

Selektives Wachstum von Nanodrähten
aus Metallfilmen auf Si(111):
Charakterisierung der Grenzflächen
zwischen Metallfilmen und Substrat sowie
der umgebenden Si-Oberfläche

Masterarbeit

von

Kastur Martin Meyer auf der Heide

Leibniz Universität Hannover

Institut für Festkörperphysik

April 2011

Abstract

Nanostructures are a consequence of the proceeding miniaturization of electronic devices. Furthermore sufficiently small structures show new physical properties. In this context nanowires are of increasing interest for nanoelectronic applications.

At present the experimental setup to build up structured fields with selective growth of nanowires is high. In this work we present structured fields of Au-Si-nanowires in the range of about 200 nm diameter which are proceeded with EBL and MBE on a Si(111) substrate. Heating the sample constitutes clusters underneath which VLS-growth-mechanism establishes nanorods under the supplement of Silan. The large number of process steps causes effects on the surface and the boundary layer of the substrate. These effects are investigated and characterised in this work.

The results are divided into two classes of effects:

- *Effects between substrate and metal films:*

While heating the metal films we observe a good diffusion of goldatoms on the boundary between surface and metal film. This leads to clusters of good quality, and nanorods may grow underneath these clusters. The growth is limited by effect of the environmental surface.

The dependencies between the base diameter of nanorods and the diameter of the deposited metal film are formulated in equations.

- *Effects concerning the substrate surface:*

The hydrogen passivated surface of the Si(111) substrate vanishes at temperatures above 450 °C. Combined with defects based on cleaning processes this reactive surface offers nucleation centers. We introduce strategies to minimize this kind of microroughness.

The microrough surface adsorbes goldatoms and out of the metal film area clusters are formed. Nanorods grown under these clusters will be characterised. We see effects of cannibalism which base on diffusion between growing rods.

In summary we notice that nanorods may grow under metal films that were created with common methods. The parameter windows for building clusters and VLS-growth are shown. Diffusion and adsorption are the limiting influences that can be avoided by better cleaning processes.

Kurzfassung

Nanostrukturen sind notwendige Folge der weiter fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen. Dabei zeigt sich, dass hinreichend kleine Strukturen neue physikalische Eigenschaften aufweisen. Nanodrähte werden in diesem Umfeld zunehmend wichtige Bausteine für Anwendungen in der Nanoelektronik.

Der experimentelle Aufwand zur Erzeugung strukturierter Felder durch selektives Wachstum von Nanodrähten ist derzeit hoch und verursacht hohe Kosten. In dieser Arbeit werden strukturierte Felder von Au-Si-Nanodrähten im Bereich um 100 nm Durchmesser hergestellt. Es werden mit Hilfe von EBL und MBE Au-Metallfilme auf einem Si-Substrat deponiert. Durch Erhitzen der Probe bilden sich aus den Metallfilmen Cluster, unter denen durch VLS-Wachstum bei Einsatz von Silan Nanodrähte wachsen. Die vielen Prozessschritte führen zu Effekten an den Grenz- und Oberflächen der Probe, die in dieser Arbeit untersucht und charakterisiert werden.

Die Ergebnisse werden unterschieden in

- *Effekte zwischen Metallfilm und Substrat:*

Bei Erhitzen der Metallfilme beobachten wir eine gute Clusterbildung, aufgrund der guten Diffusion der Goldatome auf der Grenzfläche zwischen Metallfilm und Substrat. Unter den Clustern wachsen mittels VLS-Prozess Nanodrähte. Dieses Wachstum wird durch Effekte der umgebenden Substratoberfläche limitiert.

Die Abhängigkeiten zwischen dem Durchmesser an der Basis der Nanodrähte und dem deponierten Metallfilm werden in Gleichungen formuliert.

- *Effekte auf der Substratoberfläche:*

Die Wasserstoffpassivierung der Si(111)-Oberfläche außerhalb der Metallfilme geht bei Temperaturen oberhalb von 450 °C verloren. Diese Oberfläche bietet zusammen mit Defekten durch Reinigungsschritte Nukleationskeime an. Es werden Strategien vorgestellt, diese Mikrorauheit zu minimieren.

Auf der mikrorauen Oberfläche absorbieren Goldatome und bilden Cluster außerhalb der Metallfilme. Die unter diesen Clustern gewachsenen Nanodrähte werden charakterisiert. Es gibt Kannibalisierungseffekte aufgrund von Diffusion zwischen den wachsenden Nanodrähten.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass Nanodrähte unter Filme wachsen können. Die Parameterfenster für Clusterbildung und VLS-Wachstum werden angegeben, eine genauere Eingrenzung ist möglich. Diffusion und Absorption in die umgebende Oberfläche sind limitierende Einflüsse, die durch verbesserte Reinigungsverfahren minimiert werden können.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Physikalische Grundlagen	11
2.1. VLS-Wachstum von Nanodrähten	11
2.2. Oberflächenspannung	15
2.3. Oberflächenenergie	18
2.4. Rekonstruktionen von Oberflächen	22
2.5. Mikrorauheit von Oberflächen	25
3. Messmethoden	27
3.1. Rasterelektronenmikroskop (SEM)	27
3.1.1. Elektronenquelle	29
3.1.2. Magnetische Linsen	30
3.1.3. Arbeitsabstand (WD) und Fokustiefe	31
3.1.4. Wechselwirkung von Elektronenstrahl und Oberfläche	32
3.2. Röntgenspektroskopie (XPS)	33
3.2.1. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Oberfläche	34
3.2.2. Elektronenenergie-Analysator	36
3.2.3. Auswertung der Spektren	36
3.3. Rasterkraftmikroskop (AFM)	39
3.3.1. Blattfeder und Messspitze	39
3.3.2. Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Oberfläche	40
3.3.3. Messmethoden	42
3.3.4. Kalibrierung	42
4. Experimentelle Methoden	43
4.1. Elektronenstrahlolithografie und Metalldeposition	43
4.1.1. Belichten und Entwickeln von Photolacken	44
4.1.2. MBE zum Aufdampfen von Metallfilmen	49
4.2. Clusterbildung aus Metallfilmen und CVD mit Silan	51
4.3. Weitere Methoden	53
4.3.1. Vakuum	53
4.3.2. HF-Dip	54
4.3.3. RCA-Reinigungsverfahren nach Lift-Off	55
5. Experimentelle Ergebnisse	57
5.1. Überblick	57
5.2. Lithografie	58
5.2.1. Wafer und PMMA	58
5.2.2. Probenstruktur	59
5.2.3. Belichten und Entwickeln	61
5.2.4. Zusammenfassung	62

5.3.	Metalldeposition und Lift-Off	63
5.3.1.	MBE	63
5.3.1.1.	Deposition von Aluminium	63
5.3.1.2.	Deposition von Gold	64
5.3.2.	Lift-Off	65
5.3.2.1.	Lift-Off für Aluminiumproben	66
5.3.2.2.	Lift-Off für Goldproben	69
5.3.3.	Metallfilme	69
5.3.3.1.	Aluminiumfilme	69
5.3.3.2.	Goldfilme	70
5.3.4.	Zusammenfassung	73
5.4.	Wachstum von Nanodrähten	74
5.4.1.	Zustand der Oberflächen nach Durchlaufen der einzelnen Prozesse	74
5.4.2.	Clusterbildung durch Heizen	75
5.4.3.	Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche	79
5.4.4.	CVD mit Silan	80
5.4.4.1.	Nanodrähte unter Goldclustern	81
5.4.4.2.	Vorzugsrichtungen beim Wachstum	85
5.4.4.3.	Winkel der Nanodrähte zur Oberfläche	87
5.4.4.4.	Längen und Durchmesser von Nanodrähten	88
5.4.5.	Zusammenfassung	89
6.	Zusammenfassung und Ausblick	91
A.	Theoretisches Auflösungsvermögen eines SEM	i
B.	Geometrische Abhängigkeiten zwischen Filmen und Clustern	iii
C.	Nanodrähte und deren Winkel zur Oberfläche	v
D.	Literaturverzeichnis	vii
E.	Tabellenverzeichnis	xii
F.	Selbstständigkeitserklärung	xiii
G.	Danksagung	xiv

1. Einleitung

Nanostrukturen sind Folge der weiter fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen, darüber hinaus aber motiviert durch neue physikalische Eigenschaften, die Nanostrukturen aufweisen können. Es stehen insbesondere Eigenschaften im Vordergrund, die mit Methoden der klassischen Physik nicht beschreibbar sind und die es ermöglichen, „neue“ Physik zu betreiben.

Dabei wird der Begriff „nano“ teilweise inflationär für Strukturen benutzt, die eine bestimmte absolute Grenze im nm-Bereich unterschreiten. Damit wird suggeriert, dass jede Struktur unterhalb dieser Grenze als Nanostruktur bezeichnet werden kann.

Orientiert an den physikalischen Eigenschaften sind Nanostrukturen nicht an eine Längenangabe als feste Grenze gekoppelt. Eine Einordnung des Begriffs kann eher über das Verhältnis von der Oberfläche einer Struktur zu ihrem Volumen erfolgen. Als Beispiel sei angeführt, dass bei einem Würfel von 1000 Atomen Kantenlänge das Verhältnis $\text{Oberfläche}/\text{Volumen} = 0,006$ beträgt. Bei einem Würfel mit einer Kantenlänge von 10 Atomen beträgt das Verhältnis $\text{Oberfläche}/\text{Volumen} = 0,6$. Der Einfluss der physikalischen Eigenschaften der Oberfläche gegenüber den physikalischen Eigenschaften des Volumens nimmt also mit zunehmender Miniaturisierung von Strukturen stark zu. Als Nanostrukturen werden dann Strukturen bezeichnet, bei denen die physikalischen Eigenschaften von Oberflächen und/oder Grenzflächen gegenüber den Volumeneigenschaften dominant werden und eine makroskopische Interpretation der Eigenschaften mit Mitteln der klassischen oder statistischen Physik nicht mehr möglich ist.

In diesem Sinn werden auch Strukturen, deren Eigenschaften nur unter Einbeziehung von quantenphysikalischen Überlegungen erklärbar sind, als Nanostrukturen bezeichnet. Charakteristisch ist hier, dass die entsprechenden Eigenschaften durch die Wellennatur von Elektronen dominiert werden, dass die Beschreibung der Effekte mit quantenmechanischen Wellenfunktionen möglich ist und dass diskrete Energieniveaus existieren, die durch Lösungen der Schrödingergleichung festgelegt sind.

Beispielsweise weisen die in unserer Gruppe untersuchten dünnen Bismutfilme eine deutlich höhere Leitfähigkeit als das Volumenmaterial auf. Andere Anwendungen erzeugen aus epitaktisch gewachsenen Schichten mit anschließenden Ätzprozessen Laserdioden, die über die Anzahl Schichten in einem weiten Bereich auf bestimmte Wellenlängen einstellbar sind. Felder von geeigneten Nanostrukturen können genutzt werden, um Nanopartikel zu filtern. Solche Detektoren arbeiten z. B. als Biodetektoren für bestimmte Proteine [13].

Abb. 1.1 zeigt Vertreter von Nanostrukturen, die dieser Charakterisierung entsprechen. Links sind Kohlenstoffnanoröhren gezeigt, deren elektrische Leitfähigkeit von der Anordnung der Kohlenstoffatome auf der Oberfläche abhängt [3]. In der Mitte findet sich die Abbildung eines Quantenpunktes, der sich in der InGaAs-Lage einer heterogenen Schichtstruktur befindet [29]. Die rechte Abbildung zeigt durch selbstorganisiertes Wachstum erzeugte Silizium-Nanodrähte, die in zukünftigen Batterien Verwendung finden und zu einer 10-fachen Leistungsdichte führen könnten [11].

1. Einleitung

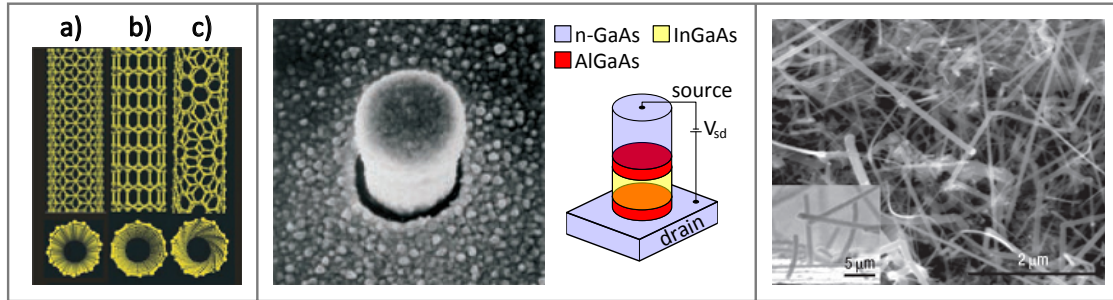


Abb. 1.1: *Links:* Kohlenstoffnanoröhren in a) armchair- b) zigzag- c) chiraler Konfiguration [3], *Mitte:* Quantenpunkt in der InGaAs-Lage des Nanodrahtes [29] *Rechts:* Silizium-Nanodrähte für zukünftige Anwendung in Batterien [11]

Die Strategien zur Erzeugung von Nanostrukturen sind vielfältig und können hier nicht vollständig beschrieben werden. Bezogen auf Abb. 1.1 werden Kohlenstoffnanoröhren z. B. durch das Verdampfen von Graphit mittels Laser erzeugt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die bei der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen freiwerdenden Kohlenstoffatome zum Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren zu nutzen. Der Quantenpunkt wird erzeugt, indem Schichten von AlGaAs, InGaAs, AlGaAs und n-GaAs nacheinander auf einem n-dotierten GaAs-Substrat aufgedampft werden. In einem anschließenden Prozess wird die abgebildete Struktur durch Ätzen freigelegt und durch Aufdampfen von Metall kontaktiert. Die Silizium-Nanodrähte wachsen durch einen VLS-Prozess, bei dem ein geeignetes siliziumhaltiges Präkursorgas (Vapour) mit einem Silizid in flüssiger Phase (Liquid, hier: Au-Si) auf einem festen Substrat (Solid, hier: Edelstahl) zusammengebracht wird. Die durch Diffusion von Gasmolekülen in das Silizid erzeugte Übersättigung führt zur Kristallisation von Silizium an der Grenzfläche zwischen Silizid und Substrat.

Generell kann die Erzeugung von Nanostrukturen unterschieden werden in Verfahren, die einerseits ein Strukturziel vorgeben und diese Strukturen mit technischen Mitteln „erzwingen“. Auf der anderen Seite existieren physikalische Prozesse, die „natürliche“ Eigenschaften der Materialien nutzen, um Strukturen zu erzeugen.

Zu den ersteren gehört z. B. das Aufdampfen von Metallfilmen, das Ätzen von Strukturen, Lithographieverfahren und andere Techniken. Bei diesem „klassischen“ Ansatz ist das Auflösungsvermögen begrenzt durch die verfügbaren Wellenlängen. Mit dem Ziel abnehmender Strukturgrößen werden zunehmend höhere Energien erforderlich.

Der zweite Ansatz basiert auf der Idee, in physikalischen Anwendungen Eigenschaften zu verwenden, die den Materialien innewohnen. Genutzt werden inhärente Eigenschaften der beteiligten Materialien, um Strukturen auszubilden. Hierzu gehört beispielsweise die Nutzung der vorhandenen Stufung von vinzinalen Halbleitern und die bei der Deposition von Metallen bevorzugte Anlagerung von Metallen an diesen Stufen, um Leiterbahnen mit Dicken im nm-Bereich zu erzeugen.

Eine weitere Nutzung inhärenter Eigenschaften ist das Wachstum von Nanodrähten mittels des schon grob skizzierten VLS-Prozesses. Mit dem VLS-Prozess können unter anderem Nanodrähte unterschiedlicher Längen und Durchmesser erzeugt werden, die auch abhängig von der Wahl der Materialkombination unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Dieser VLS-Prozess ist für verschiedene Materialkombinationen gut untersucht und wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit.

1. Einleitung

Die grundlegenden Mechanismen des VLS-Prozesses wurden in den späten 60er Jahren des letzten Jahrhunderts von Wagner und Ellis [57] vorgestellt. Wagner und Ellis beschreiben das Wachstum von „Whiskern“ aufgrund von metallischen Verunreinigungen.

In den 1990er Jahren wurde durch Hiruma eine Technik vorgestellt, bei der dünne Goldschichten auf einem dotierten Si-Substrat durch Erhitzen aufbrechen und sich zu Goldtröpfchen auf der Oberfläche zusammenziehen. Unter dieser selbstorganisierten Anordnung von Goldpartikeln („epitaxial nucleation“) konnten Nanodrähte wachsen. Hiruma zeigte auch, dass durch die Wahl von entsprechenden Präkursorgasen die Kontrolle über Struktur und Zusammensetzung der Drähte gewonnen werden kann. Er erzeugte so pn-Übergänge, die als LEDs funktionierten.

Um 1999 begann Samuelson mit der Herstellung von strukturierten Feldern von Nanodrähten. Samuelson benutzte zur Strukturierung ein AFM, um vorgefertigte, streng nach Größe ausgewählte Nanopartikel auf Oberflächen zu positionieren und unter diesen Kolloiden heterogene Nanodrähte aus InAs und GaAs zu wachsen. Auf diese Weise konnten DBRT (Double Barrier Resonant Tunneling Devices) hergestellt werden, die als Modell eines atomaren Kastenpotentials angesehen und untersucht werden können. (Historischer Abriss nach [43].)

Die strukturierte Anordnung von Nanodrähten ist insbesondere da wichtig, wo das Zusammenwirken vieler Nanodrähte von Bedeutung ist. Hierzu gehören z. B. biochemische Detektoren oder photonische Gitter.

Eine weitere mögliche Anwendung wird in der Photovoltaik prognostiziert [27]. Die im Experiment erzeugten strukturierten Felder von Nanodrähten hatten Durchmesser von 2 bis 10 μm und wurden mit einem photolithografischen Verfahren und anschließendem VLS-Prozess gewachsen. Modellrechnungen ergeben für so strukturierte Solarzellen einen bis zu 20mal besseren Wirkungsgrad als für konventionelle Zellen. Ausgehend von diesen Untersuchungen ist eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades denkbar, falls es gelingt, den Durchmesser der Nanodrähte zu verringern. Parallel zu dieser Arbeit wird im Rahmen einer Doktorarbeit speziell diese Fragestellung untersucht. Ziel ist hier unter anderem das strukturierte Wachstum von Nanodrähten unter Al-Clustern. Dabei übernimmt das in den Nanodrähten vorhandene Aluminium die p-Dotierung des Si-Nanodrahtes.

Allen bisherigen Arbeiten zu Herstellung strukturierter Felder von Nanodrähten ist gemein, dass der experimentelle Aufwand hoch und mit entsprechenden Kosten verbunden ist. Die weitere Forschung auf diesem Gebiet wird so limitiert.

Eine Intention dieser Arbeit ist, zu untersuchen, ob das kontrollierte Wachstum von Nanodrähten mit dem VLS-Prozess mit etablierten, einfachen und allgemein verfügbaren Methoden möglich ist. Wir zeigen das erfolgreiche Wachstum von Nanodrähten auf Oberflächen, die mit PMMA-beschichteten Proben und dem EBL-Verfahren strukturiert worden sind. Für das Materialsystem Si-Au wurde eine Prozedur entwickelt, die wiederholbar Nanodrähte erzeugen kann und in einem nächsten Schritt die Kontrolle über Durchmesser und Länge der Nanodrähte erlauben wird.

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit ist die Formulierung von Fragen, die für andere Materialsysteme beantwortet werden müssen, damit mit Elektronenstrahlolithographie großflächig Strukturen erzeugt werden können. Dabei wird man in vielen Fällen auf schon vorhandenes Wissen zugreifen, welches unter dem Gesichtspunkt des katalytischen Wachstums von Nanodrähten neu gesichtet und bewertet werden muss.

1. Einleitung

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

- Zunächst werden die theoretischen Grundlagen für das Wachstum von Nanodrähten mit Hilfe des VLS-Prozesses vorgestellt. Die zum Verständnis notwendigen Begriffe „Oberflächenspannung“ und „Oberflächenenergie“ werden vertieft und führen zur Darstellung der Mechanismen, die zu Rekonstruktionen von Oberflächen und zu deren Mikrorauheit führen.
- Es folgt eine Beschreibung der Messmethoden und der experimentellen Methoden.
- Die experimentellen Ergebnisse werden in den drei Modulen
 - Lithographie
 - Metalldeposition und Lift-Off
 - Wachstum von Nanodrähten

vorgestellt. Am Ende der jeweiligen Module werden die Teilergebnisse vorgestellt und diskutiert.

- Den Abschluss bildet die Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick.

2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden verschiedene Möglichkeiten zum Wachstum von Nanodrähten (Nanorods) auf Silizium vorgestellt. Insbesondere werden die Mechanismen des von uns benutzten VLS-Prozesses eingehend erklärt. Weiterhin werden die einzelnen Prozesse, die am Wachstum der Nanodrähte beteiligt sind, dargestellt. Es wird der Begriff Oberflächenspannung unter überwiegend geometrischen Gesichtspunkten und der Begriff Oberflächenenergie als Ergebnis von offenen Bindungen auf Basis des Kossel-Modells eingeführt. Im Anschluss folgt ein Kapitel über die grundlegenden Mechanismen, die zu Rekonstruktionen von Oberflächen führen. Abschließend werden Gründe für und Auswirkungen von Mikrorauheit von Probenoberflächen aufgezeigt.

2.1. VLS-Wachstum von Nanodrähten

Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, wie Nanodrähte auf Oberflächen hergestellt werden können. Ein Beispiel sind Methoden, die durch Ätzen von vorher auf ein Substrat aufgebrachten Filmen Strukturen freilegen. Desweiteren können Nanodrähte unter Metalltröpfchen wachsen, die sich selbstorganisiert durch Erhitzen von auf dem Substrat aufgebrachten Filmen bilden. Ein weitere Möglichkeit, Nanodrähte in gezielten Strukturen wachsen zu lassen, besteht darin, diese Strukturen durch gezielte Positionierung von Nanotröpfchen, z. B. mit Hilfe eines AFM, vorzugeben.

In dieser Arbeit wird der VLS-Prozess (Vapour-Liquid-Solid) benutzt, um Nanodrähte zu erzeugen. Dabei werden die Grenzflächenprozesse zwischen einem Si-haltigen Gas (Präkursor) und einem als Katalysator wirkenden Silizid in flüssiger Phase, das sich auf der Si-Oberfläche befindet, genutzt.

Nanodrähte wachsen bei geeigneten Bedingungen unter Siliziden. Silizide sind Legierungen aus einem Metall und Silizium. Eine notwendige Bedingung für VLS-Wachstum sind Temperaturen, bei denen die Silizide in geschmolzenen Tröpfchen (Clustern) vorliegen. Historisch hat zu dieser Technik die Beobachtung der folgenden Fakten geführt:

- Die Existenz von metallischen Fremdatomen, Katalysatoren, ist eine Bedingung für das Wachstum von Nanodrähten. [55]
- Kleine Tropfen dieser Verunreinigungen befinden sich während des Wachstums auf der Spitze der Nanodrähte. [57]

Voraussetzung ist also, dass ein als Katalysator wirkender metallischer Cluster auf dem Siliziumsubstrat vorliegt. Man erhält so ein binäres Materialsystem aus Metall und Silizium. Beim Erhitzen des Siliziumsubstrats auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Silizids bildet sich zunächst zwischen der Substratoberfläche und der Grenzfläche des Clusters ein Silizid in flüssiger Phase. Im Gleichgewichtszustand bildet dann der ganze Cluster zusammen mit Atomen aus der Substratoberfläche ein Silizid.

2. Physikalische Grundlagen

Wird ein so vorbereitetes Substrat einem geeigneten gasförmigen Siliziumpräkursor ausgesetzt, kann das Silizium des Präkursormoleküls die Oberfläche des Metall-Si-Clusters durchdringen. Als Präkursor können hier sowohl Si-haltige Verbindungen als auch atomar vorliegende Si-Atome benutzt werden. Die im Präkursor enthaltenen Si-Atome gelangen mittels Diffusion in den Cluster. Es entsteht eine Übersättigung des Clusters mit Si-Atomen. Der Überschuss kristallisiert an der Grenzfläche zwischen Cluster und Substrat aus. Der Fortgang dieses Prozesses führt zum Wachstum eines Nanodrahts unterhalb des Clusters. Der Cluster wird durch diesen Vorgang von dem darunter wachsenden Nanodraht angehoben. [49]

Abb.2.1 zeigt schematisch die Möglichkeiten, wie Si-Atome aus dem Präkursor mit dem flüssigen Silizidcluster und der Substratoberfläche zusammenwirken können. Dabei bezeichnen die Indizes an den schematisch dargestellten Atomen (orange) die Phase, in der die Atome vorliegen (V: Vapour, gasförmig, L: Liquid, flüssig und S: Solid, feste Phase). Die Indizes an den Pfeilen kennzeichnen die Phasenübergänge (VL: gasförmig nach flüssig, LS: flüssig nach fest, VS: gasförmig nach fest), die diese Atome durchlaufen können.

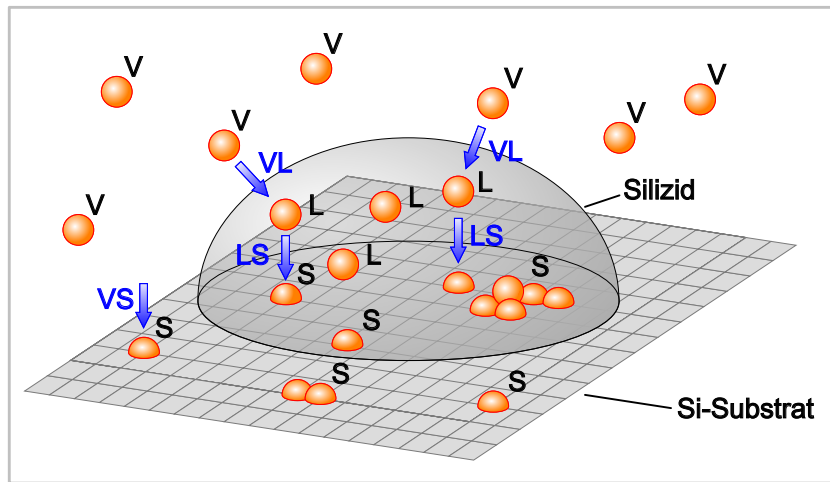


Abb. 2.1: Prozesse beim VLS-Wachstum, Phasen: V, L, S: Vapour, Liquid und Solid. Phasenübergänge: VL, LS, VS

Seien N_{VL} und N_{LS} die Anzahl Si-Atome, die aus dem Gas in den Cluster gelangen bzw. aus dem Cluster auf der Substratoberfläche auskristallisieren. N_V sei die Anzahl Si-Atome im Präkursorgas. Analog seien N_{VS} die Anzahl Si-Atome, die aus der Gasphase direkt auf die Substratoberfläche gelangen und dort verbleiben. Die konkurrierenden Prozesse von Adsorption, Absorption, Desorption und Diffusion werden hier nicht im Detail betrachtet, da nur die tatsächlich verbleibende Anzahl Si-Atome relevant ist. Eine tiefere Beschreibung folgt später bei Betrachtung von Oberflächenenergien, Rekonstruktionen und Mikrorauheit.

Es ergibt sich als eine notwendige Bedingung für das Wachstum von Nanodrähten die folgende, als Raten(un)gleichung ausgedrückte Beziehung:

$$N_{VS} \ll N_{LS} = N_{VL}, \quad N_V = N_{VS} + N_{LS} \quad (2.1)$$

Es ist offensichtlich, dass N_{LS} das Wachstum der Nanodrähte verursacht. Entsprechend muss N_{VL} nach Erreichen der notwendigen Übersättigung des Cluster gleich N_{LS} sein. N_{VS} führt zu einem Anwachsen des Substrates und muss signifikant kleiner bleiben als N_{LS} , andernfalls wächst die Oberfläche in gleichem Maß wie die Nanodrähte.

2. Physikalische Grundlagen

Als Katalysator ist Gold ein gut untersuchtes und oft genutztes Metall zum Wachstum von Nanodrähten. Neben Versuchen mit dem Katalysator Aluminium wurde dieses Materialsystem auch in unseren Versuchen genutzt, um Nanodrähte wachsen zu lassen. Im Folgenden werden die generellen Kriterien für das Wachstum von Nanodrähten erklärt.

Abb. 2.2 zeigt links schematisch das idealisierte Phasendiagramm (PD) eines binären Materialsystems aus den Elementen A und B, das die prinzipiellen Verhältnisse des Materialsystems Au-Si wiedergibt. Abgebildet sind die Abhängigkeiten der flüssigen und festen Phasen von Mischungsverhältnis und Temperatur [59]. Oberhalb der Liquiduslinie liegen alle Bestandteile der Legierung in flüssigem Zustand (Schmelze, Sm) vor. Kühlt man die Legierung ab, bilden sich außerhalb des Eutektikums Phasen (Sm + A, Sm + B) aus, in denen die Bestandteile A bzw. B in teilweise kristalliner Form vorliegen und teilweise mit dem jeweils anderen Stoff eine Schmelze bilden. Erst bei Unterschreiten der Soliduslinie liegen alle Bestandteile in festem Zustand vor. Im eutektischen Punkt ist die Zusammensetzung der beiden Bestandteile der Legierung so, dass die Legierung den niedrigsten Schmelzpunkt bei der eutektische Temperatur T_{EU} aufweist. Der eutektische Punkt ist der Berührungspunkt zwischen Liquidus- und Soliduslinie.

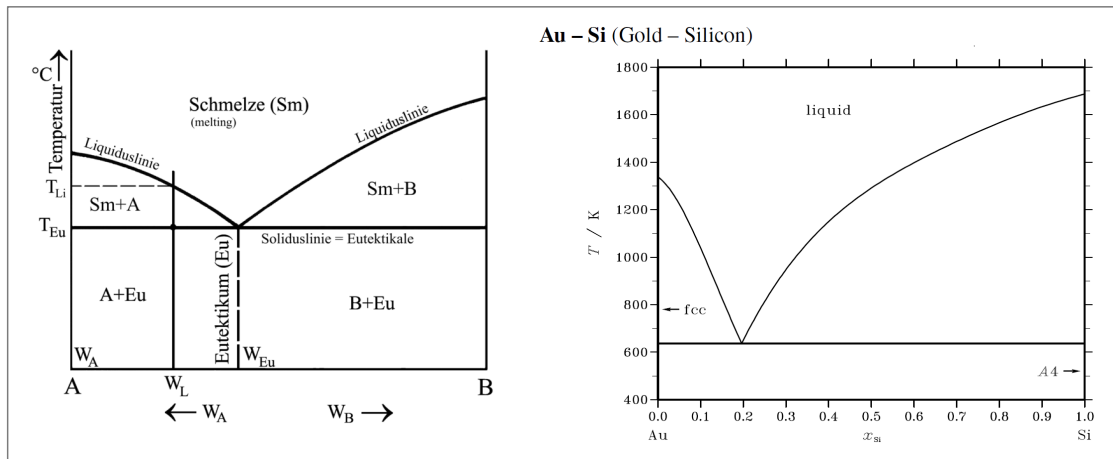


Abb. 2.2: Links: Binäres Phasendiagramm [59], Rechts: Phasendiagramm Si-Au mit Eutektikum bei 18,6 atomaren % Si und 363,5 °C [39]

Abb. 2.2 zeigt rechts das binäre Phasendiagramm von Gold und Silizium [39]. Von links nach rechts steigt der relative atomare Anteil von Si in der Legierung an. Der eutektische Punkt liegt bei 18,6 atomaren % Si und 363,5 °C. Man sieht eine deutliche Verringerung des Schmelzpunktes des Silizids gegenüber den jeweiligen Reinstoffen.

Die Bildung von Nanodrähten aus einem vorher aufgedampften Goldfilm vollzieht sich in den folgenden Schritten: Beim Erhitzen der mit Gold bedampften Probe auf Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur bildet sich an der Grenzfläche zwischen Goldfilm und Substrat eine flüssige Phase des Au-Silizids. Da die Grenzfläche ein Silizid darstellt, muss die Probe nicht auf den Schmelzpunkt von Gold erhitzt werden, um ein Zusammenziehen des Films zu Clustern zu bewirken. Mit weiterem Heizen zieht sich der Goldfilm zunächst zu Clustern zusammen. Gleichzeitig steigt der Si-Anteil in den Clustern bis zum der Temperatur entsprechenden Mischungsverhältnis. Mit fortwährendem Heizen verschmelzen diese Cluster durch Ostwald-Reifung zu größeren Clustern, bis sich im Gleichgewichtszustand Cluster von annähernd gleicher Größe gebildet haben.

2. Physikalische Grundlagen

Abb. 2.3 zeigt qualitativ den Verlauf dieser Prozesse bei Temperatur T :

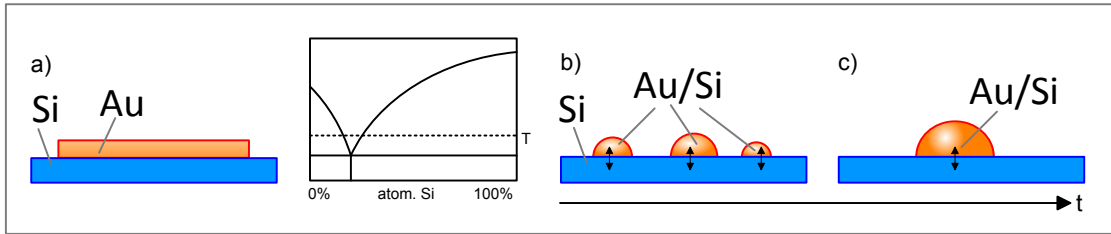


Abb. 2.3: Zeitlicher Verlauf der Bildung von Clustern durch Ostwald-Reifung aus Metallfilmen auf einem Si-Substrat

Da der Dampfdruck von Gold beim Erhitzen auf Temperaturen unter 800 °C ca. 10^{-8} mbar beträgt, geht nur ein vernachlässigbar kleiner Teil des Goldes durch Abdampfen verloren. Die verfügbare Goldmenge ist also konstant. Silizium steht aber im Verhältnis zum Gold im Überfluss zur Verfügung. Der Siliziumanteil im Silizid liegt durch den Si-Überfluss bei Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur im Gleichgewichtszustand rechts vom eutektischen Punkt und kann über die Temperatur an der Liquiduslinie abgelesen werden. Bei Zugabe eines gasförmigen Präkursors und Diffusion des Si in den Cluster wird bei konstanter Temperatur die Si-Konzentration im Cluster erhöht. Das Eindringen von Si aus dem Gas in den Cluster stellt dabei einen statistischen Prozess dar. Die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Prozess stattfindet, hängt neben Druck und Temperatur wesentlich von der Art des verwendeten Präkursors ab.

Um wieder den Gleichgewichtszustand zu erreichen, kristallisiert Si aus dem Cluster an der Grenzfläche zum Substrat aus. Im Gegensatz zum Eindringen der Si-Atome in den Cluster ist die Kristallisation kein statistischer Prozess, sondern folgt zwingend aus den Bedingungen des Phasendiagramms. Das zugehörige Phasendiagramm muss also notwendig einen nicht horizontalen Übergang zwischen flüssiger und fester Phase enthalten, damit die Kristallisation stattfinden kann. Abb. 2.4 zeigt links schematisch das Phasendiagramm für Si und Au. Rechts sind in einem vergrößerten Ausschnitt die einzelnen Schritte zur Kristallisation dargestellt.

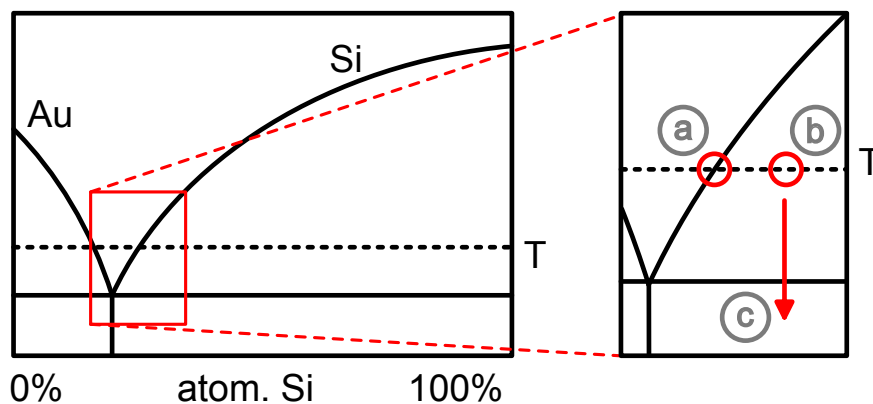


Abb. 2.4: Links: Au-Si Phasendiagramm Rechts: a) Gleichgewicht b) Diffusion von Si in den Cluster, die Si-Konzentration erhöht sich, Übersättigung tritt ein. c) Kristallisation des Si-Überschusses an der Grenzfläche zwischen Cluster und Substrat.

2. Physikalische Grundlagen

Wesentlicher Schritt bei der Herstellung von Nanodrähten mit dem VLS-Mechanismus unter Berücksichtigung von Gleichung 2.1 ist also die Möglichkeit, Si-Atome aus einem Präkursor so zur Verfügung zu stellen, dass ein Eindringen der Si-Atome bevorzugt in den Cluster möglich wird. Zum Wachstum mittels VLS können potentiell alle CVD-Techniken (Chemical Vapour Deposition) genutzt werden. Einzelne typische Techniken sind schematisch in Abb. 2.5 dargestellt [49]:

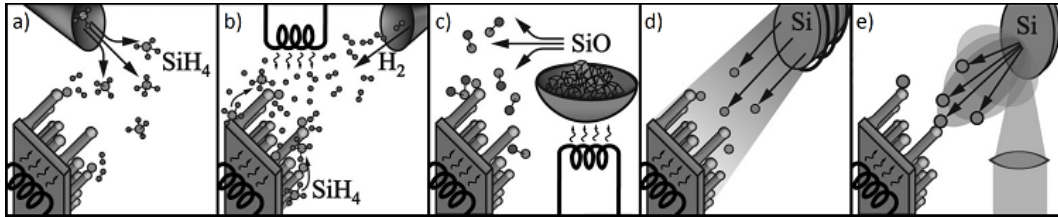


Abb. 2.5: CVD-Techniken im Überblick [49]. a) CVD mit Silan b) Heizen in reaktiver Atmosphäre c) Abdampfen von SiO d) MBE e) Abdampfen von Si mit Laser. a) wird in unseren Versuchen genutzt.

In unseren Versuchen wird dabei der Prozess a), „CVD mit Silan“ genutzt. Im Einzelnen funktioniert die Bereitstellung des Präkursororgases für die verschiedenen Techniken wie folgt:

- CVD mit Silan.* Als Präkursor dient in unserem Fall 5% Silan (SiH_4) in Argon. Durch die katalytische Wirkung des Metalls bricht das Silan-Molekül bevorzugt an der Metalloberfläche auf. Das Si-Atom des Silan-Moleküls gelangt so in den Cluster. Die Si-Deposition auf dem Substrat ist vernachlässigbar klein.
- Heizen in reaktiver Atmosphäre.* Durch Erhitzen der Probe in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bildet sich aus dem Wasserstoff und aus Si-Atomen des Substrats Silan. Zu beachten ist die Temperatur, die immer so hoch sein muss, dass sich Silan bilden kann.
- Abdampfen von SiO .* Durch Erhitzen von SiO bildet sich eine SiO -Gasphase aus.
- MBE (Molecular Beam Epitaxie).* Atomares Silizium wird durch Erhitzen von Silizium mit einem Elektronenstrahl zur Verfügung gestellt.
- Abdampfen von Si mit Laser.* Atomares Silizium wird durch Erhitzen von Silizium mit einem Laser zur Verfügung gestellt.

2.2. Oberflächenspannung

Wie oben beschrieben, ist eine notwendige Voraussetzung für das VLS-Wachstum von Nanodrähten die Diffusion von Teilchen aus dem Präkursororgan in das flüssige Silizid. Dazu müssen die Si-Atome die notwendige Energie aufbringen, um die Oberflächenspannung des Clusters zu überwinden.

Die Oberflächenspannung σ ist eine Eigenschaft der Grenzfläche zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase. Es handelt sich hier, wie bei Festkörpern, um Oberflächenenergie. Entsprechend ergibt sich aus $\frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}}$ als Einheit: $\sigma = [\text{J}/\text{m}^2]$. Modellvorstellungen hierzu werden später vorgestellt.

2. Physikalische Grundlagen

Abb. 2.6 zeigt links die Kräfte auf Teilchen einer Flüssigkeit: a) Teilchen in der Flüssigkeit, die mit anderen Teilchen in jede Raumrichtung attraktiv wechselwirken, b) Teilchen an der Oberfläche wechselwirken nur nach „innen“ und zwischen anderen Oberflächenteilchen. Dadurch entstehen in der Oberfläche Kräfte, die die Oberfläche zusammenhalten. Gegen diese Kräfte müssen die Si-Atome Energie aufbringen, um in den Cluster zu gelangen.

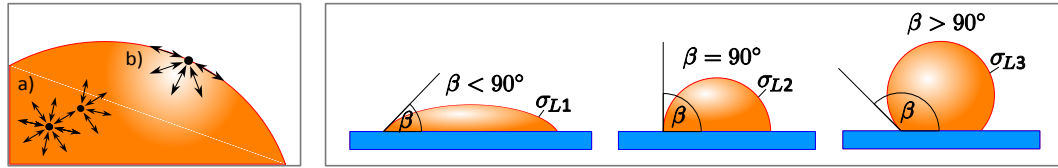


Abb. 2.6: Links: Kräfte in Flüssigkeiten: a) im Inneren, b) am Rand eines Tropfens
Rechts: Kontaktwinkel für $\sigma_{L1} < \sigma_{L2} < \sigma_{L3}$

Da der thermodynamisch stabilste Zustand immer der Zustand mit der geringsten freien Energie ist, ist die Oberflächenspannung auch für die Form von Clustern verantwortlich. Im schwerelosen Zustand bilden Flüssigkeiten deshalb Sphären aus. Cluster, die sich auf Oberflächen bilden, sind mit zunehmend größerer Oberflächenspannung zunehmend „rund“, d.h. der Kontaktwinkel zwischen Silizid und Oberfläche wird zunehmend größer. Abb. 2.6 zeigt rechts schematisch den Zusammenhang. Cluster aus Au-Si-Siliziden haben zwischen der eutektischen Temperatur und 650°C auf Si(111) einen Kontaktwinkel von 43° [42]. Entsprechend sind die Benetzungseigenschaften von Materialien auf Oberflächen direkt abhängig von der Oberflächenspannung. Materialien mit geringer Oberflächenspannung bilden leichter und bei dünneren Lagen einen geschlossenen Film. Die *Youngsche Gleichung* stellt den Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie σ_S eines Substrats, der Grenzflächenenergie σ_{LS} zwischen Substrat und Cluster, der Oberflächenspannung σ_L und dem Kontaktwinkel β her.

$$\cos(\beta) = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (2.2)$$

Für die Herleitung der Gleichung wird dabei eine sphärische Form der Clusteroberfläche angenommen. Voraussetzungen zur Anwendung der Youngschen Gleichung sind

- *glatte Festkörperoberfläche*, Kontaktwinkel auf rauen Oberflächen sind i.A. größer.
- *keine Absorption*, die Flüssigkeit dringt nicht in den Festkörper ein.
- *homogene Oberfläche*

Abb. 2.7 zeigt in a) den geometrischen Zusammenhang der wirkenden Kräfte in Punkt K. Zentrales Argument ist die Bedingung, dass sich im Gleichgewichtszustand die horizontalen Kräfte aufheben müssen.

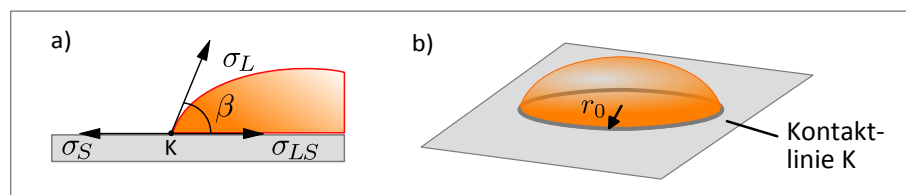


Abb. 2.7: a) *Youngsche Gleichung*: Oberflächenenergien und die beteiligten Kräfte im Kontaktpunkt K der 3 Phasen, b) Kontaktlinie K zwischen den 3 Phasen

2. Physikalische Grundlagen

Abb. 2.7 zeigt in b) den Verlauf der Kontaktlinie K zwischen Oberfläche, Cluster und Gasphase, also an der Stelle, an der die drei Phasen eine gemeinsame kreisförmige Grenzlinie haben. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, der Beschreibung von Clusterbildung auf Oberflächen den Begriff der Linienspannung („line tension“, τ) zuzufügen [48]. Es gilt, dass die beteiligten Energien auf die Kontaktlinie wirken. Entsprechend ergibt sich aus Energie/Linie als Einheit von $\tau = [\text{J/m}] = [\text{N}]$.

Die Linienspannung ist reziprok proportional abhängig vom Radius des Umkreises. Die *Youngsche Gleichung* kann dann wie folgt modifiziert werden:

$$\sigma_L \cos(\beta) = \sigma_S - \sigma_{LS} - \frac{\tau}{r_0} \quad (2.3)$$

Die Linienspannung liegt typischerweise in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-11}$ bis J/m bis $1 \cdot 10^{-9} \text{ J/m}$. Für makroskopische Cluster und entsprechend große Radien kann die Linienspannung also vernachlässigt werden, da der Term τ/r_0 verschwindend klein wird. Die Oberflächenenergien für das Materialsystem Au-Si liegen bei: $\sigma_L = 0,85 \text{ J/m}^2$, $\sigma_S = 1,24 \text{ J/m}^2$ und $\sigma_{LS} = 0,62 \text{ J/m}^2$ [49]. Für Strukturen im niedrigen Nanometerbereich ist eine Vernachlässigung nicht mehr möglich.

Eine weitere Eigenschaft von Nanodrähten ist der sich verändernde Durchmesser beim Wachstum. Die folgende Beschreibung basiert auf [49], [47]. Abb. 2.8 zeigt beispielhaft, wie sich im zeitlichen Verlauf des Wachstums der Durchmesser des Nanodrahts gegenüber der Basis verjüngt.

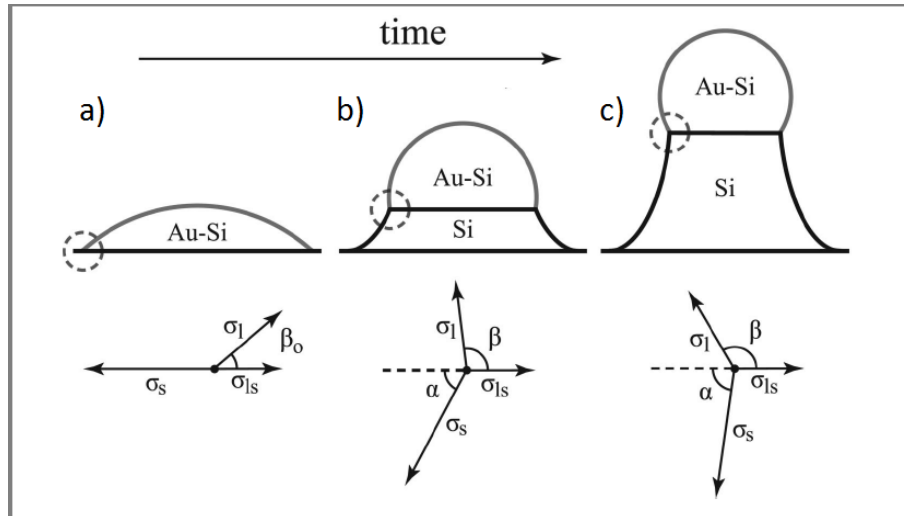


Abb. 2.8: a) Cluster auf der Oberfläche b) Beginnendes Wachstum, der Radius der Grenzfläche zwischen Cluster und Nanodraht nimmt mit zunehmender Länge des Nanodrahts ab. c) Gleichgewichtszustand: der Radius bleibt beim weiteren Wachstum konstant. (Alles aus [49])

Zur Erklärung des Phänomens wird die *Youngsche Gleichung* modifiziert. Dabei beschreibt α den Winkel, den die Flanke des Nanodrahts zur Oberfläche einnimmt. Für $\alpha = 0$ liegt die Youngsche Gleichung vor.

$$\sigma_L \cos(\beta) = \sigma_S \cos(\alpha) - \sigma_{LS} \quad (2.4)$$

2. Physikalische Grundlagen

Wird die Form des Clusters als Sphäre angenähert, kann der Radius des Clusters in Abhängigkeit von Volumen V des Clusters und Kontaktwinkel β angegeben werden:

$$r = \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1 + \cos(\beta))^{\frac{1}{2}}}{(1 - \cos(\beta_0))^{\frac{1}{6}} (2 + \cos(\beta_0))^{\frac{1}{3}}} \quad (2.5)$$

Unter der Annahme, dass das Volumen konstant bleibt, kann das Volumen auch durch den Anfangsradius r_0 und den anfänglichen Kontaktwinkel β_0 angegeben werden:

$$V = \frac{\pi}{3} \left(\frac{r_0}{\sin(\beta_0)} \right)^3 (1 - \cos(\beta_0))^2 (2 + \cos(\beta_0)) \quad (2.6)$$

Der Winkel α lässt sich mit $-\tan(\alpha) = \frac{dh}{dr}$ beschreiben. Dabei ist h die vom Radius r abhängige Höhe des Nanodrahts während des Wachstums. Durch numerische Integration kann so eine Lösung für die zu erwartende Form des Nanodrahts errechnet werden [47].

Die Linienspannung wird hier zugunsten einer vereinfachten Darstellung vernachlässigt. Desweiteren werden Effekte, die durch die Orientierung des Substrats hervorgerufen werden, nicht berücksichtigt.

Wesentlich ist hier, dass die Form des Nanodrahts vom Radius r_0 der Cluster abhängt, und dass der Einfluss der Linienspannung τ für kleine Cluster berücksichtigt wird. Da die Clusterdurchmesser in dieser Arbeit durch die Strukturierung der Oberfläche über die Durchmesser der Filme festgelegt werden, können Effekte, die vom Durchmesser abhängen, experimentell untersucht werden.

2.3. Oberflächenenergie

Bisher wurde beschrieben, wie das Wachstum von Nanodrähten durch die Eigenschaften der Grenzflächen zwischen Gasphase und Silizid, sowie zwischen Silizid und Substratoberfläche durch die Parameter Temperatur, Druck und Volumen der Cluster festgelegt wird. Noch nicht geklärt ist die Rolle der umgebenden Oberfläche. In diesem Abschnitt wird aufgezeigt, wie die Qualität der Oberfläche die Oberflächenenergie beeinflusst.

Oberflächenenergie ist ein Maß für die Energie, die zum Aufbrechen der Bindungen notwendig ist, wenn eine neue Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers erzeugt wird. Genaugenommen handelt es sich oberhalb des absoluten Nullpunktes um „freie Energie“.

Gleichung 2.1 beschreibt die notwendigen Bedingungen für das Wachstum von Nanodrähten. Im Idealfall ist $N_{VS} = 0$, damit nur unter den Metallclustern Nanodrähte wachsen und keine Präkursormoleküle auf der Oberfläche adsorbieren.

Abb 2.9 zeigt die Prozesse an der Grenzfläche zwischen Präkursor in Gasphase und Substratoberfläche. Dabei ist Adsorption die Anlagerung von Teilchen auf der Oberfläche z.B. aufgrund von Van-der-Waals-Kräften. Desorption stellt den umgekehrten Vorgang dar, bei dem sich ein Teilchen von der Oberfläche löst. Mit Diffusion wird bezeichnet, wenn sich ein Teilchen auf der Oberfläche bewegt. Der Vorgang der Absorption, bei dem ein Teilchen eine chemische Verbindung zur Oberfläche eingeht, wird hier nicht berücksichtigt. Eine Beschreibung erfolgt in Kapitel 2.4, „Rekonstruktionen von Oberflächen“.

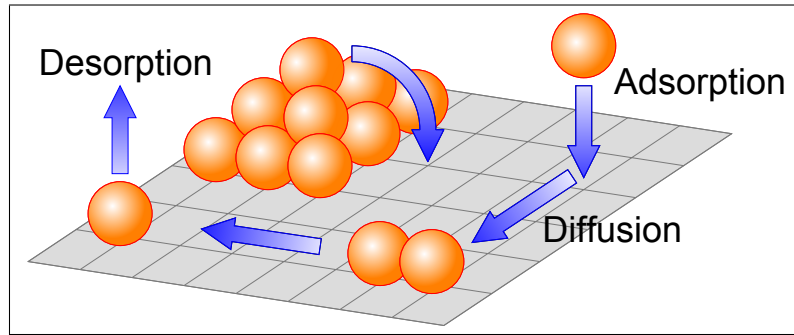


Abb. 2.9: Mögliche Prozesse zwischen Präkursorgas und Substratoberfläche. Adsorption ist Anlagerung, Desorption ist Abgabe eines Teilchens. Diffusion bezeichnet die Bewegung von Teilchen auf der Oberfläche.

Um $N_{VS} = 0$ bzw. $N_{VS} \ll N_{LS}$ zu erreichen, müssen sich Adsorption und Desorption die Waage halten, oder die Diffusion muss so stark sein, dass die Adsorbate die Cluster erreichen und in die Cluster diffundieren.

Dem Grenzflächenprozess zwischen Gasphase und Substratoberfläche kommt also eine besondere Bedeutung zu. Um diese Prozesse zu beschreiben, wird zunächst der Begriff der Oberflächenenergie erläutert und die Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche beschrieben.

Eine Theorie des Kristallwachstums geht zurück auf das Modell von Kossel und Stranski ([30], [51]), welches das Kristallwachstum ausgehend von einer kubisch primitiven Kristallstruktur erklärt. Auf einer nicht ideal glatten Oberfläche eines solchen Kristalls gibt es unterschiedliche Positionen, die für die Anlagerung von weiteren Bausteinen energetisch unterschiedlich günstig sind. Abb. 2.10 zeigt die unterschiedlichen Positionen. Die Anlagerung eines Atoms an den Positionen (1) - (5) führt zu unterschiedlichem Energiegewinn.

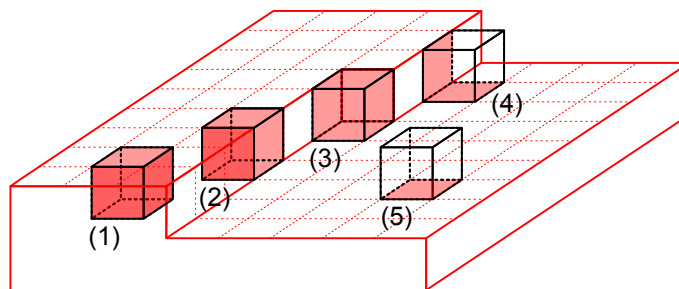


Abb. 2.10: Mögliche Anlagerungspositionen an ideal glatten kubischen Kristalloberflächen im Kossel-Stranski-Modell: (1) Leerstelle, (2) Kante, (3) Halbkristallage, (4) Stufe, (5) Adatom (nach [33])

Für das Wachstum von Kristallen ist insbesondere Position (3), die Halbkristalllage bzw. Kink-Position von Bedeutung, da die Anlagerung eines Atoms wieder zu derselben Ausgangslage führt. Die Anlagerung eines Atoms an eine solche Kette führt also nicht zu einer Veränderung der Oberflächenenergie, da immer wieder eine Kink-Position entsteht. Neue Kink-Positionen entstehen durch entsprechende Anlagerung an Position (4) Stufe, neue Schichten werden durch Anlagerung wie in Position (5), als Adatom begonnen. Die günstigsten Stellen für das Anlagern von Atomen sind die Positionen (1) Leerstelle und (2) Kante [33].

2. Physikalische Grundlagen

Das Gedankenexperiment zum Kossel-Stranski-Modell zerschneidet einen Kossel-Kristall entlang einer gewünschten Ebene. Um den Energiegewinn zu beschreiben, werden die Bindungsenergien nach Spaltung des Kristalls zu den ehemaligen Nachbaratomen nach Anzahl und über den Abstand gewichtet berechnet. Abb. 2.11 zeigt die hier benutzte Notation und farbliche Codierung der nächsten Nachbarn. Dabei ist NN1 (grün): nächster Nachbar, NN2 (gelb): übernächster Nachbar, NN3 (rot): überübernächster Nachbar. Desweiteren sind in b) und c) die Millerschen Indizes für die in Abb. 2.12 und Abb. 2.13 benutzten Schnitte in (001)- und (101)-Richtung eingezeichnet.

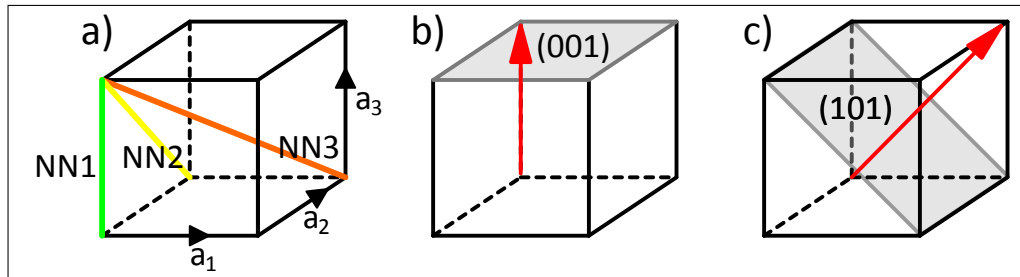


Abb. 2.11: a) Nächste Nachbarn im Kristall b, c) Millersche Indizes für (001)- und (101)-Orientierung von Kristallflächen

Die Berechnung des Energiegewinns wird nun beispielhaft für zwei verschiedene Kristallflächen vorgestellt. Die Arbeit, eine neue Oberfläche zu erzeugen (die Oberflächenenergie) ist in erster Näherung die Summe der Energien der dann offenen Bindungen pro Flächeneinheit. Es werden also die Bindungsenergien ψ_i zwischen einem Oberflächenatom der einen Schnittfläche und den ehemals nächsten Nachbarn NN_i auf der anderen Schnittfläche aufsummiert. Die errechnete Energie verteilt sich auf die beiden Schnittflächen, ein Faktor $\frac{1}{2}$ ist die Folge. Das Ergebnis wird auf die Seitenfläche der Einheitszelle der orientierten Oberfläche bezogen. Die so berechnete Oberflächenenergie σ ist dann das Maß für die Energie, die notwendig ist, um beim Schneiden des Kristalls entlang der entsprechenden Ebene die chemischen Bindungen aufzubrechen. Abb. 2.12 zeigt schematisch den Vorgang und die entstehenden Oberflächen mit den nächsten Nachbarn.

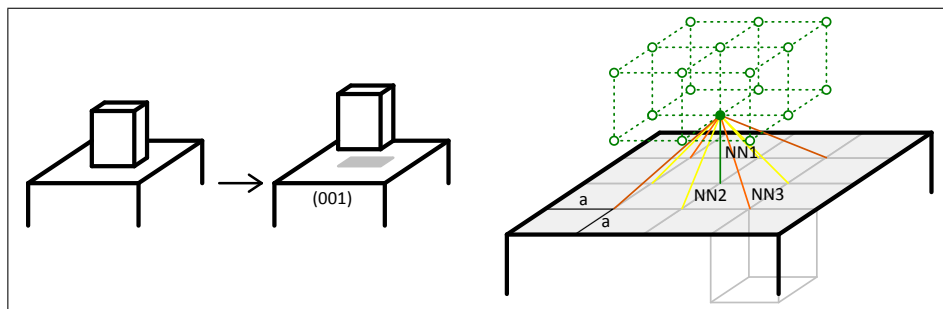


Abb. 2.12: Schneiden eines Kristalls und Bestimmung der offenen Bindungen zu den ehemaligen Nachbarn

Für die (001)-Orientierung ergibt sich so eine Oberflächenenergie von:

$$\sigma_{100} = \frac{1}{2} \left(\frac{\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3}{a^2} \right) = \frac{1}{2a^2} (\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3) \quad (2.7)$$

2. Physikalische Grundlagen

Für die (101)-Orientierung müssen zwei unterschiedliche Positionen von Atomen in der geschnittenen Schicht berücksichtigt werden. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.13 schematisch dargestellt.

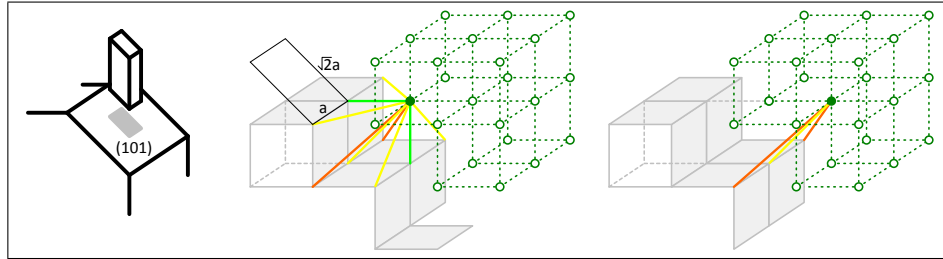


Abb. 2.13: Offene Bindungen nach Schneiden in (101)-Richtung

Die Oberflächenenergie für die (101)-Orientierung ergibt sich zu:

$$\sigma_{101} = \frac{1}{a^2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{3}{\sqrt{2}}\psi_2 + \sqrt{2}\psi_3 \right) \quad (2.8)$$

Die Berechnung weiterer Oberflächenenergien führt unter der Annahme, dass die Bindungsenergie mit dem Abstand abnimmt (also $\psi_1 > \psi_2 > \psi_3$), im Kossel-Modell zu einer Rangordnung:

$$\sigma_{100} < \sigma_{110} < \sigma_{111} < \sigma_{211}, \text{ etc.} \quad (2.9)$$

Ausgehend vom Kossel-Modell kann festgestellt werden, dass Oberflächenenergien auf offenen Bindungen basieren, die beim Schneiden von Kristallen entstehen. Es gilt auch, dass die energetisch günstigste Fläche für Kristalle mit kubisch primitiver Einheitszelle die „ideal glatte“ (100)-Orientierung ist. Noch nicht berücksichtigt ist, dass diese offenen Bindungen auch zu Rekonstruktionen der Substratoberfläche führen können. Desweiteren lässt sich ableiten, dass im Kossel-Modell jede Abweichung von dieser idealen Oberfläche eine Anlagerung von Atomen an der Oberfläche begünstigt. Diese Folgerung wird in Kapitel 2.5, „Mikrorauheit von Oberflächen“ wieder aufgegriffen.

2.4. Rekonstruktionen von Oberflächen

Im Kossel-Modell wird ein kubischer Kristall entlang einer Kristallfläche geschnitten. Die so entstandene Oberfläche wird durch Millersche Indizes beschrieben, aus denen zwei Translationsvektoren gebildet werden können, die die Kristallfläche als zweidimensionales Gitter beschreiben. Die offenen Bindungen (dangling bonds) nach dem Schneiden führen dazu, dass sich die Oberflächenatome des Kristalls so umordnen, dass sich offene Bindungen untereinander verbinden, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Diese Umordnung oberflächennaher Kristallatome wird Rekonstruktion genannt. Die rekonstruierte Oberfläche ist durch eine neue Basis und meist durch eine größere Einheitszelle gekennzeichnet.

Abb. 2.14 zeigt in a) die modellhafte Si(111)-(1x1)-Oberfläche als Ergebnis der Spaltung entlang der (111)-Ebene. In b) ist die typische reale Si(111)-(2x1)-Rekonstruktion nach Spaltung bei Raumtemperatur zu sehen [40],[38]. Dabei symbolisieren die farbigen Kreise die Atome der Oberfläche. Die oberste Atomlage ist rot, die zweite Atomlage in orange dargestellt. Die gelben und weißen Atome der 3. Lage und 4. Lage weisen die Formation des Kristallvolumens auf. Offene Bindungen sind durch hellblaue Keulen gekennzeichnet. Die Umordnung der oberflächennahen Atome erfolgt dabei durch Aufbrechen der Bindung zwischen den Atomen 3 und 7 in Bild a) und der Bildung einer neuen Bindung zwischen den Atomen 2 und 7 in Bild b). Die neuen Bindungen ändern die Anordnungen der Atome und führen zu den für die (2x1)-Rekonstruktion typischen „Zick-Zack-Ketten“. Die Ketten liegen in den beiden oberen Atomlagen und sind in Abb. 2.14, Draufsicht (b) als Ketten der Atome 1-2-1-2-1 sowie 4-3-4-3-4 erkennbar. Nur die oberste „Zick-Zack-Kette“ enthält offene Bindungen.

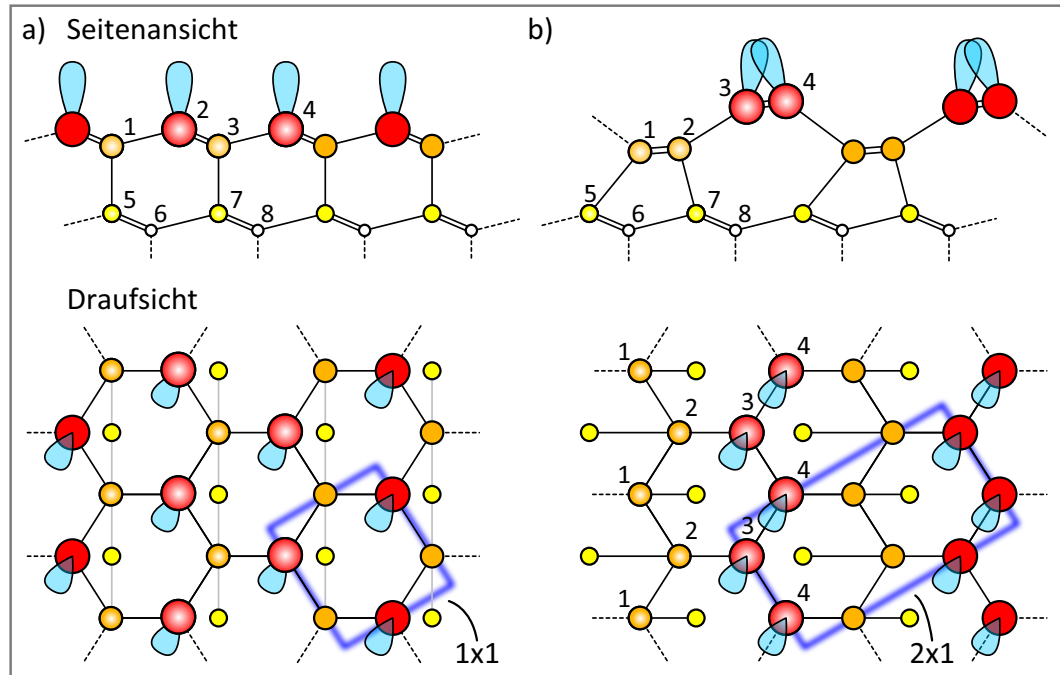


Abb. 2.14: a) Modellhafte Si(111)-(1x1)-Oberfläche nach dem Spalten. b) Si(111)-(2x1)-Rekonstruktion nach dem Spalten bei Raumtemperatur. Es bilden sich „Zick-Zack-Ketten“ (Draufsicht: 1-2-1-2-1 und 4-3-4-3-4) in den beiden oberen Atomlagen. [40],[38]

2. Physikalische Grundlagen

Weiteres prominentes Beispiel für eine solche Rekonstruktion ist die Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion von Silizium [6]. Eine (7x7)-Rekonstruktion ist nach Präparation über einen weiten Temperaturbereich stabil. Abb. 2.15 zeigt links eine STM-Aufnahme der (7x7)-Rekonstruktion und rechts den Aufbau der ersten Atomlagen der rekonstruierten Oberfläche. Hier sind mit a) die Atome der obersten Lage bezeichnet, b) bezeichnet Atome mit nicht abgesättigten offenen Bindungen. Das Symbol bei c) kennzeichnet adsorbierte Si-Atome mit Bindungen zur oberen Atomlage und d) leere Adatom-Stelle mit den umliegenden Atomen der oberen Atomlage. Der eingezeichnete Winkel von 30° für die (7x7)-Rekonstruktion führt zu einer dreizähligen Symmetrie der Oberfläche.

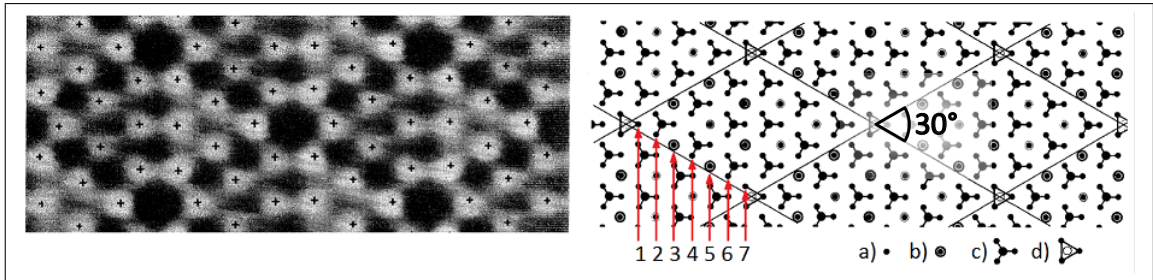


Abb. 2.15: *Links:* STM-Bild einer Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion [6] *Rechts:* schematische Darstellung der Anordnung der Atome in verschiedenen oberflächennahen Schichten a) Atome der obersten Lage b) Atome mit nicht abgesättigten offenen Bindungen c) adsorbierte Si-Atome mit Bindungen zur oberen Atomlage d) leere Adatom-Stelle mit umliegenden Atomen der oberen Atomlage. [6]

Kernargument für Rekonstruktionen ist die Minimierung der Oberflächenenergie. Diese freie Energie ist gegeben als:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - T S \quad (2.10)$$

Hier steht S für die Entropie. Änderungen der inneren Energie U werden mit

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (2.11)$$

beschrieben. Mit μ_i wird die chemische Energie der beteiligten Substanzen beschrieben. Wesentlich ist hier die Temperaturabhängigkeit der freien Energie und die Zunahme der freien Energie mit steigender Entropie. Diese Temperaturabhängigkeit begründet unterschiedliche Rekonstruktionen bei verschiedenen Temperaturen.

Desweiteren können an entsprechenden offenen Bindungen Adatome angelagert werden. In diesem Fall wird die Rekonstruktion durch die Adsorbatatome hervorgerufen. Dabei ordnen sich die Oberflächenatome so um, dass eine günstige Bindungsgeometrie für das Adsorbat geschaffen wird. Zur Minimierung der Oberflächenenergie kann es sinnvoll sein, verfügbare Fremdatome in die oberflächennahe Kristallstruktur einzubinden (s. 5.4, „Wachstum von Nanodrähten“). Allerdings können Rekonstruktionen von Oberflächen auch durch Adsorbate aufgehoben werden. Beispielsweise können die offenen Bindungen von Si-Oberflächen durch Wasserstoff abgesättigt werden, wodurch der Grund für die Rekonstruktion entfällt (s. 4.3.2, „HF-Dip“)

2. Physikalische Grundlagen

Ein weiterer Rekonstruktionsmechanismus besteht darin, dass die deponierten Fremdatome ihrerseits versuchen, ihre Oberflächenenergie zu minimieren. Ist die Gleichgewichtsgitterkonstante der Adatome nicht gleich der des Substrats (Gitterfehlpassung), kann dies ebenfalls zu Rekonstruktionen führen.

Für das von uns benutzte Materialsystem Si-Au werden Oberflächeneffekte in verschiedenen Publikationen beschrieben. Dabei wird in [22] festgestellt, dass nach Deposition von Goldfilmen bis zu einer Schichtdicke von 400 nm und bei Temperaturen von 200 °C das ursprünglich auf der Si-Oberfläche vorhandene Siliziumoxid durch den Goldfilm diffundiert und sich auf der Goldoberfläche anlagert. Abb. 2.16 zeigt schematisch den Vorgang. Dabei stellt a) die Deposition von Au auf der Si/SiO_x-Oberfläche dar. In b) ist der Vorgang der Diffusion des Oxids durch den Au-Film abgebildet. Die Gleichgewichtsstruktur findet sich in c). Insbesondere die Grenzfläche zwischen Si und Au ist nach der Diffusion des SiO an die Oberfläche nicht definiert.

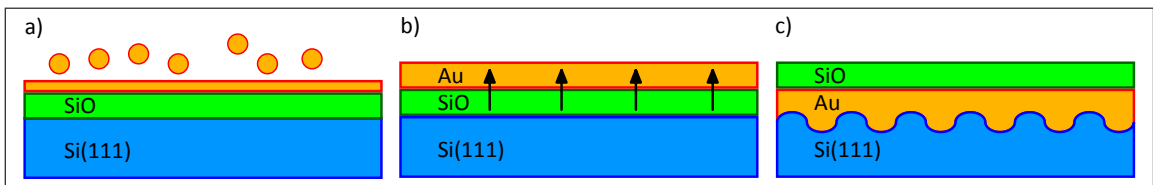


Abb. 2.16: Diffusion von SiO an die Oberfläche eines Goldfilms bei $T = 200\text{ °C}$. a) Deposition von Au auf Si/SiO_x b) Diffusion des Oxids durch den Au-Film c) Gleichgewichtsstruktur. Die wellige Grenzlinie zwischen Si und Au ganz rechts repräsentiert die nicht eindeutig definierte Grenzflächenstruktur. [22]

Desweiteren rekonstruiert die Si(111)-Oberfläche für geringe Goldbedeckungen abhängig von Schichtdicke und Temperatur auf unterschiedliche Art und Weise [31]. Tabelle 2.1 zeigt das Rekonstruktionsverhalten. Hier bezeichnet ML eine Monolage deponiertes Gold.

Temperatur	Schichtdicke	Oberfläche
Ausgangsfläche: 2x1 $RT < T < 400\text{ °C}$	< mehrere ML > mehrere ML	amorph Kristallwachstum nach Stranski-Krastanov
Ausgangsfläche: 7x7 $400\text{ °C} < T < 700\text{ °C}$	< 0,2 ML < 0,5 ML < 0,8 ML < 1,0 ML < 1,5 ML > 1,5 ML	7x7 5x1 5x1 und $\sqrt{(3)} \times \sqrt{(3)}$ $\sqrt{(3)} \times \sqrt{(3)}$ 6x6 Kristallwachstum nach Stranski-Krastanov

Tabelle 2.1: Rekonstruktionen von Si(111) abhängig von Temperatur und Schichtdicke des deponierten Goldfilms [31]

2.5. Mikrorauheit von Oberflächen

Die Oberflächenrauheit (auch: Oberflächenrauhigkeit) ist ein Maß für die Beschaffenheit einer „Oberfläche“. Gemessen wird das Höhenprofil einer Probe. Der RMS-Wert der gemessenen Abweichungen ergibt die Oberflächenrauheit. In der Oberflächenphysik wird der quadratische Mittelwert als „Microroughness RMS“ (Root Mean Square) in [nm] angegeben. Eine zusammenfassende Beschreibung unterschiedlicher Messmethoden und deren Ergebnisse im Vergleich findet sich in [1].

Die Berücksichtigung von Oberflächenmikrorauheit bei Überlegungen zum Wachstum von Nanodrähten basiert darauf, dass während der Prozessierung der Proben eine Vielzahl von Einflüssen auf die Probenoberfläche wirken. Das Kossel-Modell liefert das Argument, dass Abweichungen von ideal glatten Oberflächen die Anlagerung von Fremdatomen begünstigen. Da unsere Proben während der Prozessierung verschiedenen chemischen Einflüssen ausgesetzt sind, ist die Annahme vernünftig, dass die Probenoberflächen nicht glatt sein können.

Bezogen auf den von uns benutzten RCA-1-Reinigungsprozess wird diese Annahme durch [35] gestützt. Die Messungen der Mikrorauheit erfolgten hier mit STM und AFM und berücksichtigen CZ, FZ und EPI Wafer. Wesentlicher Beitrag von [35] zur Beurteilung unserer Ergebnisse ist die Feststellung, dass der RCA-1-Prozess im Mischungsverhältnis 1:1:5 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$) zur Mikrorauheit führt. Desweiteren wird festgestellt, dass eine Änderung des Mischungsverhältnisses zu 0,05:1:5 dazu führt, dass Mikrorauheit durch die Reinigung verhindert wird.

Eine weitere Arbeit befasst sich mit dem von uns benutzten HF-Dip und stellt unter dem Gesichtspunkt Mikrorauheit diesem Reinigungsverfahren alternative Reinigungsmöglichkeiten gegenüber [4]. Abb. 2.17 zeigt die Ergebnisse für unterschiedliche Reinigungsverfahren.

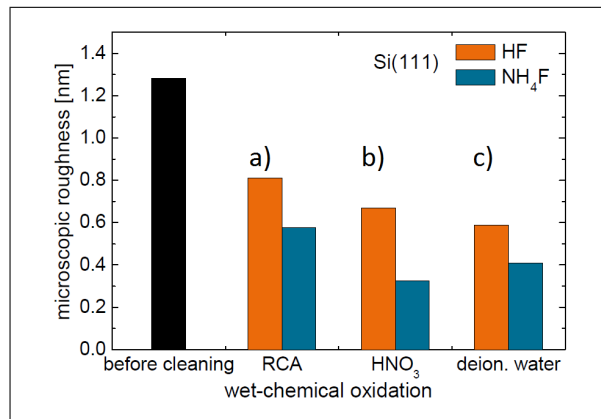


Abb. 2.17: Verschiedene Reinigungsverfahren aus [4] und deren Einfluss auf die Mikrorauheit nach Entfernung von SiO_2 mit entweder Ammoniumfluorid (NH_4F) oder Flusssäure (HF) für Proben nach a) RCA-Reinigung b) RCA-Reinigung und Oxidation durch Salpetersäure (HNO_3) c) RCA-Reinigung und Oxidation durch deionisiertes Wasser.

Dabei zeigt „before cleaning“ die Mikrorauheit einer Si(111)-Probe vor dem Reinigungsprozess. Die Proben wurden dann einem RCA-Reinigungsprozess unterzogen. Resultat des RCA-Reinigungsprozesses ist eine saubere Si-Oberfläche mit durch SiO_2 abgesättigten Bin-

2. Physikalische Grundlagen

dungen. Die so vorbehandelten Proben wurde entweder in diesem Zustand belassen oder einem weiteren Oxidationsschritt durch Salpetersäure (HNO_3) oder deionisiertes Wasser ausgesetzt. Im letzten Schritt wurde zur Entfernung der Oxide mit HF-Säure oder mit Ammoniumfluorid (NH_4F) gearbeitet. Es zeigt sich, dass schon die zusätzlichen Oxidationsschritte gegenüber „nur“ RCA-gereinigten Proben eine geringere Mikrorauheit aufweisen, und dass generell die Reinigung mit Ammoniumfluorid der Reinigung mittels HF-Dip vorzuziehen ist. Das beste Ergebniss läßt sich erzielen, wenn nach der RCA-Reinigung ein zusätzlicher Oxidationschritt mit Salpetersäure (HNO_3) durchgeführt wird, und die Entfernung des Oxids mit Ammoniumfluorid erfolgt. In [4] ist der Materialverlust durch das Abtragen der Oxid-Schichten nicht angegeben.

3. Messmethoden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Messtechniken. Vorge stellt werden der Aufbau und die Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops sowie die Durchführung von Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlen. Zum Abschluss folgt ein Abschnitt über Rasterkraftmikroskopie.

3.1. Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Zur Untersuchung von Strukturen, die vom menschlichen Auge nicht mehr aufgelöst werden können, ist Lichtmikroskopie seit etwa 1600 n. Chr. in Anwendung. Begrenzt durch die Wellenlänge von sichtbarem Licht ist das Auflösungsvermögen auf Strukturen von ca. 0,2 μm beschränkt, was einem Vergrößerungsfaktor von ungefähr 1000 entspricht. Um Strukturen im nm-Bereich aufzulösen, sind daher andere Technologien notwendig.

Mit der Entdeckung der Wellennatur von Elektronen 1923 (de Broglie) und nach Durchführung erster Streuexperimente mit Elektronen im Jahr 1927 (Davisson und Germer sowie zeitgleich Thompson und Reid) waren die Grundlagen zum Bau von Elektronenmikroskopen gelegt. Auf dieser Basis entwickelten E. Ruska und M. Knoll das erste Transmissions-elektronenmikroskop (TEM), das 1931 vorgestellt wurde [28]. Das erste Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope, SEM) wurde 1942 entwickelt. E. Ruska bekam für seine Arbeiten zum Elektronenmikroskop 1986 den Nobelpreis.

Der Beginn der kommerziellen Nutzung von Elektronenmikroskopen wird auf ca. 1965 datiert. Neben der hohen Auflösung ist die einfache Vorbereitung der Proben von Vorteil, die im Wesentlichen nur darauf beruht, dass die Oberfläche der Probe leitfähig sein muss. Ein weiteres Vorteil sind die leicht zu interpretierenden Abbildungen, die einen plastischen Eindruck der Oberfläche mit guter Tiefeninformation wiedergeben. Da die Aufnahmen im Vakuum durchgeführt werden, muss allerdings beachtet werden, dass nur Proben mikroskopiert werden können, die einen niedrigen Dampfdruck aufweisen. Materialien mit hohem Dampfdrücken müssen, z. B. durch Trocknung, vorbereitet werden.

Das theoretische Auflösungsvermögen ist, wie beim optischen Mikroskop, abhängig von der Wellenlänge der Elektronen. Die Wellenlänge ist wiederum abhängig von der Geschwindigkeit der Elektronen. In Elektronenmikroskopen wird mit Beschleunigungsspannungen bis zu 100 kV gearbeitet, die Wellenlänge von Elektronen liegt dann bei ca. 0,003 nm. Damit ließe sich eine theoretische Auflösung von ca. 0,1 nm erreichen. Eine Herleitung der zugehörigen Gleichung und eine Tabelle der Auflösungsvermögen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen findet sich in Anhang A, „Theoretisches Auflösungsvermögen eines SEM“.

Da Elektronen stark mit ihrer Umgebung wechselwirken, sollten die Aufnahmen unter Ultrahochvakuumbedingungen bei einem Druck $< 10^{-8}$ mbar erfolgen, damit Streuung und Verluste minimiert werden. Aufnahmen unter schlechteren Bedingungen sind möglich, haben aber eine schlechtere Bildqualität zur Folge.

Abb. 3.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops und die typischerweise verwendeten Komponenten.

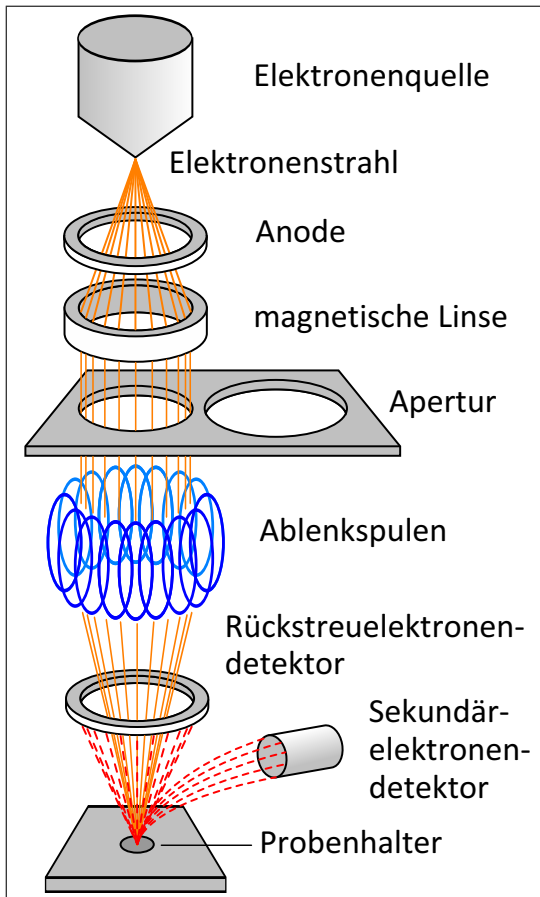


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

- *Elektronenquelle:* zur Erzeugung von Elektronen.
- *Anode:* zur Erzeugung eines elektrischen Feldes, das die Elektronen beschleunigt.
- mindestens zwei oder mehr *magnetische Linsen* zur Fokussierung.
- *Aperturblende:* zur Einstellung des Strahldurchmessers.
- *Ablenkspulen:* zur Positionierung des Strahls beim Rastern.
- *Elektronendetektoren* sowie zugehörige Elektronik und Software zur Bilddarstellung.

Diese Komponenten sind in der „Elektronensäule“ verbaut.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Fa. JEOL, Modell JSM 5900 verwendet. Die maximale Vergrößerung beträgt 300.000, die maximale Beschleunigungsspannung liegt bei 30 kV. Es wurde typischerweise bei Drücken von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar gearbeitet. Es wurden ausschließlich Wolfram-Haarnadel-Filamente benutzt.

Die Aufnahme erfolgt durch Abrastern der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl. Detektoren fangen die von der Oberfläche emittierten Elektronen auf. Aus der gemessenen Intensität der Sekundärelektronen werden Informationen über die Topographie der Probe abgeleitet. Steuerungselektronik und bildgebende Verfahren ergänzen die Anordnung.

Eine relativ neue Entwicklung der Fa. Zeiss ist ein in der Elektronensäule oberhalb der Objektivlinse angeordneter Detektor. In Zusammenarbeit mit Fa. Omicron kann dieser „Gemini-Inlens“-Detektor unter UHV-Bedingungen verwendet werden und erlaubt Auflösungen von bis zu 1 nm [63].

Im Folgenden werden die wichtigsten Bestandteile von Rasterelektronenmikroskopen beschrieben.

3.1.1. Elektronenquelle

Eine Methode, um einen Elektronenstrahl zu erzeugen, ist der Einsatz von Filamenten. Dabei wird z. B. ein Draht durch hohen Stromdurchfluss so stark thermisch angeregt, dass die Elektronen genügend Energie besitzen, um die Austrittsarbeit aus dem Draht zu leisten (Glühemission). Die emittierten Elektronen werden mit Hilfe eines Wehneltzylinders fokussiert und durch eine zwischen Filament (als Kathode) und Anode angelegte Spannung in Richtung Probe beschleunigt. Abb. 3.2 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Elektronenquelle.

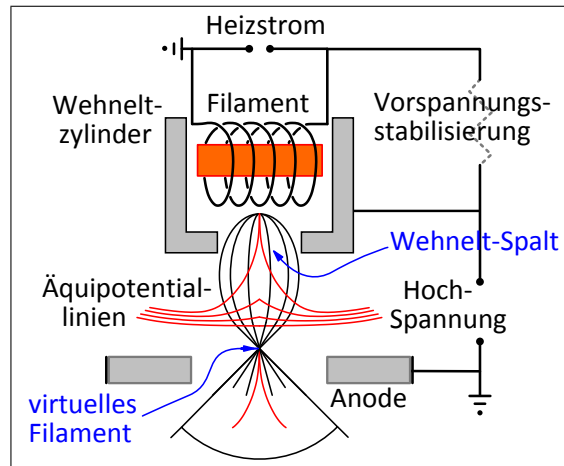


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Elektronenquelle. Wesentliche Komponenten sind Filament, Wehneltzylinder und die angelegte Beschleunigungsspannung

In Anlehnung an die Lichtmikroskopie können drei wesentliche Eigenschaften des so gewonnenen Elektronenstrahls identifiziert werden:

- *Energie*: vergleichbar mit der Wellenlänge. Um Abbildungsfehler zu vermeiden, kommt es hier vor allem auf eine möglichst kleine Bandbreite in der Verteilung der Geschwindigkeiten der Elektronen an.
- *Intensität*: vergleichbar mit der Helligkeit eines Lichtmikroskops. Diese Größe kann als Strom auf der Probe gemessen werden.
- *Strahlgröße*: je geringer die Strahlgröße bei Austritt aus der Elektronenquelle, desto weniger muss der Strahl im Nachhinein aufbereitet werden.

Vom Filament werden die Elektronen in alle Raumrichtungen abgegeben. Der Wehneltzylinder arbeitet mit einem gegenüber der Kathode negativen Potential, der entstehende Gradient „drückt“ die Elektronen von den Wänden des Wehneltzylinders weg. Es entsteht eine Raumladungszone, von der aus die Elektronen aus dem Wehneltzylinder austreten. Die Wirkung ist eine Fokussierung der Elektronen unterhalb der Austrittsöffnung (auch: Cross-Over), die als „virtuelles Filament“ wirkt. Über die Spannung zwischen Wehneltzylinder und Kathode lässt sich so auch die Intensität des Elektronenstrahls regeln.

3. Messmethoden

Typische Elektronenquellen sind aus Wolfram oder Lanthanhexaborid (LaB_6). Dabei wird Wolfram als Haarnadelkathode eingesetzt. LaB_6 -Kathoden bestehen aus einem ein-kristallinen LaB_6 -Kristall, der auf einem Kohleheizstift aufgesetzt ist. Lanthanhexaborid zeichnet sich durch eine besonders niedrige Austrittsarbeit von ca. 2,7 eV aus. Aufgrund der kleinen Spitze entsteht ein kleiner Strahldurchmesser, was Abbildungsfehler verringert. Aus Kostengründen werden in dieser Arbeit Wolfram-Haarnadel-Kathoden verwendet.

Neben diesen Quellen werden auch Feldemissions-Kathoden (FE) eingesetzt, die eine sehr feine Spitze besitzen. Mit Hilfe von Hochspannung wird ein so starkes elektrisches Feld erzeugt, dass die Elektronen aus der Kathodenspitze tunneln können. Der so erzeugte Strahldurchmesser ist proportional zum Durchmesser der Spitze am Austrittspunkt. Hier kann noch zwischen kalten und heißen Quellen unterschieden werden.

Die nachfolgende Tabelle zeigt Quelltypen und ihre Eigenschaften [8]:

Kathode	Wolfram	LaB_6	Kalte FE	Thermische FE
Betriebstemperatur [K]	2.800	1.900	300	1.800
Max. Emissionsstrom [μA]	200	80	5	200
thermische Energieverbreiterung [eV]	1 - 2	0,5 - 1	0,3 - 0,7	0,35 - 0,7
Max. Probenstrom [nA]	200	80	5	200
Betriebsvakuum [Pa]	$< 10^{-5}$	$< 10^{-6}$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-8}$
Lebensdauer [h]	40 - 100	1.000	2.000	2.000

Tabelle 3.1: Eigenschaften unterschiedlicher Elektronenquellen

3.1.2. Magnetische Linsen

Für scharfe Aufnahmen ist es notwendig, den Elektronenstrahl zu fokussieren. Hierzu werden magnetische Linsen benutzt, die durch Erzeugung inhomogener magnetischer Felder in der Flugbahn der Elektronen diese fokussieren. Der schematische Aufbau einer solchen Linse ist in Abb. 3.3 dargestellt. Für eine gute Fokussierung müssen mindestens zwei Linsen verwendet werden.

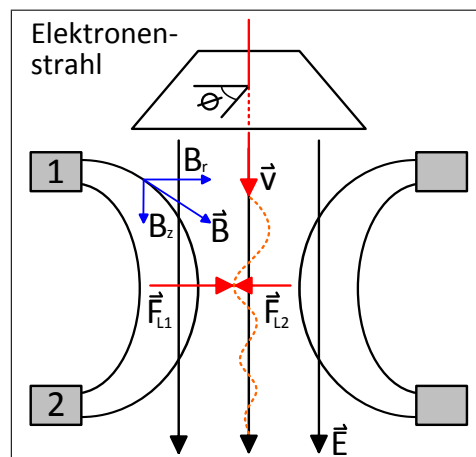


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau einer magnetischen Linse. Die Elektronen werden von inhomogenen magnetischen Feldern zur optischen Achse hin abgelenkt

3. Messmethoden

Das Prinzip verwendet die Lorentzkraft $\vec{F}_L = e (\vec{v} \times \vec{B})$, um in einem inhomogenen Magnetfeld \vec{B} Kraft auf die Elektronen auszuüben. Die Lorentzkraft wirkt senkrecht zur Flugrichtung \vec{v} . Das Feld ist so aufgebaut, dass sich die Wirkung der Kräfte in der optischen Achse aufhebt. Nur Elektronen außerhalb der optischen Achse erfahren eine Kraft, und die Elektronen werden auf einer spiralförmigen Bahn hin zur Achse abgelenkt.

Analog zu optischen Linsen existieren Abbildungsfehler. Dabei entsteht sphärische Aberration durch den vom Abstand von der optischen Achse abhängigen, unterschiedlich starken Gradienten des Magnetfeldes. Elektronen auf einer weit außen gelegenen Flugbahn werden stärker zur Mitte hin beschleunigt als Elektronen nahe der optischen Achse. Aufgrund dieser Abbildungsfehler können nur Elektronenstrahlen mit einem Öffnungswinkel von einigen $1/10$ -Grad sinnvoll fokussiert werden. Dieser Umstand wird durch die Verwendung des Wehnelt-Zylinders berücksichtigt.

Durch Benutzung entsprechender Aperturen läßt sich der Elektronenstrahl im Radius weiter reduzieren, so dass dieser Fehler minimiert wird. Durch die Verkleinerung des Strahldurchmessers wird allerdings die Elektronenmenge reduziert, die zur Aufnahme beiträgt. Chromatische Aberration entsteht, in völliger Analogie zur optischen Mikroskopie, durch die unterschiedlichen Energien, mit denen die Elektronen in das Magnetfeld eintreten. Dies läßt sich nur verhindern, wenn alle Elektronen identische Geschwindigkeiten besitzen.

3.1.3. Arbeitsabstand (WD) und Fokustiefe

Der Arbeitsabstand (Working Distance, WD) ist der Abstand zwischen der letzten Linse der Elektronensäule und der Probe. Je kürzer diese WD, desto geringer ist der Fehler, der durch sphärische Aberration entsteht. Entsprechend wird der Brennpunkt kleiner. Als Folge wird die Auflösung des Mikroskops besser.

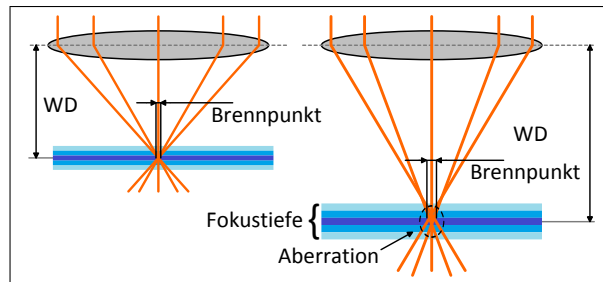


Abb. 3.4: Abhängigkeit von WD, sphärischer Aberration und Größe des Brennpunkts. Die Auflösung steigt mit abnehmender WD (Schema nach [23])

Als Nachteil muss gesehen werden, dass die Verringerung der WD mit einer geringeren Fokustiefe einhergeht. Abb. 3.4 zeigt den Zusammenhang. Es werden weniger Elektronen aus den tieferen Schichten der Probe zurückgestreut, was zu einem geringeren Kontrast der Aufnahmen führt.

3.1.4. Wechselwirkung von Elektronenstrahl und Oberfläche

Die Funktionsweise des Elektronenmikroskops beruht darauf, dass Primärelektronen, die in der Elektronenquelle erzeugt und in Richtung Probe beschleunigt werden, aufgrund ihrer hohen Energie in die Probe eindringen und mit den Probenatomen wechselwirken. Dabei können die Primärelektronen unter Energieverlust ein oder mehrere Elektronen aus den Probenatomen herauslösen, die dann ihrerseits mit den anderen Probenatomen wechselwirken. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3.5 dargestellt.

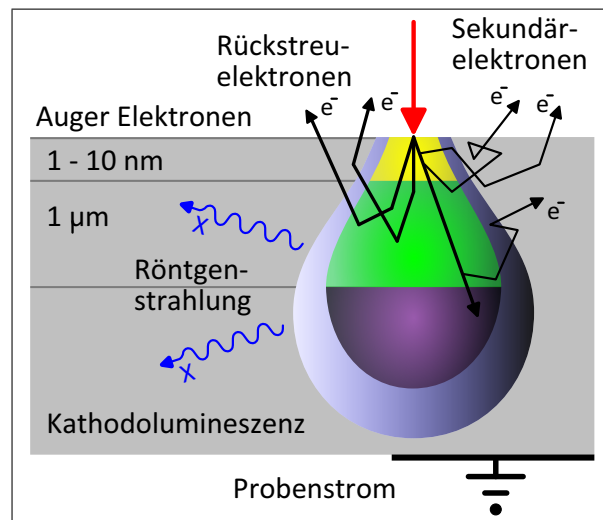


Abb. 3.5: Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Oberfläche. Die Informationstiefe liegt für Auger- und Sekundärelektronen bei bis zu 10 nm.

Im wesentlichen wechselwirken die Elektronen mit der Oberfläche wie folgt:

- *Sekundärelektronen* sind durch inelastische Streuung aus der Probe herausgeschlagene Elektronen, die aus einem Bereich zwischen 1-10 nm unterhalb der Probenoberfläche stammen und die Probe verlassen. Entsprechend stammen die Elektronen aus einem kleinen Bereich um den Auftreffpunkt des Strahls. Diese Elektronen werden zur Bildgebung genutzt. Sekundärelektronen entstehen auch in Schichten tiefer als 10 nm. Deren Energie reicht aber nicht aus, um die Probe wieder zu verlassen.
- *Rückstreuerelektronen* sind Elektronen aus dem Elektronenstrahl, die aufgrund von elastischer Streuung am Coulomb-Potential der Probenatome in ihrer Bahn umgelenkt werden. Bei hinreichend häufiger Umlenkung und großen Winkeln können diese Elektronen die Probe ohne Energieverlust wieder verlassen. Da diese Elektronen aus einem größeren Probenvolumen um den Auftreffpunkt des Primärstrahls zurückstreuen als Sekundärelektronen, sind sie zur Bildgebung nicht geeignet.
- *Augerelektronen* entstehen, wenn ein Elektron aus einer der inneren Schalen eines Probenatoms entfernt wird. Die entstandene Lücke wird durch den nichtstrahlenden Übergang eines Elektrons aus einer weiter außen liegenden Schale ersetzt. Die frei werdende Energie löst ein weiteres Elektron aus der Schale aus. Die kinetischen Energien der so entstandenen Elektronen sind direkt abhängig von dem Übergang, bei dem die Elektronen erzeugt wurden. Augerspektroskopie nutzt diesen Effekt zur oberflächennahen Materialanalyse.

Über den Probenstrom werden Primärelektronen, die die Probe nicht wieder verlassen, abgeleitet. Entsprechend muss die Probe leitfähig oder mit einer leitfähigen Schicht überzogen sein, da es sonst durch lokalen Elektronenüberschuss zu Aufladungseffekten kommt. Außerdem entsteht Röntgenstrahlung und im sichtbaren Bereich Kathodolumineszenz.

3.2. Röntgenspektroskopie (XPS)

Photoelektronenspektroskopie ist eine typische Methode der Festkörper- und Oberflächenphysik, um die chemische Zusammensetzung und Beschaffenheit von Grenz- und Oberflächen zu untersuchen. Je nach Anregungsenergie unterscheidet man zwischen Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) bei Energien von $h\nu = 5...41$ eV und X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) bei Energien von $h\nu = 100...1500$ eV. Abb. 3.6 zeigt schematisch den Aufbau eines XPS.

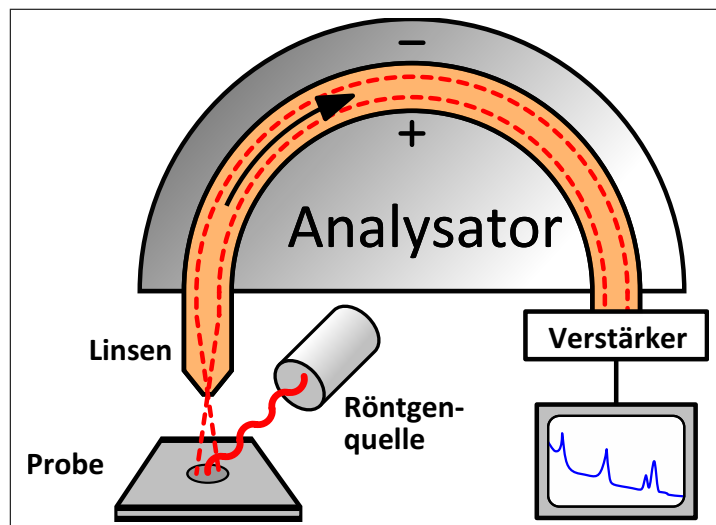


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau eines XPS mit Halbkugelanalysator. Die durch Anregung mit Röntgenstrahlung aus der Probe ausgelösten Elektronen werden im Analysator nach Energien gefiltert und anschließend verstärkt.

In unseren Versuchen wurde als Quelle der Röntgenstrahlung eine Mg-Anode verwendet. Die Hauptlinie wird von dem Mg-K α -Übergang mit einer Energie von 1.253,6 eV gebildet [7]. Weitere Anteile im Röntgenspektrum sind Mg-K α -Satellitenlinien mit einer Energie von 1.261,8 eV bzw. 1.263,2 eV bei einer Intensität von 8,6 % bzw. 6,2 % bezogen auf die Hauptlinie. Auf eine Darstellung der Erzeugung von Röntgenstrahlung wird hier verzichtet. Eine solche findet sich z. B. in [7].

Für die Messung wird die Probenoberfläche Röntgenstrahlung ausgesetzt und die kinetische Energie der durch den äußeren Photoeffekt aus der Probe austretenden Elektronen bestimmt. Die Analyse erfolgt dabei durch das Zählen der ausgetretenen Elektronen mit bestimmten Energien über den zu untersuchenden Energiebereich. Die Intensität einzelner Peaks in den so gewonnenen Spektren erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe.

3.2.1. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Oberfläche

XPS-Messungen beruhen auf dem Photoeffekt. Durch elektromagnetische Strahlung werden Photoelektronen aus dem Festkörper ausgelöst, deren kinetische Energie Rückschlüsse auf das Material erlaubt. Ist die Energie der Strahlung hoch genug, werden nicht nur Elektronen aus den äußeren Schalen, sondern auch kernnahe Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Bei dieser Tiefenionisation werden also Elektronen aus besetzten Anfangszuständen im Atom in ungebundene Endzustände angeregt. Die nötige Energie E_{Bind} , um ein Elektron aus dem Atom herauszulösen, ist dabei charakteristisch für das jeweilige Atom und den Anfangszustand des Elektrons im Atom. Entsprechend lassen sich über diese Bindungsenergien Atome identifizieren.

Die jetzt unbesetzten Zustände im Atom werden mit Elektronen aus den höheren Schalen aufgefüllt. Die hierbei frei werdende Energie kann strahlungslos Auger-Elektronen erzeugen, die ebenfalls aus dem Atomverband austreten können. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen erlaubt dann Rückschlüsse auf die Energiedifferenz zwischen den beim Rückfall des Elektrons beteiligten Schalen. Diese Energiedifferenz ist wiederum charakteristisch für das jeweilige Atom.

Um durch Messungen an diesen Elektronen auf die Bindungsenergien rückschließen zu können, müssen die Elektronen die Probe verlassen. Die hierfür notwendige Austrittsarbeit Φ_{Probe} ist als Differenz von Vakuumenergie E_{vac} und Fermienergie E_F festgelegt. Dabei sind nur die Elektronen, die beim Verlassen der Probe nicht durch inelastische Stöße Energie verloren haben, für die Bestimmung der Bindungsenergien relevant. Für diese gilt:

$$h\nu = E_{Bind} + \Phi_{Probe} + E_{kin,Probe} \quad (3.1)$$

Dabei ist $E_{kin,Probe}$ die kinetische Energie des Elektrons nach Austritt aus der Probe.

Entsprechend läßt sich bei bekannter Energie der Röntgenstrahlung und bekannter Austrittsarbeit der Probe durch Messung der kinetischen Energie der austretenden Elektronen die Bindungsenergie bestimmen. Die Austrittsarbeit ist in der Regel nur für reine Stoffe und bestimmte Kristallstrukturen bekannt. XPS-Messungen werden aber für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von unbekanntem Oberflächen eingesetzt, deren Austrittsarbeiten typischerweise nicht bekannt sind.

Diese Fragestellung wird durch elektrische Kontaktierung von Probe und Analysator gelöst. Die Fermienergie von Probe und Analysator gleichen sich an, und es gilt dann zusätzlich der Zusammenhang:

$$h\nu = E_{Bind} + \Phi_{Ana} + E_{kin,Ana} \quad (3.2)$$

Dabei ist Φ_{Ana} die Austrittsarbeit aus dem Analysator und $E_{kin,Ana}$ die vom Analysator gemessene kinetische Energie des Elektrons nach Austritt aus der Probe.

3. Messmethoden

Abb. 3.7 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen einfallender Röntgenstrahlung und austretenden Elektronen sowie die beteiligten Energien. Da die Austrittsarbeit Φ_{Ana} des Analysators von der Probe unabhängig ist, kann sie mit einer gut leitenden Probe, von der die Bindungsenergien der Elektronen genau bekannt sind, bestimmt werden und zur Kalibrierung des Analysators benutzt werden. Es gilt:

$$\Phi_{Ana} = h\nu - E_{Bind,bekannt} + E_{kin,Ana} \quad (3.3)$$

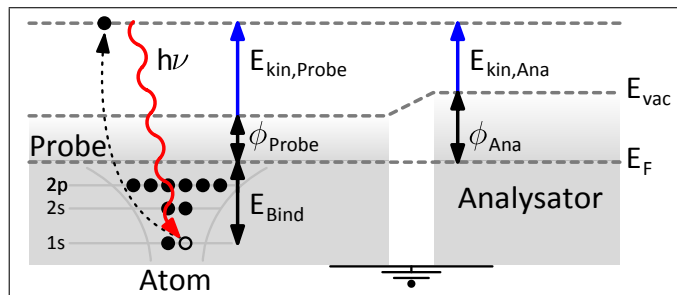


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der an der XPS-Messung beteiligten einfallenden Röntgenstrahlung $h\nu$, den austretenden Elektronen, sowie der beteiligten Energien. Man beachte die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator.

Photoelektronen und Auger-Elektronen können nur aus oberflächennahen Atomen der Probe austreten und in Messungen ausgewertet werden. Limitierender Faktor für die Informationstiefe, die mit XPS-Messungen erreicht werden kann, ist die freie Weglänge im Material, von der abhängt, mit welcher Wahrscheinlichkeit Elektronen ohne Energieverlust durch inelastische Stöße die Probenoberfläche verlassen können. Abb. 3.8 zeigt die „universelle Kurve“, ein Diagramm der freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [20], [45]. Man erkennt die starke Abhängigkeit der freien Weglänge von der kinetischen Energie der Elektronen und die vergleichsweise geringe Variation zwischen verschiedenen Materialien. Bei Energien von 1200 eV wird eine Informationstiefe von ca. 15 nm erreicht.

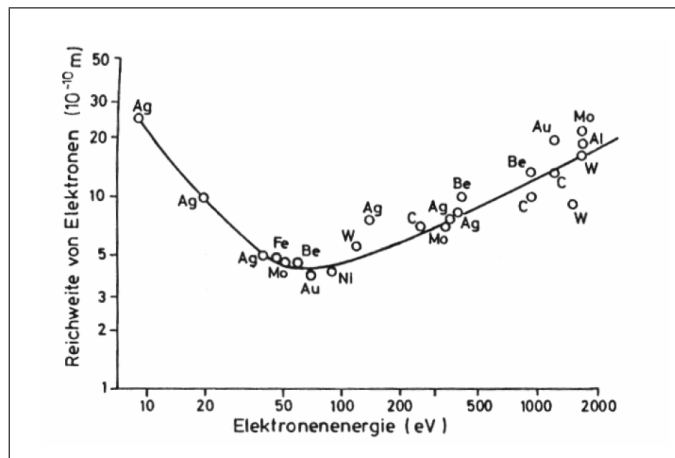


Abb. 3.8: Universelle Kurve der Austrittstiefe von Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [20]. Die freie Weglänge entspricht der Oberflächenempfindlichkeit der Röntgenspektroskopie.

3.2.2. Elektronenenergie-Analysator

Die aus der Oberfläche austretenden Elektronen tragen verschiedene kinetische Energien. Der Analysator funktioniert im Prinzip als durchstimmbarer Filter dieses Elektronenstroms. Die anschließenden Komponenten messen die Intensität des aus dem Analysator austretenden Stroms. Die Messung ergibt Spektren, die die Intensität der kinetischen Energien der aus der Probe austretenden Elektronen wiedergeben.

Die meisten Spektrometer sind entweder mit einem Zylinderspiegelanalysator oder mit einem Halbkugelanalysator ausgestattet. Das von uns benutzte XPS-System arbeitet mit einem Halbkugelanalysator. Dieser besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln, zwischen denen eine Potentialdifferenz anliegt. Er wirkt in zwei Dimensionen fokussierend, so dass auch Elektronen, die schräg zur mittleren Kreisbahn des Analysators eintreten, erfasst werden. Die Potenzialdifferenz erzeugt ein von der jeweils angelegten Spannung abhängiges elektrisches Feld, das die durchfliegenden Elektronen ablenkt. Dabei ist der Grad der Ablenkung abhängig von der Elektronengeschwindigkeit, so dass mittels Durchstimmen der angelegten Spannung erreicht werden kann, dass jeweils nur Elektronen mit bestimmten Energien den Analysator wieder verlassen.

Bei dem in Abb. 3.6 eingezeichneten Verstärker handelt es sich um einen Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron), der die am Ausgang des Analysators austretenden Elektronen vervielfacht. Die so entstehende, leicht nachzuweisende Elektronenlawine erlaubt, die primären Elektronen zu zählen.

3.2.3. Auswertung der Spektren

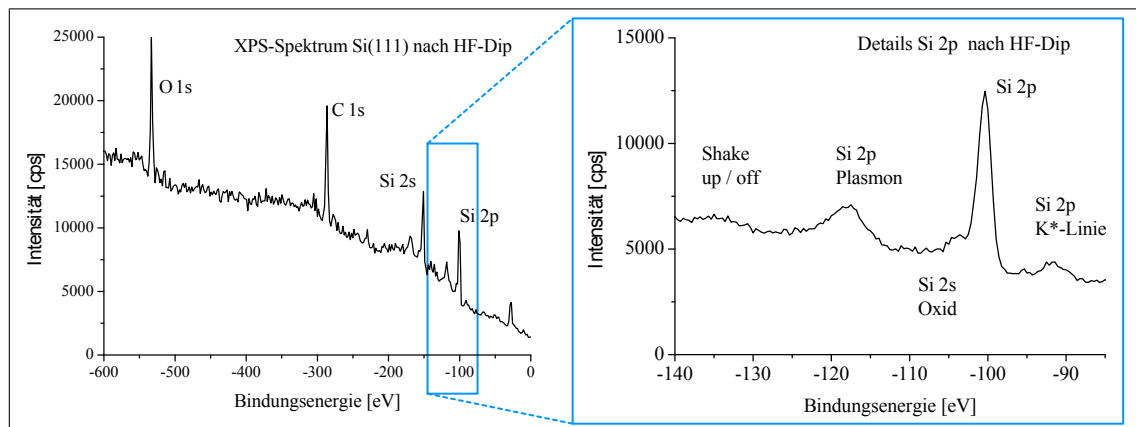


Abb. 3.9: *Links:* Übersichtsspektrum einer Si(111)-Oberfläche nach einem HF-Dip. *Rechts:* Details aus diesem Spektrum bei höherer Auflösung mit für das Si_{2p}-Orbital charakteristischen lokalen Maxima.

Abb. 3.9 zeigt links das Ergebnis einer Übersichtsmessung an einer Si(111)-Probe nach einem HF-Dip und rechts Details aus diesem Spektrum mit höherer Energieauflösung. Auf der x-Achse sind die aus den kinetischen Energien errechneten Bindungsenergien aufgetragen. Die y-Achse zeigt die Anzahl der gezählten Elektronen pro Sekunde.

3. Messmethoden

Die Detailansicht auf der rechten Seite der Abbildung zeigt ein lokales Maximum, das mit „Plasmon“ bezeichnet ist. Plasmonen sind kollektive Schwingungen des Elektronengases mit einer für ein Material charakteristischen Frequenz und Energie. Ein weiteres lokales Maximum ist mit „Shake-up“ bezeichnet. Sogenannte „Shake-up“- und „Shake-off“-Satellitenlinien treten bei der gleichzeitigen Anregung mehrerer Elektronen eines Atoms auf. Das aus dem Atom emittierte Photoelektron gibt dabei einen Teil seiner Energie an ein zurückbleibendes Elektron ab. Wird dieses Elektron in einen unbesetzten gebundenen Zustand angeregt, spricht man von Shake-up. Eine Anregung in einen ungebundenen Zustand wird mit Shake-off bezeichnet.

Das mit „K*-Linie“ bezeichnete lokale Maximum stammt aus Anregungen, die durch die Mg-K α -Satellitenlinien der Röntgenquelle ausgelöst wurden.

Der Si_{2p}-Peak steht für reines Silizium und der Si_{2p}-Oxid-Peak für Siliziumoxid-Verbindungen. Die Verschiebung des Oxid-Peaks gegenüber dem Silizium-Peak aufgrund der Siliziumdioxidverbindung wird chemische Verschiebung genannt. Die Identifikation der Peaks erfolgt auf der Basis von Tabellenwerken ([37], [41]), in denen die möglichen Elemente und Elementverbindungen zu einem Energiewert nachgeschlagen werden können.

Anzumerken ist, dass bei der Emission eines Photoelektrons das System ein Elektron verliert. Es findet eine Zustandsänderung statt, die sich in den Schritten Ionisation eines Atoms und Aussendung eines Photoelektrons und anschließend Relaxation des ionisierten Atoms aus dem angeregten in den nicht angeregten Zustand vollzieht. Für die Bewertung der Messung ist wichtig, wann das Elektron die Probe verlässt. Dabei unterstellt die *Sudden Approximation*, dass das Elektron die Probe schneller verlässt, als das Ion relaxiert. Entsprechend „weiß“ das Elektron noch nichts von dem Relaxationsprozess. Der andere Grenzfall ist gegeben, wenn sich Photoelektronenemission und Relaxation im Gleichgewicht befinden. *Sudden Approximation* zusammen mit *Hartree-Fock-Rechnung* liefert dann *Koopmans Theorem I* $I = -\epsilon$; die Ionisierungsenergie ist gleich der negativen Orbitalenergie. Unter der Annahme, dass die Elektronen aus Festkörperproben nicht zu langsam sind, ist *Koopmans Theorem* nach [15] eine gute Näherung.

Im Übersichtsspektrum links ist bei hohen Bindungsenergien eine deutliche Anhebung des Signaluntergrundes zu erkennen. Die hier gemessenen Energien stammen überwiegend aus Photoelektronen, die nach inelastischen Stößen Energie verlieren, bevor sie aus der Probenoberfläche austreten, und die sich keiner charakteristischen Linie zuordnen lassen. Durch den Energieverlust tauchen die Energien dieser Elektronen im Spektrum immer zu höheren Bindungsenergien verschoben auf, weshalb der Untergrund zu höheren Bindungsenergien hin ansteigt.

Für die rechnerische Bestimmung des Signaluntergrundes gibt es verschiedene Ansätze. Der einfachste Ansatz approximiert den Anstieg linear, was für eine rein qualitative Beurteilung der Spektren ausreichend ist. Eine genaue Analyse des Untergrundes ist mit Elektronenenergieverlustspektroskopie möglich. Dieses Verfahren ist jedoch relativ aufwändig. Eine weitere etablierte Methode ist der Abzug des Untergrundes nach Shirley [46], der in dieser Arbeit mit Hilfe des Programm Fityk [62] durchgeführt wird.

3. Messmethoden

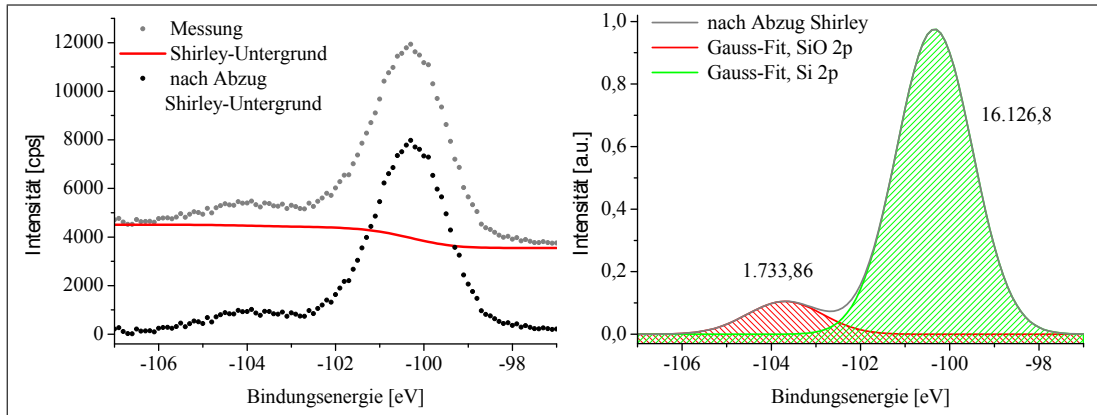


Abb. 3.10: *Links:* Gemessenes Spektrum, Shirley-Untergrund und korrigierte Messdaten, *Rechts:* Fit der beiden Peaks für Si und SiO₂ auf Basis der untergrundbereinigten Messdaten, sowie der resultierende Gesamtfitt. Die angegebenen Werte entsprechen der Fläche unter den Emissionslinien.

Abb. 3.10 zeigt weiter aufgelöste Details des Spektrums einer Si(111)-Probe nach HF-Dip. Dabei bildet der linke Teil den Abzug des Untergrundes nach Shirley ab. Der rechte Teil der Abbildung zeigt auf Basis der um den Untergrund bereinigten Daten die einzelnen Peaks für Si und SiO₂. Das Anfitzen der einzelnen Peaks und die Bestimmung der Flächeninhalte unter den Peaks wurde dabei ebenfalls mit dem Programm Fityk durchgeführt. Die Auflösung der Messung in einzelne Peaks ist notwendig, da die chemische Verschiebung eines Signals in der Größenordnung der Signalhalbwertsbreiten liegt. Eine additive Überlagerung der einzelnen Signale führt zum Gesamtsignal.

Nach Festlegung der einzelnen Emissionslinien können die Flächen unter den Linien, die integralen Intensitäten, bestimmt werden. Mit diesen Daten kann prinzipiell eine absolute Schichtdickenbestimmung vorgenommen werden. Dabei muss die Abfolge der Schichten und die Eindringtiefe der Elektronen berücksichtigt werden, da die Intensität der Signale aus weiter unten liegenden Schichten durch die darüberliegenden Schichten abgeschwächt wird. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Photoelektronen auch atomorbitalabhängig ist. In Tabellenwerken finden sich Sensitivitätsfaktoren, die in die Berechnung eingehen.

In dieser Arbeit werden nur Intensitäten eines Peaks und dessen chemische Verschiebungen in Beziehung gesetzt, was eine Vernachlässigung dieser Effekte erlaubt. Dann ist eine Interpretation der Daten mit folgender der Gleichung möglich:

$$\text{Anteil}_A = \frac{\text{Fläche}_A}{\text{Fläche}_A + \text{Fläche}_B}, \quad \text{Anteil}_B = \frac{\text{Fläche}_B}{\text{Fläche}_A + \text{Fläche}_B} \quad (3.4)$$

bestimmen. Im obigen Beispiel ist z.B. das Verhältnis von SiO₂ zu Si = 0,1. Bei der Interpretation dieses Wertes muss berücksichtigt werden, dass sich diese Angabe auf ein Volumen bezieht, das ca. 10-15 nm in die Tiefe reicht.

3.3. Rasterkraftmikroskop (AFM)

Das AtomForce Microscope (AFM), auch Rasterkraftmikroskop, ist ein Werkzeug zur mechanischen Abtastung von Oberflächen. Das Prinzip beruht auf der Messung von Kräften zwischen der Probe und einer Messspitze. Die Auflösung des Mikroskops ist daher nicht von der Wellenlänge von Licht oder Elektronen abhängig. Das AFM wurde 1986 von Gerhard Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt. Abb. 3.11 zeigt schematisch den Aufbau eines AFM. Wesentliche Bestandteile sind die Messspitze sowie ein Laser und Photodioden, um die Bewegungen der Messspitze erfassen zu können.

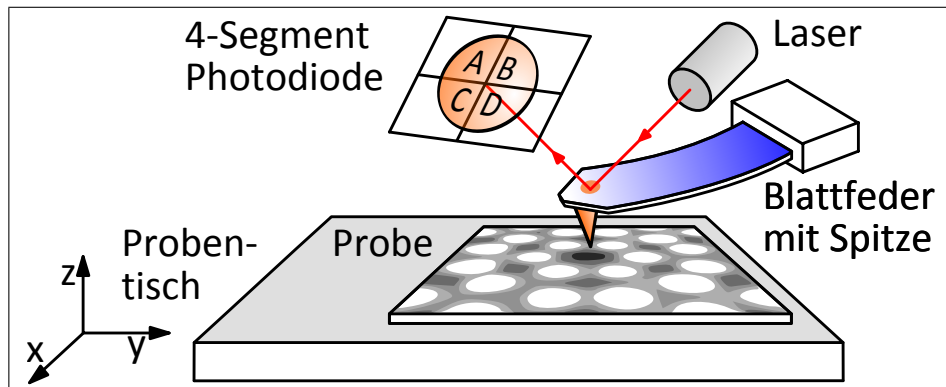


Abb. 3.11: Schematische Darstellung eines AFM. Wesentliche Bestandteile sind Blattfeder mit Spitze, ein Laser und Photodioden, um die Bewegungen der Spitze zu erfassen.

Die Messung erfolgt mit Hilfe einer Blattfeder, an der eine kleine Spitze mit einem Spitzenradius im nm-Bereich befestigt ist. Mit Hilfe von Piezoelementen wird die Probe in definierten Schritten unter der Spitze entlanggeführt. Die zwischen der Messspitze und der Probe wirkenden Kräfte verbiegen und verdrehen dabei, abhängig von der Beschaffenheit und der Topologie der Probenoberfläche, die Blattfeder. Diese Verbiegung bzw. Torsion kann mit optischen Sensoren mittels Laser gemessen werden und ist ein Maß für die zwischen Spitze und Oberfläche wirkenden Kräfte. Für eine AFM-Aufnahme wird die Probe abgerastert, und zusammen mit xy-Position ergeben die Einzelmessungen ein Höhenprofil der Probenoberfläche. Möglich sind laterale Auflösungen von 0,1 bis 10 nm. Im Idealfall können mit einem AFM einzelne Atome abgebildet werden. Damit hat das AFM zusammen mit dem Rastertunnelmikroskop die höchste Auflösung aller mikroskopischen Techniken. Desweiteren können mit einem AFM zusätzlich Informationen über lokale mechanische Eigenschaften einer Probe gewonnen werden. Dazu gehören Reibung, Viskosität, E-Modul oder G-Modul.

3.3.1. Blattfeder und Messspitze

Die Blattfeder funktioniert wie eine vertikale Feder, an die unter anderem die folgenden Bedingungen gestellt werden müssen: die Federkonstante muss klein sein, damit kleine Kräfte zu Auslenkungen führen können und damit die Probe durch die Messung nicht zerstört wird. Die Feder muss außerdem eine hohe Resonanzfrequenz aufweisen, damit niederfrequente äußere Störimpulse (Umgebungsgeräusche wie Trittschall etc.) einen möglichst geringen Einfluss auf die Messung ausüben.

3. Messmethoden

Um die Verbiegung der Feder zu messen, wird typischerweise mit dem Lichtzeigerprinzip gearbeitet. Dabei wird ein fokussierter Laserstrahl auf das rückseitige Ende der Blattfeder gerichtet und der reflektierte Strahl mit einer segmentierten Photodiode detektiert. Über die Position des reflektierten Strahls auf der Photodiode können dann Winkeländerungen am Ende der Blattfeder als Folge von Durchbiegung oder Torsion festgestellt werden. Es werden also keine direkten Höhenänderungen, sondern Winkeländerungen festgestellt, aus denen auf die wirkenden Kräfte geschlossen werden kann.

Das Auflösungsvermögen ist wesentlich von der Geometrie der Spitze abhängig. Im Idealfall ist das der Probe zugewandte Ende der Spitze atomar, und die Spitze hat einen kleinen Öffnungswinkel. Abb. 3.12 verdeutlicht diesen Sachverhalt für Spitzen mit kleinem und großem Öffnungswinkel. Dargestellt ist, dass bei (a) die Vertiefung in der Probenoberfläche und bei (b) die Änderung der Oberfläche von der Spitze mit großem Öffnungswinkel nicht korrekt gemessen wird. Zu beachten ist auch, dass beide Spitzen den Abfall der Oberfläche bei (c) nicht korrekt erfassen. Auch eine Spitze mit kleinem Öffnungswinkel bildet die Oberfläche nicht zwingend korrekt ab.

Desweiteren sollte die Spitze eine gleichmäßige Rundung haben. Eine nicht symmetrische Spitze hat den Effekt, dass beim Rastern von links nach rechts andere Ergebnisse erzielt werden als beim Rastern von rechts nach links.

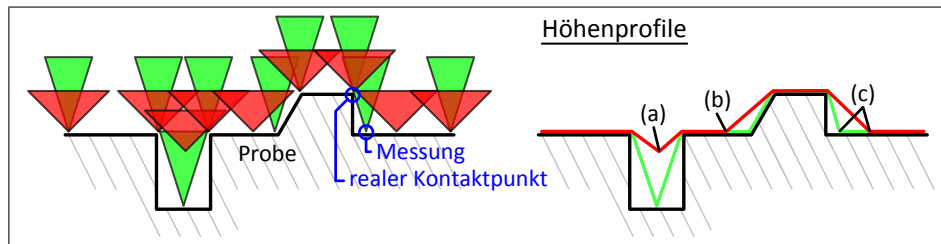


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der Wirkung von unterschiedlichen Öffnungswinkeln der Spitze für AFM-Aufnahmen. *Links:* unterschiedliche Spitzenprofile und deren Position zur Oberfläche *Rechts:* die resultierenden Höhenprofile der beiden Spitzen

3.3.2. Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Oberfläche

Die wesentlichen an der Messung beteiligten Kräfte sind:

- *attraktive Van-der-Waals-Kräfte*, die bei Abständen $> 4 \text{ \AA}$ auftreten und im Bereich von bis zu 100 nN liegen können. Van-der-Waals-Kräfte beruhen auf Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen (Orientierungskräfte), zwischen einem neutralen Atom und einem permanenten Dipol (Induktionskräfte) und zwischen zwei neutralen Atomen (Dispersionskräfte). Diese Wechselwirkungsenergien können mit

$$E_i(d) = -\frac{C}{d^n} \quad (3.5)$$

beschrieben werden. Dabei ist n eine natürliche Zahl, die die Spitzengeometrie berücksichtigt. Die Energie hängt in n -ter Potenz vom Abstand d zwischen Spitze und Probe ab. C ist eine Proportionalitätskonstante.

3. Messmethoden

- *repulsive kurzreichweitige Kräfte*: Bei ausreichend geringem Abstand überlappen die Wellenfunktionen von Spitzen- und Probenatomen, und zwischen Probe und Spitze können Elektronen tunneln. Die Repulsivität dieser kurzreichweitigen Kräfte ist im Ausschlussprinzip von Pauli begründet. Der experimentelle Zusammenhang wird wie folgt beschrieben:

$$E_i(d) \approx d^{-12} \quad (3.6)$$

Die Van-der-Waals-Kräfte, Gleichung 3.5 und die kurzreichweitigen Kräfte, Gleichung 3.6 bilden zusammen ein Lennard-Jones-Potential:

$$E(d) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (3.7)$$

Hier entspricht σ dem für das Materialsystem typischen, experimentell zu ermittelnden Van-der-Waals-Teilchenradius. Die minimale Energie ϵ tritt beim Gleichgewichtsabstand $d = 2^{1/6}\sigma$ auf. Abb. 3.13 zeigt schematisch das Potential, die zugehörigen Längenskalen und die Messmethoden.

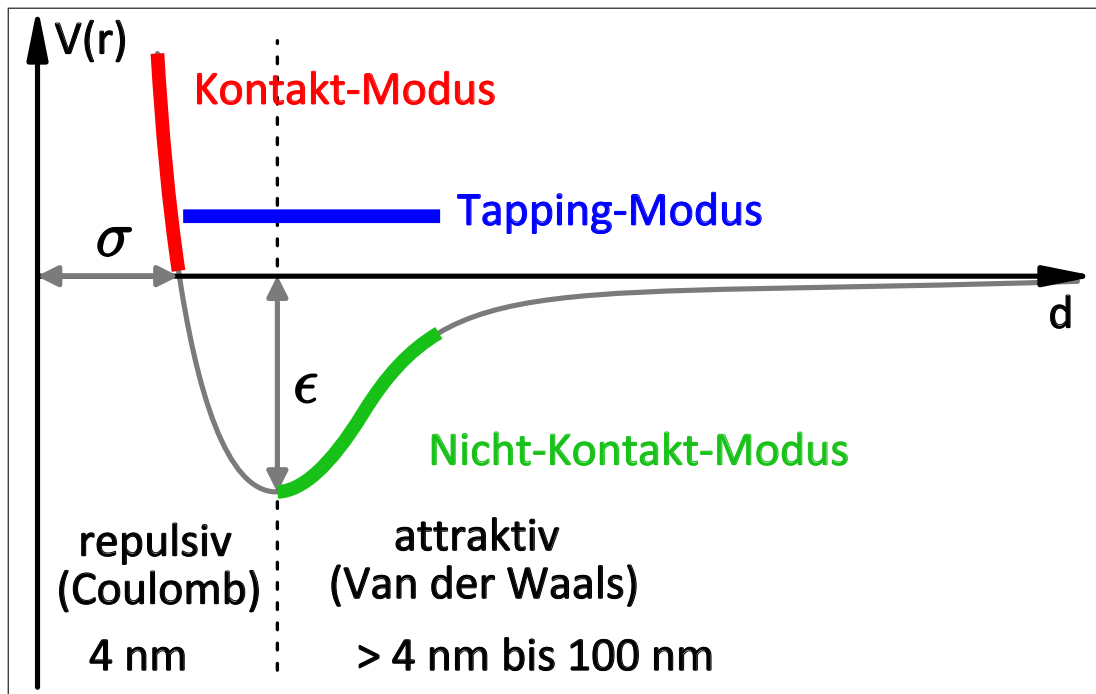


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der auftretenden Kräfte abhängig vom Abstand zwischen Probe und Messspitze und Zuordnung der zugehörigen Messmethoden

Darüber hinaus können Kapillarkräfte eine Rolle spielen, da bei Messungen an Luft Wasser auf der Probenoberfläche kondensiert. Insbesondere kleine Spalten werden schnell mit Wassermolekülen gefüllt. Dazu gehört auch der Spalt zwischen Spitze und Probe. Diese Kräfte müssen bei der Interpretation der Bilddaten berücksichtigt werden. Desweiteren existieren Coulomb-Kräfte aufgrund von elektrostatischen Aufladungen beim Rastern der Oberfläche. Bei Mikroskopie an Luft führt die sich um die Spitze bildende flüssige Umgebung zu einer Minimierung solcher Effekte.

3.3.3. Messmethoden

Die Messung kann in verschiedenen Modi durchgeführt werden. Die folgenden Tabelle beschreibt die grundsätzlichen Möglichkeiten:

- *Kontakt-Modus*: Gemessen wird im Bereich der repulsiven kurzreichweitigen Kräfte bei Abständen zur Probe beträgt ca. 2-4 Å. Bei diesem Abstand tritt der größte Kraftgradient auf, entsprechend ist die Auflösung in diesem Modus am besten. Für die Messung wird die Blattfeder in festen Abstand (constant-height) über die Probe gefahren, und die Verbiegungen werden gemessen. Beachtet werden muss der geringe Federweg von einigen nm, der dazu führt, dass so nur Proben mit geringen Höhenunterschieden vermessen werden können. Von Vorteil ist, dass während der Messung keine Größe nachgeregelt werden muss, was zu schnellen Messergebnissen führt. Alternativ kann im Kontakt-Modus die Verbiegung der Blattfeder konstant gehalten werden (constant-force), indem über eine Regelschleife der z-Abstand zur Probe konstant gehalten wird. Mit dieser Vorgehensweise sind für die meisten Proben Aufnahmen mit atomarer Auflösung möglich. Voraussetzung hier sind Vakuum-Bedingungen. Generell nachteilig ist, dass Proben durch den direkten mechanischen Kontakt mit der Spitze zerstört werden können.
- *Nicht-Kontakt-Modus*: Dieser Modus arbeitet im Bereich der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt zwischen 4 nm und 100 nm. Van der Waals-Kräfte liegen in der Größenordnung von 10-13 nN. Die statische Verbiegung der Blattfeder aufgrund dieser Kräfte kann nicht direkt gemessen werden. Um Änderungen der wirkenden Kräfte zu detektieren, wird deshalb die Blattfeder in der Nähe ihrer Resonanzfrequenz mit einem Piezo-Kristall zu Schwingungen angeregt. Eine Änderung der Kräfte bewirkt dann eine Resonanzverschiebung. Das „Nachstimmen“ der Anregungsschwingung wird typischerweise über eine Anpassung der Schwingungsamplitude realisiert. Die Größe der Anpassung erlaubt Rückschlüsse auf die Änderungen in der Topologie der Probenoberfläche.
- *Tapping-Modus*: Im Tapping-Modus wird die Spitze, wie im Nicht-Kontakt-Modus, in Schwingungen versetzt, aber zusätzlich bei jedem Schwingungszyklus auf der Probe aufgesetzt. Auf eine weitergehende Beschreibung dieser und weiterer Methoden wird hier verzichtet. Eine Beschreibung der möglichen Verfahren findet sich in [9].

Nicht-Kontakt-Modus und Tapping-Modus arbeiten auch unter Normalbedingungen. Die Aufnahmen in dieser Arbeit wurden im Nicht-Kontakt-Modus aufgenommen.

3.3.4. Kalibrierung

Das von uns benutzte AFM stammt von der Fa. Park Scientific Instruments und hat einen Scanbereich von 150 μm x 150 μm . Das System ist mit einer Referenzprobe kalibriert worden.

4. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Techniken zur Strukturierung von Proben durch Auftragen, Belichten und Entwickeln von Photolacken, sowie das Aufbringen von Metallfilmen und das anschließende Entfernen überflüssigen Lacks und Metalls beschrieben. Der zweite Abschnitt beschreibt den von uns benutzten Aufbau zur Prozessierung der Proben mit Silan, um auf den strukturierten Oberflächen Nanodrähte wachsen zu lassen. Im letzten Teil werden sonstige Methoden, die von uns benutzt wurden, angegeben.

4.1. Elektronenstrahlithografie und Metalldeposition

Elektronenstrahlithografie (Electron Beam Lithography, EBL) ist eine Technik, bei der mit Hilfe eines Elektronenstrahls ein elektronenstrahlsensitiver Lack (Photoresist) belichtet wird. Durch einen Entwicklungsprozess können belichtete Bereiche des Lacks abgelöst werden. Es entstehen „Löcher“ im Lack. Der in Kapitel 4.1.2, „MBE zum Aufdampfen von Metallfilmen“ beschriebene MBE-Prozess (Molecular Beam Epitaxy) beschichtet die so strukturierte Probe. Das anschließende Entfernen des nicht belichteten Lackes mit einem als „Lift-Off“ bezeichneten Prozess führt dazu, dass auf der Probe nur in den nach der Entwicklung lackfreien Bereichen Metallfilme bestehen bleiben. Die so strukturierten Proben bilden die Basis für das Wachstum von Nanodrähten.

Abb. 4.1 zeigt die einzelnen Prozessschritte zur Erzeugung von Metallfilmen auf Si-Oberflächen.

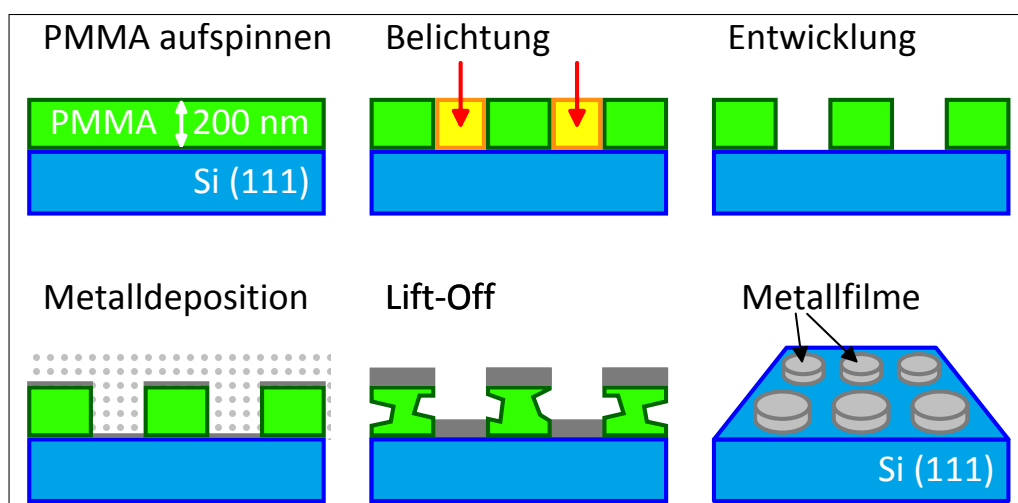


Abb. 4.1: Prozessschritte zur Erzeugung von Metallstrukturen auf Si-Wafern

4.1.1. Belichten und Entwickeln von Photolacken

Voraussetzung für EBL ist der Auftrag eines entsprechenden Lacks auf einen Wafer. Dies geschieht durch „Aufspinnen“ des Lacks mit Hilfe einer rotierenden Scheibe. Abb. 4.2 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Anordnung. Dabei wird zunächst bei ruhender Scheibe eine bestimmte Menge des flüssigen PMMA (Polymethylmethacrylat) auf den Wafer gegeben. Anschließend wird die Scheibe in Rotation versetzt, und das PMMA verteilt sich auf der Oberfläche. Die Dicke der resultierenden PMMA-Schicht ist dabei von der Umdrehungszahl abhängig. Nach dem Abbremsen der Scheibe wird der so beschichtete Wafer geheizt, damit die Lackschicht aushärtet.

In unseren Versuchen wurden die Wafer nach Abschluss dieser Schritte auf Blue-Tape [25] aufgeklebt und in 9 mm x 18 mm große Stücke geschnitten. Die vorgeschrittenen Probenstücke können für die Versuche leicht vom Blue-Tape entnommen werden.

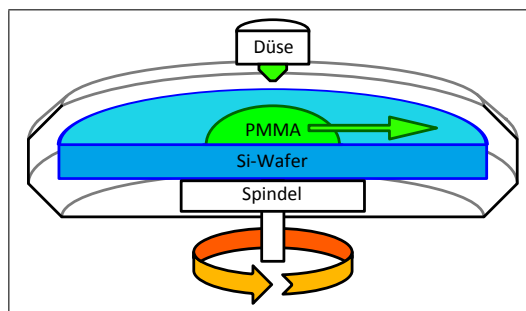


Abb. 4.2: Belacken von Wafern mit einer sich drehenden Scheibe

Das aufgetragene PMMA ist elektronenstrahlsensitiv und besteht aus langkettigen Polymeren. PMMA ist ein Polymerisat auf der Grundlage von Methacrylsäuremethylester und ist in verschiedenen Konfigurationen verfügbar. Unterschieden wird im Wesentlichen nach Molekulargewicht, Verdünnung und Lösungsmittel.

Durch die Belichtung des PMMA mit Elektronen werden die Verbindungen der langkettigen Moleküle des PMMA aufgebrochen. Das Aufbrechen der Polymerketten führt zu Depolymerisation und zu verschiedenen Zwischen- und Endprodukten. Die entstandenen Restmoleküle sind gasförmig oder können durch einen geeigneten Entwickler aus der Lackschicht ausgelöst werden. Außerdem können sich durch Repolymerisation neue Ketten bilden. Diese neuen Ketten sind nicht im Entwickler löslich. Abb. 4.3 zeigt die Prozesse der De- und Repolymerisation.

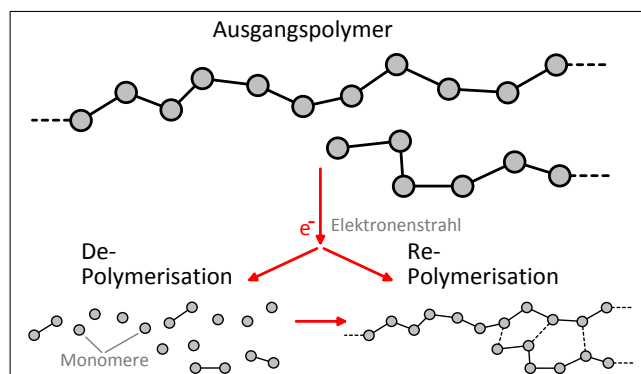


Abb. 4.3: De- und Repolymerisation von PMMA durch Elektronen

4. Experimentelle Methoden

Je nachdem, ob der De- oder der Repolymerisationsprozess überwiegt, wird von Positiv- oder Negativlacken gesprochen. Darüber hinaus stehen Umkehrlacke zur Verfügung. Abb. 4.4 zeigt die Möglichkeiten der verschiedenen Lackarten und die zugehörigen Belichtungsschritte.

Die mit „Maske“ bezeichnete Schicht steht dabei für Bereiche, die vor dem Elektronenstrahl geschützt werden. Typischerweise wird diese Maskierung mit Photomasken durchgeführt, bei denen die zu schreibende Struktur durch Löcher in einer Chrom- oder Eisenoxidschicht auf einem Quarzglassubstrat vorgegeben wird. Die Probe wird durch Abschattung vor dem Elektronenstrahl an den vorgegebenen Stellen nicht belichtet. Da die Herstellung von Photomasken aufwändig und teuer ist, lohnt sich deren Herstellung für unsere Versuche nicht. Die „Maskierung“ wird durch Ausblenden des Elektronenstrahls über den entsprechenden Bereichen realisiert.

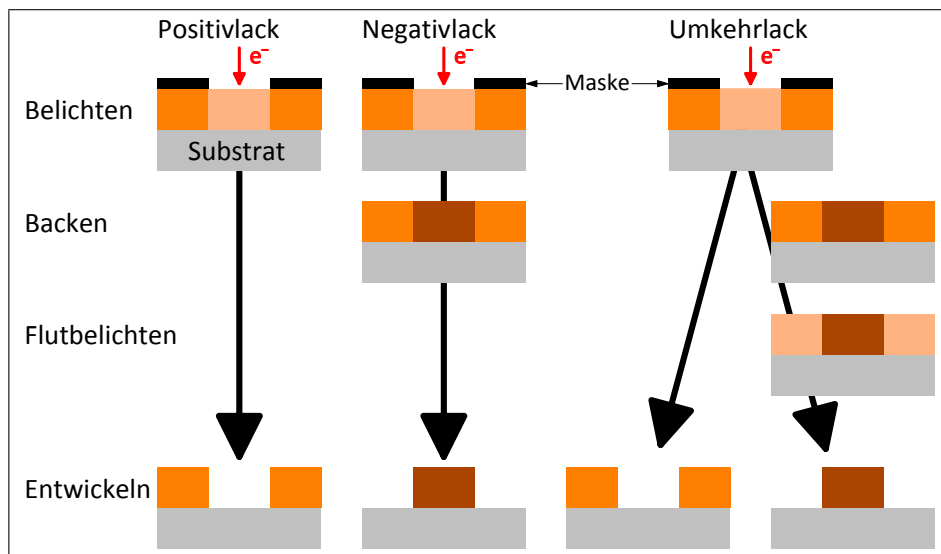


Abb. 4.4: Verhalten verschiedener Resiste nach Belichtung und Entwicklung. *Positivlack:* belichtete Teil werden entwickelt, *Negativlack:* nicht belichtete Teile werden entwickelt, *Umkehrlack:* die Prozessierung nach der ersten Belichtung steuert das Verhalten

Bei der Benutzung von Negativlacken bleiben nach Belichtung und Entwicklung die belichteten Stellen des Lacks auf der Oberfläche. Der in Abb. 4.4 mit „Backen“ bezeichnete Prozessschritt führt dazu, dass sich die kurzkettigen Polymere so miteinander verbinden, dass der Entwicklungsschritt die Verbindungen nicht löst. Ein geeigneter Entwickler entfernt dann die unbelichteten Bereiche.

Bei Umkehrlacken wird erst nach der Belichtung festgelegt, ob bei der Entwicklung die belichteten oder die nicht belichteten Bereiche der Probe entfernt werden sollen. Sollen die belichteten Stellen entfernt werden, findet die Entwicklung nach der ersten Belichtung statt. Um die nicht belichteten Bereiche zu entfernen, wird die Probe gebacken. Das anschließende „Flutbelichten“ belichtet den noch nicht belichteten Teil der Probe, der später im Entwicklungsprozess abgelöst wird.

Bei Positivlacken werden während der Entwicklung die belichteten Bereiche des PMMA abgelöst. Es können also anschließend die belichteten Bereiche der Probe z. B. beschichtet werden. Da in unseren Versuchen der Anteil der zu beschichtenden Fläche bezogen auf die Gesamtfläche der Probe sehr gering ist, arbeiten wir mit Positivlacken.

4. Experimentelle Methoden

Wesentliche Parameter bei der Belichtung sind

- die Flächendosis zur Steuerung der Belichtung
- die kinetische Energie der beteiligten Elektronen

Bei der Flächendosis handelt es sich um die Ladung, die pro Fläche notwendig ist, um ausreichend viele Bindungen im Polymer aufzubrechen, damit der nachfolgende Entwicklungsprozess erfolgreich sein kann. Die Flächendosis wird in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ angegeben. Typische Werte liegen bei $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Die kinetische Energie der Elektronen beim Eintreten in das PMMA-Volumen ist von Bedeutung, da die Streuung der Elektronen an den Polymermolekülen zu Kleinwinkelstreuung und damit zur Verbreiterung des Elektronenstrahls führt. Diese Vorwärtsverbreiterung des Elektronenstrahls kann mit der Gleichung

$$d_{\text{vorw}} = 0.9 \left(\frac{d}{U_{\text{Strahl}}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.1)$$

abgeschätzt werden [44]. Hier führt zum einen eine geringe Schichtdicke d und zum anderen eine hohe Beschleunigungsspannung U_{Strahl} zu einer geringen Vorwärtsverbreiterung des Elektronenstrahls.

Desweiteren müssen Streuungen der Elektronen an den Gitteratomen der Probe berücksichtigt werden. Großwinkel(rück)streuungen aufgrund von elastischen und inelastischen Stößen führen zu einem Wiedereintritt der Elektronen von der Probe in das PMMA. Die Folge dieses Proximity-Effekts sind Überbelichtungen, die insbesondere in den Randbereichen der Strukturen zu Fehlern führen. Abb. 4.5 zeigt schematisch die Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und PMMA unter Berücksichtigung der Rückstreuung von Elektronen aus der Probe.

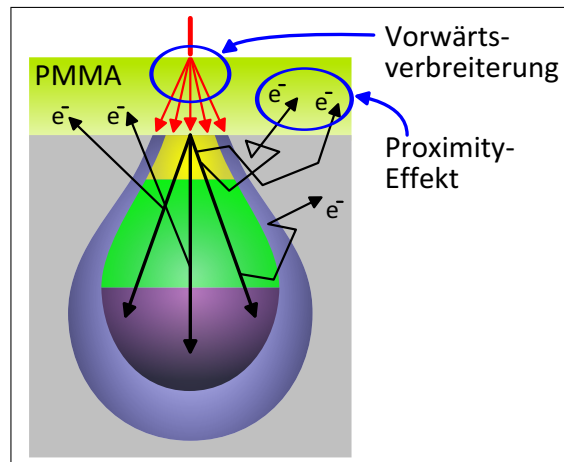


Abb. 4.5: Streuung des Elektronenstrahls mit PMMA

In Abb. 4.6 ist detailliert der Zerfall der Polymere zu Restmolekülen dargestellt. Als im Entwickler lösliche Reste bilden sich Propadien ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$), Methan (CH_4) und Methanol (HOCH_3). Die einzelnen Zerfallsschritte und insbesondere die Volumenanteile der Endprodukte sind für verschiedene Strahlenergien in [5], [12] und [53] erklärt. Als Entwickler wird MIBK (Methylisobutylketon) benutzt. Die belichtete Probe wird für die Entwicklungszeit in ein Bad aus MIBK eingelegt. Desweiteren ist PMMA in Aceton löslich.

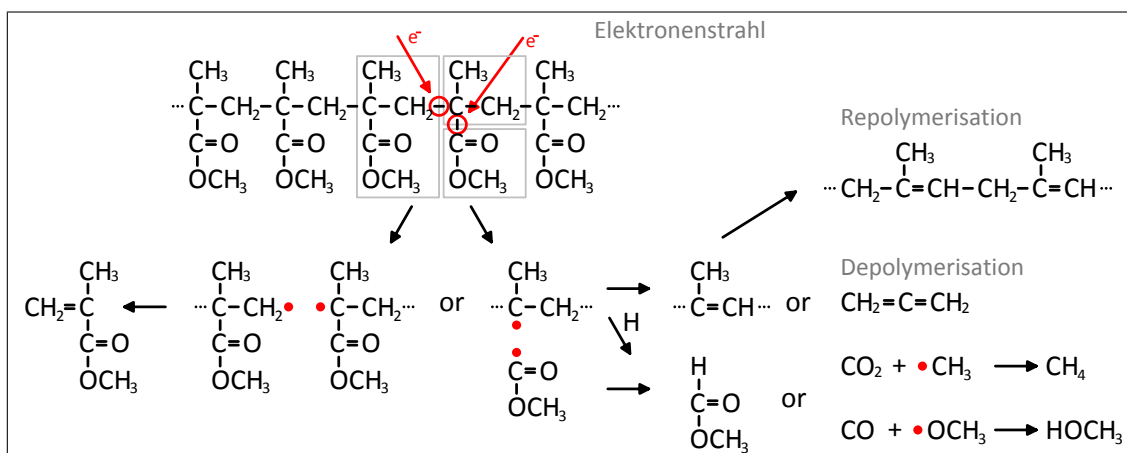


Abb. 4.6: PMMA und Wirkung des Elektronenstrahls

Neben der Flächendosis trägt die Entwicklungszeit wesentlich zu guten Ergebnissen bei. Abb. 4.7 zeigt schematisch die unterschiedlichen Ergebnisse nach Metalldosition und vor Entfernen des PMMA, abhängig von Belichtungs- und Entwicklungsdauer.

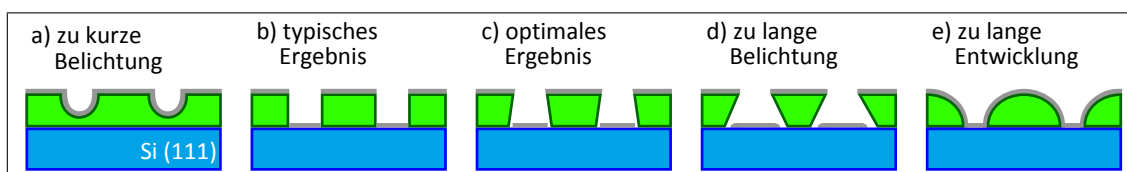


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Ergebnisse bei unterschiedlichen Belichtungs- und Entwicklungszeiten nach Metalldosition und vor Lift-Off

Es ist offensichtlich, dass eine zu niedrige Flächendosis dazu führt, dass das PMMA nicht bis zum Substrat belichtet wird (a). Entsprechend bleibt nach der Entwicklung noch eine Restschicht des PMMA auf der Substratoberfläche. Hier deponierte Metallfilme werden beim Lift-Off mit dem PMMA abgelöst. Korrekte Belichtungszeiten führen zu den Ergebnissen (b) und (c). Dabei ist die geringfügige Verbreiterung der Struktur (c) an der Substratoberfläche wünschenswert, da auf diese Weise die deponierten Metalle an den Strukturrändern nicht an den PMMA-Resten haften und der Lift-Off bessere Ergebnisse liefert. Ein zu lange Belichtung führt durch Rückstreuung zu einer deutlichen Verbreiterung der Strukturen (d). Die deponierten Metalle lagern sich entsprechend über die gewünschten Bereiche hinaus an der Oberfläche an.

Zu niedrige Entwicklungszeiten wirken sich wie zu geringe Flächendosen (a) aus. Die Restmoleküle werden nicht bis zum Substrat von der Oberfläche abgelöst. Zu hohe Entwicklungszeiten degenerieren das PMMA, und es kommt insbesondere zu Änderungen an den Flanken der geschriebenen Struktur. Dies führt im nachfolgenden Prozess der Metalldosition dazu, dass sich ein geschlossener Metallfilm (e) bilden kann. Beim anschließenden Lift-Off muss dieser Metallfilm an den Strukturgrenzen aufgebrochen werden, was zu Unregelmäßigkeiten im Randbereich der Strukturen oder sogar zum vollständigen Ablösen des deponierten Metallfilms führen kann.

4. Experimentelle Methoden

Als Lift-Off wird der Prozess bezeichnet, der nach der Deposition der Metalle das restliche PMMA mit dem darauf befindlichen Metall ablöst. Da hier unerwartete experimentelle Befunde vorliegen, wird der Lift-Off-Prozess und die damit verbundenen Ergebnisse in Kapitel 5.3.2 bei den experimentellen Ergebnissen vorgestellt. Desweiteren ist beim Strukturierungsprozess die Schichtdicke der aufzubringenden Metallschicht zu berücksichtigen. Als Daumenregel kann gelten, dass die Schichtdicke ca. $\frac{1}{3}$ der Dicke des PMMA nicht überschreiten sollte. Ein Beispiel für eine zu dicke Metallschicht findet sich ebenfalls in Kapitel 5.3.2, „Lift-Off“.

In unseren Versuchen arbeiten wir mit dem Positivlack 950PMMA A4 der Fa. Micro-Chem. Der Lack enthält 4% PMMA gelöst im Lösungsmittel Anisol. Die Schichtdicke abhängig von der Drehzahl beim Aufschleudern ist in Abb. 4.8 wiedergegeben [36].

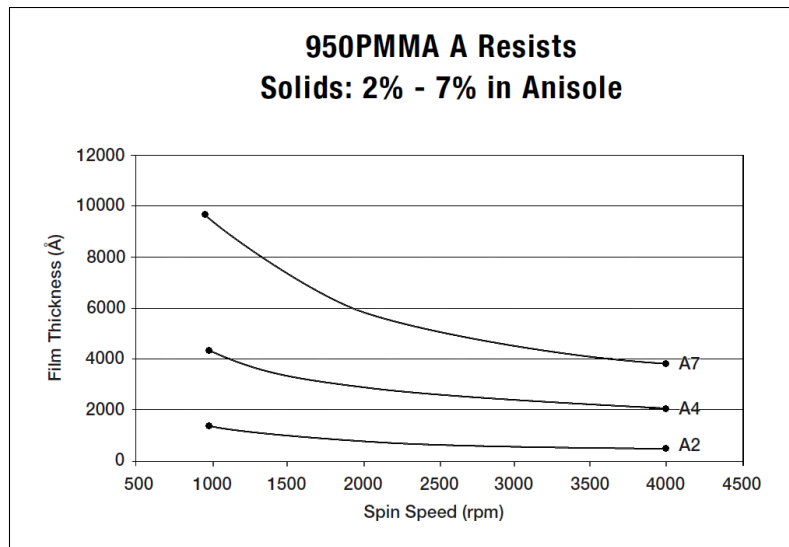


Abb. 4.8: 950PMMA A4 und Spin-On-Parameter [36]

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Strukturierung mit dem von uns gewählten PMMA möglich ist. Die von uns gewählten Bedingungen beim Aufschleudern des PMMA sind in Kapitel 5.2.1, „Wafer und PMMA“ bei den experimentellen Ergebnissen angegeben. Die Wahl dieses PMMA gehört zu den Parametern, die zu Beginn des Projektes festgelegt wurden. Einer der Hauptgründe, dieses PMMA einzusetzen, war die geringe Schichtdicke, die gemäß Gleichung 4.1 zu einer geringeren Verbreiterung des Elektronenstrahls und damit prinzipiell zu genaueren Strukturen führen kann.

Es gibt allerdings alternative Materialien, mit denen wahrscheinlich bessere Ergebnisse beim Lift-Off erzielt werden können. Hierzu gehört vor allem die Option, vor dem Aufspinnen von PMMA eine weitere elektronensensitive Schicht aufzubringen, die das PMMA von der Substratoberfläche isoliert und die beim Lift-Off schneller und leichter abgelöst werden kann. Solche Materialien sind z. B. LOR (Lift-Off-Resist). Diese Lacke basieren auf der Basis von PMGI (PolyDiMethylGlutarimide) und ein Vorteil dieser Photolacke ist, dass es zu keiner chemischen Bindung mit dem Substrat oder dem PMMA kommt. Eine weitergehende Beschreibung dieser Lacke findet sich in [44].

4.1.2. MBE zum Aufdampfen von Metallfilmen

Molekularstrahlepitaxie gehört zu den Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition, PVD) und ist eine Technik, Atome oder Moleküle auf ein Material aufzudampfen. Abb. 4.9 zeigt den schematischen Aufbau der Kammer. Jede der drei Einzelkammern Vorschleuse, Schleuse und Hauptkammer wird mit separaten Turbopumpen gepumpt.

Die Probe wird durch zwei Ventile (V3,V4) in die Hauptkammer transferiert. Dabei wird die Probe aus der Vorschleuse bei einem Druck niedriger als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar in die Schleuse und dann bei einem Druck niedriger als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar von der Schleuse in die Hauptkammer transferiert. In der Hauptkammer ist ein Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichbar.

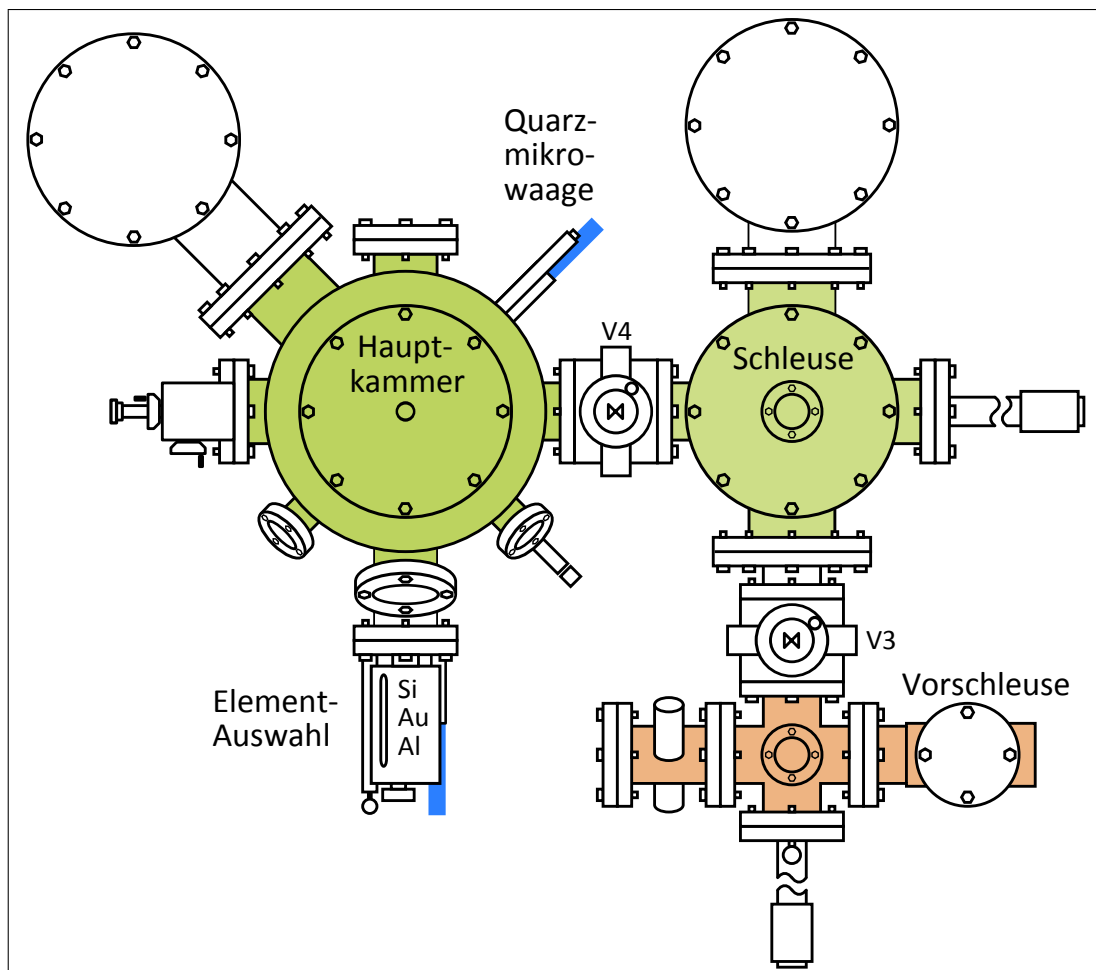


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der MBE-Kammer mit Vorschleuse, Schleuse und Hauptkammer sowie der Auswahl der möglichen Elemente und Quarzmikrowaage

Zum Bedampfen der Probe wird das elementar in einem Tiegel vorliegende Material mit Hilfe eines Elektronenstrahls erhitzt. Die Probe ist über dem Tiegel positioniert, und die sich ablösenden Moleküle kondensieren auf der Probe. In der Hauptkammer befinden sich mehrere Tiegel, die unterschiedliche Materialien enthalten und ausgewählt werden können.

4. Experimentelle Methoden

Zusätzlich ist in der Hauptkammer die Möglichkeit gegeben, die Probe während des Aufdampfens zu heizen. Von dieser Möglichkeit wurde in den vorgestellten Versuchen kein Gebrauch gemacht. Abb. 4.10 zeigt in (a) schematisch den Aufbau der MBE-Anordnung. Notwendige Voraussetzung für das wechselwirkungsfreie Aufbringen der Elemente ist, dass die mittlere freie Weglänge (s. Kapitel: 4.3.1, „Vakuum“) der Atome bei gegebenem Druck größer ist als die Distanz zwischen Tiegel und Probe. Ein Kammerdruck niedriger als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ist notwendig.

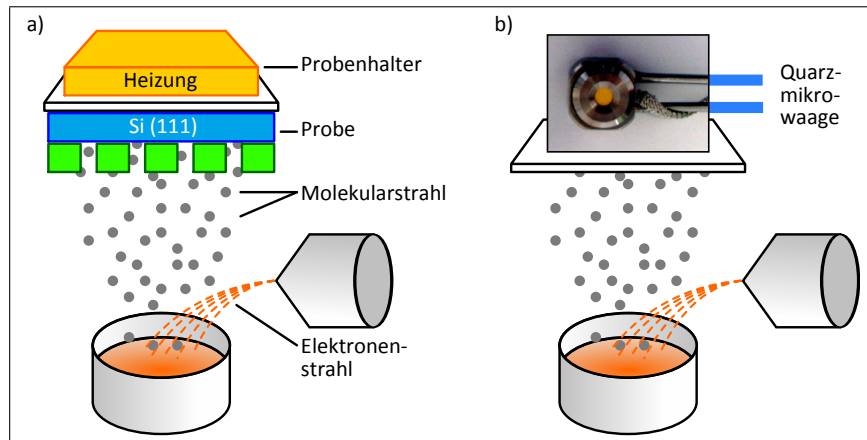


Abb. 4.10: Schematische Darstellung des MBE-Prozesses a) Bedampfen der Probe b) Messen der Aufdampfrate mit einer Quarzmikrowaage

Die Kontrolle des Molekularstrahls geschieht durch Regelung der Intensität des Elektronenstrahls sowie durch Öffnen und Schliessen einer Blende, die den Materialfluss in Richtung Probe zulässt oder blockiert. Die Dicke der aufgedampften Materialien kann so kontrolliert erfolgen.

In der Hauptkammer ist eine Quarzmikrowaage (Abb. 4.10 (b)) installiert. Die Resonanzfrequenz des verwendeten Quarzes liegt bei ca. 6 MHz und ändert sich, wenn Material auf der Quarzoberfläche aufgetragen wird. Diese Änderung ist proportional zur aufgetragenen Schichtdicke. Der Proportionalitätsfaktor hängt vom aufzudampfenden Material ab.

Die Aufdampfrate wird in $\text{\AA}/\text{sec}$ sowie als absolute Menge des aufgedampften Materials seit Beginn einer Messung in \AA angegeben. Die Anzeige der Aufdampfrate erfolgt dabei auf $1/10$ $\text{\AA}/\text{sec}$ genau, was bei der Messung der Aufdampfrate zu einer zufälligen Messabweichung von $0,025$ $\text{\AA}/\text{sec}$ führt. Ein systematischer Messfehler ist nicht angegeben.

Das Aufdampfen wird in den folgenden Schritten durchgeführt:

- Einstellen der Aufdampfrate in $\text{\AA}/\text{s}$
- Messung des absoluten Materialauftrags über einen Zeitraum von 3 Minuten
- Wegfahren des Schwingquarzes aus dem / Hinfahren der Probe in den Molekülstrahl
- Aufdampfen der Moleküle über einen bestimmten Zeitraum
- Wegfahren der Probe aus dem / Hinfahren des Schwingquarzes in den Molekülstrahl
- Messung des absoluten Materialauftrags über einen Zeitraum von 3 Minuten.

Dabei wird jeweils vor dem Bewegen von Schwingquarz bzw. Probe die Blende über dem Tiegel geschlossen und nach der Bewegung wieder geöffnet.

Da sich der Materiestrom während des Aufdampfens verändern kann, wird die Aufdampfrate vor Beginn und nach Ende der Deposition der Materialien auf der Probe gemessen. Variationen sind in der Regel dadurch bedingt, dass sich das Tiegelmaterial bei Beginn des Aufdampfens noch nicht vollständig erwärmt hat. Da während der Messungen auch der absolute Materialauftrag angezeigt wird, ist der Wert für die aufgedampfte Materialmenge auf dem Schwingquarz bekannt.

Reale Proben weisen allerdings einen dickeren Materialauftrag auf. Dies erklärt sich aus der Position der Probe beim Aufdampfen, die sich näher am Tiegel befindet als der Schwingquarz. Eine Dickenbestimmung des aufgedampften Materials wurde über AFM-Messungen vorgenommen. Die dort gemessenen Werte werden im experimentellen Teil bei den Probenparametern angegeben.

4.2. Clusterbildung aus Metallfilmen und CVD mit Silan

Um aus den aufgedampften Metallfilmen Nanodrähte wachsen zu lassen, wird die Probe mit den Filmen zunächst geheizt, damit sich Cluster bilden können. Anschließend wird die Probe einer Silan-haltigen Atmosphäre ausgesetzt und erneut geheizt, damit der in Kapitel 2.1, „VLS-Wachstum von Nanodrähten“ beschriebene VLS-Mechanismus zum Wachstum der Nanodrähte führen kann. Als Prozessgas verwenden wir 5 % Silan in Argon. Abb. 4.11 zeigt schematisch den Aufbau der Kammer, in der diese beiden Prozesse stattfinden. Die Kammer ist Bestandteil der oben beschriebenen MBE-Kammer und wird im MBE-Prozess als Vorschleuse benutzt.

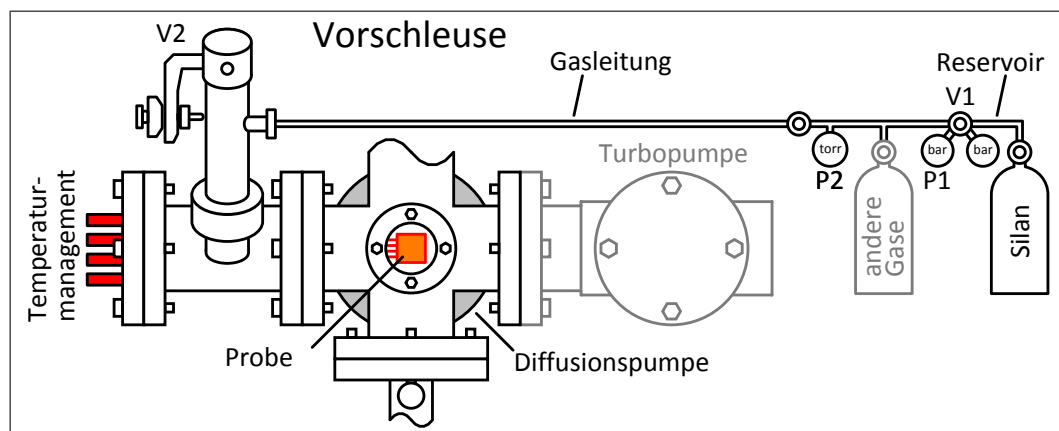


Abb. 4.11: Schematische Darstellung der Kammer für den Silan-Prozess. Wesentlich ist die Möglichkeit zur Zuführung von Silan und anderen Prozessgasen sowie die Möglichkeit, die Probe zu heizen.

Der Heizvorgang wird mit Hilfe eines Bornitrid-Heizers durchgeführt, mit dem Proben-temperaturen bis ca. 800 °C erreicht werden können. Der Heizer ist UHV-fest und besteht aus Graphitschichten, die zwischen zwei pyrolytischen Bornitridschichten eingelassen sind. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Ni/NiCr-Thermoelement. Der Heizvorgang wird von einem PID-Regler unterstützt. Eine Abschirmung aus Tantalblech verringert Wärmeverluste beim Heizen. Die gesamte Anordnung ist auf einer Basis montiert, welche die elektrischen Kontakte für das Temperaturmanagement und die Mechanik zum Proben-transfer bereitstellt. Abb. 4.12 zeigt links die schematische Darstellung des verwendeten Heizers [52] und rechts den schematischen Aufbau des Probenhalters.

4. Experimentelle Methoden

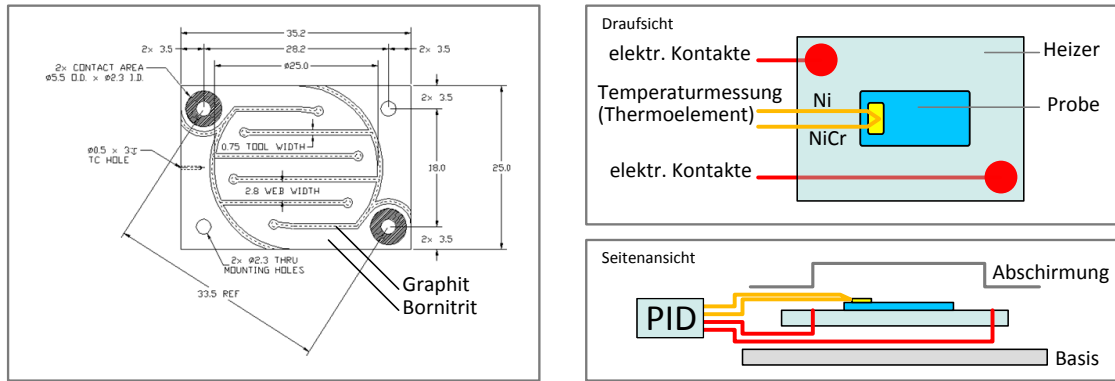


Abb. 4.12: *Links:* Schematische Darstellung des verwendeten Heizers [52], *Rechts:* Schematische Darstellung des Probenhalters mit Stromversorgung zum Heizen (rot) und Thermoelement zur Temperaturmessung (orange).

Die Temperaturmessung erfolgt, nach testweise parallel durchgeführten Messungen mit einem Pyrometer, auf ca. $\pm 20^\circ\text{C}$ genau. Anfängliche Fehler im Aufbau der Temperaturmessung wurden rückwirkend korrigiert. Im experimentellen Teil sind die korrigierten Werten angegeben.

Nach dem Heizen wird die folgende Prozedur zur Prozessierung der Probe mit Silan durchgeführt:

- *Grundzustand:* Feindosierventil V2 und Ventil V1 (Abb. 4.11) sind geschlossen
- *Silan-Flasche öffnen und schliessen:* die Verbindung zwischen der Silan-Flasche und Ventil V1 wird mit Silan gefüllt und dient für die weiteren Vorgänge als Reservoir.
- *Gasleitung füllen:* durch Öffnen von V1 wird Gas aus dem Reservoir in die Gasleitung eingelassen. Typischerweise wurde in unseren Versuchen ein Druck von ca. 700 Torr in der Gasleitung eingestellt.
- *Ventil zur Turbopumpe schliessen:* die Kammer wird nicht länger gepumpt.
- *Feindosierventil öffnen:* unter Beobachtung des Kammerdrucks wird kontrolliert das Silangemisch in die Vorschleuse eingelassen. Mit Hilfe der Druckanzeige wird der gewünschte Druck eingestellt (typischerweise 5 mbar).
- *Heizen der Probe:* Nach dem Gaseinlass wird die Probe in der jetzt Silan-haltigen Atmosphäre erhitzt. Der CVD-Prozess wird in Gang gesetzt.
- *Abpumpen:* nach Ende des Heizens wird das Restgas zuerst über eine Vorpumpe, dann mit einer Diffusionspumpe und bei niedrigem Druck ($< 10^{-4}$ mbar) über die Turbopumpe aus Kammer und Gasleitung abgepumpt.

4.3. Weitere Methoden

4.3.1. Vakuum

Die meisten von uns vorgenommenen Experimente und Untersuchungen benötigen Vakuumbedingungen, um gute Ergebnisse zu liefern. Beispielsweise benötigen Aufnahmen mit dem SEM ein Vakuum, damit die auf die Probe eingestrahlten Elektronen möglichst wenig mit der Umgebung wechselwirken und so Streuung an Gasatomen vermieden werden kann. Der MBE-Prozess benötigt Vakuum, damit sich beim Bedampfen der Probe möglichst wenig Fremdatome in den aufzudampfenden Metallfilmen einlagern. Vakuumanlagen sind also unverzichtbarer Bestandteil dieser Arbeit.

Unter Vakuum versteht man nach DIN 28 400 „den Zustand in einem gas- und/oder dampferfüllten Raum bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks“. Diese phänomenologische Beschreibung von Vakuum vernachlässigt die erweiterte Bedeutung von Vakuum in der Quantenmechanik, genügt aber den hier geforderten Ansprüchen.

Ein wesentliches Merkmal von Vakuum ist dabei die mittlere freie Weglänge (Mean Free Path, MFP), also die Strecke, um die sich Gasmoleküle im Mittel bewegen können, ohne mit anderen Molekülen zu stoßen. Bei Normaldruck liegt dieser Wert bei $6,8 \cdot 10^{-8}$ m. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar beträgt die mittlere freie Weglänge schon 10 m. Da die längste freie Strecke in der MBE-Kammer ca. 2 m lang ist, stoßen die Restgasmoleküle bei diesem Druck eher mit der Wand der Kammer als mit einem anderen Gasteilchen.

Eine wichtige weitere Größe ist die Anzahl Stöße mit der Probe, die pro Flächeneinheit und Zeit angegeben wird. Diese Teilchenflussdichte ϕ ist nach [14] aus geometrischen Überlegungen gegeben durch

$$\phi = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (4.2)$$

mit Teilchendichte $n = N/V = \text{Anzahl Teilchen/Volumen}$ und \bar{v} als mittlere thermische Geschwindigkeit der Moleküle. Voraussetzung ist hier, dass die mittlere freie Weglänge größer ist als der Abstand zwischen der nächsten Kammerwand und der Probe. Die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{v} ergibt sich aus

$$\overline{E}_{kin} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \overline{v^2} = \frac{3}{m} k_B T \quad (4.3)$$

Für Stickstoffmoleküle mit $m = 28$ u ergibt sich bei Raumtemperatur: $\bar{v} \sim 500$ m/s. Mit den Daten aus Tabelle 4.1 ergibt sich bei $p = 10^{-5}$ mbar mit Gleichung 4.2 eine Teilchenflussdichte von $\phi = 1,25 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Bei einem angenommenen Atomradius von 3 \AA auf unseren Probenoberflächen enthält ein m^2 Oberfläche $1,1 \cdot 10^{19}$ Atome. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar finden also pro Sekunde etwa so viele Stöße statt, wie Atome auf der Probenoberfläche vorhanden sind.

Die allgemeine Gasgleichung und die kalorische Zustandsgleichung der Thermodynamik liefern abhängig von Druck und Temperatur die im Einheitsvolumen vorhandene Teilchenzahl:

$$pV = N k_B T \quad \Rightarrow \quad n = \frac{p}{k_B T} \quad (4.4)$$

4. Experimentelle Methoden

Vakuumbedingungen werden bei Raumtemperatur wie folgt klassifiziert:

	Druckbereich	Druck [mbar]	Moleküle [m^{-3}]	MFP	ϕ [$m^{-2}s^{-1}$]
	Normaldruck	1013,25	$2,69 \cdot 10^{25}$	68 nm	$3 \cdot 10^{27}$
GV	Großvakuum	$10^3 - 1$	$\approx 10^{25} - 10^{22}$	0,01 - 100 μm	$10^{27} - 10^{24}$
FV	Feinvakuum	$1 - 10^{-3}$	$\approx 10^{22} - 10^{19}$	0,1 - 100 mm	$10^{24} - 10^{21}$
HV	Hochvakuum	$10^{-3} - 10^{-7}$	$\approx 10^{19} - 10^{15}$	100 mm - km	$10^{21} - 10^{17}$
UHV	Ultrahochvakuum	$10^{-7} - 10^{-12}$	$\approx 10^{15} - 10^{10}$	1 - 10^5 km	$10^{17} - 10^{12}$
XHV	extremes Vakuum	$< 10^{-12}$	$< 10^{10}$	$> 10^5$ km	$< 10^{12}$

Tabelle 4.1: Vakuumbedingungen bei Raumtemperatur und zugehörige Benennungen

4.3.2. HF-Dip

Fluorwasserstoffsäure (auch: Flußsäure) ist die farblose, stechend riechende, wässrige Lösung von Fluorwasserstoff (HF). Flußsäure ist hochgiftig und stark ätzend. In der Halbleiterindustrie wird Flußsäure als Ätzmittel verwendet. Dabei wird die Probe für eine bestimmte Zeit in Flußsäure getaucht und im Anschluss mit Reinstwasser gespült.

Ziel dieses „HF-Dip“ ist die Entfernung von Siliziumoxid von der Si-Oberfläche. Die Sauerstoff-Verbindungen werden aufgebrochen, und die offenen Bindungen werden mit Wasserstoff abgesättigt. Die Anwendung eines HF-Dip erfolgt zwischen verschiedenen Prozessschritten und wird dort jeweils mit Angabe der typischerweise benötigten Zeit des Eintauchens erwähnt. Ein HF-Dip erfolgt in unseren Versuchen in den Schritten:

- Eintauchen der Probe für einige Sekunden
- langsames Herausziehen der Probe unter einem Winkel von ca. 45°
- Eintauchen der Probe in Reinstwasser
- langsames Herausziehen der Probe unter einem Winkel von ca. 45° .

Als Maß für die erfolgreiche Entfernung des Oxids wird beobachtet, wie beim Herausziehen der Probe die Flußsäure bzw. das Reinstwasser von der Probe abläuft. Wenn beide Flüssigkeiten ohne sichtbare Tropfen von der Probe ablaufen, wird angenommen, dass das Oxid vollständig entfernt ist. In Anlehnung an Abb. 2.14 zeigt Abb. 4.13 die wasserstoffterminierte Si(111)-(1x1)-Oberfläche nach einem HF-Dip.

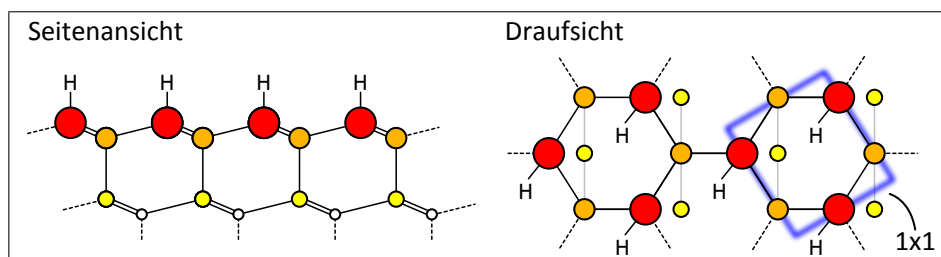


Abb. 4.13: Si(111)-(1x1)-Oberfläche nach HF-Dip

4.3.3. RCA-Reinigungsverfahren nach Lift-Off

Typische und erprobte Reinigungsverfahren für Si-Oberflächen sind die RCA-Reinigungsverfahren, die erstmals von W. Kern und D. Puotinen im Auftrag der Radio Corporation of America (RCA) in den 1960er Jahren entwickelt wurden. Die Reinigung unterteilt sich in zwei Schritte:

- RCA-1: zum Entfernen von Partikeln und organischen Verunreinigungen
- RCA-2: zum Entfernen von metallischen Verunreinigungen

Der RCA-2 Schritt kann von uns nicht verwendet werden, da sonst die aufgetragenen Metalle von der Oberfläche wieder entfernt würden. Die Anwendung der RCA-1-Reinigung ist allerdings notwendig, um Reste von PMMA zu entfernen, die nach dem Lift-Off auf der Oberfläche verblieben sind. Desweiteren sind die Proben regelmäßig normalen Umgebungsbedingungen ausgesetzt, was auch bei der gebotenen Vorsicht zu Verunreinigungen führt.

Zu den beiden RCA-Reinigungen gibt es von unterschiedlicher Seite verschiedene Rezepturen. Die von uns durchgeführte RCA-1-Reinigung geht zurück auf Fa. USI [2] und wird wie folgt zusammengestellt:

- 22,75 ml Reinstwasser und
- 4,9 ml Ammoniumhydroxid, NH_4OH (25%) im Becherglas mischen und auf 70°C erhitzen, dann
- Becherglas vom Heizer entfernen und
- 3,9 ml Wasserstoffperoxid, H_2O_2 (35%) zugeben.
- Nach weiteren 2 Minuten ist das Gemisch gebrauchsfertig

Die Probe wird für ca. 15 Minuten in die Lösung gegeben, nach Ende der Reaktionszeit unter laufendem Reinstwasser abgespült, anschließend mit N_2 abgeblasen und so getrocknet. Die gereinigten Proben werden unmittelbar vor der weiteren Prozessierung noch mit einem HF-Dip behandelt, da die RCA-Reinigung eine oxidierte Oberfläche zurückläßt.

5. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse vorgestellt. Zunächst wird ein Überblick über die einzelnen Prozessschritte gegeben. Diese Teilprozesse werden dann zu Prozessmodulen zusammengefasst.

Die Module werden jeweils als eigenständige Experimente aufgefasst, so dass die zugehörigen Ergebnisse und Schlüsse bei den jeweiligen Modulen zu finden sind. Hier erfolgt auch eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Prozessschritte der Module, wobei der Schwerpunkt auf die Parameter, die die einzelnen Teilprozesse bestimmen, gelegt wird. Dabei wird jeweils zwischen den Materialsystemen Silizium/Gold und Silizium/Aluminium unterschieden.

Die Beobachtungen zu den jeweiligen Teilprozessen werden typischerweise im direktem Zusammenhang erklärt. In Einzelfällen erfolgt die Erklärung zu einem späteren Zeitpunkt im Zusammenhang mit ähnlichen Beobachtungen aus anderen Teilprozessen. Vervollständigt wird die Dokumentation des Moduls durch die abschließende Zusammenfassung der zugehörigen Ergebnisse und Schlüsse für die einzelnen Module. Hierzu gehört auch ein Ausblick, wie die jeweiligen Teilprozesse verbessert werden können.

5.1. Überblick

Die Erzeugung eines Nanodrahtes lässt sich in die in Abb. 5.1 schematisch dargestellten Schritte unterteilen:

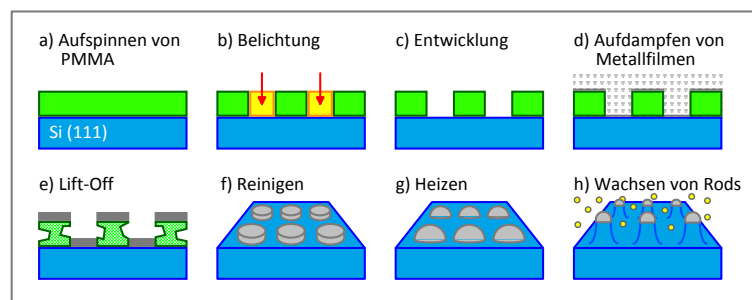


Abb. 5.1: Prozessschritte für die Präparation regelmäßig angeordneter Nanodrähte

Die einzelnen Schritte lassen sich zu folgenden Modulen zusammenfassen:

- Lithografie
 - a) Vorbereitung des Wafers und Aufspinnen von PMMA, Schneiden von Proben
 - b) Belichtung zur Strukturierung des PMMA
 - c) Entwickeln mit MIBK

- Metalldeposition und Lift-Off
 - d) Aufdampfen von Metallfilmen
 - e) Lift-Off zur Entfernung des unbelichteten PMMA
- Wachsen von Nanodrähten
 - f) Reinigung des Substrats und der Metallfilme
 - g) Bildung von Clustern durch Heizen der Probe
 - h) Wachstum von Nanodrähten mit Silan

5.2. Lithografie

Elektronenstrahlithografie (Electron Beam Lithography, EBL) ist eine Technik, um strukturierte metallische Filme auf Oberflächen zu deponieren. Die grundsätzliche Vorgehensweise ist schon in Kapitel 4.1.1, „Belichten und Entwickeln von Photolacken“ beschrieben worden. Hier folgen detailliert die Parameter, die wir in unseren Experimenten benutzt haben, sowie eine Beschreibung der beobachteten Effekte.

5.2.1. Wafer und PMMA

Bei dem verwendeten Silizium-Material handelt es sich um Float-Zone Si(111)-Wafer der Fa. Crystec. Die Wafer haben einen Durchmesser von 100 mm und sind 0,525 mm dick. Das Material ist mit Bor p-dotiert und hat eine Leitfähigkeit $> 1800 \Omega \text{ cm}$. Die Wafer sind einseitig poliert, die Oberfläche besteht aus natürlichem Siliziumoxid. Diese Angaben sind Herstellerangaben, die von uns nicht überprüft wurden. Die Herstellerangaben enthalten keinen Hinweis zur Vizinalität der Oberfläche.

Um mit EBL Strukturen auf einen Wafer aufzubringen, ist es notwendig, einen elektronenstrahlsensitiven Photolack auf dem Wafer aufzuspinnen, der dann belichtet und entwickelt werden kann. Verwendet wurde „950 PMMA A 4“ der Fa. MicroChem. Das PMMA ist mit 4% Volumenanteil in Anisol (Methylphenylether) gelöst [36].

In einem ersten Versuch wurde das PMMA direkt auf das natürliche Siliziumoxid des Wafers aufgesponnen. Nach dem Belichten und Entwickeln des PMMA und vor dem Aufbringen von Metallfilmen ist eine Reinigung der entwickelten Oberfläche notwendig, damit vor der Deposition des Metalls eine saubere Oberfläche zur Verfügung steht. Bei natürlichem Oxid als Schicht zwischen PMMA und Wafer führt die Reinigung mit HF-Säure dazu, dass sich die Oxidschicht zwischen PMMA und Wafer auflöst und der PMMA-Film abgeleitet. Abb 5.2 zeigt Aufnahmen des abgelösten Films. Dieses Unterätzen des PMMA kann durch die Vorbehandlung des Wafers mit HF-Säure vor dem Aufspinnen des PMMA verhindert werden.

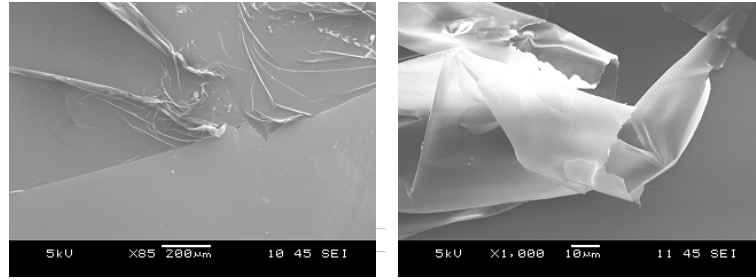


Abb. 5.2: Abgelöster PMMA-Film nach HF-Dip des belichteten und entwickelten PMMA. Das PMMA wurde vorher auf natürlichem Siliziumoxid aufgesponnen.

Für eine Schichtdicke von 200 nm wurde das PMMA mit den folgenden Parametern aufgebracht (s. auch Abb. 4.8, PMMA-Parameter):

- Aufbringen von 5 ml PMMA auf den ruhenden Wafer
- Verteilen des PMMA mittels einer Drehscheibe bei 500 U/min für 5 Sekunden.
- Ausschleudern bei 4000 U/min für 45 Sekunden
- Ausheizen des PMMA auf einer Heizplatte bei 180 °C für 70 Sekunden.

Für die einzelnen Proben wurden die Wafer nach dem Beschichten mit Hilfe einer Diamantsäge in 9 x 18 mm² große Rechtecke geschnitten. Vor dem Schneiden wurden die Wafer auf Blue-Tape aufgeklebt und verblieben dort bis zum Gebrauch im Experiment.

5.2.2. Probenstruktur

Ziel der Arbeit ist das Wachstum von Nanorods mit Hilfe von Strukturen, die über einen EBL-Prozess geschrieben werden. Nanorods wachsen unter Clustern, die durch Erhitzen kreisförmiger dünner Metallfilme über den Schmelzpunkt des Metalls hinaus erzeugt werden können. Zur Erzeugung dieser Filme werden mittels EBL kreisförmige Bereiche des PMMA belichtet und entwickelt. Um in allen Prozessschritten Effekte beobachten zu können, die vom Durchmesser der deponierten Metallfilme abhängen, wurden auf jeder Probe verschieden große Löcher hergestellt. Der allgemeine Aufbau einer typischen Probe ist in Abb. 5.3 dargestellt.

Auf den Proben werden Felder (c) mit Kreisflächen gleichen Durchmessers (a) belichtet. Die einzelnen Felder sind während des Projekts bis zu 100 x 100 Kreisflächen groß geschrieben worden. Die Markierungen (b) werden benutzt, um im SEM eine einfache Zuordnung eines Feldes zu dem jeweiligen Kreisdurchmesser vornehmen zu können. Ziel- und Istdurchmesser der Löcher können so verglichen werden. Die Lochgrößen variieren von 2 μm bis zu 40 nm Durchmesser. Der Abstand zwischen den einzelnen Löchern ist 5 μm groß. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Löchern können so ausgeschlossen werden. Die Gesamtstruktur hat eine Ausdehnung von bis zu 0,5 x 6 mm. In (d) ist eine SEM-Aufnahme des Ergebnisses abgebildet.

Auf jeder Probe sind die Felder 100 x 100 Löcher, $\varnothing = 2 \mu\text{m}$ und 100 x 100 Löcher, $\varnothing = 40 \text{ nm}$ vorhanden. Im ersten Fall kann das Feld, im zweiten Fall die Markierung mit dem bloßen Auge erkannt werden.

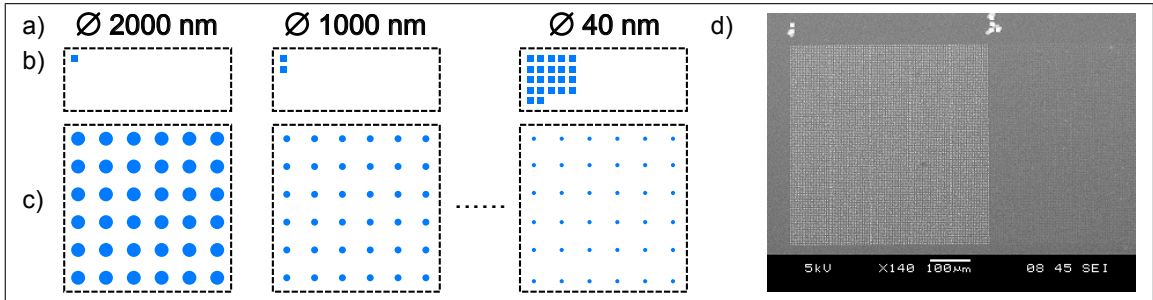


Abb. 5.3: Schema der Probenstruktur, die Größenverhältnisse sind nicht korrekt wiedergegeben. In blau: zu belichtende Strukturen. a) von links nach rechts verringert sich der Durchmesser b) Markierungen zur Identifizierung des jeweiligen Feldes im SEM c) belichtete Kreisflächen des PMMA d) SEM-Aufnahme des Ergebnisses für links: $\varnothing = 2 \mu\text{m}$, rechts: $\varnothing = 200 \text{ nm}$

Die Strukturen werden mit Hilfe der Elphy-Software der Fa. Raith definiert, die auch die Belichtung der Probe steuert. Zur Positionierung des Strahls auf der Probe wird vor Beginn der Belichtung die Ausrichtung der Probe zu den Koordinaten des Probenstisches, sowie ein Startpunkt festgelegt. Zur Belichtung wird die Gesamtstruktur durch die Software in Schreibfelder (writefields) aufgeteilt, die durch Bewegung der Probe unter dem Strahl mit Hilfe des Probenstisches angefahren werden. Das einzelne Schreibfeld wird durch Auslenkung sowie Ein- und Wegblenden des Elektronenstrahls belichtet.

Mit der Bediensoftware kann beim Mikroskopieren der angezeigte Bildausschnitt so rotiert werden, dass eine Lochreihe parallel zum Bildschirmrand ausgegeben wird. Diese Rotation muss für die Schreibfelder so eingestellt werden, dass benachbarte Schreibfelder direkt aneinander anschließen. Die Software stellt eine entsprechende Möglichkeit zur Justage (writefield alignment) zur Verfügung. Abb. 5.4 zeigt auf der linken Seite eine Teststruktur, die ohne Korrektur belichtet wurde. Auf der rechten Seite sieht man die gleiche Teststruktur mit Korrektur. Um äquidistante Kreisflächen belichten zu können, ist diese Korrektur zwingend erforderlich.

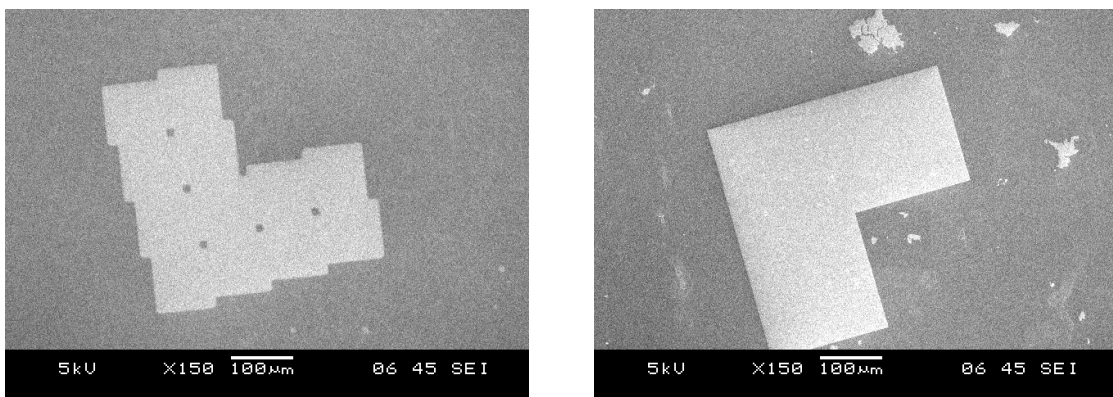


Abb. 5.4: Links: Teststruktur ohne Korrektur Rechts: mit Korrektur durch writefield alignment

5.2.3. Belichten und Entwickeln

Zur Strukturierung des PMMA sind die Schritte Belichten und Entwickeln notwendig. Im Folgenden werden die zugehörigen Parameter Flächendosis und Entwicklungszeit vorgestellt.

Die notwendige Flächendosis zur erfolgreichen Belichtung des PMMA wird als „area dose“ mit der Dimension $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ angegeben. Parameter, über welche die Flächendosis beeinflusst wird, sind im Wesentlichen: Größe der Schreibfelder und darin der Abstand zwischen zwei einzelnen Belichtungspixeln. Der minimale Abstand zwischen zwei Pixeln ist die Länge des Schreibfeldes dividiert durch 2^{16} . Limitierend für die so einstellbare Auflösung ist der minimal einstellbare Strom, der den Wert von $0,000375 \text{ nA}$ nicht unterschreiten darf. Als Parameter ergeben sich daraus für unsere Proben Schreibfelder von $100 \mu\text{m}$ Kantenlänge ($1 \text{ Pixel} = 100^{-6}/2^{16} = 1,5 \text{ nm}$) bei einer Vergrößerung von 800. Der minimale Abstand zwischen zwei belichteten Stellen in unseren Versuchen beträgt 4 Pixel. Daraus ergibt sich rechnerisch eine minimale Auflösung von 6 nm . Desweiteren bestimmt die Intensität des Elektronenstrahls die nötige Zeit, um die Flächendosis zu erreichen. Mit dem Faraday-Cup auf dem Probenstisch wird der Elektronenstrom gemessen. Dieser Strom variiert von Filament zu Filament und nimmt mit zunehmender Alterung eines Filamentes ab. Außerdem gibt es Schwankungen im Probenstrom während der Zeit, in der die Gesamtstruktur belichtet wird. Gute Werte für im Faraday-Cup gemessene Ströme sind größer $0,1 \text{ nA}$.

Die chemischen Prozesse beim Entwickeln von PMMA sind in Kapitel 4.1.1, „Belichten und Entwickeln von Photolacken“ beschrieben. Der Einfluss der Entwicklungszeit ist dabei in Abb. 4.7 schematisch wiedergegeben. Abb. 5.5 zeigt zwei Proben mit quadratischen Zielstrukturen nach Belichten, Entwickeln, Lift-Off und Beschichten mit 6 nm Gold bei unterschiedlicher Entwicklungszeit (links: 90 s , rechts: 55 s). Man sieht, dass die Iststruktur deutlich veränderte Ränder aufweist, wohingegen die rechte Probe die gewünschte quadratischen Sollstruktur aufweist. Deshalb wurde typischerweise mit einer Belichtungszeit von 55 s gearbeitet.

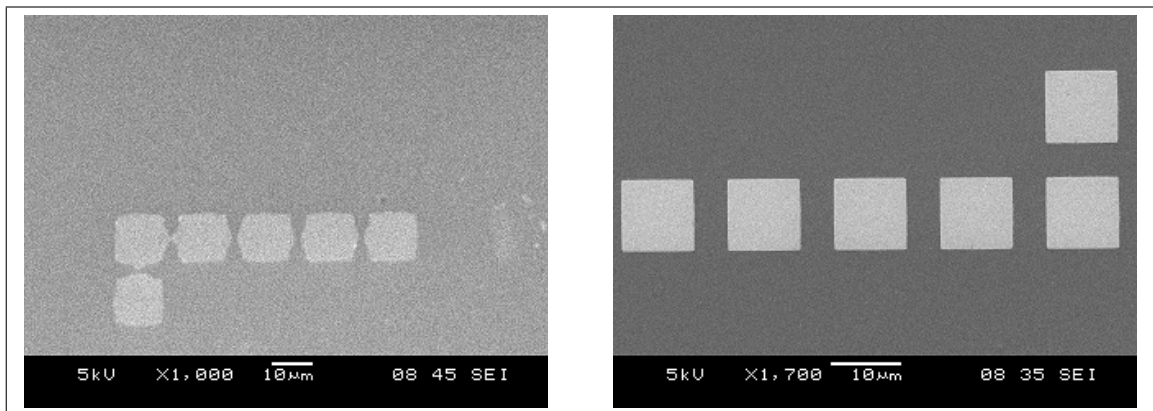


Abb. 5.5: Ergebnisse nach Belichtung, Entwicklung und Beschichtung mit 6 nm Gold. Belichtungszeiten: *Links:* 90 s , *Rechts:* 55 s

5.2.4. Zusammenfassung

Insgesamt hat sich die Vorgehensweise, viele Löcher unterschiedlicher Größe gleichzeitig zu schreiben, bewährt, da eine Vielzahl von Parametern gleichzeitig beobachtet werden kann. Die Grenzen der Vorgehensweise zeigen sich darin, dass z. B. die Korrektur der Rotation der Schreibfelder nur lokal exakt funktioniert. Mehrere Millimeter auseinanderliegende Positionen werden nicht immer exakt aneinandergelegt. Desweiteren sind die weiter unten beschriebenen Belichtungsparameter wie die Flächendosis abhängig vom Arbeitsabstand. Es kann Ungenauigkeiten bei der Belichtung geben, wenn die Probe nicht exakt senkrecht zum Elektronenstrahl positioniert ist.

Desweiteren wird festgehalten, dass Strukturen nur dann erfolgreich geschrieben werden können, wenn Belichtung und Entwicklung optimiert werden. Die Parameter sind direkt abhängig von der Beschichtung des Wafers. Bei inhomogener Beschichtung kann der Erfolg auch von dem Ort, an dem die Probe aus dem Wafer entnommen wurde, abhängen. Entsprechende Tests müssen für jeden neu beschichteten Wafer durchgeführt werden.

Abb. 5.6 zeigt 6 nm dicke Goldfilme. Der Rand der Kreise weist mehr oder weniger starke „Ausfransungen“ auf. Das beste Ergebnis wird bei einer Flächendosis von $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Entwicklungszeit von 55 s erreicht.

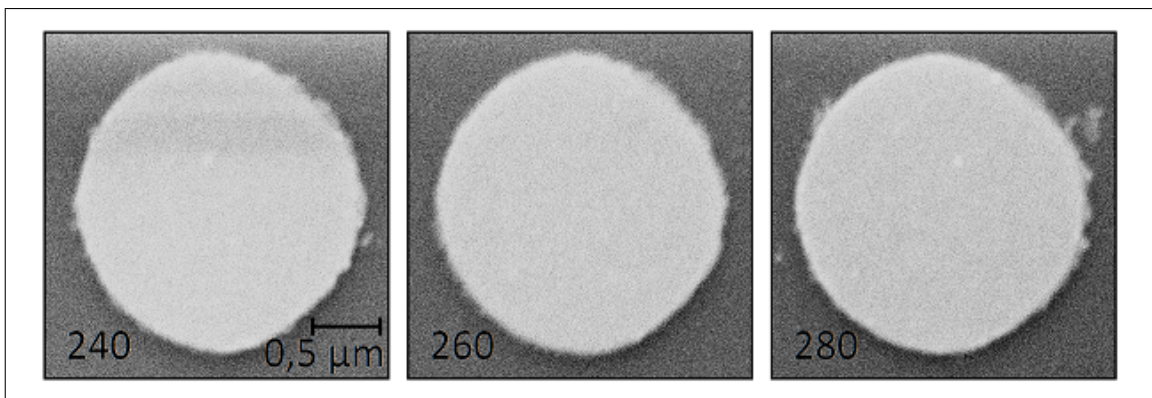


Abb. 5.6: Ergebnis nach Belichtung, Entwicklung, Lift-Off und Deposition von 6 nm Gold für unterschiedliche Flächendosen von 240 - 280 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

Die weiteren Belichtungsparameter für diese Probe waren: Apertur = 1, Beschleunigungsspannung = 30 kV, Spotsize = 45, Arbeitsabstand = 7 mm. Die Vergrößerung betrug 800 bei einer Schreibfeldgröße von $100 \mu\text{m}$ und einem Abstand von 4 Pixeln = 6 nm zwischen zwei Belichtungspositionen.

5.3. Metalldeposition und Lift-Off

Nach Herstellung einer Probe mit durch EBL strukturierter PMMA-Oberfläche folgen die Schritte „Deposition der Metallfilme“ und „Lift-Off des PMMA“. Diese beiden Prozesse werden nachfolgend beschrieben.

5.3.1. MBE

Der physikalische Hintergrund des MBE-Prozesses ist in Kapitel 4.1.2, „MBE zum Aufdampfen von Metallfilmen“ eingehend erklärt. Hier werden die Strategien, die für die Materialsysteme Silizium/Gold und Silizium/Aluminium gewählt wurden, vorgestellt. Für alle Proben und Materialien wurde eine Aufdampfrate von $0,3 \text{ \AA}/\text{sec}$ verwendet. Dies ist die niedrigste Rate, die noch stabil eingestellt werden kann.

5.3.1.1. Deposition von Aluminium

Die besondere Schwierigkeit beim Einsatz von Aluminium als Katalysator ist die hohe Neigung von Aluminium zur Oxidation. Durch den Einsatz von EBL zur Strukturierung der Oberfläche und dem damit verbundenen Prozess des Lift-Off, kommt die beschichtete Probe zwangsläufig mit Luftsauerstoff in Kontakt, und das Aluminium oxidiert. Um diesem Prozess entgegenzuwirken, wurde bei einigen Proben die Aluminiumschicht nach dem Bedampfen zusätzlich mit einer Siliziumschicht abgedeckt. Das Silizium auf der Oberfläche des Aluminiums diffundiert bei der Clusterbildung in das Aluminium und bildet ein Silizid. Dies bewirkt jedoch keine grundsätzliche Störung des VLS-Prozesses. Abb. 5.7 zeigt schematisch den Aufbau dieser Proben.

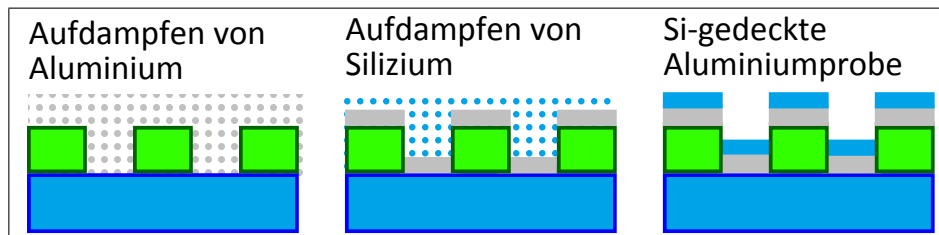


Abb. 5.7: Schematische Darstellung der Deposition von Aluminium auf dem entwickelten PMMA-Film, sowie die Abdeckung des Aluminiums mit Silizium

Um die Wirksamkeit dieser Si-Kappe zu überprüfen, wurde eine XPS-Untersuchung vorgenommen. Da eine orts aufgelöste Untersuchung mit dem vorhandenen XPS-System nicht möglich ist, wurden die dafür benutzten Proben nicht strukturiert. Vor der Präparation der Schichten wurde das PMMA mit Aceton entfernt und ein HF-Dip durchgeführt. Auf einer der Proben wurde eine 3 nm dicke Schicht Aluminium auf das Si(111) aufgetragen und mit einer 3 nm dicken Schicht Silizium bedeckt. Als Referenz diente eine Probe, bei der das Si(111) nur mit einer 3 nm dicken Aluminium-Schicht bedampft wurde. Abb. 5.8 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung.

5. Experimentelle Ergebnisse

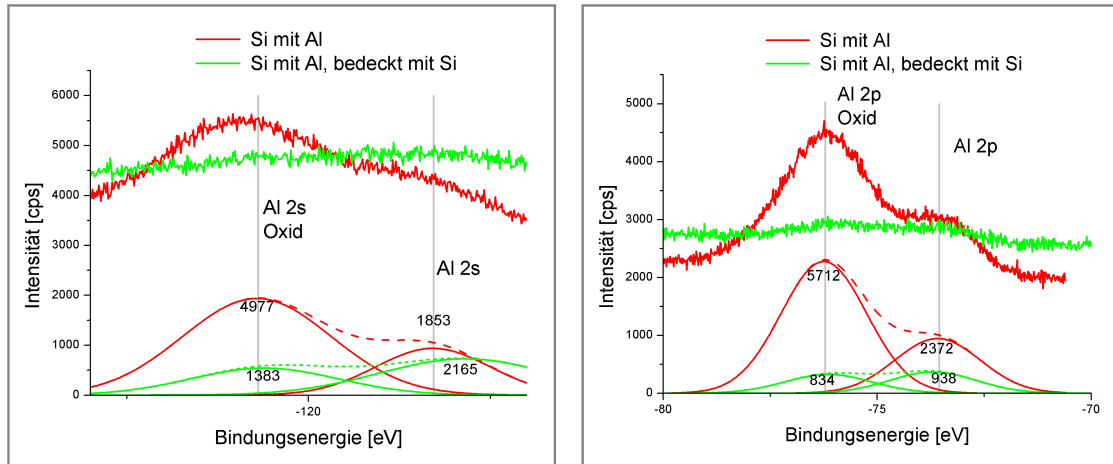


Abb. 5.8: XPS-Analyse des Al_{2s}- und Al_{2p}-Peaks: *rot*: nach Deposition von 3 nm Al auf Si(111), *grün*: nach Deposition von 3 nm Al auf Si(111) und anschließender Deposition von 3 nm Si. Erkennbar ist das günstigere Verhältnis der integralen Intensitäten von Aluminiumoxid zu Aluminium bei dem mit Silizium bedeckten Aluminium-Film.

Das Verhältnis der integralen Intensitäten von Aluminiumoxid zu Aluminium beträgt für die nur mit Al bedeckte Probe: Al_{2s}: 2,68 und Al_{2p}: 2,41. Die zusätzlich mit Si bedeckte Probe weist ein Verhältnis von Al_{2s}: 0,64 und Al_{2p}: 0,89 auf. Das Verhältnis ist bei der mit Si bedeckten Probe signifikant geringer. Da für dickere Si-Bedeckungen die Intensität des Aluminiumpeaks durch das darauf liegende Silizium zu klein wird, um quantitative Aussagen zu machen, wurden keine Messungen für dickere Si-Schichten durchgeführt. Es ist eine sinnvolle Annahme, dass dickere Schichten einer Aluminiumoxidbildung besser entgegenwirken. Proben, die aus dem Materialsystem Silizium/Aluminium bestehen, werden im Weiteren Aluminiumproben genannt.

5.3.1.2. Deposition von Gold

In der Hauptsache wurde mit dem Materialsystem Silizium/Gold gearbeitet. Untersucht wurden Proben mit Filmdicken zwischen 6 nm und 24 nm. Abb. 5.9 zeigt schematisch den Aufbau der Proben. Proben, die aus dem Materialsystem Silizium/Gold bestehen, werden im Weiteren Goldproben genannt.

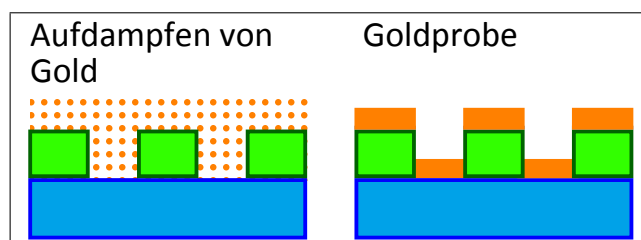


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Deposition von Gold auf dem entwickelten PMMA-Film

5.3.2. Lift-Off

Der Lift-Off-Prozess dient dazu, nach der Deposition der Metalle von einer mit EBL strukturierten Probe das restliche PMMA und das darauf anhaftende Metall zu entfernen. Desweiteren sollen in den vorher entwickelten und beschichteten Bereichen Metallfilme auf dem Substrat zurückbleiben. Es gibt also die zwei Zielsetzungen:

- Entfernung des PMMA
- Erhaltung der deponierten Metallfilme.

Der Lift-Off wird typischerweise durch Einlegen der Probe in Aceton durchgeführt, da PMMA in Aceton löslich ist. Die Ablösung von nicht mit Metall beschichtetem PMMA kann so in einigen Minuten durchgeführt werden. Die Dauer der Einwirkung des Acetons bei beschichteten Proben ist für den Erhalt der Filme unkritisch, da Aceton den Metallauftrag nicht angreift. Nach Spülen mit Propanol und Trockenblasen mit Stickstoff ist das PMMA vollständig entfernt.

Der Ablösungsprozess geschieht von den Rändern der Probe her, an denen das Aceton das zwischen Substrat und Metall befindliche PMMA auflöst und so den Metallfilm unterkriecht, was dann zu dessen Ablösung führt. Voraussetzung dafür ist, dass das PMMA an den Rändern und an den Strukturgrenzen nicht von Metall bedeckt ist, damit das Aceton eindringen kann. Die Metallfilme auf dem PMMA und auf dem Substrat dürfen nicht zusammenwachsen, da sonst die auf dem Substrat haftenden Filme ein Ablösen des PMMA verhindern oder die Randstrukturen nicht sauber ausgebildet werden. Im ungünstigsten Fall wird der auf dem Substrat aufgedampfte Metallfilm wieder abgelöst. Abb. 5.10 zeigt eine Probe, bei der eine 100 nm dicke Goldschicht auf 200 nm dickem PMMA deponiert wurde. An den Strukturgrenzen hat sich ein durchgehender Goldfilm gebildet, der durch die Verbindung mit dem Substrat beim Lift-Off nicht abgelöst werden kann. Das umliegende PMMA wurde entfernt, weil sich unter der großen homogenen Fläche das PMMA durch Unterkriechen mit Aceton auflöst und bei gleichzeitigem Ultraschallbad die Fläche aufbricht.

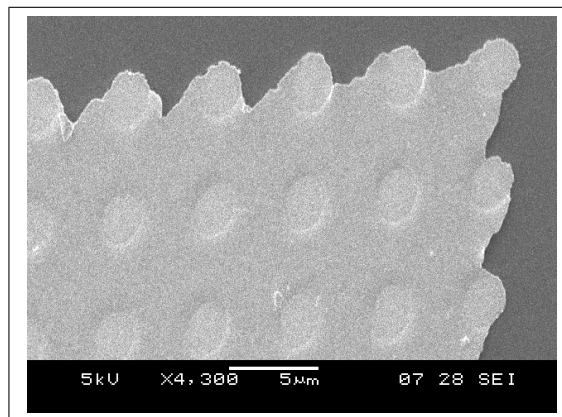


Abb. 5.10: Schlechter Lift-Off durch im Verhältnis zur PMMA-Dicke zu dicke Metallschicht. Das Aceton löst den Goldfilm nicht ab. Hier: 100 nm Gold bei 200 nm PMMA.

5.3.2.1. Lift-Off für Aluminiumproben

Das Einlegen der Aluminiumproben in Aceton führte nicht zu einem erfolgreichen Lift-Off. Ein Erhitzen des Acetons, um den Ablöseprozess zu beschleunigen, führte auch nach mehrstündigem Bad von Aluminiumproben bei Temperaturen von 60 °C nicht zum Erfolg. Allerdings zeigte die Aluminium beschichtete PMMA-Oberfläche nach dieser Behandlung Risse (Abb. 5.11, linke Seite).

Schließlich wurde die Probe in 60 °C heißes Aceton im Ultraschallbad gelegt. Dabei lösten sich das PMMA und größere Teile der Aluminiumfilme ab. So behandelte Proben waren zwischen den gewünschten Strukturen nicht sauber, sondern wiesen Reste von Aluminium auf, die nach der Auflösung des PMMA auf der Oberfläche verbleiben. Die Aufnahme einer solchen Probe ist in Abb. 5.11, rechte Seite abgebildet.

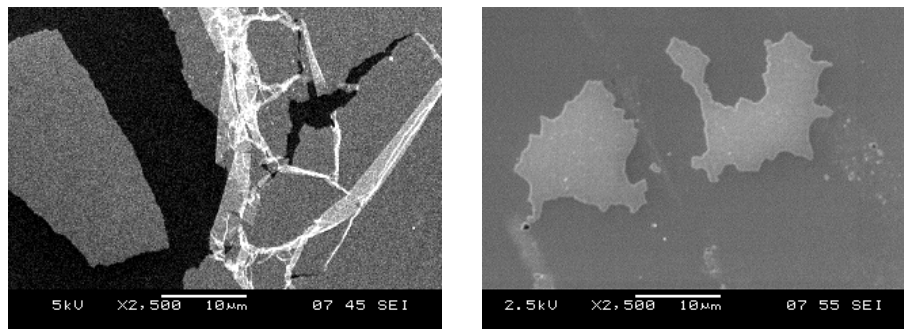


Abb. 5.11: Aluminiumprobe nach Deposition von 6 nm Al, *Links:* „Risse“ nach Lift-Off in 60 °C heißem Aceton ohne Ultraschall *Rechts:* „Flakes“ nach Lift-Off in 60 °C heißem Aceton mit Ultraschall

Um diese Reste zu entfernen, wurde die Probe im Anschluss an das Bad in Aceton mit Propanol gespült, was die Sauberkeit der Oberfläche verbesserte. Als erfolgreiche Lift-Off-Prozedur für Aluminiumproben ergab sich schließlich die folgende Vorgehensweise:

- Einlegen der Probe für 6 min in 40 °C heißes Aceton im Ultraschallbad
- Herausnahme der Probe unter Spülen mit Aceton und Einlegen in kaltes Aceton
- Herausnahme der Probe unter Spülen mit Aceton und Einlegen in kaltes Propanol
- Herausnahme der Probe unter Spülen mit Propanol
- Trocknen durch Abblasen mit Stickstoff

Diese Prozedur weicht deutlich von dem typischen Verfahren einen Lift-Off mit Aceton, bei Raumtemperatur und ohne Ultraschall durchzuführen, ab. Deshalb sind Untersuchungen durchgeführt worden, um zu klären, warum sich das PMMA nur mit diesem Aufwand ablösen lässt. Die Grundannahme ist dabei, dass Veränderungen des PMMA während der vorhergehenden Prozesse zu dem beobachteten Effekt führen.

Als ein möglicher Grund wurde eine Erhitzung der Oberfläche durch den MBE-Prozess angenommen. Messungen ergaben, dass die Temperatur auf der Oberfläche der Probe nach dreiminütigem Materialauftrag bei einer Aufdampftrate von 0,3 Å/sec ca. 75 °C betrug. Ein „Nachbacken“ des PMMA durch den MBE-Prozess und eine damit verbundene Strukturänderung kann also ausgeschlossen werden.

5. Experimentelle Ergebnisse

Ein weiterer möglicher Grund ist die hohe Reaktionsfreudigkeit von Aluminium. Die Annahme ist, dass an der Grenzfläche zwischen Aluminium und PMMA eine Reaktion stattfindet, die zu einer strukturellen Änderung des PMMA führt und so eine Ablösung erschwert. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden unstrukturierte, mit PMMA bedeckte Proben mit Gold bzw. Aluminium bedampft und eine XPS-Analyse durchgeführt.

Abb. 5.12 zeigt die XPS-Spektren einer mit 3 nm Aluminium bedeckten PMMA-Schicht. Links sind die Al_{2p} -Peaks und rechts die Al_{2s} -Peaks abgebildet. Dabei zeigen die Al_{2s} -Peaks die erwarteten Emissionslinien von Aluminium und Aluminiumoxid. Der Aluminiumoxid-peak der obersten Lage ist deutlich stärker ausgeprägt, als der Peak der darunter liegenden Aluminiumschicht. Die Zusammensetzung der Emissionslinie des Al_{2s} ist qualitativ im Inset gezeigt [34]. Erstaunlich ist hier, dass die Emissionslinie des Karbid eine deutlich höhere Intensität aufweist als die des reinen Aluminium. Die Analyse der Al-Emissionslinien zeigt also eine Karbidbildung, die nicht vernachlässigt werden kann.

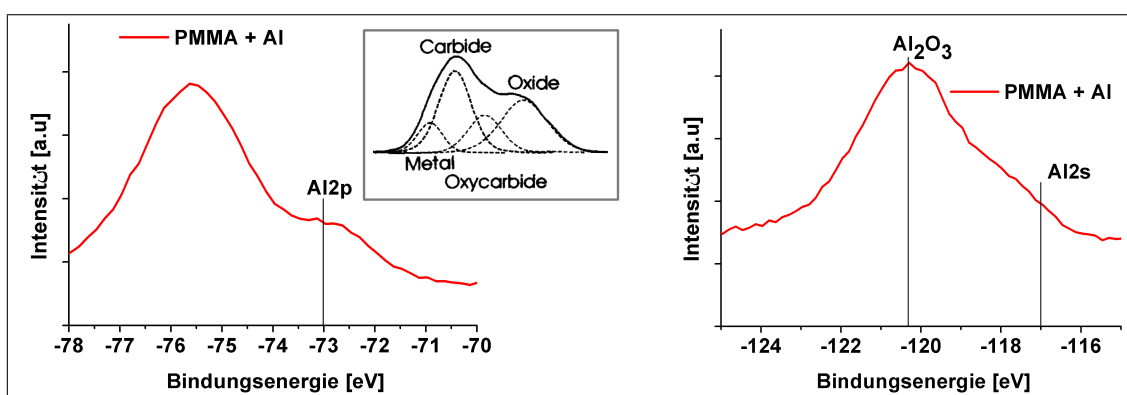


Abb. 5.12: Aluminium-Peaks einer mit 3 nm Al bedeckten PMMA-Schicht. *Links:* Al_{2p} , *Rechts:* Al_{2s} , *Inset:* qualitative Zusammensetzung des Al_{2s} -Peaks [34]

Die Analyse der chemischen Verschiebungen des Kohlenstoff-1s-Peaks gibt weiteren Aufschluss über die Veränderungen des PMMA durch den Al-Film. In Abb. 5.13 sind die Bindungsenergien typischer Verbindungen mit Kohlenstoff dargestellt [41].

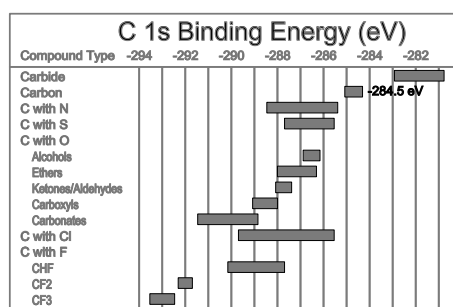


Abb. 5.13: Bindungsenergien und Elementverbindungen von Kohlenstoff [41]

Verglichen werden im Weiteren die C_{1s} -Peaks von Si-Proben: a) PMMA ohne Metallauflauf, b) PMMA mit 3 nm Gold und c) PMMA mit 3 nm Aluminium. Die Ergebnisse der Messungen nach Abzug des Shirley-Backgrounds (vergl. Abschnitt 3.2.3, „Auswertung der Spektren“) sind in Abb. 5.14 dargestellt. Man erkennt, dass die Messwerte eine Erhöhung der Intensität für die Materialkombination PMMA mit Al bei Bindungsenergien zwischen 280 eV und 283 eV aufweisen, die so weder bei der mit Gold beschichteten Probe, noch bei

5. Experimentelle Ergebnisse

der Probe mit reinem PMMA-Film zu finden ist. Für dieses lokale Maximum kommt aus der Aufstellung in Abb. 5.13 nur ein Karbid als mögliche Ursache in Frage. Dies spricht ebenfalls für die Bildung einer Verbindung von Aluminium und Kohlenstoff.

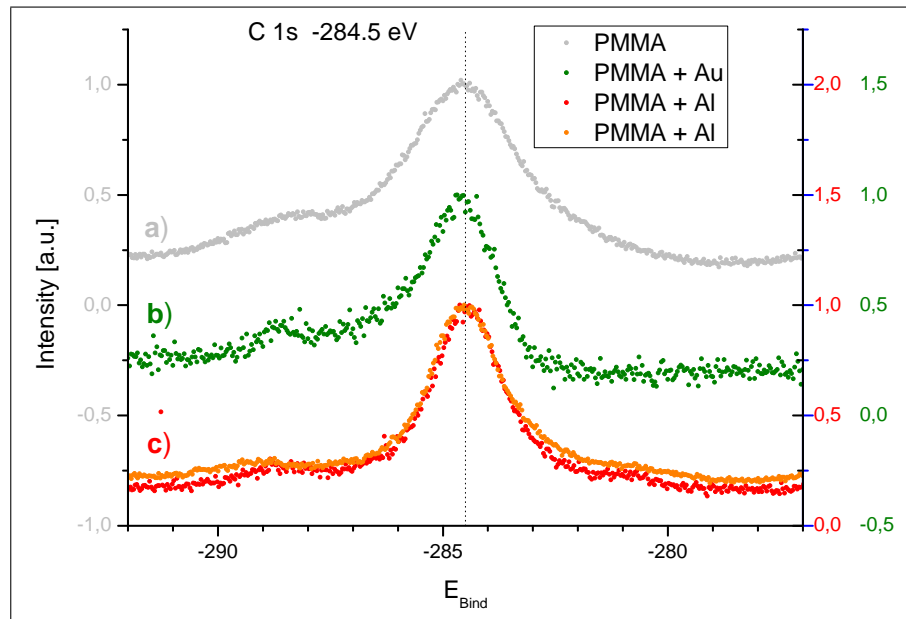


Abb. 5.14: C_{1s} -Peaks für PMMA, PMMA mit 3 nm Au, PMMA mit 3 nm Al, jeweils nach Abzug des Shirley-Background. Gelb: lokales Maximum für PMMA mit Al

Unter Berücksichtigung der Emissionslinie für Karbide zeigt Abb. 5.15, dass das gemessene Spektrum modelliert werden kann. Da keine anderen Kohlenstoffverbindungen in diesem Energiebereich vorhanden sind, ist die Annahme sinnvoll, dass sich durch den Auftrag von Aluminium auf das PMMA Karbide bilden, die die Ablösung des Aluminium-PMMA-Films erschweren.

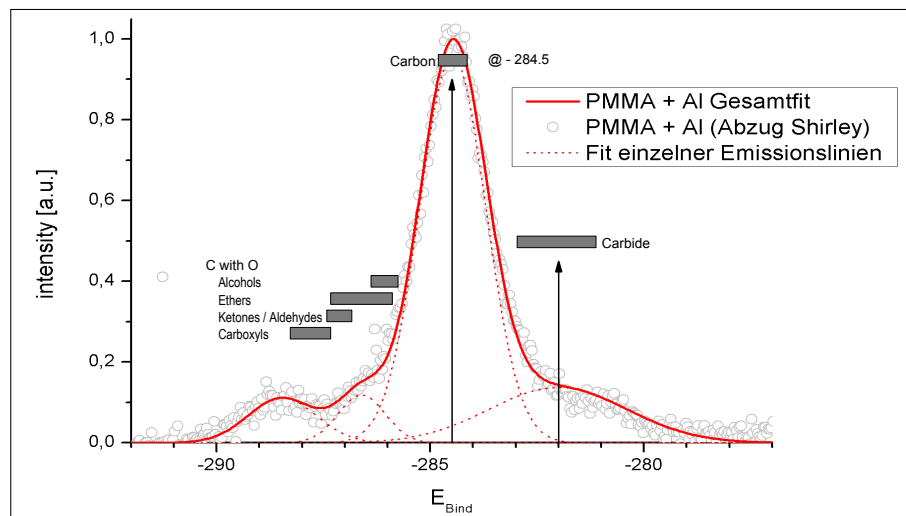


Abb. 5.15: Gemessenes XPS-Spektrum für Aluminium auf PMMA und Modellierung der Messdaten durch Anfitzen von Emissionslinien.

5.3.2.2. Lift-Off für Goldproben

Für den Lift-Off von Goldproben wurde der gleiche Prozess wie oben für Aluminium beschrieben verwendet. Erfahrungen aus anderen Projekten der Arbeitsgruppe weisen aber darauf hin, dass der Lift-Off für Goldproben auch mit weniger Aufwand möglich ist. Eine entsprechende Anpassung des Ablaufs für Goldproben wurde nicht versucht.

5.3.3. Metallfilme

Nach erfolgreichem EBL-Prozess befinden sich die Metallfilme auf der Substratoberfläche. Im Folgenden werden SEM- und AFM-Aufnahmen der Metallfilme nach Entfernen des PMMA durch den Lift-Off-Prozess, aber vor der Reinigung mit RCA vorgestellt. Die Durchmesser der Filme wurden über die Halbwertsbreiten (Full Width at Half Maximum, FWHM) der Profile bestimmt.

5.3.3.1. Aluminiumfilme

Abb. 5.16 zeigt SEM-Aufnahmen von Aluminiumfilmen auf Si(111) aus einem frühen Projektstadium. Da die Helligkeitswerte in SEM-Aufnahmen von Material und Struktur der Oberfläche abhängen, kann auf der Basis von SEM-Bildern keine Analyse der Filmdicke durchgeführt werden.

Die Abstände zwischen den einzelnen Filmen betragen $10\ \mu\text{m}$. Zeile a) enthält Abbildungen zu Aluminiumfilmen mit einem Zieldurchmesser von $1\ \mu\text{m}$: in a1) als Übersicht, in a2) als Detailaufnahme. Über die eingezeichnete Linie wurde ein Linescan durchgeführt. In a3) finden sich die zu dem Linescan aus a2) gehörenden Daten zur Bestimmung der Clusterdurchmesser. Analog die Abbildungen in Zeile b) für einen Zieldurchmesser von $400\ \text{nm}$. Die gemessenen Durchmesser weichen von den Zieldurchmessern um $300\ \text{nm}$ bis $400\ \text{nm}$ ab. Grund hierfür ist der Proximity-Effekt beim Belichten des PMMA.

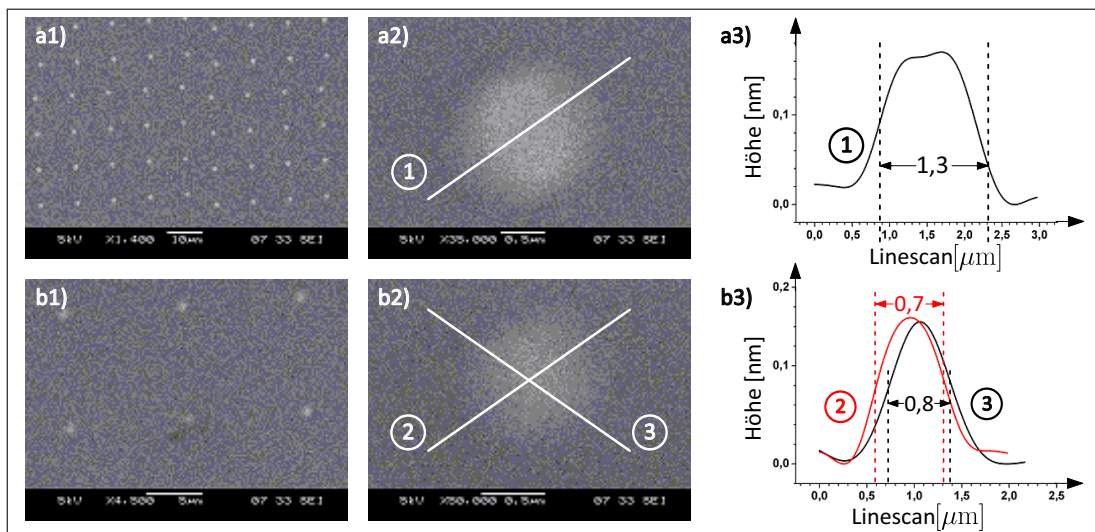


Abb. 5.16: SEM-Aufnahmen von Aluminiumfilmen. a) Übersicht b) Detailaufnahme mit Linescan-Position c) Linescan zur Bestimmung der Filmdurchmesser

5.3.3.2. Goldfilme

Abb. 5.17 zeigt AFM-Aufnahmen von Goldfilmen mit einem Zieldurchmesser von $1\ \mu\text{m}$ und einem Goldauftrag von $15\ \text{nm}$. Die Abstände zwischen den einzelnen Filmen betragen $5\ \mu\text{m}$. In a) ist eine Übersicht, in b) eine Detailansicht von 4 Metallfilmen abgebildet. Teil c) zeigt die dreidimensionale Darstellung der Filme.

Auffallend und unerwartet sind hier die Randbereiche der Filme, die einen zusätzlichen Materialauftrag in einer Vorzugsrichtung aufweisen. Vor allem die Höhe der daraus resultierenden Spitzen auf der Fläche erstaunt.

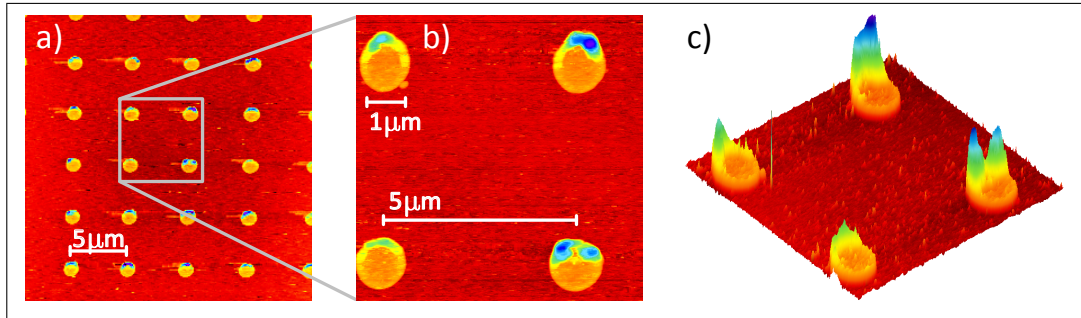


Abb. 5.17: AFM-Aufnahmen von einem $15\ \text{nm}$ Goldfilm. a) Übersicht b) Detailansicht c) 3D-Darstellung. Es existiert ein zusätzlicher Materialauftrag am Rand mit Vorzugsrichtung.

Abb. 5.18 zeigt Linescans zu Abb. 5.17 b). Die weißen Linien in a) kennzeichnen die Scans, die Numerierung weist auf die Scandiagramme in b) und c) hin. b) zeigt die Abstände zwischen den einzelnen Filmen, c) das Profil des zusätzlichen Materials im Detail. Der Abstand zwischen den einzelnen Filmen entspricht dem Sollabstand von $5\ \mu\text{m}$.

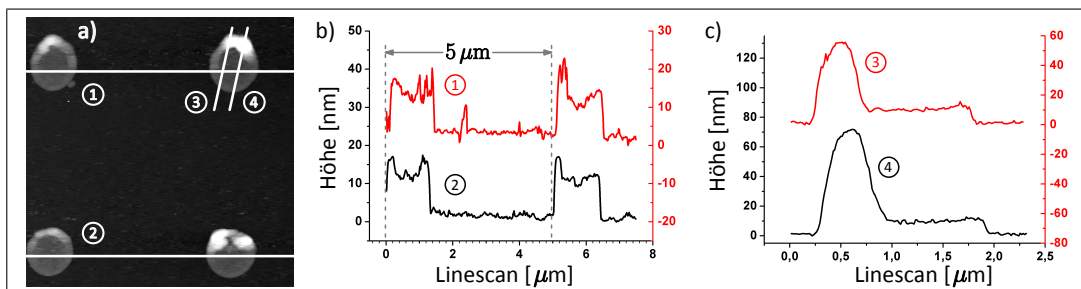


Abb. 5.18: AFM-Aufnahme von einem $15\ \text{nm}$ dicken Goldfilm. a) Übersicht mit Linescanlinien b) Linescan zur Bestimmung der Abstände zwischen den Filmen c) ca. $50\ \text{nm}$ zusätzlicher Materialauftrag am Rand der Filme

Abb. 5.19 zeigt den möglichen Ursprung des zusätzlichen Materialauftrags. Der Molekularstrahl breitet sich ausgehend von der angeschmolzenen Goldoberfläche in alle Raumrichtungen aus. Da die Ausdehnung der Struktur auf der Probe ca. $6\ \text{mm}$ beträgt, liegen die zu beschichtenden Vertiefungen im PMMA bis zu $3\ \text{mm}$ außerhalb der Senkrechten zum Schmelzpunkt. Bei $3\ \text{cm}$ Abstand zum Tiegel treffen die Molekularstrahlen mit einem Winkel von ca. 6° auf die Probe auf. Die zu beschichtenden Flächen werden entsprechend nicht gleichmäßig beschichtet. Bei den gezeigten Proben beträgt die Höhe des zusätzlich aufgedampften Materials ca. $50\ \text{nm}$.

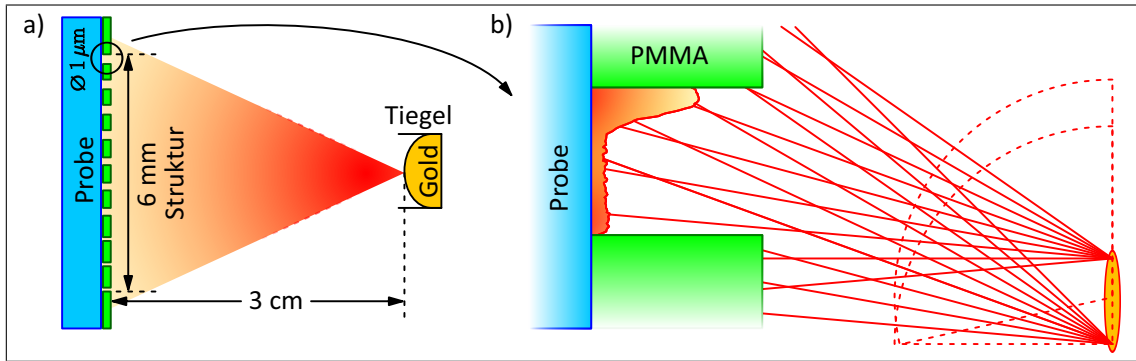


Abb. 5.19: Schematische, nicht maßstabgerechte Darstellung der Geometrie beim Aufdampfen von Metallfilmen. a) Geometrie von Probe und Tiegel b) Molekularstrahlen beim Auftreffen auf das strukturierte PMMA

Eine zusätzlicher Grund für diesen Effekt kann eine Verkippung der Probe durch nicht exakt parallele Einstellung der Probenposition zum Tiegel sein. Durch fehlerhafte manuelle Einstellung kann es zu einer Schrägstellung der Probe über dem Tiegel kommen. Bei kleineren Durchmessern der Kreisflächen sind diese Effekte nicht zu beobachten. Grund hierfür ist eine günstigere Lage der entsprechenden Kreisflächen zum Molekularstrahl. Winkelfehler wirken sich hier nicht in erkennbaren Maße aus.

In Abb. 5.20 zeigt eine Analyse der Durchmesser von Filmen mit 12 nm Dicke auf Basis von 2 Linescans pro Cluster. Die Linescans wurden jeweils orthogonal zueinander durch den Mittelpunkt der Kreisfläche der Cluster gelegt.

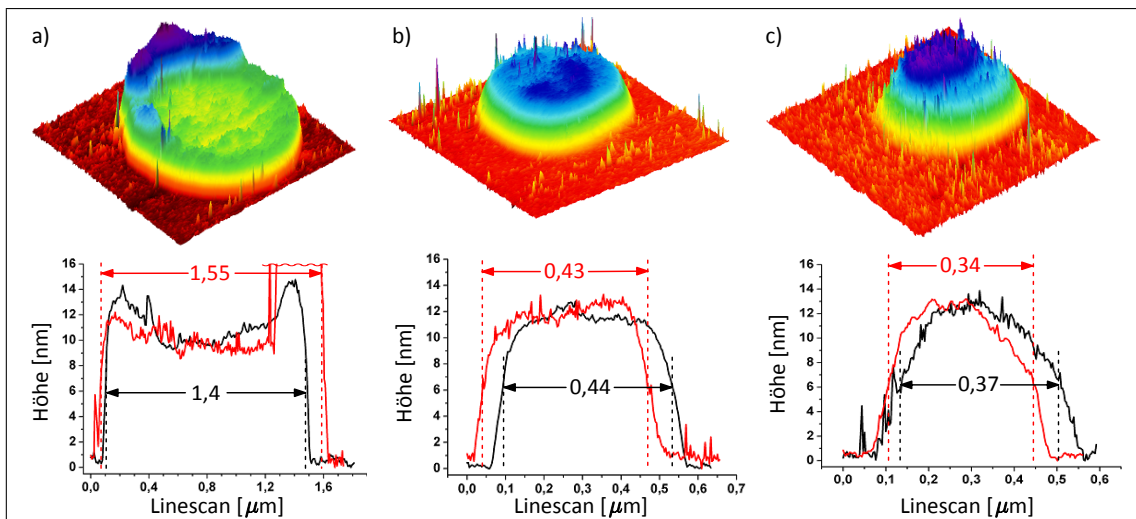


Abb. 5.20: Analyse von 12 nm dicken Goldfilmen bei verschiedenen Solldurchmessern: a) 1 µm b) 200 nm c) 100 nm. Die Istdurchmesser weichen ab, die Filmdicken sind identisch. In a) ist das Profil ohne das zusätzliche Randmaterial dargestellt. Die Form der Filme wird mit abnehmendem Durchmesser zunehmend sphärisch.

5. Experimentelle Ergebnisse

Die gemessenen Durchmesser weichen von den Solldurchmessern ab: a) Soll: $1\ \mu\text{m}$, Ist: $1,48\ \mu\text{m}$ b) Soll: $200\ \text{nm}$, Ist: $440\ \text{nm}$ c) Soll: $100\ \text{nm}$, Ist: $360\ \text{nm}$. Der Grund hierfür ist, wie bei den Aluminiumproben, der Proximity-Effekt beim Belichten des PMMA. Die Dicke der Goldfilme ist bei allen Durchmessern identisch. Abgesehen von dem durch Winkelfehler beim Aufdampfen bedingten zusätzlichen Materialauftrag am Rand der Kreisflächen gibt es keine Effekte, die die Dicke der Filme beeinflussen.

Desweiteren zeigt Abb. 5.20, dass sich die Form der Cluster mit abnehmendem Durchmesser verändert. Bei einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ zeigt sich eine Erhöhung an den Rändern, bei $200\ \text{nm}$ zeigt sich ein Plateau und bei $100\ \text{nm}$ nähert sich die Form einer Kugel an. Mit abnehmendem Durchmesser werden die Filme an den Rändern zunehmend „rund“. Erklärt werden kann die Form der Cluster mit kleinen Durchmessern mit der Wulff-Konstruktion. Mit Kenntnis der freien Energien der Oberflächen jeder möglichen Orientierung, die die Kristalloberflächen annehmen können, kann mit geometrischen Mitteln eine Gleichgewichtsstruktur (Equilibrium Cystal Structure, ECS) angenähert werden. Abb. 5.21 zeigt zum Vergleich einen Blei-Cluster auf einer Cu(111)-Oberfläche, der annähernd die gleiche Größe aufweist wie der in Abb. 5.20 in c) gezeigte Goldcluster. Die Orientierungen der einzelnen Oberflächen, aus denen sich der Kristall zusammensetzt, sind in der STM-Aufnahme links gut erkennbar. Die rechte Seite belegt mit einem Linescan die Vergleichbarkeit der Größen (beides aus [10]). Voraussetzung für die Bildung von ECS ist unter anderem eine gute Diffusion der Metallpartikel auf dem jeweiligen Substrat.

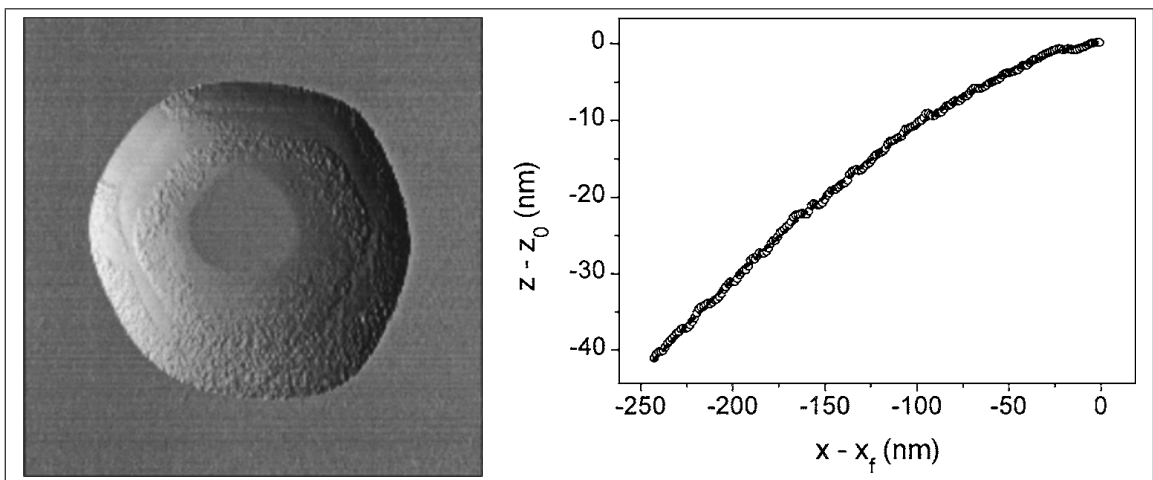


Abb. 5.21: *Links:* STM-Aufnahme einer Pb-ECS auf Cu(111) *Rechts:* zugehöriger Linescan [10]

Für die Form der in Abb. 5.20, a), b) gezeigten Cluster ist das von Gold bevorzugte Inselwachstum nach dem Volmer-Weber-Mechanismus verantwortlich. Beim Aufdampfen bilden sich zunächst ECS aus. Hinreichend hohe ECS wachsen in die Breite und bilden so eine geschlossene Schicht.

Abb. 5.22 zeigt exemplarisch AFM-Aufnahmen eines a) Films und b) Clusters, der durch Erhitzen eines Metallfilms gebildet wurde. Man sieht, dass der zusätzliche Materialauftrag durch den Heizvorgang in den Cluster übergeht. Es kommt nicht zu einer Deformation der zugrunde liegenden Kreisfläche.

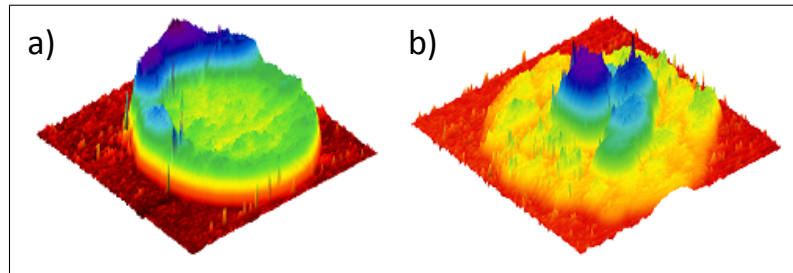


Abb. 5.22: AFM-Aufnahmen a) eines Au-Films mit $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser, b) nach Clusterbildung durch Heizen

5.3.4. Zusammenfassung

Wir konnten zeigen, dass sich sowohl für Gold, als auch für Aluminium Metallfilme als Kreisflächen in größeren Strukturen herstellen lassen. Die Durchmesser der Filme variieren zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $100\ \text{nm}$. Die gemessenen Istdurchmesser weichen, bedingt durch den Proximity-Effekt, von den Solldurchmessern ab.

Die besonderen Erfordernisse im Umgang mit Aluminium wurden beschrieben. Eine Untersuchung der Grenzfläche von Aluminium und PMMA belegt, dass sich hier Aluminiumkarbid bildet, das den Lift-Off bei Aluminiumproben erschwert. Es wurde eine erfolgreiche Strategie für den Lift-Off bei Aluminiumproben entworfen.

Zu prüfen ist, ob die Verwendung anderer Fotolacke Verbesserungen bei der Genauigkeit der geschriebenen Strukturen mit sich bringt. Der schon in Kapitel 4.1.1, „Belichten und Entwickeln von Photolacken“ vorgeschlagene Auftrag von LOR vor dem Auftrag von PMMA kann helfen, den Lift-Off-Prozess sowohl für Gold, als auch für Aluminiumproben zu vereinfachen. Mit guter Wahrscheinlichkeit ist eine weitere Optimierung des Belichtungs- und Entwicklungsprozesses, insbesondere in Abhängigkeit von den Zieldurchmessern der Kreisflächen, möglich.

Der beschriebene zusätzliche Materialauftrag auf den Rändern von Filmen kann verhindert werden, wenn die Strukturgröße verringert wird. Die derzeitige Probenstruktur ist durch das Ziel, möglichst umfangreiche Strukturen zu schreiben, ca. $6 \times 0,5\ \text{mm}^2$ groß. Mit den im nächsten Kapitel beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, dass das kontrollierte Wachstum von Nanodrähten ein definiertes Verhältnis von Filmdurchmesser zu Filmdicke notwendig macht. Die Anfertigung von Proben mit unterschiedlichen Durchmessern ist dann nicht mehr sinnvoll, entsprechend wird die Probenstruktur kleiner, und eine genaue Positionierung der Probe über dem Molekularstrahl wird möglich.

Desweiteren konnten wir zeigen, dass Goldfilme mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ makroskopisches Verhalten aufweisen, wohingegen Filme mit Durchmessern um $200\ \text{nm}$ als Nanopartikel angesehen werden können.

5.4. Wachstum von Nanodrähten

5.4.1. Zustand der Oberflächen nach Durchlaufen der einzelnen Prozesse

Voraussetzung für das Wachstum von Nanodrähten sind Metallcluster, die durch Heizen aus Metallfilmen gebildet werden. Diese Metallfilme und die Substratoberfläche wurden in der bisherigen Probenherstellung verschiedenen Prozessen ausgesetzt und müssen vor dem Heizen gereinigt werden. Der von uns benutzte RCA-1-Reinigungsprozess ist in Abschnitt 4.3.3, „RCA-Reinigungsverfahren nach Lift-Off“ beschrieben.

An diese Reinigungsprozedur schließt sich noch ein HF-Dip an (Abschnitt 4.3.2, „HF-Dip“). Die Reinigung führt für Goldproben zu guten Ergebnissen und erweist sich empirisch als notwendig für das Wachstum von Drähten.

Für eine Reinigung der Aluminiumproben eignet sich das RCA-1-Verfahren nicht, da diese Reinigung auch die Aluminiumfilme entfernt. Da die Reinigung zu einem nicht quantifizierbaren Verlust von Aluminium führt, wurde auf weitere Versuche mit Aluminium zugunsten der Goldproben verzichtet.

In den Abschnitten 2.4, „Rekonstruktionen von Oberflächen“ und 2.5, „Mikrorauheit von Oberflächen“ wurden Eigenschaften realer Oberflächen vorgestellt. Diesen Aspekten kommt im Folgenden besondere Bedeutung zu. Die einzelnen Prozesse, die die Oberfläche des Substrats bis zu diesem Zeitpunkt durchlaufen hat, sind in Abb. 5.23 dargestellt.

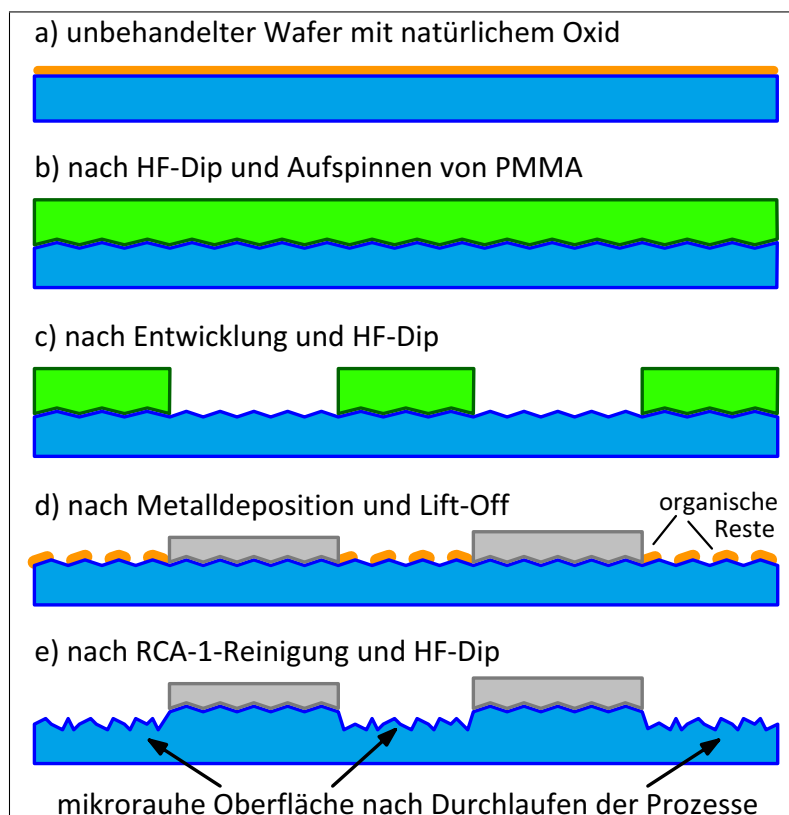


Abb. 5.23: Mikrorauheit als Folge der Reinigungsprozesse

5. Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 5.1 erläutert Abb. 5.23. Es wird deutlich, dass insbesondere die den Film umgebende Si-Oberfläche von den Reinigungsprozessen geschädigt wird und dass hier die Mikrorauheit zunimmt. Wie später gezeigt wird, wirkt sich dies insbesondere bei höheren Temperaturen ($> 450\text{ °C}$) auf die Diffusion von Teilchen in die Umgebung der Metallfilme aus.

Die Grenzfläche zwischen Film und Substrat ist zwar ebenfalls mikrorau, beim Heizen der Probe zur Clusterbildung wird diese Grenzfläche aber neu gebildet. Das gilt analog für Beeinflussungen der Oberflächen der Metallfilme. Durch das Erhitzen bildet sich eine liquide Grenzfläche zur Gasphase.

a)	Initial	natürliches Oxid	2x1-Rekonstruktion	
	Prozess	zu entfernen	Konsequenz	wo
b)	HF-Dip, Beschichten mit PMMA	SiO ₂	Mikrorauheit der Si-Oberfläche erhöht sich	gesamte Oberfläche
c)	Belichtung, MIBK HF-Dip	PMMA-Reste SiO ₂	Mikrorauheit erhöht sich	Kreisfläche
d)	Metalldeposition Lift-Off	PMMA-Reste	Änderungen zwischen der Grenzfläche Si-Metall	Kreisfläche
e)	RCA-Reinigung HF-Dip	organische Reste SiO ₂	Mikrorauheit erhöht sich und Materialverlust Mikrorauheit erhöht sich	umgebende Oberfläche

Tabelle 5.1: Prozessschritte bis zum Heizen der Probe und deren Konsequenzen für den Zustand der Oberfläche.

5.4.2. Clusterbildung durch Heizen

Für das Wachstum von Nanodrähten mit Hilfe des VLS-Prozesses sind Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur des Materialsystems notwendig. Bei dieser Temperatur bildet sich aus dem Metallfilm und der darunter liegenden Si(111)-Oberfläche ein Silizid, das sich zu einem Cluster zusammenzieht. Basis der Clusterbildung ist die Diffusion von Goldatomen auf der Oberfläche innerhalb der Kreisfläche. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf die jeweilige Solltemperatur erhitzt, typisch ist eine Rampe ab Raumtemperatur mit 800 °C/h . Abb. 5.29 in Abschnitt 5.4.4, „CVD mit Silan“ zeigt einen Temperaturverlauf für die Prozessschritte Heizen und Silan. Vor dem Heizen wird ca. 30 Minuten auf einen Druck von 10^{-5} mbar gewartet.

Abb. 5.24 zeigt eine Probe, die bei 400 °C für 1 Stunde erhitzt wurde. Die Filme wurden mit einem Durchmesser von $1\text{ }\mu\text{m}$ und einer Höhe von 12 nm geschrieben.

Man sieht, dass sich der Goldfilm nur innerhalb der beschichteten Fläche zu einem Cluster zusammenzieht. Die durch den Film vorgegebenen Grenzen werden nicht überschritten. Desweiteren ist erkennbar, dass sich die Oberfläche des Substrats dort, wo die Filme aufgebracht wurden, von der übrigen Si-Umgebung unterscheidet. Man erkennt eine kreisförmige hellgraue Fläche. Ursächlich für diese Rekonstruktion der Si-Kreisoberfläche ist die Anlagerung von Au-Atomen ([31], siehe auch Abschnitt 2.4, „Rekonstruktionen von Oberflächen“). Um genau zu bestimmen, welche der möglichen Rekonstruktion sich bildet, sind weitere Untersuchungen notwendig. Denkbar sind auch chemische Veränderungen der Oberfläche oder Neuordnungen der Oberfläche zu Superfacetten ([61],[32]). Im Folgenden werden diese Rekonstruktionen „Halo“ genannt.

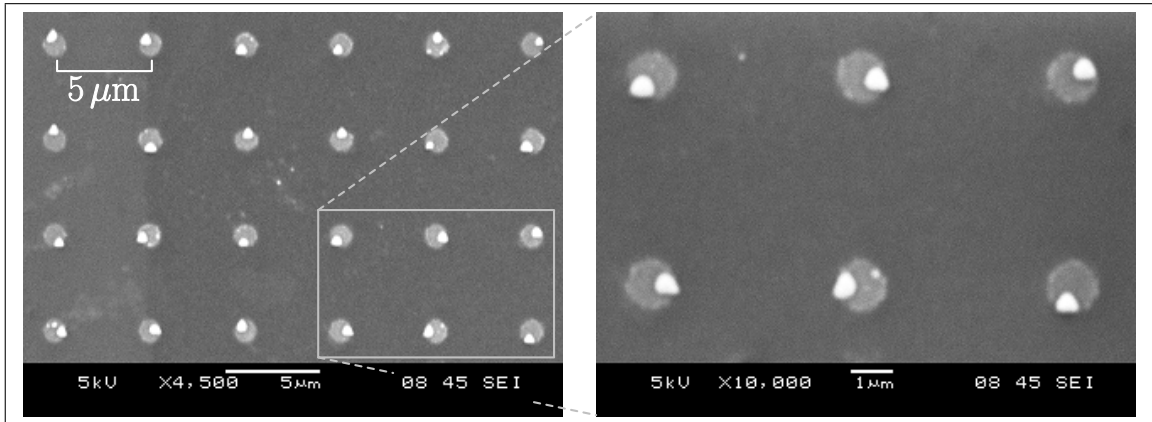


Abb. 5.24: Heizen bei 400 °C für 60 min, Filmdurchmesser: 1 μm , Filmhöhe: 12 nm

Im Wesentlichen bildet sich pro Film nur ein Cluster. Die Cluster befinden sich außerdem immer am Rand der ursprünglich vom Film bedeckten Fläche. Die Cluster weisen eine annähernd dreieckige Form auf. Die Fläche außerhalb der beschichteten Kreisflächen wird im Folgenden Umgebung genannt. Der Umstand, dass sich nur ein Cluster pro Film bildet, ist ein Indiz für gute Diffusion der Au-Atome auf der Kreisfläche. Die Ostwaldreifung erfolgt vollständig und umfasst das Material der gesamten Kreisfläche.

In [42] werden Cluster in Form eines Hexagons mit drei langen und drei sehr kurzen Seiten beschrieben. Die Autoren beobachten auch die Bildung von Hexagonen auf einer reinen Si(111)-Oberfläche bei Temperaturen ab 750 °C aus Clustern mit 2 μm Durchmesser. Von der Bildung dreieckiger Cluster bei geringeren Temperaturen wird ohne Angabe einer Temperatur berichtet. Die dreieckigen Cluster in Abb. 5.24 bilden sich bei 400 °C.

Die Anlagerung der Cluster am Rand der Kreisflächen ist auf Verunreinigungen oder Strukturänderungen im Randbereich zurückzuführen, die als Nukleationskeime wirken. Verunreinigungen im flüssigen Cluster verbleiben je nach Löslichkeit im Cluster oder werden am Rand der Fläche abgelagert. Außerdem ist die Rauheit der Randstruktur durch den Siliziumverlust nach der RCA-1-Reinigung besonders hoch (s. Abb. 5.23, e).

Für die Begrenzung der Cluster auf die Kreisfläche bieten sich folgende Erklärungen an:

- *keine Diffusion in die Umgebung:* Der Übergang von der Kreisfläche in die Umgebung bildet für die Au-Atome, die auf der Kreisfläche diffundieren, einen Potentialwall, der bei 400 °C nicht überwunden werden kann. Dies ist möglich, wenn im Randbereich der Kreisfläche z. B. gleichmäßige Verunreinigungen die Diffusion in die Umgebung verhindern.
- *keine Ad-/Absorption in der Umgebung:* Da die Umgebung wasserstoffterminiert ist, stehen für Ad-/Absorption keine offenen Bindungen zur Verfügung. Die diffundierenden Atome gelangen zwar auf die Oberfläche, können sich dort aber nicht anlagern. Fortschreitende Ostwaldreifung sammelt diese Atome wieder ein.

Zu beachten ist, dass die Abstände der Cluster zueinander nicht konstant sind, da sich die einzelnen Cluster innerhalb der belichteten Kreise am Rand an zufälliger Stelle bilden. Um zu erreichen, dass gleiche Abstände zwischen den Clustern entstehen, muss der Cluster nach dem Heizen der Probe den Radius der Kreisfläche annehmen. Desweiteren wird der Durchmesser der Basis eines Nanodrahtes über den Clusterdurchmesser festgelegt. Um diese Abhängigkeiten abzubilden, braucht man ein geeignetes Verhältnis von Filmstärke und

5. Experimentelle Ergebnisse

Filmdurchmesser. Dies führt dazu, dass mit den benutzten Strategien auf einer Probe nur Nanodrähte mit einem bestimmten Durchmesser definiert wachsen können. Eine mathematische Beschreibung der Zusammenhänge und die zugehörigen Gleichungen finden sich in Anhang B, „Geometrische Abhängigkeiten zwischen Filmen und Clustern“.

Mit den oben genannten Probenparametern: Filmdurchmesser = $1\ \mu\text{m}$, Filmhöhe = $12\ \text{nm}$ ergibt sich mit Gleichung B.7 rechnerisch ein Clusterradius von $415\ \text{nm}$. Im Rahmen der beschriebenen Ungenauigkeiten bei der Deposition der Metallfilme passt dieses Ergebnis gut zum experimentellen Befund.

Abb. 5.25 zeigt, siehe Rechnung in Anhang B, „Geometrische Abhängigkeiten zwischen Filmen und Clustern“, den linearen Zusammenhang zwischen Radius und Filmdicke. Mit der von uns verwendeten $200\ \text{nm}$ dicken PMMA-Schicht und einer für einen sauberen Lift-Off angenommenen maximal möglichen Filmdicke von $1/3$ des PMMA-Films (siehe Abschnitt 4.1.1, „Belichten und Entwickeln von Photolacken“), ergibt sich für definiertes Wachstum von Nanodrähten ein maximaler Clusterdurchmesser von $226\ \text{nm}$.

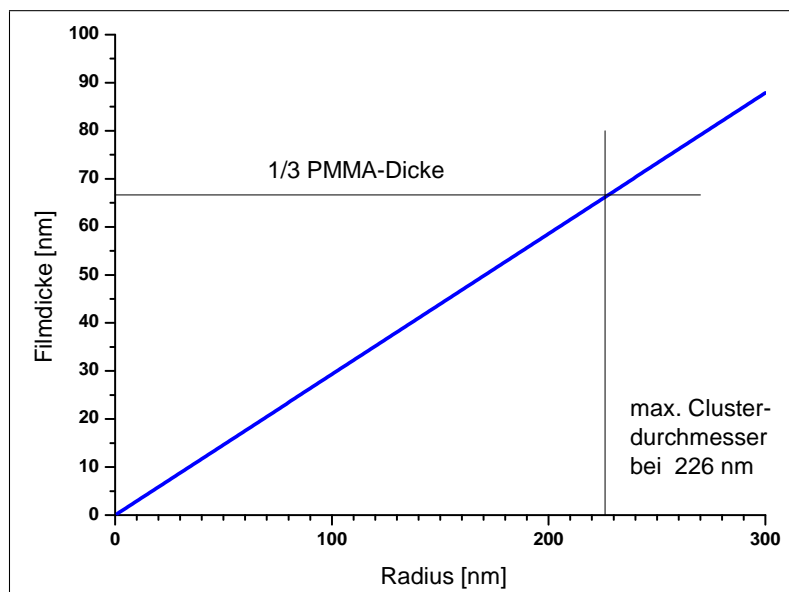


Abb. 5.25: Abhängigkeit zwischen Radius und Filmdicke und maximal möglicher Clusterdurchmesser für $200\ \text{nm}$ dickes PMMA

Abb. 5.26 zeigt eine Goldprobe, die bei $500\ ^\circ\text{C}$ für 30 Minuten erhitzt wurde. Rund $30\ \%$ der Filme verhalten sich wie aus Abb. 5.24 bekannt, und es bilden sich am Rand der Kreisfläche Cluster. Bei den übrigen Filmen geht Material aus den Kreisflächen in die Umgebung über und verbleibt dort. Die zugehörigen Kreisflächen sind noch identifizierbar. Die Halos in den ursprünglichen Kreisflächen bleiben weitgehend erhalten, breiten sich aber teilweise in die Umgebung aus.

Soweit sich Cluster bilden, sind diese Cluster durch den Materialverlust an die Umgebung kleiner als in den geschlossenen Clustern. Überraschend ist, dass sich innerhalb der „ausgelaufenen“ Kreisflächen teilweise mehrere kleinere Cluster bilden. Dies steht im Widerspruch zu den Beobachtungen aus Abb. 5.24.

5. Experimentelle Ergebnisse

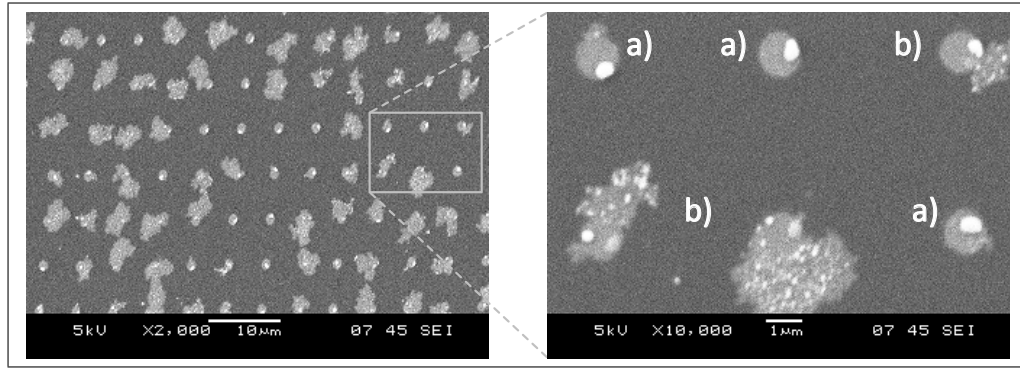


Abb. 5.26: Heizen bei 500 °C für 30 min, Filmdurchmesser = 1 µm, Filmhöhe = 12 nm.
a) es bilden sich Cluster, b) Gold diffundiert in die Umgebung

Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Filme auf den beiden Proben liefert das Desorptionsverhalten von Wasserstoff auf Si-Oberflächen. In [17] wird beschrieben, dass SiH_2 bei 447 °C und SiH bei 547 °C desorbieren. Dies bedeutet für die Probe aus Abb. 5.24, dass diffundierende Goldatome sich auf der nach dem HF-Dip mit Wasserstoff passivierten Oberfläche nicht anlagern und eine vollständige Ostwaldreifung stattfinden kann. Hingegen ist die wasserstoffpassivierte Oberfläche bei der Probe aus Abb. 5.26 nur noch in Teilen vorhanden. Die nun offenen Bindungen behindern die Diffusion von Gold auf der Oberfläche. Zusätzlich unterstützt durch Mikrorauheit in Folge mehrfacher Reinigungsschritte, können sich Goldatome auf der Oberfläche anlagern. Zum einen findet dann keine weitere Diffusion mehr statt, was die Ostwaldreifung behindert. Zum anderen können sich durch den Materialverlust nur noch kleinere Cluster bilden. Diese Erklärung wird auch durch die generell höhere Diffusionsrate von Adatomen bei höheren Temperatur unterstützt. Weitere Erklärungen zur Clusterbildung werden im Abschnitt 5.4.4, „CVD mit Silan“ gegeben, da die unter den Clustern gewachsenen Nanodrähte die Vorgänge verdeutlichen.

Abb. 5.27 zeigt abschließend noch eine Probe, die auf über 800 °C erhitzt wurde. Die Strukturen sind nicht mehr klar erkennbar, die Oberfläche ist weitgehend inhomogen. Die hellen Punkte sind vereinzelte unregelmäßige Ansammlungen von Gold. Es lassen sich noch zwei unterschiedlichen Oberflächen differenzieren, die augenscheinlich verschieden viel Gold absorbiert haben.

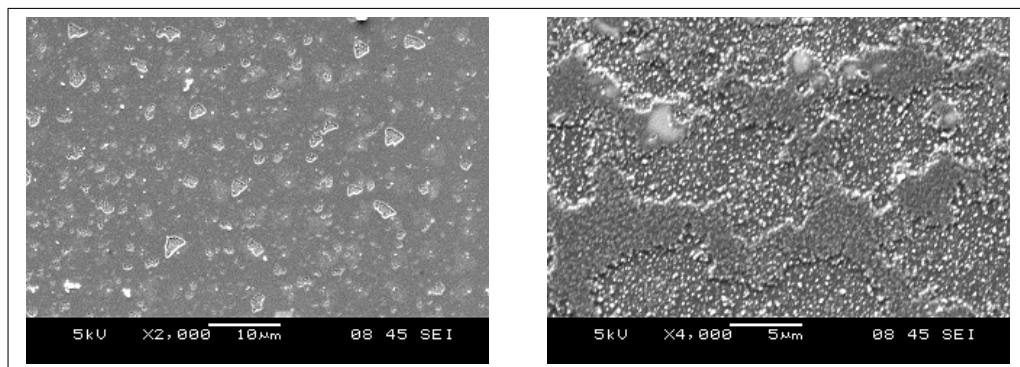


Abb. 5.27: Heizen > 800 °C für 30 min, Filmdurchmesser: 1 µm, Filmhöhe: 12 nm.
Oberfläche und Strukturen werden zerstört.

5.4.3. Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche

Abb. 5.28 zeigt links die SEM-Aufnahme eines Quadrates aus den Markierungen der Probe (siehe Abschnitt 5.2.2, „Probenstruktur“) nach dem Silan-Prozess mit gewachsenen Nano-drähten. Hier zeigen sich ebenfalls die oben skizzierten unterschiedlichen Bereiche. Dabei ist die unterschiedliche Helligkeit der Flächen bei b1) und b2) ggf. auf unterschiedliche Ausrichtungen von Superfacetten zurückzuführen.

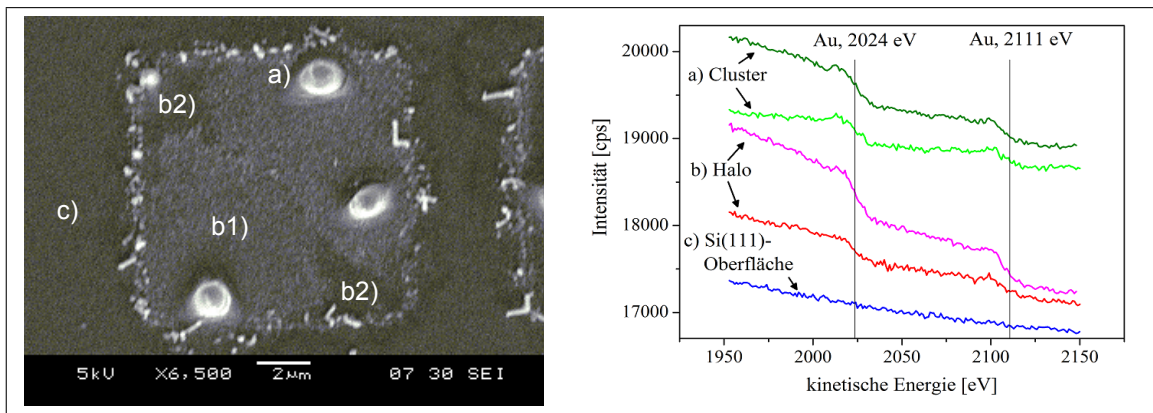


Abb. 5.28: Unterschiedliche Bereiche in den Markierungen der Probe. a) Cluster b) Halo c) umgebende Si(111)-Oberfläche [19]

Der Goldanteil der Oberflächen der Cluster (a), Halos (b1,b2) und umgebenden Si(111)-Oberfläche (c) wurde mit ortsauflösender Auger-Elektronen-Spektroskopie (Electron Auger Spectroscopy, AES) qualitativ untersucht. Die Spektren rechts zeigen, dass auf den Clustern der Goldanteil am höchsten ist. In den Halos ist Gold vorhanden, die Intensität ist aber deutlich kleiner als auf den Clusteroberflächen. Auf der Si(111)-Oberfläche sind keine mit AES nachweisbaren Goldpartikel vorhanden. Bei der Interpretation der Messungen muss beachtet werden, dass wie bei XPS-Messungen, ein Untergrund existiert, aus dem ein energieabhängiger Offset resultiert.

5.4.4. CVD mit Silan

Die Vorbereitung der Probe mit RCA-1-Reinigung und HF-Dip ist schon in Abschnitt (5.4., „Wachstum von Nanodrähten“) beschrieben. Der Temperaturverlauf bei der Bildung der Cluster und zur Prozessierung des Silan ist in Abb. 5.29 abgebildet. Setpoint bezeichnet die jeweils durch die Temperatursteuerung vorgegebene Zieltemperatur.

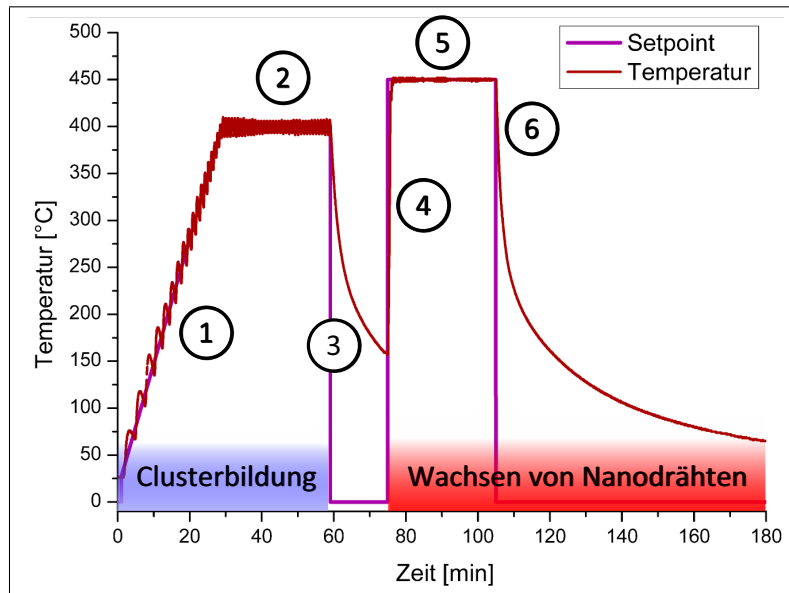


Abb. 5.29: Temperaturverlauf beim Heizen zur Clusterbildung und beim Wachsen von Nanodrähten mit Silan. 1) Heizen mit Rampe 2) Temperatur halten 3) Abkühlen 4) Silan einlassen und sofort heizen 5) Temperatur halten 6) Abschalten der Heizung

Dabei bezeichnen die Zahlen im Diagramm die Prozessschritte:

- (1) *Heizen zur Clusterbildung* mit einer Rampe bis zur Zieltemperatur (hier Rampe: $800\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Zieltemperatur: $400\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- (2) *Temperatur halten* für die gewünschte Zeit (hier: 30 Minuten)
- (3) *Abkühlen* auf unter $150\text{ }^{\circ}\text{C}$
- (4) *Einlass von Silan und sofortiges Heizen* auf die Zieltemperatur (hier: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- (5) *Temperatur halten* für die gewünschte Zeit (hier: 30 Minuten)
- (6) *Abschalten der Heizung* und Abpumpen des Silans

5.4.4.1. Nanodrähte unter Goldclustern

Abb. 5.30 zeigt die SEM-Aufnahme eines Quadrates der Markierung auf der Probe (siehe Abschnitt 5.2.2., „Probenstruktur“). Die Probe wurde zur Clusterbildung bei 400 °C für 30 Minuten erhitzt, der CVD-Prozess mit Silan wurde bei 600 °C für 30 Minuten durchgeführt.

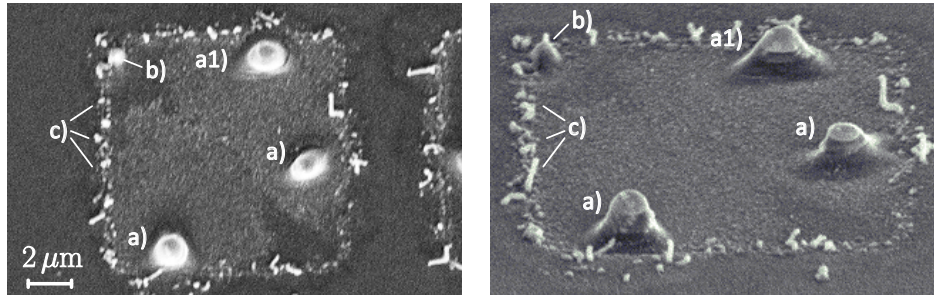


Abb. 5.30: Clusterbildung bei 400 °C für 30 Minuten, Silan bei 600 °C für 30 Minuten, Filmhöhe 18 nm *Links:* Markierung *Rechts:* Markierung um ca. 60° verkippt a), b) dicke Nanodrähte mit breiter Basis c) dünne Nanodrähte im Randbereich

Eine erste Beobachtung bezieht sich auf die Verteilung der Nanodrähte auf der Probe abhängig von ihrem Radius. Abb. 5.31 zeigt dieselbe Aufnahme, unterteilt in entsprechende Bereiche. Dabei ist Q die ursprüngliche Begrenzung des quadratischen Films.

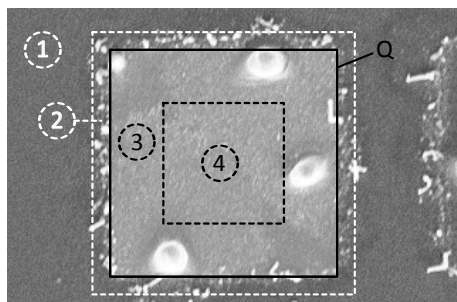


Abb. 5.31: Einteilung in Bereiche

- 1) Si(111)-Oberfläche ohne Nanodrähte
- 2) jenseits des Rands Q nur kleine Nanodrähte mit Durchmessern um 200 nm
- 3) wenige größere Nanodrähte mit Durchmessern zwischen 500 nm und 2 μm gemessen am Rand der Goldkappen der Drähte
- 4) Halo innerhalb des bedampften Bereiches ohne Nanodrähte

Abb. 5.32 zeigt Details der großen Nanodrähte aus Bereich 3. Da Nanodrähte mit diesen Durchmessern nicht zu den primären Zielen dieser Arbeit gehören, werden die Beobachtungen im Weiteren nur qualitativ zu Vergleichszwecken herangezogen. Wesentlich ist hier, dass die Drähte eine Goldkappe besitzen und senkrecht wachsen.

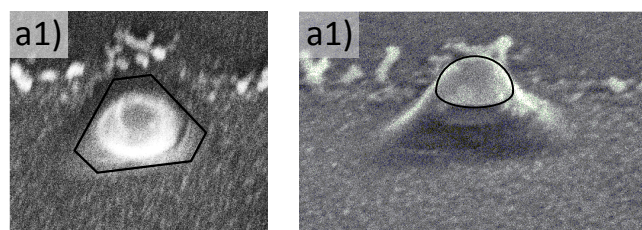


Abb. 5.32: Ausschnitt aus Abb. 5.30 *Links:* Nanodraht *Rechts:* um ca. 60° verkippt

5. Experimentelle Ergebnisse

In Bereich 2 befinden sich Nanodrähte von ca. 200 nm Durchmesser, die bis zu $1\ \mu\text{m}$ lang sind. Die Drähte wachsen in unterschiedliche Richtungen, variieren geringfügig in der Dicke und deutlich in der Länge. Diese Drähte befinden sich in einem schmalen Bereich außerhalb des ursprünglichen Metallfilms der quadratischen Struktur. In Bereich 1 und in Bereich 4 wachsen keine Nanodrähte.

Da Nanodrähte unter metallischen Clustern wachsen, muss im Folgenden geklärt werden, wie es zu Clustern an den eben beschriebenen Positionen mit den entsprechenden Durchmessern kommen kann. Die Cluster für die Nanodrähte in Bereich 3 entstehen wie in Abschnitt 5.4, „Wachstum von Nanodrähten“ beschrieben: der Goldfilm zieht sich zu Clustern zusammen, die Position der Cluster erklärt sich aus Nukleationskeimen am Rand. Als Folge befinden sich keine Cluster in der Mitte der Probe (Bereich 4). Aufgrund der Größe der Markierung werden die Diffusionspfade in der Fläche so lang, dass keine vollständige Ostwaldreifung mehr stattfinden kann. Es bilden sich mehrere große Cluster am Rand. In Bereich 2 bilden sich Cluster aufgrund von Diffusion in die Umgebung. Bei $600\ ^\circ\text{C}$ verlassen Goldatome den durch den MBE-Prozess beschichteten Bereich und finden auf der stark mikrorauen Oberfläche Nukleationskeime. Es bilden sich kleine Cluster außerhalb der Fläche. In Bereich 1 finden sich keine Cluster, da die diffundierenden Goldatome diesen Bereich nicht erreichen.

Abb. 5.33 zeigt Aufnahmen von Nanodrähten, die aus einer Kreisfläche mit $1\ \mu\text{m}$ hervorgegangen sind. Die ursprünglichen Kreisflächen sind durch Diffusion stark vergrößert, in den Randbereichen finden sich dünne Nanodrähte. In der Mitte der Kreisfläche ist links ein Nanorod mit unregelmäßig geformter Basis gewachsen, der Nanodraht auf der rechten Seite ist zum Ende hin stark verjüngt. Beide Drähte haben an der Basis einen Durchmesser zwischen 200 nm und 400 nm.

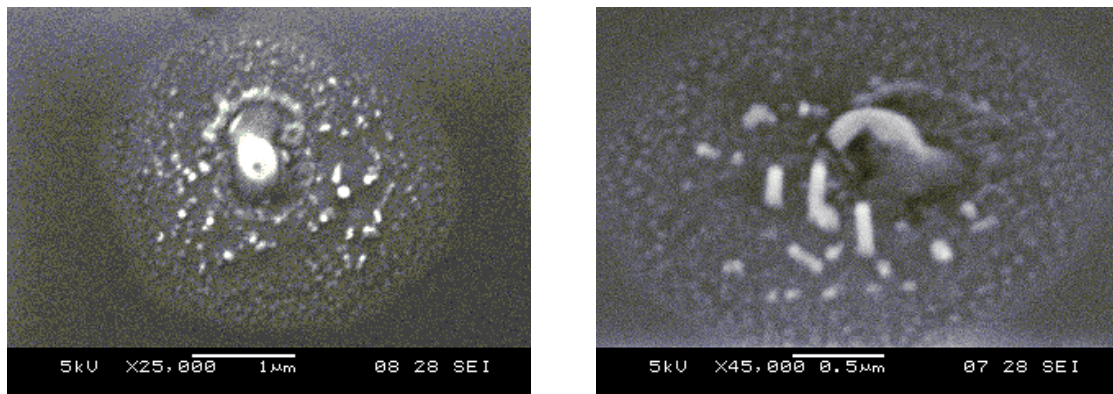


Abb. 5.33: Clusterbildung bei $400\ ^\circ\text{C}$ für 60 Minuten, Silan bei $600\ ^\circ\text{C}$ für 15 Minuten, $\varnothing 1\ \mu\text{m}$, 24 nm *Links:* Draufsicht *Rechts:* um ca. 60° gekippt

Abb. 5.34 zeigt Aufnahmen derselben Probe, diesmal mit einer ursprünglichen Kreisfläche von 200 nm Durchmesser. Auch hier ist die ursprüngliche Fläche vergrößert, die Nanodrähte sind nicht regelmäßig geformt, der Durchmesser der Drähte ist kleiner als der Durchmesser der zugrunde liegenden Kreisfläche. In den Randbereichen finden sich dünne Nanodrähte. Diese Nanodrähte entsprechen den oben beschriebenen Erwartungen und bestätigen die gegebene Erklärung.

5. Experimentelle Ergebnisse

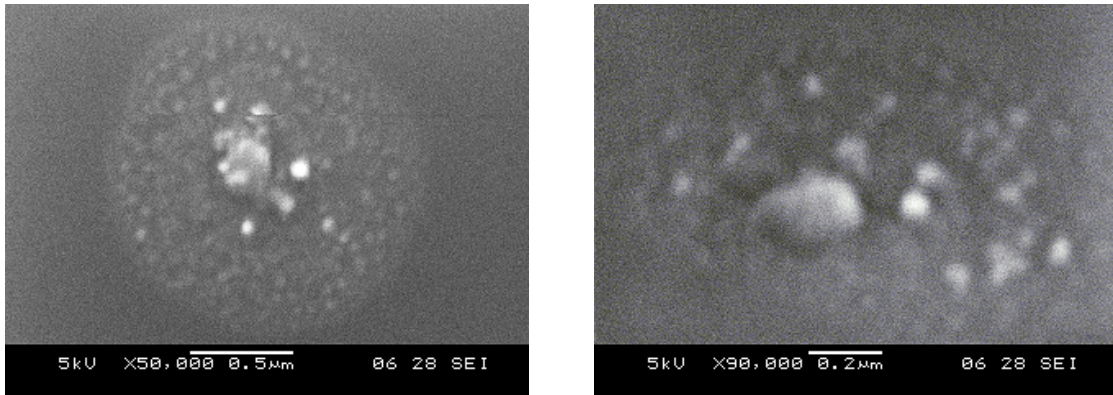


Abb. 5.34: Clusterbildung bei 400 °C für 60 Minuten, Silan bei 600 °C für 5 Minuten, \varnothing 200 nm, 24 nm *Links:* Draufsicht *Rechts:* um ca. 60° gekippt

Im Gegensatz hierzu zeigt Abb. 5.35 Nanodrähte, die in Kreisflächen mit einem Zieldurchmesser von 1 μ m gewachsen sind. Die Probe wurde zur Clusterbildung bei 400 °C für 20 Minuten erhitzt, der CVD-Prozess mit Silan wurde bei 600 °C für 10 Minuten durchgeführt.

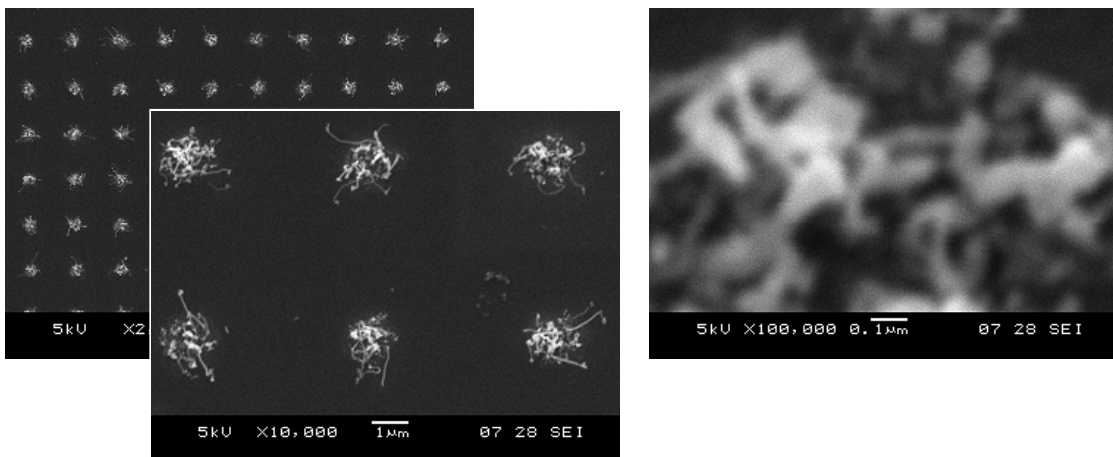


Abb. 5.35: Clusterbildung bei 400 °C für 20 Minuten, Silan bei 600 °C für 10 Minuten *Links:* Feld von Kreisflächen mit \varnothing 1 μ m *Rechts:* Details einer Fläche

Hier wachsen die Nanodrähte in der gesamten Kreisfläche. Dabei variieren die Längen stark, die Durchmesser weniger stark. Die Cluster zerfallen offensichtlich bei den für den CVD-Prozess nötigen höheren Temperaturen zu der Anordnung, wie sie beim Heizen zur Clusterbildung auf 600 °C in 5.4.2, „Clusterbildung durch Heizen“ beobachtet wurden. Ein Widerspruch zu den Erklärungen zu Abb. 5.30 besteht darin, dass die Nanodrähte nicht nur im Randbereich, sondern auch in der Kreisfläche wachsen. Dieses Verhalten kann durch Bezug auf Abb. 5.27 in Abschnitt 5.4.2, „Clusterbildung durch Heizen“ erklärt werden. Hier ist zu sehen, dass höhere Temperaturen und längere Heizzeiten zu Schädigungen der Oberfläche führen. Entsprechend gibt es Temperaturen, die während des Silan-Prozesses aus vormals großen Clustern wieder kleine Cluster entstehen lassen, unter denen dann entsprechend dünne Drähte wachsen.

5. Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 5.36 sind Proben ähnlich denen aus Abb. 5.35 abgebildet, die das Wachstumsverhalten in Kreisflächen mit abnehmendem Durchmesser der Kreisflächen zeigen. Zu erkennen ist hier, dass die Durchmesser der Nanodrähte in etwa gleich groß sind, die Anzahl Nanodrähte in den Kreisflächen aber mit abnehmendem Durchmesser der Kreisfläche abnimmt. Desweiteren nimmt die Länge der Nanodrähte mit abnehmendem Durchmesser ab.

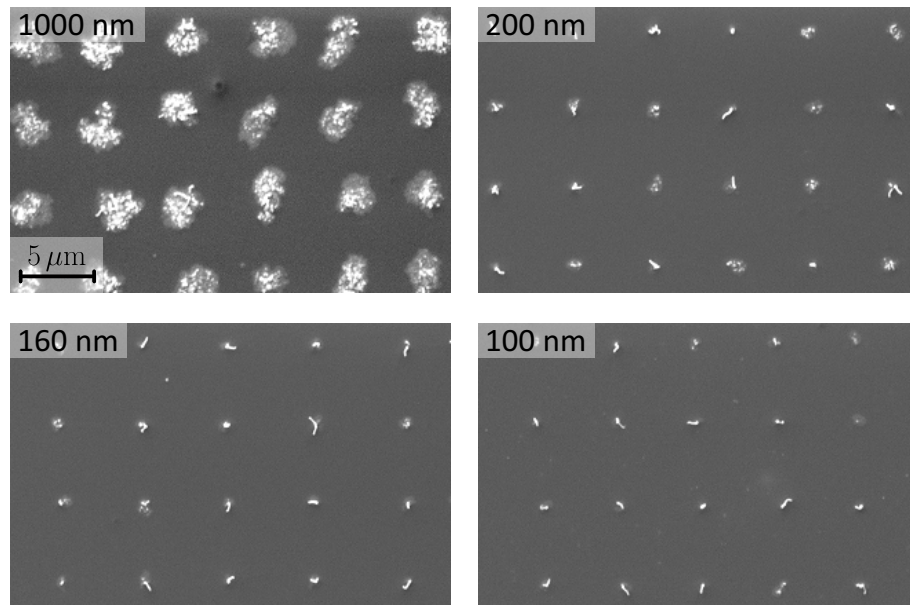


Abb. 5.36: Nanodrähten aus Filmen mit verschiedenen Durchmessern. Clusterbildung bei 400 °C für 20 Minuten, Silan bei 600 °C für 10 Minuten

Der Zerfall der Cluster in kleinere Cluster bei höheren Temperaturen wurde oben bereits erklärt. Unter jedem dieser kleinen Cluster wachsen entsprechend dünne Drähte. Es bleibt zu klären, warum die Länge der in Abb. 5.36 gezeigten Nanodrähte mit abnehmendem Durchmesser der Kreisflächen abnimmt. Hierzu gehört auch die Klärung der Frage, warum das Wachstum der Drähte in der Länge limitiert ist. Abb. 5.37 zeigt im Detail das unterschiedliche Wachstum aus Filmen mit Solldurchmessern von 1 μm und 200 nm. Gut erkennbar ist links, dass einige der Drähte mit zunehmender Länge im Durchmesser abnehmen. Gut zu erkennen ist auch, dass in der Mitte der linken Kreisfläche keine Nanodrähte wachsen.

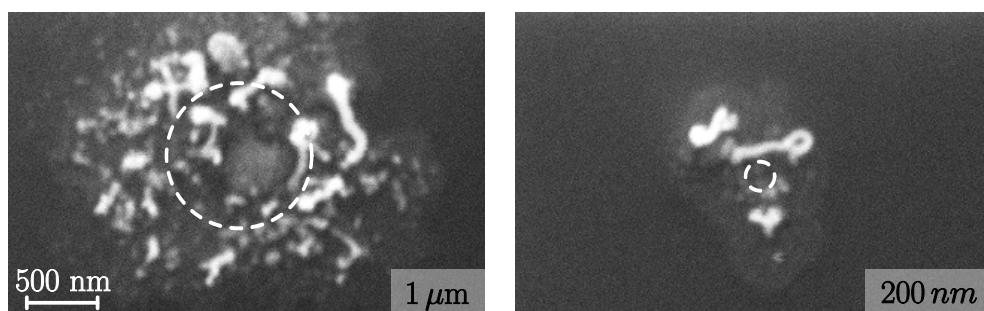


Abb. 5.37: Nanodrähten aus Filmen mit verschiedenen Durchmessern. Clusterbildung bei 400 °C für 20 Minuten, Silan bei 600 °C für 10 Minuten

Bestimmend für die Länge der Nanodrähte ist, dass Diffusion von Gold während des Wachstums aus dem Cluster am Ende des wachsenden Nanodrahtes zum Substrat und in die Gegenrichtung stattfindet [21]. Dieser Vorgang behindert das Wachstum der Drähte nicht, wenn insgesamt die diffundierende Anzahl an Au-Atomen konstant bleibt. Von unseren Proben wissen wir, dass Diffusion auf die Substratoberfläche zur Absorption von Goldatomen führt. Entsprechend verringert sich die Goldmenge, und die Cluster am Ende des wachsenden Nanodrahtes werden schließlich so klein, dass ein weiteres Wachstum nicht mehr möglich ist. In Abb. 5.37 sieht man rechts den Halo, der sich aus dem ursprünglichen Cluster durch Diffusion in die Oberfläche ausgebreitet hat. Bei Clusterdurchmessern von $1\mu\text{m}$ besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass Goldatome nicht nur zur Substratoberfläche, sondern auch auf die benachbarten Nanodrähte und dort in die das Wachstum begründenden Cluster diffundieren. Eine verlängerte Wachstumsphase einiger Nanodrähte ist die Folge. Eine Diskussion dieses Kannibalisierungseffektes findet sich in [18].

Diese Erklärung ist mit dem Wachstum der großen Nanodrähte aus Abb. 5.30 vereinbar, da dort die Goldmenge in den Clustern, unter denen die Nanodrähte wachsen, erheblich größer ist. Ein Verlust an Goldatomen wirkt sich weniger stark aus. Desweiteren ist der Abstand zum umgebenden Substrat erheblich größer. Der Verlust durch Absorption in die Umgebung des Quadrates ist entsprechend geringer.

In allen Fällen gilt außerdem, dass Goldatome in die Struktur des Nanodrahtes eingebaut werden können.

Die nächsten Abschnitte untersuchen die Nanodrähte, die in der Umgebung der Filme gewachsen sind und zeigen deren charakteristische Eigenschaften beim Wachsen. Die Cluster dieser Drähte sind, wie oben beschrieben, aus Goldatomen hervorgegangen, die durch Diffusion in die Umgebung gelangt sind.

5.4.4.2. Vorzugsrichtungen beim Wachstum

Abb. 5.38 zeigt die SEM-Aufnahme eines Feldes von 396 Nanodrähten. Sichtbar sind unter anderem Drähte, die auf der Oberfläche zu liegen scheinen. Das Inset zeigt, dass es für diese nicht senkrecht gewachsenen Drähte drei Vorzugsrichtungen beim Wachstum gibt. Davon verläuft eine parallel zur Seitenkante des Bildes (a) und die beiden anderen jeweils hierzu um $\pm 120^\circ$ (b),(c) gedreht. In Abb. 5.39 sind diese Richtungen hervorgehoben. Auszählen ergibt für die jeweiligen Richtungen: a) 17, b) 18, c) 19 Nanodrähte. Die Verteilung der verschiedenen Richtungen ist annähernd gleich. Die Symmetrie wird offensichtlich von der Symmetrie der kristallographischen Struktur der Si(111)-Oberfläche bestimmt.

Da die Aufnahme keine einwandfreie Unterscheidung zwischen Nanodrähten, die senkrecht gewachsen sind und Drähten, die gar nicht gewachsen sind ermöglicht, kann hier keine Angabe zur Anzahl der senkrechten Nanodrähte gemacht werden. Entsprechend kann aus diesen Zahlen keine prozentuale Verteilung der unterschiedlichen Wachstumsrichtungen abgeleitet werden.

5. Experimentelle Ergebnisse

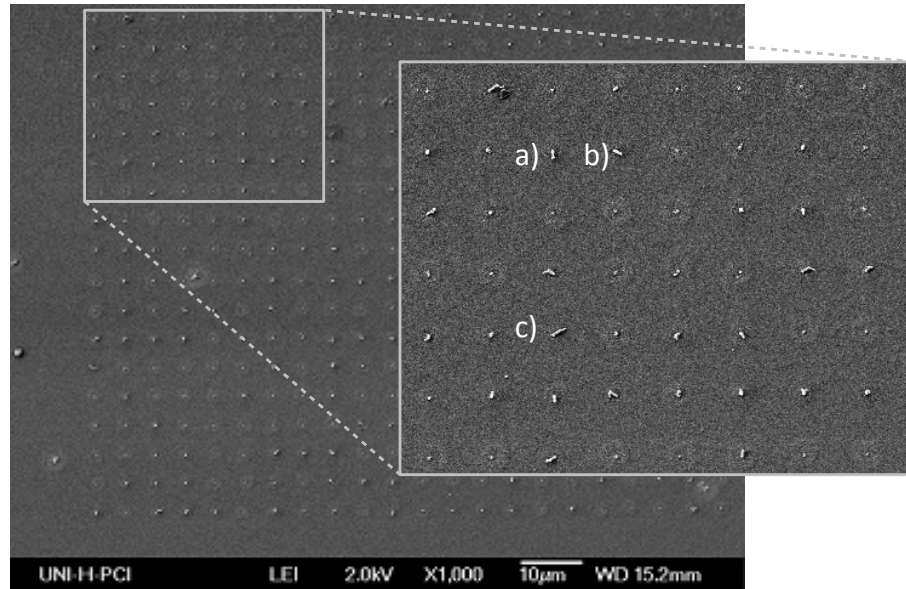


Abb. 5.38: Nanodrähte aus Filmen mit 200 nm Durchmesser. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt Vorzugsrichtungen der nicht senkrecht gewachsenen Nanodrähte. Clusterbildung bei 400 °C für 20 Minuten, Silan bei 600 °C für 10 Minuten.

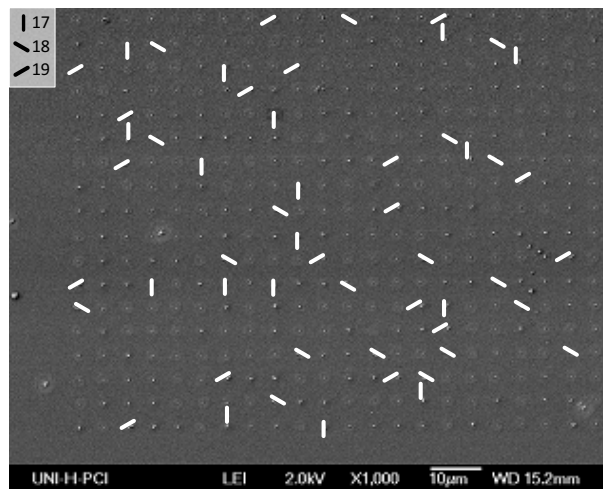


Abb. 5.39: hervorgehobene Vorzugsrichtungen der Nanodrähte aus Abb. 5.38

5.4.4.3. Winkel der Nanodrähte zur Oberfläche

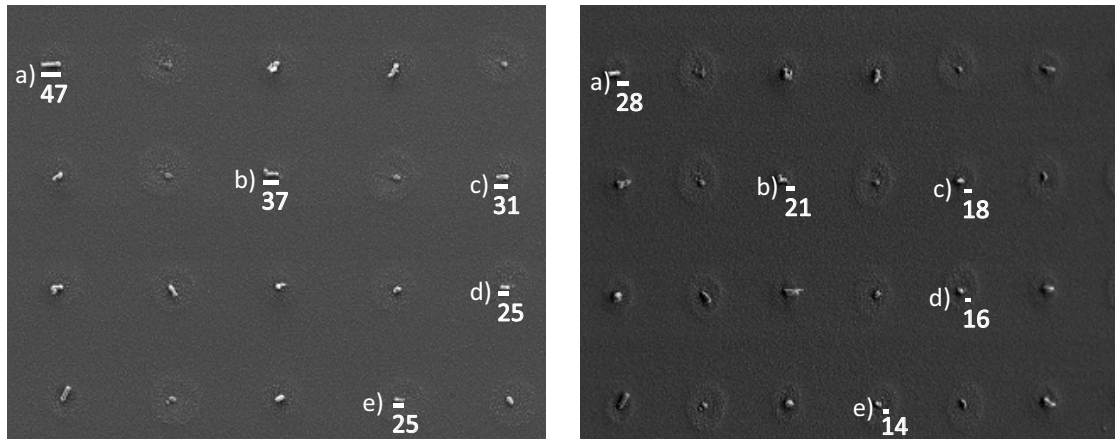


Abb. 5.40: Aufnahmen zur Bestimmung des Winkels der Nanodrähte zur Oberfläche. *Links:* Aufnahme senkrecht von oben: $\beta = 0$ *Rechts:* Probe gekippt: $\beta = 40^\circ$. Die Zahlen geben die Länge der Nanodrähte in Pixeln wieder.

Das Ausmessen der Längen $l_{\beta=0}$ für die unverkippte Probe und $l_{\beta=40^\circ}$ für die verkippte Probe ergibt für das Verhältnis $l_{\beta=40^\circ}/l_{\beta=0}$ die Werte:

$$\text{a) } 0,60 \quad \text{b) } 0,57 \quad \text{c) } 0,58 \quad \text{d) } 0,64 \quad \text{e) } 0,56 \quad \text{Mittelwert: } 0,59$$

Einsetzen des Mittelwertes von 0,59 in Gleichung C.7 ergibt einen Winkel der Nanodrähte zur Normalen der Oberfläche von $\alpha = 74,68^\circ$.

Die Werte werden in Pixeln abgelesen. Der Fehler beim Ablesen beträgt 2 Pixel, bei den gemessenen Längen entspricht das ca. 10 % des Wertes. Bezogen auf den Mittelwert ergibt sich unter Berücksichtigung des Fehlers für das Verhältnis ein minimaler Wert von 0,53 und ein maximaler Wert von 0,64 mit daraus resultierenden Winkeln von $69,84^\circ$ bzw. $78,91^\circ$.

Die stereographische Projektion für Si(111) gibt für einen Winkel von $70,5^\circ$ eine Kristallorientierung von $\{111\}$ an $[50]$. Die beiden benachbarten Winkel für die Kristallorientierungen $\{211\}$ und $\{100\}$ liegen bei 90° und $61,9^\circ$, so dass unter Berücksichtigung der angegebenen Fehler ein Wachstum der Nanodrähte in $\{111\}$ -Richtung unter einem Winkel von $70,5^\circ$ angenommen werden kann.

5.4.4.4. Längen und Durchmesser von Nanodrähten

Abb. 5.41 zeigt SEM-Aufnahmen von Nanodrähten, die neben Filmen mit $\varnothing \leq 200$ nm gewachsen sind.

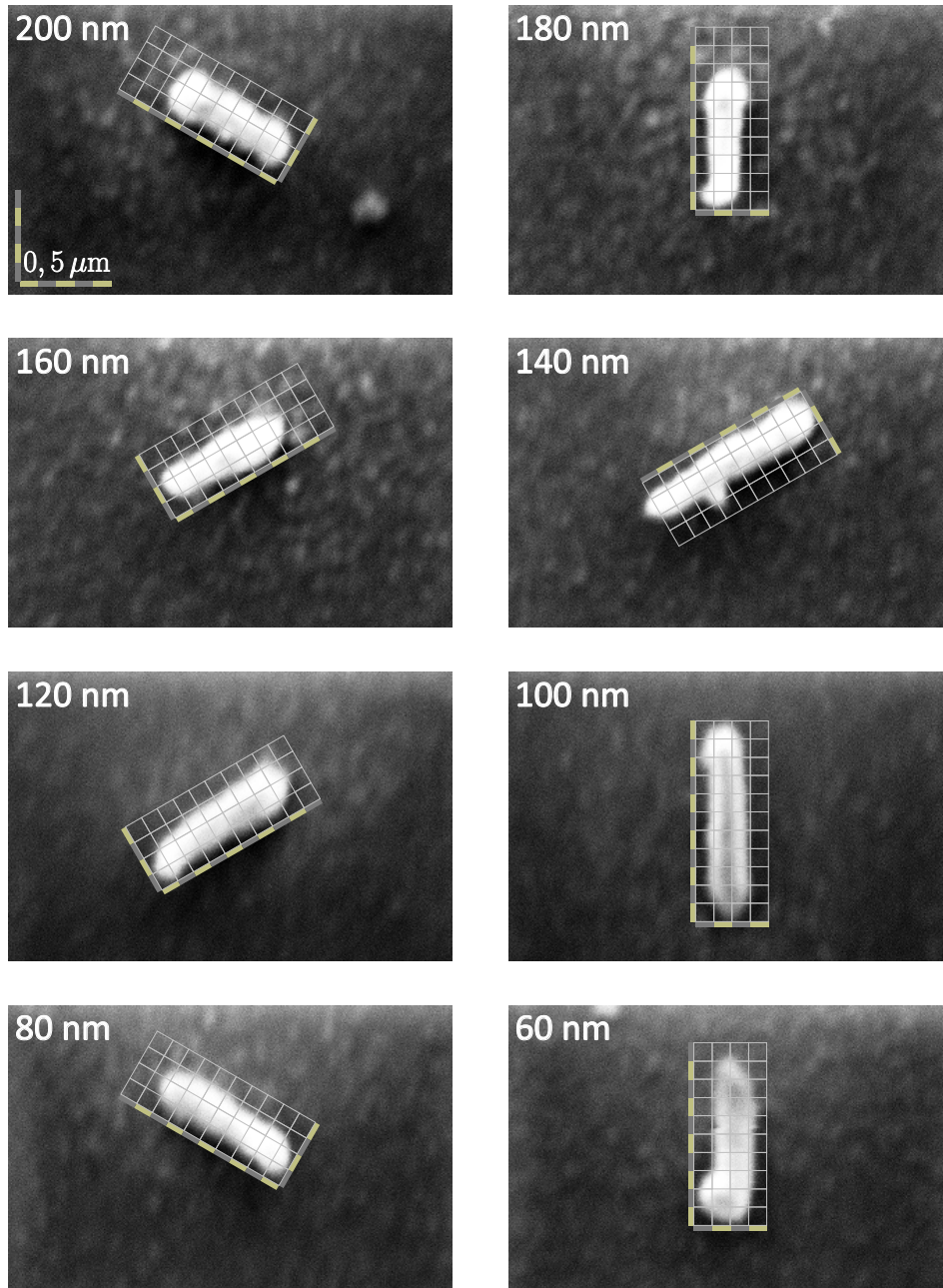


Abb. 5.41: Durchmesser und Längen von Nanodrähten abhängig von den Filmdurchmessern (2,5 kV, 50.000-fache Vergrößerung)

Alle Abbildungen stammen von derselben Probe. Die Cluster sind durch Heizen bei 400 °C für 30 Minuten erzeugt worden. Der Silan-Prozess wurde bei 600 °C für 20 Minuten durchgeführt.

5. Experimentelle Ergebnisse

Ausmessen der Nanodrähte und Berechnung der realen Längen ergibt folgende Werte:

∅ Film [nm]	200	180	160	140	120	100	80	60
gemessene Länge [nm]	75	78	78	107	90	105	85	93
∅ min. [nm]	25	20	20	19	20	20	20	20
∅ max. [nm]	28	25	29	25	30	28	28	30
Länge Nanodraht [nm]	80	83	83	114	95	111	90	99

Tabelle 5.2: Durchmesser und Längen von Nanodrähten in Abhängigkeit von den Filmdurchmessern

Berücksichtigt werden muss ein Ablesefehler von ca. $\pm 10\%$. Die Berechnung der realen Länge erfolgte unter der Annahme, dass die Drähte unter dem oben angegebenen theoretischen Winkel von $70,5^\circ$ gewachsen sind.

Es zeigt sich, dass die Längen und Durchmesser der Drähte nicht in erkennbarem Zusammenhang zu den Kreisflächen stehen, in deren Umgebung die Drähte gewachsen sind. Die Entstehung dieser Drähte basiert auf zufällig gebildeten Clustern, die sich aus Goldatomen zusammensetzen, die in die Umgebung der Kreisflächen diffundieren.

5.4.5. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass mit dem beschriebenen Heizprozess aus den Metallfilmen Cluster erzeugt werden. Es wurde auch gezeigt, dass unter diesen Clustern Nanodrähte wachsen können. Um das Wachstum zuverlässig reproduzierbar zu machen müssen die entsprechenden Parameter durch weitere Versuche stärker eingegrenzt werden.

Es kann festgehalten werden, dass zwei zentrale experimentelle Herausforderungen das strukturierte Wachstum auf unseren Oberflächen bestimmen:

- Clusterbildung abhängig von der Temperatur
 - 400°C , bei der aus den Filmen einwandfreie Cluster entstehen
 - $> 500^\circ\text{C}$, bei der die gebildeten Cluster, auch unter Einfluss von Silan, wieder in kleinere Cluster zerfallen
- Diffusion und Absorption von Goldatomen in die Oberfläche mit der Konsequenz
 - *Materialverlust*, der zur Limitierung des Wachstums von Nanodrähten in der Kreisfläche führt
 - *dünne Nanodrähte*, die zufällig angeordnet in der direkten Umgebung der Kreisfläche wachsen

Bekannt ist, dass sich bei einer Temperatur von 400°C und einer Heizdauer von 30 Minuten, Cluster am Rand der Kreisfläche bilden und das Ostwaldreifung vollständig das verfügbare Gold in der Kreisfläche einsammelt. Auf Proben die mit einer Temperatur von 600°C erhitzt werden, finden sich in den Kreisflächen kleine Cluster. Diese Cluster entstehen beim Heizen zur Clusterbildung und weisen auf eine gegenüber 400°C andere Rekonstruktion der Grenzfläche zwischen Metallfilm und Substrat hin.

Eine Temperatur von 400°C ist geeignet, für den nachfolgenden CVD-Prozess Cluster zu erzeugen. Eine genauere Eingrenzung der Temperaturen für die Clusterbildung kann über

5. Experimentelle Ergebnisse

weitere Versuche mit verschiedenen Temperaturen und Heizzeiten erfolgen.

Die Bildung kleiner Cluster bei höheren Temperaturen innerhalb der Kreisfläche kann verhindert werden, wenn bei der Erzeugung der Metallfilme ein Verhältnis von Filmdurchmesser zu Filmdicke nach Gleichung B.7 berücksichtigt wird. Der Durchmesser des Clusters entspricht dann dem Durchmesser des Films. Wenn Materialverlust aus der Kreisfläche verhindert werden kann, führt die Menge des verfügbaren Gold, zu einem vollständigen Cluster innerhalb der Kreisfläche. Rekonstruktionen an der Grenzfläche zwischen Cluster und Substrat, die bei dünnen Filmen zur Bildung von mehreren kleinen Clustern führen, werden so nicht vermieden, sind aber für den weiteren Prozess unerheblich, da sich im CVD-Prozess eine liquide Phase zwischen Cluster und Substrat bildet.

Die Bildung von kleinen Clustern aufgrund von Absorption auf der mikrorauen Oberfläche kann mit einem oder durch Kombination der folgenden Verfahren verringert werden:

- *verbesserte Reinigungsprozesse* verringern die Mikrorauheit der Oberfläche. Es bilden sich weniger Nukleationskeime aus, an denen auf der Oberfläche diffundierende Goldatome Cluster bilden können.
- *Weglassen des HF-Dip nach der RCA-1-Reinigung* führt zu einer Passivierung der Oberfläche mit SiO_x . Es besteht die Möglichkeit, dass eine so passivierte Oberfläche die Clusterbildung der Goldatome außerhalb der Kreisfläche verringert.
- *Alternativ: Heizen und CVD unter Zugabe von Wasserstoff* kann den Verlust der Wasserstoffpassivierung verringern. Die Goldatome bleiben auf der Oberfläche beweglich. Eine Clusterbildung wird verhindert.

Erfolgversprechend ist auch eine Strategie, die beim Silan-Prozess zunächst die Probe schnell erhitzt, damit der Wachstumsprozess gestartet wird. Daran schließt sich eine Wachstumphase bei geringeren Temperaturen an. Nach Angabe der Autoren von [56] kann CVD-Wachstum unter diesen Umständen stattfinden. Bei hinreichend kurzer Heizdauer bei der hohen Temperatur bilden sich weniger oder keine Cluster auf der Oberfläche.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, nach Belichtung und Entwicklung, die noch mit Metall zu beschichtende Kreisfläche so zu manipulieren, dass an der Grenzlinie zwischen Kreisfläche und umgebendem Substrat eine wirksame Diffusionsbarriere entsteht. Wiederholte HF-Dips, mit ausreichenden Wartezeiten zwischen den einzelnen Dips zur erneuten Bildung von Siliziumoxid, tragen Material aus der Kreisfläche ab. Es ist denkbar, dass aus den in diesen Vertiefungen aufgetragenen Metallfilmen Diffusion auf die umgebende Oberfläche in geringerem Umfang stattfindet.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Realisiert wurde selektives VLS-Wachstum von Nanodrähten auf Basis von Metallfilmen, die mit EBL und MBE auf Si(111) aufgetragen wurden. Die resultierenden Strukturen wurden mit SEM, XPS, AES und AFM untersucht. Im Gegensatz zum in der Literatur beschriebenen Wachstum von Nanodrähten auf *in situ* prozessierten Proben stellte sich heraus, dass das Wachstumsverhalten in unseren Versuchen sensibel vom Zustand der Umgebung der Metallfilme abhängt. Wesentlich ist ein genau eingestelltes Verhältnis von Filmdicke zu Filmdurchmesser sowie das penible Einhalten der gefundenen Temperaturfenster. Unter idealen Bedingungen erzeugen wir regelmäßig Nanodrähte mit minimalen Durchmessern von 30 nm und 100 nm Länge.

Das selektive Wachstum der Nanodrähte mit VLS folgt prinzipiell dem in der Literatur beschriebenen Mechanismus. Im Zusammenspiel mit den Prozessierungsschritten kommt es zu Effekten, die das Wachstum limitieren. Unterschieden werden Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche innerhalb der metallbeschichteten Kreisfläche, die sich beim Zusammenziehen der Filme zu Clustern bilden und es werden Defektstrukturen außerhalb dieser Flächen beobachtet, die auf die verwendeten nasschemischen Prozesse zurückzuführen sind. Bedingt durch Diffusion von Goldatomen findet auf den so modifizierten Oberflächen eine Reaktion mit dem Substrat statt, die zur Bildung von Satellitenclustern führt, unter denen ebenfalls Nanodrähte wachsen können.

SEM-Aufnahmen bestätigen die Bildung unterschiedlicher Bereiche. Qualitative Untersuchungen mit μ -Auger-Spektroskopie verifizieren ebenfalls die unterschiedlichen Defektstrukturen. Der Goldanteil in den Kreisflächen ist höher als in den Bereichen mit Satellitenclustern.

Die Oberflächenmodifizierung innerhalb der metallbeschichteten Fläche kann durch Einstellen des Verhältnisses zwischen Filmdicke und Filmdurchmesser vermieden werden. Bei Temperaturen von 400 °C nimmt der Durchmesser des resultierende Cluster den Durchmesser des Films innerhalb der beschichteten Fläche an.

Die Defekte außerhalb der Flächen und die resultierende Mikrorauheit können durch alternative Reinigungsverfahren verringert werden. Desweiteren ist die Reaktion mit der Oberfläche in der Umgebung stark temperaturabhängig. Das schnelle Heizen auf und das Einhalten einer Temperatur von 500 °C für 5 Minuten für den VLS-Wachstumsprozess reduziert die Bildung von Satellitendrähten.

Selektives Wachstum von Nanodrähten aus Metallfilmen ist möglich. Insbesondere das Auffinden der richtigen Temperaturfenster ist aufwendig. Nichtsdestotrotz erlaubt die hohe Flexibilität von EBL und MBE die Erzeugung nahezu beliebig strukturierter Felder von Metallfilmen und öffnet damit das Fenster zu neuen Anwendungen. Insofern sind die experimentellen Möglichkeiten durch diese Arbeit erweitert worden.

A. Theoretisches Auflösungsvermögen eines SEM

Um das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen zu berechnen, ist die Beschreibung von Elektronen im Wellenbild notwendig. Die „De-Broglie“-Wellenlänge λ für Materiewellen hängt vom Impuls ab und lautet:

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{A.1})$$

Berechnung des Impulses mit *klassischem* Ansatz:

$$p = m_e v_e \quad (\text{A.2})$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{p^2}{2 m_e} = e U_B \Rightarrow v_e = \sqrt{\frac{2 e U_B}{m_e}} \quad (\text{A.3})$$

Dabei sind m_e , v_e die Elektronenmasse bzw. die Geschwindigkeit des beschleunigten Elektrons. U_B ist die Beschleunigungsspannung. Es ergibt sich der klassische Impuls eines mit U_B beschleunigten Elektrons zu

$$p = \sqrt{2 m_e e U_B} \quad (\text{A.4})$$

und entsprechend

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e U_B}} \quad (\text{A.5})$$

Mit Gleichung A.3 ergibt sich für eine Beschleunigungsspannung von 10 keV eine Geschwindigkeit von $v_e = 0,19 c$. Da relativistische Effekte in den klassischen Gleichungen nicht berücksichtigt werden, muss für größere Beschleunigungsspannungen der relativistische Impuls eines Elektrons berücksichtigt werden.

Berechnung des Impulses mit *relativistischem* Ansatz:

Es gilt die Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (\text{A.6})$$

Außerdem setzt sich die Gesamtenergie additiv aus $E_{kin} = e U_B$ und der Ruheenergie $E_0 = m_0 c^2$ zusammen. m_0 ist hier die Ruhemasse des Elektrons.

$$E = e U_B + m_0 c^2 \quad (\text{A.7})$$

Dann folgt aus A.6 und A.7 :

$$p^2 c^2 + m_0^2 c^4 = (e U_B + m_0 c^2)^2 = e^2 U_B^2 + m_0^2 c^4 + 2 m_0 e U_B c^2 \quad (\text{A.8})$$

A. Theoretisches Auflösungsvermögen eines SEM

Auflösen nach p ergibt:

$$p = \sqrt{\frac{e^2 U_B^2}{c^2} + 2 m_0 e U_B} = \sqrt{2 m_0 e U_B} \sqrt{1 + \frac{e U_B}{2 m_0 c^2}} \quad (\text{A.9})$$

und Einsetzen in Gleichung A.1 liefert

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_0 e U_B} \sqrt{1 + \frac{e U_B}{2 m_0 c^2}}} \quad (\text{A.10})$$

Desweiteren gilt für die relativistische Geschwindigkeit:

$$v_e = c \sqrt{1 - \frac{1}{(1 + \frac{e U_B}{m_0 c^2})^2}} \quad (\text{A.11})$$

Tabelle A.1 listet De-Broglie-Wellenlängen für verschiedene Beschleunigungsspannungen auf. Die Werte in Klammern resultieren aus der klassischen Rechnung. Die Abweichungen zur relativistischen Rechnung zeigen, dass der klassische Ansatz hier nicht mehr genügt. Für Spannungen größer als 10 kV sollte die Berechnung relativistisch erfolgen.

U_B [V]	$v_{e,\text{klassisch}}/c$	$\lambda_{\text{klassisch}}$	$v_{e,\text{relativ}}/c$	λ_{relativ}
1	0,002	1,22651	0,002	1,22651
100	0,019	0,12265	0,019	0,12264
10 000	0,198	0,01227	0,195	0,01220
100 000	(0,627)	(0,00388)	0,549	0,00370
1 000 000	(1,983)	(0,00123)	0,941	0,00087

Tabelle A.1: De-Broglie-Wellenlängen für Elektronen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Die Werte in Klammern sind Ergebnisse, bei der die klassische Rechnung versagt.

B. Geometrische Abhängigkeiten zwischen Filmen und Clustern

Unter der Annahme, dass beim Heizen kein Gold desorbiert, ist das Volumen des Films und des daraus entstandenen Clusters identisch. Die nötige Höhe des Films, um einen Cluster mit gleicher Fläche an der Grenzfläche zum Substrat zu erzeugen, lässt sich berechnen. Dabei wird angenommen, dass der Cluster eine sphärische Oberfläche besitzt. Abb. B.1 zeigt links den Film und rechts den Cluster, jeweils mit den in den folgenden Rechnungen verwendeten Bezeichnern.

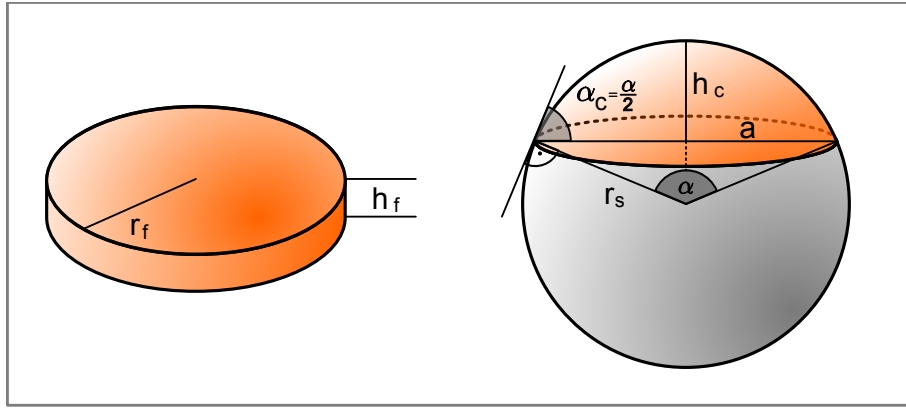


Abb. B.1: Geometrie von Goldfilm und -cluster mit Formelbezeichnern

Das Volumen V_f eines Films mit Radius r_f und Höhe h_f sowie das Volumen V_c eines Clusters, der eine Fläche mit Radius a bedeckt, wird berechnet mit:

$$V_f = \pi r_f^2 h_f, \quad V_c = \frac{1}{6} \pi h_c (3a^2 + h_c^2) \quad (\text{B.1})$$

Es gilt auch:

$$a = r_s \sin \frac{\alpha}{2} \Rightarrow r_s = \frac{a}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad h_c = r_s (1 - \cos \frac{\alpha}{2}) = a \frac{1 - \cos \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} = a \tan \frac{\alpha}{4} \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist r_s der Radius der Sphäre, aus der durch einen Kegelschnitt die Gleichung für das Volumen des Kugelabschnittes, den der Cluster bildet, hergeleitet wird.

Es gilt: $V_f = V_c$. Der Kontaktwinkel zwischen Cluster und Substrat ist der Winkel $\alpha_c = \frac{\alpha}{2}$. Es ergibt sich dann:

$$h_f = \frac{1}{6} \frac{h_c}{r_f^2} (3a^2 + h_c^2) = \frac{1}{6} \frac{a \tan \frac{\alpha_c}{2}}{r_f^2} (3a^2 + a^2 \tan^2 \frac{\alpha_c}{2}) \quad (\text{B.3})$$

$$h_f = \frac{a^3}{r_f^2} \left(\frac{1}{2} \tan \frac{\alpha_c}{2} + \frac{1}{6} \tan^3 \frac{\alpha_c}{2} \right) \quad (\text{B.4})$$

B. Geometrische Abhängigkeiten zwischen Filmen und Clustern

Damit der aus dem Film erzeugte Cluster die Fläche des Films bedeckt, muss gelten $a = r_f$. Es folgt:

$$h_f = r_f \left(\frac{1}{2} \tan \frac{\alpha_c}{2} + \frac{1}{6} \tan^3 \frac{\alpha_c}{2} \right) \quad (\text{B.5})$$

Desweiteren läßt sich aus einem Film mit gegebenem Radius r_f und Höhe h_f mit B.4 der Radius a des Clusters berechnen mit:

$$a = \sqrt[3]{\frac{r_f^2 h_f}{\frac{1}{2} \tan \frac{\alpha_c}{2} + \frac{1}{6} \tan^3 \frac{\alpha_c}{2}}} \quad (\text{B.6})$$

Mit einem angenommenen Kontaktwinkel für Gold von $\frac{\alpha}{2} = 43^\circ$ ergibt sich:

$$a_{Au} = 7,928 \cdot \sqrt[3]{r_f^2 h_f} \quad (\text{B.7})$$

C. Nanodrähte und deren Winkel zur Oberfläche

Nanodrähte wachsen in einem Neigungswinkel α zur optischen Achse. Der Neigungswinkel kann z.B. bestimmt werden kann, wenn zwei SEM-Aufnahmen des Nanodrahtes mit unterschiedlichen Verkippungswinkeln β_i , bezogen auf die zur optischen Achse senkrechte Ebene, gemacht werden.

Abb. C.1 zeigt die in der Rechnung benutzten Bezeichner im Zusammenhang mit der Geometrie der Probe. Hier ist α der zu bestimmende Neigungswinkel des Nanodrahtes zur optischen Achse und β der Verkippungswinkel bei der Aufnahme. Für $\beta = 0$ steht die Probenebene senkrecht zur optische Achse.

Die Länge l ist die reale Länge des Nanodrahtes, l_β entspricht der von β abhängigen Länge der Projektion des Drahtes auf die Bildebene. Die Länge $l_{\beta=0}$ ist die Länge der Projektion, wenn die Probe nicht verkippt ist.

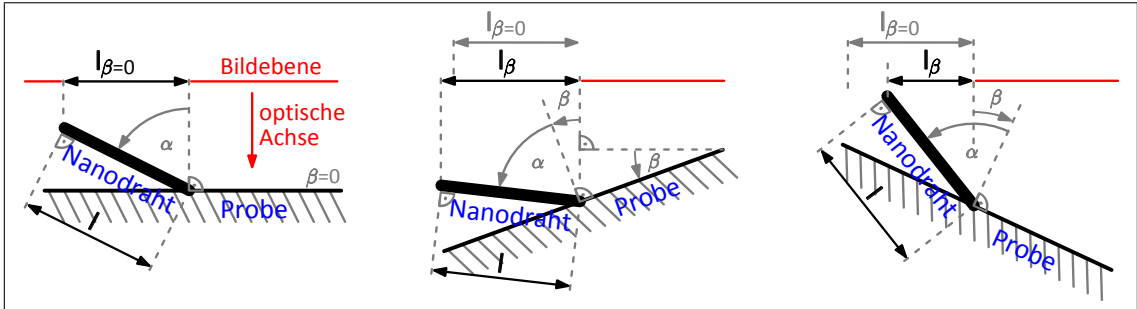


Abb. C.1: Zusammenhang zwischen der Geometrie der Probe und den für die Rechnung benutzten Bezeichnern. α : Neigungswinkel des Nanodrahtes zur optischen Achse, β : Verkippungswinkel bei der Aufnahme, l : reale Länge des Nanodrahtes, l_β : Länge der Projektion auf die Bildebene bei Verkippungswinkel β

Mit den oben eingeführten Bezeichnungen gilt:

$$l_\beta = \sin(\alpha + \beta) l; \quad l = \frac{l_\beta}{\sin(\alpha + \beta)} \quad (\text{C.1})$$

und insbesondere für $\beta = 0$

$$l_{\beta=0} = \sin(\alpha) l; \quad l = \frac{l_{\beta=0}}{\sin(\alpha)} \quad (\text{C.2})$$

Gleichsetzen von C.1 und C.2 führt zu

$$\frac{l_\beta}{\sin(\alpha + \beta)} = \frac{l_{\beta=0}}{\sin(\alpha)} \Leftrightarrow \frac{l_\beta}{l_{\beta=0}} = \frac{\sin(\alpha + \beta)}{\sin(\alpha)} \quad (\text{C.3})$$

C. Nanodrähte und deren Winkel zur Oberfläche

und weiter zu

$$\frac{l_\beta}{l_{\beta=0}} = \frac{\sin(\alpha) \cos(\beta) + \cos(\alpha) \sin(\beta)}{\cos(\alpha)} = \cos(\beta) + \cot(\alpha) \sin(\beta) \quad (\text{C.4})$$

Weiteres Umformen ergibt

$$\cot(\alpha) \sin(\beta) = \frac{l_\beta}{l_{\beta=0}} - \cos(\beta) \Leftrightarrow \cot(\alpha) = \frac{\frac{l_\beta}{l_{\beta=0}} - \cos(\beta)}{\sin(\beta)} \quad (\text{C.5})$$

und

$$\tan(\alpha) = \frac{\sin(\beta)}{\frac{l_\beta}{l_{\beta=0}} - \cos(\beta)} \quad (\text{C.6})$$

Entsprechend ist

$$\alpha = \arctan\left(\frac{\sin(\beta)}{\frac{l_\beta}{l_{\beta=0}} - \cos(\beta)}\right) \quad (\text{C.7})$$

Gleichung C.7 gilt nur für bestimmte Verkippungswinkel β . Abb. C.2 zeigt in (c) den Fall, dass die Länge der Projektion für den Verkippungswinkel $\beta = -180^\circ + 2\alpha$ gleich ist mit der Länge der Projektion für den Verkippungswinkel $\beta = 0$.

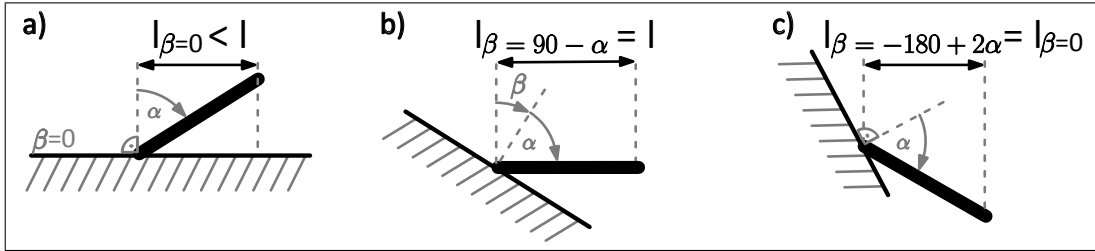


Abb. C.2: Projektionen der Länge eines Nanodrahtes. *Links:* $\beta = 0^\circ$, *Mitte:* maximale Länge der Projektion für $\beta = 90^\circ - \alpha$, *Rechts:* $l_{\beta=0^\circ} = l_{\beta=-180^\circ - 2\alpha}$.

Weitere identische Längen für dieses α können auch gemessen werden für $\beta = 2\alpha$ und für $\beta = 180^\circ$. Dieser Umstand muss bei der Interpretation der Bilder und bei Einsatz der Gleichung berücksichtigt werden.

D. Literaturverzeichnis

- [1] Takao Abe et al.
Microroughness Measurements on Polished Silicon Wafers
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.31 (1992) pp. 721-728
- [2] Mark Bachmann
RCA-1 Silicon Wafer Cleaning
UCI Integrated Nanosystems Research Facility, 1999
- [3] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer
Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications
Science's Compass Review
- [4] J.-P. Becker et al.
Wet-chemical Pre-treatment of C-Si Substrates enhancing the Performance of A-SiC:H/C-Si Heterojunction Solar Cells
24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany
- [5] V. M. Bermudez,
Low-energy electron-beam effects on poly(methylmethacrylate) resist films,
J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999
- [6] G. Binning et al.
7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space
Phys. Rev. Lett. 50, 120-123 (1983)
- [7] D. Briggs
Handbook of x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy
Heyden & Son Ltd., 1997
- [8] Prof. Dr. H. Brunner
Membran- und Grenzflächenverfahrenstechnik in der Biomedizin und Biotechnologie
Fraunhofer Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2007
- [9] Bharat Bushan
Springer Handbook of Nanotechnology
2nd Edition, Springer Verlag, 2007
- [10] H. P. Bonzel
Surface Morphologies: Transient and Equilibrium Shapes
Interface Science 9, 21-34, 2001
- [11] Candance K. Chan, Hailin Peng, Gao LIU, Kevin McIlwrath et al.
High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires
Published online: 16 December 2007; doi:10.1038/nnano.2007.411

D. Literaturverzeichnis

- [12] J. O. Choi, J. A. Moore,
Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam and proton beam irradiations,
J. Vac. Sci. Technol. B 6(6), Nov/Dec 1988
- [13] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park, Charles M. Lieber
Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species
Science 17 August 2001: DOI: 10.1126/science.1062711
- [14] Wolfgang Demtröder
Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme
Springer Verlag
- [15] G. Ertl, J. Küppers
Low Energy Electrons and Surface Chemistry
Seiten 69-70. Monographs in Modern Chemistry. 1985
- [16] W. C. Fan, A. Ignatiev et al.
Observation and structural determination of ($v_3 \times v_3$) $R30^\circ$ reconstruction of the Si(111) surface
PRL, Vol 62, Number 13
- [17] P. Gupta, V. L. Colvin, S. M. George
Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces
Phys. Rev. B 37, 8234-8243, 1988
- [18] Ulrich Gösele
How clean is too clean ?
NATURE, Vol. 440, 2 March 2006
- [19] AES-Messungen von Lisa Kühnemund
- [20] M. Henzler, W. Göpel
Oberflächenphysik des Festkörpers
Teubner-Verlag, 1994
- [21] Martien I. den Hertog, Jean-Luc Rouviere, Florian Dhalluin, Pierre J. Desre, et al.
Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires
Nano Lett., Vol. 8, No. 5, 2008
- [22] Akio Hiraki, Eriabu Lugujo
Low-Temperature Migration of Silicon in Metal Films on Silicon Substrates Studied by Backscattering Techniques
The Journal of vacuum science and technology, Vol.9, No. 1
- [23] <http://mse.iastate.edu/microscopy/>
- [24] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [25] <http://www.lintec.co.jp/e-dept/english/adwill/di/dicing.html>
- [26] http://www.pc2str.uni-duesseldorf.de/analysenmethode_xps.htm

D. Literaturverzeichnis

- [27] Michael D. Kelzenberg, Shannon W. Boettcher, Jan A. Petykiewicz et al.
Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications
Nature Materials, DOI: 10.1038/NMAT2635
- [28] M. Knoll, E. Ruska
Das Elektronenmikroskop Z. Physik 78, 318. (1932)
- [29] L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing and S. Tarucha
Few-electron quantum dots
Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 701-736
- [30] W. Kossel
Zur Theorie des Kristallwachstums
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse (1927) 135-143.
- [31] G. Le Lay and J. P. Faurie
AES Study of the very first stages of condensation of gold films on silicon(111) surfaces
Surface Science 69 (1977) 295-300, North-Holland Publishing Company
- [32] J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, J. Viernow, F. K. Men, D. J. Seo and F. J. Himpsel
Formation of regular step arrays on Si(111) 7x7
Journal of Applied Physics, Volume 84, Number 1, July 1998
- [33] Ivan. V. Markov
Crystal Growth for beginners
World Scientific
- [34] Benji Maruyama
H₂O catalysis of aluminum carbide formation in the aluminum-silicon carbide system
J. Mater. Res., Vol. 6, No. 6, Jun 1991
- [35] M. Miyashita
Dependence of Surface Microroughness of CZ, FZ, and EPI Wafers on Wet Chemical Processing
J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 8, August 1992, 2133-2142
- [36] MicroChem Corp.
NANO^TM PMMA and Copolymer
Product Attributes, 2001
- [37] National Institute of Standards and Technology (NIST)
Measurements, standards and information services for industry and science
<http://srdata.nist.gov/>
- [38] John E. Northrup, Marvib Cohen
Reconstruction Mechanism and Surface-State Dispersion for Si(111)-(2x1)
PRL, Vol 47, Number 18
- [39] H. Okamoto, T. B. Massalski:
Bull. Alloy Phase Diagrams, 4 190-198 (1983)

D. Literaturverzeichnis

- [40] K. C. Pandey
New π -Bonded Chain Model for Si(111)-(2x1)-Surface
PRL, Vol 47, Number 26
- [41] Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
- [42] B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun
Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys
J. Appl. Phys. 93, 3886 (2003)
- [43] Lars Samuelson
Self-forming nanoscale devices
- [44] Jędrzej Schmeidel
Elektromigrationsinduzierte Ag Nanokontakte für Molekulare Elektronik
Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik, Diplomarbeit 2006
- [45] M. P. Seah, W. A. Dench
Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids
National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK
- [46] D. A. Shirley
High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold
Physical Review B, Volume 5, Issue 12, 1972, Pages 4709-4714
- [47] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele
Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires
Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle, Germany, 2005
- [48] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele
The shape of epitaxially grown silicon nanowires and the influence of line tension
Appl. Phys. A 80, 445-450 (2005)
- [49] V. Schmidt, Joerg V. Wittemann, Stephan Senz, Ulrich Gösele,
Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties
Adv. Mat. 2009, 21, 2681-2702
- [50] V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele
Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires
Chem. Rev. 110, 361-388 (2010)
- [51] I. N. Stranski
Zur Theorie des Kristallwachstums
Z. phys. Chem. 136 (1928) 259 ff.
- [52] Fa. Tectra, physikalische Instrumente
<http://www.tectra.de/HTR.htm>

D. Literaturverzeichnis

- [53] Marcia C. K. Tinone and Kenichiro Tanaka,
Photodecomposition of poly(methylmethacrylate) thin films by monochromatic soft x-ray radiation,
J. Vac. Sci. Technol. A 13(4), Jul/Aug 1995
- [54] C. Ton-That, A. G. Shard, D. O. H. Teare, R. H. Bradley
XPS and AFM surface studies of solvent-cast PS/PMMA blends
PII: S0032-3861
- [55] R. G. Treuting, S. M. Arnold, Acta Met. 5, 598 (1957)
- [56] Brent A. Wacaser, Mark C. Reuter, Maha M. Khayyat, Cheng-Yen Wen et al.
Growth system, structure, and doping of aluminum-seeded epitaxial silicon nanowires
Nano Lett. 2009 Sep; 9(9):3296-301
- [57] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, S. M. Arnold,
Appl. Phys. Lett 1964, 4, 89
- [58] Wikipedia, „Auger-Elektronen-Spektroskopie“
- [59] Wikipedia, „Eutektikum“
- [60] Wikipedia, „Vakuum“
- [61] Ellen D. Williams and Norman C. Bartlett
Surface Faceting and the Equilibrium Crystal Shape
Ultramicroscopy 31 (1989) 36 48
- [62] Marcin Wojdyr
Fityk, a program for data processing and nonlinear curve fitting
<http://fityk.nieto.pl>
- [63] Carl Zeiss, Produktreport, *Innovation 13*, (2003)

E. Tabellenverzeichnis

2.1. Rekonstruktionen von Si(111) abhängig von Temperatur und Schichtdicke des deponierten Goldfilms [31]	24
3.1. Eigenschaften unterschiedlicher Elektronenquellen	30
4.1. Vakuumbedingungen bei Raumtemperatur und zugehörige Benennungen . .	54
5.1. Prozessschritte bis zum Heizen der Probe und deren Konsequenzen für den Zustand der Oberfläche.	75
5.2. Durchmesser und Längen von Nanodrähten in Abhängigkeit von den Filmdurchmessern	89
A.1. De-Broglie-Wellenlängen für Elektronen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Die Werte in Klammern sind Ergebnisse, bei der die klassische Rechnung versagt.	ii

F. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die zitierten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Hannover, 23. Januar 2012

G. Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Herbert Pfnür und PD Dr. Christoph Tegenkamp vom Institut für Festkörperphysik, Hannover für die freundliche Aufnahme in ihrer Gruppe und die geduldige Beantwortung von Fragen. Zu den bemerkenswerten Eigenschaften dieser Gruppe gehört unter anderem die teamorientierte Ausrichtung aller Mitarbeiter.

Dank gebührt auch meiner Betreuerin Lisa Kühnemund, die mir nicht nur Aufbau und Funktion der MBE-Kammer erklärt hat, sondern in der Zeit, in der diese Arbeit entstanden ist, immer ansprechbar war.

Desweiteren danke ich allen anderen Mitarbeitern der Gruppe, die mir bei zu lösenden Problemen mit Rat und Tat zur Seite standen. Hierzu gehörten vor allem in der Anfangsphase besonders Jędrzej Schmeidel, der mir Grundkenntnisse unseres SEM vermittelt hat, sowie Thomas Langer und Dirk Müller-Sajak, die mich bei der Benutzung des XPS-Systems und bei der Interpretation der Daten unterstützt haben.

Den Mitarbeitern Andrea Lissel vom LNQE, Hannover und Guido Glowatzki von MBE und LFI danke ich für die zuverlässige Präparation der von uns benutzten Wafer. Desgleichen Frank Steinbach vom PCI, Hannover für die Hilfestellung bei hochauflösenden SEM-Aufnahmen am PCI.

Meinem Sohn Merlin danke ich für seine Geduld, wenn ich nicht für ihn da war.

Meiner Frau bin ich besonders dankbar. Ohne ihre Unterstützung wäre mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.