics in contrast to the thermal equilibrium. So no structures on a scale in the range of micrometers have been found, only small, not well ordered islands with diameters in the range of tens of nanometers.

keywords: insulator/semiconductor system, growth, UHV scanning force microscopy

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einführung in die Rasterkraftmikroskopie</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung . . . . .	3
2.2	Der Cantilever . . . . .	5
2.2.1	Die Geometrie . . . . .	5
2.2.2	Der Nachweis der Verbiegung . . . . .	7
2.3	Die beteiligten Kräfte . . . . .	8
2.3.1	Langreichweitige Kräfte . . . . .	9
2.3.2	Kurzreichweitige Kräfte . . . . .	10
2.3.3	Kraft-Distanz-Kurven . . . . .	11
2.3.4	Laterale Kräfte . . . . .	13
2.4	Das Instrument . . . . .	14
2.4.1	Dämpfungsglieder . . . . .	15
2.4.2	Eigenresonanzen . . . . .	16
2.4.3	Thermische Stabilität . . . . .	16
2.4.4	Der Scanner . . . . .	17
2.4.5	Das Detektionssystem . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Das UHV-Rasterkraftmikroskop</b>	<b>21</b>
3.1	Der Aufbau . . . . .	21
3.1.1	Der Scanner . . . . .	23
3.1.2	Das Detektionssystem . . . . .	24
3.1.3	Die Schwingungsdämpfung . . . . .	25
3.1.4	Die Justage <i>in-situ</i> mittels Trägheitsantrieb . . . . .	25
3.1.5	Die Probenhalterung . . . . .	27
3.1.6	Der <i>in-situ</i> Cantileverwechsel . . . . .	28
3.1.7	Die Ansteuerung . . . . .	29
3.2	Der Cantilever . . . . .	30
3.3	Die Eichung . . . . .	32
3.3.1	Lateral . . . . .	33
3.3.2	Vertikal . . . . .	34
3.3.3	Die Nichtlinearitäten . . . . .	35

<b>4</b>	<b>Experiment</b>	<b>39</b>
4.1	Die Vakuum-Apparatur . . . . .	39
4.1.1	Die Haupt-Kammer . . . . .	41
4.1.2	Die AFM-Kammer . . . . .	42
4.2	Die Verdampfer . . . . .	43
4.2.1	Der Kalzium-Verdampfer . . . . .	43
4.2.2	Der Kalziumfluorid-Verdampfer . . . . .	44
4.3	Die Temperaturmessung . . . . .	45
4.4	Die Probenpräparation . . . . .	46
4.4.1	Die Probengeometrie . . . . .	47
4.4.2	Die Behandlung <i>ex-situ</i> . . . . .	48
4.4.3	Die Behandlung <i>in-situ</i> . . . . .	49
4.4.4	Die Durchführung der Messungen . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Das System CaF<sub>2</sub> auf Si(111)</b>	<b>53</b>
5.1	Die Si(111)-Ausgangsfläche . . . . .	53
5.2	CaF <sub>2</sub> /Si(111) . . . . .	54
5.2.1	Die Grenzfläche . . . . .	55
5.3	Wachstum bei niedrigen Temperaturen . . . . .	57
5.3.1	Das Wachstum bei 400°C . . . . .	57
5.3.2	Das Wachstum bei 500°C . . . . .	67
5.3.3	Das Wachstum bei 630°C . . . . .	76
5.4	Wachstum bei hohen Temperaturen . . . . .	79
5.4.1	Das Wachstum bei 750°C . . . . .	79
5.4.2	Das Wachstum bei 840°C . . . . .	86
5.5	Die thermisches Behandlung der Oberfläche . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>93</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>111</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>113</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Mensch nimmt seine Umwelt größtenteils visuell wahr. Daher finden Informationen in bildhafter Form einen leichten Zugang zu bereits vorhandenem Wissen und geben oftmals einen Anstoß für neue Ideen — man denke nur an den ‚Apfel‘ und ‚Newton‘.

Die natürliche Größenskala der Wahrnehmung ist dabei zwar auf den Bereich von etwa  $10^{-3}$  m bis etwa  $10^3$  m beschränkt, aber das sind immerhin 6 Größenordnungen, innerhalb derer Informationen aufgenommen werden können! Im Zuge der Erforschung der Natur gelang es dem Menschen diesen Wahrnehmungsbereich deutlich zu vergrößern: einerseits wurde der Bereich nach oben erweitert, indem durch die Entwicklung der Optik Ferngläser und Teleskope zum Einsatz kamen. Durch den Einsatz von Teleskopen, die den sichtbaren Wellenlängenbereich verlassen haben, ist es heute möglich, Objekte wie Galaxienhaufen und Materie-Nebel mit einer Ausdehnung von bis zu  $10^{23}$  m zu studieren.

Andererseits fand auch die Erweiterung des Wahrnehmungsbereiches zu kleinen Längen hin statt. Der Weg führte über optische Mikroskope bis hin zu Mikroskopen, die z.T. auf der Ausnutzung quantenmechanischer Effekte beruhen und damit eine Auflösung von atomaren Strukturen ( $10^{-10}$  m) erreichen. Leider ist mit der Reduzierung der Größe der abzubildenden Objekte auch eine Reduzierung bezüglich der Materialien, die betrachtet werden können, einhergegangen, da diese unter Umständen elektrisch leitenden Charakter (STM, FIM) besitzen müssen.

Aus diesem Grund konnte durch die Erfindung des Rasterkraftmikroskopes vor 10 Jahren der Bereich der Materialien, die auf einer Skala von  $10^{-10}$  m bis  $10^{-4}$  m abgebildet werden können, stark erweitert werden. Es ist neben der zerstörungsfreien Untersuchung von Metallen und Halbleitern auch die Untersuchung von Isolatoren, von organischen Verbindungen und von biologischen Strukturen wie z.B. Viren und Bakterien möglich. Zusätzlich kann das Rasterkraftmikroskop in einer Vielzahl von Umgebungen arbeiten: in Gasen, in Flüssigkeiten und im Ultra-Hoch-Vakuum. Neben der Abbildung der Oberfläche lassen sich damit auch Aussagen über das elastische Verhalten des zu untersuchenden Objektes gewinnen. Somit stellt es sich als ein ideales Instrument für die Erforschung der Struktur von Oberflächen dar.

Das Isolator/Halbleiter-System  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Auf der einen Seite erhält das System eine technologische Bedeutung. So hat dadurch die Herstellung von Schichtstrukturen aus Metallen, Halbleitern und Isolatoren zu der Entwicklung von neuen elektronischen Bauelementen geführt: resonante Tunneldioden [SWS<sup>+</sup>94] und Transistoren [MWSA92], die auf Metall( $\text{CoSi}_2$ )-Isolator( $\text{CaF}_2$ )-Heterostrukturen basieren.

Auf der anderen Seite stellt  $\text{CaF}_2$  auf  $\text{Si}(111)$  ein Modellsystem für das Wachstum eines Isolators mit ionischen Bindungsverhältnissen auf einem Halbleiter mit kovalenten Bindungen dar. Der Unterschied in der Art der Bindungen wirft sogleich die Frage nach der Struktur der Grenzschicht zwischen beiden Materialien, und nach dem Einfluß dieser Grenzschicht auf ein nachfolgendes Wachstum auf. Es hat sich in den Arbeiten der letzten 10 Jahre zu diesem Thema gezeigt, daß es noch immer kein einheitliches Modell für das Wachstum von  $\text{CaF}_2$  auf der  $\text{Si}(111)$ -Fläche gibt, obwohl es sich dabei um ein einfach erscheinendes System mit Materialien ähnlicher Gitterstrukturen und Gitterkonstanten handelt. Es wurde aber gezeigt, gezeigt, daß die Einflüsse von Wachstumskinetik, Thermodynamik und der Morphologie des Substrates in ein komplexes Wachstumsverhalten resultieren. Daher wurde das System bereits mit vielfältigen Methoden experimentell untersucht — STM, LEEM, AFM, TEM, MEIS, XSW, XPS, SPA-LEED, RHEED um an dieser Stelle nur einige zu nennen.

In der nachfolgenden Arbeit soll mittels Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen versucht werden, eine Beschreibung des temperaturabhängigen Wachstums von  $\text{CaF}_2$  auf  $\text{Si}(111)$  unter Berücksichtigung der Fehlneigung des Substrates zu liefern.

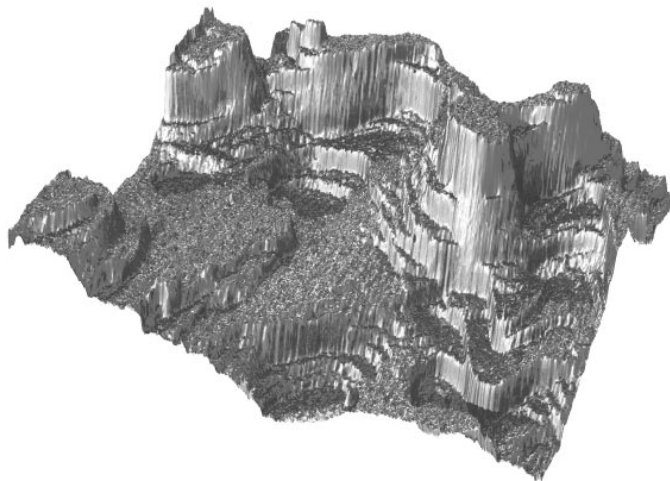


Abbildung 1.1: Diese Canyon-Landschaft besteht aus Kochsalz. Es ist eine dreidimensionale Darstellung einer  $\text{NaCl}$ -Spaltfläche, die drei Wochen der Luft ausgesetzt gewesen ist. Anschließend fand daran eine Messung mit einem Rasterkraftmikroskop statt. Die laterale Ausdehnung beträgt  $5\ \mu\text{m}$ , die vertikale  $70\ \text{nm}$ .