

Herstellung und Charakterisierung von Silizium Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie

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 Luise Schubert
geboren am 27. Februar 1976 in Jena

eingereicht am: Halle (Saale), 30. Oktober 2006

verteidigt am: Halle (Saale), 19. Juni 2007

Gutachter:

1. Prof. Dr. U. Gösele, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Priv. Doz. Dr. C. Romming, Universität Göttingen
3. Prof. Dr. M. Zacharias, Universität Freiburg

urn:nbn:de:gbv:3-000012515

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012515>]

**Meiner Tochter
Cosima Clara Charlotte**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aktuelle Wachstumsmethoden von Halbleiter-Nanowiskern und deren Anwendungsmöglichkeiten	5
2.1	Herstellungsmethoden von Nanowiskern	6
2.2	Anwendungsmöglichkeiten	8
3	Wachstumsmechanismen von Nanowiskern	11
3.1	”Vapor-Liquid-Solid”-Mechanismus	11
3.2	Die Ostwaldreifung	13
3.3	Die Youngsche Randwinkelgleichung	13
3.4	Diffusionsprozesse	15
3.5	Verschiebungsgeschwindigkeit	17
3.6	Thermodynamik und Kinetik des Schichtwachstums	18
4	Experimente mittels MBE und verwendete analytische Methoden	21
4.1	MBE-Anlage SIVA 45	21
4.2	Wachstumsexperimente	24
4.3	Analytische Untersuchungsmethoden	25
4.3.1	Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)	25
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	26
4.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	26
4.3.4	Elektronenenergieverlust- Spektroskopie (EELS)	27
5	Ergebnisse zum Wachstum von Si-Nanowiskern	29
5.1	Erzeugung von Goldinseln und Wachstumsmechanismen von Whiskern unter MBE-Bedingungen	29
5.1.1	Stoffsystem Gold-Silizium als Grundlage für das Whiskerwachstum	29
5.1.2	Einfluss der Oberflächendiffusion von Si auf das Whiskerwachstum	30
5.1.3	Gold-”Benetzungsschicht” auf Si(111)-Oberflächen	31
5.1.4	Einfluss der aufgedampften Goldschichtdicke d_{Au} auf das Whiskerwachstum	33
5.2	Whiskerwachstum und Ostwaldreifung/ Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie)	35
5.2.1	Temperverhalten der Goldtropfen und Whiskerwachstum	35
5.2.2	Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie)	38
5.3	Vergleich der Experimente mit der LSW-Theorie	41
5.3.1	Ostwaldreifung der Au/Si-Tropfen	42

5.3.2	Whiskerwachstum und Ostwaldreifung	43
5.3.3	Übergang zur Gleichgewichtsverteilung beim Whiskerwachstum	46
5.3.4	Wachstumsverhalten von Au/Si-Tropfen mit $r > r_{\max}$	47
5.4	Variation der Wachstumszeit	49
5.4.1	Whiskerwachstum im Zeitintervall von 0min bis 45min	50
5.4.2	Änderung der Whiskerdichte mit der Wachstumszeit	54
5.4.3	Zeitliches Längen- und Dickenwachstum der Whisker	56
5.5	Variation der Wachstumstemperatur	59
5.6	Morphologie und Habitus von Si-Nanowiskern auf Si(111)-Substraten	65
5.7	Einfluss der Si-Aufdampftrate auf das Whiskerwachstum	69
6	Erzeugung geordneter Goldinseln mittels Nanokugel-Lithographie	71
6.1	Geordnete Strukturen mittels Polystyrol-Kugeln	71
6.2	Epitaktisches Wachstum periodisch geordneter Si-Whisker	73
7	Oxidationsverhalten von Silizium-Nanowiskern	79
7.1	Die trockene thermische Oxidation von Silizium - Deal-Grove-Modell	79
7.2	Oxidation von Si-Nanowiskern	80
8	Zusammenfassung	87

1 Einleitung

Die Entwicklung und Anwendung von Methoden, mit deren Hilfe sogenannte Nanodrähte bzw. Nanowhisker (NW) aus unterschiedlichsten Werkstoffen synthetisiert, funktionalisiert und schließlich in größere Systeme integriert werden können, ist eine aktuelle Aufgabe der Materialwissenschaft. Das Phänomen der Whiskerbildung als eine spezielle Form der Kristallbildung ist seit über drei Jahrhunderten bekannt. Während in der Natur das Entstehen feiner Nadeln mit Radien von $50 \mu\text{m}$ beobachtet werden kann, stellte man sich schon seit den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts die Frage, ob sich nicht noch kleinere Whisker herstellen lassen können, bei denen sich dann gegebenenfalls auch die physikalischen Eigenschaften im Vergleich zum Kompaktmaterial ändern. Schon 1959 spekulierte Richard P. Feynman in seiner Rede "*Viel Spielraum nach unten*"³² über die Miniaturisierung der Computer. Jedoch warf er schon damals zugleich die Frage der technologischen Umsetzung auf und entwarf auch Ideen zu deren Verwirklichung. Schon damals erkannte Feynman, dass das Gebiet der Nanowelt später auch im wirtschaftlichen Bereich von großem Interesse sein würde.

Die Realisierung solcher Ideen wurde aber erst möglich, nachdem Wachstumsmethoden entwickelt wurden, welche die Erzeugung von Nanostrukturen ermöglichen. Besonders im Laufe der letzten Jahre gelang es mittels verschiedener Herstellungsmethoden Whisker auch im Nanometerbereich herzustellen. Im Folgenden sollen die Begriffe "*Nanowhisker*" und "*Nanowire*" mit NW abgekürzt werden. Zumeist basiert ihre Synthese auf dem sogenannten "Vapor-Liquid-Solid"-Mechanismus,^{117, 118} welcher in Kap.3 näher beschrieben wird. Neben anderen Syntheseverfahren ist besonders die Molekularstrahlepitaxie (MBE) zur Herstellung kristalliner epitaktisch wachsender Nanostrukturen (hauptsächlich Dünnschichtherstellung) geeignet, welche 1968 von Alfred Y. Cho²¹ und John R. Arthur³ (Bell Labs) entwickelt wurde. Diese Wachstumstechnik wurde in der vorliegenden Dissertation zur Erzeugung von Nanowhiskern aus Silizium verwendet. Die Besonderheit des MBE-Wachstums besteht darin, dass sich hier die Wachstumsprozesse bzw. die Wachstumsparameter in-situ unter Ultra-Hochvakuum (UHV)-Bedingungen im Einzelnen sehr genau und reproduzierbar kontrollieren lassen. Derartige Experimente sollten zu einem besseren Verständnis des Whiskerwachstums führen.

Parallel zu den neuen Wachstumsverfahren ergab sich auch die Notwendigkeit, neue analytische Methoden und Geräte für die Charakterisierung dieser Nanostrukturen zu entwickeln. Für die Analyse der Morphologie und Kristallstruktur von Nanowhiskern eignen sich besonders die verschiedenen Verfahren der Elektronenmikroskopie. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) kann die Morphologie von Strukturen bis zu einer Größe von etwa 10 nm abbilden. Die Kristallstruktur der Nanowhisker und ihre Orientierungsbeziehungen zu ihrem Substrat lassen sich mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bis zu einer Auflösung im atomaren Bereich analysieren. Gekoppelt mit ortsauflösenden Spektrometern (Elektronendispersive Röntgenanalytik (EDX), Elektronen Energieverlust Spektroskopie EELS) lässt sich in solchen

Geräten auch die chemische Zusammensetzung der Nanowhisker ermitteln. Hierauf wird im Kap.7 detailliert eingegangen.

Mittlerweile werden die ersten technologischen Versuche unternommen, NW wohl definiert herzustellen, was sowohl ihre Morphologie anbelangt, als auch ihre geometrische Anordnung auf Substraten. Derartige Strukturen können die Grundlage von Nanobauelementen sein, wie z.B. Laser,^{26, 59, 86} Feld-Effekt-Transistoren (FET),^{25, 75, 105} Feldemitter³⁵ oder für photovoltaische Anwendungen.¹²⁷

Voraussetzung dafür ist jedoch ein verbessertes physikalisches und chemisches Verständnis der Wachstumsprozesse. Die Grundlagenforschung für das NW-Wachstum im Mikrometerbereich begann bereits vor mehr als 40 Jahren unter Anwendung verschiedener Methoden und Materialien (z.B. Si, III-V-Halbleiter und unterschiedliche Metalle)^{4, 15, 64, 117} und war Ausgangspunkt für die späteren Ansätze der Beschreibung der Wachstumsprozesse. Den angewendeten Techniken zum Wachstum von Halbleiter-NW liegt zumeist der "Vapor-Liquid-Solid"- (VLS)- Mechanismus zu Grunde. Im Falle des epitaktischen Wachstums von Nanowhiskern wird eine defektarme, saubere, einkristalline Substratoberfläche benötigt. Hierauf werden kleinste Metallteilchen (reine Metalle, Legierungen, ...) aufgebracht, wobei in der praktischen Realisierung unterschiedliche Techniken für die Metall-Abscheidung gewählt werden. Über das so vorbehandelte Substrat wird bei hohen Temperaturen ein Gas geleitet, welches das Nano-Whiskermaterial in atomarer Form oder als Bestandteil eines Molekülkomplexes enthält. Je nach verwendetem Metall und Material müssen entsprechend den Phasendiagrammen Temperaturen (T_S) zwischen 300°C und 1000°C gewählt werden, um einen flüssigen Tropfen auf der Substrat-Oberfläche zu erzeugen. Im Falle von Molekülen, die als Vorstufe und Ausgangsstoff das gewünschte Whiskermaterial gebunden haben, wirkt die Metalloberfläche wie ein Katalysator, das Molekül wird aufgebrochen unter Einbau der gewünschten Atome. Im nächsten Schritt der VLS- Reaktionskette werden die Atome im flüssigen Legierungströpfchen gelöst. Kommt es bei der Wahl geeigneter Parameter, gesteuert z.B. über die Temperatur T_S und den Gasfluss, zur Übersättigung einer Komponente in der Legierung, so scheiden sich die Atome bevorzugt an der Grenzfläche „flüssig/fest“ aus. An der Grenzfläche zum Metalltröpfchen kommt es so zu einem epitaktischen Wachstum – es entsteht ein Whisker. Der Metalltropfen verbleibt dabei auf der Spitze des wachsenden Whiskers. Als Herstellungsmethoden für Halbleiter-Nanowhisker werden derzeit die Chemische (CVD)^{56, 57}- und Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD),⁵⁵ die Chemische Strahlepitaxie (CBE),⁶⁵ die Laser Ablation (PLD),²⁸ die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)⁸⁵ sowie die Molekularstrahlepitaxie (MBE)^{82, 99, 106} angewandt. Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) fand bisher kaum Verwendung zur Herstellung von Si-Nanowhiskern, da es sich bei diesem Verfahren traditionell um eine ausgesprochene Schichtwachstumsmethode handelt. Die erste diesbezügliche Arbeit wurde von Liu⁸² et al. im Jahre 1999 veröffentlicht. Abbildung 1-(I) zeigt eine REM-Aufnahme mit statistisch angeordneten Si-NW, gewachsen auf einem Si(111) Substrat.⁹⁹

In der Literatur werden weitere wachstumsbestimmende Prozesse, wie z.B. die Oberflächen-

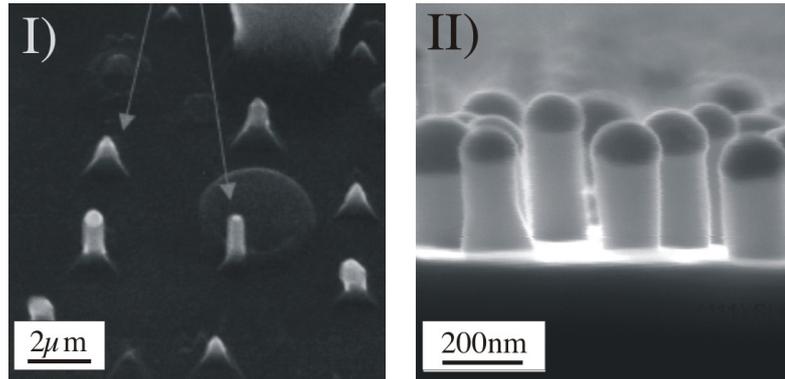


Abbildung 1 | REM-Aufnahmen von Si-Nanowiskern auf Si(111) mittels MBE, I) hergestellt von Park et al.⁹⁹ und II) am MPI Halle, statistisch gewachsene Whisker bei $T_S=525^\circ\text{C}$ und $t=120\text{min}$ ¹⁰⁶

Diffusion, beschrieben.^{93, 106} Zum Wachstumsmechanismus bei der Herstellung von Nanowiskern gibt es zahlreiche Untersuchungen, trotzdem hat sich noch kein einheitliches Bild zum Wachstum von Halbleiter-NW herauskristallisiert. Die Gruppen von Liu⁸² et al. und Givargizov⁴¹ berichten übereinstimmend vom schnelleren Wachstum dickerer Whisker bei unterschiedlichen Halbleitermaterialien mittels CVD. Entgegengesetztes Verhalten beobachten andere Arbeitsgruppen.^{95, 106}

Damit diese NW für elektrische und optische Bauelemente eingesetzt werden können, ist es notwendig, wohldefinierte Anordnungen von Nanowiskern herstellen zu können. Eine Lösungsmöglichkeit besteht darin, die Metall-Cluster für das spätere NW-Wachstum entsprechend auf der Substratoberfläche positionieren zu können. Erfolgreich konnten folgende Techniken getestet werden: Elektronenstrahlithographie (EBL),⁶⁵ Nanokugel-Lithographie (NSL),^{103, 124} Membranen mit Löchern von Durchmessern $< 1\mu\text{m}$ aus Gold.³¹

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Fragen der Wachstumsmechanismen bei der Erzeugung von Silizium-Nanowiskern auf Si(111) Substraten mittels der MBE und deren Charakterisierung. Ein kontrolliertes und definiertes Wachstum von Silizium-Nanowiskern ist bisher nur an wenigen Beispielen demonstriert worden.^{56, 57} Für eine derartige Prozessführung ist ein Verständnis der Wachstumskinetik und -thermodynamik, d. h. der physikalischen und chemischen Vorgänge im atomaren Bereich und ihrer Abhängigkeit von den Versuchsparametern, den jeweiligen Substraten sowie der Methode der Metall-Clusterbildung notwendig. Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die systematische Untersuchung der einzelnen Wachstumsparameter auf das Wachstum von Silizium-Nanowiskern. Dazu zählen die Substrattemperatur T_S , die Goldschichtdicke d_{Au} zur Erzeugung der Cluster, die Silizium-Aufdampfrate R_{Si} , und die Wachstumszeit t . Darüber hinaus beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung von definiert angeordneten Au-Clustern (Au-Inseln). Als dafür geeignete Technik konnte die sogenannte „Nanokugel-Lithographie“ angewandt werden.

Aus den experimentellen Daten sollen sich die einzelnen mikroskopischen Prozesse beim MBE-Wachstum von Halbleiter-NW zumindest qualitativ besser verstehen und ihre wechselseitige Abhängigkeit ableiten lassen. Diese Erkenntnisse erlauben es, die Technologie des Wachstumsprozesses gezielter zu steuern und somit die Herstellung definierter Nanowhisker-Anordnungen zu optimieren.

2 Aktuelle Wachstumsmethoden von Halbleiter-Nanowhiskern und deren Anwendungsmöglichkeiten

Der Bereich der Halbleiter-Nanowhisker ist ein interessantes Forschungsgebiet, welches sich an der Schnittstelle zwischen Grundlagenforschung und Technologie befindet. In der Literatur werden zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Halbleiter-Nanowhiskern beschrieben. Tab.1 gibt eine Übersicht zu den derzeit verwendeten Technologien und der damit hergestellten Halbleiter-Nanowhisker mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen (Elemente der IV. Hauptgruppe oder Elemente der III. und V. Hauptgruppe).

Tabelle 1 | Überblick der Züchtungsmethoden für Halbleiter-Whisker

Material	Metalle	Temperatur	Ausgangsmaterial	Methode
Si	Au, Ag, Cu, Pt	550°C-1200°C	SiCl ₄	CVD ¹¹⁸
Si	Au	950°C-1150°C	SiCl ₄ :H ₂	CVD ⁶⁴
Si	Fe, Ru, Pr	1200°C	Si	PLD ¹²⁸
Si		910-1120°C	Si	Laser Abscheidung ²⁰
Si	Au	600°C-800°C	SiCl ₄ :H ₂ , Si ₂ H ₆	GS-MBE ^{33,58,81}
Si	Au	400°C	Si	LPE ¹²²
Si	Au	850°C-900°C	SiO _x	SiO-Verdampfung ⁷³
Si	Au	470°C-570°C	Si	MBE ¹⁰⁶
Si,	Au, Ag, Cu, Ni, Pd	550°C-900°C	SiH ₄	CVD ¹⁵
Ge		300°C-500°C	GeH ₄	CVD ¹⁵
Si, Ge	Au	1150°C-1200°C	Si _{1-x} Fe, Ge _{1-x} Fe _x	PLD ⁹¹
Ge	Au	320°C-380°C	GeH ₄	CVD ⁶⁸
GaAs	Au	585°C	Ga, As	MBE ²⁹
GaAs	Au	380°C-520°C	Ga, As	MOVPE ¹⁶
InP,			InP	PLD ²⁷
GaAs, InAs	Au	500°C-600°C	Ga, As, In	MOCVD ^{93,94}
InAs		440°C	In, As	CBE ⁶⁵
InP	Au	580°C		MOVPE ⁸⁵
InP	Au	430°C	In, P	MOVPE ⁸
InP	Au	430°C-490°C	In, P	PECVD ¹⁰⁰
III-N	In	900°C	Al, Ga, N	MOCVD ¹⁰⁹
SnO ₂		1050°C-1150°C	Sn, SnO, N ₂	Thermische Oxidation ²²
ZnO	Au	525°C-575°C	ZnO, C	Verdampfung ⁸³
CdSe			CdSe	PLD ²⁷
ZnSe	Au	530°C	ZnSe	MBE ¹⁹

Der Vorteil für die Herstellung von Si-Nanowhiskern besteht darin, dass sich viele Prozes-

se aus der Siliziumtechnologie auch für die Herstellung, Bearbeitung und Untersuchung der Halbleiter-Nanowisker verwenden lassen. Im folgenden sind die wichtigsten Herstellungstechniken in ihren Grundzügen charakterisiert.

2.1 Herstellungsmethoden von Nanowiskern

Auf Grund der hohen Nachfrage von Strukturen im Nanometerbereich findet sich in der Literatur eine große Bandbreite über mögliche Herstellungsverfahren (Tab.1) zur Erzeugung von Nanostrukturen.

Das erste angewandte Verfahren für die Herstellung von Halbleiterwhiskern war die Chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD).^{40,119} In den letzten Jahren kamen weitere epitaktische Methoden, wie Molekularstrahlepitaxie (MBE),^{19,106} Chemical Beam Epitaxy (CBE)⁶⁵ oder Gasquellen-Molekularstrahlepitaxie (GS-MBE)^{78,81,82} immer öfter zum Einsatz.

Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition (CVD), Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOVPE))

Unter CVD Verfahren werden Prozesse zusammengefasst, die die thermische Dissoziation und/oder die chemische Reaktion gasförmiger Reaktanden auf oder in der Nähe einer beheizten Oberfläche zur Darstellung fester Produkte nutzen.

Ein reaktiver gasförmiger Precursor wird in einen Reaktor eingebracht und durchläuft dort eine Gasphasenreaktion, wobei sich ein Zwischenprodukt bildet. Bei hohen Temperaturen innerhalb des Reaktors kommt es zu einer homogenen Reaktion. Aus den Zwischenprodukten formen sich durch Dekomposition und/oder chemische Reaktion Pulver und flüchtige Nebenprodukte. Ist die Reaktortemperatur unter der Dissoziierungstemperatur der Zwischenprodukte erreicht, werden diese auf einem geheizten Substrat adsorbiert, wo eine heterogene Reaktion stattfindet und sich unter Mithilfe eines Katalysators, welcher sich in Form von Metalltropfen auf der Substratoberfläche befindet, Whisker gebildet (Abb.2).

Die Vorteile des CVD-Verfahrens sind ein sehr hoher Reinheitsgrad der Produkte, gute Reproduzierbarkeit und hohe Wachstumsraten. Nachteilig bei diesen Verfahren sind die Probleme, die bei der Handhabung toxischer, brennbarer oder korrosiver Chemikalien üblicherweise auftreten. Bei Multikomponentensystemen kommen noch weitere Schwierigkeiten hinzu, z. B. Erreichung der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung bei der Abscheidung.

Anhand des in Abb.2 dargestellten Wachstumsverfahrens war es Ellis und Wagner möglich ein Modell zum Whiskerwachstumsprozess erstmals zu beschreiben.¹¹⁷

Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Die Molekularstrahlepitaxie bietet eine alternative Methode zum CVD-Verfahren für die Herstellung von Nanowiskern. Die Vorteile der MBE-Anwendung für die Whiskerherstellung sind,

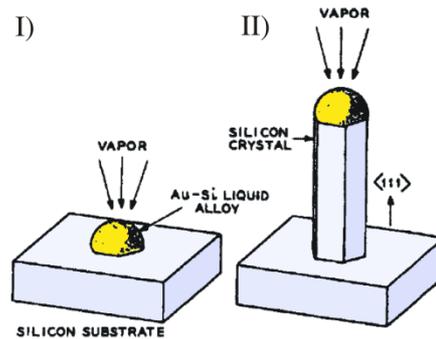


Abbildung 2 | Schematische Darstellung des Silizium-Whiskerwachstums anhand des VLS-Mechanismus. I) Bildung von flüssigen Au/Si-Tropfen auf dem Substrat. II) Wachstum des Whiskers über den Au/Si-Tropfen.¹¹⁷

dass in einem weiten Temperaturbereich alle wichtigen Prozesse, wie Reinigung der Substratoberfläche, Aufdampfen des gewünschten Metalls und Halbleitermaterials und falls erforderlich der gewünschten Dotierung in-situ unter UHV-Bedingungen stattfinden. Für die physikalischen Untersuchungen des Wachstumsprozesses ist von Vorteil, dass zumeist einzelne Siliziumatome auf die Probe treffen, im Gegensatz zu anderen Wachstumsverfahren, bei denen der Halbleiter häufig in Form eines Vorläufer-Moleküls (sog. "Precursor") vorliegt, welches zuerst gespalten werden muss.

Herstellung durch Phasentrennung (PT)

Zur Herstellung von Silizium-Nanowiskern mittels Phasentrennung dient Siliziummonoxid als Siliziumquelle, welches in festem Zustand bei höheren Temperaturen in Silizium und SiO_2 umgewandelt wird. Diese SiO-Umwandlung ist Ausgangspunkt für das Nanowiskerwachstum. Auch die Temperaturabhängigkeit des Nanowiskerwachstums deutet auf eine Existenz der SiO-Umwandlung hin.

Des Weiteren befinden sich Goldpunkte an den Spitzen der Nanowisker, wie vom VLS-Mechanismus gefordert. Auf den VLS-Mechanismus wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Darüber hinaus ist nur auf Bereichen der Siliziumsubstrate mit Au-Clustern ein Whiskerwachstum nachweisbar.

In der Literatur wird daher folgendes Modell zum SiO-VLS Wachstumsmechanismus (Abb.3) vorgeschlagen:^{72, 73}

- Moleküle von Siliziummonoxid werden in einem Inertgasstrom zu den Au/Si-Tropfen der Nanowisker befördert.⁷²
- An dem Au/Si-Tropfen des Nanowiskers findet die Umwandlung des SiO zu Silizium und SiO_2 statt.

2 Aktuelle Wachstumsmethoden von Halbleiter-Nanowiskern und deren Anwendungsmöglichkeiten

- Das Silizium wird im Gold-Silizium-Legierungstropfen gelöst, während das SiO_2 wegen seiner Unlöslichkeit in Gold über die Oberfläche des Tropfens zur Whiskeroberfläche diffundiert.
- Entsprechend dem VLS-Mechanismus übersättigt der Gold/Silizium-Legierungstropfen an Silizium, es kommt zum Wachstum des Siliziumkerns. Gleichzeitig diffundiert das SiO_2 entlang der Oberfläche des Tropfens und lagert sich als amorphe Hülle um den kristallinen Siliziumkern ab.

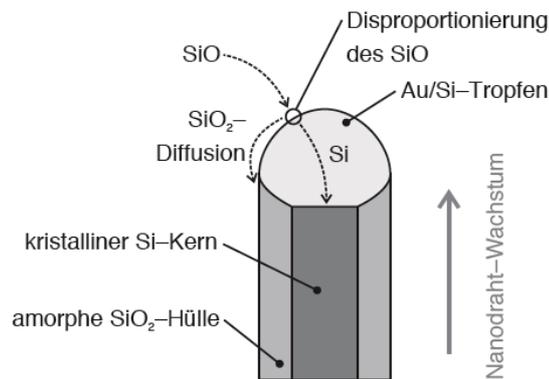


Abbildung 3 | Schematische Darstellung des SiO-VLS-Mechanismus⁷³

Zur Erzeugung von Halbleiter-Nanowiskern werden meistens die hier kurz umschriebenen Verfahren verwendet. Alternativ finden aber auch die Pulsed Laser Abscheidung (PLD)^{26,91,128} ebenso wie die Pulsed Laser Epitaxie (PLE)¹²² Anwendung.

2.2 Anwendungsmöglichkeiten

Während noch an einem tiefgehenden Verständnis der verschiedenen Nanowiskerkonzepte geforscht wird, rücken die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von Halbleiter-Nanowiskern in den Mittelpunkt der Diskussion. Der Blick richtete sich dabei zuerst auf den Einsatz von Nanowiskern als neuartige elektronische und optoelektronische Bauelemente. Bereits 1998 baute Cees Dekker einen Transistor aus Kohlenstoff-Nanoröhren.^{7,111} Im Bereich der Si-Nanowisker werden in erster Linie die Herstellung von neuartigen Feld-Effekt-Transistoren (FET) und Tunnelbauelementen anvisiert. Aktuell wurden bereits funktionierende Bauelemente aus III-V-Halbleitern, wie z.B. Transistoren,^{11,98,101,112} Dioden¹² hergestellt. Des Weiteren wurden Halbleiterheterostrukturen im Labor hergestellt, welche vom Prinzip her Heterobipolartransistoren (HBTs) darstellen, aber verbesserte elektrische Eigenschaften aufweisen.⁹² So wird

erwartet, dass die Bauelemente eine Verbesserung der Hochfrequenzeigenschaften gegenüber herkömmlichen Transistoren ermöglichen.

Für optoelektronische Anwendungen sind Nanowhisker aus mehrfacher Hinsicht äußerst interessant.

Züchtet man Whisker mit Radien < 5 nm, so weisen diese Kristalle starke anisotrope Eigenschaften auf. Gezielt ausnutzen möchte man speziell das zu erwartende "Quanten-Confinement" von Ladungsträgern, wobei die gezielte Einstellung der Lumineszenzfrequenz über die Variation der Nanowhisker-Radien erreicht wird. Allgemein zeichnen sich Halbleiternanowhisker durch eine sehr hohe mechanische Festigkeit, eine höhere Lumineszenzausbeute und einen erniedrigten Schwellwert für eine Laser-Anregung und verbesserte thermoelektrische Eigenschaften aus. Zur Zeit werden diverse Halbleiter-Nanowhisker und -quantenpunkte in optischen¹¹⁰ und optoelektronischen¹²⁴ Bauteilen verwendet.

Ein weiteres Einsatzgebiet von Nanowhiskern ist der Bereich der Sensorik. Nanowhiskersensoren werden unter anderem zur Bestimmung des pH-Wertes von Ammoniak eingesetzt.¹³⁰ Neben den genannten Einsatzgebieten, kommen gezielt gezüchtete einkristalline Si-Whisker ebenso in der Mikroskopie als Raster-Kraft-Mikroskop (RKM)-Spitzen zur Anwendung.⁴³

Erwähnung soll aber auch finden, dass parallel zur Entwicklung und Optimierung von Halbleiter-Nanowhiskern neue Analysetechniken entwickelt werden müssen. So beschäftigen sich z.B. mittlerweile eine Reihe von Forschergruppen mit der Frage, wie sich einzelne Nanowhisker spektroskopisch analysieren lassen. Es wurden Messapparaturen entwickelt, mit denen sich optische Analysen mit einer Ortsauflösung von nur wenigen 10 nm realisieren lassen. Andererseits müssen Wege gefunden werden, solche Nanowhisker elektrisch zu kontaktieren, diese aber auch mechanisch zu manipulieren und in definierten geometrischen Strukturen anzuordnen.

Im Moment lässt sich nur schwer abschätzen, inwieweit Halbleiternanowhisker für die Biotechnologie Bedeutung erlangen. Jedoch haben sich z.B. Kohlenstoff-Nanoröhrchen schon recht erfolgreich etabliert. Spekulativ bleibt jedoch, in wie fern Halbleiter-Nanowhisker für Funktionen in organische Strukturen geeignet sind, z.B. Sensoren, Analysatoren, Umwandlung von Nervenimpulsen in elektrische Signale. Die Diskussion um den möglichen Einsatz von Halbleiter-Nanowhiskern und auf diesen basierende Funktionselemente in Bereichen der Humanmedizin muss nicht nur ihre bisher nicht vollständig erfassbaren Vorteile, sondern auch die Frage nach möglichen Risiken einschließen. Auch die Vermeidung von Umweltbelastungen und die Abschätzung von Belastungen im Arbeitsprozess durch Nanotechnologien müssen bei der Entwicklung von vorn herein im Blick behalten und in ihren Auswirkungen untersucht werden.

*2 Aktuelle Wachstumsmethoden von Halbleiter-Nanowhiskern und deren
Anwendungsmöglichkeiten*

3 Wachstumsmechanismen von Nanowiskern

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Aspekte von Kristallwachstumsprozessen an Oberflächen gegeben werden. Ausgangspunkt ist die thermodynamische Beschreibung, die mittels der freien Oberflächenenergien die auftretenden Wachstumsmechanismen zu erklären versucht. Da das epitaktische Wachstum unter MBE-Bedingungen eher als kinetischer Nichtgleichgewichtsprozess zu beschreiben ist, wird die dazu geeignete Beschreibung der Keimbildung und der Diffusionsprozesse auf einer Oberfläche vorgestellt. Im Weiteren sollen weitere kinetische Prozesse, welche beim Whiskerwachstum eine entscheidende Rolle spielen, eingehend behandelt werden.

3.1 "Vapor-Liquid-Solid"-Mechanismus

Der VLS- Mechanismus wurde bereits vor mehr als 40 Jahren das erste Mal von Ellis und Wagner^{117–119} und später von Givargizov^{39–41} ausführlich und speziell für Halbleitermaterialien beschrieben.

Ausgangspunkt für epitaktisch wachsende Nanowisker ist eine defektfreie, saubere einkristalline Substratoberfläche. Eine weitere Voraussetzung für diesen Mechanismus ist die Existenz von Metalltropfen auf der Substratoberfläche. Diese Metalltropfen wirken als Katalysatoren und Keime (Keimbildung). Dazu eignen sich besonders Metalle, welche mit den meisten Halbleitermaterialien keine intermediären Verbindungen eingehen und ein Eutektikum bei niedrigen Temperaturen bilden. Ein dafür besonders geeignetes Metall ist Gold. Meist wird das Metall als dünner Film auf einem Substrat aufgedampft. Durch anschließendes Aufheizen des Substrates oberhalb des eutektischen Punktes, entstehen Tropfen als Metall-Halbleiter-Legierung.^{121, 122}

Durch Zugabe von Halbleiter-Atomen aus der Gasphase (für CVD z.B. SiCl_4 , GeH_4 , welche an der Oberfläche des Metalltropfens durch cracken der Verbindung freigesetzt werden) kommt es zur Übersättigung von Halbleiteratomen in der Legierung. Diese Atome kristallisieren an der Grenzfläche zum Si-Substrat homoepitaktisch aus. Somit kommt es zur Ausbildung von Whiskern.

Das Schema für den VLS-Mechanismus zeigt die Abbildung 4. Dieser Prozess kann in vier Teilschritte untergliedert werden:

- (1) Massentransport in der Gasphase (Precursorgas, Atomstrahl)
- (2) Dissoziation des Gases an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit, Absorption von Halbleitermetallen
- (3) Diffusion der Halbleiteratome durch die flüssige Metall/Halbleiter-Phase
- (4) Einbau des Materials in das kristalline Gitter

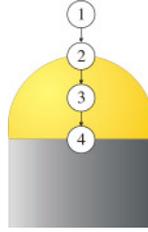


Abbildung 4 | Verschiedene Schritte des VLS-Prozesses⁴¹

Bootsma und Gassen¹⁵ schlagen auf der Grundlage von experimentellen Beobachtungen vor, dass der zweite Schritt (Abb.4) der ratenlimitierende für das Whiskerwachstum ist. Givargizov⁴¹ beschreibt den 4. Teilschritt als wachstumsbestimmend. Die Grundlage für die These von Givargizov ist, dass es durch die Reduktion der Aktivierungsenergie des Keims zum geringeren Wachstum von $\langle 111 \rangle$ - in Bezug zu $\langle 211 \rangle$ -Richtungen kommt. Dies lässt sich anhand der Verschiebungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallflächen erklären. Im Verlauf des Wachstums eines ursprünglich flächenreichen Polyeders, dominieren Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten, d.h. schneller wachsende Flächen werden allmählich eliminiert.¹²⁵ Der Materialtransport (2)-(3)-(4) beim Whiskerwachstums erfolgt über ein Konzentrationsgefälle. Dabei gilt für zwei Teilstoffsysteme, welche im thermischen und diffusiven Kontakt stehen, $\mu_1 = \mu_2$, indem die chemischen Potentiale μ_1 , das des Stoffes 1 und μ_2 , das des Stoffes 2 sind. Das System strebt immer den Gleichgewichtszustand an. Die Bildung von Kristallen (Whiskern) aus einer umgebenden, weniger geordneter Phase stellt einen Phasenübergang 1. Ordnung dar, welcher durch den Verlauf der Gibb'schen Freien Enthalpie G beschrieben werden kann.⁸⁴ Die Änderung der Gibbs'schen Freien Energie G mit einer Teilchenanzahl n wird auch als chemisches Potential μ bezeichnet:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} . \quad (1)$$

Es findet ein Teilchenstrom von der Gasphase mit höherem chemischen Potential zum niedrigeren Potential statt. Somit kommt es zur Verringerung der Freien Energie G des Gesamtsystems. Um einen Teilchenstrom aus der Gasphase hin zum Nanowisker zu erzielen, ist es notwendig, dass das chemische Potential der Gasphase größer als das des Legierungstropfens ist. Dieses wiederum muss größer sein als das des Whiskers. Das chemische Potential zwischen der Siliziumdampfphase mit dem Partialdruck p_{Si} und einer Legierung mit einem Halbleiteranteil c beträgt⁷¹

$$\mu_0(c) = k_B T \ln \frac{p_{Si}}{c p_{eq}} \quad (2)$$

bei einem Gleichgewichtsdampfdruck p_{eq} .

Des Weiteren ist das chemische Potential ebenfalls von der Oberflächenkrümmung des Legierungstropfens abhängig. Je größer die Krümmung desto höher das chemische Potential des Tropfens im Bezug zum chemischen Potentials bei einer Krümmung Null μ_0 .

Für den Fall eines halbkugelförmigen Metall/Halbleiter-Legierungstropfens mit dem Krümmungsradius r_K , einer spezifischen Oberflächenenergie σ und dem spezifischen Atomvolumen V_A gilt die Gibbs-Thomsonsche Gleichung:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - \frac{2\sigma V_A}{r_K}. \quad (3)$$

Bei einem vorgegeben Druck des Quellgases ist ein Wachstum von Whiskern nur bis zu einem bestimmten kleinsten, kritischen Radius r_{krit} des Au/Si-Legierungstropfens möglich, bei dem $\mu=0$ ist. Unterhalb des kritischen Radius tritt kein Wachstum auf.

Givargizov und Chernov⁴² verwendeten die Gibbs-Thomsonsche Gleichung, um das Phänomen der höheren Wachstumsrate von Whiskern mit größeren Radien im Verhältnis zu Whiskern mit geringeren Radien beschreiben zu können.

3.2 Die Ostwaldreifung

Eine Verallgemeinerung der Gibbs-Thomson-Gleichung ermöglicht die Erklärung durch die Ostwald-Reifung, bei der in dispersen Systemen von kleinen Teilchen mittels Diffusion größere Teilchen wachsen und kleinere sich auflösen. Dieser Effekt wird nach der Bedampfung des Si-Substrates mit Gold beobachtet und in Kap.5.1 näher beschrieben.

Aufgrund der Löslichkeitsunterschiede bei verschiedenen großen Kristallen in gesättigten Lösungen kann angenommen werden, dass kleine Teilchen sich auflösen. Die hier beschriebene Teilchenvergrößerung oder Ostwaldreifung wird wie folgt beschrieben:

$$2\sigma\varphi \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (4)$$

(φ - Molvolumen des festen Stoffes, σ - Oberflächenspannung der Teilchen, r_1 und r_2 - Radien der als Kugeln angenommenen Teilchen, c_1 und c_2 - Löslichkeiten für Teilchen mit Radien r_1 und r_2 , R - allgemeine Gaskonstante und T - Temperatur).

Tropfen mit einem Radius, welcher größer als der kritische Radius r_{krit} ($r > r_{krit}$) ist, können wachsen. Tropfen mit einem Radius $r < r_{krit}$ hingegen lösen sich auf. Die Auflösung der kleineren Tropfen dient als Material für das Wachstum der größeren Tropfen.

3.3 Die Youngsche Randwinkelgleichung

Der Wachstumsprozess eines Whiskers hängt entscheidend vom Verhalten des Au/Si-Legierungstropfens, welcher Voraussetzung für das Whiskerwachstum ist, ab.

Bei der Entstehung von flüssigen Au/Si-Tropfen auf eine Substratoberfläche bildet sich neben den beiden vorhandenen Grenzflächen flüssig (f)/Vakuum (v) und fest (s)/Vakuum (v) eine neue Grenzfläche fest (s)/flüssig (f) aus. Die Größe der Kontaktfläche s/f hängt vom Benetzungs- oder Randwinkel α ab (Abb.5-I, mitte). Dieser wird durch das Gleichgewicht zwischen den Grenzflächenspannungen σ_{sf} , σ_s und σ_f bestimmt, und ist in der allgemein gültigen Gleichung:

$$\sigma_s = \sigma_{sf} + \sigma_f \cos \alpha \quad (5)$$

wiedergegeben.

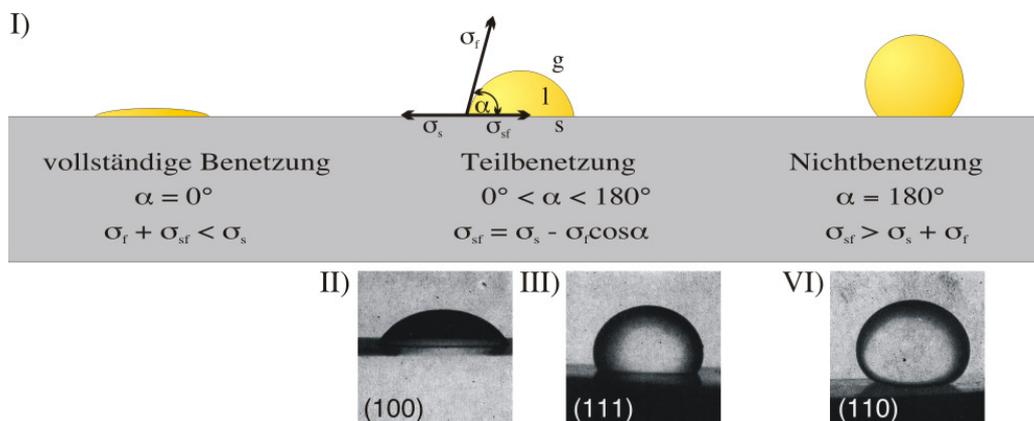


Abbildung 5 | Unterschiedliche Benetzung einer Kristalloberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen. I) Darstellung des Grenzflächenwinkels α mit zunehmender Oberflächenspannung σ_f . II)-IV) Tropfen einer Lösung von Dodecylamin mit Oktanol in CCl_4 auf verschiedene Flächen eines Alaunkristalls mit unterschiedlichen Grenzflächenenergien.³⁰

Das Auftreten eines Randwinkels bedeutet, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen Substrat und Flüssigkeit geringer sind als die zwischen den Flüssigkeitsatomen selbst.

Die Differenz $\sigma_s - \sigma_{sf}$ nennt man Benetzungsspannung. Diese ist positiv, wenn die zur Entstehung einer Grenzfläche s/f aufzuwendende Arbeit kleiner als die bei der gleichzeitigen Verkleinerung der Grenzfläche s/v gewonnene Arbeit ist.

In Abb.5-I sind drei Fälle für die Benetzung einer Kristalloberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen dargestellt. Vollständige Benetzung liegt vor, wenn der Grenzflächenwinkel $\alpha = 0^\circ$ ist, und es gilt $\sigma_f + \sigma_{sf} < \sigma_s$. Die Flüssigkeit benetzt die Oberfläche vollständig. Es besteht eine starke Wechselwirkung zwischen den Atomen des Tropfens und der Kristalloberfläche. Mit zunehmender Anziehungskraft der Atome untereinander im Tropfen wird der Randwinkel größer und die Tropfenform nähert sich immer mehr der Form einer Halbkugel bzw. Kugel an. Die vollständige Kugelform, d. h. $\alpha = 180^\circ$ bedeutet, es findet keine Benetzung statt.

Die Bilder II-IV aus Abb.5 demonstrieren von links nach rechts die Zunahme des Benetzungswinkels für einen Flüssigkeitstropfen auf verschiedenen Flächen eines Alaunkristalls. Der Tropfen bestand aus einer Lösung aus Dodecylamin mit Oktanol in CCl_4 . Das Auftreten eines Randwinkels bedeutet, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen Kristall und Flüssigkeit mit zunehmendem Winkel abnehmen, und diese sind geringer als zwischen den Flüssigkeits-Atomen selbst. Für den Alaun-Kristall gilt also $\sigma_{\text{sf}}(100) > \sigma_{\text{sf}}(111) > \sigma_{\text{sf}}(110)$.

3.4 Diffusionsprozesse

Anhand von Diffusionsprozessen werden z.B. Keimbildung, Kristallwachstum und der Ablauf von Festkörperreaktionen beschrieben. Die Diffusion von Atomen auf Kristallflächen lässt sich anhand der Gesetze der Thermodynamik erklären. Diffusionsprozesse finden unter anderem statt, wenn dadurch die freie Energie des Systems erniedrigt bzw. die Entropie erhöht wird.

Für das Wachstum von Whiskern liefert die Oberflächendiffusion von Adatomen (Volmer-Diffusion)⁸⁹ einen bedeutenden Beitrag. Zur Beschreibung der kinetischen Prozesse kann Abb.6 herangezogen.^{5,18} Diese Abbildung zeigt die wesentlichen und auf einer realen Oberfläche anzutreffenden Strukturelemente. Auf einer solchen Oberfläche finden verschiedene, im Normalfall thermisch aktivierte Diffusionsprozesse statt, die im Rahmen einer kinetischen Theorie durch Ratengleichungen quantitativ erfasst werden können. Einige der Prozesse sind in Abb.6 schematisch dargestellt.

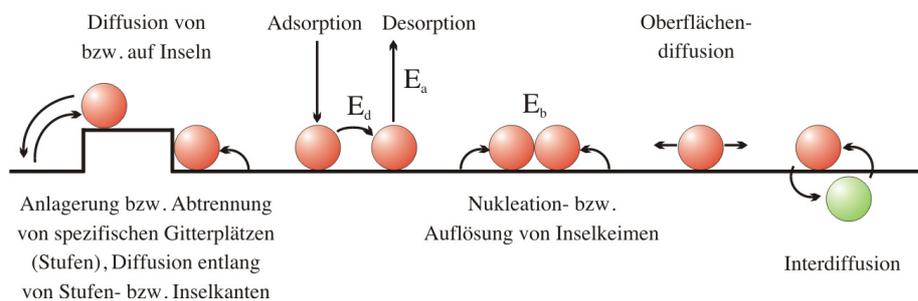


Abbildung 6 | Adsorption und anschließend diffusiv getriebene Prozesse von Adsorbatatomen auf einer Oberfläche.

In Abb.7 sind die beiden bestimmenden Diffusionsprozesse für das Whiskerwachstum dargestellt. Zu dem bereits in Abschnitt (VLS-3.1) beschriebenen VLS-Mechanismus kommt die Adatom-Diffusion von der Substratoberfläche zur Grenzfläche des Au/Si-Tropfens hinzu (Abb.7-II).

Bei dieser Diffusion ist die Aktivierungsenergie besonders niedrig für die Kristallbausteine an der Oberfläche im Verhältnis zu denen im Kristallvolumen. Die Bewegung arteigener oder adsorbierter Atome ist auf Kristallflächen nicht regellos, sondern erfolgt in bestimmten Vorzugsrichtungen. Somit existieren auch Vorzugsrichtungen bei der Diffusion. Dies wurde anhand

von unterschiedlichsten Dekorationsexperimenten nachgewiesen. Dabei diffundieren die Halbleiteratome entlang der Substratoberfläche bzw. gewachsene Schicht und entlang der Whiskerseitenflächen. Dafür verantwortlich ist der Konzentrationsunterschied zwischen Substrat und dem Metall/Halbleiterlegierungs-Tropfen.

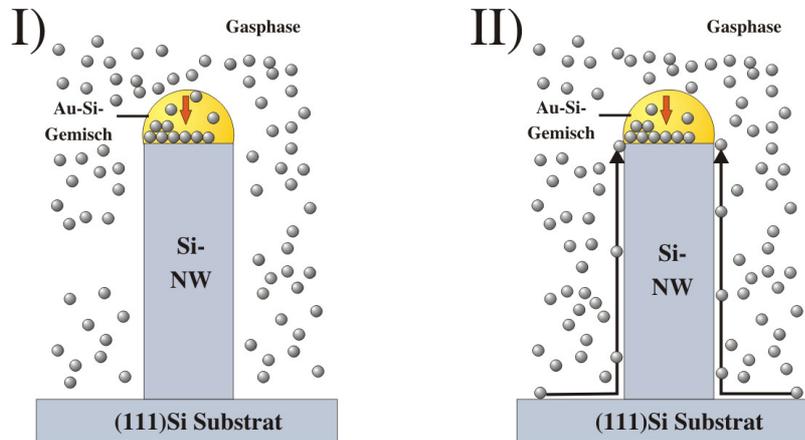


Abbildung 7 | Graphische Darstellung der Diffusionsprozesse - I) Diffusion von Halbleiter-Atomen aus der Gasphase durch den Au/Si-Tropfen und II) Oberflächendiffusion entlang der Substratoberfläche sowie der Whiskeroberfläche

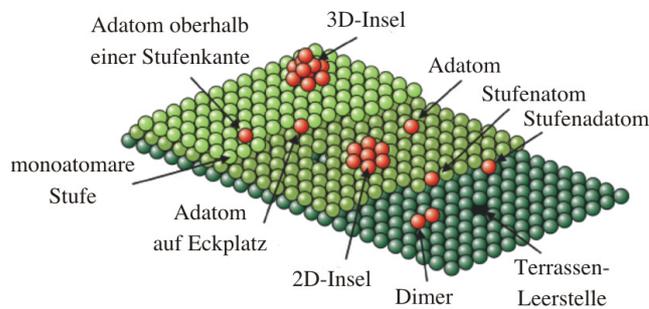


Abbildung 8 | Schema der Oberfläche eines fcc-Kristallgitters in (111)-Orientierung, wie diese für ein Si-Substrat erwartet wird. Dargestellt sind die wesentlichen Elemente (Eckplatz (Kink), Stufe, Defekt) der Substratoberfläche, sowie verschiedene Adsorbat-Anlagerungen.

Diffusionsprozesse auf der Oberfläche werden quantitativ durch den Einstein'schen Diffusionskoeffizienten D beschrieben. Dieser ist von der Diffusionskonstante, die in das Fick'sche Gesetz eingeht, zu unterscheiden, da diese die kollektive Diffusion bei inhomogener Dichte beschreibt. D resultiert aus der Einstein-Beziehung $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt = \Gamma a^2 t$, die D mit der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle \Delta x \rangle$ entlang einer Koordinate, dem Diffusionsintervall

t, der Länge a des Sprungs von einem Gitterplatz zum nächsten und die thermisch aktivierte Sprungrate Γ miteinander verknüpft. Das Diffusionsatom muß beim Sprung zum nächsten Gitterplatz eine Aktivierungsenergie E_A überwinden, die ein Arrhenius-Verhalten der Sprungrate $\Gamma = v_0 \exp(-E_A/k_B T)$ mit der Versuchsfrequenz v_0 zur Folge hat. Damit ergibt sich folgendes Temperatur-Verhalten für den Diffusionskoeffizienten

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}}. \quad (6)$$

Ein weiterer Diffusionsprozess ist das direkte Diffundieren von Halbleiteratomen durch die flüssige Metall-Halbleiter-Legierung (Abb.7-I), wobei sich die Halbleiteratome an der Grenzfläche zwischen Whisker und Legierungstropfen anlagern und somit der Whisker wächst. Auch dieser Prozess kann mit der Triebkraft zum Konzentrationsausgleich über die chemischen Potentiale erklärt werden.^{82,123}

Das Whiskerwachstum wird durch die Diffusionslänge L_D (Gl.7) begrenzt:^{13,106}

$$L_D = \sqrt{Dt}, \quad (7)$$

mit t als Diffusionszeit. Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen der Oberflächendiffusion findet sich im Artikel von Binh et al.¹⁰

3.5 Verschiebungsgeschwindigkeit

Abweichungen vom normalen Kristallwachstum sind u.a. Whisker. Solche Wachstumsformen kommen zustande, wenn ein bevorzugtes Wachstum in bestimmte Richtungen oder Flächen vorliegt. Dies erfolgt meist über einen Katalysator. Die Richtungen der Whisker entsprechen im allgemeinen niedrig indizierten kristallographischen Richtungen.

Für das Wachstum eines idealen Kristalls über die Keimbildung aus der Dampfphase gilt bei thermodynamischer Betrachtung

$$V \sim d_{NA} I = d_{NA} A e^{-\frac{\Delta G_K}{k_B T}}, \quad (8)$$

d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit V ist der Keimbildungshäufigkeit I und dem Netzebenenabstand d_{NA} proportional. A ist ein Häufigkeitsfaktor, welcher aus kinematischen Betrachtungen erhalten wird und ΔG_K ist die Keimbildungsenthalpie für einen Flächenkeim.

Die kinetische Theorie des Kristallwachstums von Kossel⁷⁴ setzt voraus, dass die Wahrscheinlichkeit eines Wachstumsprozesses an Kristalloberflächen am größten ist, bei denen durch Anlagerung von Atomen die gewonnene Energie am größten ist.

Da die Flächen mit der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit am stärksten ausgebildet sind, wie aus Abbildung 9 hervorgeht, sind die {111}-Flächen bei Silizium die dominierenden.

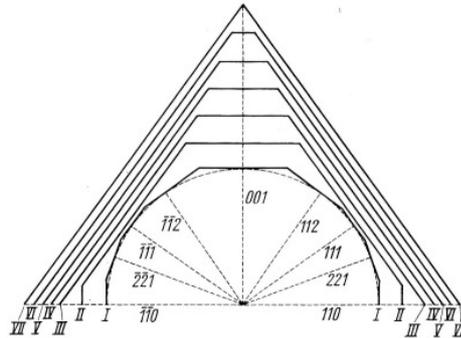


Abbildung 9 | Flächen mit geringen Verschiebungsgeschwindigkeiten vergrößern sich im Laufe des Wachstums. Flächen mit großer Verschiebungsgeschwindigkeit verkleinern sich bzw. verschwinden vollständig. Im Endstadium des Wachstums ist der Kristall mit Flächen minimalster Verschiebungsgeschwindigkeit begrenzt.¹⁰⁸

3.6 Thermodynamik und Kinetik des Schichtwachstums

Thermodynamische Ansätze zur Beschreibung des Schichtwachstums gehen von energetischen Wechselwirkungen zwischen den Depositionsatomen und der Unterlage (Substrat) aus, welche Ausdruck in den jeweiligen Oberflächen- und Grenzflächenenergien finden. Entsprechend den energetischen Wechselwirkungen können drei verschiedene Wachstumsmechanismen der Schichtbildung unterschieden werden (Abb.10):

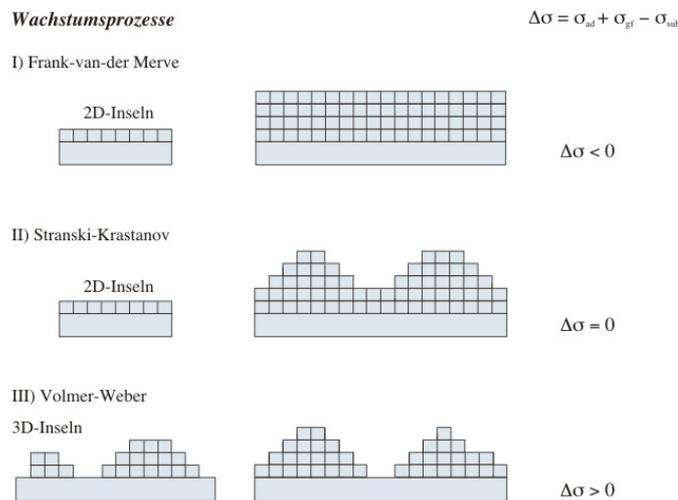


Abbildung 10 | Wachstumsmodi in der Nukleations- und Wachstumsphase

- Bei dem zweidimensionalen Frank-van-der-Merwe-Wachstum³⁴ (Abb.10-I) ist die Wechselwirkung zwischen den Adatomen und der Oberfläche des Substrates wesentlich stärker als die zwischen den Adatomen untereinander. In diesem Fall ist das laterale Wachstum stark bevorzugt, und es wird schon bei geringen mittleren Schichtdicken zur Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht kommen.
- Im Fall des Volmer-Weber-Wachstums¹¹³ (Abb.10-III) besitzen die Adatome untereinander eine starke Wechselwirkung. Mit dem Substrat bestehen hingegen nur schwache Wechselwirkungskräfte. Auf diese Weise besteht eine geringe Tendenz zur Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht bei geringen Schichtdicken, es kommt zum Inselwachstum.
- Das Stranski-Krastanov-Wachstum (Abb.10-II) stellt eine Mischung von Monolagen- und Inselwachstum dar. Durch Abnahme der Adhäsionsenergie während des Monolagenwachstums findet ein Übergang zum Inselwachstum statt.

Die thermodynamische Grundlage für diese Unterteilung ist der Zusammenhang zwischen den spezifischen freien Oberflächenenergien des Adsorbates σ_{ad} , des Substrates σ_{sub} und der Grenzfläche am Übergang zwischen Substrat und Schicht σ_{gf} . Aus ihnen wird der Energieterm wie in Gleichung 9 gebildet. Aus einem positiven Energieterm resultiert ein Volmer-Weber-Wachstum. Ist der Energieterm null oder negativ, erfolgt ein Stranski-Krastanov oder ein van-der-Merwe-Wachstum. Letzteres setzt voraus, dass die Bedingung $\Delta\sigma \leq 0$ für jede Lage erfüllt ist. Des Weiteren hängt das Wachstum von der Schichtdicke ab. Bei einer kritischen Schichtdicke setzt eine Konkurrenz zwischen der Weiterführung des Lagenwachstums und dem Inselwachstum ein, bis σ_{gf} so groß wird das $\Delta\sigma$ eine Vorzeichenumkehr erfährt und auf den zuvor vollständig geschlossenen Lagen 3D-Inseln (Stranski-Krastanov) wachsen. Die hier beschriebenen Modelle gelten nur unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts.

$$\Delta\sigma = \sigma_{ad} + \sigma_{gf} - \sigma_{sub} \quad (9)$$

Die Vielfalt der Wachstumsprozesse, wie sie unter MBE-Bedingungen auftreten und in vielen experimentellen Beispielen belegt sind, können allein durch thermodynamische Aspekte, die eine Gleichgewichtskonfiguration beschreiben, nicht erklärt werden. Beim epitaktischen Wachstum spielen somit Nichtgleichgewichtsprozesse eine entscheidende Rolle, die auf der Grundlage eines atomistischen Oberflächenmodells beschrieben werden. Die daraus entwickelten Keimbildungstheorien beschreiben anhand von Diffusionsmechanismen Inselbildung und Schichtwachstum in Abhängigkeit der Wachstumsparameter Aufdampftrate und Substrattemperatur.

4 Experimente mittels MBE und verwendete analytische Methoden

Die Molekularstrahlepitaxie ist ein Verfahren zur Herstellung qualitativ hochwertiger kristalliner und epitaktisch gewachsener Schichten. Die wohl wichtigste Anwendung findet die MBE in der Dünnschichttechnik im Halbleiterbereich.^{3,9,53,90,114,129}

Prinzip Ein Teilchenstrom eines gewünschten Materials wird durch Verdampfung erzeugt, auf das Substrat gerichtet und kondensiert dort. Die von uns verwendete Wachstumsrate ist im Verhältnis zu anderen Verfahren sehr niedrig ($R_{Si}=0.5\text{\AA}/s$) und ermöglicht monolagengenaue Materialabscheidung. Das Wachstum findet unter Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Bedingungen statt. Hierdurch ist der Einfluss der Restgasatmosphäre auf das Schichtwachstum vernachlässigbar und es wird somit eine maximale chemische Reinheit gewährleistet.

Für diese Arbeit wurde das MBE-Verfahren zur Herstellung von Silizium-Nanowiskern unter reproduzierbaren Bedingungen auf oxidfreien Si-Substratoberflächen verwendet.

4.1 MBE-Anlage SIVA 45

Aufbau des Kammersystems Bei der hier verwendeten MBE-Anlage handelt es sich um das System SIVA 45 der Firma Riber. Die Anlage, zu sehen in Abbildung 11, besteht aus drei Kammern: der MBE-Kammer (Abb.12), der Speicherkammer und der Schleusen-kammer, welche über Ventile miteinander verbunden sind. In allen Kammern wird das Vakuum durch Turbomolekularpumpen und entsprechende Vorpumpen erzeugt.

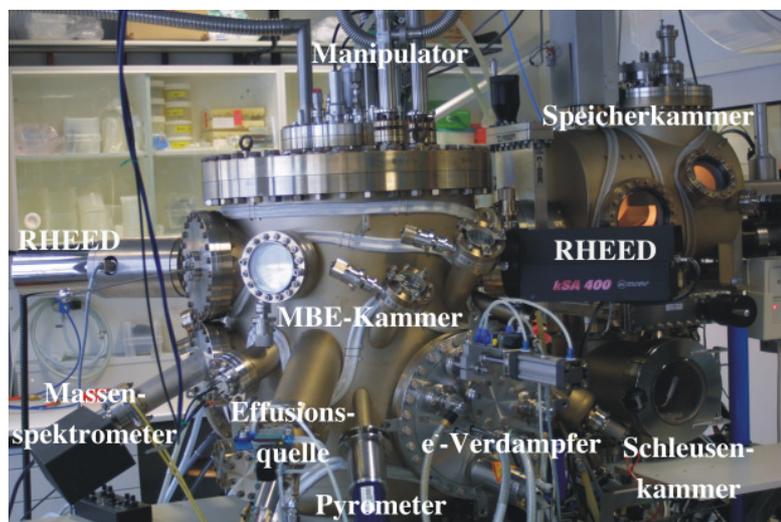


Abbildung 11 | MBE-Anlage SIVA45

Zusätzlich ist die MBE-Kammer mit einer Ionenzerstäuberpumpe, einer Titan-Sublimationspumpe sowie mit Kühlsystemen für flüssigen Stickstoff ausgestattet. Zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Schichtwachstums auf einem 5" Wafer kann dieser bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten mittels eines Manipulators (Abb.12) gedreht werden.

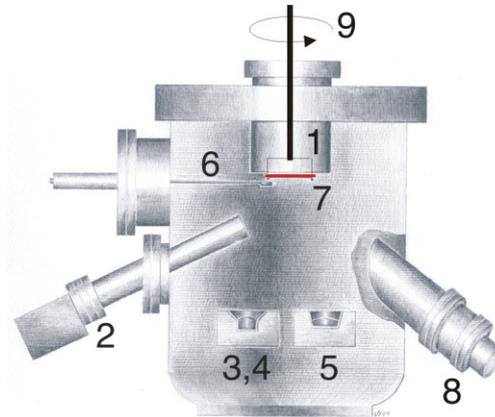


Abbildung 12 | Schema der MBE-Kammer: indirektes Substratheizungssystem über Widerstandsheizung (1), Quadrupol-Massenspektrometer (2), Elektronenstrahlverdampfer für Au, Ge (3, 4) und Si (5), Schwingquarz (6), Substrat (7), Effusionsquelle (8) und Manipulator (9)

Der Transfer der chemisch gereinigten Wafer erfolgt über die Schleusenkammer in die Speicherkammer, in welcher bis zu acht Wafer gelagert werden können, und anschließend in die MBE-Kammer.

Um den Einfluss der Raumluftverschmutzung auf die gereinigten Substrate während des Schleusens möglichst gering zu halten, umgibt die gesamte MBE-Anlage eine Laminarbox.

Verdampferquellen Zur Erzeugung von Aufdampfschichten aus verschiedenen Materialien ist die MBE-Kammer mit mehreren Verdampferquellen ausgestattet. In dieser Anlage befinden sich drei Elektronenstrahlverdampferquellen, welche in einer Ebene angeordnet sind. Die reinen Elemente Gold, Germanium (Abb.12-(3, 4)) sowie Silizium (Abb.12-(5)) werden mit solchen Quellen verdampft.

Zusätzlich können bis zu vier thermische Verdampferquellen für Dotiermaterialien wie z.B. Sb, B, In und C verwendet werden.

Alle Verdampferquellen sind mit wassergekühlten Kühlsystemen abgeschirmt und mit Blenden zur Dampfstrahlunterbrechung ausgestattet (Abb.13).

Das Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers ist in Abb. 13 dargestellt. Eine Kathode emittiert bei einer geregelten Hochspannung von -10kV thermisch erzeugte Elektronen. Die Ablenkung des Elektronenstrahls beträgt 270° und erfolgt über ein Magnetfeld. Der Strahl verfügt über genügend Energie, um das Verdampfermaterial lokal zu erhitzen und zu verdampfen. Die

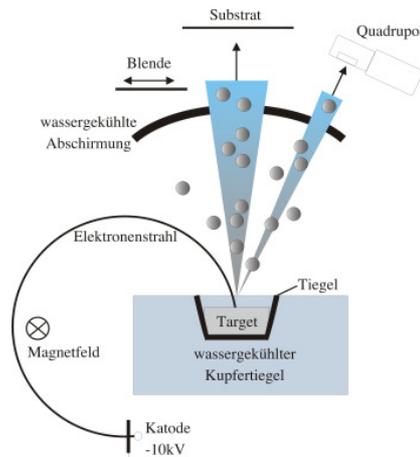


Abbildung 13 | Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers

verwendeten typischen Wachstumsraten sind $0,5\text{\AA}/\text{s}$ für Si und $0,1\text{\AA}/\text{s}$ für Ge.

Substratheizung Zur Erzeugung der Substrattemperaturen existiert in der MBE-Kammer über dem Substrat ein Strahlungsheizer (Abb.12-(1)). Zwischen dem Heizer und dem Substrat befindet sich ein fixiertes W-Re-Thermoelement vom Typ C, welches zur Temperaturregelung verwendet wird. Über dieses Thermoelement, ein Temperatur-Regelsystem und die Stromversorgung für den Heizer können konstante Substrattemperaturen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C realisiert werden. Zur weiteren Temperaturkontrolle während eines Experimentes befindet sich zusätzlich ein Pyrometer (Abb. 11) an der MBE-Anlage.

Bestimmung der Substrattemperatur Da die Reglertemperatur T_R nicht der des Substrates entspricht, war zusätzlich eine Substrattemperaturreichung erforderlich. Dazu wurde in das jeweils verwendete Substratmaterial im Zentrum eines Wafers ein W-Re-Thermoelement vom Typ C mit Laserschweißung fixiert. Die Reglertemperatur T_R wurde als Funktion der Substrattemperatur T_S ermittelt. Auf diese Weise konnten für alle verwendeten 5"-Wafer, mit unterschiedlichen Dotierungen, Eichkurven erstellt werden.

Vakuum Abgesehen von sauberen Substraten und reinen Verdampfungsmaterialien sind Ultrahochvakuumbedingungen Voraussetzung für eine gute Qualität der Experimente. Während der Verwendung mehrerer Verdampferquellen und der Konstanthaltung der Substrattemperatur bei höheren Temperaturen (450°C - 850°C) sollte stets ein Arbeitsvakuum in der Hauptkammer von $< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar existieren. Dazu ist ein Ausheizen der MBE-Kammer über mehrere Tage bei einer Temperatur von 180°C erforderlich. Hierdurch werden die Innenwände und die

integrierten Bauteile entgast. Mit dem Betrieb sämtlicher Pumpen herrschte ein Basisdruck in der Hauptkammer von $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während der Experimente war der Arbeitsdruck stets $< 3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Aufrechterhaltung dieses Arbeitsdruckes ist notwendig, um den Einfluss des Restgases auf die Qualität der gewachsenen Whisker und Schichten zu vernachlässigen. Dies wird hauptsächlich durch das große Saugvermögen des Kühlsystems (flüssiger Stickstoff) sowie durch die Titan-Sublimationspumpe erreicht.

Ratenmessung und -eichung Damit verschiedene Experimente miteinander verglichen werden können, ist es erforderlich mit konstanten und vergleichbaren Aufdampfraten zu arbeiten. Um eine konstante Aufdampfrate zu erhalten, ist es notwendig, über ein Mess- und Regelsystem die Aufdampfraten über den Emissionsstrom des Elektronenstrahlverdampfers zu steuern. Die Raten für Au, Ge und Si werden jeweils mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Abb.12-(2)) gemessen. Das äquivalente elektrische Signal des Massenspektrometers wird in einem Eurothermregler mit einem vorgegebenen Signal verglichen. Das erhaltene Referenzsignal steuert den Elektronenstrom der Verdampferquelle. Die so gewonnenen Raten wurden grundsätzlich mit Schwingquarzmessungen verglichen. Hieraus ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Quadrupolsignals zur Aufdampfrate. Da dieses Signal-Ratenverhältnis sich nach jeder Versuchsperiode (Reinigung des Massenspektrometers) ändert, werden zusätzlich Ratenbestimmungen aus aufgedampften Schichten mittels TEM-Aufnahmen analysiert. An diese Raten wurden die gemessenen Schwingquarzkurven angepasst. Diese Daten dienen als Grundlage für die Aufdampfzeiten während eines Versuchszeitraumes von etwa 2-3 Monaten.

Die aufgedampfte Au-Schichtdicke wurde für jedes Experiment über eine Schwingquarzmessung bestimmt. Dabei befand sich der Schwingquarz unmittelbar unterhalb des rotierenden Substratrandes.

4.2 Wachstumsexperimente

Für die meisten durchgeführten Experimente zum Whiskerwachstum wurden 5" Si (111) Wafer mit einer Arsendotierung von $3 \cdot 10^{19}$ At/cm³ und einem daraus resultierenden Widerstand von $< 0,005 \Omega$ cm verwendet. Die Fehlorientierung betrug $1,9^\circ$. Aus der Literatur ist bekannt, dass Si-Whisker mit Radien > 10 nm auf Si(111)-Substraten senkrechtes und homoepitaktisches Wachstum zeigen.⁸¹

Zur Reinigung der Siliziumoberflächen der 5" Si(111)-Substrate wurde ein herkömmlicher RCA-Reinigungsprozess verwendet.⁶³ Diese Methode wurde 1970 von der Radio Corporation of America (RCA) entwickelt.⁶⁹ Nach den RCA I & II- Reinigungen, welche im Reinraum durchgeführt wurden, erfolgte das Einschleusen der Substrate in die Speicherkammer. In dieser können bis zu acht Wafer unter UHV-Bedingungen gelagert werden.

Vor Beginn jedes Experimentes wurde ein zusätzlicher Reinigungsprozess in der MBE-Kammer gestartet. Dabei wird der 5" Wafer bei 850°C für 10 min getempert. Dadurch wird

die natürliche Oxidschicht verdampft, jedoch bleiben Verbindungen mit Kohlenstoff erhalten. Dies ist aus Experimenten bestätigt worden.³⁷ Somit existiert für alle Versuche eine annähernd oxidfreie Oberfläche und somit gleiche Ausgangsbedingungen.

Nach dem Erreichen der Versuchstemperatur, welche im allgemeinen zwischen 470°C und 570°C lag, wurde Gold kontrolliert auf das Substrat aufgedampft (Abb.14-(a)). Bei diesen Temperaturen ist die Beweglichkeit von Au-Atomen bzw. Molekülen auf der Si-Oberfläche groß genug, so dass sich Goldinseln unterschiedlicher Größe bilden können (Abb.14-(b)). Die Schichtmenge des aufgedampften Goldes erstreckte sich von 0,5nm bis 4,0nm. Um bei allen Experimenten eine hohe laterale Homogenität der Schichten über das gesamte Substrat zu gewährleisten, wird dieses gedreht.

Durch anschließendes Öffnen der Blende über der Si-Quelle erfolgte die Si-Bedampfung mit konstanter Aufdampftrate (Abb.14-(c)). Die Si-Aufdampftrate betrug im allgemeinen 0.5Å/s, für spezielle ratenabhängige Experimente wurden Raten zwischen 0.25Å/s bis 0.1Å/s gewählt.

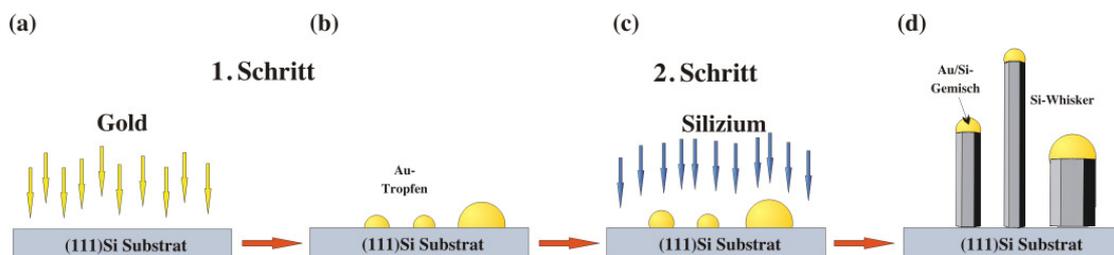


Abbildung 14 | Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Whiskern mittels MBE: Aufdampfung des Goldes (a), Entstehung von Goldtropfen (b), Bedampfung der Probe mit Silizium (c) und somit erzeugte Si-Whisker (d)

Die auf die Au-Tropfen und die Si-Oberfläche auftreffenden Si-Atome führen zum Whiskerwachstum (Abb.14-(d), wie bereits in Abb.2-II gezeigt wurde.

4.3 Analytische Untersuchungsmethoden

4.3.1 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Anhand dieser oberflächenempfindlichen Methode können Aussagen über die Beschaffenheit der Substratoberfläche getroffen werden.^{17,62} RHEED diente in-situ der Kontrolle für die Reinheit der Si(111)-Oberfläche sowie für das Wachstum von Whiskern.

Bei der Beugung schneller Elektronen mit Energien im Bereich von 10 - 50keV arbeitet man mit streifend einfallendem Elektronenstrahl (Einfallswinkel ca. 1°), um eine hohe Oberflächenempfindlichkeit bei geringer Eindringtiefe zu erreichen und um den Einfluss der Gitterschwingungen klein zu halten. Das beobachtete Beugungsbild entsteht überwiegend durch die elastisch gestreuten Elektronen.

Ein Beispiel für das Beugungsbild mit der 7×7 -Überstruktur einer Si(111)-Oberfläche zeigt Abb.15-II.

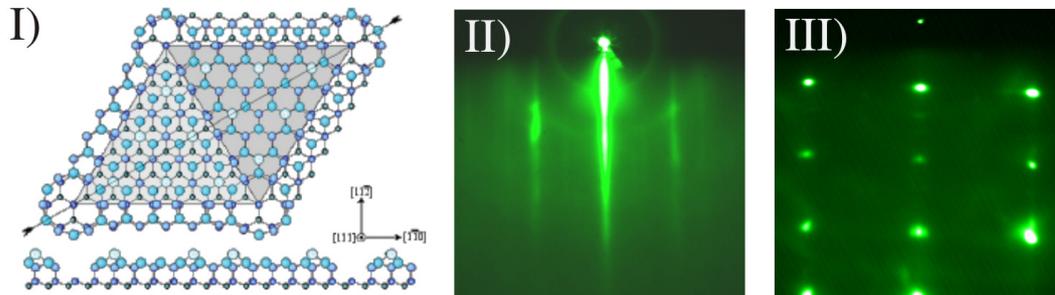


Abbildung 15 | Oberflächen 7×7 -Rekonstruktion von Si(111) (I), Beugungsbild einer Si(111)-Oberfläche vor (II) und nach einem Wachstumsprozess (III)

Bei sehr starker Rauigkeit der Oberfläche (z. B. Wachstum von Whiskern) wird die Intensität sehr stark abgeschwächt (Abb.15-III).

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels der Rasterelektronenmikroskopie können die hergestellten Whiskerproben ohne spezielle Präparation analysiert und charakterisiert werden.

Bei dieser analytischen Untersuchungsmethode wird ein Objekt makroskopischer Dicke und Fläche von einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert, während verschiedene Detektoren die von der Oberfläche ausgehenden rückgestreuten Elektronen (BSE) und die aus einer oberflächennahen Schicht stammenden Sekundärelektronen (SE) auffangen. Aus diesen Signalen kann zum einen eine topographische Abbildung aufgebaut werden und zum anderen ist aber auch eine Aussage zur chemischen Zusammensetzung der Probe möglich.¹

Die Draufsichts- sowie die Querschnitts-Aufnahmen dienen der quantitativen Analyse der Experimente hinsichtlich ihrer Morphologie (z.B. Radien und Länge der Whisker) und des Habitus der Whisker.

Hierfür kam ein JEOL JSM6300F Rasterelektronenmikroskop mit einer Feldemissionskathode und einer Beschleunigungsspannung im Bereich von 5 - 15kV sowie ein Gerät der Firma Philips XL30 ESEM-FEG mit einem Beschleunigungsspannungsbereich von 5 - 20kV zur Anwendung.

4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ein unentbehrliches Hilfsmittel der Festkörperphysikalischen Diagnostik ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Diese ermöglicht die mikroskopische Untersuchung der Morphologie von Kristalldefekten sowie die Bestimmung von Wachstumsbeziehungen. Die Abbildung

entsteht durch das Zusammenspiel der verschiedenen Elementarprozesse elastischer und inelastischer Streuprozesse.⁶

Zur Abbildung und Analyse auf atomarer Ebene kann die Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskopie (HTEM) angewandt werden. Das dabei entstehende Bild stellt ein Interferenzmuster des an den Atomen gestreuten Elektronenstrahls dar, obgleich der Eindruck entsteht, man könnte einzelne Atome "sehen". Zur Abbildung der Whisker steht ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma JEOL (JEM4010) mit einer Beschleunigungsspannung bis 400kV zu Verfügung.

Für diese Untersuchungsmethode wurden von den durch MBE hergestellten Proben Draufsichts- und Querschnittspräparate angefertigt. Bei Querschnittsproben werden zwei 5x5 mm große Stücke mittels eines speziellen Klebers gegeneinander geklebt, so dass sich die zu untersuchenden Bereiche in der Mitte befinden. Senkrecht dazu werden anschließend Scheiben mit einer Dicke von 500 μ m gesägt. Danach erfolgt das "Runterschleifen" auf 80 μ m und die einseitige Polierung mit Diamantpasten unterschiedlicher Körnung. Durch Dimpeln wird die Probe in der Mitte bis auf wenige Mikrometer gedünnt und durch anschließendes Abdünnen der Probe mittels Ionen (Präzisions-Ionenpoliersystem - PIPS) entsteht an der dünnsten Stelle der Probe ein Loch. Die Randbereiche dieser Löcher sind elektronentransparent. Die Präparation von Draufsichtsproben erfolgt durch Aussägen von Probenmaterial mit einem Durchmesser von 3mm. Die weiteren Schritte sind identisch mit denen der Querschnittspräparation.

Die Aufnahmen erfolgten in einem Transmissionselektronenmikroskop vom Typ Philips CM20 mit einer Anregungsspannung bis 200kV oder für Hochauflösungsaufnahmen an einem Transmissionselektronenmikroskop des Types JEM4010 mit einer Anregungsspannung bis 400kV.

4.3.4 Elektronenenergieverlust- Spektroskopie (EELS)

Bei dieser Methode geben die Elektronen bei inelastischen Stößen mit den Objektelektronen mindestens die Energie ab, die notwendig ist, um die Elektronen der Objektatome in den niedrigsten nichtbesetzten Energiezustand zu heben. Diese Mindestenergien sind elemente- und energieniveauspezifisch und werden durch charakteristische Absorptionskanten beschrieben.²

Die Analyse mittels EELS für die chemische Zusammensetzung der Nanowhisker nach der Durchführung von Oxidationsexperimenten erfolgte in einem Philips CM20 FEG. In diesem Gerät existierte eine Feldemissionkathode, welche mit einer Anregungsspannung von 200kV betrieben wird.

5 Ergebnisse zum Wachstum von Si-Nanowiskern

Für die Beantwortung der Frage, welcher Mechanismus beim MBE-Wachstum den bestimmenden Schritt darstellt und zum besseren Verständnis von materialphysikalischen, physikalischen und chemischen Aspekten der Wachstumsprozesse bei Si-Whiskern, wurden unterschiedliche Versuchsparameter (z.B. d_{Au} , T_{S} , t) variiert, welche Einfluss auf das Wachstum besitzen und jeweils zum Verständnis des Wachstums von Si-Nanowiskern beitragen können.

5.1 Erzeugung von Goldinseln und Wachstumsmechanismen von Whiskern unter MBE-Bedingungen

Bereits in den 60-ern¹¹⁷⁻¹¹⁹ und 70-ern⁴⁰ des letzten Jahrhunderts wurden Experimente zum Verhalten von verschiedenen Metallen (Au, Ag, Ni, Cu, Pd und Pt)^{15,104} auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt. Diese Untersuchungen basierten hauptsächlich auf dem CVD-Verfahren. Dem Whiskerwachstum mit CVD liegt der VLS-Mechanismus zugrunde (Abschnitt 3.1). Die Resultate dieser Experimente zeigen, dass Gold als Katalysator bzw. Keim zum Wachstum von Whiskern besonders geeignet ist (Tab.1). Auch das Whiskerwachstum unter MBE-Bedingungen basiert unter anderem auf dem VLS-Mechanismus.

Gold bildet mit vielen Halbleitermaterialien keine stabilen Verbindungen und es existiert meistens nur ein Eutektikum mit niedrigem Schmelzpunkt. Für komplette in-situ Experimente existiert eine Au-Quelle in der MBE-Hauptkammer, aus der hochreines Gold aufgedampft werden kann.

5.1.1 Stoffsystem Gold-Silizium als Grundlage für das Whiskerwachstum

Für das Wachstum von Si-Nanowiskern nach dem VLS-Mechanismus besitzt das binäre Au-Si-Stoffsystem enorme Bedeutung. Wichtig für dieses System ist die Mischbarkeit von Gold und Silizium im Flüssigen sowie die nahezu Nichtmischbarkeit im festen Zustand. Dabei existiert eine geringe Löslichkeit von Gold (Au) von ca. 2×10^{-4} At-% in Silizium (Si)⁸⁷ am Schmelzpunkt von Si. Die einzelnen Gleichgewichtsphasen sind im partiell dargestellten Phasendiagramm in Abb.16 eingezeichnet. In diesem System sind über der Isotherme bei 363°C drei Phasen existent: eine feste Au-Phase (Au_s), eine Gold-Silizium-Schmelze (L) sowie die feste Si-Phase (Si_s). Unterhalb des eutektischen Punktes (363°C) liegen beide Phasen getrennt nebeneinander in kristallisierter Form vor.

Diese Phasen bilden ein Eutektikum und stehen untereinander im Gleichgewicht. Das reine Gold, dessen Schmelzpunkt bei 1064°C ⁸⁷ liegt, bildet mit dem Si ein binäres Eutektikum mit einem Si-Gehalt von 18.6at% bei 363°C (Abb.16). Unter Gleichgewichtsbedingungen existieren keine gemeinsamen stabilen Verbindungen. In der Literatur wird jedoch über metastabile Au_xSi_y Verbindungen z. B. Au_2Si , Au_4Si berichtet.^{36,49,66,107,115}

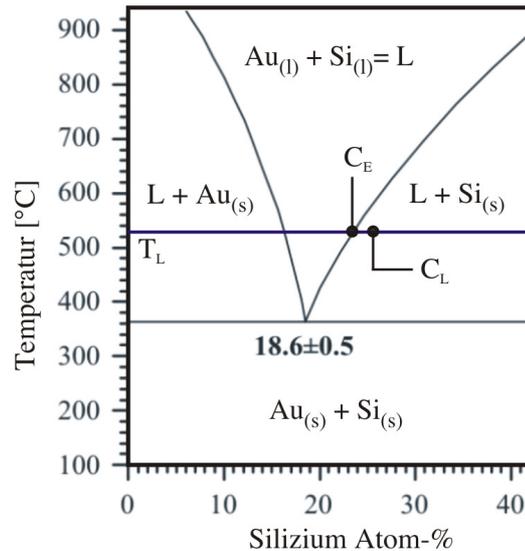


Abbildung 16 | Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Au-Si mit einfachem Eutektikum.⁸⁷ Der VLS-Mechanismus unterliegt folgenden Teilprozessen: 1) Bildung von flüssigen Au/Si-Tropfen (Au_1+Si_1) bei konstanter Temperatur T_L , die im Punkt C_E mit Si gesättigt sind. 2) Übersättigung des Halbleiter-Materials aus der Gasphase in den Au/Si-Tropfen bis zum Punkt C_L 3) Die Übersättigung bedingt ein Ausscheiden von Si aus dem Tropfen, es findet Whiskerwachstum statt.

Wird bei einer festen Substrattemperatur T_L , welche über dem eutektischen Punkt liegt, Gold auf das Substrat aufgedampft, dann bilden sich durch Lösen von Si-Atomen aus der Substratoberfläche viele kleine Au/Si-Tropfen. Da die Tropfenbildung bei konstanter Temperatur stattfindet, ist der Au/Si-Tropfen am Punkt C_E mit Si gesättigt. Dieser befindet sich im Gleichgewicht mit der festen Si-Phase, d.h. mit der Substratoberfläche. Wird nun die Au/Si-Legierung einem Si-Dampf ausgesetzt, dann wird sich die Si-Konzentration im Tropfen erhöhen und an der Grenzfläche flüssig-fest kommt es zur Übersättigung von Silizium. Im Phasendiagramm wird der Punkt C_L erreicht, welcher zur Veranschaulichung des Wachstumsprozesses frei gewählt wurde. Es kommt über die entsprechende Keimbildung^{54, 126} zur Ausscheidung von Si aus dem Au/Si-Tropfen und somit zum Whiskerwachstum.

5.1.2 Einfluss der Oberflächendiffusion von Si auf das Whiskerwachstum

Bei der Bedampfung mit Silizium wird die Abscheidung sowohl auf dem Au/Si-Tropfen als auch auf dem Substrat mit gleicher Rate erfolgen. Wäre nur der VLS-Prozess alleine für das Wachstum von Whiskern unter MBE-Bedingungen verantwortlich, dann dürfte kein sichtbares Whiskerwachstum auftreten, Schicht und "Whisker" würden mit gleicher Rate wachsen. Das Wachstum wird jedoch zum einen durch Diffusion von Si-Adatomen aus der Dampfphase auf der Si-Substratoberfläche zur flüssig-festen Au/Si-Grenzschicht der Tropfen hervorgeru-

5.1 Erzeugung von Goldinseln und Wachstumsmechanismen von Whiskern unter MBE-Bedingungen

fen und zum anderen durch die Diffusion von Si-Atomen durch den Au-Tropfen. In Abb.17-I sind die einzelnen Wachstumsprozesse für den Whisker schematisch dargestellt, und das REM-Bild in Abb.17-II zeigt einen gewachsenen Whisker bei einer Substrattemperatur von $T_S=525^\circ\text{C}$ und für eine Wachstumszeit von $t=240\text{min}$. Die Diffusion durch den Au/Si-Tropfen wird durch ein Konzentrationsgefälle zwischen Au/Si-Tropfenoberfläche und der Grenzfläche Whisker/Substrat bedingt.

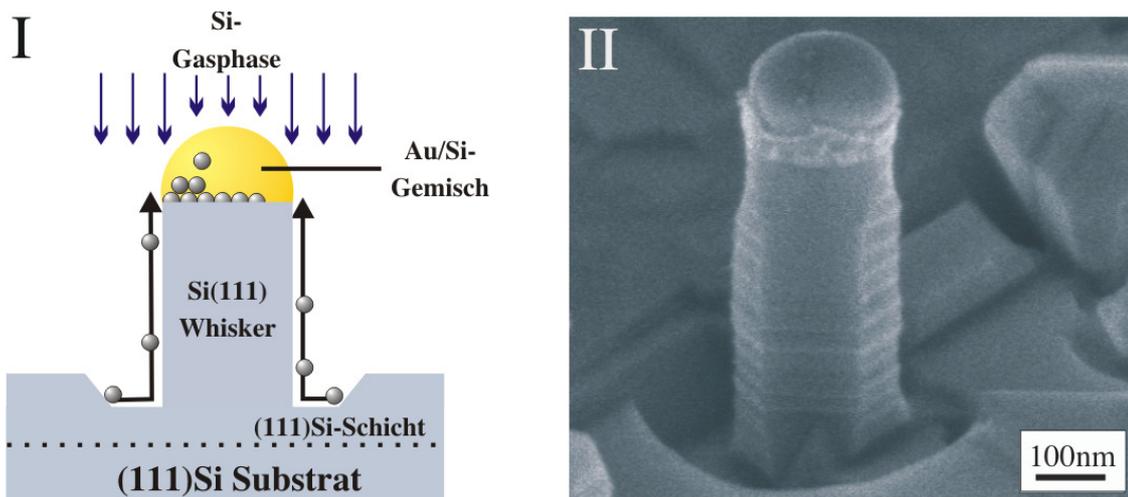


Abbildung 17 | I) Schematische Darstellung des Whiskerwachstums durch diffusionsbedingte Si-Adatome von der mitwachsenden Si-Schicht. II) Gewachsener Whisker mit radialer Grube, entstanden durch Adatom-Diffusion, $T_S=525^\circ\text{C}$, $t=240\text{min}$.

Um den gewachsenen Whisker in Abb.17-II ist eine radiale Vertiefung mit flachem Boden in der gewachsenen Schicht sichtbar. Diese Vertiefung ist durch Diffusion von Aufdampfmaterial zum Whisker während der Wachstumsphase entstanden. Es diffundiert nur ein geringer Anteil der Si-Atome aus dem Gasstrom und trägt zum Whiskerwachstum bei, während der größere Anteil das Schichtwachstum in diesem Bereich bedingt.

5.1.3 Gold-„Benetzungsschicht“ auf Si(111)-Oberflächen

Während der Bedampfung der reinen Si(111)-Oberfläche mit Gold finden zwei Prozesse statt. Vor der Tropfenbildung zum Whiskerwachstum bildet sich eine Au-Schicht, die sogenannte „Benetzungsschicht“. Diese „Benetzungsschicht“ bedeckt die gesamte Substratoberfläche und sollte etwa ein bis zwei Au-Monolagen betragen. Anfang der achtziger Jahre haben S. Ino et. al. dieses Wachstum ausführlich untersucht.^{61,62} Sie beobachteten anhand von RHEED-Experimenten das Wachstumsverhalten von aufgedampftem Gold bis zu einigen Monolagen auf Si(111)-Oberflächen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis hin zu 1000°C . Die Ergebnisse der erhaltenen temperaturabhängigen Überstrukturen in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke

sind in Strukturdiagrammen graphisch dargestellt.

In dem für das Whiskerwachstum untersuchten Temperaturbereich von 475°C bis 570°C zeigt die reine Si(111)-Oberfläche eine 7x7-Überstruktur. Diese nimmt mit der Au-Bedampfung stetig ab und verschwindet bei einer Schichtdicke von etwa 0.75 Monolagen. Parallel zur Abnahme der 7x7-Struktur tritt eine 5x1-Überstruktur auf, deren Intensität bis 0.75 ML stetig zunimmt. Bei weiterer Bedampfung größer 0.75 wird eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Struktur sichtbar. Khrantsova et. al zeigten detailliert das bei 500°C die Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Struktur durch eine Monolage Au gebildet wird.⁷⁰ Dieser Wachstumsprozess wurde sowohl während der Au-Aufdampfung bei Wachstumstemperatur von $T_S=525^\circ\text{C}$ als auch bei Raumtemperatur (RT) mit anschließender Erwärmung auf die Wachstumstemperatur beobachtet.

Dem Wachstumsprozess von Au/Si-Tropfen auf Si(111)-Oberflächen liegt der Stranski-Krastanov-Mechanismus zu Grunde. Nach der Bildung von einer Au-Monolage setzt das 3-dimensionale Wachstum von Au-Inseln und entsprechend der Phasenbeziehung Au-Si die Bildung von Au/Si-Tropfen ein. Die Oberflächenenergie der Si(111)-Oberfläche wird durch die Au-Monolage verringert. Hierdurch wird die Diffusion von Au- und Si-Atomen zu tieferen Temperaturen hin begünstigt. Über den Aggregatzustand der Au-Schicht in Monolagenstärke kann nach den bisherigen Untersuchungen keine Aussage gemacht werden. Es ist wahrscheinlich, dass solch eine "Benetzungsschicht" auch bei höheren Temperaturen vorhanden ist.

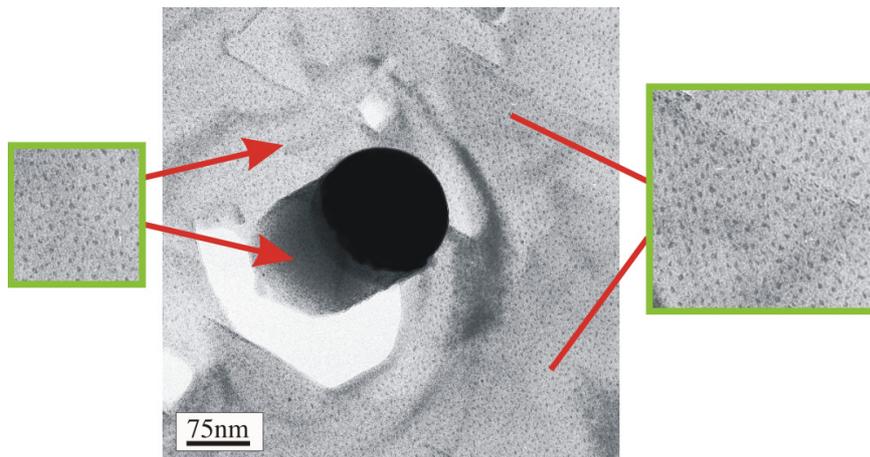


Abbildung 18 | Gekippte TEM-Aufnahme eines Si-Whiskers mit Au-Dekoration auf der gesamten Oberfläche der Probe (inkl. Whisker)

Die Existenz einer Au/Si-"Benetzungsschicht" ist indirekt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachweisbar. Während der Abkühlung der mit Au bedampften Si(111)-Oberfläche auf RT werden die Bindungskräfte zwischen den Au-Atomen stärker als die zwischen Au- und Si-Atomen und es bilden sich kleine Au-Cluster, die im TEM sichtbar sind. Abb.18 zeigt einen etwas gekippten Whisker mit der umgebenden Si-Schicht in planarer Abbildung.

5.1 Erzeugung von Goldinseln und Wachstumsmechanismen von Whiskern unter MBE-Bedingungen

Die hochvergrößerten Seitenbilder zeigen, dass sich Au-Cluster sowohl auf der gewachsenen Si(111)-Schicht als auch auf der Whiskeroberfläche befinden. Im linken Seitenbild sind durch die Au-Cluster Linien sichtbar. Es handelt es hierbei um monoatomare Wachstumsstufen. Das für die "Benetzungsschicht" notwendige Au wird während des Whiskerwachstums von den Au/Si-Tropfen geliefert.

Die "Benetzungsschicht" scheint einen großen Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Au- und Si-Atomen zu haben. Durch diese wird offensichtlich die Oberflächenenergie einer Si(111)-Oberfläche stark verringert. Daraus folgt, dass die Diffusionswege von Au und Si zunehmen. Dies zeigt der aus Abb.20-III errechnete mittlere Diffusionsradius \bar{R} um einen Au/Si-Tropfen von etwa 650nm nach drei Stunden Temperzeit bei einer Substrattemperatur von 525°C.

5.1.4 Einfluss der aufgedampften Goldschichtdicke d_{Au} auf das Whiskerwachstum

Bisher war nicht geklärt, welchen Einfluss die Dicke der aufgedampften Goldschicht auf die Dichte und den Wachstumsprozess von Si-Nanowiskern mittels MBE besitzt. Um Aussagen über diese Problematik treffen zu können, wurden Experimente für Au-Aufdampfschichten zwischen $0.5\text{nm} \leq d_{Au} \leq 4.0\text{nm}$ bei gleicher Substrattemperatur und Wachstumszeit durchgeführt. Die aufgedampfte Goldschichtdicke bezieht sich hier immer auf eine Schicht, welche die gesamte Substratfläche bedecken würde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Gold stets bei der verwendeten Whiskerwachstumstemperatur aufgedampft. Unter diesen Bedingungen koalesziert das Au sofort zu Inseln. Es wird deshalb bei der Au-Schichtdickenangabe immer von einer "nominellen" Au-Schichtdicke gesprochen.

Die Goldschichtdicke d_{Au} der jeweils aufgedampften Goldmenge wurde mittels eines Schwingquarzes bestimmt. Dieser befand sich für den Zeitraum der Au-Bedampfung am Randbereich des Wafers, direkt unter dem rotierenden Substrat. Dadurch sind stets genaue und vergleichbare Messungen der Schichtdicke gegeben.

Die Abb.19-I-IV zeigen typische planare REM-Bilder von Whiskern, erhalten mit einer konstanten Si-Aufdampftrate von $0.5\text{\AA}/\text{s}$ bei $T_S=525^\circ\text{C}$ und einer Wachstumszeit von $t=120\text{min}$. Es ist zu erkennen, dass im Bereich der angegebenen Goldschichtdicken d_{Au} unterschiedliche Dichten und Radien der Nanowisker präsent sind.

Aus den REM-Aufnahmen der Abb.19-I-III ist ersichtlich, dass mit zunehmender Au-Schichtdicke eine Zunahme der Whiskerdichte einhergeht. Die Zunahme der Whiskerdichte ist verständlich, denn mit zunehmender, aufgedampfter Au-Schichtdicke wird auch die Au-Tropfendichte zu Beginn des Whiskerwachstums größer. Bei den verwendeten Si(111)-Substraten mit Arsen-Dotierung wird bei einer aufgedampften, nominellen Au-Schichtdicke von etwa 2nm die höchste Whiskerdichte erreicht (Abb.19-III). Bei weiterer Erhöhung der nominellen Goldschichtdicke nimmt die Whiskerdichte wieder ab. Abb.19-IV zeigt eine typische REM-Aufnahme mit Whiskern, erhalten mit $d_{Au} = 4\text{nm}$. Die Radien der größten Goldtropfen

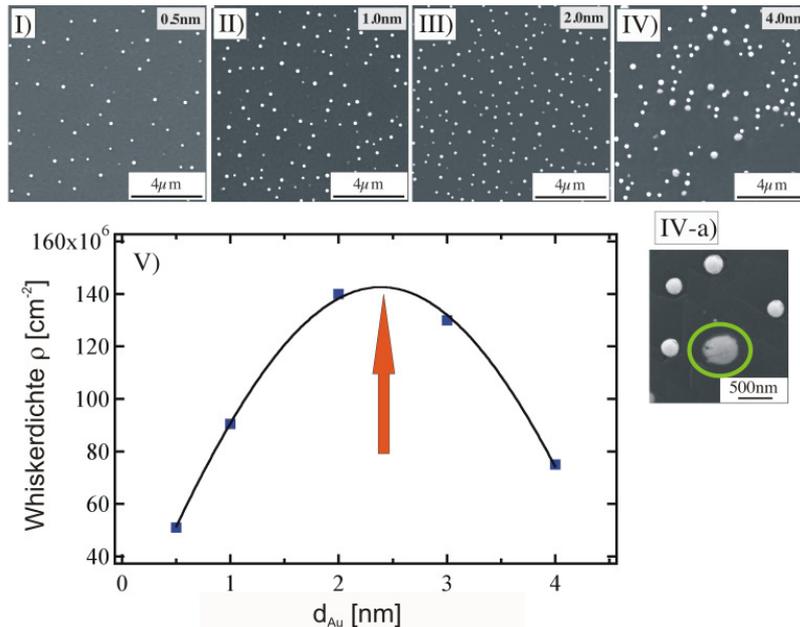


Abbildung 19 | REM- Aufnahmen von Au/Si-Inseln auf Si-Nanowiskern mit nominellen Au-Schichtdicken d_{Au} von I) 0,5nm, II) 1,0nm, III) 2,0nm und IV) und IV-a) 4,0nm. V) Mittlere Dichte der Nanowisker als Funktion von der nominellen Goldschichtdicke d_{Au} bei T_S von 525°C und $t = 120\text{min}$.

betragen etwa das dreifache der Maximalen der in Abb.19-I-III. Die Abb.19-IVa zeigt eine höher vergrößerte Aufnahme, gewachsen mit den Parametern von Abb.19-IV. In diesem Bild ist zu erkennen, dass die kleineren Au-Tropfen einen helleren Kontrast zeigen als der größerer "Tropfen", welche mit einem grünen Kreis umrandet ist. Wird das Objekt im REM unter einem Winkel von 70° betrachtet, d.h. der Winkel zwischen Elektronenstrahl und Substratoberfläche beträgt 20° , dann erkennt man gewachsene Whisker und Goldinseln auf der gewachsenen Si(111)-Schicht (siehe Abb.26). Dabei sind die Radien der Au-Inseln wesentlich größer als die der gewachsenen Whisker, d. h. es existieren nach dem Aufdampfen von Gold Inseln, welche kein Whiskerwachstum zeigen. Die Radien der Whisker sind nach rein visueller Beurteilung in den Bildern I-III der Abb.19 nahezu gleich, während diese im Bild IV die Tendenz zu größeren Radien zeigen. Eine Klärung dieses Verhaltens erfolgt im nachfolgendem Abschnitt. Mit Hilfe einer bildanalytischen Auswertemethode wurden für jede aufgedampfte, nominelle Au-Schicht die Whiskerdichte ρ pro Flächeneinheit bestimmt. Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Mit diesem Verfahren ist es möglich, zwischen den kontrastreichen Au-Tropfen, der gewachsenen Whisker und den kontrastärmeren Au-Inseln zu unterscheiden und letztere bei der Auswertung auszuschließen. In der Abb.19-V ist die Whiskerdichte ρ über der nominellen Goldschichtdicke aufgetragen. Im Bereich von $2,0\text{nm} < d_{Au} < 2,5\text{nm}$ existiert ein Maximum der Whiskerdichte von $1,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Tabelle 2 | Whiskerdichte in Abhängigkeit von der Au Schichtdicke d_{Au} auf Si(111):As

Au-Schichtdicke d_{Au}	Whiskerdichte ρ
0,5nm	0.51×10^8
1,0nm	0.91×10^8
2,0nm	1.42×10^8
3,0nm	1.30×10^8
4,0nm	0.75×10^8

Unter Beachtung dieses Ergebnisses wurden alle weiteren Versuche zum Whiskerwachstum mit statistischer Verteilung bei den unterschiedlichsten Substrattemperaturen und Wachstumszeiten mit einer nominellen Goldschichtdicke von 2nm durchgeführt.

Im allgemeinen wird der Radius eines wachsenden Whiskers durch den der Au/Si-Insel bestimmt. Im Abschnitt 5.6 wird gezeigt, dass dies nur im begrenztem Maße zutrifft. In den REM-Bildern in Abb.19 sind allein nur die Au/Si-Inseln als helle Punkte sichtbar. Folglich sind die gewachsenen Whisker im planaren Rasterbild nicht direkt nachweisbar. Für die bildanalytische Auswertung wurden stets nur die Radien der Au/Si-Inseln erfasst und gleich denen der Whisker angenommen. Bei allen weiteren Auswertungen von planaren REM-Bildern wurde in gleicher Weise verfahren.

5.2 Whiskerwachstum und Ostwaldreifung/ Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie)

In diesem Abschnitt soll geklärt werden, welchen Einfluss die Goldschichtdicke d_{Au} , eine Temperatur der Au/Si-Tropfen und die Wachstumszeit auf das Whiskerwachstum haben. Die Ergebnisse der Experimente werden mit der Ostwaldreifung der sog. LSW-Theorie verglichen. Anhand dieser speziellen Theorie lassen sich die wachstumsbestimmenden Prozesse beim Whiskerwachstum unter MBE-Bedingungen gut beschreiben.

5.2.1 Temperverhalten der Goldtropfen und Whiskerwachstum

Aus den Bildern der Abb.19-I und -IV ist zu entnehmen, dass Whisker nur in bestimmten Radien-Grenzen r der Goldtropfen wachsen. Es scheint einen kleinsten kritischen Radius r_{min} und ein größten maximalen Radius r_{max} zu geben, also $r_{min} \leq r \leq r_{max}$, in dessen Bereich ein Whiskerwachstum stattfindet. Zum Beweis für dieses Verhalten wurden drei Experimente bei einer Substrattemperatur $T_S=525^\circ C$ und $d_{Au}=2$ nm durchgeführt.

Experiment 1 Nach Beendigung der Au-Bedampfung wurde die Substratheizung sofort ausgeschaltet und das Substrat auf Raumtemperatur abgekühlt. Abb.20-I zeigt ein typisches REM-Bild mit hoher Goldinseldichte. Wertet man diese Bilder aus und stellt die Anzahl der Goldinseln n über den Radius r in einem Balkendiagramm dar (Balkenbreite 4 nm), dann ergibt sich eine n -von- r Abhängigkeit entsprechend Abb.20-II. Die maximale Goldinseldichte n_{\max} wird bei einem Radius $r_1 \approx 56\text{nm}$ erreicht. Dabei beträgt die mittlere Inseldichte ca. $\rho_1=7.5$ Inseln/ μm^2

Experiment 2 Nach der Goldbedampfung wurde das Substrat für 180min auf der konstanten Temperatur von $T_S=525^\circ\text{C}$ gehalten mit anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur. Das REM-Bild Abb.20-III zeigt wenige, große Au-Inseln, bei gleichem Bildmaßstab wie Abb.20-I. Die Auswertung und Darstellung der Inselverteilung n über r ist im Balkendiagramm (Balkenbreite 4nm) in Abb.20-IV wiedergegeben. Das Maximum der Dichte der Goldinseln n_{\max} wird bei einem Inselradius $r_1 \approx 154$ nm erreicht. Die mittlere Inseldichte beträgt $\rho_2=0.7$ Inseln/ μm^2

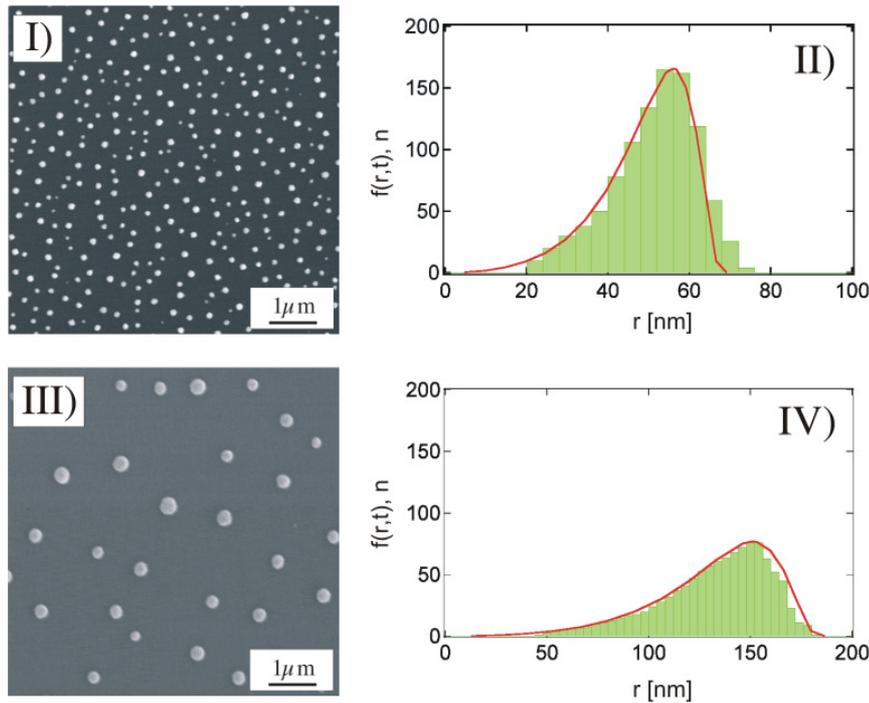


Abbildung 20 | REM-Abbildungen von Au/Si-Inseln auf Si(111):As, $T_S=525^\circ\text{C}$ und $d_{\text{Au}}=2\text{nm}$. I) vor der Temperung, II) deren Anzahl $n(r)$ und deren Größenverteilung $f(r,t)$, III) nach 180min Temperung sowie IV) die Anzahl $n(r)$ und die Größenverteilung $f(r,t)$.

Experiment 3 In diesem Experiment wurde nach der Au-Bedampfung sofort mit dem Aufdampfen des Si mit einer Aufdampftrate von 0.50 \AA/s begonnen. Es findet Whiskerwachstum statt. Die Wachstumszeit betrug 120 min und die Ergebnisse dieses Versuches sind im REM-Bild der Abb.20-I und im Balkendiagramm Abb.20-II zu sehen. Der maximale Wert für die Whiskerdichte liegt bei $r_1 \approx 72 \text{ nm}$.

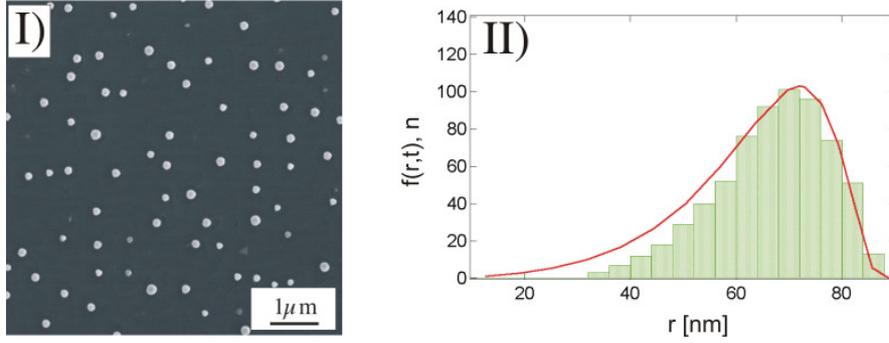


Abbildung 21 | REM-Abbildung von Si-Whiskern mit Au/Si-Inseln auf Si(111):As mit einer Wachstumszeit von 60min bei einer Substrattemperatur $T_S = 525^\circ\text{C}$ und $d_{\text{Au}} = 2\text{nm}$ (I). Größenverteilung der Goldinseln mit Si-Whiskerwachstum (II).

Tabelle 3 | Experimente zum Goldtropfenverhalten auf Si(111):As

Experiment	Temperzeit t_T / Wachstumszeit t_S	max. Inseldichte ρ	r_1
1	$t_T = 0\text{min}$	$7.5 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$	56 nm
2	$t_T = 180\text{min}$	$0.7 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$	154 nm
3	$t_S = 120\text{min}$	$1.4 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$	72 nm

Diskussion zu den Experimenten 1 und 2 : Goldinseln vor und nach der Temperung

Vergleicht man die Experimente 1 und 2 miteinander, dann erhält man folgende Aussagen :

- Die Dichte der Goldinseln hat sich nach der Temperung drastisch verringert, und die Größe hat stark zugenommen. Offenbar lösen sich kleinste und kleine Inseln auf und das gelöste Material diffundiert zu den größeren und großen Inseln, welche dadurch wachsen. Dieses Inselverhalten ist mit der Ostwaldreifung⁹⁷ erklärbar. Vor der Temperung beträgt die Anzahl der Au-Inseln ca. $\rho_1 = 7.5 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$. Nach einer dreistündigen Temperung hat sich die Dichte auf $\rho_2 = 0.7 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$ verringert, also um einen Faktor 10 reduziert.

- Ohne Temperung konnten Inseln mit Radien $r \leq 20\text{nm}$ nicht nachgewiesen werden. Nach 3h Temperung wurden nur noch Inseln mit Radien $r \geq 50\text{nm}$ beobachtet.
- Die Radien im Maximum der Inseln haben sich nach der Temperung fast verdreifacht. Ohne Temperung ist $r_1=56\text{nm}$ und nach 180min Temperung ist $r_1=154\text{nm}$. Der mittlere Diffusionsradius \bar{R} beträgt nach dreistündiger Temperung $\approx 630\text{nm}$, welcher geometrisch bestimmt wurde.
- Die Anpassung einer nichtsymmetrischen Verteilungsfunktion $f(r, t)$ (Gl.20) für die Ostwaldreifung an die Balkendiagramme ist in beiden Experimenten gleich gut. Diese gute Übereinstimmung zwischen Balkendiagramm und Verteilungsfunktion gestattet eine Interpretation durch die LSW-Theorie. Für den Abfall der Kurve bedeutet dies, dass die Goldinseln in beiden Fällen eine obere Grenze besitzen, d.h. es gibt je einen Radius r_{\max} , Inseln mit größeren Radien wurden nicht beobachtet. Die maximale Größe der Goldinseln ist von der Temperzeit abhängig.

Diskussion zu den Experimenten 3 und 1 : Whiskerwachstum - Goldinseln

- Die Anzahl der Whisker hat sich nach einer Wachstumszeit von einer Stunde gegenüber den Au/Si-Inseln um einen Faktor vier verringert (Abb.20-I/Abb.21-I). Allein dieser Sachverhalt lässt die Anwendung der Ostwaldreifung und die Anwendbarkeit der Gibbs-Thomson'schen Gleichung bzw. speziell der LSW-Theorie auf das zeitliche Wachstumsverhalten der Si-Whisker unter der betrachteten Situation zu.
- Mit dem Whiskerwachstum scheint sich eine von der Wachstumszeit abhängige untere Radiengrenze r_{\min} auszubilden. Whisker mit Radien $r \leq 30\text{nm}$ sind nicht nachweisbar. Der Radius r_1 für das Maximum der Whiskerdichte im Balkendiagramm hat zugenommen (Abb.20-II/Abb.21-II), sein Wert beträgt $r_1 \approx 72\text{nm}$.
- Auch das Whiskerwachstum wird im steiler abfallendem Bereich der Verteilungsfunktion durch einen oberen Wert r_{\max} bestimmt. Whisker mit größeren Radien als r_{\max} wurden nicht beobachtet.

Es werden im Kapitel 5.2.2 die Verteilungsfunktion $f(r,t)$ für die Ostwaldreifung betrachtet und im Kapitel 5.3 diese Funktion in Verbindung mit den Experimenten diskutiert.

5.2.2 Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie)

In der Literatur gibt es verschiedene Aussagen über das Verhalten von Metalltropfen auf Oberflächen. Dabei wird bei einigen Arbeiten von der Existenz mehrerer Maxima bei der Größenverteilung von Metalltropfen^{48,72} berichtet. Diese experimentellen Ergebnisse werden sowohl von Homma et al.⁵⁷ als auch von unseren Resultaten nicht bestätigt. Wie wir im vorherigen

Abschnitt sahen, existiert nach der Bedampfung von Si(111) mit Au und nach der Temperung des Substrates jeweils nur ein Maxima, welche sich anhand der **Ostwald-Reifung** mit Hilfe der LSW-Theorie beschreiben läßt.^{77,116}

Im Jahre 1897 veröffentlichte W. Ostwald erstmals eine Arbeit über "Bildung und Umwandlung fester Körper",⁹⁶ die die Bildung fester Körper aus Lösungen und Schmelzen behandelt. In dieser Arbeit handelt es sich hauptsächlich um die Beschreibung beobachteter chemischer bzw. physikalischer Vorgänge und vor allem um das Wachsen größerer Teilchen auf Kosten kleinerer Teilchen.

Eine grundsätzliche, anwendbare theoretische Behandlung zur Alterung schwerlöslicher Niederschläge, wie z. AgBr durch Umlösen entsprechend der höheren Löslichkeit von kleinen Teilchen gegenüber großen Teilchen in gesättigten Lösungen wurde Ende der Fünfziger von I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov und von C. Wagner^{77,116} entwickelt und ist als LSW-Theorie bekannt. Diese Autoren haben u. a. die Gleichungen für die zeitliche Änderung der Größen-Verteilungsfunktion hergeleitet.

Nach der Gibbs-Thomsonschen Theorie haben Teilchen mit kleineren Radien r einen höheren Dampfdruck bzw. eine höhere Löslichkeit als große Teilchen. Daher findet ein Massentransport von der Oberfläche kleiner Teilchen durch Diffusion zur Oberfläche großer Teilchen statt, d. h. große Teilchen wachsen auf Kosten kleiner Teilchen. Die Gibbs-Thomson-Gleichung lautet

$$p_r = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (10)$$

worin p_0 der Dampfdruck für den Grenzfall einer ebenen Schicht ($r = \infty$), σ die freie Oberflächenenergie eines Teilchens, V_m das Molvolumen der kondensierten Phase, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind.

An Stelle von Gl.10 kann für einen nichtdissoziierten Stoff die folgende Gl.11 verwendet werden:

$$c_r = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (11)$$

wobei c_0 der Grenzwert der Löslichkeit eines unendlichen Teilchens und c_r die Löslichkeit eines Teilchens mit dem effektiven Radius r ist. Da $2\sigma V_m / rRT \ll 1$ ist, kann die Exponentialfunktion als Reihe entwickelt werden, und es gilt die Näherung

$$c_r \approx c_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right). \quad (12)$$

Nach Berechnungen von C. Wagner versagt für Radien $r \leq 3\text{nm}$ diese Näherung. In unserem Fall konnten Goldtropfen auf Si(111) mit Radien r kleiner 3nm nicht beobachtet werden, diese lösen sich nach der Bildung sofort wieder auf.

Zur Herleitung der Gleichung für die zeitliche Änderung der Größen-Verteilungsfunktion $f(r,t)$ benutzte C.Wagner die Näherungsgleichung 12. Diese Größen-Verteilungsfunktion wurde

zur Auswertung unserer experimentellen Ergebnisse verwendet. Unter der Voraussetzung eines diffusionsbestimmten Stoffübergangs, der in unserem Fall von Au/Si-Tropfen auf Si(111) Oberflächen zutrifft, wurde folgende Gleichung für die Größen-Verteilungsfunktion abgeleitet

$$f(r,t) = \frac{C}{(1+t/\omega)^{4/3}} \rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-\rho} \right)^{11/3} \exp\left(\frac{-\rho}{(3/2-\rho)} \right) \quad (13)$$

für $\rho = r/r^*(t) \leq 1.5$
und

$$f(r,t) = 0 \quad (14)$$

für $\rho = r/r^*(t) \geq 1.5$

In Gl.13 ist C eine Konstante. In den Gleichungen Gl.13 und Gl.14 mit $\rho = r/r^*$ ist r^* der Radius eines Teilchens, das mit der Konzentration der Umgebung bei der Temperatur T im Gleichgewicht steht. r^* ist zeitabhängig, und die Zeitfunktion lautet

$$r^*(t) = r^*(t=0) \left(1 + \frac{t}{\omega} \right)^{1/3}, \quad (15)$$

wobei

$$\omega = \frac{9(r^*(t=0))^3 RT}{8\sigma D c_0 V_m^2} \quad (16)$$

eine Konstante ist und die Dimension einer Zeit hat. D ist der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Atome.

Aus der Gleichung 13 erhält man für den Wert von ρ , bei dem $f(r,t)$ als Funktion von ρ ein Maximum aufweist, die Gleichung

$$16\rho^3 + 27\rho - 54 = 0 \quad (17)$$

mit der Lösung $\rho = 1.1346$.

In Abb.22 ist die Größen-Verteilungsfunktion $f(r, t)$ für den Anfangswert $t = 0$ als Funktion von ρ für den diffusionsbedingten Stoffübergang dargestellt. Der Wert im Maximum für $f(r,t)$ mit $C=1$ und $\rho_1 = 1.135$ ist $f(r,t)_{\max} = 4.841$. Diese Verteilungsfunktion wurde für die Umlösung entwickelt, d. h. das Auflösen kleiner Kristalle zu Gunsten großer Kristalle in einer gesättigten Lösung.

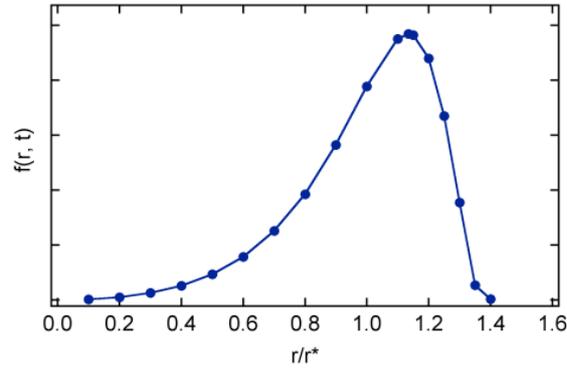


Abbildung 22 | Quasistationäre Verteilungskurve bei diffusionsbestimmten Stoffübergängen für $t = 0$ und $C=1$, $\rho=r/r^*$

5.3 Vergleich der Experimente mit der LSW-Theorie

Zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse wurden die in Abb.20 und 21 dargestellten Balkendiagramme erstellt. In diesen ist die Anzahl n der Goldinseln bzw. gewachsenen Whisker über die Radien r für die vorgegebene Balkenbreite von 4nm ermittelt worden und als n über r dargestellt. Diesen Diagrammen wurde die Verteilungsfunktion $f(r,t)$ als Funktion von r angepasst. Die Anpassung geschieht über die Maximalwerte der Whiskerdichte n_{max} , den zugehörigen zeitabhängigen Radien r_1 und dem maximalen Wert von $f(r,t)_{max}=4.841$ für $\rho_1=1.135$ nach Gl.13. Der Wert für die Konstante C in Gl.13 ist bestimmt durch

$$C = \frac{n_{max}}{f(r, t)_{max}} = \frac{n_{max}}{4.841}, \quad (18)$$

und der zeitabhängige Radius r errechnet sich nach $r = \rho r^*(t=0)$ und $r^*(t=0)=r_1/\rho_1=r_1/1.135$, zu

$$r = \rho \frac{r_1}{1.135}. \quad (19)$$

Mit den bestimmten Werten n_{max} und r_1 aus den Balkendiagrammen können nun mit Hilfe der Gleichungen 18 und 19 die entsprechende Verteilungsfunktionen $f(r,t)$ nach Gl. 13 für $0 \leq \rho \leq 1.5$ berechnet werden. Die Anpassung der Verteilungsfunktion an die Balkendiagramme ist für die Verteilung der Au-Inseln in Abb.20 und für die Verteilung der gewachsenen Whisker in Abb.21 gut.

Einfache Rechnungen zeigen, dass die Zeitabhängigkeit $f(r,t)$ nur im Radius $r^*(t)$ und folglich auch mit $\rho=r/r^*$ in $r(t)$ der Au-Inseln bzw. Whisker vorkommt. In Gl.13 kann ω durch $r^*(t)$ in Gl.15 mit $r^*(t=0) = r_1(t=0)/\rho_1$ ersetzt werden. Man erhält für Gl.13

$$f(r, t) = \frac{C}{\left(\frac{r^*(t)}{r^*(t=0)}\right)^4} \rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-\rho}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{-\rho}{(3/2-\rho)}\right). \quad (20)$$

Die Zeitabhängigkeit in dieser Verteilungsfunktion ist nur noch im Radius $r^*(t)$ bzw. $r(t)$ enthalten. Man kann folglich zu jedem Zeitpunkt des Wachstums der Au-Tropfen bzw. Whisker eine entsprechende Verteilungsfunktion an ein Balkendiagramm mit r_1 für n_{\max} anpassen.

5.3.1 Ostwaldreifung der Au/Si-Tropfen

In Abb.20-II und Abb.20-IV stimmen Experiment und Theorie gut überein. Es können also die theoretischen Beschreibungen auf das Experiment angewandt werden. Dies gilt auch für das Whiskerwachstum durch die Au/Si-Tropfen wie in Abb.21 zu sehen ist.

Die LSW-Theorie zur Ostwaldreifung ist gültig für den diffusionsbestimmten Stoffübergang und dieser besagt, dass große Tropfen auf Kosten von kleinen wachsen. Der Vergleich der SEM-Bilder in Abb.20-I ohne Temperung und der Abb.20-III mit dreistündiger Temperung zeigen ein derartiges Verhalten. Nach einer Temperzeit von 180min für eine nominelle 2nm dicke Au-Schicht auf einer Si(111)-Oberfläche bei $T_S=525^\circ\text{C}$ hat die Inseldichte um den Faktor 10 abgenommen und der mittlere Inselradius hat sich nahezu verdreifacht. Der Radius $r_1(t)$ und die obere Grenze der Inselradien r_{\max} sind von der Temperzeit abhängig und werden durch die Verteilungsfunktion $f(r,t)$ wiedergegeben.

Nach dreistündiger Temperung der nominellen 2nm dicken Au-Schicht bei $T_S=525^\circ\text{C}$ haben sich die Radien r_{\min} von 20nm auf 50nm, r_1 von 56nm auf 154nm und r_{\max} von $\approx 80\text{nm}$ auf $\approx 190\text{nm}$ vergrößert. Au-Inseln kleiner als r_{\min} und größeren als r_{\max} wurden nicht nachgewiesen. Gebildete Au-Tropfen mit Radien $r_{\min} \leq 20\text{nm}$ haben sich während der Au-Aufdampfzeit von $t=60\text{s}$ bis 90s und der anfänglichen Abkühlphase durch den hohen Dampfdruck in den Tropfen, entsprechend der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.10) aufgelöst.

Nach der LSW-Theorie ist r^* der Radius eines Teilchens, das mit seiner Umgebung im Gleichgewicht steht. Dies bedeutet, dass die umgebende Si(111)-Oberfläche die gleiche Au-Konzentration (c_{Au}) aufweist, wie die der diffundierenden Atome auf der Tropfenoberfläche. Wäre $c_{\text{Au}} = 0$, dann könnte das Au aus dem Tropfen nur verdampfen - die Tropfen würden mit zunehmender Zeit verschwinden - es würde kein Tropfenwachstum stattfinden.

Aus den experimentell erhaltenen Werten für r_1 mit $\rho_1=r_1/r^*=1.135$ errechnen sich die Gleichgewichtsradien $r^*=49.4\text{nm}$ für $t=0\text{min}$ und $r^*=137.7\text{nm}$ für $t=180\text{min}$. Au/Si-Tropfen mit $r \leq r^*$ sind nicht stabil, diese lösen sich auf, wobei die Zeit für das Auflösen sehr groß wird je mehr sich der Radius r dem von r^* nähert.

Aus Bild 21-III ergibt sich für die Diffusion der Au-Atome ein mittlerer Diffusionsradius von $\bar{R}=650\text{nm}$.

Des Weiteren existiert stets eine Au-Schicht von ca. 1-2ML auf der Si(111)-Substratoberfläche bzw. auf der epitaktisch gewachsenen Schicht. Es ist also immer eine gewisse Au-Konzentration vorhanden.

Es wurde hier nur die Ostwaldreifung für die Au-Insel-Verteilungen zum Zeitpunkt $t=0\text{min}$ und $t=180\text{min}$ bei gleicher Substrattemperatur betrachtet. Weitere Untersuchungen müssen klären, wo die obere Grenze liegt für die Radien r der Au/Si-Tropfen und den mittleren Diffusionsweg \bar{R} der Au-Atome auf der Si(111)-Oberfläche.

Auch das Whiskerwachstum kann mit der Ostwaldreifung beschrieben werden. Das planare SEM-Bild mit gewachsenen Whiskern in Abb.21-I und die Auswertung der Whiskerdichte n über den Radius r im Balkendiagramm in Abb.21-II und die angepasste Verteilungskurve $f(r,t)$ bestätigen dies.

Im Anstiegsbereich existiert eine kleine Abweichung zwischen Experiment und Theorie. Der abfallende Teil der Verteilungsfunktion und das Experiment zeigen eine gute Übereinstimmung. Es existiert für das Wachstum von Whiskern stets eine obere Radiengrenze r_{max} , oberhalb derer kein Whiskerwachstum vorkommt. Der Radius eines Whiskers wird in jedem Fall durch den des Au/Si-Tropfens bestimmt.

5.3.2 Whiskerwachstum und Ostwaldreifung

In der REM-Abb.21-I werden die gewachsenen Whisker durch den hellen Kontrast der Au/Si-Inseln auf den Whiskern bestimmt. Somit sind die Radien der wachsenden Whisker in allen planaren REM-Aufnahmen immer durch die Radien der Au/Si-Inseln vorgegeben. Vergleicht man die Aufnahme in Abb.20-I für $t=0\text{min}$ mit der in Abb.21-I, dann erkennt man sofort, dass die Whiskerdichte mit zunehmender Wachstumszeit abnimmt.

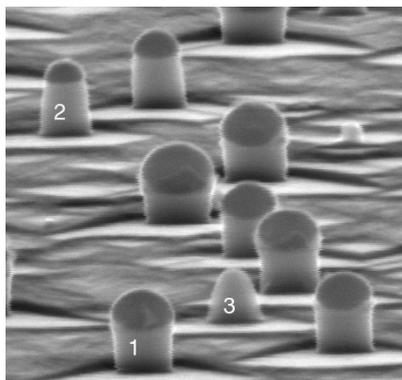


Abbildung 23 | Gewachsene Whisker unterschiedlicher Formen bei $T_S=525^\circ\text{C}$ und $t=60\text{min}$. Mit zunehmender Wachstumszeit ist zu beobachten : 1- im Durchmesser größer werdender Au/Si-Tropfen/Whisker, 2- im Durchmesser kleiner werdender Au/Si-Tropfen/Whisker und 3- sich auflösender, kegelförmiger Whisker ohne Au/Si-Tropfen.

Nach 60min Wachstumszeit hat sich die Dichte der Whisker gegenüber der Au/Si-Inseln in Abb.20-I auf etwa 25% verringert. Offensichtlich haben sich während des Wachstums die kleinen Au/Si-Tropfen und folglich auch deren Whisker aufgelöst.

Beim Aufdampfen von Au auf die Si(111)-Substratoberfläche bei Temperaturen oberhalb des eutektischen Punktes bilden sich Au/Si-Tropfen unterschiedlicher Größe, die der asymmetrischen Verteilungsfunktion für den diffusionsbestimmten Stoffübergang nach der LSW-Theorie genügen (Abb.20-II). Dies führt während des Whiskerwachstums zu drei unterschiedlichen Wachstumsformen, die in der REM-Abbildung 23 zu sehen sind:

- Whisker 1, dessen Radius mit zunehmender Wachstumszeit größer wird,
- Whisker 2, dessen Radius mit zunehmender Wachstumszeit kleiner wird,
- Whisker 3, ohne Au/Si-Kappe, welcher eine kegelförmige Form aufweist und sich offensichtlich langsam auflöst.

Anhand der schematischen Darstellung in Abb.24 soll der Wachstumsmechanismus näher erläutert werden.

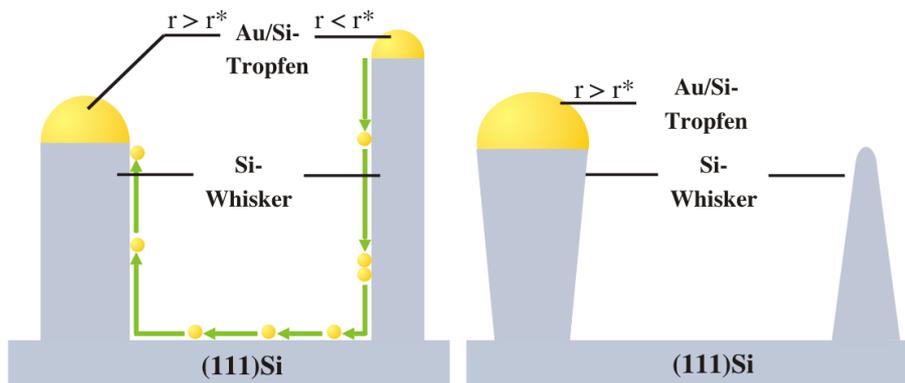


Abbildung 24 | Schematische Darstellung der Ostwaldreifeung beim Whiskerwachstum. Linkes Bild - Auflösung von kleinen Au/Si-Tropfen mit Radien $r \geq r^*$ und Wachstum von Au/Si-Tropfen/Whisker mit $r \geq r^*$. Rechtes Bild - mit der Auflösung des kleinen Au/Si-Tropfens ist die Diffusion von Au-Atomen beendet, der Whisker mit $r \geq r^*$ wächst mit konstantem Radius weiter. Der kleine kegelförmige Whisker löst sich auf.⁴⁵

Die linke Darstellung der Abb.24 zeigt zwei unterschiedliche dicke Whisker mit goldgelben Au/Si-Tropfen, welche im allgemeinen einen halbkugelförmigen Habitus aufweisen. Für den linken Whisker ist während des Wachstums der Radius r des Au/Si-Tropfens stets größer als der Gleichgewichtsradius r^* , also $r \geq r^*$ (Gl.13 und Gl.15). Der Au/Si-Tropfen hat eine stabile Wachstumsgröße. Für den Au/Si-Tropfen des rechten Whiskers gilt während des Wachstums stets $r \leq r^*$. Diese Bedingung bedeutet nach der LSW-Theorie der Au/Si-Tropfen

wird mit zunehmender Wachstumszeit kleiner, er löst sich auf. Die Auflösung der kleinen Tropfen ist mit einem Diffusionsprozess von Au-Atomen zu den großen Au/Si-Tropfen verbunden. Durch die zeitlich bedingte Auflösung des kleinen Au/Si-Tropfens mit hohem Au-Dampfdruck ist die Au-Konzentration auf dessen Whiskeroberfläche und der Si-Schicht stets größer als die Au-Gleichgewichtskonzentration. Mit der Aufnahme von Au-Atomen in den größeren Au/Si-Tropfen mit geringerem Au-Dampfdruck, versucht das System wieder eine Au-Gleichgewichtskonzentration zwischen der mit einer Monolage Gold bedeckten Si-Oberflächen und dem Au/Si-Tropfen herzustellen. Es findet eine Diffusion von Au-Atomen von den kleinen zu den größeren Au/Si-Tropfen statt, wie dies schematisch in Abb.24 im linken Bild dargestellt ist. Die Whisker 1 und 2 in Abb.23 zeigen dieses Verhalten. Es findet während des Wachstums der Whisker eine Au-Diffusion von dem Whisker 2 zu den dickeren Whiskern in seiner Umgebung statt.

Nach dem das Gold im Au/Si-Tropfens mit $r \leq r^*$ aufgebraucht ist, bleibt ein kegelförmiger Whisker mit kleinen Radius an der Spitze übrig, dargestellt im rechten Bild der Abb.24. Experimentell bestätigt dies der Whisker 3 ohne Au/Si-Tropfen in Abb.23, der Whisker löst sich auf. Dieser Auflösungsprozess des Au/Si-Tropfens sowie des Whiskers wird durch den Gibbs-Thomson-Prozess bestimmt. Nachdem alle Au/Si-Tropfen mit $r \leq r^*$ aufgelöst sind, findet keine weitere Au-Diffusion mehr statt. Es wird sich ein Au-Gleichgewicht zwischen Au/Si-Tropfen und der Whisker- und Schichtoberfläche einstellen. Das weitere Whiskerwachstum findet mit konstantem Radius der Au/Si-Tropfen statt. Ein solcher Vorgang während des Whiskerwachstums, d.h. die Auflösung kleiner Au/Si-Tropfen/Whisker zu Gunsten wachsender, größerer Au/Si-Tropfen/Whisker wurden auch von Hannon et al.⁵⁰ beobachtet. Sie ließen Whisker unter CVD-Bedingungen in einem UHV-TEM bei in-situ Beobachtung wachsen.

Aus der Ostwaldreifung ergeben sich folgende wichtige Erkenntnisse für das Whiskerwachstum unter UHV-Bedingungen. Anhand der Balkendiagramme und den angepassten Verteilungskurven $f(r,t)$ in Abb.20-II und in Abb.21-II erhält man die folgende Aussagen für das Whiskerwachstum bei $T_S=525^\circ\text{C}$ und $t=60\text{min}$:

- Der Radius r_1 für das Maximum der Verteilungsfunktion ist für die Au/Si-Inseln von $r_1=56\text{nm}$ für $t=0\text{min}$ auf $r_1=72\text{nm}$ für $t=60\text{min}$ angewachsen.
- Es wachsen nur Whisker mit Radien $r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$ in den Grenzen $r_{\min}=30\text{nm}$ und $r_{\max}=90\text{nm}$
- Ein stabiles Wachstum haben Whisker deren Radien $r \geq r^* = 63.5\text{nm}$ sind.

Der Vergleich von Balkendiagramm und Verteilungsfunktion in Abb.21-II nach einer Wachstumszeit von $t=60\text{min}$ ergibt, dass im Anstiegsbereich die Balken deutlich unter der Verteilungsfunktion liegen. Offensichtlich geht die Auflösung eines Au/Si-Tropfens auf einem wachsendem Whisker schneller vor sich als die Auflösung eines Tropfens auf der Substratoberfläche

für $t=180\text{min}$ in Abb.20-IV. Dies ist nur möglich, wenn die Grenzflächenenergie eines Au/Si-Tropfens auf der Substratoberfläche stets größer ist als die auf einem Whisker.

5.3.3 Übergang zur Gleichgewichtsverteilung beim Whiskerwachstum

Die bisherigen Beobachtungen zum Whiskerwachstum bei $t=60\text{min}$ zeigen im Anfangsbereich eine Abweichung in der Whiskerverteilung zur asymmetrischen Verteilungsfunktion $f(r,t)$ (Gl.13). Es soll untersucht werden, ob solche Abweichungen bereits in der Anfangsphase des Whiskerwachstums auftreten. Zudem ist zu klären, wie sich die Radienverteilungen zu längeren Wachstumszeiten hin verhalten. Hierzu wurden Experimente mit den in Abb.25 angegebenen Wachstumszeiten und weiteren Zeiten von 30min und 45min bei Substrattemperaturen von 525°C durchgeführt.

Die planaren REM-Bilder in Abb.25 verdeutlichen, dass mit zunehmender Wachstumszeit die Whiskerdichte stetig abnimmt. Die Abnahme kann, wie bereits gezeigt, mit Hilfe der Ostwaldreifung beschrieben werden.

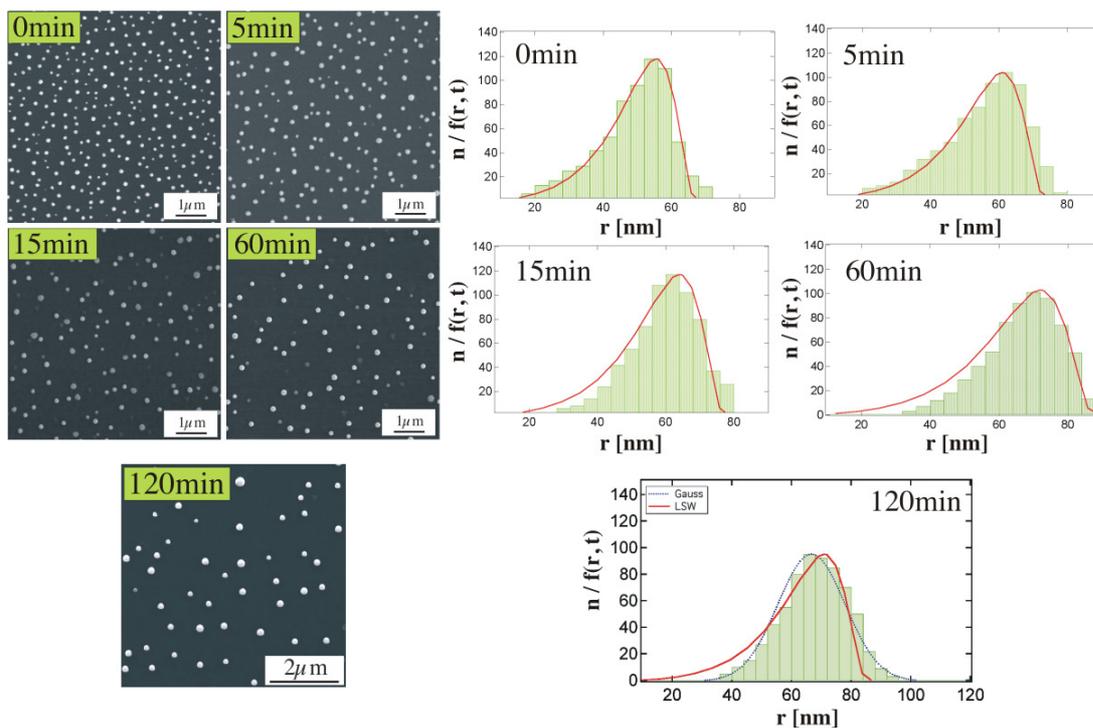


Abbildung 25 | planare REM-Aufnahmen für Whisker mit fünf verschiedenen Wachstumszeiten, $T_S=525^\circ\text{C}$. Die weißen Punkte sind die Au/Si-Inseln, welche sich auf den Si-Nanowiskern befinden. In der rechten Bildhälfte sind die ausgewerteten Whiskerdichten n als Balkendiagramme bzw. die angepassten Verteilungsfunktionen $f(r,t)$ über den Radien dargestellt.

Die sich aus der LSW-Theorie ergebenden Verteilungsfunktionen sind jeweils durch die angepassten rot eingezeichneten asymmetrischen Kurven $f(r,t)$ wiedergegeben. Die Balkendiagramme und die Verteilungsfunktion stimmen für Wachstumszeiten $t=0\text{min}$ und 5min gut überein. Bereits ab $t=15\text{min}$ zeigen Verteilungsfunktion und Balkendiagramm eine deutliche Abweichung, die zu längeren Wachstumszeiten ($t=60\text{min}$) hin größer wird. Die Verteilungen der Whisker zu den Verteilungsfunktionen für Wachstumszeiten von 30min und 45min zeigen einen ähnlichen Verlauf wie für Proben mit $t=60\text{min}$. Für das Whiskerwachstum mit zunehmender Wachstumszeit bedeutet dies, dass die Auflösung der Au/Si-Tropfen schneller erfolgt, als es die LSW-Theorie für den diffusionsbestimmten Stoffübergang beschreibt. Im abfallendem Bereich stimmen die Balkendiagramme und Verteilungsfunktionen bis Zeiten von $t=60\text{min}$ gut überein, d. h. das Wachstum von Whiskern mit Radien $r > r_1$ wird durch den Prozess der Ostwaldreifung beschrieben.

Nach einer Wachstumszeit von $t=120\text{min}$ existiert zwischen Balkendiagramm und der Verteilungsfunktion $f(r,t)$ für den diffusionsbestimmten Stoffübergang keinerlei Übereinstimmung mehr. Sowohl im Verlauf des Anstiegs als auch in dem des Abfalls sind die Unterschiede groß. Die eingezeichnete blaue Kurve entspricht einer Gauß-Verteilung. Diese gibt die Änderung der Zu- bzw. Abnahme der Whisker in den einzelnen Balken gut wieder. Mit zunehmender Wachstumszeit zwischen $t=60\text{min}$ und $t=120\text{min}$ geht das diffusionsbestimmte Wachstum (LSW-Theorie) der Au/Si-Tropfen/Whisker in ein Wachstum unter Gleichgewichtsbedingungen (Gauß-Verteilung) über. Für Wachstumszeiten um 120min hat die Verteilung der Whisker n über r nahezu ein Gleichgewicht erreicht. Hauptsächlich gibt es nur noch Au/Si-Tropfen/Whisker mit Radien $r > r^*$. Diese Beziehung für den Radius r kann nur als Näherung dienen, denn der Verlauf der Whiskeranzahl n über r wird kaum noch durch den diffusionsbestimmten Stoffübergang beschrieben. Die Auflösung der Au/Si-Tropfen/Whisker ist nahezu abgeschlossen. Das weitere Wachstum findet unter konstanten Bedingungen statt. Dies bedeutet, die Au/Si-Tropfengröße und somit der Whiskerradius nehmen nicht weiter zu.

5.3.4 Wachstumsverhalten von Au/Si-Tropfen mit $r > r_{\max}$

Nach den vorangegangenen Betrachtungen findet ein stabiles Whiskerwachstum nur in den Grenzen $r^* < r < r_{\max}$ statt. Bestimmt wird dieses Wachstum durch zwei Diffusionsprozesse der Si-Atome aus dem Si-Verdampfungsstrom mit der Aufdampftrate R_{Si} . Dies sind die Si-Diffusion durch den flüssigen Au/Si-Tropfen bzw. die Oberflächendiffusion. Die Diffusion über den flüssigen Au/Si-Tropfen zum Whisker allein bewirkt kein erkennbares Whiskerwachstum. Maßgebend für das Wachstum ist die Diffusion von Si-Atomen aus der wachsenden Schicht in der Umgebung des Whiskers zur Zwischenschicht von Au/Si-Tropfen/ Whisker. Bei dieser Diffusion handelt es sich um eine reine Oberflächendiffusion. Sie wird durch die Gleichungen in Abschnitt 3.4 beschrieben. Nach diesen Gleichungen nimmt mit zunehmender Temperatur der Diffusionskoeffizient zu und folglich auch die Diffusionslänge L_D . Ein Beispiel für den durch

Oberflächendiffusion entstandenen Graben um den Whisker zeigt das REM-Bild in Abb.17-II. Der zweite Diffusionsprozess ist die Diffusion von Si-Atomen mit der Rate R_{Si} durch den Au/Si-Tropfen über die Zwischenschicht zum Whisker nach dem VLS-Mechanismus.

Für beide Diffusionsvorgänge wird die Diffusion der Si-Atome durch Konzentrationsgradienten bestimmt. Diese Gradienten entstehen durch die Abscheidung der Si-Atome über die Zwischenschicht auf der wachsenden Whiskeroberfläche. Für die diffundierenden Atome von der Fläche zur Zwischenschicht gelten bei konstanter Aktivierungsenergie E_A andere Werte für die Diffusionskoeffizienten D , die Diffusionszeit t und die Diffusionslänge L_D als für die diffundierenden Si-Atome durch den Au/Si-Tropfen. Dieser Diffusionsprozess ist von komplexer Art.

Nach den Bedingungen der Ostwaldreifung gibt es einen maximalen Radius r_{max} für das Whiskerwachstum. Au/Si-Tropfen mit Radien $r > r_{max}$ zeigen kein Whiskerwachstum, während für alle Tropfen, deren Radien $r < r_{max}$ sind, ein Wachstum von Whiskern beobachtet wird. Ein Beispiel hierfür ist das REM-Bild in Abb. 26. Das Wachstum erfolgte unter folgenden Bedingungen: $T_S=495^\circ\text{C}$, $t=120\text{min}$, $d_{Au}=2\text{nm}$ und $R_{Si}=0.5\text{\AA}/\text{s}$. Diese Aufnahme zeigt Whisker und flache Au-Inseln verschiedener Größe, gekennzeichnet mit Pfeilen, auf der gewachsenen Si(111)-Schicht. Für alle flachen Tropfen auf der gewachsenen Si(111)-Schicht gilt immer $r > r_{max}$.

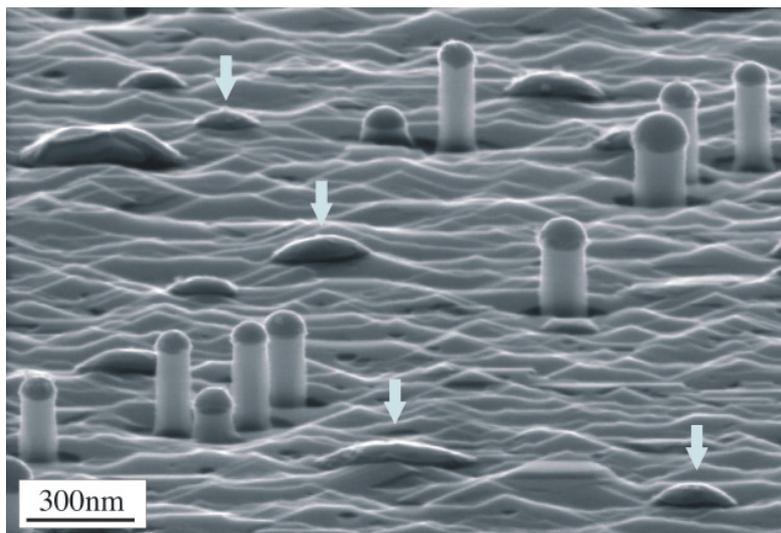


Abbildung 26 | gekippte REM-Aufnahmen von Whiskern und Au/Si-Inseln mit $T_S=495^\circ\text{C}$ und $t=120\text{min}$.

Während des Schichtwachstums bleiben die Au/Si-Tropfen an der Oberfläche der Schicht. Dies bedeutet, die Schicht unter dem Tropfen wächst mit der gleichen Rate wie die Schicht, also nach dem VLS-Mechanismus. Der Wachstumsbeitrag durch Diffusion von Si-Atomen aus der Umgebung wie bei den Whiskern ist für die Inseln unterbrochen.

Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Youngsche Randwinkelgleichung liefern (siehe Abschn. 3.3, Gl.5). Die Gleichung ist gültig für einen Tropfen, der sich für einen bestimmten Winkel α^* im Gleichgewicht mit der festen Oberfläche befindet. Die Gleichung lautet $\sigma_{sf} = \sigma_s - \sigma_f \cos \alpha^*$. In dieser Gleichung sind σ_s die Grenzflächenspannung der festen Phase, σ_{sf} der fest/flüssigen Phase und σ_f der flüssigen Phase. Im allgemeinen sind σ_s und σ_{sf} für eine Temperatur T feste Größen. Die Oberflächenspannung der flüssigen Phase ist vom Kontaktwinkel α abhängig. Es gibt zwei Fälle für die Oberflächenspannung der fest/flüssigen Phase σ_{sf} :

- Ist $\alpha > \alpha^*$ dann ist $\sigma_{sf} < \sigma_s - \sigma_f \cos \alpha$. Eine Diffusion von Adatomen über die Grenzfläche flüssig/fest zur Whiskeroberfläche findet statt, der Whisker wächst.
- Ist $\alpha < \alpha^*$ dann ist $\sigma_{sf} > \sigma_s - \sigma_f \cos \alpha$. Eine größere Grenzflächenspannung σ_{sf} in der fest/flüssigen Grenzschicht als die Differenz der Spannungen von fester Oberfläche und flüssigem Tropfen bedeutet, eine Diffusion von Adatomen in die Grenzfläche ist nicht möglich.

Aus den Experimenten ist es möglich den Kontaktwinkel α für verschieden große Au-Inseln nach der Bedingung $\alpha < \alpha^*$ zu bestimmen. Für Au-Inseln wie in Abb. 26, gewachsen bei $T_S=495^\circ\text{C}$ und $t=120\text{min}$ konnte ein mittlerer Kontaktwinkel von $\bar{\alpha}=35^\circ$ ermittelt werden. Der Winkel α scheint nicht von der Inselgröße abzuhängen. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels für $\alpha > \alpha^*$ stand nur ein Experiment bei $T_S=525^\circ\text{C}$ und $t=0\text{min}$ zur Verfügung. Eine entsprechende TEM-Querschnittsaufnahme ist im folgendem Abschnitt 5.4.1 in Abb. 27-I abgebildet. Die Auswertung einiger Aufnahmen ergab einen Kontaktwinkel von $\bar{\alpha}=42^\circ$. Der Gleichgewichtswinkel α^* könnte bei ca. $\alpha^*=38^\circ-40^\circ$ liegen.

Eine genauere Bestimmung der beiden Kontaktwinkel α konnte wegen Mangels an Experimenten für eine festvorgegebene Temperatur T_S nicht durchgeführt werden. Die obigen Betrachtungen sollen nur einen möglichen Hinweis zur Erklärung für das Wachstum von Whiskern und das Vorkommen von Au-Inseln ohne Whiskerwachstum geben.

5.4 Variation der Wachstumszeit

Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Wachstumszeit und der Dichte, dem Längen- und dem radialen Verhalten von Whiskern wurden zwei Versuchsreihen bei $T_S=525^\circ\text{C}$ und $T_S=545^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die einzelnen Experimente mit den jeweils verwendeten Wachstumszeiten sind in der Tabelle 4 in Spalte 1 aufgelistet. In den Spalten 2 ($T_S=525^\circ\text{C}$) und 3 ($T_S=545^\circ\text{C}$) sind die bestimmten Dichten der Au/Si-Inseln ($t=0\text{min}$) und der Whisker für Wachstumszeiten bis 720min angegeben. Bei allen Experimenten betrug die aufgedampfte Au-Schicht 2nm.

Tabelle 4 | Whiskerdichten bei zwei unterschiedlichen Substrattemperatur und Wachstumszeiten bis 720min

Wachstumszeit t	Dichte ρ ($T_S=525^\circ\text{C}$)	Dichte ρ ($T_S=545^\circ\text{C}$)
0min	7.35Inseln/ μm^2	4.63Inseln/ μm^2
5min	3.88Inseln/ μm^2	2.34Inseln/ μm^2
15min	2.52Inseln/ μm^2	1.48Inseln/ μm^2
30min	2.42Inseln/ μm^2	-
45min	1.78Inseln/ μm^2	-
60min	1.43Inseln/ μm^2	0.72Inseln/ μm^2
120min	1.20Inseln/ μm^2	0.70Inseln/ μm^2
180min	1.09Inseln/ μm^2	-
210min	-	0.69Inseln/ μm^2
240min	0.86Inseln/ μm^2	-
480min	0.83Inseln/ μm^2	0.5Inseln/ μm^2
720min	-	0.52Inseln/ μm^2

5.4.1 Whiskerwachstum im Zeitintervall von 0min bis 45min

Der Einfluss der starken Abnahme der Dichte auf das Wachstumsverhalten der Whisker wurde anhand von charakteristischen TEM-Aufnahmen (Abb.27) näher untersucht.

Das Wachstum von Nanowhiskern in der Anfangsphase ist in den TEM-Bildern in Abb.27 zu sehen. Die vier Bilder zeigen Querschnittsaufnahmen einer Au-Insel (Abb.27-I) und Whisker/ Au-Inseln (Abb.27-II-IV), gewachsen bei einer Substrattemperatur von 525°C . Die nominelle Au-Schichtdicke betrug 2nm. Es wurden Wachstumszeiten von $t=0, 5, 15$ und 45min gewählt. Während dieser Wachstumszeiten sind charakteristische Änderungen beim Whiskerwachstum zu beobachten. Die Au-Inseln sind durch ihren dunklen Kontrast in den TEM-Hellfeldbildern sichtbar, und es wurde eine Au-Insel und Whisker/Au-Inseln mit mittleren Radien gewählt. Die Bilder in Abb.27 zeigen die Au-Insel (Abb.27-I) und die Whisker (Abb.27-II-IV) nach Abkühlung auf Raumtemperatur (RT). Während der Wachstumsphasen sind die Au/Si-Tropfen flüssig und unterscheiden sich in ihrer Morphologie von der kristallinen Phase bei RT. Es ist deshalb nur möglich aus der erstarrten Form der Au-Inseln genäherte Aussagen über die Veränderungen der Au/Si-Inseln beim beginnenden Whiskerwachstum zu treffen. Die einzelnen Bilder zeigen wichtige, zeitabhängige Wachstumsmerkmale.

Im Bild ohne Wachstum mit $t=0\text{min}$ (Abb.27-I) ist zu erkennen :

- Die Au-Insel hat eine ausgeprägt flache, konvexe Form. Eine solche Form wird durch eine starke Bindung der Au/Si-Atome im Tropfen mit der Substratoberfläche bestimmt.
- Die Übergangsschicht vom ehemaligen Au/Si-Tropfen zur Si(111)-Oberfläche ist durch einen dunkleren Kontrast geprägt als der des Si-Substrates. Bedingt durch die Entmi-

schung von Au und Si unterhalb des eutektischen Punktes kondensiert das in der Si-Schicht noch vorhandene Au in viele kleine Au-Inseln im Nanometerbereich. Diese Au-Einschlüsse in der Si-Schicht bewirken die Kontraständerung. Andere Arbeitsgruppen zeigen in ihren Veröffentlichungen ähnliche Beobachtungen.^{105,122}

- Die Ausdehnung der Zwischenschicht ist auf der Seite zum Substrat größer als auf der zur Au-Insel. Der flüssige Au/Si-Tropfen hat offensichtlich vor der Abkühlung die größte, sichtbare Ausdehnung der Zwischenschicht gehabt. Mit der Abkühlung ist der Au-Tropfen bestrebt seine Oberflächenenergie zu minimieren, er versucht sich einer runden Tropfenform anzunähern, worauf auch die kleinen Einschnürungen im Randbereich zur Grenzfläche hindeuten.

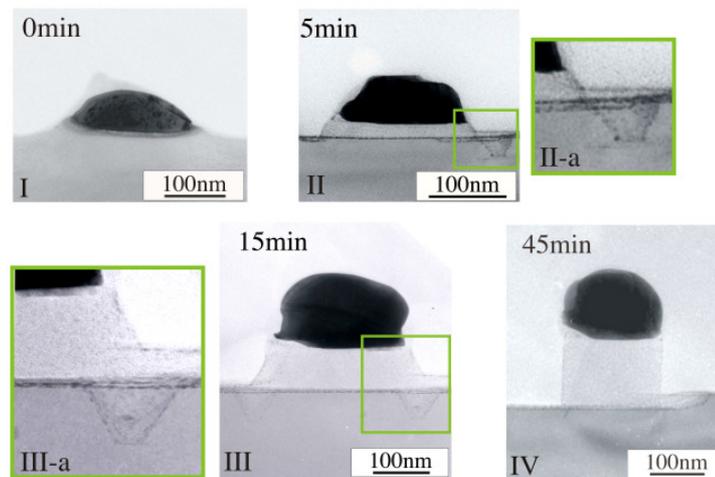


Abbildung 27 | TEM-Querschnittsaufnahmen von Kurzzeitexperimenten für Wachstumszeiten I) $t = 0\text{min}$, II) $t = 5\text{min}$, III) $t = 15\text{min}$ und IV) $t = 45\text{min}$ bei einer Substrattemperatur $T_S=525^\circ\text{C}$

Nach einer Si-Aufdampfzeit von 5 min ist ein deutliches Whiskerwachstum zu erkennen, wie den Bildern Abb.27II und IIa zu entnehmen ist. Wichtige Merkmale für das beginnende Wachstum sind:

- Das Wachstum eines Whiskers ist zu erkennen an der aufgewachsenen Schicht zwischen Substratoberfläche und Au-Insel.
- Die Substratoberfläche ist die einer epitaktisch gewachsenen Si(111)-Schicht, hergestellt mit einer Si-Aufdampfrate von $0.5\text{\AA}/\text{s}$. Mit dieser Rate wächst ebenso der Whisker aus der Gasphase. Allein dieser Dampfstrom von Si-Atomen würde kein sichtbares Whiskerwachstum hervorrufen.

- Das sichtbare Whiskerwachstum wird bestimmt durch die Diffusion von Si-Adatomen aus der Umgebung des Whiskers zur Zwischenschicht Whisker/ Au-Si-Tropfen. Durch diesen Diffusionsvorgang ist ein Graben um den Whisker entstanden, sichtbar an der rechten Whiskerflanke. Der direkte Übergang von Whiskerflanke und Grabenfläche bedeutet, der Whisker ist mittig geschnitten. Die Fortsetzung des Grabens um den Whisker zeigt der dunkle Kontrast durch die Au-Dekoration.
- Durch den Graben wird sichtbar, dass sich der ursprüngliche Radius des Au/Si-Tropfens um etwa 30% verringert hat. Ein Teil des Grabenbodens ist nach 5min Wachstumszeit bereits überwachsen, dies wird durch den parallel zur Oberfläche verlaufenden Si(111)-Grabenboden sichtbar.
- Mit der Verkleinerung des Au/Si-Tropfenradiuses nähert sich der Tropfen immer mehr einer Halbkugelform.
- Die durch die Diffusion von Adatomen entstandenen Seitenflächen bilden mit der (111)-Substratoberfläche einen Winkel von ca. 55° . Nach den Verschiebungsgeschwindigkeiten kann es sich hierbei nur um (100)-Kristallflächen handeln.

Eine Verlängerung der Si-Aufdampfzeit auf 15min zeigt weitere charakteristische Veränderungen im Whiskerwachstum:

- In den Abbildungen 27-III und -III-a ist nach einer Si-Aufdampfzeit von 15min der Radius des Whiskers nahezu konstant. Dies wird deutlich an der linken Whiskerflanke. Sie geht von einer etwa 55° zur Oberfläche geneigten in eine senkrechte (90°) über, d.h. die (100)-Kristallflächen verschwinden und der Whisker wächst mit "(112)"-Seitenflächen.
- Der Au-Insel weist eine annähernd halbkugelähnliche Form auf, d. h. eine Gleichgewichtsform. Mit der Bildung eines halbkugelförmigen Tropfens während des Wachstums hat die Oberflächenenergie ihren kleinsten Wert erreicht und die Energie ist zwischen Grenzfläche und Whiskerwachstumsfront soweit verringert, so dass ein Minimum der Systemenergie existiert. Das weitere Wachstum findet mit konstanten Radien statt.
- Die Seitenflächen des durch Si-Adatom-Diffusion entstandenen Grabens und die Whiskerflanken bilden auch hier einen Winkel von ca. 55° mit der Substratoberfläche.

Mit weiterem Anstieg der Wachstumszeit erreichen immer mehr Au/Si-Tropfen ihre Gleichgewichtsform, entsprechend dem "zylindrisch" wachsenden Whisker mit konstantem Radius in der TEM-Abbildung 27-IV. Die 55° -Flanken der Whisker in den Bildern Abb.27-II und -III sind hier durch die Si-Schicht überwachsen. Das weitere Wachstum des Whisker findet mit konstantem Radius statt.

Mit der Bildung der halbkugelförmigen Tropfenform und dem Übergang von der 55° geneigten Whiskerflanke zur zylindrischen 90° Neigung ist die Veränderung der Wachstumsform abgeschlossen. Dieser Wachstumsbereich von etwa 15min bis 20min wird wie in Abschnitt 5.3.2 gezeigt wurde, durch die Ostwaldreifung bestimmt. Dies bedeutet, für den größten Teil der Au/Si-Tropfen/Whisker mit $r < r^*$ kommt es während des kegelförmigen Wachstums zur Auflösung der Tropfen bzw. Whisker.

Mit dem Erreichen eines konstanten Radius hat die Grenzflächenenergie zwischen Au/Si-Tropfen und Whisker ihr Minimum erreicht. Die bei Raumtemperatur rekristallisierte Au-Insel zeigt bereits eine hexagonale Struktur, die für Wachstumszeiten von mehreren Stunden auch am Whisker nachweisbar ist (Abb.17-II).

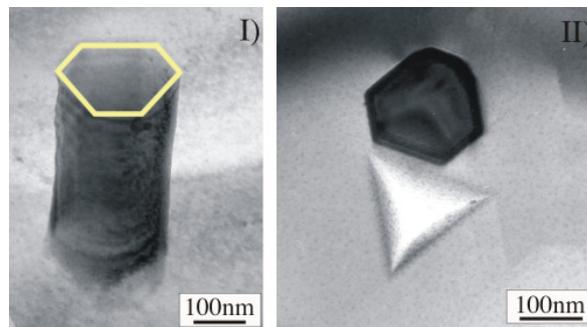


Abbildung 28 | TEM-Aufnahmen von Whiskern mit pseudo-hexagonalen Habitus. I) gekippter Whisker ohne Au-Insel und II) Draufsicht auf Au-Insel. Wachstumsparameter: $T_S = 525^\circ\text{C}$ und $t = 120\text{min}$

Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 28 wiedergegeben. Die TEM-Aufnahmen zeigen eine ausgeprägte hexagonale Wachstumsform für einen Whisker sowie für eine rekristallisierte Au-Insel auf einem Whisker. In Abbildung 28-I ist der pseudo-hexagonale Habitus eines geneigten Whiskers ohne Au-Insel abgebildet. Die Seitenflächen des Whiskers sind fiktive "(112)"-Flächen. Zur besseren Erkennung wurde die hexagonale Form gelb umrandet. Eine gut ausgebildete pseudo-hexagonale Au-Insel auf einem Whisker ist in der planaren Bild in Abb.28-II zu sehen. In beiden Bildern sind die typischen, hexagonalen Wachstumsformen auf Si(111)-Substratoberflächen während des Wachstumsvorgangs entstanden. Diese unterliegen während der Abkühlung keinen Veränderungen. Die Wachstumstemperatur für beide Proben war $T_S = 525^\circ\text{C}$ und die Wachstumszeiten betragen $t = 120\text{min}$.

Das oben beschriebene Wachstumsverhalten der Whisker kann in begrenztem Umfang durch die auftretenden Grenzflächenspannungen bzw. Oberflächenenergien der einzelnen Phasen beschrieben werden. Die allgemeine Beziehung zwischen den einzelnen Grenzflächenspannungen fest(s)-flüssig(f)-dampfförmig(g) ist in Abschnitt 3.3 behandelt worden. Die Youngsche Randwinkelgleichung lautet

$$\sigma_s = \sigma_{sf} + \sigma_f \cos\alpha \quad (21)$$

Es sind im gemeinsamen Kreuzungspunkt (Abb.5-I (Mitte)) σ_s die Grenzflächenspannung der festen Phase (Schicht- bzw. Whiskeroberfläche), σ_f die Grenzflächenspannung der flüssigen Phase (Au/Si-Tropfen) und σ_{sf} die Grenzflächenspannung der fest-flüssigen Phase (Whisker-Au/Si-Tropfen). Die Oberflächenspannungen σ_f und σ_{sf} schließen den Kontaktwinkel bzw. Randwinkel α ein.

Das Auftreten eines Randwinkels bedeutet, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen Oberfläche und Legierungstropfen geringer sind als die zwischen den Flüssigkeitsatomen selbst. Die Form des Au/Si-Tropfens während des Wachstums bestimmt den Randwinkel α . Je größer der Randwinkel wird, desto schwächer ist die energetische Wechselwirkung zwischen Kristall und Flüssigkeit. In der Wachstumsphase bis $t=15\text{min}$ nimmt α stetig zu, ist aber immer kleiner 90° und wird bestimmt durch die Annäherung des Au/Si-Tropfens an die Halbkugelform. Entsprechend ist aus Gl.21 die sogenannte Benetzungsspannung

$$\sigma_s - \sigma_{sf} = \sigma_f \cos\alpha \quad (22)$$

stets positiv. Während dieser Zeit wächst der Whisker kegelförmig. Der Winkel zwischen Whiskerflanke und Oberfläche beträgt annähernd $\alpha'=55^\circ$ (siehe Abb.27-II-III). Aus den rekristallisierten Au-Inseln auf den Whiskern in diesen Bildern ist es nur möglich, die Randwinkel α für die flüssigen Au/Si-Tropfen näherungsweise zu bestimmen. Unter der Annahme der Randwinkel α ist gleich dem Flankenwinkel α' , dann sind für $0 < t < 15\text{min}$ die einzelnen Oberflächenspannungen konstant. Das gleiche gilt auch für Wachstumszeiten $15 < t < 45\text{min}$. Für diese Zeiten hat der Au/Si-Tropfen einen gleichbleibenden halbkugelförmigen Habitus erreicht. Eine quantitative Bestimmung der Oberflächenspannungen ist jedoch nicht möglich, da für keine der Spannungen Werte bekannt sind. Die Ergebnisse aus der Betrachtung mit der Youngschen Randwinkelgleichung sind rein qualitativ. Diese können im begrenzten Maße das Whiskerwachstum in den einzelnen Wachstumsphasen beschreiben, liefern jedoch keine experimentellen Daten für die Oberflächenspannungen bzw. Oberflächenenergien.

5.4.2 Änderung der Whiskerdichte mit der Wachstumszeit

Die planaren REM-Bilder in Abb.25 zeigen eine Abnahme der Whiskerdichte mit zunehmender Wachstumszeit. Dieses Verhalten wurde für zwei Substrattemperaturen $T_S=525^\circ\text{C}$ und $T_S=545^\circ\text{C}$ näher untersucht. Für beide Temperaturen wurden Versuchsreihen bis zu 480min durchgeführt. Die nominell aufgedampfte Au-Schichtdicke betrug für alle Experimente 2nm. Von den ausgeführten Experimenten wurden planare REM-Bilder entsprechend Abb.25 aufgenommen. Aus solchen Abbildungen konnten die Whiskerdichten ρ in Abhängigkeit von der

Wachstumszeit t bestimmt werden. Diese Abhängigkeit ist für beide Substrattemperaturen in Abb.29 dargestellt.

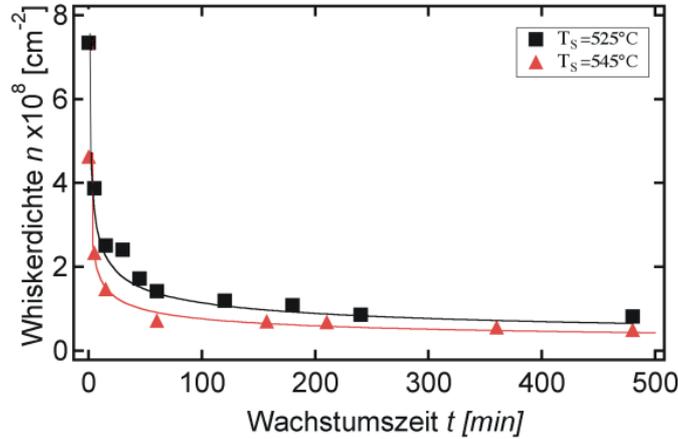


Abbildung 29 | Änderungen der Whiskerdichten ρ mit zunehmender Wachstumszeit für zwei Substrattemperaturen $T_S=525^\circ\text{C}$ (schwarz) und $T_S=545^\circ\text{C}$ (rot). Der stark abfallende Teil der Whiskerdichte entspricht dem Wachstum der Au/Si-Inseln/Whisker nach der LSW-Theorie. Der nahezu konstante Verlauf der Whiskerdichte ist einem Wachstum unter Gleichgewichtsbedingungen zu zuordnen.

Der Verlauf der experimentellen Daten zeigt, dass in den ersten 15min die Whiskerdichte um einen Faktor drei abgenommen hat. Etwa zwei Drittel der Au/Si-Inseln haben sich in dieser Zeit aufgelöst.

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, kann die Auflösung der Whisker, d.h. deren Au/Si-Tropfen durch den Formalismus der Ostwaldreifung beschrieben werden. Bis etwa 15min besteht zwischen Experiment und Theorie gute Übereinstimmung, wie im Verlauf von Verteilungsfunktion $f(r,t)$ und Balkendiagramm für 0min, 5min und 15min in Abb.25 zu sehen ist.

Nach dieser schnellen Abnahme verringert sich die Whiskerdichte mit zunehmender Wachstumszeit bis etwa 60min kontinuierlich. In diesem Übergangsbereich werden die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment immer größer, wie der Verteilungsfunktion und dem Balkendiagramm für $t=60\text{min}$ in Abb.25 zu entnehmen ist. Die Bedingungen für den diffusionsbestimmten Stoffübergang nach der LSW-Theorie sind nicht mehr gegeben. Die Zahl der sich auflösenden Au/Si-Tropfen verringert sich stetig. Mit weiter zunehmender Wachstumszeit bis zu 480min ist die Abnahme der Whisker nur noch geringfügig. Es sind kaum noch Au/Si-Tropfen mit Radien $r < r^*$ vorhanden.

Das Balkendiagramm und die Verteilungsfunktion nach der LSW-Theorie (rote Kurve) für $t=120\text{min}$ in Abb.25 zeigen keinerlei Übereinstimmung. Für das Whiskerwachstum hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, dies zeigt auch die gute Übereinstimmung zwischen Balkendiagramm und angepasster Gaußverteilungskurve (blau). Das weitere Wachstum der Whisker mit

zunehmender Zeit findet unter Gleichgewichtsbedingungen statt.

Der experimentelle Verlauf ist für die Messreihen beider Temperaturen identisch, wobei die Whiskerdichten für die höhere Temperatur stets unter der der niedrigeren Temperatur liegen. Über den gesamten Verlauf der Kurven unterscheiden sich die Whiskerdichten bei der gegebenen Temperaturdifferenz von 20°C um einen Faktor von 1.7. Die Verringerung der Whiskerdichte mit steigender Temperatur bei gleicher Wachstumszeit wird durch die Diffusionsprozesse bei der Bildung der Au/Si-Tropfen bestimmt. Mit Erhöhung der Substrattemperatur werden der Diffusionskoeffizient D (Gl.6) und entsprechend auch der Diffusionsweg L_D (Gl.7) der Au-Atome auf der Oberfläche größer und damit die Anzahl der sich bildenden Au/Si-Tropfen geringer. D.h. mit steigender Temperatur nimmt die Whiskerdichte pro Flächeneinheit kontinuierlich ab.

5.4.3 Zeitliches Längen- und Dickenwachstum der Whisker

Die zeitliche Abnahme der Whiskerdichte ρ kann mit Hilfe der Ostwaldreifung beschrieben werden. Whisker mit Au/Si-Tropfen deren Radien $r > r^*$ sind wachsen auf Kosten sich auflösender Tropfen mit Radien $r < r^*$ (r^* -kritischer Wachstumsradius). Dieses Verhalten zeigen die experimentellen Ergebnisse der Abb.29. Jedoch für Wachstumszeiten von 120min hat sich ein Gleichgewicht eingestellt (Abb. 25), d.h. für das weitere Wachstum bleiben die Radien der Whisker konstant. Es soll näher untersucht werden, welchen Einfluss die Wachstumszeit auf das Längen -und Dickenwachstum hat.

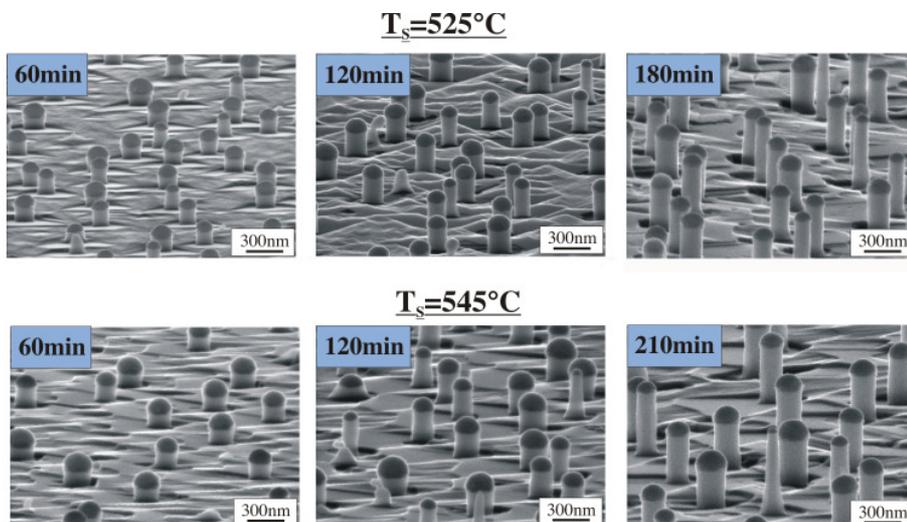


Abbildung 30 | REM-Aufnahmen von Whiskern, gewachsen bei Substrattemperaturen von 525°C und 545°C mit unterschiedlichen Wachstumszeiten

Für die in Tabelle 5 angegebenen Wachstumszeiten bis 210min, Substrattemperaturen von

525°C und 545°C und einer Au-Schicht von 2nm wurden aus REM-Aufnahmen die mittleren Längen \bar{l} und die gemittelten Radien \bar{r} ermittelt. Die REM-Bilder in Abb. 30, lassen erkennen, dass die Längen der Whisker für beide Substrattemperaturen bei gleicher Wachstumszeit nahezu identisch sind und nicht von der Substrattempeartur abhängen.

Auch die Radien sind offensichtlich für Wachstumszeiten oberhalb von 60min bei gleicher Substrattemperatur konstant. Aber mit steigender Temperatur ist eine radiale Zunahme der Whisker zu erkennen.

Für jede der angegebenen Wachstumstemperaturen und Wachstumszeiten in Tabelle 5 wurden mit Hilfe eines Auswerteprogrammes die Längen und Radien von mindestens 1000 Whisker ausgemessen und daraus die Mittelwerte für \bar{l} und \bar{r} bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse für \bar{l} und \bar{r} sind Tabelle 5 enthalten. Die graphische Darstellung \bar{l} über t zeigt Abb. 31.

Tabelle 5 | Mittlere Whiskerlängen \bar{l} und mittlere Radien \bar{r} nach Abb.30 für zwei Wachstumstemperaturen mit unterschiedliche Wachstumszeiten

Zeit t [min]	\bar{l} [nm]	\bar{r} [nm]	\bar{l} [nm]	\bar{r} [nm]
	(T _S =525°C)	(T _S =525°C)	(T _S =545°C)	(T _S =545°C)
0	0	51.7	0	60
15	35	59.1	46	71.3
30	61	65.7	59	80.0
45	95	67.5	81	84.0
60	113	67.5	126	87.5
120	204	67.5	207	87.5
180	350	67.5	-	-
210	-	-	383	87.5

Aussagen aus dieser Darstellung sind:

- Die mittlere Whiskerlänge \bar{l} ist unabhängig von der Substrattemperatur. Dies bedeutet, im untersuchten Temperaturbereich von 500°C-575°C ist die mittlere Whiskerlänge für Wachstumszeiten bis 200min unabhängig von der Wachstumstemperatur.
- Die mittlere Whiskerlänge \bar{l} ist eine lineare Funktion der Zeit t. R_W ist die Wachstumsrate für die sichtbare Whiskerlänge. Durch Anwendung der linearen Regression auf die Messwerte ergibt sich für R_W ein Wert von 0.3Å/s. Dieser Wert gilt für die Si-Aufdampftrate von $R_{Si} = 0.5\text{Å/s}$. Ein mittlerer Whisker hat folglich eine Gesamtwachstumsrate $\bar{R} = R_{Si} + R_W = 0.8\text{Å/s}$. Das Verhältnis $\bar{R} = R_{Si} = 0.8:0.5 = 1.6:1$ bleibt auch für größere und geringere Aufdampfraten erhalten. Der mittlere Whisker wächst um den Faktor 1.6 schneller als die Schicht.

$$\bar{l} = R_W t, \tag{23}$$

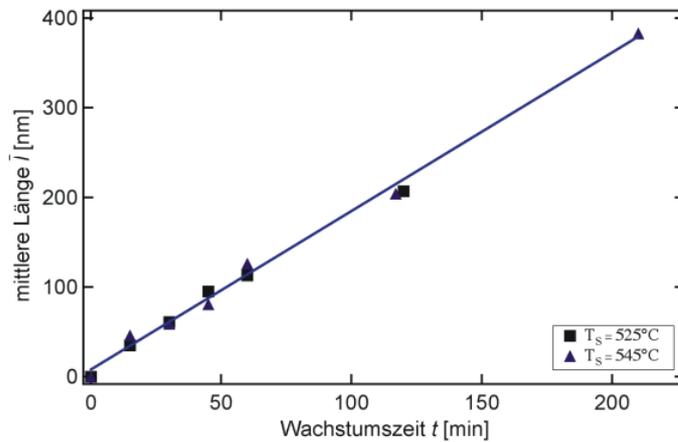


Abbildung 31 | Graphische Darstellung der Ergebnisse aus den Experimenten von Abb.30. Dargestellt ist die mittlere Länge der Si-Nanowisker als Funktion der Wachstumszeit

- Bei tieferen Wachstumstemperaturen ist für Zeiten größer 200min eine Abnahme der Rate R_W feststellbar, d.h. das Whiskerwachstum geht langsamer vor sich. Dieses Verhalten wird durch den begrenzten Diffusionsweg L_D der Si-Atome zur Zwischenschicht Au/Si-Tropfen/Whisker bestimmt. Mit zunehmender Länge der Whisker erreichen immer weniger Si-Atome die Zwischenschicht und der Whisker wächst langsamer. Die Abnahme von \bar{r} für Wachstumszeiten mit $t > 200\text{min}$ wurden nicht weiter ausgewertet und bedarf weiterer Experimente.

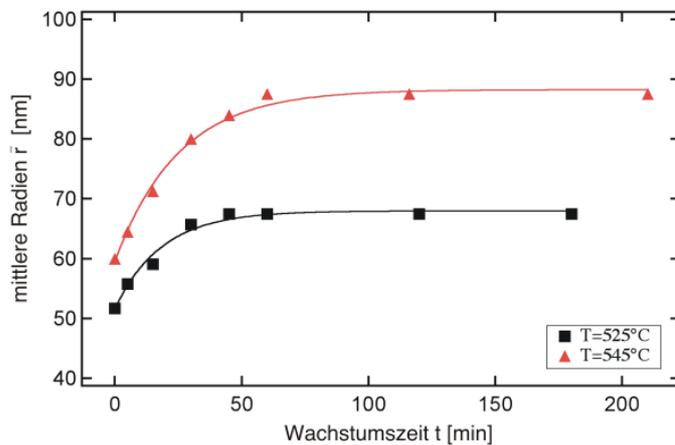


Abbildung 32 | Mittlere Radien \bar{r} der Si- Nanowisker in Abhängigkeit von der Wachstumszeit t für $T_S=525^\circ\text{C}$ (schwarz) und von $T_S=545^\circ\text{C}$ (rot).

Die bestimmten gemittelten Radien \bar{r} aus Tabelle 5 als Funktion der Wachstumszeit t sind in Abb. 32 wieder gegeben. Aus der Darstellung ergibt sich:

- Für Wachstumszeiten bis ca. 20min nimmt \bar{r} für beide Wachstumstemperaturen relativ stark zu. Die Zunahme des Whiskerradius \bar{r} ist die Folge der Ostwaldreifung der Au/Si-Tropfen mit $r > r^*$. Dieser Anstieg von \bar{r} korreliert mit der anfänglichen starken Abnahme der Whiskerdichte (Abb. 29).
- Im Verlauf des weiteren Wachstums bis zu Zeiten von 60min ändert sich der mittlere Whiskerradius \bar{r} nur noch geringfügig. Die Zahl der Au/Si-Inseln mit $r < r^*$ wird mit zunehmender Zeit immer geringer, bis kaum noch sich auflösende Au/Si-Inseln vorhanden sind.
- Im weiteren Verlauf für Zeiten $t > 60\text{min}$ wachsen die Whisker mit konstantem Radius. Alle Au/Si-Inseln mit $r < r^*$ haben sich aufgelöst. Für die Whiskerdichte ist ein Gleichgewicht erreicht.

Die bisherigen Betrachtungen gelten für Whisker mit einem mittleren Radius \bar{r} . Dieses radiale Wachstumsverhalten wird auch in den REM-Bildern in Abb. 30 bestätigt. Zusammenfassend ergeben sich aus den Untersuchungen zum zeitabhängigen Längen- und Dickenwachstum folgende Ergebnisse:

- Das Längenwachstum eines mittleren Whiskers ist eine lineare Funktion der Wachstumszeit und temperaturunabhängig.
- Das mittlere Dickenwachstum der Whisker für Wachstumszeiten $60\text{min} < t < 200\text{min}$ mit $T_S > 525^\circ\text{C}$ ist konstant.

5.5 Variation der Wachstumstemperatur

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das Whiskerwachstum hauptsächlich bei einer konstanten Wachstumstemperatur von $T_S = 525^\circ\text{C}$ untersucht. Es soll nun geklärt werden, welchen Einfluss die Temperatur auf das Whiskerwachstum hat. Hierzu wurden Experimente im Temperaturbereich von 495°C bis 570°C durchgeführt. Alle Experimente wurden bei der gleichen Wachstumszeit $t = 120\text{min}$ mit einer nominellen, aufgedampften Au-Schichtdicke von $d_{\text{Au}} = 2\text{nm}$ und einer Si-Aufdampftrate von $R_{\text{Si}} = 0.5\text{\AA}/\text{s}$ durchgeführt. Die Wachstumszeit von $t = 120\text{min}$ wurde gewählt, da bei dieser Zeit und zu längeren Zeiten hin die Whiskerdichte für jede Wachstumstemperatur nahezu konstant ist (Abb.29). Wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt wurde, ist für Wachstumszeiten von $t = 120\text{min}$ die Ostwaldreifung beendet und die radiale Größenverteilung der Whisker ist die einer Gaußverteilung (Abb.28).

Die Bilder in Abb.33 zeigen vier TEM-Querschnittsaufnahmen von Whiskern, die bei Substrattemperaturen von 495°C , 525°C , 545°C und 570°C gewachsen sind. Im Bild Abb.33-I ist

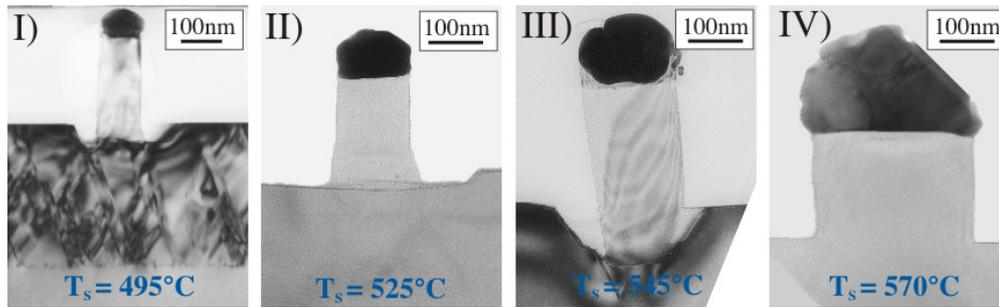


Abbildung 33 | TEM-Querschnittsabbildungen bei Substrattemperaturen von 495°C (I), 525°C (II), 545°C (III) und 570°C (IV). Wachstumszeiten $t=120\text{min}$.

die bei 495°C gewachsene Schicht mit vielen Defekten (Stapelfehler, Korngrenzen, etc.) versehen. Bereits eine Temperaturerhöhung um 30°C, d.h. auf 525°C (Abb.33-II) liefert nahezu defektfreie und epitaktisch gewachsene Schichten, die mit steigender Wachstumstemperatur immer perfekter werden. Von Gossmann et al.⁴⁶ ist bekannt, dass defektfreie, homoepitaktische Si-Schichten auf Si(111)-Oberflächen für Wachstumstemperaturen größer 500°C wachsen. Die in Abb.33-III sichtbaren Störungen in der Schicht und im Whisker sind Verspannungen, welche durch die Präparation hervorgerufen wurden.

Ein charakteristisches Merkmal der Bilderreihe in Abb.33 ist die Dickenzunahme der Whisker mit steigender Temperatur, wobei deren Länge sich kaum ändert. Mit der radialen Zunahme der Whisker nimmt auch der Radius des Grabens um den Whisker zu, wie im Vergleich der Bilder I und II zu sehen ist. Dies bedeutet, mit steigender Temperatur wächst der Diffusionsweg L_D . Nimmt man für den Whisker und den Graben jeweils eine zylindrische Form an, dann zeigen einfache Rechnungen, dass das Volumen des Whiskers V_W gleich dem des entstandenen Grabens V_G ist, also $V_W=V_G$.

Da für eine konstante Wachstumstemperatur T_S die Diffusionslänge L_D (Radius des Grabens) und damit die Dichte der zum Whisker diffundierenden Si-Atome konstant ist, folgt aus der Beziehung $V_W=V_G$:

Dünne Whisker wachsen schneller, dicke Whisker wachsen langsamer.

In den REM-Bildern e-h in Abb.34 ist ein solches Wachstumsverhalten der Whisker bei allen Temperaturen eindeutig erkennbar. Außerdem zeigen die Bilder eine Dickenzunahme der Whisker mit steigender Temperatur. Das Wachstumsverhalten von Whiskern gewachsen nach dem CVD-Verfahren ist entgegengesetzt,⁴⁰ d.h. dicke Whisker wachsen schneller und dünne wachsen langsamer.

In Abb.34 sind in den planaren REM-Bildern der oberen Reihe die Whiskerdichten für vier Substrattemperaturen dargestellt. Rein visuell betrachtet, wird die größte Dichte bei der Wachstumstemperatur von 525°C (Bild b) erreicht, und mit steigender Temperatur nimmt diese ab. Bei der Wachstumstemperatur von 495°C (Bild a) zeigen die Durchmesser der Au-Inseln

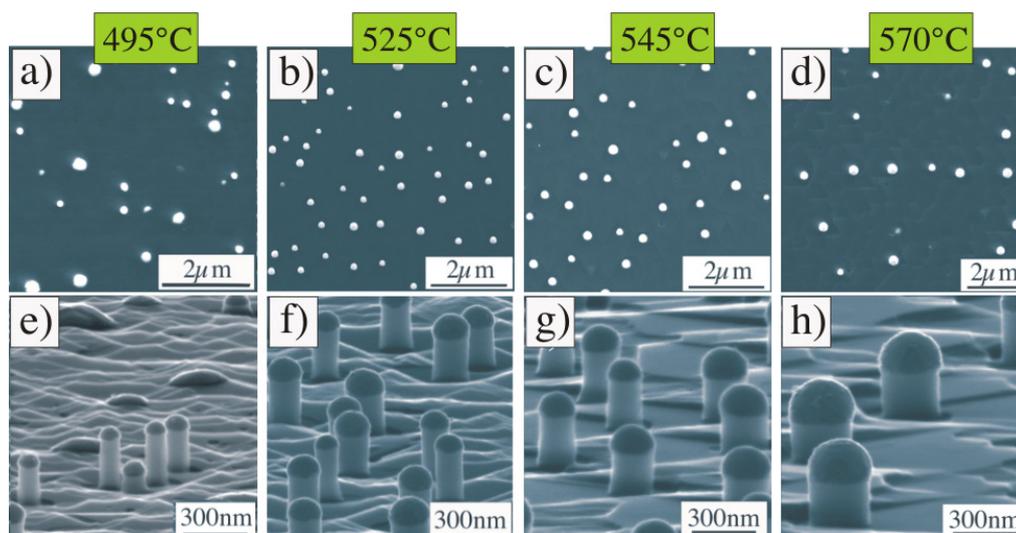


Abbildung 34 | REM-Abbildungen gewachsener Whisker für Wachstumszeiten $t=120\text{min}$ und Substrattemperaturen von 495°C (a,e), 525°C (b,f), 545°C (c,g) und 570°C (d,h)

eine große Schwankungsbreite. Das zugehörige, gekippte REM-Bild e in Abb.34 enthält Whisker und Au-Inseln verschiedener Größen auf der gewachsenen Si-Schicht. Wie in Abschnitt 5.3.4 gezeigt wurde, haben diese Au/Si-Tropfen bereits nach Beendigung der Au-Bedampfung einen Radius $r > r_{\text{max}}$. Das Whiskerwachstum ist hierdurch unterbunden. In der ersten Wachstumsphase, die hauptsächlich durch die Ostwaldreifung bestimmt wird - also in den ersten 15-20 min - wachsen diese Au/Si-Tropfen schneller als die Tropfen auf den Whiskern. Au-Inseln mit Radien von über 150 nm bei der Wachstumstemperatur von 495°C wurden beobachtet. Unter diesen Bedingungen ist die Whiskerdichte bei der Temperatur von $T_S=495^\circ\text{C}$ viel kleiner als die bei $T_S=525^\circ\text{C}$. Mit steigender Wachstumstemperatur nimmt jedoch die Anzahl der Oberflächentropfen stark ab. Bei der Temperatur von 525°C treten sie nur noch vereinzelt auf.

Aus planaren REM-Bildern a-d, wie in Abb.34 wurden die Dichten ρ der Whisker für die vier angegebenen Wachstumstemperaturen bestimmt. Das Ergebnis der Dichtebestimmungen ist in Abb.35 wiedergegeben.

Die Whiskerdichte als Funktion der Substrattemperatur hat bei etwa 525°C ein Maximum und der Gesamtverlauf kann mittels einer Gaußverteilung angepasst werden. Die Abnahme der Whiskerdichte mit steigender Temperatur ab dem Maximum zeigen auch die gekippten Bilder f, g und h in Abb.34. Für alle Abbildungen gelten die gleichen Aufnahmebedingungen (Kippwinkel und Vergrößerung).

Nach den Gleichungen für die Oberflächendiffusion nehmen mit steigender Temperatur der Diffusionskoeffizient D und folglich auch der Diffusionsweg L_D zu. Es bilden sich Au/Si-Inseln mit zunehmenden Au-Anteil. Da die nominelle aufgedampfte Au-Schichtdicke bei allen Wachs-

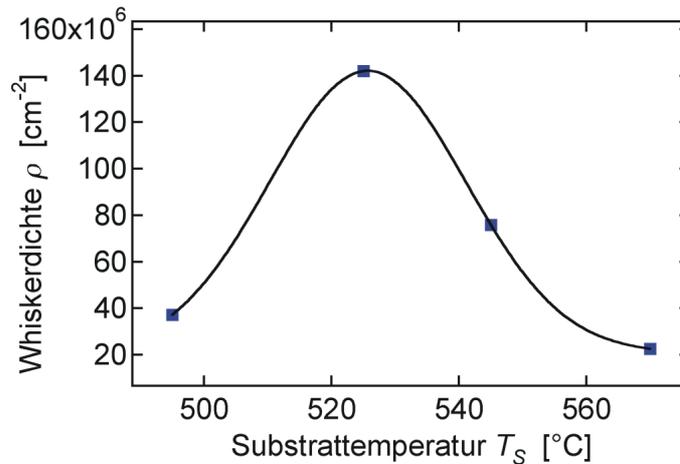


Abbildung 35 | Die Whiskerdichte ρ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_S

tumstemperaturen immer dieselbe war, muss folglich die Whiskerdichte abnehmen. Die bestimmte Whiskerdichte bei 495°C ist mit einem größerem Fehler behaftet. Bei den kleineren Au-Inseln gibt es oft Schwierigkeiten in der Zuordnung Whisker oder Au-Inseln. Obwohl die Au-Inseln im Kontrast ein wenig dunkler sind, ist eine Bestimmung nicht immer eindeutig.

Wie bereits oben aus dem TEM-Bild in Abb.33-II geschlossen wurde, wachsen bei gleicher Substrattemperatur dünne Whisker schneller als dicke. Es soll im Einzelnen geklärt werden, ob dieses Wachstumsverhalten bei allen Temperaturen gültig ist und ob zwischen Whiskerlänge und Whiskerradius eine Abhängigkeit besteht.

Aus einer größeren Anzahl von gekippten REM-Bildern entsprechend e-h in Abb.34 wurden Länge und Radius der einzelnen Whisker bestimmt. Zusätzlich zu den o.g. Wachstumstemperaturen wurden noch Experimente bei $T_S=470^\circ\text{C}$ ausgewertet. Bei dieser Temperatur überwiegen die Au-Inseln auf der gewachsenen Si-Oberfläche stark, und Whisker kommen nur noch vereinzelt vor. Die Resultate aller Auswertungen zeigt Abbildung 36, in der die Länge l der Whisker als Funktion des Whiskerradiuses r dargestellt ist. Parameter ist die Wachstumstemperatur T_S .

Die Darstellung $l=f(r)$ gestattet folgende Aussagen:

- Für alle Wachstumstemperaturen ist die Streubreite der Whiskerlängen nahezu konstant. Eine größere Dichte der Whisker ist im Bereich von $l=175\text{nm}$ bis 230nm zu verzeichnen.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Streubreite der Whiskerradien zu. Dieses Wachstumsverhalten wird durch die Ostwaldreifung während der ersten 20-30min bestimmt.
- Für die gesamten Wachstumstemperaturen hat die Whiskerdichte n als Funktion von r

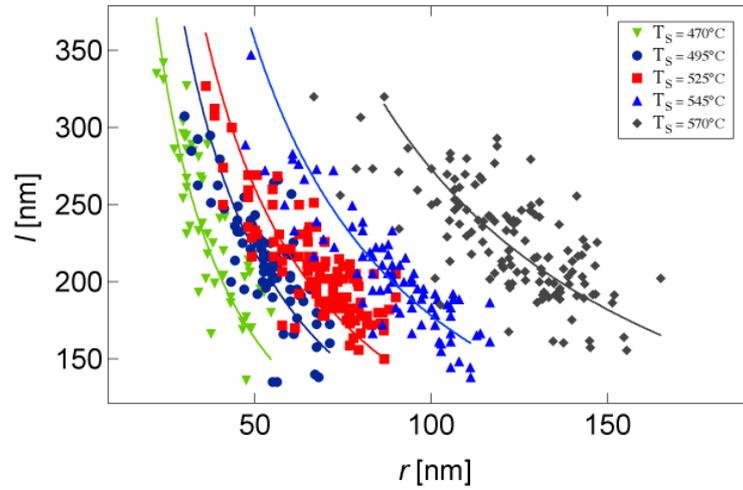


Abbildung 36 | Abhängigkeit des Längenwachstums l vom Radius r der Nanowhisker für Substrattemperaturen von 470°C , 495°C , 525°C , 545°C und 570°C . $t=120\text{min}$.

eine annähernd symmetrische Verteilung und kann anhand einer Gaußfunktion beschrieben werden (siehe Abb.29).

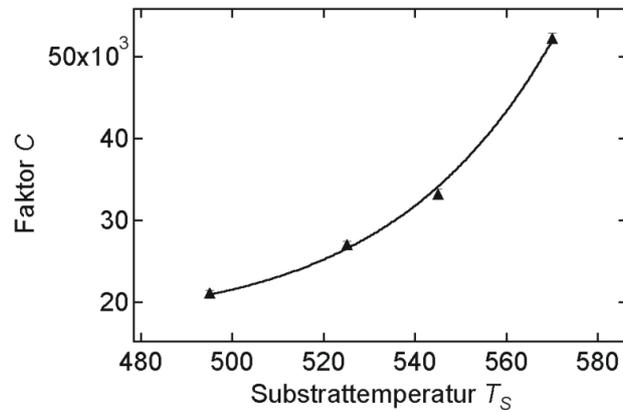


Abbildung 37 | Abhängigkeit des temperaturabhängigen Faktors C von der Substrattemperatur T_S

- An die experimentell ermittelten Messwerte l über r sind für die einzelnen Wachstumstemperaturen angepasste Kurven eingezeichnet, die dem einfachen, empirisch gefundenem Gesetz

$$l = C \cdot \frac{1}{2r} \quad (24)$$

folgen.¹⁰⁶ C ist eine temperaturabhängige Konstante. In Abbildung 37 ist der Faktor C über der Substrattemperatur T_S für die in Abb.36 eingezeichneten Kurverläufe dargestellt. Mit zunehmender Temperatur des Substrates steigt der Faktor C exponentiell an.

- Werden für die einzelnen Substrattemperaturen (Abb.34) die mittleren Whiskerlängen \bar{l} und die mittleren Radien \bar{r} bestimmt und bildet man \bar{l} bzw. \bar{r} über die Substrattemperatur T_S - dargestellt in Abbildung 38, dann sieht man wie erwartet:
 - die Temperatur T_S geht exponentiell in den mittleren Whiskerradius \bar{r} ein.
 - die mittlere Whiskerlänge \bar{l} wird nicht durch die Wachstumstemperatur T_S beeinflusst, sie ist konstant.

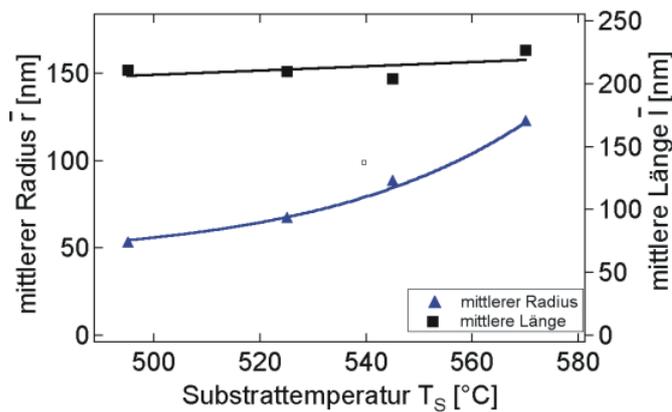


Abbildung 38 | Mittlerer Whiskerradius \bar{r} und mittlere Länge \bar{l} als Funktion der Substrattemperatur T_S .

Zusammenfassend kann festgestellt werden :

- Ab Wachstumstemperaturen von 525°C wachsen Whisker und Si(111)-Schicht defektfrei.
- Dünne Whisker wachsen schneller als dicke Whisker.
- Für Temperaturen kleiner 525°C werden neben den Whiskern Au-Inseln auf der gewachsenen Si-Schicht beobachtet.
- Mit den verwendeten, konstanten Versuchsparametern (t , R_{Si} und d_{Au}) erreicht die Whiskerdichte bei $T_S=525^\circ\text{C}$ ein Maximum.
- Bei allen Wachstumstemperaturen ist der Whiskerradius r umgekehrt proportional zur

Whiskerlänge l .

- Die mittlere Whiskerlänge \bar{l} ist für alle Wachstumstemperaturen konstant.
- Die Wachstumstemperatur geht exponentiell in den Whiskerradius \bar{r} ein.

5.6 Morphologie und Habitus von Si-Nanowiskern auf Si(111)-Substraten

Im Abschnitt 5.4, Abb. 28 sind zwei Whisker abgebildet, die bei $T_S = 525^\circ\text{C}$ und während $t = 120\text{min}$ wuchsen. Von dem gekippten Whisker im Bild I) wurde die Au-Insel abgelöst. Im Bild II) ist der Whisker in Draufsicht dargestellt, so dass nur die Au-Insel sichtbar ist. Die Whisker in beiden TEM-Aufnahmen zeigen einen pseudo-hexagonalen Habitus, dessen Seitenflächen an der Wachstumsfront in (110)-Orientierung wachsen. Wie in der folgenden Abhandlung gezeigt wird, verschwinden diese (110)-Flächen zu Gunsten von (112)-Flächen. Nahe der Wachstumsfront muss folglich eine zwölfere Symmetrie mit alternierenden (110)- und (112)-Flächen existieren. Dieses Wachstumsverhalten wurde bereits von R.S. Wagner¹²⁰ Anfang der 60-iger Jahre an unter CVD-Bedingungen gewachsenen Whiskern beobachtet. Wagner et al. zeigte, dass mit zunehmender Wachstumstemperatur die zwölfere Symmetrie der Seitenflächen (6x alternierend (110) bzw. (112)) über 6x (112)-Flächen in eine Symmetrie mit 3x (112)-Flächen überging. Nach den Bedingungen für die Verschiebungsgeschwindigkeiten von Flächen (Abschn. 3.6) gilt $v_{(110)} < v_{(112)}$. Diese Beziehung bedeutet, die höher indizierte (112) wächst schneller als die (110)-Fläche. Für die Seitenflächen des gewachsenen Whiskers wäre die Schlussfolgerung: aus der anfänglichen Zwölfer-Symmetrie müssten die (112)-Flächen zu Gunsten der (110)-Flächen verschwinden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch ein entgegengesetztes Verhalten.

Im folgenden soll nun an unter MBE-Bedingungen gewachsenen Whiskern geklärt werden, ob es sich bei den (112)-Seitenflächen um reale oder fiktive "(112)"-Flächen handelt. Hierzu wurden Wachstumsversuche bei $T_S = 525^\circ\text{C}$ und $t = 240\text{min}$ durchgeführt. Der Habitus der gewachsenen Whisker ist in den beiden charakteristischen REM-Aufnahmen in Abbildung 39 sichtbar.

Wie in den Bildern zu sehen ist, sind die gewachsenen "(112)"-Flächen keine glatten Flächen. Auf diesen sind während des Wachstumsprozesses Facetten mit konstantem Abstand gewachsen. F.M. Ross et al.¹⁰² haben an in-situ gewachsenen Si-Whiskern in einem UHV-Mikroskop ebenfalls Facetten mit konstantem Abstand beobachtet.

Die (110)-Flächen scheinen reale Flächen zu sein. Auf diesen ist keine Facettenbildung erkennbar. Eine gewisse Rauigkeit auf der (110)-Fläche ist auf dem liegenden Whisker in Abb.39-II zu sehen. Ursache dieser Rauigkeit kann die Bildung von höheren Wachstumsstufen und Au-Dekoration sein, deren Cluster sich bevorzugt an Stufen anlagern.

Der liegende Whisker demonstriert besonders gut, dass an der Wachstumsfront die sechs (110)-Flächen, die bestimmenden Flächen sind. Während des Wachstums werden diese Flächen stetig kleiner und verschwinden. Die sechs "(112)"-Flächen mit den Facetten wachsen kontinuierlich und diese bilden schließlich den hexagonalen Habitus des Whiskers, was besonders

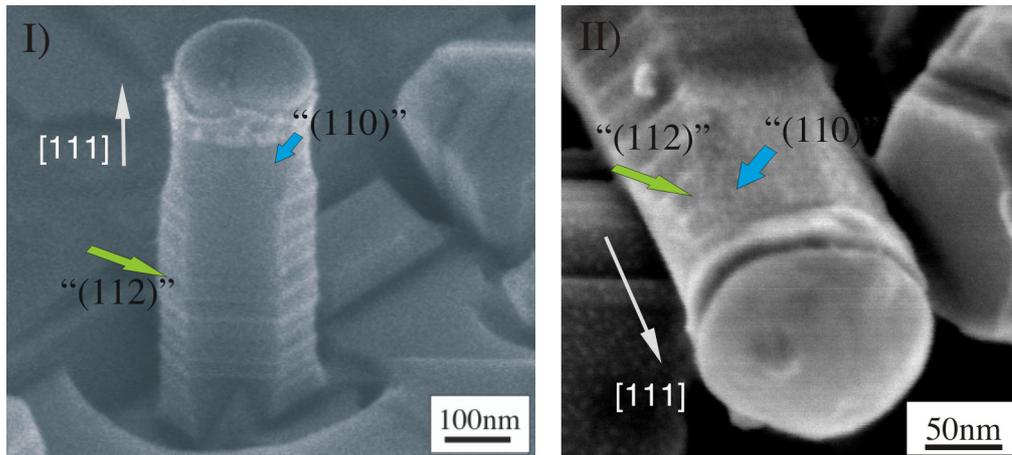


Abbildung 39 | Gekippte REM-Abbildungen von Nanowiskern mit "sägezahnartigen" Begrenzungen auf den fiktiven (112)-Seitenflächen. Die Wachstumsbedingungen waren $T_S = 525^\circ\text{C}$ und $t = 240\text{min}$.

gut in Abb. 39-I zu sehen ist. Offensichtlich werden durch bestimmte Flächen der Facetten die Symmetrie des Whiskers bestimmt und die "(112)"-Flächen sind nur fiktive Flächen. Nach den Bedingungen der Verschiebungsgeschwindigkeiten für das Flächenwachstum müssen dies Kristallflächen sein, deren Verschiebungsgeschwindigkeit kleiner als die der (110)-Flächen sind. Das Material für das Wachsen der Facetten und der "(112)"-Flächen wird einmal aus dem diffundierenden Si-Atomen aus der Umgebung des Whiskers und zum zweiten direkt aus dem Dampfstrom geliefert. Letzteres wird erkennbar an den drei Elektronenstrahlverdampferquellen, welche sich in einer Ebene befinden, wie in Abb. 12 zu erkennen ist. Zur Wafernormalen, d.h. [111]-Wachstumsrichtung des Whiskers trifft der Si-Dampfstrom unter einem Winkel von ca. 21° auf den Whisker.

Verdoppelt man die Wachstumszeit von $t = 240\text{min}$ auf $t = 480\text{min}$ bei einer Substrattemperatur von $T_S = 545^\circ\text{C}$, dann wachsen Whisker deren oberer Wachstumsteil nur noch durch die Aufdampfrate R_{Si} bestimmt wird. Das Whiskerwachstum stagniert, denn Whisker und Schicht wachsen mit der gleichen Rate. Diffundierende Si-Atome aus der Umgebung des Whiskers erreichen die Au/Si-Zwischenschicht/Whisker nicht mehr. Der Diffusionsweg L_D der Si-Atome ist begrenzt und die diffundierenden Atome bewirken ein Dickenwachstum der Whisker. Die TEM-Querschnittsaufnahme in Abb. 40 zeigt einen solchen Whisker mit allen typischen Wachstumsmerkmalen.

In der unteren Hälfte des Whiskers sind unter anderem zwei gut ausgebildete Kristalle für das Dickenwachstum zu sehen. Diese sind schwarz umrandet und zusätzlich vergrößert abgebildet. Die beiden Kristallflächen senkrecht zur Wachstumsrichtung des Whiskers sind (111)-Flächen (rot markiert). Solche Flächen bestimmen auch das Whiskerwachstum. Die beiden weiteren gut ausgebildeten Kristallflächen (ebenfalls rot markiert), die einen Winkel von 20°

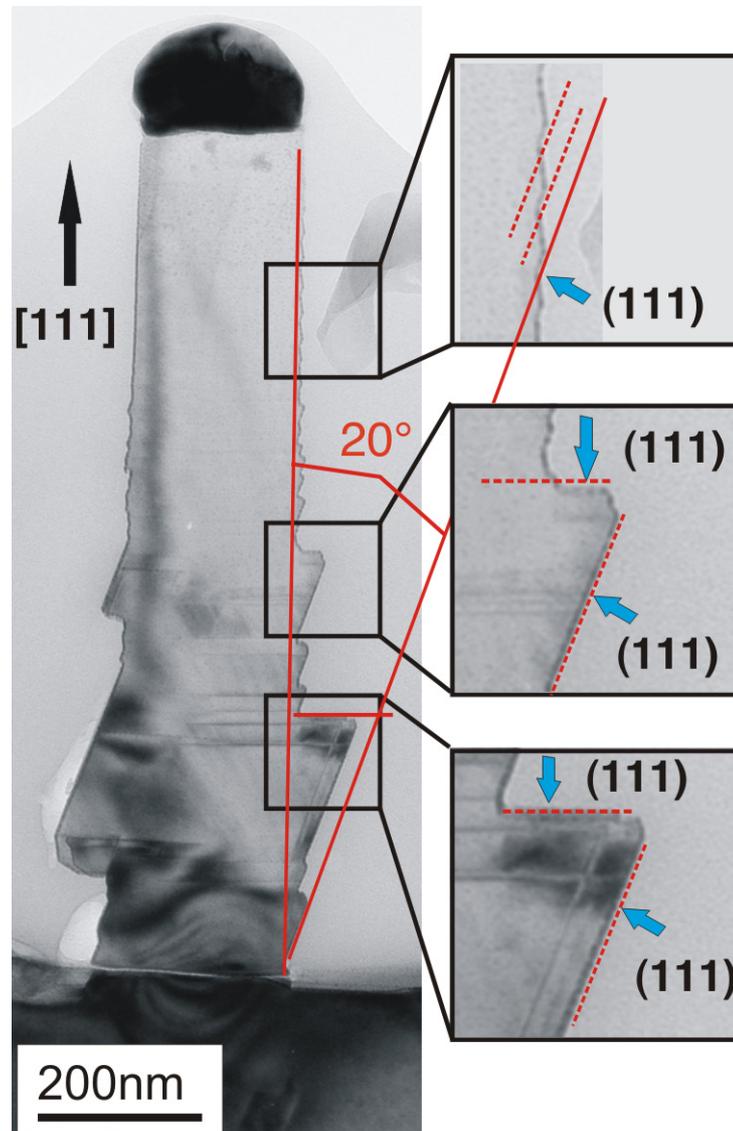


Abbildung 40 | TEM-Querschnittsaufnahme eines typischen Si-Nanowiskers, gewachsen bei $T_S=545^\circ\text{C}$, $t=480\text{min}$).

zur Wachstumsrichtung des Whiskers bilden, sind ebenso (111)-Flächen. Ein Vergleich der Winkel in der Kristallflächendarstellung der Verschiebungsgeschwindigkeit in Abb. 9 bestätigt dies. Die fiktive "(112)"-Kristallfläche verläuft parallel zur Wachstumsrichtung des Whiskers. Betrachtet man den oberen Teil des Whiskers in Abb. 40 genauer, dann sieht man auch hier Facetten, wie in den REM-Aufnahmen von Abb. 39, die in der Vergrößerung gut sichtbar sind. Diese Facettenflächen verlaufen parallel zur verlängerten roten Linie der (111)-Kristallfläche und den beiden punktierten Linien. Hieraus folgt, die Hauptflächen der Facetten sind (111)-Flächen und nach der Regel der Verschiebungsgeschwindigkeiten ist $v_{(111)} < v_{(110)}$. Die (111)-Flächen wachsen langsamer als die (110)-Kristallflächen. Die (111)-Fläche wächst auf Kosten der (110)-Fläche bis Letztere vollständig verschwunden ist. Dieses Verhalten zeigen die beiden REM-Bilder in Abb. 39. Durch die dominanten (111)-Kristallflächen an den Facetten wird der hexagonale Habitus des Whisker bestimmt. In keiner Wachstumsphase konnte ein zylindrisches Whiskerwachstum beobachtet werden.

Um einen Überblick über die Morphologie der Whisker von der Wachstumszeit zu erhalten, wurden drei Experimente unter gleichen Wachstumsbedingungen $T_S = 545^\circ\text{C}$ und $R_{Si} = 0.5 \text{ \AA/s}$ durchgeführt. Die Wachstumszeiten betragen 360min, 480min und 720min. Typische REM-Aufnahmen der einzelnen Experimente sind in Abbildung 41 dargestellt.

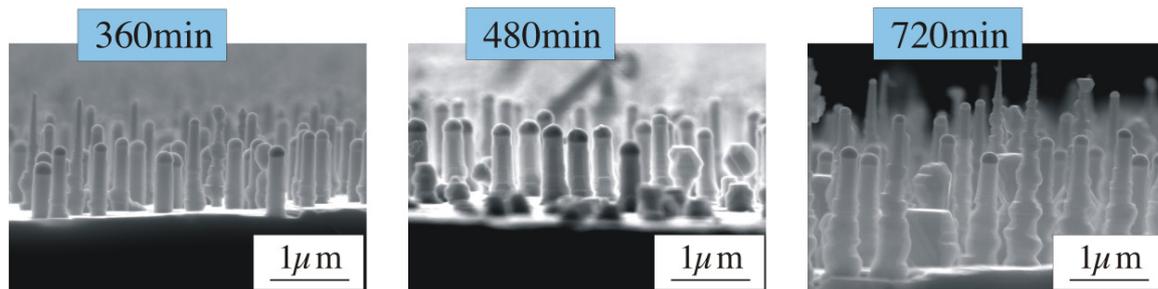


Abbildung 41 | REM-Aufnahmen von Si-Whiskern für drei Wachstumszeiten. Die Wachstumsparameter waren $T_S = 545^\circ\text{C}$, $R_{Si} = 0.5 \text{ \AA/s}$ und $d_{Au} = 2 \text{ nm}$.

Bereits nach 360min Wachstum ist bei den dünneren, langen Whiskern ein Dickenwachstum sichtbar. Die Whisker sind bereits länger als der Diffusionsweg für die Si-Oberflächenatome. Das Längenwachstum der dünnen und auch mit weiterer, zunehmender Wachstumszeit der dickeren Whisker ist allein durch die Aufdampftrate R_{Si} gegeben. Nach einer Zeit von 480min zeigen fast alle Whisker ein Dickenwachstum. Dieses verstärkt sich mit zunehmender Wachstumszeit (720min). Whisker ohne Dickenwachstum mit hexagonalem Habitus werden bei einer Wachstumstemperatur von $T_S = 545^\circ\text{C}$ bis ca. 300min Wachstumszeit erhalten. Dies betrifft sowohl die schneller wachsenden dünnen als auch die dickeren langsamer wachsenden Whisker. Bis zu dieser Wachstumszeit von 300min erreichen noch alle diffundierenden Si-Atome die Zwischenschicht Au/Si-Tropfen/Whisker. Diese tragen mit einer mittleren Wachstumsra-

te $\bar{R}_W=0.3\text{\AA}/s$ bei einer Aufdampfrate von $R_{Si}=0.5\text{\AA}/s$ zum stetigen Whiskerwachstum bei. Nach 300min Wachstumszeit erreichen die Whisker Längen zwischen 600nm bis 700nm, wobei der mittlere Radius $\bar{r}=85\text{nm}$ bis 90nm beträgt.

Weitere Wachstumsexperimente zum Dickenwachstum bei anderen Temperaturen wurden aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

5.7 Einfluss der Si-Aufdampfrate auf das Whiskerwachstum

Im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden wurde im Rahmen dieser Arbeit eine geringe Si-Aufdampfrate⁵⁸ bei der MBE-Herstellung von Whiskern verwendet. Um Aussagen über den Einfluss der Si-Aufdampfrate auf das Wachstum von Si-Nanowiskern treffen zu können, sind Versuchsreihen mit unterschiedlichen Si-Raten durchgeführt worden.

Das Wachstum von Si-Whiskern erfolgte auf chemisch gereinigten und oxidfreien As dotierten Si(111)-Substraten (spezifischer Widerstand $R_s < 0,005\Omega\text{cm}$) bei gleichen Substrattemperaturen $T_S = 525^\circ\text{C}$ und Aufdampfzeiten von $R_{Si}=0.5\text{\AA}/s$. Die Si-Aufdampfzeit für alle Wachstumsexperimente war stets $t=60\text{min}$. Nach einer Wachstumszeit von 60min ist die Whiskerdichte nahezu konstant (siehe Abb.35-I).

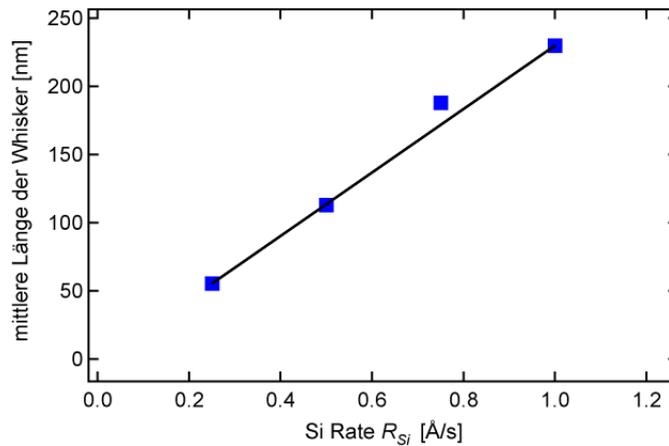


Abbildung 42 | Abhängigkeit der mittleren Länge \bar{l} der Nanowisker von der Siliziumaufdampfrate R_{Si} . Wachstumsbedingungen waren: $T_S=525^\circ\text{C}$ und $t=60\text{min}$.

Für jede Aufdampfrate wurden die Längen von etwa 500Whiskern bestimmt und aus diesen dann die gemittelten Längen \bar{l} berechnet. Diese Länge \bar{l} ist in Abb.42 über der Si-Aufdampfrate R_{Si} dargestellt und es gibt die einfache lineare Beziehung

$$\bar{l} = a \cdot R_{Si} \quad (25)$$

dabei ist a eine Konstante und R_{Si} die Aufdampfrate. Für das Wachstum bei $T_S = 525^\circ\text{C}$ und

$t=60\text{min}$ ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden der Wert $a=228$. Die mittlere Wachstumsrate R_W des Whiskers ist folglich

$$R_W = \frac{\bar{l}}{t} = \frac{a}{t} \cdot R_{Si} \quad (26)$$

Diese Beziehung gilt jedoch nur für den sichtbaren, ausgemessenen Bereich der Whisker. Über das mit dem Whiskerwachstum gleichzeitig auftretende Schichtwachstum und die sich daraus ergebenden Beziehungen wurde in Abschnitt 5.4.3 näher eingegangen. Aus der Gl.26 folgt, dass die Whiskerrate R_W eines Si-Whiskers stets proportional der Si-Aufdampftrate R_{Si} ist. Diese lässt sich bei einer Si-Aufdampftrate im Bereich zwischen 0.25Å/s und 1.00Å/s durch eine lineare Funktion beschreiben. Hieraus ergibt sich, dass keine Sättigungserscheinungen beim Wachstum der Whisker erkennbar sind. Dies gilt für sämtliche Wachstumstemperaturen und Zeiten, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Für alle durchgeführten Wachstumsexperimente wurde stets eine konstante Si-Aufdampftrate R_{Si} von 0.5Å/s gewählt. Nach Gl.26 ergibt sich somit für die Whisker eine Wachstumsrate $R_W=0.33\text{Å/s}$. Die gesamte mittlere Wachstumsrate eines Whiskers beträgt somit $\bar{R}=R_{Si}+R_W=0.83\text{Å/s}$. Dieser Wert ist identisch mit dem in Abschnitt 5.4.3. Massspektrometrische Messungen ergaben, dass bei dieser Aufdampftrate hauptsächlich Si-Monomere in der Gasphase existieren.

Bei den hergestellten Whiskerproben existiert eine mittlere Wachstumsrate R_W (Gl. 26). Diese bezieht sich jedoch nur auf das Längenwachstum der Nanowisker.

6 Erzeugung geordneter Goldinseln mittels Nanokugel-Lithographie

In den letzten Jahren ist das Interesse an geordneten Nanostrukturen enorm gestiegen. Dies wird an der Vielzahl von Arbeiten, welche das Whiskerwachstum mit Masken abhandeln, gezeigt.

Als Substrat werden Halbleitermaterialien (Si, III-V-Halbleiter), Isolatoren (Saphir, SiO₂) und andere Materialien verwendet. Die Herstellung von geordneten Metallinseln für das Whiskerwachstum erfolgt durch unterschiedliche Methoden (Tab.6), wie z.B. Lochschablonen, Nanoabdruck-Lithographie oder geordnete Polystyrol(PS)-Kugeln. Bei den Whiskern handelt es sich hauptsächlich um Halbleitermaterialien.

Die Tabelle 6 gibt einen Überblick über die bekanntesten Methoden zur Herstellung geordneter Whisker aus verschiedenen Materialien.

Tabelle 6 | Überblick über die bekannten Methoden zur Herstellung von geordneten Nanowiskern

Material des Substrats	Methode	Durchmesser der Whisker	Material der Whisker	Referenz
Si(111):B	Loch-Schablone		Si	58
n-Si(111)	PS-Kugeln	20-200nm	C	60
Saphir (2-1-10)	PS-Kugeln	50-150nm	ZnO	124
Saphir	PS-Kugeln	< 200nm	ZnO	103
Saphir	Goldmembran	40-200nm	ZnO	31
Si(111):Sb	PDMS Schablone	30-120nm	Si	56
Polymer-Folie	Ionen-Ätzen	< 100nm	Cu	24
AlGaAs/GaAs	Polymer-Maske	1-20nm	AlGaAs/GaAs	51, 52
Saphir	Copolymer Micellen	< 100nm	ZnO	44
	Nanolithographie			
III-V(111):B	Nanoabdruck- Lithographie	290nm		85
Si/SiO ₂	Nanoabdruck- Lithographie	< 20nm		88
	Puls-Elektro-Abscheidung	35-50nm	Bi _{1-x} Sb _x	76
	nanoporöse Aluminium-Membran	> 100nm	Si	14
versch. Substrate	PDMS Schablone	15-20nm	ZnO	47
	elektrochemische Herstellung			67

Zur Zeit ist nichts über vorgegebenes, geordnetes Wachstum von Si-Whiskern mittels MBE im nm-Bereich auf Si(111) Substraten bekannt. Aus diesem Grund wurde das Wachstum von Si-Whiskern mit Hilfe von Masken aus PS-Kugeln näher untersucht.

6.1 Geordnete Strukturen mittels Polystyrol-Kugeln

Zur Herstellung geordneter Goldinseln auf einem Si(111) Wafer wird dieser mit einer chemischen Standardreinigung (RCA I) gesäubert und somit eine hydrophile Oberfläche erzeugt.

Anschließend wird das Substrat mehrmals in Reinstwasser gespült und bis zur Verwendung im selbigen gelagert.

Vor dem Aufbringen der monodispersen PS-Kugeln, wird die wässrige Suspension mit 0,25% Triton X100 in Methanol verdünnt. Der Verdünnungsgrad wurde eingestellt in Abhängigkeit vom Durchmesser der verwendeten Partikel und der gewünschten Schichtvariante - Mono- (Abb.43-(a)) bzw. Doppelschicht (Abb.44-(a)) - und betrug meistens 1:1.

Danach werden zwischen $2,5\mu\text{l}/\text{cm}^2$ und $10\mu\text{l}/\text{cm}^2$ Suspension auf das frisch chemisch gereinigte Substrat aufgebracht, verteilt und bei 200-1500rpm in einer Zentrifuge abgeschleudert. Dabei ist die Drehzahl abhängig vom Kugeldurchmesser sowie von der Schichtvariante.

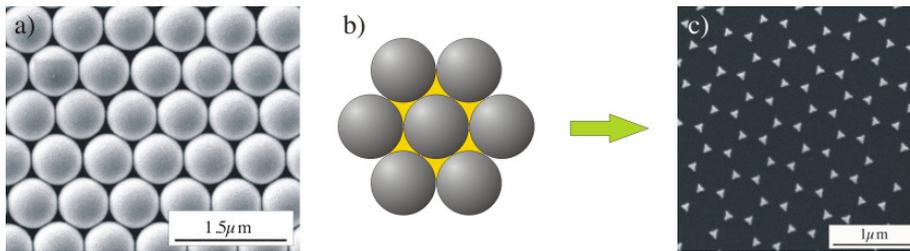


Abbildung 43 | a) REM-Aufnahme einer Monolage Polystyrolkugeln auf Si(111), b) Kugelmodell, freie Bereiche sind gelb markiert und c) REM-Aufnahme geordneter Au-Inseln auf Si(111).

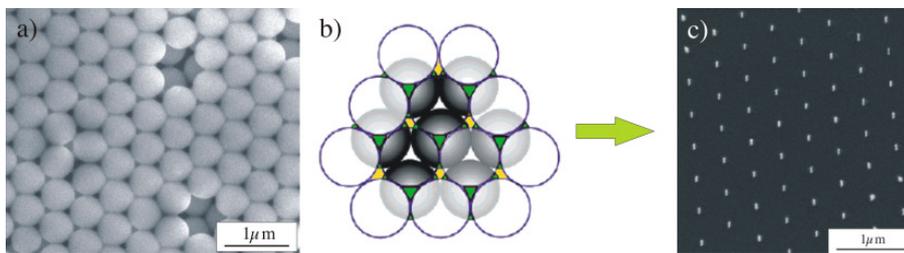


Abbildung 44 | a) REM-Aufnahme einer Doppelschicht Polystyrolkugeln auf Si(111), b) Kugelmodell, freie Bereiche sind gelb markiert und c) REM-Aufnahme geordneter Au-Inseln auf Si(111).

Durch Verdampfen von Gold in einer Hochvakuumanlage B30.2 bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar von einem Molybdänschiffchen können verschieden dicke Au-Schichten auf eine Probe aufgedampft werden. Bei allen Au-Bedampfungen befindet sich das Substrat auf Raumtemperatur. Die Kontrolle der Schichtdicke erfolgte über einen Schwingquarz. Das Gold befindet sich nur auf den freien Bereichen des Substrates, der sich berührenden PS-Kugeln. In den Modellen der Abbildungen 43-(b) und 44-(b) sind diese Bereiche farbig (gelb) gekennzeichnet.

Die Entfernung der Kugelmasken erfolgte durch Behandlung der Proben im Ultraschallbad in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) für 2min. Nachfolgend wurden die Proben mit Azeton/Ethanol/ H_2O gespült.

Die anschließend durchgeführten REM-Untersuchungen zeigen, gleichgroße und periodisch geordnete Au-Inseln, in Abb.43-(c) für eine Monoschicht (1ML) und in Abb.44-(c) für eine Doppelschicht (2ML) PS-Kugeln. Für die in Abb.43-(a),(c) und Abb.44-(a),(c) dargestellten Experimente wurden Kugeln mit Durchmessern von 488nm verwendet.

Einfache geometrische Rechnungen zeigen für dichtgepackte Kugeln

- dass die Anzahl der Au-Inseln für eine Monolage PS-Kugeln pro Flächeneinheit N_{Mo} doppelt so groß ist, wie für zwei Monolagen $N_{Bi} : N_{Mo} = 2N_{Bi}$
- dass die Inselgröße I_{Mo} nahezu doppelt so groß ist wie I_{Bi} ($I_{Mo} = 2I_{Bi}$), d. h. die Goldmenge n_{Au} , welche bei einer Monolage PS-Kugeln abgeschieden wird, ist zweimal größer als die bei einer Doppelschicht

$$n_{Au_{Mo}} : n_{Au_{Bi}} = 2 : 1 \quad (27)$$

6.2 Epitaktisches Wachstum periodisch geordneter Si-Whisker

Für die Maskenherstellung der Au-Inseln standen verschiedene Größen von PS-Kugeln zur Verfügung. In Tab.7-Spalte 1 sind die Durchmesser der verwendeten PS-Kugeln angegeben. Die nominelle aufgedampfte Au-Schichtdicke, welche mit einem Schwingquarz gemessen wurde, ist in der zweiten Spalte der Tab.7 aufgeführt.

Tabelle 7 | experimente zum Si-Whiskerwachstum in Abhängigkeit von der Polystyrolkugelgröße auf Si(111):As

Kugeldurchmesser	Au-Schicht d_{Au}	Substrattemperatur T_S	Wachstumszeit t
1320nm	50nm	570°C	36min
1040nm	25nm	570°C	36min
600nm	20nm	570°C	51min
600nm	20nm	520°C	51min
488nm	10nm	520°C	51min

Die Substrate werden nach der Aufdampfung geordneter Au-Inseln und dem Entfernen der PS-Kugel in die MBE-Anlage zum Whiskerwachstum geschleust. Bei allen Whiskerwachstumsexperimenten wurde das natürliche SiO_2 durch Heizen des Substrates auf eine Temperatur von 850°C für 5min entfernt. Bei dieser Temperatur können sich Au-Inseln nahezu gleicher Größe bilden. Diese Inselbildung zeigen die REM-Aufnahmen der Abb.45-(a) und Abb.46-(a).

Das Substrat für das geordnete Whiskerwachstum unter dem Au-Tropfen und auch in dessen Umgebung unterscheidet sich grundsätzlich von dem für das statistische Wachstum. Für das statistische Wachstum der Si-Whisker wurden die Substrate nach der chemischen Reinigung

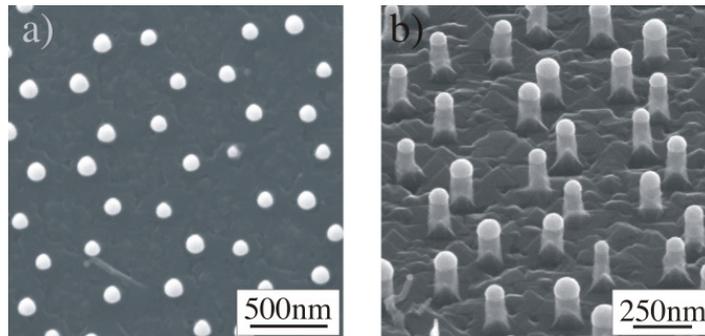


Abbildung 45 | REM-Aufnahmen geordneten Whiskerwachstums mittels einer 1ML PS-Kugel-Maske (Durchmesser 600nm) bei $T_S = 520^\circ\text{C}$ und $t = 51\text{min}$. a) Draufsicht, b) um 60° zu a) gekippt. Beginn des Aufdampfens von Si bei $T_S = 850^\circ\text{C}$, da sich die natürliche Oxidschicht unter den Au-Inseln befindet.¹²⁰

durch Heizen bei 850°C für 20min in der MBE-Kammer von der natürlichen Oxidschicht befreit. Auf diese oxidfreien Oberflächen fand in-situ die Bedampfung mit Au und das weitere Whiskerwachstum statt.

Die Au-Bedampfung der Substrate für das geordnete Whiskerwachstum geschah jedoch unter Vakuumbedingungen im 10^{-6}mbar -Bereich bei Raumtemperatur. Unter der Au-Schicht befand sich immer die natürliche Oxidschicht auf der Substratoberfläche. Durch das Aufbringen und Entfernen der PS-Kugeln nach der Au-Bedampfung und die Behandlung der Oberfläche mit kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln wird diese stark verschmutzt sein. Auch nach dem Heizen auf 850°C unter UHV-Bedingungen bleibt der Kohlenstoff auf der Substratoberfläche erhalten und beeinflusst das anfängliche Si-Schichtwachstum derart, indem es nur bei der Reinigungstemperatur $T_S = 850^\circ\text{C}$ möglich ist.

Der Durchmesser der PS-Kugeln, welche hauptsächlich als Maskengrundlage verwendet wurden, war 600 nm. Das anschließende Wachstum von Whiskern fand bei einer Substrattemperatur von 520°C bzw. 570°C mit einer Si-Aufdampftrate von $0,05\text{nm/s}$ statt. Die dabei verwendete Aufdampfzeit betrug stets 51min (Tab.7).

Die REM-Aufnahmen der Abb.45 zeigen die typische hexagonale Anordnung der Whisker bei einer PS-Monolagenmaske in Draufsicht (a) und 60° zur Draufsicht gekippten Abbildung (b). Eine ebenfalls periodisch geordnete Anordnung der Whisker erreicht man mit PS-Doppelschichten als Maske (Abb.46). Wie erwartet, bestätigen die Abbildungen Abb.45 und Abb.46 die berechneten Dichteverhältnisse der Whisker im Bezug zur verwendeten Maske (Gl.27).

Anhand von REM- und TEM-Querschnittsaufnahmen wurde das Längen- zu Radien-Verhältnis der Si-Nanowhisker, welche mittels PS- Mono- bzw. PS-Doppelschichten als Masken hergestellt wurden, näher untersucht. Dabei zeigt sich, dass die periodisch geordneten Whisker gleiches Wachstumsverhalten zeigen, wie die in Kap.5.5 näher untersuchten Si-Whisker mit

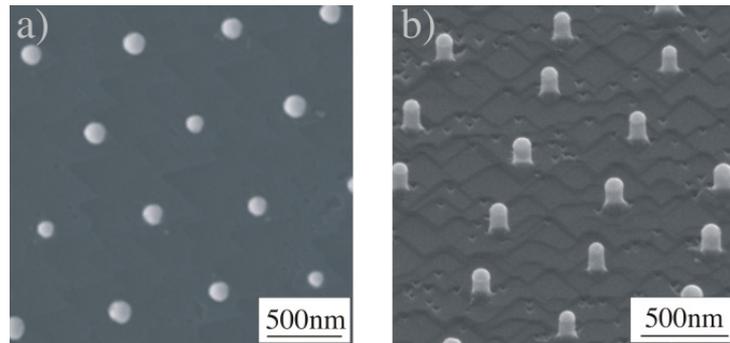


Abbildung 46 | REM-Aufnahmen geordneten Whiskerwachstums mittels einer 2ML PS-Kugel-Maske (Durchmesser 600nm) bei $T_S = 520^\circ\text{C}$ und $t = 51\text{min}$. a) Draufsicht, b) um 60° zu a) gekippt.

statistischer Anordnung.

Hierzu wurden sowohl die Längen und die Radien von etwa 300 Whiskern für die Mono- und Doppelschichtanordnung von PS-Kugeln ausgewertet. Abb.47 zeigt die erhaltenen Ergebnisse in a) für die Whiskerlängen l in Abhängigkeit vom Radius r und in b) die Verteilung der Si-Whisker aufgetragen über den Whiskerradius.

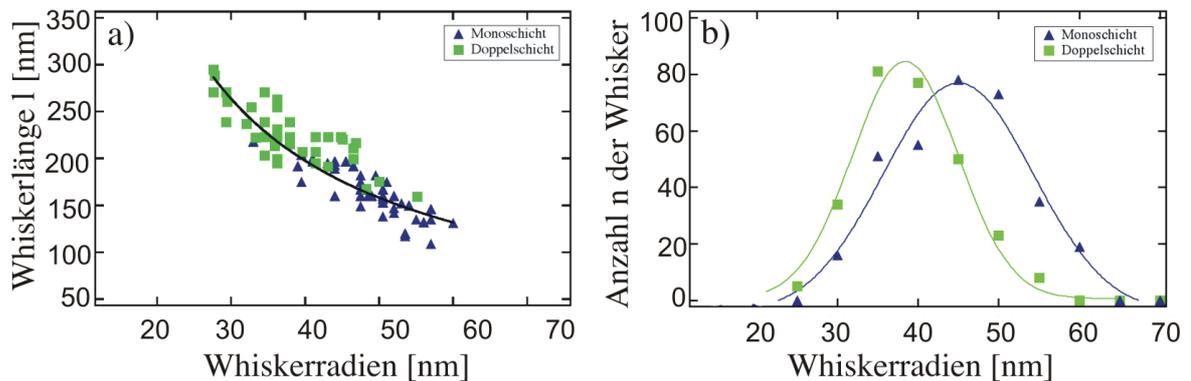


Abbildung 47 | a) Whiskerlängen l in Abhängigkeit vom Radius r , erhalten durch PS-Kugeln mit einem Durchmesser von 600nm in Mono- bzw. Doppelschichtanordnung, $T_S = 520^\circ\text{C}$ und $t = 51\text{min}$, b) Gaußverteilung der Whiskerradien : $\bar{d}_{Mo} = 38.5 \text{ nm}$ und $\bar{d}_{Bi} = 45 \text{ nm}$

Aus der Abbildung 47 ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Die Radien der Whisker r_{Mo} für eine 1ML-Kugelmaske sind größer als die Radien r_{Bi} für eine 2ML-Kugelmaske. Die gemittelten Radien betragen $\bar{r}_{Mo} = 45 \text{ nm}$ und $\bar{r}_{Bi} = 38.5 \text{ nm}$ (Abb.47-(b)).
- Die Whiskerlängen l_{Mo} für eine 1ML-Kugelmaske sind kleiner als l_{Bi} für eine 2ML-

Kugelmaske. Die ermittelten mittleren Längen sind $\bar{l}_{Mo} = 165\text{nm}$ und $\bar{l}_{Bi} = 225\text{nm}$ (Abb.47-(a)). Das Längen zu Radienverhältnis folgt aus Gl.28

Die Auswertung der Whiskeranzahl über die Radien ist in Abb.47-(b) graphisch dargestellt. Diese Daten lassen sich gut anhand von Gaußverteilungen mit einem Maximum bei $\bar{d}_{Mo} = 45\text{ nm}$ für eine 1ML-Kugelmaske und für eine 2ML-Kugelmaske bei $\bar{d}_{Bi} = 38.5\text{ nm}$ beschreiben. Die Streuung der Whiskerradien ist wesentlich geringer als beim statistisch geordneten Whiskerwachstum (Kap.5.4). Dies ist verständlich, denn die aufgedampfte Au-Menge und folglich die Au-Inselgrößen sind durch die Anordnung der PS-Kugeln (Mono- bzw. Doppelschichten) eindeutig vorgegeben. Eine Ostwaldreifung, d. h. die Auflösung kleiner Au-Inseln ist hier nicht gegeben.

Des Weiteren wurde das Whiskerwachstum in Bezug auf Temperaturänderungen hin untersucht. In diesem Fall wurden Substrattemperaturen von 520°C und 570°C verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb.48 graphisch dargestellt.

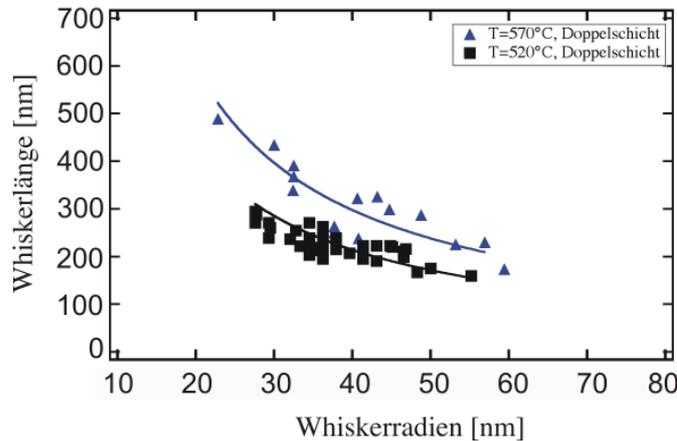


Abbildung 48 | Whiskerlänge gegen Whiskerradius für geordnete Whisker bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (blaue Kurve- $T_S=570^\circ\text{C}$ und schwarze Kurve- $T_S=520^\circ\text{C}$)

Die temperaturabhängigen Experimente zeigen, dass Whisker bei einer höheren Substrattemperatur ($T_S = 570^\circ\text{C}$) schneller wachsen als bei einer tieferen Temperatur ($T_S = 520^\circ\text{C}$). Die Ausgangsbedingungen für die Wachstumsexperimente in Abhängigkeit von der Temperatur waren stets gleich, d. h. die nominell aufgedampfte Au-Schichtdicke war 20nm und somit die Durchmesser der Au-Tropfen gleich groß. Folglich nimmt mit steigender Substrattemperatur die Wachstumsgeschwindigkeit zu. Ursache für das schnellere Wachstum der Whisker mit steigender Temperatur, ist die größer werdende Diffusionslänge L_D der Si-Adatome auf der Substratoberfläche.

Die Whiskerlängen l in Abhängigkeit von den Radien r für das geordnete Whiskerwachstum folgen gleichfalls der empirischen Gleichung

$$l = C \cdot \frac{1}{2r}, \quad (28)$$

C ist eine temperaturabhängige Größe. Dies gilt für das vorbestimmte Wachstum von Whiskern über Masken aus 1ML bzw. 2ML PS-Kugeln bei gleicher (Abb.47-(a)) als auch bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen (Abb.48).

Zur Optimierung von Whiskern hin zu kleineren Radien und deren Grenzbereich sowie der maximal erreichbaren Länge sind weitere Experimente notwendig. Kleinere Radien können zum einen durch geringere nominelle aufgedampfte Au-Schichten durch Masken mit gleichbleibenden PS-Kugeldurchmessern erreicht werden und andererseits durch eine Verringerung der Kugeldurchmesser. Dies würde zusätzlich zur Erhöhung der Whiskeranzahl pro Flächeneinheit führen.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit mit der Au-Inselherstellung durch spezielle Masken und steigenden Substrattemperaturen ein schnelleres, periodisch geordnetes Wachstum von Whiskern mit gleichbleibenden Radien zu erreichen.

7 Oxidationsverhalten von Silizium-Nanowiskern

Für Nanostrukturen, welche Quanteneffekte aufweisen sollen, benötigt man Whisker mit Radien $< 5\text{nm}$. Eine mögliche Methode zur Erzielung von Strukturen mit solchen Abmessungen ist die Oxidation von Silizium. Wobei das Ziel dieser Experimente darin lag, eine kontrollierte Verringerung der Whiskerradien zu erreichen.

Aus der Literatur ist bisher die thermische Oxidation von Si-Kompaktmaterial³⁸ sowie von sehr dünnen Si-Nanowiskern⁷⁹ ($r < 25\text{ nm}$) bekannt. Da diese Strukturen sich stark im Oxidationsverhalten unterscheiden, war die Frage, wie sich Si-Nanowisker mit Radien größer als 50nm bei der trockenen-thermischen Oxidation verhalten. Des Weiteren war es von Interesse, wie weit man mittels dieser Methode die Whiskerdurchmesser verringern kann. Die dazu durchgeführten Experimente sind in den Tabellen Tab.8 und Tab.9 aufgeführt. Im Gegensatz zu den in Tab.9 aufgeführten Proben sind die in Tab.8 aufgelisteten Experimente vor der Oxidation mit Königswasser behandelt worden, um die auf dem Whiskern befindlichen Au-Kappen zu entfernen.

7.1 Die trockene thermische Oxidation von Silizium - Deal-Grove-Modell

Die Herstellung von SiO_2 wird hauptsächlich mit Hilfe der thermischen Oxidation durchgeführt.

Die Wachstumskinetik der thermischen Oxidation kann durch das 1965 aufgestellte Deal-Grove-Modell beschrieben²³ werden. Nach diesem Modell läßt sich das Oxidwachstum in drei Schritte unterteilen : Sauerstoff aus der Gasphase wird an der Oberfläche der schon vorhandenen natürlichen Oxidschicht adsorbiert (1.Schritt), diffundiert durch das Oxid zur inneren SiO_2/Si -Grenzfläche (2.Schritt) und reagiert dort nach Gl.29 zu SiO_2 (3.Schritt). Dieser Prozess ist in Abb.49 dargestellt.

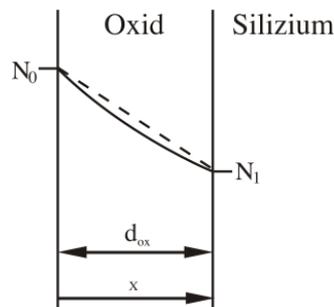


Abbildung 49 | Modell für die Kinetik bei der Oxidation nach Deal und Grove²³

Diese Reaktion läuft meist unter Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 800°C und 1200°C ab. Die trockene Oxidation erfolgt in einer Sauerstoffatmosphäre nach der Reaktionsgleichung:



Die stattfindende O₂-Diffusion durch das Oxid kann mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes durch den Fluß j beschrieben werden:

$$j = -D \frac{dN}{dx_{\text{O}_x}} \simeq \frac{D(N_0 - N_1)}{d_{\text{O}_x}} \quad (30)$$

Dabei wird bei diesem Verfahren ein Teil des Silizium-Whiskers verbraucht, um die Oxidschicht zu bilden. Nach dem Modell nach Deal besteht folgender Zusammenhang zwischen der Oxiddicke d_{O_x} und der Oxidationszeit t_{O_x}

$$d_{\text{O}_x}^2 + A \cdot d_{\text{O}_x} = B \cdot t_{\text{O}_x} \quad (31)$$

Bei geringer Oxiddicke d_{O_x} wird aus Gl. 31

$$d_{\text{O}_x} = \frac{B}{A} \cdot t_{\text{O}_x} \quad (32)$$

d. h. die Oxiddicke d_{O_x} ist proportional zur Oxidationszeit t_{O_x} . Der Faktor B/A wird als lineare Wachstumskonstante bezeichnet. Bei großen Oxiddicken erhält man aus Gl.31

$$d_{\text{O}_x} = \sqrt{B \cdot t_{\text{O}_x}} \quad (33)$$

und damit eine Oxiddicke d_{O_x} , die proportional zur Wurzel aus der Oxidationszeit t_{O_x} ist. Die Oxidationsrate wird zu Beginn von der Reaktion an der Grenzfläche Si/SiO₂ bestimmt und ab einer kritischen Oxiddicke d_{O_x} vom Transport des Oxidanten durch das bereits gebildete SiO₂. Bei der trocknen thermischen Oxidation treten Abweichungen von diesem Gesetz bei Oxiddicken < 30nm auf. In diesem Bereich erfolgt ein schnelleres Oxidationswachstum als in Gl.32 beschrieben. Nicht berücksichtigt wurde in Gl.31 das Vorhandensein einer natürlichen Oxidschicht zu Beginn des Oxidationsprozesses.³⁸

7.2 Oxidation von Si-Nanowhiskern

Als Grundlage für diese Versuche dienten Waferstücke von mittels MBE hergestellten Si-Nanowhiskern. Die Experimente wurden in einem Rohrofen unter Einleitung eines O₂-N₂-Gemisches (23%O₂:76%N₂) bei einer Temperatur von 1000°C und unterschiedlichen Oxidationszeiten durchgeführt. Das Quarzglasrohr wurde mit den Proben evakuiert und nach Erreichen eines Vakuums von $p \leq 10^{-5}$ mbar mit N₂ bis zu einem Druck von 1bar gefüllt. Dabei wurde der Ofen mit einem Fluss von N₂ mit 0,85mbarl/s bei einer Rate von 20K/min auf 1000°C geheizt. Nach Erreichung der Versuchstemperatur wurde Sauerstoff mit einer Flussrate von

0,25mbar/s zugeschaltet. Mit Beendigung der Temperung wurde O₂ abgestellt und der Ofen unter N₂-Atmosphäre abgekühlt.

Für einen Teil der Experimente (Tab.8) wurden die Goldkappen an der Whiskerspitze mittels Königswasser (KW) entfernt. Die Reaktion von Gold mit Königswasser kann mit Gl.34 beschrieben werden:

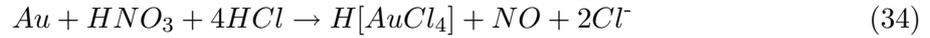


Tabelle 8 | Ätz- und Oxidationsexperimente von Si-Nanostrukturen auf Si(111):As

Ätzzeit t _E	Oxidationszeit t _{Ox}	Oxidationsgemisch O ₂ : N ₂	Substrattemperatur T _S	mittlerer Durchmesser d _W
5min	-	-	23°C	135nm
5min	30min	23:77	1000°C	135nm
5min	30min	23:77	1000°C	178nm
5min	120min	0:100	1000°C	
-	30min	23:77	1000°C	135nm
-	120min	23:77	1000°C	135nm
-	150min	23:77	1000°C	135nm

Weitere Oxidationsversuche (Tab.9) erfolgten mit Si-Nanowhiskern mit Au-Kappen, also ohne Vorbehandlung durch Königswasser.

Die Entfernung der bei allen Oxidationsversuchen entstandenen Oxidhüllen erfolgte mittels 5%-iger Flußsäure (HF). Durch SEM- und TEM-Aufnahmen sowie anhand von EELS-Analysen wurden anschließend die Experimente ausgewertet.

Tabelle 9 | Oxidations- und Ätzexperimente von Si-Nanostrukturen auf Si(111):As

Oxidationszeit t _{Ox}	Ätzzeit t _E	Oxidationsgemisch O ₂ : N ₂	Substrattemperatur T _S
30min	5min	23:77	1000°C
30min	-	23:77	1000°C

Ergebnisse der Oxidationsexperimente In Abb.50 sind typische TEM-Aufnahmen von Oxidationsversuchen zu sehen, bei denen die Goldkappen nicht vorher durch Königswasser entfernt worden waren. Dabei sind zwei Varianten des Oxidationsverhalten der Si-Nanowhisker zu beobachten.

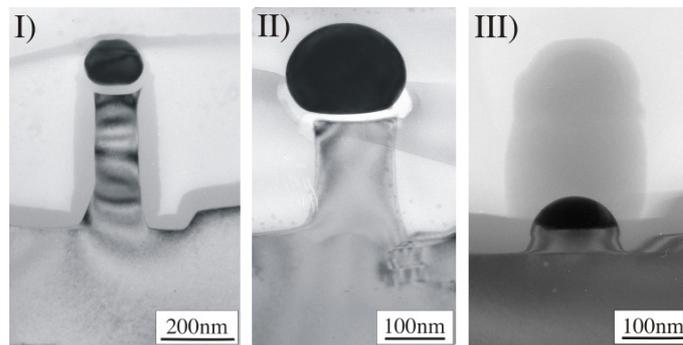


Abbildung 50 | oxidierter Si-Whisker (I), Si-Nanowisker nach Oxidation und HF-Behandlung (II) und durch-oxidierter Si-Whisker (III).

Im ersten Fall (Abb. 50-I) existiert zwischen dem Whisker und der Au-Kappe eine dünne natürliche SiO_2 -Schicht (Abb. 50-I). Die Oxidschichten entstehen durch die Reaktion von Sauerstoff aus der Luft und dem Si des Nanowiskers (Abb.51-I und II). Da die Goldkappe nur lose auf dem Whisker liegt, können sich teilweise natürliche Oxidschichten ausbilden. Diese Schichten bestehen aus SiO_2 . Aus diesem Grund findet in diesen Bereichen keine Reaktionen zwischen dem Gasgemisch und dem Whisker statt. Somit stellen diese natürlich gebildeten Oxidschichten eine "Isolierschicht" dar, und es kommt lediglich an den Seiten des Whiskers und auf der Oberfläche der Probe zur Oxidation von Si.

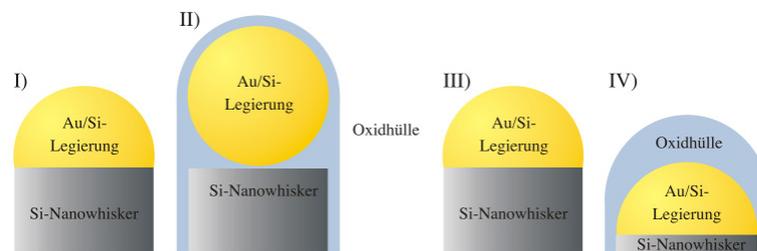


Abbildung 51 | Graphiken für die Oxidationsvarianten welche beim Oxidieren von Whiskern mit Au-Kappe präsent sind. Erste Variante - I) Si-Whisker, II) Si-Nanowisker nach Oxidation mit Oxid-Schicht als "Isolierschicht" zwischen Au-Kappe und Whisker. Zweite Variante - III) Si-Nanowisker und vollständig oxidierter Si-Whisker (IV).

Im zweiten Fall existiert keine natürliche Oxidschicht zwischen dem Si-Whisker und der Au-Kappe (Abb.50-III). Das dazugehörige Modell ist in Abb.51-III und -IV graphisch dargestellt. Durch die Reaktion des Sauerstoffs aus dem Gasgemisch und dem gelösten Si im Gold am Ende des Whiskers kommt es zur Untersättigung von Silizium im Au-Si-Gemisch. Um die

Untersättigung ausgleichen zu können, benötigt die Au-Kappe neues Si, welches in Form des Si-Whiskers existiert. Durch den ständigen Silizium-Verbrauch bei der Oxidation kommt es zur vollständigen Oxidation des Whiskers. Am Ende dieser Reaktionen existiert meist nur noch ein SiO₂-Gebilde mit einem Au-Tropfen am Fuße des Nanowhiskers.

Um dies bei den anschließenden Experimenten zu umgehen, wurden Vorbehandlungen zur Entfernung der Goldkappen vorgenommen. Somit konnte die komplette Oxidation der Nanowhisker verhindert werden. Durch die gesamte Oberflächenoxidation kommt es jedoch zur geringfügigen Verkürzung der Nanowhisker.

Aus den durchgeführten Experimenten folgt, dass das Whiskerwachstum mit MBE nur auf sauberen und oxidfreien Substratoberflächen stattfindet. Zudem kann diese Methode verwendet werden, um Whiskerradien kontrolliert zu verringern. Das gebildete Oxid kann anschließend mit HF entfernt werden. Diese Schritte können beliebig wiederholt werden, um die Radien der Nanowhisker zu verkleinern.

Durch die Behandlung der Proben mit Königswasser können die Goldkappen an der Spitze der Whisker entfernt werden (Abb.52). Jedoch ist eine Entfernung der Au-Dekoration erst nach der thermischen Oxidation von Si und durch eine anschließende HF-Behandlung möglich (Abb.50).

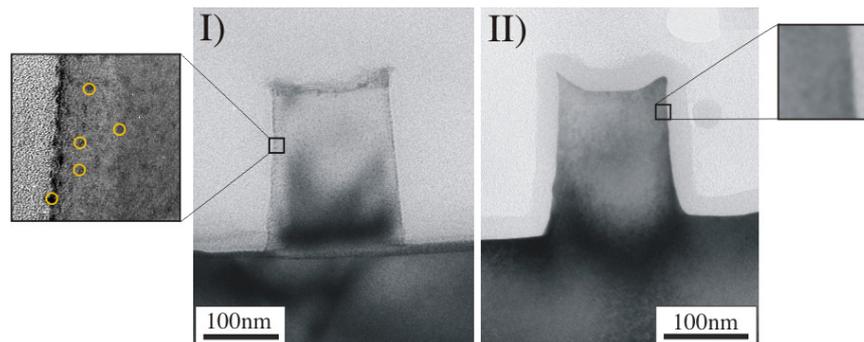


Abbildung 52 | I) Si-Whisker ohne Au-Kappe mit Au-Dekoration (kleines Bild) und II) Königswasser behandelte Si-Whisker mit Oxidschicht und ohne Au_xSi_y-Dekoration (kleines Bild).

Da die Dekoration nicht mit Königswasser entfernt werden kann, sondern erst nach Oxidieren und anschließendem HF-Ätzen, handelt es sich höchstwahrscheinlich um keine reine Au-Dekoration sondern um ein Au_xSi_y-Gemisch.

Durch Messung der Oxidschichtdicke, der in den Tab.8, Tab.9 aufgeführten Versuche, war es möglich die Oxidationsrate R_{OW} für die trocken-thermische Oxidation für die Nanowhisker zu bestimmen ($R_{OW23} = 0.38\text{nm}/\text{min}$). Die Wachstumskonstanten K_W konnten nach folgender Gl.35 ermittelt werden:

$$\frac{d_{Ox}}{t_{Ox}} = K_W \quad (35)$$

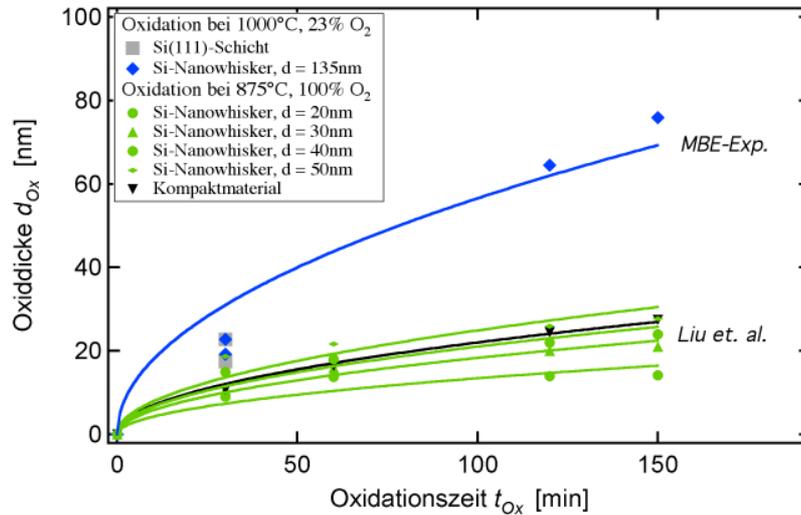


Abbildung 53 | Oxidationsrate für Si(111) für Kompaktmaterial,³⁸ Si-Whisker und mitgewachsene Si-Schicht

Die hier erhaltenen experimentellen Daten und die bereits vorhandenen Literaturdaten^{79,80} sind in Abb.53 graphisch dargestellt. Diese Graphik zeigt, dass eine Abhängigkeit der gebildeten Oxiddicke vom Nanowiskerradius präsent ist. Dabei existieren höhere Oxidationsraten für Nanowisker mit $d > 40\text{nm}$ als für Kompaktmaterial bei Oxidationszeiten unter 1h. Da jedoch unterschiedliche $\text{O}_2:\text{N}_2$ -Gasgemische bei den Oxidationenversuchen verwendet wurden, ist ein direkter Vergleich der vorhandenen Informationen der Ergebnisse nicht möglich.

Die Wachstumskonstante in Abb.54 zeigt einen abfallenden linearen Verlauf. Mittels dieser Ergebnisse kann gezeigt werden, dass mit steigender Oxidationszeit immer weniger SiO_2 gebildet wird. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Model nach Deal anhand Gl.31, welche ebenso eine Verringerung des Oxiddickenwachstums in Abhängigkeit von der Oxidationszeit beschreibt. Diese Resultate stimmen mit denen aus der Literatur bekannten Erkenntnissen⁸⁰ überein.

Zusätzlich sind Temper-Experimente unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt worden. Diese sollten Aufschluss geben, ob bei den gewählten Versuchsbedingungen Nitridbildung stattfindet. Der Versuchsverlauf und die experimentellen Parameter waren mit denen der Oxidation von Silizium identisch. Alternativ wurde als Gas reiner Stickstoff (N_2) in die Anlage eingeleitet. Die für die Experimente verwendeten Versuchsdaten sind in Tab.8 aufgeführt.

Als Grundlage für die EELS-Messungen dienten TEM-Querschnittspräparate von Si-Whiskern (Abb.55-I), durch die eine Charakterisierung der Experimente erfolgen konnte. Der in dieser Abbildung eingezeichnete farbige Balken zeigt die einzelnen Messbereiche von EELS. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb.55-II zu sehen. Die farbige unterschiedlich dar-

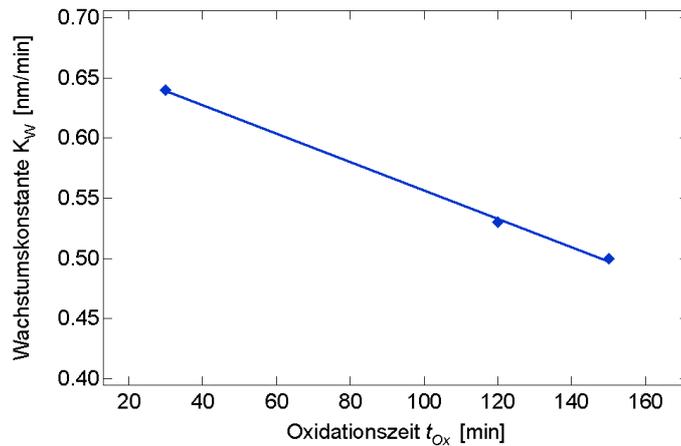


Abbildung 54 | Die Wachstumskonstante in Abhängigkeit von der Oxidationszeit t .

gestellten Bereiche entsprechen denen des Balkens, welcher in Abb.55-I abgebildet ist. Der rot markierte Bereich umfasst dabei das Epoxydharz, in welchem der Whisker eingebettet wurde. Der sich anschließende gelbe Abschnitt entspricht der gebildeten Oxidschicht und der grün gefärbte Teil dem des Si-Whiskers.

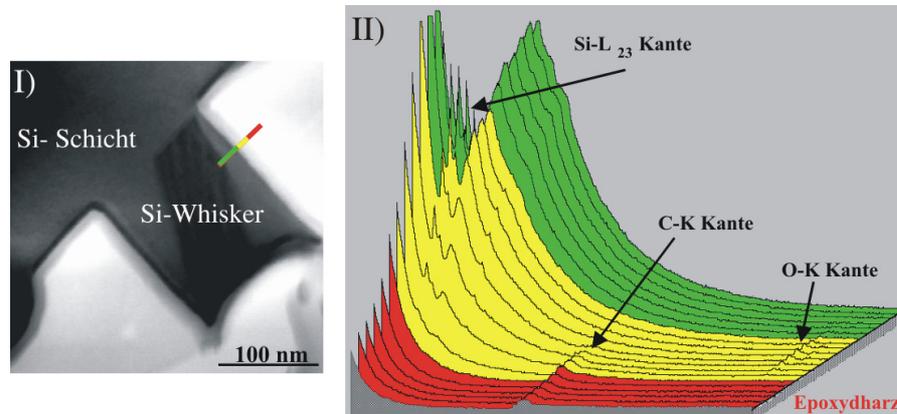


Abbildung 55 | EELS-Spektrum (rechts) entlang der colorierten Linie im TEM-Bild mit Si-Whisker und Si-Schicht (links).

Die Analyse der einzelnen Bereiche zeigt unterschiedliche chemische Zusammensetzungen. Da das für die Probenpräparation notwendige Epoxydharz eine organische Verbindung darstellt, existiert in diesem Bereich der Probe eine Kohlenstoff-K-Kante. Für den SiO_2 -Abschnitt finden sich, wie erwartet eine O_2 -K-Kante sowie eine Si-L-Kante, welche an Intensität ansteigt und ein Maximum im Bereich des Whiskers aufweist. Die hier nachgewiesene Oxidschicht (gelb-

ber Bereich) entstand höchstwahrscheinlich durch Verunreinigungen des verwendeten N₂-Gases. Mittels dieser Experimente konnte nachgewiesen werden, dass die Silizium-Nanowisker keine weiteren Verbindungen, außer mit O₂ zu einer SiO₂-Hülle, unter den hier gewählten Versuchsbedingungen eingehen.

8 Zusammenfassung

Silizium-Nanostrukturen sind heute Bestandteil vieler moderner Halbleiterbauelemente. Besonders in der Optoelektronik aber auch in der Elektronik konnten durch ihre Einführung die Eigenschaften enorm verbessert bzw. konnten neuartige Bauelementkonzepte erst verwirklicht werden. Die Voraussetzung dafür war die Entwicklung von geeigneten Herstellungs- und Messverfahren. Zu solchen Nanostrukturen gehören auch die Halbleiterwhisker, welche aus unterschiedlichsten Materialien bestehen können und durch eine große Zahl von Züchtungsmethoden hergestellt werden. Für eine gezielte Herstellung solcher Nanostrukturen benötigt man Informationen über das Wachstumsverhalten von Si-Nanowhiskern sowie die Einflüsse der verschiedenen Versuchsparameter (z.B. Substrattemperatur T_S , Wachstumszeit t , Au-Schichtdicke d_{Au} und die Si-Aufdampftrate R_{Si}). Dabei ist bereits aus der Literatur bekannt, dass innerhalb gewisser experimenteller Parameter das Wachstum von Whiskern gezielt beeinflusst werden kann.

Ziel dieser Arbeit war es, grundlegende Prozesse für das Si-Whiskerwachstum unter MBE-Bedingungen zu untersuchen. Alle Wachstumsprozesse erfolgten in-situ unter UHV-Bedingungen. Motivation dabei war es erstmalig Nanowhisker mittels Molekularstrahlepitaxie zu erzeugen und anschließend mit verschiedenen, abbildenden Untersuchungsmethoden zu charakterisieren. Somit können wichtige grundlagenorientierte Fragen des MBE-Wachstums von Si-Nanowhiskern beantwortet werden. Insbesondere sollte die Bedeutung und der Einfluss der Au/Si-Tropfen auf das Wachstum der Nanowhisker untersucht und analysiert werden. Um diese Ergebnisse richtig zu interpretieren, war es notwendig Wachstumsexperimente ohne und mit Whiskerzüchtung durchzuführen.

Au-Tropfen, Whiskerwachstum und Ostwaldreifung

Durch Experimente wurde bei der Bedampfung von Si(111)-Substraten mit Gold eine optimale Schichtdicke von etwa 2nm für eine Substrattemperatur $T_S = 525^\circ\text{C}$ bestimmt. Dieser Parameter war für alle darauf folgenden Experimente konstant.

Das Wachstum von Si-Nanowhiskern unter MBE-Bedingungen zeigt sich deutlich modifiziert zum alleinbestimmenden VLS-Mechanismus unter CVD-Bedingungen. Konvex geformte Au/Si-Tropfen auf einer Si(111)-Substratoberfläche sind Voraussetzung für beide Wachstumsverfahren. Beim VLS-Mechanismus diffundieren nach dem Aufspalten von Silan (SiH_4) die Si-Atome durch den Legierungstropfen und lagern sich an der Grenzfläche Tropfen/Whisker auf dem Whisker epitaktisch an. Dieser Wachstumsvorgang für den Whisker existiert auch beim MBE-Wachstum. Jedoch findet hier gleichzeitig mit dem Whiskerwachstum ein Schichtwachstum statt. In erster Näherung sind beide Wachstumsgeschwindigkeiten gleich, d.h. es dürfte kein Whisker nachweisbar sein. Der wachstumsbestimmende Prozess während der Bedampfung ist die Diffusion von Si-Atomen aus der Umgebung des Tropfens/Whiskers zur Zwischenschicht

Tropfen/Whisker. Beide Teilprozesse sind notwendig, damit ein Whiskerwachstum unter MBE-Bedingungen stattfinden kann.

Erste Untersuchungen betrafen das zeitliche Verhalten der Au/Si-Tropfen auf der Si(111)-Substratoberfläche bei konstanter Wachstumstemperatur. Mit zunehmender Temperatur verringerte sich die Anzahl der kleinen Tropfen stetig, sie lösten sich auf und die Größeren wuchsen. Dieses Verhalten, d.h. das Auflösen kleinerer Tropfen und das Wachsen größerer Tropfen konnte mit Hilfe der Ostwaldreifung geklärt werden. Der hier auftretende diffusionsbestimmte Stoffübergang von Gold wird theoretisch durch die LSW-Theorie beschrieben. Nach dieser Theorie ist die Größenverteilung der Au/Si-Tropfen durch eine asymmetrische Verteilungsfunktion $f(r,t)$ gegeben, die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt.

Auch auf die in Balkendiagrammen dargestellte radiale Größenverteilung von Whiskern ist die LSW-Theorie anwendbar. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist bis zu Wachstumszeiten von 15min bis 20min vorhanden. In dieser Wachstumsphase der Whisker lösen sich alle kleinen Au/Si-Inseln und somit auch die Whisker auf. Das Gold diffundiert zu den großen Inseln. Die Radien dieser Inseln und somit auch die der Whisker wachsen. Während dieser Zeit nimmt die Dichte der Whisker durch den Auflösungsprozess stark ab.

Mit länger werdender Wachstumszeit ändert sich die Dichte nur noch geringfügig. In diesem Übergangsbereich weichen die ausgewerteten Verteilungen im Anstiegsbereich von der asymmetrischen Verteilungskurve immer mehr ab. Letztendlich wird eine symmetrische radiale Größenverteilung der Whisker erreicht, die durch eine Gaußverteilung beschrieben werden kann. Es findet kaum noch eine Auflösung von Au/Si-Tropfen und Whiskern statt, die Whiskerdichte bleibt annähernd konstant. Anhand der experimentellen Daten, welche durch die LSW-Theorie bestätigt werden, wachsen Whisker nur in einem bestimmten radialen Bereich der Au/Si-Inseln von r_{\min} bis r_{\max} , der von der Wachstumszeit und Temperatur abhängt.

Die Whiskerdichte verringert sich mit steigender Wachstumstemperatur stetig. Für zwei Temperaturen $T_S = 525^\circ\text{C}$ und 545°C konnte dies bestätigt werden.

Die aus der Literatur bekannte Tatsache für das CVD-Wachstum, dass Whisker mit größeren Radien schneller wachsen als welche mit geringeren Radien, konnte hier nicht bestätigt werden. Unter MBE-Bedingungen wachsen dünnere Whisker schneller als dickere Whisker. Dieses Verhalten wird durch den diffundierenden Anteil der Si-Atome bestimmt.

Variation der Substrattemperatur und der Wachstumszeit

Durch gezielte Experimente mit unterschiedlichen Wachstumszeiten und Substrattemperaturen war es möglich, weitere bedeutende Teile zur genaueren Beschreibung des Wachstumsprozesses zu erhalten. Zum einen konnte anhand dieser Experimente gezeigt werden, dass eine untere Grenze der Substrattemperatur ($< 500^\circ\text{C}$) für das Whiskerwachstum existiert und zum anderen, dass es Bereiche gibt, in denen die Whisker annähernd optimal wachsen. Diese Bereiche sind extrem temperaturabhängig, aber die gemittelten Whiskerlängen beim statistischen Wachstum sind von der Substrattemperatur unabhängig. Zudem sinkt die Whiskerdichte mit

steigender Substrattemperatur und die Radien der Au/Si-Tropfen, welche Voraussetzung für das Wachstum sind, vergrößern sich. Bei extrem langen Wachstumszeiten können keine exakten Aussagen zur Länge der Whisker getroffen werden, da die Au/Si-Tropfen schrumpfen und dadurch ein schnelleres Längenwachstum einsetzt.

Durch TEM-Untersuchungen konnte das Verhältnis zwischen der erstmalig beobachteten mitwachsenden Si-Schicht und dem Whisker bestimmt werden. Dabei wächst ein mittlerer Whisker etwa 0.6 mal schneller als die Si-Schicht. Mit steigender Substrattemperatur kommt es zur Vergrößerung der Whiskerradien, jedoch bleibt die mittlere Whiskerlänge konstant.

Ein weiterer Aspekt stellt das zeitabhängige Wachstum (Kap.5.4) dar. Die dabei gewonnenen Ergebnisse beweisen, dass eine Linearität zwischen Wachstumszeit und Whiskerlänge im Zeitintervall von $0 < t < 240 \text{ min}$ bei $T_S = 525^\circ\text{C}$ existiert. Mit steigender Temperatur wird dieser Zeitbereich größer. An Hand dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Whiskerwachstum unter MBE-Bedingungen ein diffusionslimitierter Prozess ist. Für Whisker mit Wachstumszeiten $t > 240 \text{ min}$, gewachsen bei $T_S = 525^\circ\text{C}$, erreichen die diffundierenden Si-Atome die Wachstumsfront nicht mehr. Somit findet kein ungestörtes Whiskerwachstum statt.

Morphologie und Habitus von Si(111)-Nanowiskern

Auffällig bei der Herstellung von Silizium-Nanowiskern unter MBE-Bedingungen ist die Bildung von Facetten mit (111)-Flächen, die auf den fiktiven "(112)"-Flächen wachsen. Die Facetten zeigen eine sägezahnähnliche Form. Diese (111)-Sägezahnflächen sind die bestimmenden Flächen für das Flächenwachstum nach den Verschiebungsgeschwindigkeiten ($v_{111} < v_{100}$).

Für Wachstumszeiten $t > 120 \text{ min}$ sind die Facetten sowohl in den REM-Abbildungen als auch in den TEM-Abbildungen gut erkennbar. Alle Whisker zeigen in dem untersuchten Temperaturbereich von $500^\circ\text{C} \leq T_S \leq 570^\circ\text{C}$ an der Wachstumsfront eine zwölfzählige Symmetrie mit wechselnden (110)- und "(112)"-Flächen. Mit fortschreitender Wachstumszeit verschwinden die (110)-Kristallflächen und die Whisker weisen einen hexagonalen Habitus mit fiktiven "(112)"-Flächen auf, deren Wachstum durch die (111)-Facettenflächen bestimmt werden.

Herstellung geordneter Strukturen

Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Herstellung periodisch geordneter Whiskerstrukturen (Kap.6). Für die Herstellung geordneter Au-Inseln auf Si(111)-Substraten wurde die Nanokugel-Lithographie (NSL) angewandt. Mittels dieser Methode können durch die Verwendung von Kugeln mit unterschiedlichen Kugeldurchmessern, die Abstände sowie die Abmessungen der Metall-Inseln gezielt variiert werden. Anhand dieser Strukturen war es möglich, Si-Whisker mit kleinen und nahezu identischen Radien epitaktisch und periodisch geordnet auf Si(111)-Substraten herzustellen. Durch die Verwendung solcher vorstrukturierten Substrate besteht die Möglichkeit Whisker mit kleineren Radien als die bisher erzielten herzustellen.

Diese Strukturverkleinerung von periodisch geordneten Si-Nanowiskern, hin zu Radien von $r < 10 \text{ nm}$, könnte durch NSL, EBL oder verschiedener Membranen als Masken erzielt werden.

Des Weiteren ist der Einfluß und das Verhalten der katalytisch wirkenden Metalle zu untersuchen. Dies wäre die Grundlage zur gezielten Herstellung von Nanowiskern mit geringen Abmessungen. Somit eröffnet sich das Feld für anwendungsorientierte Untersuchungen und mögliche Anwendungen im Bereich der Transistoren sowie der Sensorik.

Abkürzungsverzeichnis

Au	: Gold
As	: Arsen
CVD	: Gasphasenabscheidung (C hemical V apour D eposition)
EBL	: Elektronenstrahl-Lithographie (E lectron B eam L ithography)
EELS	: Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (E lectron E nergy L oss S pectroscopy)
GS-MBE	: Gasquellen-Molekularstrahl Epitaxie (G as S ource- M olecular B eam E pitaxy)
LPE	: Flüssiggasphasenepitaxie (L iquid P hase E pitaxy)
LSW-Theorie	: Lifshitz-Slyozov-Wagner-Theorie
MBE	: Molekularstrahlepitaxie (M olecular B eam E pitaxy)
MOCVD	: Metallorganische Gasphasenabscheidung (M etal O rganic C hemical V apor D eposition)
MOVPE	: Metallorganische Gasphasenepitaxie (M etal O rganic V apor E pitaxy)
PLE	: Laser Epitaxie (P ulsed L aser E pitaxy)
PS	: Polystyrol
PT	: Phasentrennung
RCA	: Radio Corporation of America
RHEED	: Reflexions-Hochenergie-Elektronen-Beugung (R eflection H igh- E nergy E lectron D iffraction)
REM (SEM)	: Rasterelektronenmikroskopie (S canning E lectron M icroscopy)
Si	: Silizium
TEM	: Transmissionselektronenmikroskopie
VLS-Mechanismus	: Gas-Flüssig-Fest-Mechanismus (V apor- L iquid- S olid-Mechanism)
UHV	: Ultrahochvakuum

Formelzeichenverzeichnis

α	: Randwinkel
C	: temperaturabhängige Konstante
c_0	: Löslichkeit eines Teilchens mit $r \rightarrow \infty$
c_1, c_2	: Löslichkeiten für Teilchen mit unterschiedlichen Radien r_1 und r_2
c_r	: Löslichkeit eines Teilchens mit dem Radius r
d_{NA}	: Netzebenenabstand
D	: Diffusionskoeffizient
D_0	: Diffusionskonstante
d_{Au}	: Goldschichtdicke
E_A	: Aktivierungsenergie
σ	: spezifische Oberflächenenergie
σ_f	: spezifisch freie Oberflächenenergie eines flüssigen Tropfens
σ_{sf}	: spezifische freie Oberflächenenergie zwischen flüssigen Tropfen und Substrat
σ_s	: spezifisch freie Oberflächenenergie eines Substrates
Γ	: Sprungrate
G	: Gibbs'sche Freie Energie
ΔG_K	: freie Enthalpie für die Bildung eines Keimes
k_B	: Boltzmann-Konstante
K_W	: Wachstumskonstante
I_{Mono}	: Au-Inselgröße bei einer Monoschicht von PS-Kugeln
I_{Bi}	: Au-Inselgröße bei einer Doppelschicht von PS-Kugeln
\bar{l}	: mittlere Länge der Whisker
L_D	: Diffusionsweg
l_S	: Dicke der mitwachsenden Schicht
μ	: chemisches Potential
$\Delta\mu$: Übersättigung
$n_{Au_{Mo}}$: Au-Menge für eine Monolage PS-Kugeln
$n_{Au_{Bi}}$: Au-Menge für eine Doppelschicht von PS-Kugeln
p	: Dampfdruck
p_0	: Dampfdruck für $r \rightarrow \infty$
r	: Radius der Au-Insel bzw. des Whiskers
r^*	: Gleichgewichtsradius
r_K	: Krümmungsradius
r_{krit}	: kritischer Radius
r_{max}	: obere Grenze der Inselradien
r_{min}	: untere Grenze der Inselradien
\bar{R}	: mittlerer Diffusionsradius

R	: allgemeine Gaskonstante
R_{Si}	: Aufdampftrate für Silizium
R_{W}	: Wachstumsrate der Whisker
ρ	: r/r^*
ρ_i	: Dichte der Au-Inseln bzw. der Whisker
t	: Wachstumszeit
t_{E}	: Ätzzeit
t_{Ox}	: Oxidationszeit
T	: Temperatur
T_{R}	: Reglertemperatur
T_{S}	: Substrattemperatur
V_{A}	: spezifisches Atomvolumen
V_{m}	: Molvolumen der kondensierten Phase

Literatur

- [1] ALEXANDER, H.: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. B. G. Teubner, 1997 (Teubner Studienbücher : Angewandte Physik)
- [2] AMTHAUER, G. ; PAVICEVIC, M. K.: *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*. Bd. Band 1. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2000
- [3] ARTHUR, J. R.: Molecular Beam Epitaxy. In: *Surf. Sci.* 500 (2002), S. 189–217
- [4] BARNS, R. L. ; ELLIS, W. C.: Whisker crystals of gallium arsenide and gallium phosphide grown by the vapor-liquid-solid mechanism. In: *J. Appl. Phys.* 36 (1965), Nr. 7, S. 2296–2301
- [5] BASSET, D. W.: Surface atom displacement processes. In: *Surf. Sci.* 53 (1975), S. 74–86
- [6] BETHGE, H. ; HEYDENREICH, J.: *Elektronenmikroskopie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982
- [7] BEZRYADIN, A. ; DEKKER, C.: Nanofabrication of electrodes with sub-5nm spacing for transports experiments on single molecules and metal cluster. In: *J. Vac. Soc. Technol. B* 15 (1997), Nr. 4, S. 793–799
- [8] BHUNIA, S. ; KAWAMURA, T. ; WATANABE, Y.: Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and characterization of vertical InP nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 16, S. 3371–3373
- [9] BIMBERG, D. ; GRUNDMANN, M. ; LEDENTSOV, N.: *Quantum dot heterostructures*. Wiley, 1998
- [10] BINH, V. T. ; MAAS, A. ; DRECHSLER, M.: A preliminary study of surface self-diffusion and evaporation of a semiconductor (GaP). In: *J. de Phys.* 9 (1984), Nr. 12, S. 9–23
- [11] BJÖRK, M. T. ; OHLSSON, B. J. ; SASS, T. ; PERSSON, A. I. ; THELANDER, C. ; MAGNUSSON, M. H. ; DEPPERT, K. ; WALLENBERG, L. R. ; SAMUELSON, L.: One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 6, S. 1058–1060
- [12] BJÖRK, M. T. ; OHLSSON, B. J. ; THELANDER, C. ; PERSSON, A. I. ; DEPPERT, K. ; WALLENBERG, L. R. ; SAMUELSON, L.: Nanowire resonant tunneling diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 4458–4460 (2003)
- [13] BLAKELY, J. M. ; JACKSON, K. A.: Growth of crystal whiskers. In: *J. Chem. Phys.* 37 (1962), Nr. 3, S. 428–4430
- [14] BOGART, T. E. ; DEY, S. ; LEW, K.-K. ; MOHNEY, S. E. ; REDWING, J. M.: Diameter-controlled synthesis of silicon nanowires using nanoporous alumina membranes. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), Nr. 1, S. 114–117
- [15] BOOTSMA, G. A. ; GASSEN, H. J.: A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. In: *J. Cryst. Growth* 10 (1971), Nr. 3, S. 223–234
- [16] BORGSTRÖM, M. ; DEPPERT, K. ; SAMUELSON, L. ; SEIFERT, W.: Size- and shape-controlled GaAs nanowhiskers grown by MOVPE : a growth study. In: *J. Cryst. Growth* 260 (2004), S. 18–22
- [17] BRAUN, W.: *Applied RHEED-Reflection High Energy Electron Diffraction during crystal growth*. Springer Verlag, 1999
- [18] BURTON, W. K. ; CABRERA, N. ; FRANK, F. C.: The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface. In: *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 243 (1951), S. 299–358
- [19] CHAN, Y. F. ; DUAN, X. F. ; CHAN, S. K. ; SOU, I. K. ; ZHANG, X. X. ; WANG, N.: ZnSe nanowires epitaxially grown on GaP(111) substrates by molecular-beam epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 13, S. 2665–2667
- [20] CHEN, Y. Q. ; ZHANG, K. ; MIAO, B. ; WANG, B. ; HOU, J. G.: Temperature dependence of morphology and diameter of silicon nanowires synthesized by laser ablation. In: *Chem. Phys. Lett.* 358 (2002), S. 396–400
- [21] CHO, A. Y.: How molecular beam epitaxy (MBE) began and its projection into the future. In: *J. Cryst. Growth* 201/202 (1999), S. 1–7

- [22] DAI, Z. R. ; GOLE, J. L. ; STOUT, J. D. ; WANG, Z. L.: Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 1274–1279
- [23] DEAL, B. E. ; GROVE, A. S.: General relationship for the thermal oxidation of silicon. In: *J. Appl. Phys.* 36 (1965), Nr. 12, S. 3770–3778
- [24] DOBREV, D. ; VETTER, J. ; ANGERT, N.: Electrochemical preparation of metal microstructures on large areas of etched ion track membranes. In: *NIM B* 149 (1999), S. 207–212
- [25] DRISKILL-SMITH, A. A. G. ; HASKO, D. G. ; AHMED, H.: Fabrication and behavior of nanoscale field emission structure. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997), Nr. 8, S. 2773–2778
- [26] DUAN, X. ; HUANG, Y. ; AGARWAL, R. ; LIEBER, C. M.: Single-nanowire electrically driven lasers. In: *Nature* 421 (2003), Nr. 241-245
- [27] DUAN, X. ; LIEBER, C. M.: General synthesis of compound semiconductor nanowires. In: *Adv. Mat.* 12 (2000), Nr. 4, S. 298–302
- [28] DUAN, X. ; WANG, J. ; LIEBER, C. M.: Synthetic and optical properties of gallium arsenide nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 9
- [29] DUBROVSKIL, V. G. ; SOSHNIKOV, I. P. ; CIRLIN, G. E. ; TONKIKH, A. A. ; SAMSONENKO, Y. B. ; SIBIREV, N. V. ; USTINOV, V. M.: On the non-monotonic lateral size dependence of the height of GaAs nanowhiskers grown by molecular beam epitaxy at high temperature. In: *Phys. Stat. Sol. B* 241 (2004), Nr. 7, S. 30–33
- [30] ENGELHARDT, W. v.: Untersuchungen über den Randwinkel von Flüssigkeiten auf Kristalloberflächen. In: *Adsorption et croissance cristalline*, 1965
- [31] FAN, H. J. ; LEE, W. ; SCHOLZ, R. ; DADGAR, A. ; KROST, A. ; NIELSCH, K. ; ZACHARIAS, M.: Arrays of vertically aligned and hexagonally arranged ZnO nanowires : a new template-directed approach. In: *Nanotech.* 16 (2005), S. 1–5
- [32] FEYNMAN, R. P.: *Viel Spielraum nach unten*. 1959
- [33] FINNIE, P. ; HOMMA, Y.: Maskless selective area molecular beam epitaxy of semiconductors and metals using atomic step networks on silicon. In: *J. Cryst. Growth* 201/202 (1999), S. 604–609
- [34] FRANK, F. C. ; MERWE, J. H. d.: One-dimensional dislocations I. static theory. In: *Proc. Royal Soc. London* 198 (1949), Nr. 1053, S. 205–216
- [35] GANGLOFF, L. ; MINOUX, E. ; TEO, K. B. K. ; VINCENT, P. ; SEMET, V. T. ; BINH, V. T. ; YANG, M. H. ; BU, I. Y. Y. ; LACERDA, R. G. ; PIRIO, G. ; SCHNELL, J. P. ; PRIBAT, D. ; HASKO, D. G. ; AMARATUNGA, G. A. J. ; MILNE, W. I. ; LEGAGNEUX, P.: Self-aligned, gated arrays of individual nanotube and nanowire emitters. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 9, S. 1575–1579
- [36] GEORGE, D. K. ; JOHNSON, A. A. ; STOREY, R. J.: Preparation of the metastable compound Au₃Si by quenching liquid droplets of a Au-25at. In: *Mat. Sci. and Eng. B* 55 (1998), S. 221–224
- [37] GERTH, G.: persönliche Mitteilung. (2005)
- [38] GHANDHI, S. K.: *VLSI fabrication principles*. John Wiley & Sons, Inc., 1994
- [39] GIVARGIZOV, E. I.: Periodic instability in whisker growth. In: *J. Cryst. Growth* 20 (1973), S. 217–226
- [40] GIVARGIZOV, E. I.: Fundamental aspects of VLS growth. In: *J. Cryst. Growth* 31 (1975), S. 20–30
- [41] GIVARGIZOV, E. I.: *Highly anisotropic crystals*. D. Reidel Publishing Company, 1987
- [42] GIVARGIZOV, E. I. ; CHERNOV, A. A.: Rate of whisker growth by the vapor-liquid-crystal mechanism and the role of surface energy. In: *Sov. Phys. Crystallogr.* 18 (1973), Nr. 1, S. 89–92
- [43] GIVARGIZOV, M. E. ; STEPANOVA, A. N. ; OBOLENSKAYA, L. N. ; GIVARGIZOV, E. I.: Whisker probes. In: *Proc. of 12th Intern. on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques* Bd. 696, 2003, S. 247–255

- [44] GLASS, R. ; ARNOLD, M. ; CAVALCANTI-ADAM, E. A. ; BLÜMMEL, J. ; HAFFERKEMPER, C. ; DODD, C. ; SPATZ, J. P.: Block copolymer micelle nanolithography on non-conductive substrates. In: *New J. Phys.* 6 (2004), S. 101–117
- [45] GÖSELE, U.: How clean is too clean ? In: *nature* (2006)
- [46] GOSSMANN, H.-J. ; FELDMAN, L. C.: Initial stages of silicon molecular-beam epitaxy : Effects of surface reconstruction. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), Nr. 1, S. 6–11
- [47] GREYSON, E. C. ; BABAYAN, Y. ; ODOM, T.: Directed growth of ordered arrays of small-diameter ZnO nanowires. In: *Adv. Mater* 16 (2004), Nr. 15, S. 1348–1352
- [48] GRÖGER, R. ; BARCZEWSKI, M. ; BLANCKENBURG, P. von: Al nanocluster growth on Si(111) and Si(100) surface. In: *Surf. Sci.* 454-456 (2000), S. 761–765
- [49] GROZEA, D. ; BENGU, E. ; MARKS, L. D.: Surface phase diagrams for the Ag-Ge(111) and Au-Si(111) systems. In: *Surf. Sci.* 461 (2000), S. 23–30
- [50] HANNON, J.B. ; KODAMBAKA, S. ; ROSS, F.M. ; TROMP, R.M.: The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. In: *nature* (2006)
- [51] HAUPT, M. ; MILLER, S. ; BITZER, K. ; THONKE, K. ; SAUER, R. ; SPATZ, J. P. ; MÖSSMER, S. ; HARTMANN, C. ; MÖLLER, M.: Polymer Masks on semiconductor : A novel way to nanostructures. In: *Phys. Stat. Sol. B* 224 (2001), Nr. 3, S. 867–870
- [52] HAUPT, M. ; MILLER, S. ; LADENBERGER, A. ; SAUER, R. ; THONKE, K. ; SPATZ, J. P. ; RIETHMÜLLER, S. ; MÖLLER, M. ; BANHART, F.: Semiconductors nanostructures defined with self-organizing polymers. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), Nr. 9, S. 6057–6059
- [53] HERMAN, M. A. ; SITTE, H. ; U. GONSER, Jr. M. B. Panish und H. S. (Hrsg.): *Molecular Beam Epitaxy*. 2nd Ed. Springer-Verlag, 1996
- [54] HIRTH, J. P. ; POUND, G. M.: Coefficients of evaporation and condensation. 64 (1960), Nr. 619-626
- [55] HIRUMA, K. ; YAZAWA, M. ; KATASYAMA, T. ; OGAWA, K. ; HARAGUCHI, K. ; KOGUCHI, M. ; KAKIBAYASHI, H.: Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers. In: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), Nr. 2, S. 447–462
- [56] HOCHBAUM, A. I. ; FAN, R. ; HE, R. ; YANG, P.: Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 3, S. 457–460
- [57] HOMMA, Y. ; FINNIE, P. ; OGINO, T.: Aligned island formation using an array of step bands and holes on Si(111). In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), Nr. 6, S. 815–817
- [58] HOMMA, Y. ; FINNIE, P. ; OGINO, T.: Aligned island formation using step-band networks on Si(111). In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), Nr. 6, S. 3083–3088
- [59] HUANG, M. H. ; MAO, S. ; FEICK, H. ; YAN, H. ; WU, Y. ; KIND, H. ; WEBER, E. ; RUSSO, R. ; YANG, P.: Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. In: *Science* 292 (2001), S. 1897–1899
- [60] HUANG, Z. P. ; CARNAHAN, D. L. ; RYBCZYNSKI, J. ; GIERSIG, M. ; SENNETT, M. ; WANG, D. Z. ; WEN, J. G. ; KEMPA, K. ; REN, Z. F.: Growth of large periodic arrays of carbon nanotubes. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), Nr. 3, S. 460–462
- [61] INO, S.: Some new techniques in Reflection High-Energy Electron-Diffraction (RHEED) application to surface studies. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 16 (1977), Nr. 6, S. 891–907
- [62] INO, S. ; LARSEN, P. K. (Hrsg.) ; DOBSEN, P. J. (Hrsg.): *Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces*. Bd. 188. NATO ASI series, 1988
- [63] ISHIZAKA, A. ; SHIRAKI, Y.: Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE. In: *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), Nr. 4, S. 666–671

- [64] JAMES, D. W. F. ; LEWIS, C.: Silicon whisker growth and epitaxy by the vapour-liquid-solid mechanism. In: *Brit. J. Appl. Phys.* 16 (1965), S. 1089–1094
- [65] JENSEN, L. E. ; BJÖRK, M. T. ; JEPPESEN, S. ; PERSSON, A. I. ; OHLSSON, B. J. ; SAMUELSON, L.: Role of surface diffusion in chemical beam epitaxy of InAs nanowires. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 10, S. 1961–1964
- [66] JEON, Y. ; JISRAWI, N. ; LIANG, G. ; LU, F. ; CROFT, M. ; MCLEAN, W. L. ; HART, D. L. ; STOFFEL, N. G. ; SUN, J. Z. ; GEBALLE, T. H.: Compound formation and superconductivity in Au-Si: X-ray absorption measurements on ion-beam-mixed Au-Si films. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), Nr. 9, S. 5748–5753
- [67] JIN, C. G. ; XIANG, X. Q. ; JIA, C. ; LIU, W. ; CAI, W. ; YAO, L. ; LI, X.: Electrochemical fabrication of large-area, ordered Bi₂Te₃ nanowire arrays. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 1844–1847
- [68] KAMINS, T. I. ; LI, X. ; WILLIAMS, R. S.: Growth and structure of chemically vapor deposited Ge nanowires on Si substrates. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 3, S. 503–506
- [69] KERN, W.: Hydrogen peroxide solutions for silicon wafer cleaning. In: *RCA Eng.* 28 (1983), S. 99–105
- [70] KHRAMTSOVA, E. A. ; SAKAI, H. ; HAYASHI, K. ; ICHIMIYA, A.: One monolayer of gold on an Si(111) surface: surface phase and phase transitions. In: *Surf. Sci.* 433-435 (1999), S. 405–409
- [71] KOHNO, H. ; TAKEDA, S.: Periodic instability in growth of chains of crystalline-silicon nanosphere. In: *J. Cryst. Growth* 216 (2000), S. 185–191
- [72] KOLB, F. M.: *Wachstum und Charakterisierung von Siliziumnanodrähten*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2005
- [73] KOLB, F. M. ; HOFMEISTER, H. ; SCHOLZ, R. ; ZACHARIAS, M. ; GÖSELE, U. ; MA, D. D. ; LEE, S. T.: Analysis of silicon nanowires grown by combining SiO evaporation with the VLS mechanism. In: *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), Nr. 7, S. G472–G475
- [74] KOSSEL, W.: Kristallwachstumstheorie. In: *Naturwissenschaften* 18 (1930), S. 901
- [75] LEMME, M. ; MOLLENHAUER, T. ; HENSCHEL, W. ; WAHLBRINK, T. ; HEUSER, M. ; BAUS, M. ; WINKLER, O. ; SPANGENBERG, B. ; GRANZNER, R. ; SCHWIERZ, F. ; KURZ, H.: Influence of channel width on n- and p-type nano-wire-MOSFETs on silicon on insulator substrate. In: *Microelectr. Eng.* 67-68 (2003), S. 810–817
- [76] LI, H.-W. ; HUCK, T. S.: Ordered block-copolymer assembly using nanoimprint lithography. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 9, S. 1633–1636
- [77] LIFSHITZ, I. M. ; SLYOZOV, V. V.: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961), Nr. 1/2, S. 35–50
- [78] LIU, D. J. ; WEEKS, J. D. ; JOHNSON, M. D. ; WILLIAMS, E. D.: Two-dimensional facet nucleation and growth on Si(111). In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 12, S. 7653–7659
- [79] LIU, H. I. ; BIEGELSEN, D. K. ; JOHNSON, N. M. ; PONCE, F. A. ; PEASE, R. F. W.: Self-limiting oxidation of silicon nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1993), Nr. 11, S. 1383–1385
- [80] LIU, H. I. ; BIEGELSEN, D. K. ; PONCE, F. A. ; JOHNSON, N. M. ; PEASE, R. F. W.: Self-limiting oxidation for fabricating sub-5nm silicon nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994), Nr. 11, S. 1383–1385
- [81] LIU, J. L. ; CAI, S. J. ; JIN, G. L. ; TANG, Y. S. ; WANG, K. L.: Gas-source growth of freestanding Si nanowires on Au/Si substrate. In: *Superlatt. and Microstruc.* 25 (1999), Nr. 1/2, S. 477–479
- [82] LIU, J. L. ; CAI, S. J. ; JIN, G. L. ; THOMAS, S. G. ; WANG, K. L.: Growth of Si whiskers on Au/Si(111) substrate by gas source molecular beam epitaxy (MBE). In: *J. Cryst Growth* 200 (1999), S. 106–111
- [83] M. HUANG, Y. W. ; FEICK, H. ; TRAN, N. ; WEBER, E. ; YANG, P.: Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. In: *Adv. Mater* 13 (2001), Nr. 2, S. 113–116

- [84] MARKOV, I. V.: *Crystal growth for beginners*. 2nd Ed. World Scientific, 2004
- [85] MARTENSSON, T. ; CARLBERG, P. ; BORGSTRÖM, M. ; MONTELIUS, L. ; SEIFERT, W. ; SAMUELSON, L.: Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 4, S. 699–702
- [86] MASLOV, A. V. ; NING, C. Z.: Far-field emission of a semiconductor nanowire laser. In: *Opt. Lett.* 29 (2004), Nr. 6, S. 572–574
- [87] MASSALSKI, T. B. ; OKAMOTO, H. ; MASSALSKI, T. B. (Hrsg.) ; OKAMOTO, H. (Hrsg.) ; SUBRAMANIAN, P.R. (Hrsg.) ; KACPRZAK, L. (Hrsg.): *Binary alloys phase diagrams*. Bd. Band 1 & 2. ASM International, 1990
- [88] MAXIMOV, I. ; SARWE, E.-L. ; BECK, M. ; DEPPERT, K. ; GRACZYK, M. ; MAGNUSSON, M. H. ; MONTELIUS, L.: Fabrication of Si-based nanoimprint stamps with sub-20 nm features. In: *Microelectr. Engin.* 61-62 (2002), S. 449–454
- [89] MEYER, Klaus: *Physikalisch-chemische Kristallographie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976
- [90] MIKHELASHVILI, V. ; EISENSTEIN, G. ; BRENER, F. ; ZAKHAROV, N. ; WERNER, P.: Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er₂O₃. In: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), Nr. 2, S. 613–620
- [91] MORALES, A. M. ; LIEBER, C. M.: A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. In: *Science* 279 (1998), S. 208–210
- [92] NIU, G. ; ANSLEY, W. E. ; ZHANG, S. ; CRESSLER, J. D. ; WEBSTER, C. S. ; GROVES, R. A.: Noise parameter optimization of UHV/CVD SiGe HBT's for RF and microwave application. In: *IEEE Trans. Elec. Dev.* 46 (1999), Nr. 8, S. 1589–1999
- [93] OHLSSON, B. J. ; BJÖRK, M. T. ; MAGNUSSON, M. H. ; DEPPERT, K. ; WALLENBERG, L. R. ; SAMUELSON, L.: Size-, shape, and position-controlled GaAs nano-whiskers. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), Nr. 20, S. 3337–3339
- [94] OHLSSON, B. J. ; BJÖRK, M. T. ; PERSSON, A. I. ; THELANDER, C. ; WALLENBERG, L. R. ; MAGNUSSON, M. H. ; DEPPERT, K. ; SAMUELSON, L.: Growth and characterization of GaAs and InAs nano-whiskers and InAs/GaAs heterostructure. In: *Physica E* 13 (2002), S. 1126–1130
- [95] OHLSSON, J.: *Semiconductor hetero- and nanostructures*, Lund Institute of Technology, Lund University, Diss., 2001
- [96] OSTWALD, W.: Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* XXII (1897), S. 289–330
- [97] OSTWALD, W.: Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 34 (1900), S. 495–503
- [98] PANEV, N. ; PERSSON, A. I. ; SKÖLD, N. ; SAMUELSON, L.: Sharp exciton emission from single InAs quantum dots in GaAs nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* (2003), S. 2238–2240
- [99] PARK, H. D. ; HOGAN, T. P.: Growth of Si wires on a Si(111) substrate under ultrahigh vacuum condition. In: *J. Vac. Soc. Technol. B* 22 (2004), Nr. 1, S. 237–239
- [100] PARK, K. H. ; LEE, S. ; KOH, K. H. ; LACERDA, R. ; TEO, K. B. K. ; MILNE, W. I.: Advanced nanosphere lithography for the areal-density variation of periodic arrays of vertically aligned carbon nanofibers. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2004), S. 024311–0–024311–4
- [101] ROSENBLATT, S. ; YAISH, Y. ; PARK, J. ; GORE, J. ; SAZONOVA, V. ; MCEUEN, P. L.: High performance electrolyte gated carbon nanotube transistors. In: *Nano Lett.* 2 (2002), Nr. 8, S. 869–872
- [102] ROSS, F.M. ; TERSOFF, J. ; REUTER, M.C.: Sawtooth faceting in silicon nanowires. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 146104–1 – 146104–4

- [103] RYBCZYNSKI, J. ; HILGENDORF, M. ; GIERSIG, M.: Nanosphere lithography-fabrication of various periodic magnetic particle arrays using versatile nanosphere masks. In: *NATO Science Series II* (2003), S. 163–172
- [104] SCHMIDT, A. A. ; EGGERS, H. ; HERWIG, K. ; ANTON, R.: Comparative investigation of the nucleation and growth of fcc-metal particles (Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) on amorphous carbon and Si₂ substrates during vapor deposition at elevated temperatures. In: *Surf. Sci.* 349 (1996), S. 301–316
- [105] SCHMIDT, V. ; SENZ, S. ; GÖSELE, U.: The shape of epitaxially grown silicon nanowires and the influence of line tension. In: *Appl. Phys. A* 80 (2005), S. 445–450
- [106] SCHUBERT, L. ; WERNER, P. ; ZAKHAROV, N. D. ; GERTH, G. ; KOLB, F. M. ; LONG, L. ; GÖSELE, U. ; TAN, T. Y.: Silicon nanowhiskers grown on (111)Si substrate by molecular-beam epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), Nr. 24, S. 4968–4970
- [107] SEKAR, K. ; KURI, G. ; SATYAM, P. V. ; SUNDARAVEL, B. ; MAHAPATRA, D. P. ; DEV, B. N.: Shape transition in the epitaxial growth of gold silicide in Au thin films on Si(111). In: *Am. Phys. Soc.* 51 (1995), Nr. 20, S. 14330–14336
- [108] SPANGENBERG, K.: *Wachstum und Auflösung der Kristalle*. Bd. Bd. 10. Gustav-Fischer Verlag, 1935. – 302–401 S
- [109] SU, J. ; CUI, G. ; GHERASIMOVA, M. ; TSUKAMOTO, T. ; HAN, J. ; CIUPARU, D. ; LIM, S. ; PFEFFERLE, L. ; HE, Y. ; NURMIKKO, A. V. ; BROADBRIDGE, C. ; LEHMAN, A.: Catalytic growth of group III-nitride nanowires and nanostructure by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 013105–1–013105–3
- [110] SVENSSON, C. P. T. ; SEIFERT, W. ; LARSSON, M. W. ; WALLEMBERG, L. R. ; STANGL, J. ; BAUER, G. ; SAMUELSON, L.: Epitaxially grown GaP/GaAs_{1-x}P_x/GaP double heterostructure nanowires for optical applications. In: *Nanotechnol.* 16 (2005), S. 936–939
- [111] TANS, S. J. ; VERSCHUEREN, A. R. M. ; DEKKER, C.: Room-temperature transistor based on single carbon nanotubes. In: *Nature* 393 (1998), S. 49–52
- [112] THELANDER, C. ; MARTENSSON, T. ; BJÖRK, M. T. ; OHLSSON, B. J. ; LARSSON, M. W. ; WALLEMBERG, L. R. ; SAMUELSON, L.: Single-electron transistors in heterostructure nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 10, S. 2052–2054
- [113] VOLMER, M.: *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*. Bd. 262: *Zur Kinetik der Phasenbildung und der Elektrodenreaktionen*. Akademische Verlagsgesellschaft GEEST und PORTIG K.-G., 1983
- [114] WADO, H. ; SHIMIZU, T. ; OGURA, S. ; ISHIDA, M. ; NAKAMURA, T.: Selective epitaxial growth of Ge and SiGe using Si₂H₆ gas and Ge solid source molecular beam epitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 150 (1995), S. 969–973
- [115] WAGHORNE, R. M. ; RIVLIN, R. V. ; WILLIAMS, G. I.: Structure of liquid alloys of the Au-Si and Au-Ge systems. In: *J. Phys. F: Metal Phys.* 6 (1976), Nr. 2, S. 147–156
- [116] WAGNER, C.: Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 65 (1961), Nr. 7/8, S. 581–591
- [117] WAGNER, R. S. ; ELLIS, W. C.: Vapor-liquid-solid mechanism of single growth. In: *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964), Nr. 5, S. 89–90
- [118] WAGNER, R. S. ; ELLIS, W. C.: The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* 233 (1965), S. 1053–1064
- [119] WAGNER, R. S. ; ELLIS, W. C. ; JACKSON, K. A. ; ARNOLD, S. M.: Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. In: *J. Appl. Phys.* 35 (1964), Nr. 10, S. 2993–3000
- [120] WAGNER, R.S.: *Whisker Technology*. Wiley Int. Willey & Sons, 1970

- [121] WAKAYAMA, Y. ; TANAKA, S.-I.: Fabrication of nanoscale heterojunction of Si/Au and Si/Ag by surface droplet epitaxy. In: *Nanostruc. Mat.* 12 (1999), S. 13–18
- [122] WAKAYAMA, Y. ; TANAKA, S. I.: Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metal/Si heterostructure on nanometer scale. In: *Surf. Sci.* 420 (1999), S. 190–199
- [123] WANG, H. ; FISCHMAN, G. S.: Role of liquid droplet surface diffusion in the vapor-liquid-solid whisker growth mechanism. In: *J. Appl. Phys.* 76 (1994), Nr. 3, S. 1557–1562
- [124] WANG, X. ; SUMMERS, C. J. ; WANG, Z. L.: Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 3, S. 423–426
- [125] WILKE, K.-Th. ; BOHM, J. ; AUFLAGE, 2. (Hrsg.): *Kristallzüchtung*. 1988
- [126] WOODRUFF, D. P.: *The solid-liquid interface*. Syndics of the Cambridge University Press, 1973
- [127] WU, Y. ; YAN, H. ; YANG, P.: Semiconductor nanowire array : potential substrates for photocatalysis and photovoltaics. In: *Top. Catal.* 19 (2002), Nr. 2, S. 197–202
- [128] YANG, Y.-H. ; WU, S.-J. ; CHUI, H.-S. ; LIN, P.-I. ; CHEN, Y.-T.: Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 3, S. 846–852
- [129] ZAKHAROV, N. D. ; WERNER, P. ; GÖSELE, U. ; LEDENTSOV, N. N. ; USTINOV, V. M. ; VOLOVIK, B. V. ; ALFEROV, Z. I. ; POLYAKOV, N. K. ; PETROV, V. N. ; EGOROV, V. A. ; CIRLIN, G. E.: Structure and optical properties of Si/InAs/Si layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrate. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 19, S. 2677
- [130] ZHOU, X. T. ; HU, J. Q. ; LI, C. P. ; MA, D. D. D. ; LEE, C. S. ; LEE, S. T.: Silicon nanowires as chemical sensors. In: *Chem. Phys. Lett.* 369 (2003), S. 220–224

Publikationsliste

Silicon nanowhiskers grown on (111)Si substrate by molecular-beam epitaxy

L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele und T.Y. Tan; Appl. Phys. Lett. 84 (2004), 24, 4968-4970

Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy

B. Fuhrmann, H.S. Leipner, H.-R. Höche, L. Schubert, P. Werner und U. Gösele; Nano Lett. 5 (2005), 12, 2524-2527

Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy

N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov und U. Gösele; J. Cryst. Growth 290 (2006) 6-10

On the formation of Si nanowires by molecular beam epitaxy

P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, L. Schubert und U. Gösele; Zeitschrift für Metallkunde 97 (2006), 7, 1008-1015

Gold-enhanced oxidation of silicon nanowires

P. Werner, L. Schubert, G. Gerth, N.D. Zakharov und U. Gösele; Nano Lett (2006), eingereicht

Electrical properties of undoped MBE grown silicon nanowires

J. Bauer, F. Fleischer, O. Breitenstein, L. Schubert, P. Werner, M. Zacharias und U. Gösele; Appl. Phys. Lett., in Druck

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Schubert
Vorname: Luise
Geburtstag: 27. Februar 1976
Geburtsort: Jena
Familienstand: geschieden

Werdegang

1982 - 1985 Polytechnische Oberschule *Berthold Brecht* in Leipzig
1985 - 1990 Polytechnische Oberschule *Johannes R. Becher* in Leipzig
1990 - 1993 53. Schule - Gymnasium in Leipzig
1993 - 1995 Humboldtschule - Gymnasium in Leipzig
Juni 1995 Hochschulreife
1995 - 1996 Ausbildung zum Goldschmied
Okt. 1996 Studium der Mineralogie an der Universität Leipzig
Feb. - Sep. 2001 Diplomarbeit zum Thema „Strukturelle Charakterisierung von Mischkristallen im System $2\text{ZnS}-\text{CuInS}_2-2\text{FeS}$ “
2002 - Sep. 2004 Stipendiatin im Graduiertenkolleg 415 „Defektstruktur- bestimmte physikalische Eigenschaften“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Okt. 2004 - Mai 2005 Doktorantin des Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
seit Juli 2005 Mitarbeiterin bei Q-Cells in Thalheim
November 2006 Einreichung der Dissertation

Danksagung

Für die Anfertigung dieser Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken bei

- Herrn Prof. Dr. H.-R. Höche und Herrn Prof. Dr. U. Gösele für die Vergabe dieses interessanten Themas, das ständige Interesse am Fortgang der Arbeit und für wichtige Hilfestellungen.
- Herrn Priv. Doz. Dr. C. Rönning für die Übernahme des Koreferates.
- Herrn Dr. P. Werner und Dr. H. S. Leipner für die fachliche Betreuung während der Erstellung dieser Arbeit, den ständigen Optimismus und für die vielen wichtigen Denkanstöße bei den Diskussionen.
- Herrn G. Gerth für die stets aufschlußreichen fachlichen Diskussionen und Ideen.
- Herrn A. Frommfield für die Betreuung vieler Wachstumsexperimente in der MBE-Anlage
- Herrn Dr. N. D. Zakharov für die vielen verbrachten Stunden am Transmissionselektronenmikroskopie und die vielen TEM-Aufnahmen und für die hilfreiche Interpretation.
- Herrn F. Syrowatka und Herrn Dr. W. Erfurth für die Unterstützung bei der Anfertigung von SEM-Bildern.
- Frau S. Hopfe und Frau C. Münx für die schnelle Präparation der TEM-Proben.
- Herrn Ch. Eisenschmidt für die Anfertigung der röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der Fehlorientierung der unterschiedlichen Substrate.
- Herrn Samuel Hoffmann und Johann Michler von der EMPA in Thun für eine gute Zusammenarbeit und die Durchführung sowie die Analyse von Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften von Whiskern.
- Dem gesamten Team der Abteilung für Festkörperphysik der Universität Halle-Wittenberg für die kollegiale und immer freundliche Atmosphäre während dieser Zeit.
- Des Weiteren allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle, die an dieser Stelle nicht benannt sind, aber einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Für die finanzielle Unterstützung, welche im Rahmen des Graduiertenkolleg 418 "Defektstrukturbestimmte Eigenschaften von Silizium" erfolgte, möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanken.

Weiterhin danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen der Q-Cells AG für die große Unterstützung zur Anfertigung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, die in den letzten Jahren sehr viel Geduld und Verständnis aufgebracht haben. Insbesondere gilt der Dank meiner Tochter Cosima, die im letzten Jahr sehr häufig auf mich verzichten musste, da die Arbeit an der Dissertation viel Einsatz und Zeit in Anspruch nahm.

Zum Schluss möchte ich mich ganz herzlich bei allen Freunden und Bekannten bedanken, ohne deren Verständnis, Unterstützung und guten Tipps ich bestimmt nicht so weit gekommen wäre.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Luise Schubert

Halle, den 30. Oktober 2006