

Yue-Lin Huang

**Wachstumsmoden und Phasenbildung
während der Molekularstrahlepitaxie
von Gold auf Silizium**



Cuvillier Verlag Göttingen

**Wachstumsmoden und Phasenbildung
während der Molekularstrahlepitaxie
von Gold auf Silizium**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Yue-Lin Huang

aus Taiwan

Göttingen, Mai 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Huang, Yue-Lin:

Wachstumsmoden und Phasenbildung während der Molekularstrahlepitaxie
von Gold auf Silizium / vorgelegt von Yue-Lin Huang. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2002

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-89873-530-3

D 7

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Schröter

Korreferent: Prof. Dr. Hans. C. Hofsäß

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2002

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2002

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-530-3

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung	4
2.1	Wachstumsmoden	4
2.2	Epitaktisches Wachstum	8
2.3	Metall/Halbleiter-Grenzflächenbildung: Au-Si-System	9
3	Experimentelles	15
3.1	Schichtherstellung und in-situ Messung	15
3.2	Beugung reflektierter hochenergetischer Elektronen	17
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie	18
4	Wachstum von Au auf Si(100)	20
4.1	In-situ Untersuchungen	21
4.1.1	Beobachtungen während der Deposition (in-situ-dep) .	22
4.1.2	Beobachtungen unmittelbar nach Beendigung der De- position (in-situ-trans)	32
4.1.3	Beobachtungen während der Abkühlung auf Raumtemperatur (in-situ-vac)	33

4.2	TEM-Untersuchungen	34
4.2.1	Relaxierte Schichten	35
4.2.2	Während der Deposition gebildete Schichten	36
5	Wachstum bei Kodeposition von $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ auf Si(100)	42
5.1	Einfluss des Si-Anteils und der Wachstumstemperatur	43
5.2	Polykristallines Wachstum	45
5.2.1	Kodeposition bei untereutektischer Zusammensetzung .	45
5.2.2	Kodeposition bei übereutektischer Zusammensetzung .	48
5.3	Epitaktisches Wachstum	51
5.3.1	Während der Kodeposition gebildete Kristallite	51
5.3.2	Frühzeitig unterbrochene Kodeposition	61
5.3.3	Schichtentwicklung	64
6	Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick	71
A	Aufbau der MBE-Anlage	81
B	Eichung der Substrattemperatur	87
C	Rateneichung durch RHEED-Oszillationen	89
D	Ablauf eines MBE-Experiments	92
E	Thermische Nachbehandlung kodeponierter Schichten im Ultrahochvakuum	97
F	Berechnung der Grenzlinie	102

Kapitel 1

Einleitung

Dünne Schichten mit Dicken im Nanometerbereich (10^{-9} m) finden in vielen Bereichen von Industrie und Forschung grosses Interesse. In der Halbleitertechnologie werden z.B. Bauelemente in integrierten Schaltkreisen in Form dünner Schichten hergestellt. Was die Forschung betrifft, so stellt die am zweidimensionalen Elektronengas in einem Metall-Oxid-Silizium-Feldeffekttransistor (MOSFET) gelungene Entdeckung des quantisierten Halleffektes (Nobelpreis 1985) ein gutes Beispiel dar. Ein weiteres Beispiel für den Einfluss des Fortschritts bei der Herstellung dünner Schichten auf die Grundlagenforschung zeigt die Realisierung epitaktischer Strukturen mit Metall/Halbleiter-Grenzflächen in den späten 80er Jahren. Sie ermöglichte, den Bildungsmechanismus der Schottky-Barriere zu studieren, was früher durch die Komplexität atomarer Strukturen an den üblich auftretenden polykristallinen Metall/Halbleiter-Grenzflächen scheiterte [58].

Das System von Gold/Silizium (Au/Si) ist ein einfaches eutektisches System und hat in der Literatur bereits als Modellsystem für die Untersuchung neuartiger Phänomene eine Rolle gespielt. Ein Beispiel hierfür sind die kürz-

lich an einer gestuften Siliziumoberfläche realisierten Goldketten mit den Eigenschaften eines eindimensionalen Metalls (Luttinger-Flüssigkeit) [35]. In der vorliegenden Arbeit wird am Au/Si-System nach Bedingungen für neue Wachstumsphänomene gesucht.

Dazu wurden Deposition von Au oder Kodepositionen von Au und Si auf Si-Substraten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) durchgeführt. Um die Wachstumsabläufe zu klären, wurde das Wachstum mittels RHEED, TEM und HREM in Abhängigkeit von Substrattemperatur, Depositionsrate, Zusammensetzung des MBE-Strahls und Schichtdicke untersucht. Aus den bei der Deposition von reinem Au beobachteten RHEED-Oszillationen wurde auf ein pseudomorphes Lagenwachstum bis zu einer Bedeckung von zwei Atomlagen geschlossen, gefolgt von der Bildung einer nicht-kristallinen Phase. Im Gegensatz dazu führt die Kodeposition von Au und Si unmittelbar zur Bildung einer nicht-kristallinen Phase. In allen Fällen treten bei weiterer Deposition kristalline Phasen auf, wobei entweder ein polykristallines oder ein epitaktisches Wachstum vorliegt. Dass Epitaxie mit der Bildung einer nicht-kristallinen Phase verbunden ist, deren Zusammensetzung nahe der eutektischen liegt, ist ein wichtiger Befund dieser Arbeit.

Bei allen Experimenten wurde die Deposition bei Temperaturen unterhalb der eutektischen durchgeführt, wo nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm keine stabilen Phasen außer den kristallinen Si- und Au-Phasen vorliegen. Die Bildung der bei den Depositionsexperimenten beobachteten nicht-kristallinen Au/Si-Phase, die in der Literatur mehrfach bestätigt wurde, ist auf bei dünnen Schichten nicht zu vernachlässigende Grenzflächeneffekte zurückzuführen. Diese sind im vorliegenden Fall durch die mit der hohen Fehlanpassung

$((a_{Si} - a_{Au})/a_{Au} = 33\%)$ zwischen Gold und Slicium zusammenhängenden Verzerrungsenergie bedingt. Dass die Bildung der nicht-kristallinen Phase für die Entstehung der während der Deposition gebildeten kristallinen Phasen eine Rolle spielt, eröffnet neue Möglichkeiten zu epitaktischem Wachstum.

In den zahlreichen Literaturarbeiten (z.B. [12, 22, 23, 11, 27, 31, 33, 43, 45, 65]) zum Wachstum von Au auf Si-Substraten wurde zumeist die Schichtcharakterisierung nach Unterbrechung der Deposition unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Der neuartige Befund der vorliegenden Arbeit, dass die während der Deposition auftretenden kristallinen Phasen zerfallen, sobald der MBE-Strahl abgeschaltet wird, zeigt, dass der Zustand von während der Deposition gebildeten Schichten nur mit Beobachtungen während der Anwesenheit des MBE-Strahls zu ermitteln ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, durch in-situ Beobachtungen während der Deposition und ex-situ Untersuchungen mittels TEM und HREM Einblicke in die Mechanismen zu erhalten, nach denen der Bildungsprozess einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche die Bildung kristalliner Schichten beeinflusst, und damit neue Informationen über die Kontrolle des Wachstums bereitzustellen.

Kapitel 2

Einführung

2.1 Wachstumsmoden

Ergebnisse früher Untersuchungen von Schichtbildung mittels RHEED und TEM führten zur Aufklärung dreier fundamentalen Wachstumsmoden [4], die je nach Wechselwirkung zwischen Substrat- und deponierten Atomen, wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt, auftreten können:

- Lagenwachstum bzw. zweidimensionales (2D) Wachstum (Frank-van der Merwe [19]) erfolgt durch Nukleation und Wachstum der nächsten Atomlage erst nach dem Abschliessen der vorhergehenden (Bild (a));
- Beim Inselwachstum (Volmer-Weber [63]) bilden sich von Anfang an dreidimensionale (3D) Inseln auf der Substratoberfläche (Bild (b));
- Im SK-Modus (Stranski-Krastanov [57]) bilden sich zuerst eine oder mehrere geschlossene Atomlagen aus, auf denen dann 3D Inseln aufwachsen (Bild (c)).

Typische Beispiele für die drei Moden stellt das Wachstum bei Au/Ag (Lagenwachstum) [42], Au/Mo (Inselwachstum) [46] und InAs/GaAs (SK-Modus)

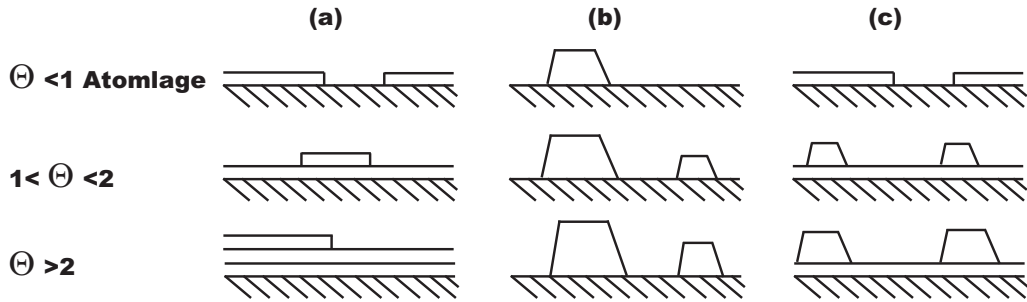


Abbildung 2.1: Wachstumsabläufe in den drei Moden: (a) Lagenwachstum (b) Inselwachstum (c) SK-Modus.

[18] dar.

Lagenwachstum

Nach Kern et al. [30] führt die Berücksichtigung von Oberflächenenergien zum folgenden prinzipiellen Kriterium für Lagenwachstum:

$$\gamma_D - \gamma_S + \gamma_G \leq 0, \quad (2.1)$$

wobei γ_D , γ_S und γ_G die Oberflächenenergien der Schicht und des Substrats sowie die Grenzflächenenergie sind. Eine mit der Schichtdicke zunehmende elastische Verzerrungsenergie in der Schicht kann im obigen Kriterium für ein pseudomorphes Wachstum, bei dem die Schicht die Gitterperiode der Substratoberfläche annimmt, berücksichtigt werden, indem γ_G durch $\gamma_G(n)$ ersetzt wird [47], das die Verzerungsenergie von n Atomlagen mit enthält.

Nach Markov und Kaschiev [41] muss bei Übersättigung der Nährphase (z.B. der Gasphase bei der Molekularstrahlepitaxie) Gl. 2.1 ersetzt werden durch

$$\gamma_D - \gamma_S + \gamma_G \leq C \Delta\mu. \quad (2.2)$$

Dabei ist C eine Konstante und $\Delta\mu = k_B T \ln(p/p_e)$ (k_B : Boltzmannkonstante, p : Dampfdruck des MBE-Strahls, p_e : Gleichgewichtsdampfdruck des Schichtmaterials bei der Substrattemperatur) die Änderung des chemischen Potentials beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase. Gl. 2.2 sagt aus, dass durch Erhöhung der Rate und damit der Übersättigung (p/p_e) Lagenwachstum begünstigt wird.

Kleine kohärente kristalline Domänen von Größen bis zu 1nm können mittels RHEED detektiert werden, wobei sich 2D Schichten durch ein strichartiges RHEED-Muster gegenüber einem punktförmigen Muster bei 3D Kristalliten auszeichnen [30]. In den frühen 80er Jahren entdeckte Intensitätsoszillationen [44] in RHEED treten nur bei Lagenwachstum auf und eröffneten neue Möglichkeiten bei Untersuchungen des Wachstums dünner Schichten, indem die Periodizität der Oszillationen die Bestimmung der Anzahl deponierter Atomlagen erlaubt und dadurch zeitaufgelöste Zugänge zur Wachstumsdynamik auf einer Skala unter der Dicke einer Atomlage verfügbar wurden [9].

Nach Rhead [48] erlaubt eine Beobachtung stückweiser linearer Variation der Intensitäten in Augerelektronenspektroskopie (AES) in Abhängigkeit von der Depositionszeit den Nachweis eines Lagenwachstums, während nicht-lineare Verläufe von AES-Signalen auf 3D Wachstum zurückzuführen sind. Damit konnten Kern et al. zeigen, dass bei Deposition von Au auf Mo(100) reines 2D Wachstum bei 293K stattfindet, während bei 773K nach einem Lagenwachstum der ersten zwei Atomlagen Inselbildung erfolgt. Daraus ergibt sich, dass mit abnehmender Übersättigung und steigender Substrattemperatur die Tendenz zu Inselwachstum zunimmt [49].

Inselwachstum

Wenn Gl. 2.2 nicht erfüllt ist, bilden sich zu Beginn isolierte 3D Keime. Dreidimensionale Keimbildung setzt offensichtlich einen hinreichend großen Diffusionskoeffizienten für die Bewegung deponierter Atome auf der Substratoberfläche voraus. Es werden während der Deposition zunächst Keime einer kritischen minimalen Größe gebildet, gefolgt von einer Zunahme der Anzahl von Keimen, bis keine weiteren neue Keime gebildet werden und die vorhandenen Keime zu 3D Inseln lediglich wachsen. Weitere Deposition führt zum Zuwachsen der 3D Inseln (Koaleszenz) [47].

SK-Modus

Veränderungen der Oberflächenenergie der Schicht und der Grenzflächenenergie führen zu einem Übergang zwischen Lagen- und Inselwachstum, d.h. die Schicht benetzt entweder das Substrat, oder nicht. Das Auftreten des SK-Modus stellt einen durch Verzerrungsenergie eingeführten zusätzlichen Freiheitsgrad im erlaubten Wachstumsablauf dar. Daher kommen hierfür nur verspannte Schichtsysteme in Frage [4, 15].

Schichten wachsen nach dem SK-Modus auf, wenn Gl. 2.2 erfüllt ist und der Beitrag der elastischen Verzerrungsenergie im Vergleich zu den Beiträgen von den Oberflächenenergien bestimmend ist, was üblicherweise bei Fehlanpassungen $>2\%$ der Fall ist [47]. Die zunächst durch Lagenwachstum gebildete Schicht (typisch: 1-10 Atomlagen) wird in der Literatur als benetzende Schicht (wetting layer) bezeichnet. Bei weiterer Deposition bilden sich nach Erreichen einer kritischen Dicke auf der benetzenden Schicht 3D Inseln aus. Die elastische Verspannungsenergie bei im SK-Modus gebildeten 3D Inseln

stellt eine treibende Kraft zu einem selbstorganisierten Wachstum (z.B. Ge auf Si(100)) mit enger Größenverteilung und räumlicher Korrelation der Inseln dar [62].

2.2 Epitaktisches Wachstum

Das Phänomen des unter besonderen Bedingungen beobachteten Wachstums mit einem eindeutigen Orientierungszusammenhang zwischen kristalliner Schicht und kristallinem Substrat wird „Epitaxie“ genannt. Befunde und vorhandene Modelle, mit denen in gewissen Fällen epitaktisches Wachstum interpretiert werden kann, sind den Übersichtsartikeln [49, 47] zu entnehmen.

Substrattemperatur T und Rate R sind bei der Deposition die die Kinetik bestimmenden Parameter. Sloope und Tiller [56] fanden experimentell für die kritische Temperatur T_{epi} (Epitaxietemperatur), oberhalb der Epitaxie auftritt, folgende später mehrfach bestätigte Beziehung:

$$R < Ae^{-Q/k_B T_{epi}}, \quad (2.3)$$

wobei A und Q Konstanten sind. Gl. 2.3 liegt die Vorstellung zugrunde, dass einem an die Oberfläche ankommenden Atom hinreichend lange Zeit zur Verfügung stehen muss, um zu einer energetisch günstigen Position zu diffundieren, bevor das nächste Atom an der gleichen Oberflächenposition ankommt. Eine ähnliche Beziehung wurde von Eaglesham [16] auch in einer Einleitung zur MBE-Strahlepitaxie von Halbleitern bei tiefen Temperaturen gegeben.

Paßt sich das Schichtgitter bei einem epitaktischen Lagenwachstum durch Verzerrung dem Substratgitter an, spricht man von einem *pseudomorphen* (*kohärenten*) Wachstum.

2.3 Metall/Halbleiter-Grenzflächenbildung: Au-Si-System

Die Grenzflächenbildung durch Deposition von Metallen auf Halbleitersubstraten ist in der Literatur viel untersucht worden [26]. Für die beiden am intensivsten untersuchten Systeme Au/Si(111) und Ag/Si(111) z.B. wurde eine fast vollständige Charakterisierung des Wachstumsmodus, der bei kleinen Bedeckungen (< 1 Atomlage) gebildeten 2D Oberflächenphasen und der energetischen und elektronischen Eigenschaften dieser Phasen erreicht. Für Grenzflächen zwischen Edelmetallen und Elementhalbleitern (Si oder Ge) ergeben sich folgende allgemeine Tendenzen [34]:

1. Durch Temperaturerhöhung entwickeln sich alle Grenzflächen von einem bei Raumtemperatur gebildeten metastabilen Zustand zu einer stabilen Grenzflächenstruktur.
2. In dem metastabilen Zustand besteht eine Tendenz zur Durchmischung; sie nimmt bei Schichten von Au (stark) zu Cu (mittelmäßig) und Ag (schwach) ab; sie ist weniger ausgeprägt bei Ge als bei Si als Substrat. Dieser Zustand weist eine katalytische Wirkung auf den Oxidationsprozess auf und begünstigt das Wachstum einer SiO_2 -Schicht auf der Metallschicht.

3. Die Bildung einer stabilen Grenzflächenstruktur bei hohen Temperaturen erfolgt in einem SK-Modus. Die vor der Entwicklung von 3D Metallkristalliten gebildeten 2D kristallinen Phasen passivieren die Oberfläche gegenüber Oxidation.

Grenzflächenreaktion und Durchmischung bei Raumtemperatur wurden auch bei verschiedenen Metallschichten auf III-V-Verbindungshalbleitern gefunden. Systematische Untersuchungen von Hiraiki et al. haben gezeigt, dass die mit Metallen leicht reagierenden Halbleiter eine Bandlücke von $\Delta E_g \leq 2,5\text{eV}$ (z.B. Si, Ge) oder eine dielektrische Konstante $\epsilon \geq 8$ (z.B. GaAs, InP) haben [26]. Die durch Grenzflächenreaktion initiierte Phasenbildung kann Wachstumsprozesse und damit die Eigenschaften von durch Deposition von Metallen auf Halbleitern gebildeten Schichten wesentlich beeinflussen.

Metastabile Phasenbildung

Das Au-Si-System ist ein einfaches Eutektikum, bei dem außer den kristallinen Randphasen von c-Si und c-Au keine weiteren festen Phasen existieren, die thermodynamisch stabil sind. Das in Abb. 2.2 dargestellte Phasendiagramm [8] zeigt, dass der eutektische Punkt bei einer Temperatur von 363°C und einem Si-Atomgehalt von 0,186 liegt.

Metastabile Goldsilizide lassen sich auf verschiedenen Wegen präparieren. Amorphe Legierungen können durch schnelles Abkühlen einer Schmelze mit einer Abkühlrate von $\approx 10^{10}\text{K/s}$ [2] oder durch Gasphasendeposition [39, 40] hergestellt werden. Durch thermische Behandlungen von amorphen Legierungen oder Abkühlen einer Schmelze mit Abkühlraten von $\approx 10^6\text{K/s}$ [13] sowie Gasphasendeposition wurden mehrere kristalline metastabile Goldsili-

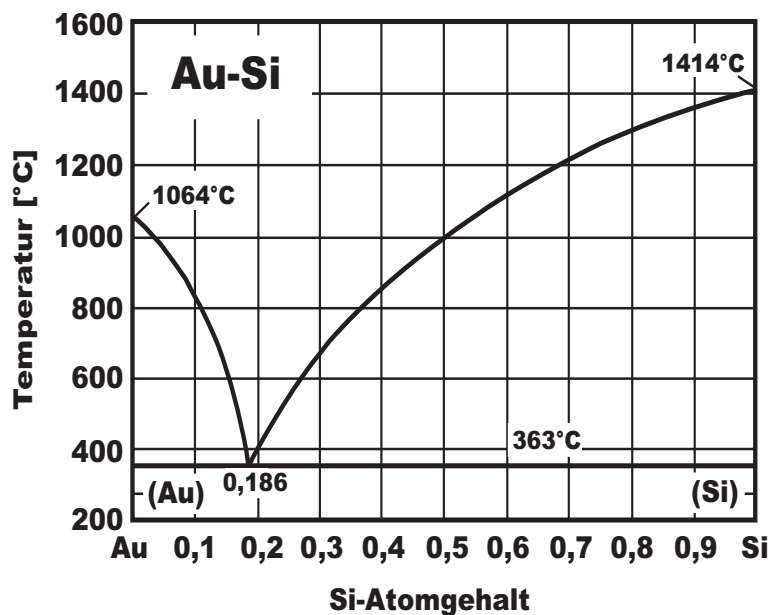


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Au-Si-Systems.

zide gefunden (siehe Literaturhinweise in [8]). Allen gefundenen Goldsiliziden war gemeinsam, dass die Zusammensetzung auf der goldreichen Seite in der Nähe des eutektischen Punktes liegt. Eine kurze Diskussion über gefundene metastabile Phasen befindet sich in [17].

Stabilität amorpher Goldsilizide

Mangin et al. [39, 40] haben ein Au/Si-Gemisch auf ein Si-Substrat bei 77K aufgedampft und die Stabilität der gebildeten amorphen Goldsilizide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallisationstemperatur mit der Zunahme des Siliziumgehalts steigt. Basierend auf den Befunden erhöhter Stabilität in zwei Bereichen der Zusammensetzung postulierten die Autoren ein in Abb. 2.3 dargestelltes Diagramm für die Freie Energie einer amorphen Phase $a\text{-Au}_{1-x}\text{Si}_x$, die

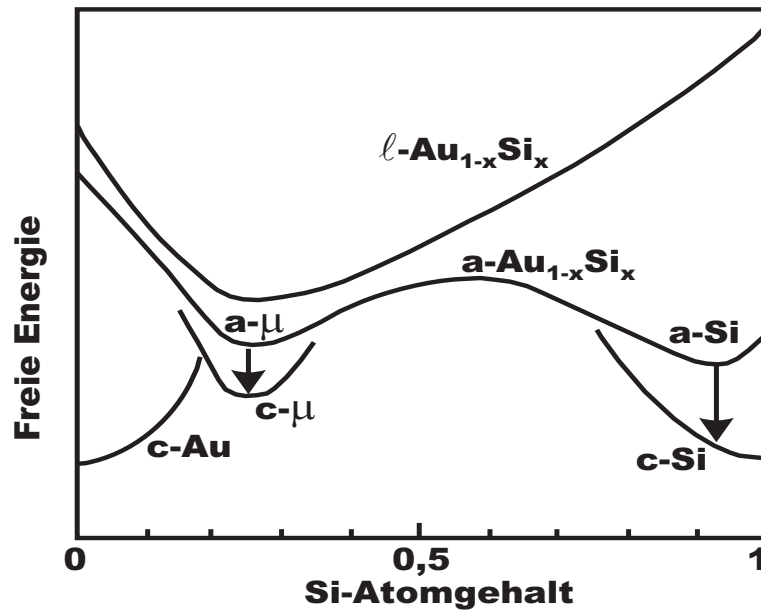


Abbildung 2.3: Von Mangin et al. [39] postulierte Freie Energie einer amorphen Phase $a\text{-Au}_{1-x}\text{Si}_x$.

bei den entsprechenden Zusammensetzungen Minima aufweist. Die Minima der Freien Energie werden einer $a\text{-}\mu$ -Phase mit einer Zusammensetzung nahe der eutektischen und einer $a\text{-Si}$ -Phase (amorphem Silizium) zugeordnet. Aus den Beobachtungen ergibt sich, dass durch Temperung die $a\text{-}\mu$ -Phase zuerst in eine metastabile kristalline $c\text{-}\mu$ -Phase ähnlicher Zusammensetzung relaxiert, die bei höheren Temperaturen entmischt und in die Gleichgewichtsphasen $c\text{-Au}$ und $c\text{-Si}$ zerfällt. Die Autoren nehmen an, dass die Nahordnung in der $a\text{-}\mu$ -Phase und in der $c\text{-}\mu$ -Phase derjenigen der Flüssigkeit in der Nähe des eutektischen Punktes ähnlich ist. Zu diesem Ergebnis kommen auch Bené [5] sowie Allen et al. [1].

Phasenbildung an Grenzflächen

Durch Grenzflächenreaktion initiierte Phasenbildung kann den Wachstumsprozess bei Deposition von Metallatomen auf Halbleitern beeinflussen. Walser und Bené [59] haben vorgeschlagen, dass die durch Temperung bei Tieftemperaturen ($\approx \frac{1}{2}T_E$, T_E : eutektische Temperatur) an einer planaren Grenzfläche zwischen Silizium und Übergangsmetallen zunächst gebildete Phase die stabilste kongruent schmelzende Phase ist, deren Zusammensetzung benachbart zum Eutektikum mit der tiefsten Temperatur im Phasendiagramm des Volumengleichgewichts liegt. Diese Voraussage konnte in Experimenten bei zahlreichen silizidbildenden Metall-Silizium-Systemen bestätigt werden, wie von Walser und Bené zusammengefaßt wurde [59].

Schichtsystem Au/Si

Das Au/Si-Schichtsystem zeichnet sich durch eine hohe Fehlanpassung

$$\epsilon = \frac{a_{Si} - a_{Au}}{a_{Au}} = 33\% \quad (2.4)$$

aus, wobei $a_{Si}=0,543\text{nm}$ und $a_{Au}=0,408\text{nm}$ die Gitterkonstanten des Siliziums und des Goldes sind. Bildung einer nicht-kristallinen Phase bei Deposition von Au auf Si-Substraten bei Raumtemperatur wurde in der Literatur mehrfach beobachtet [12, 22, 23, 43, 45]. Die Bevorzugung der Bildung einer nicht-kristallinen Phase bei derartigen hochverspannten Schichten wird in Kapitel 6 diskutiert.

Die Oberflächenenergien [30] von Si(111)- und Au(111)-Oberfläche betragen 1240nJ/mm^2 (γ_S) und 2218 nJ/mm^2 (γ_D). Mit Gl. 2.2 erwartet man für Deposition von Au auf Si-Substraten bei nicht zu hoher Übersättigung ein Insel-

wachstum. In der Literatur wurde mittels spektroskopischer Untersuchungen [11, 33] bei der Deposition von Au auf Si(100)-Substraten bei Raumtemperatur aber ein Lagenwachstum bis zu einer Bedeckung von 2ML gefunden.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Schichtherstellung und in-situ Messung

In dieser Arbeit wurde zur Schichtherstellung das Depositionsverfahren der *Molekularstrahlepitaxie* (MBE) angewandt. Die ersten Experimente zur Deposition wurden mit einer vorhandenen MBE-Anlage [20] durchgeführt. Um technische Schwierigkeiten bei der vorhandenen Anlage zu beseitigen und experimentellen Möglichkeiten zu erweitern, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue MBE-Anlage mit drei Elektronenstrahlverdampfern aufgebaut. Eine Beschreibung der neuen Anlage befindet sich in Anhang A.

Abb. 3.1 zeigt schematisch die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Anordnungen für Experimente zur Deposition von Au und Si auf Si-Substraten und zur in-situ Messung mittels RHEED (s. Abschnitt 3.2). Die Deposition und die RHEED-Messung finden im Ultrahochvakuum (UHV) statt. MBE-Strahlen werden durch thermisches Verdampfen von reinem Gold und reinem Silizium hergestellt und auf der Oberfläche des Substrats deponiert, wobei durch Messungen mit Schwingquarzen die Verdampfungsraten

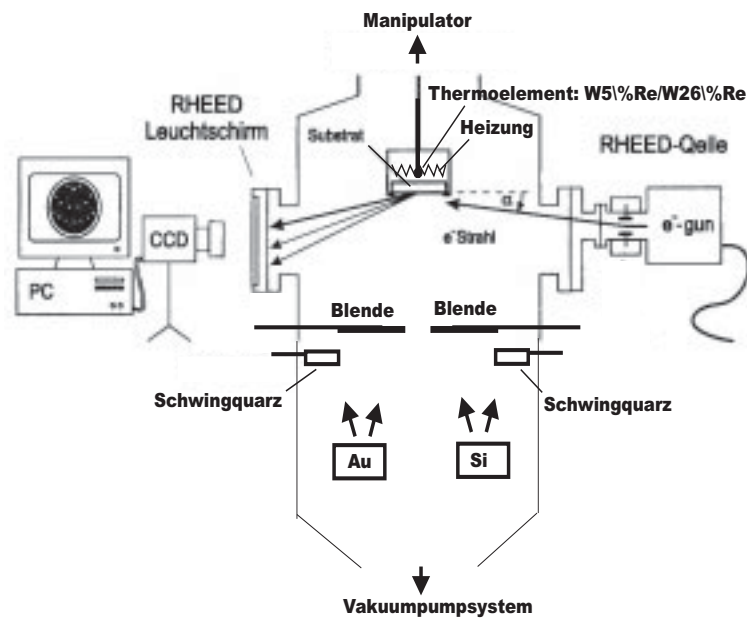


Abbildung 3.1: Depositions- und Meßvorrichtungen bei der MBE-Anlage.

sowie Schichtdicken der beiden Elemente unabhängig von einander kontrolliert werden können. Durch Verwenden von Blenden, die schlagartig öffnen oder schließen können, sind die deponierten Schichtdicken auf atomarer Skala zu kontrollieren. Das Substrat wird durch thermische Strahlung von einer an der Rückseite des Substrats angebrachten Widerstandsheizung geheizt. Die Temperatur wird mit einem W5%Re/W26%Re-Thermoelement, das mit einem Abstand von 5mm zur Rückseite des Substrats angebracht ist, gemessen. Das W5%Re/W26%Re-Thermoelement wurde für den Hochtemperaturbereich mit einem direkt an der Substratoberfläche angebrachten Thermoelement sowie für den Tieftemperaturbereich mit einem Pyrometer geeicht. Eine weitere Eichung wurde mittels RHEED-Messungen an beim eutektischen Punkt schmelzenden Au/Si(100)-Schichten durchgeführt. Eine Erläuterung zur Temperatureichung befindet sich in Anhang B.

Vor, während und nach der Deposition wird die Struktur der Substratoberfläche mittels RHEED kontinuierlich kontrolliert. Das auf dem RHEED-Leuchtschirm entstehende Beugungsmuster hochenergetischer Elektronen (30-35keV), die von der RHEED-Quelle erzeugt werden und unter einem Glanzwinkel von $\alpha \approx 1^\circ$ - 3° gegen die Substratoberfläche einfallen, wird durch ein rechner-kontrolliertes CCD-Aufnahmesystem in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Somit kann der Ablauf der Veränderungen der Oberflächenstruktur verfolgt werden. Praktische Meßprinzipien des RHEED können z.B. [25, 38, 60] entnommen werden.

Die zur Messung der Schichtdicken verwendeten Schwingquarze wurden mittels TEM (s. Abschnitt 3.3) geeicht. Die in dieser Arbeit bei Deposition sowohl von Si als auch von Au auf Si-Substraten gemessenen RHEED-Oszillationen bieten die Möglichkeit für eine in-situ Eichung der Schichtdicken an, was in Anhang C beschrieben wird.

Eine Beschreibung des Ablaufs eines MBE-Experiments sowie eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit untersuchten Schichtpakete werden in Anhang D gegeben.

3.2 Beugung reflektierter hochenergetischer Elektronen

Zur Messung der Beugung reflektierter hochenergetischer Elektronen (Re-flection High Energy Electron Diffraction= RHEED) wurde in dieser Arbeit ein RHEED-RH35-System der Firma STAIB eingesetzt. Die verwendete

Elektronenquelle EK-35-R ist für eine Primärenergie bis 35keV ausgelegt. Zur Strahlerzeugung wird eine Kathode des Typs „Wolfram Haarnadel“ verwendet. Statt einer materiellen Strahlblende verfügt die Quelle über ein elektro-optisches Blendensystem, durch das sich Fokusslage und Strahldivergenz einerseits sowie Strahlquerschnitt und Intensität andererseits getrennt einstellen lassen. Der Emissionsstrom, der Strahldurchmesser und die minimale Divergenz sind zu $0,01-100\mu\text{A}$, $100-500\mu\text{m}$ und $0,1\text{mrad}$ angegeben.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Alle Folien für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden bei Raumtemperatur oder kontrollierten Temperaturen präpariert. Die Folien für Untersuchungen in Aufsichtsgeometrie wurden durch ein chemisches Ätzverfahren mit $\text{HF}+\text{HNO}_3$ bei Raumtemperatur hergestellt. Die Folien für Untersuchungen in Querschnittsgeometrie wurden nach einem auf den bei Seibt [54] und Gnauert [21] beschriebenen Dünungsverfahren basierenden Verfahren präpariert, wie es bei Jens Glander [20] beschrieben wurde. Mechanische und chemische Dünnschritte bei allen hier untersuchten TEM-Folien wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Probe wurde beim für die Präparation von Querschnittsproben notwendigen Ionenätzen über eine Stickstoffkühlvorrichtung gekühlt.

Zur Untersuchung der Folien wurde ein Elektronenmikroskop CM200FEG-UT der Firma Philips mit Schottky-Feldemissionskathode und Ultratwinlinse eingesetzt. Zum Verbessern des Kontrasts wurden Hochauflösungsabbildungen z.T. im Scherzerfokus von -43nm mit einer Objektivblende, de-

ren Öffnungsdurchmesser $11,8\text{nm}^{-1}$ entspricht, aufgenommen. Die den Beugungskontrast ausnutzenden Hellfeldbilder wurden mit einer Objektivblende, deren Öffnungsdurchmesser $5,1\text{nm}^{-1}$ entspricht, aufgenommen.

Kapitel 4

Wachstum von Au auf Si(100)

In dieser Arbeit wurden drei Au-Schichten bei 5°C mit einer Rate von 0,16 ML/s (s.u.) und bei 115°C mit einer Rate von 1,41ML/s sowie bei 116°C mit einer Rate von 0,13ML/s auf Si(100)-Substraten hergestellt. Ein für alle drei Au-Schichten ähnlicher Ablauf des Wachstums wurde gefunden, in dem sich während der Deposition zunächst eine nicht-kristalline Schicht bildet, gefolgt von einer Bildung kristalliner Schichten. Die bei den ersten zwei Schichten gefundenen Intensitätsoszillationen von RHEED-Reflexen weisen ein pseudomorphes Lagenwachstum bis zu einer Bedeckung von 2ML Gold nach, das in dieser Arbeit erstmals durch Beobachtungen während der Deposition von Au auf Si(100) nachgewiesen wird. Bei der dritten Au-Schicht wurde die Deposition frühzeitig bei einer Bedeckung von 8,7ML unterbrochen. Die hier unmittelbar nach dem Abschalten des MBE-Strahls beobachteten Veränderungen des RHEED-Musters deuten auf den Effekt der Anwesenheit des MBE-Strahls auf die Bildung der kristallinen Schichten hin. Dies stellt einen neuartigen Befund dieser Arbeit gegenüber den Literaturarbeiten dar, bei denen die Untersuchungen erst nach Beendigung der Deposition durchgeführt wurden und daher ein Nachweis des genannten Effekts nicht zugänglich war.

Die hergestellten Au-Schichten wurden nach dem Ausbau aus der UHV-Kammer der MBE-Anlage und einer bei kontrollierter Temperatur durchgeführten Präparation (s. Abschnitt 3.3) mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Die nominellen Bedeckungen werden in dieser Arbeit in Monolagen (ML) angegeben, wobei eine Monolage der atomaren Flächendichte der Si(100)1×1-Oberfläche von $6,78 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ entspricht. Die folgenden Umrechnungsfaktoren werden verwendet: 1 Å Silizium = 0,737 ML, 1 Å Gold = 0,869 ML.

4.1 In-situ Untersuchungen

In der Literatur wird zwischen in-situ und ex-situ Untersuchungen unterschieden, wobei als in-situ jede Messung gilt, die an der Schicht noch im Ultrahochvakuum vorgenommen wird. Zur Beschreibung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit soll der in-situ Bereich weiter unterteilt werden in die Bereiche während der Deposition (*in-situ-dep*), des Transienten (*in-situ-trans*) und nach der Deposition (*in-situ-vac*). Man beachte hier, dass die bekannten Untersuchungen des Wachstums bei Deposition von Au auf Si(100)-Substraten in der Literatur im obigen Sinne ausschliesslich *in-situ-vac* durchgeführt wurden.

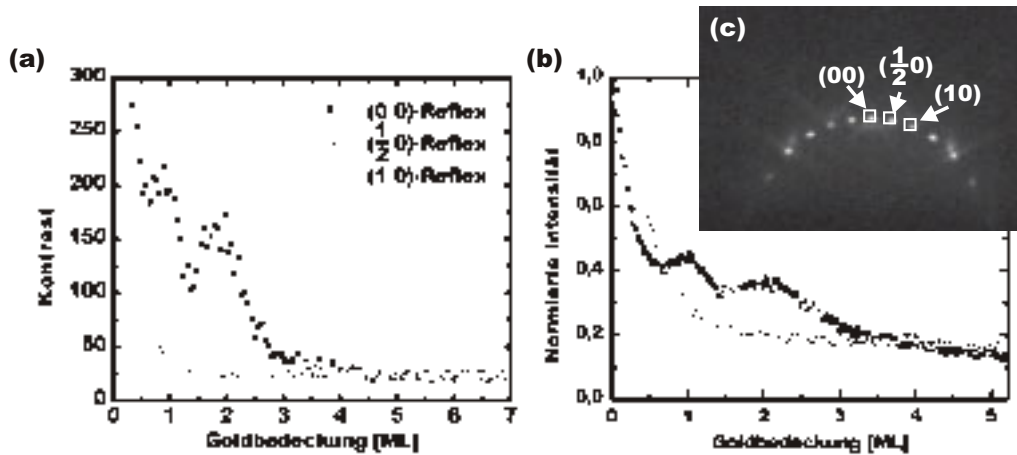


Abbildung 4.1: RHEED-Meßergebnisse während der Deposition von Au auf einem Si(100)-Substrat bei 5°C und einer Goldrate von $0,16\text{ML/s}$ mit einer RHEED-Energie von 30keV und einem Einfallswinkel von $2,9^{\circ}$: (a) Kontrastverlauf der Intensitätsverteilung um die Reflexe in (c); (b) Intensitätsverläufe der Reflexe (die Legende in (a) gilt auch für (b)); (c) RHEED-Muster der Oberfläche der Si-Pufferschicht mit der Si(100) 2×1 -Rekonstruktion; in (c) sind die zur Auswertung gewählten Flächen mit viereckigen Rahmen markiert.

4.1.1 Beobachtungen während der Deposition (in-situ-dep)

Pseudomorphes Lagenwachstum

Während der Deposition von Au auf Si(100)-Substraten geht das in Abb. 4.1(c) gezeigte Muster, das die (2×1) -Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche für den Ausgangszustand nachweist, nach 3ML in ein strukturloses Muster über. Das strukturlose Muster kommt durch die Bildung einer nicht-kristallinen Phase zustande. Erst bei weiterer Deposition treten RHEED-Reflexe mit neuen Mustern auf, die auf die Ausbildung einer kristallinen Schicht zurückzuführen sind. Dieser Ablauf wurde im Frühstadium der Deposition in allen drei Experimenten gefunden.

Abb. 4.1 zeigt die Meßergebnisse für die bei 5°C deponierte Schicht. Wie die Verläufe der Intensitätskurven in Bild (b) zwischen 3ML und 5ML zeigen, erschwert der überlagernde Hintergrund die Analyse der Veränderungen der Bragg-Reflexe. Darum wurden die Kontrastverläufe in Bild (a) ausgewertet, um über das Vorhandensein oder Verschwinden der Reflexe entscheiden zu können. Der Kontrast der Reflexe wird hier als die gemittelte Varianz der Intensitätsverteilung innerhalb der in Bild (c) mit eckigen Rahmen markierten Flächen definiert. Die Flächen wurden unter Vermeidung des Einflusses benachbarter Reflexe so groß gewählt, dass einerseits die Intensität des Hintergrundes angemessen repräsentiert werden kann und andererseits die räumlichen Veränderungen in der Nähe eines vorhandenen Bragg-Reflexes bei der Mittelung der Varianz noch signifikant dargestellt werden. Man geht hier davon aus, dass in Bild (a) ein Reflex verschwindet, wenn die entsprechende gemittelte Varianz der Intensitätsverteilung die des Hintergrundes (hier: etwa bei 30) erreicht.

Das Verschwinden des $(\frac{1}{2} 0)$ -Reflexes in Bild (a) bei 1ML Goldbedeckung zeigt, dass die Oberfläche nach 1ML Bedeckung vollkommen von Au bedeckt wird, da sonst die Oberflächenrekonstruktion Si(100)-(2×1) von nicht von Au gestörten Bereichen noch nachweisbar sein sollte. Daraus lässt sich folgern, dass die erste ML Au das Substrat benetzt und eine geschlossene Schicht bildet. Weiterhin deutet das Verschwinden des (10)-Reflexes bei etwa 2ML darauf hin, dass der Elektronenstrahl im vorliegenden Fall (Primärenergie: 30keV, Einfallswinkel: 2,9°) die Struktur des vergrabenen Si-Substrats bis zu einer Goldbedeckung von höchstens 2ML Au detektieren kann. Somit kann die Tiefe der Nachweisbarkeit der Substratoberfläche mit RHEED zu 2,3Å

Au abgeschätzt werden. Während der weiteren Deposition verschwindet der (00)-Reflex bei 3ML, wobei das RHEED-Muster beinahe strukturlos wird, was auf eine nicht-kristalline Oberfläche zurückzuführen ist.

Die Kurven der (00)- und (10)-Reflexe in Bild (a) und (b) weisen anfängliche Oszillationen auf. RHEED-Oszillationen treten bei Lagenwachstum [24] auf, bei dem eine Periode der Oszillation einer atomaren Monolage der Deposition entspricht. Daraus lässt sich folgern, dass das Wachstum von Au auf Si(100) bis zu 2ML lagenweise erfolgt. Desweiteren weist die Oszillation des (10)-Reflexes darauf hin, dass die Oberfläche der aufwachsenden Schicht die räumliche Periodizität des Si-Substrats aufweist. Daraus ergibt sich, dass die ersten 2ML Au pseudomorph wachsen.

RHEED-Oszillationen wurden auch bei der bei 115°C und einer Rate von 1,41ML/s durchgeführten Deposition beobachtet (siehe Abb. 4.2(a)), während bei der bei 116°C und einer Rate von 0,13ML/s durchgeführten Deposition keine deutlichen Hinweise auf Oszillationen gefunden wurden.

Bildung einer nicht-kristallinen Au/Si-Phase

Nach dem gegenwärtigen Stand der Literatur [51, 14] existiert für reines Gold bei Raumtemperatur keine amorphe Phase. Es wird daher hier angenommen, dass die nach Bedeckung mit 3ML Au gebildete nicht-kristalline Schicht aus einer Au/Si-Phase besteht. Der für die Bildung dieser Phase notwendige Si-Transport durch die Au-Schichten kann initiiert sein entweder durch die Besetzung der entstehenden metall-induzierten Grenzflächenzustände [3, 36] und eine dadurch bewirkte Schwächung der Si-Si-Bindung an der Grenzfläche

[26] oder durch ein Aufschmelzen der Au-Schichten und die damit verbundene starke Zunahme der Si-Diffusion. Ein solches Aufschmelzen von Au ist aufgrund der großen Fehlanpassung zwischen Gold und Silizium (33%) sogar bei Raumtemperatur möglich, wie man mittels einer Abschätzung unter Zuhilfenahme eines Modells von Bottomley [7] zeigen kann. Desweiteren berichteten mehrere Arbeitsgruppen [45, 43, 23, 33, 12] von der Bildung einer nicht-kristallinen Schicht aus einer Legierung von Au und Si bei Deposition von Au auf Si(100)-Substraten bei Raumtemperatur. Narusawa et al. z.B. (Au-Deposition bei Raumtemperatur und 550°C mit einer Rate von 0,008ML/s auf Si(100)) [43] interpretierten ihre experimentellen Beobachtungen mittels Rückstreuung/Channeling von 1MeV He⁺-Ionen durch die Bildung einer Schicht aus einem nicht-kristallinen Goldsilizid bei Bedeckungen bis zu 10ML. Lamontagne et al. (Au-Deposition bei Raumtemperatur mit einer Rate von 0,03ML/s auf Si(100)) [33] konnten mit unter zwei verschiedenen polaren Winkeln gemessenen Intensitäten von Photoelektronen mit zwei unterschiedlichen effektiven Tiefen der Nachweisbarkeit (engl.: sampling depth) der Photoemission aus dem Si2p-Rump fzustand zeigen, dass Si-Atome tatsächlich durch die Schicht zur Oberfläche diffundieren. Die Bildung einer nicht-kristallinen Legierung aus Au und Si in den genannten Arbeiten [45, 43, 23, 33, 12] wurde mit voneinander um eine Größenordnung abweichenden Goldraten zwischen 0,007ML/s [23] und 0,07ML/s [45] beobachtet. Man kann annehmen, dass ein ähnlicher Wachstumsverlauf mit Si-Ausdiffusion auch bei der in dieser Arbeit beschriebenen Deposition bei Raumtemperatur vorliegt, da die Aufdampf rate (0,16ML/s) lediglich um einen Faktor 2 größer als diejenige in [45] (0,07ML/s) ist. Dies trifft auch auf die bei erhöhten Temperaturen (etwa 115°C) mit Goldraten von 0,13ML/s und 1,41ML/s durchgeführte Deposition von reinem Au zu, da der Si-Diffusionskoeffizient mit der

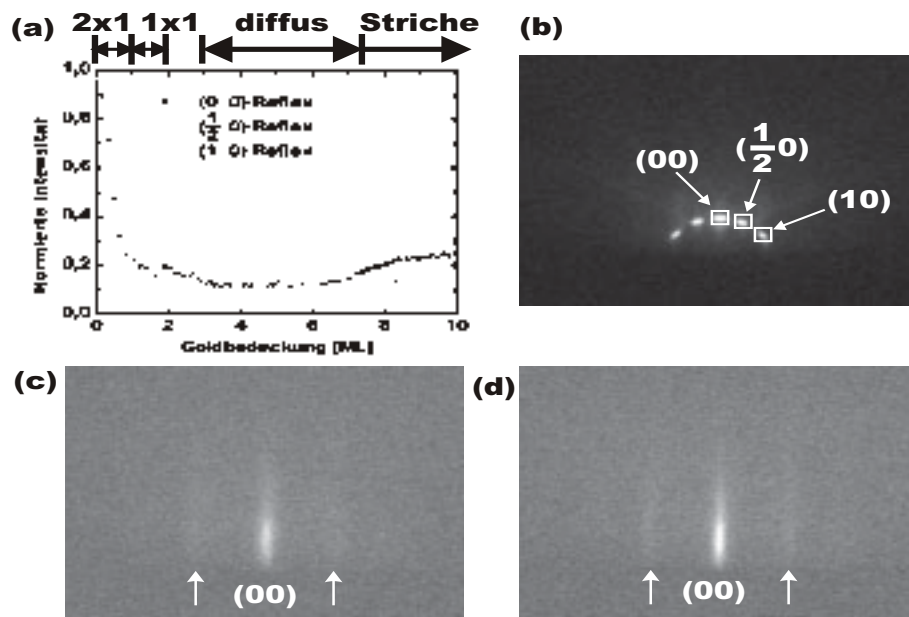


Abbildung 4.2: RHEED-Messungen bei Deposition von Au auf Si(100) bei 115°C und einer Goldrate von $1,41\text{ML/s}$: (a) Intensitätsverläufe der in (b) markierten Reflexe in Abhängigkeit von der Goldbedeckung (b) RHEED-Muster vor der Deposition (c) RHEED-Muster während der Deposition (bei 10ML Goldbedeckung) (d) 3 Minuten nach der Beendigung der Deposition bei 63ML aufgenommenes RHEED-Muster; beobachtete RHEED-Muster in Abhängigkeit von der Bedeckung sind in (a) angegeben.

Zunahme der Temperatur exponentiell zunimmt, während die Anlagerung von Au auf der Oberfläche durch den MBE-Strahl von der Depositionsrate linear abhängt. Daher ist die Annahme der Bildung einer Au/Si-Phase für die in der vorliegenden Arbeit bei Deposition von Au auf Si(100)-Substraten bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen beobachtete nicht-kristalline Schicht plausibel.

Bildung kristalliner Phasen

Bei der bei 5°C durchgeführten Deposition treten neue Reflexe mit sehr schwachem Kontrast bei einer Bedeckung von etwa 14ML auf. Ein strichartiges Muster wurde nach Beendigung der Deposition bei 61ML mit erhöhter RHEED-Intensität beobachtet. Ein ähnliches Muster wurde während der bei 115°C und einer Rate von $1,41\text{ML/s}$ durchgeführten Deposition ab einer Bedeckung von 7,5ML beobachtet, was in Abb. 4.2 gezeigt wird. Die an den in Bild (b) markierten Reflexen gemessenen Intensitätsabläufe bis zum Auftreten der neuen Reflexe werden in Abb. 4.2(a) gezeigt, wobei die beobachteten RHEED-Muster in Abhängigkeit der Bedeckung angegeben sind. Nach anfänglichen Oszillationen, die trotz der wegen Ratenerhöhung verminderten Zeitauflösung bei den Kurven der (00)- und (10)-Reflexe nachgewiesen werden konnten, verschwinden alle Reflexe nach einer Bedeckung von 3ML. Der Intensitätsanstieg des (00)-Reflexes bei 7,5ML kommt durch das Auftreten eines strichartigen Musters, dessen (00)-Reflex den ursprünglichen vom Silizium überlagert, zustande. Bild (c) zeigt den Zustand bei einer Bedeckung von 10ML. Dieses Muster bleibt bis zur Unterbrechung der Deposition bei 63ML erhalten. Bild (d) zeigt das 3 Minuten nach der Beendigung der Deposition bei 115°C vor der Abkühlung aufgenommene Bild. Während der anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur wurden keine merklichen Veränderungen des Musters beobachtet. Neben den in Bild (c) und (d) markierten Reflexen wurden noch weitere Reflexe mit schwachem Kontrast durch Analyse der Intensitätsverteilung gefunden (s.u.). Das Muster ist unverändert bei Verdrehungen der Probe um eine Achse parallel zur Oberflächennormale. Dies deutet auf eine Rotationssymmetrie der vorhandenen Vorzugsorientierungen der den strichartigen Reflexen zugeordneten Phasen um eine Achse senkrecht zur Substratoberfläche hin. Eine ähnliche Rotationssymmetrie wurde

auch bei den bei der bei 5°C deponierten Schicht beobachteten strichartigen Reflexen beobachtet.

Die Beschränkung der Kohärenz des Elektronenstrahls durch räumliche und energetische Divergenz des Strahls einerseits, die zu einer Verschmierung der Ewaldkugel führt, und die nicht perfekte Oberfläche andererseits, die kohärent streuende Bereiche endlicher Größe enthält, denen verbreiterte reziproke Stangen zuzuordnen sind, können zu strichartigen Reflexen führen [?, 38]. Da unter identischen RHEED-Bedingungen beim Ausgangszustand mit der Si-Pufferschicht keine strichartigen Reflexe beobachtet wurden, kann eine Beschränkung der Kohärenz des in der vorliegenden Arbeit verwendeten RHEED-Strahls das Zustandekommen der bei deponierten Schichten beobachteten strichartigen Reflexe nicht erklären. Daher muß auf eine nicht perfekte Oberfläche der gebildeten kristallinen Schichten geschlossen werden.

Abb. 4.3 zeigt die Intensitätsverteilung im während der Deposition sich ausbildenden RHEED-Muster für alle drei Experimente. Bild (a) zeigt als Beispiel das während der bei 115°C und einer Rate von 1,41ML/s durchgeführten Deposition beobachtete Muster. Dabei ist die Schattengrenze, die der Projektion der Substratoberfläche entspricht, mit einer gestrichelten Linie markiert. Die x-Richtung parallel zur Schattengrenze und die z-Richtung parallel der Oberflächennormale mit $z=0$ an der Schattengrenze sind angedeutet. Bild (b) zeigt die Intensitätsverteilung des Musters entlang der x-Richtung. Dabei deuten die gestrichelten Linien die Stellen der Maxima an, die im Rahmen des Fehlers für alle drei Experimente übereinstimmen und auf ähnliche Periodizitäten in Richtungen parallel zur Oberfläche hindeuten.

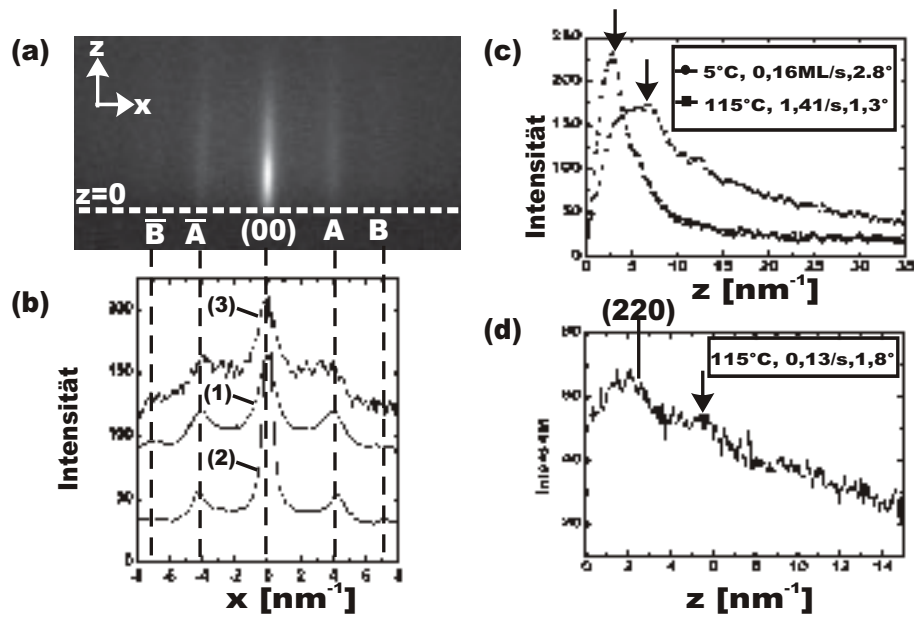


Abbildung 4.3: (a) RHEED-Muster während der bei 115°C und einer Rate von $1,41\text{ML/s}$ durchgeführten Deposition (b) Intensitätsverteilung des Musters entlang der x -Richtung für Deposition bei (1) 5°C , $0,16\text{ML/s}$, (2) 115°C , $1,41\text{ML/s}$ und (3) 116°C , $0,13\text{ML/s}$ (c), (d) Intensitätsverteilung des (00) -Reflexes entlang der z -Richtung (zwischen $x=1\text{nm}^{-1}$ und $x=-1\text{nm}^{-1}$); die in (a) mit einer gestrichelten Linie markierte Schattengrenze stellt die Projektion der Substratoberfläche dar und entspricht $z=0$ in (c) und (d); in (c) und (d) sind jeweils die dem Einfallswinkel entsprechenden Stellen des reflektierten Reflexes mit Pfeil markiert.

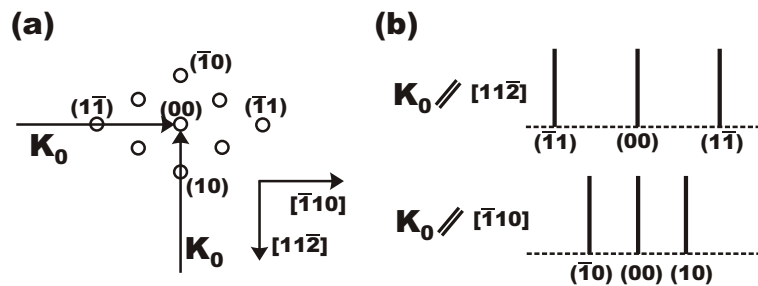


Abbildung 4.4: (a) Reziprokes Gitter der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche (b) Die Nullte Lauezone im RHEED-Muster mit einem entlang der $[11\bar{2}]$ - oder $[\bar{1}10]$ -Richtung einfallenden Elektronenstrahl.

Unter der Annahme einer (111)-Oberfläche des Goldes können die Abstände zwischen den Reflexen entlang der x-Richtung in Bild (a) erklärt werden. In Abb. 4.4 zeigt Bild (a) das reziproke Gitter einer Au(111)-Oberfläche und Bild (b) die nullte Laue-Zone des RHEED-Musters jeweils für einen entlang der $[11\bar{2}]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung einfallenden Elektronenstrahl, wobei ein verschwindender Einfallswinkel angenommen ist. Aus der Gitterkonstante des Goldes können die Abstände zwischen dem $(1\bar{1})$ - und dem (00) -Reflex bzw. zwischen dem (10) - und dem (00) -Reflex zu $6,94\text{nm}^{-1}$ und $4,00\text{nm}^{-1}$ ermittelt werden. Die gemessenen Abstände zwischen Reflex B und dem (00) -Reflex sowie zwischen Reflex A und dem (00) -Reflex in Abb. 4.3(a) betragen $6,85\text{nm}^{-1}$ und $4,10\text{nm}^{-1}$. Diese stimmen im Rahmen des Fehlers mit den oben genannten für die Au(111)-Oberfläche überein. Daher könnten die beobachteten Reflexe kristallinem Gold zugeordnet werden. Dass der (10) - und der (11) -Reflex gleichzeitig auftreten und das Muster bei Verdrehung der Probe um eine Achse senkrecht auf der Substratoberfläche unverändert bleibt, deutet auf Polykristallite mit Vorzugsorientierungen bezüglich der Substratoberflächennormale hin.

Ichimiya et al. beobachteten ein ähnliches strichartiges RHEED-Muster bei der Deposition von Au auf $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au bei Raumtemperatur. Aus dem Muster schätzten die Autoren eine Domänengröße von $<5\text{nm}$ ab. Sie ordneten den zwischen den (11) - und (00) -Reflexen stehenden Reflex einem auf der aufwachsenden Au-Schicht segregierenden Silizid zu, da die auf eine Silizidbildung hinweisende Aufspaltung der Si-LVV-Linie in Augerelektronenspektren mit dem Auftreten des Reflexes korreliert [27]. Bildung von Siliziden auf einer Au-Schicht bei Deposition von Au auf $\text{Si}(111)$ und $\text{Si}(100)$ bei Raumtemperatur wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet

[22, 45]. Im vorliegenden Fall entspricht der Abstand zwischen Reflex A und dem (00)-Reflex einem Netzebenenabstand von $2,44\text{\AA}$. Dieser Reflex kann im Rahmen des Fehlers einem Reflex, der mittels Röntgenbeugung an einem Goldsilizid (Au_3Si) gemessen wurde und einem Netzebenenabstand von $2,25\text{-}2,26\text{\AA}$ entspricht [27], zugeordnet werden. Daher ist hier die Bildung eines kristallinen Silizids nicht auszuschließen.

Effekt der Temperatur und Rate auf Wachstumsmoden

Während der bei 116°C und einer Rate von $0,13\text{ML/s}$ durchgeführten Deposition wurde bei $5,5\text{ML}$ Goldbedeckung die Ausbildung eines RHEED-Musters beobachtet. Die Intensitätsverteilung des (00)-Reflexes entlang der z-Richtung ist in Abb. 4.3(d) gezeigt. Die entsprechenden Kurven für die bei 5°C und einer Rate von $1,41\text{ML/s}$ und bei 115°C und einer Rate von $0,16\text{ML/s}$ durchgeführten Depositionen sind in Abb. 4.3(c) gezeigt. Die dem Einfallswinkel entsprechenden Stellen des reflektierten Reflexes sind mit einem Pfeil markiert. Im Gegensatz zu den Kurven in Bild (c), bei denen die Maxima an dem reflektierten Reflex auftreten, tritt bei der Kurve in Bild (d) neben dem reflektierten Reflex ein 3D Reflex auf, der die maximale Intensität aufweist und im Rahmen des Fehlers mit einem $\text{Au}(220)$ -Reflex übereinstimmt. Mae et al. zeigten mit Rechnungen [37], bei denen die Brechung und Absorption des Strahls und die Abschattung durch benachbarte Kristallite berücksichtigt werden, dass mit der Zunahme der Ausdehnung der Kristallite in Richtungen parallel zur Oberfläche sich die wesentliche RHEED-Intensität von 3D Bragg-Reflexen zum reflektierten verschiebt, wobei eine wesentliche Veränderung des Intensitätsprofils auftritt, wenn die Größe der Kristallite mit der Extinktionslänge des Elektronenstrahls in der Schicht vergleichbar

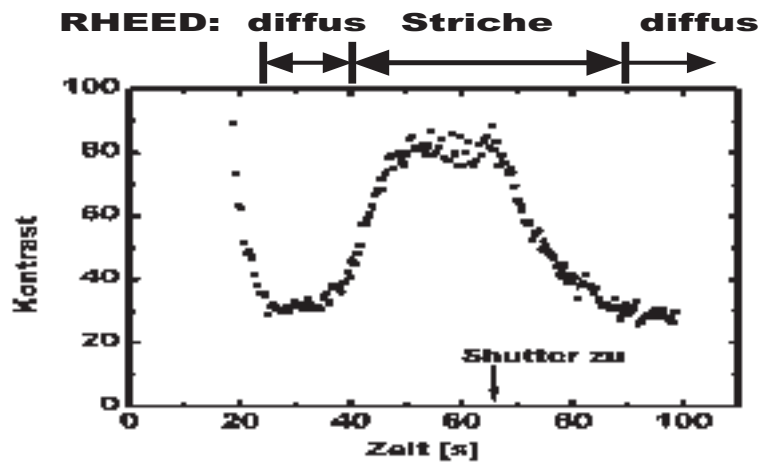


Abbildung 4.5: Der Kontrastverlauf des (00)-Reflexes bei Deposition von Au auf Si(100) bei 116°C und einer Goldrate von 0,13ML/s bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML zeigt den Effekt des MBE-Strahls auf die Phasenbildung; innerhalb von 25 Sekunden nach dem Abschalten des MBE-Strahls verschwindet der bei 5,5ML auftretende (00)-Reflex.

wird. Somit deutet die Verschiebung der Intensität vom reflektierten zum 3D Reflex darauf hin, dass bei höherer Temperatur und kleinerer Rate gebildete Kristallite wesentlich kleinere laterale Ausdehnungen aufweisen. Kleinere laterale Ausdehnungen deuten auf eine Tendenz zu einem 3D Modus des Wachstums bei höheren Temperaturen und kleineren Raten hin, während bei tieferen Temperaturen oder höheren Raten ein beinahe 2D Modus vorliegt.

4.1.2 Beobachtungen unmittelbar nach Beendigung der Deposition (in-situ-trans)

Eine wichtige Eigenschaft der während der Deposition gebildeten Phasen wurde bei frühzeitiger Unterbrechung der Deposition beobachtet. Abb. 4.5

zeigt den Kontrastverlauf des (00)-Reflexes bei Deposition von Au auf Si(100) bei 116°C und einer Goldrate von 0,13ML/s bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML. Analog zur bei 115°C und einer Rate von 1,4ML/s bzw. bei 5°C und einer Rate von 0,16ML/s durchgeführten Deposition wurden hier RHEED-Aufnahmen nach etwa 3ML Bedeckung völlig diffus. Die Ausbildung eines RHEED-Musters mit strichartigen Reflexen führt zum Anstieg des Kontrasts beim (00)-Reflex bei 5,5ML Goldbedeckung. Offensichtlich werden die ausgebildeten Phasen durch den MBE-Strahl stabilisiert und zerfallen, sobald der MBE-Strahl abgeschaltet wird. Da in den anderen beiden Experimenten die aufwachsende Schicht deutlich stärker durch den Strahl (höhere Goldrate, tiefere Temperatur) gestört wird, sollten die in ihnen beobachteten Phasen nach Abschalten des MBE-Strahls ebenfalls zerfallen.

4.1.3 Beobachtungen während der Abkühlung auf Raumtemperatur (in-situ-vac)

Während der Abkühlung der Probe (Rate $<4^{\circ}\text{C}/\text{Min}$) bei ausgeschalteter Heizung wird wieder ein RHEED-Muster sichtbar. Abb. 4.6 zeigt hierfür die RHEED-Aufnahme bei einer Substrattemperatur von 70°C etwa 30 Minuten nach Unterbrechung der Deposition von Au auf Si(100) bei 116°C bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML. Das RHEED-Muster besteht aus punktförmigen Reflexen, die von strichartigen Reflexen mit wesentlich schwächerem Kontrast überlagert sind. Die strichartigen Reflexe weisen ähnliche charakteristische Abstände auf, wie sie in den während der Deposition gebildeten Phasen gefunden wurden (vgl. Abb. 4.3). Man kann davon ausgehen, dass im vorliegenden Fall kristallines Gold gebildet wird, wobei die Bildung eines Goldsilizids auf der Oberfläche des Goldes nicht auszuschliessen ist. Die Intensitätsver-

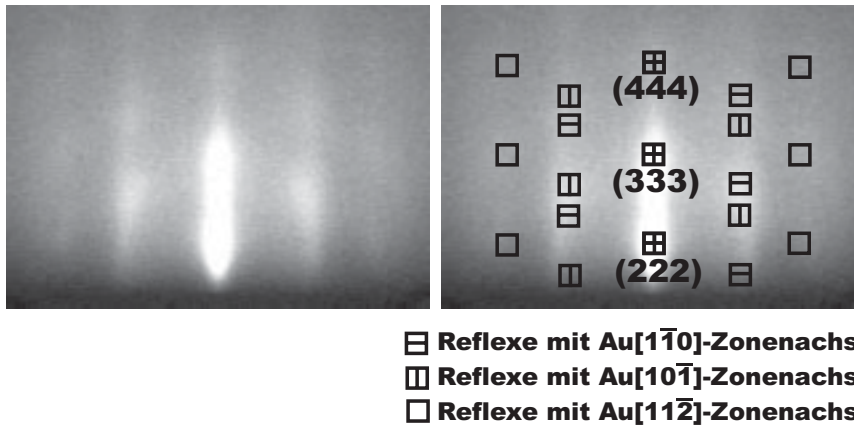


Abbildung 4.6: Links: RHEED-Aufnahme bei Substrattemperatur von 70°C nach der Unterbrechung der Deposition von Au auf Si(100) bei 116°C bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML; rechts: entsprechende Indizierung der Reflexe von Goldkristalliten mit den angegebenen Zonenachsen.

teilung der punktförmigen Reflexe ist kompatibel mit der Überlagerung von Beugungsmustern der Zonenachsen Au[110], Au[101] und Au[112], wobei jeweils die (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche liegen. Die Zuordnung der Reflexe ist in Abb. 4.6 im rechts stehenden Diagramm gezeigt. Dass das Muster bei Verdrehung der Probe um eine Achse senkrecht auf der Oberfläche unverändert bleibt, deutet auf Polykristallite mit statistisch verteilten lateralen Orientierungen hin. Das RHEED-Muster mit punktförmigen Reflexen weist im vorliegenden Fall auf 3D Goldkristallite hin [60].

4.2 TEM-Untersuchungen

Nach TEM-Untersuchungen bestehen die drei deponierten Au-Schichten, unabhängig von Goldrate und Wachstumstemperatur, aus Polykristalliten vom Gold mit ähnlichen Vorzugsorientierungen, bei denen die Au(111)-Ebenen

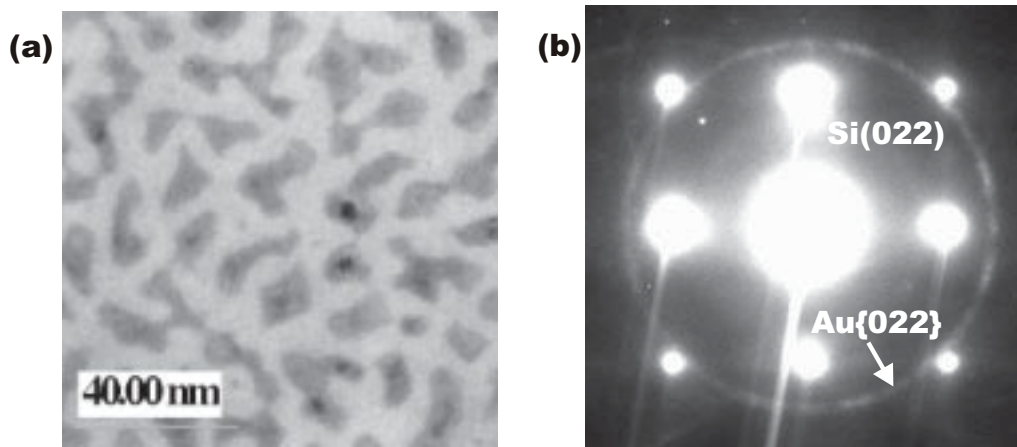


Abbildung 4.7: TEM-Untersuchungen der relaxierten Schicht (Deposition bei 116°C mit einer Rate von 0,13ML/s bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML) in Aufsichtsgometrie: (a) Hellfeldaufnahme (b) Beugungsdiagramm; die in (b) mit dem (000)- und den starken Si-Reflexen verbundenen hellen Striche sind durch Überbelichtung der zur Aufnahme verwendeten CCD-Kamera verursachte Artefakte.

parallel zur Substratoberfläche liegen. Wesentlich von einander abweichende Morphologien in der relaxierten im Vergleich mit den während der Deposition gebildeten Schichten wurden gefunden (s.u.: Abb. 4.8 und 4.10).

4.2.1 Relaxierte Schichten

Abb. 4.7 zeigt die TEM-Untersuchungen der nach der bei 116°C mit einer Rate von 0,13ML/s bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML durchgeführten Deposition relaxierten Schicht in Aufsichtsgometrie. Man sieht in der Hellfeldaufnahme in Bild (a), dass die Schicht im wesentlichen aus beinahe isolierten Körnern mit Größen von weniger als 15nm besteht. Im Beugungsdiagramm in Bild (b) ist außer den Si-Reflexen nur der Au{022}-Ring vorhanden, während die Au{111}-, Au{200}- und weitere Ringe fehlen. Dieser

Befund lässt sich durch Au-Polykristallite mit Vorzugsorientierungen deuten, bei denen die Au(111)-Ebenen parallel zur Oberfläche des Si(100)-Substrats liegen. Man spricht in diesem Falle von einer (111)-Textur.

Abb. 4.8 zeigt TEM-Aufnahmen der relaxierten Schicht in Querschnittsgeometrie. Teilabbildung (a) zeigt eine Übersicht. Die Ausdehnung entlang der Wachstumsrichtung parallel zu Si<100> überschreitet bei beinahe allen Kristalliten 5nm und bei großen Kristalliten 8nm. Dies ist viel größer als die bei einem planaren 2D Modus zu erwartende Schichtdicke (1nm) und deutet auf einen Modus mit 3D Clusterbildung hin. Bild (b) zeigt die Gitterabbildung des in Bild (a) mit einem Pfeil markierten Goldkristallits, in dem die Au(111)-Netzebenen parallel zu den Si(100)-Netzebenen des Substrats liegen, was für beinahe alle Goldkristallite in der Schicht gilt.

4.2.2 Während der Deposition gebildete Schichten

Da bei den mit Au bis zu Bedeckungen >60ML deponierten Schichten nach Beendigung der Deposition oder während des Abkühlens auf Raumtemperatur keine wesentlichen Veränderungen in RHEED-Muster beobachtet wurden, geht man davon aus, dass bei TEM-Untersuchungen die beiden dicken Schichten (>7nm) zumindest die morphologischen Charakteristiken und die Orientierungsverteilung der Kristallite in der während der Deposition gebildeten Weise wiedergeben. Abb. 4.9 zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen in Aufsichtsgometrie und die zugehörigen Beugungsdiagramme der während der Deposition gebildeten Schichten. In den Hellfeldaufnahmen in Bild (a) und (b) sieht man, dass bei etwa 60ML Goldbedeckung die Schicht aus Körnern von einigen zehn nm Größe besteht und beinahe geschlossen ist. Die zuge-

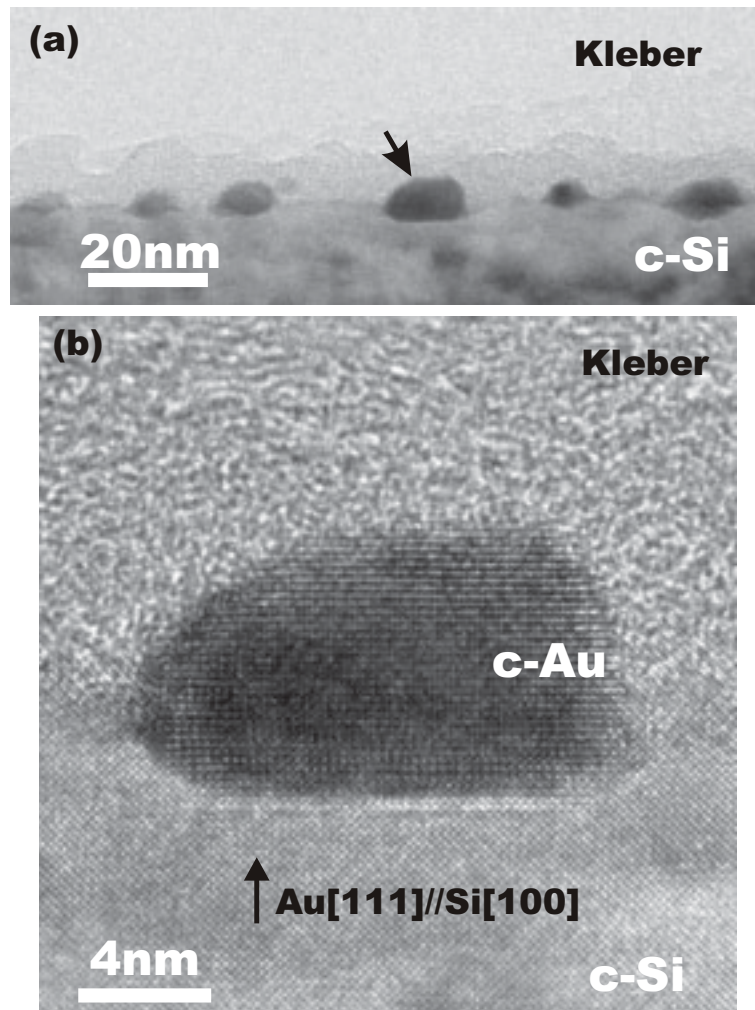


Abbildung 4.8: TEM-Untersuchungen der relaxierten Schicht (Deposition bei 115°C mit einer Rate von 0,13ML/s bis zu einer Goldbedeckung von 8,7ML) in Querschnittsgeometrie: (a) Übersicht der Schicht (b) Gitterabbildung des in (a) mit Pfeil markierten Goldkristallits.

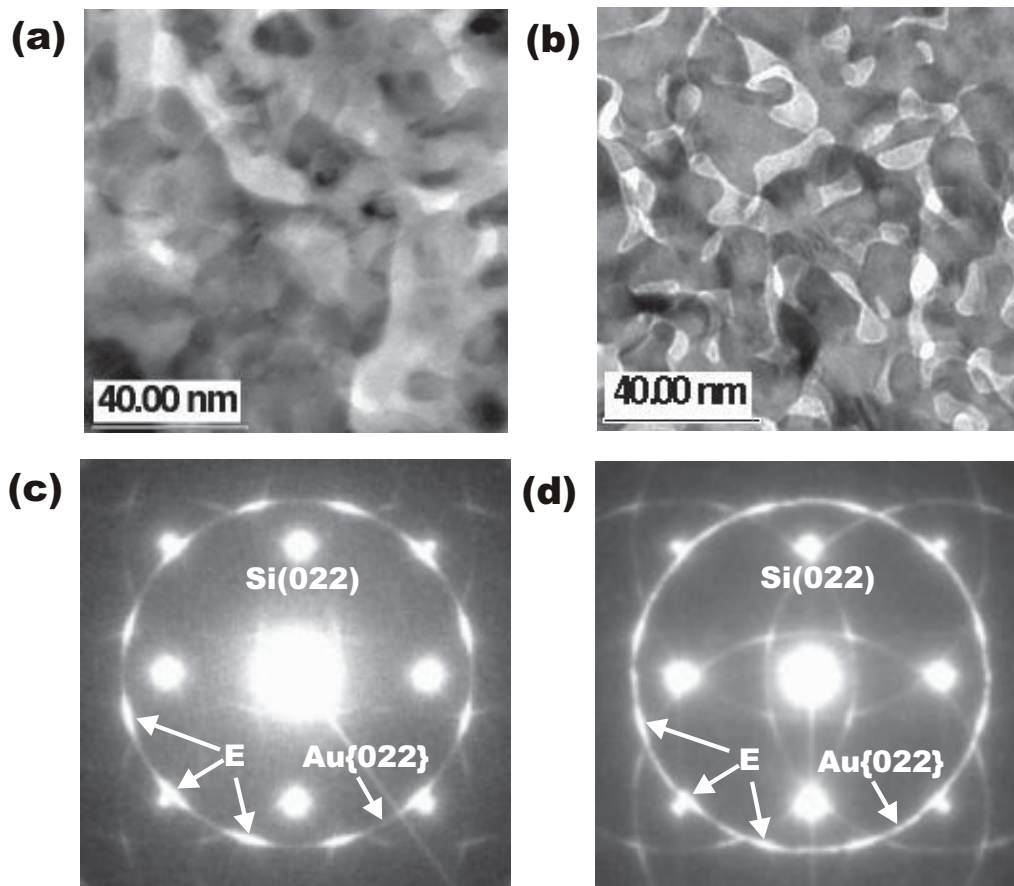


Abbildung 4.9: TEM-Untersuchungen mit Hellfeldaufnahmen und den zugehörigen Beugungsaufnahmen der während der Deposition gebildeten Schichten in Aufsichtsgometrie: (a), (c) Deposition bei 5°C mit einer Rate von $R_{\text{Au}}=0,16\text{ML/s}$ und einer Goldbedeckung von $61,7\text{ML}$; (b), (d) Deposition bei 115°C mit einer Rate von $1,41\text{ML/s}$ und einer Bedeckung von 63ML .

hörigen Beugungsdiagramme in Bild (c) und (d) bestehen ausschliesslich aus Si-Reflexen mit der $\text{Si}\langle 100 \rangle$ -Zonenachse und einem auf dem (000)-Reflex konzentrierten $\text{Au}\{022\}$ -Ring. Die auf $\text{Si}\{022\}$ -Reflexen konzentrierten Ringe mit schwachem Kontrast kommen durch Mehrfachbeugung zustande. Dieses Muster zeigt, dass sich Goldkristallite vorzugsweise mit den $\text{Au}(111)$ -Netzebenen parallel zur Oberfläche des $\text{Si}(100)$ -Substrats orientieren, so dass eine (111)-Textur vorliegt. Desweiteren liegen auf dem $\text{Au}\{022\}$ -Ring jeweils zwölf symmetrisch angeordnete $\text{Au}\{022\}$ -Reflexe, die besonders starke Intensitäten aufweisen. Von diesen sind jeweils drei Beispielreflexe mit Pfeilen und dem Buchstaben “E,, markiert. Die intensiven $\text{Au}\{022\}$ -Reflexe können außer von der (111)-Textur auch von einer lateralen Vorzugsorientierung der Goldkristallite herrühren, die die folgenden zwei physikalisch äquivalenten epitaktischen Zusammenhänge aufweisen:



Diese Orientierungszusammenhänge werden als (111)-Epitaxie bezeichnet. Epitaktische Zusammenhänge dieser Art treten nicht bei der relaxierten Schicht auf. Das deutet auf die Bildung der lateralen Vorzugsorientierungen mit der (111)-Epitaxie während der Deposition bei größeren Bedeckungen hin.

Bild (a) und (b) in Abb. 4.10 zeigen Hellfeldaufnahmen der während der Deposition bei 5°C und 115°C gebildeten Schichten in Querschnittsgeometrie. Die mittlere Ausdehnung entlang der Wachstumsrichtung parallel zur $\text{Si}\langle 100 \rangle$ -Richtung bei beinahe allen Goldkristalliten in den beiden Aufnahmen beträgt 8 und 10nm. Diese Werte weichen nicht wesentlich von den bei einem planaren 2D Modus erwarteten Schichtdicken (7,1nm und 7,2nm) ab,

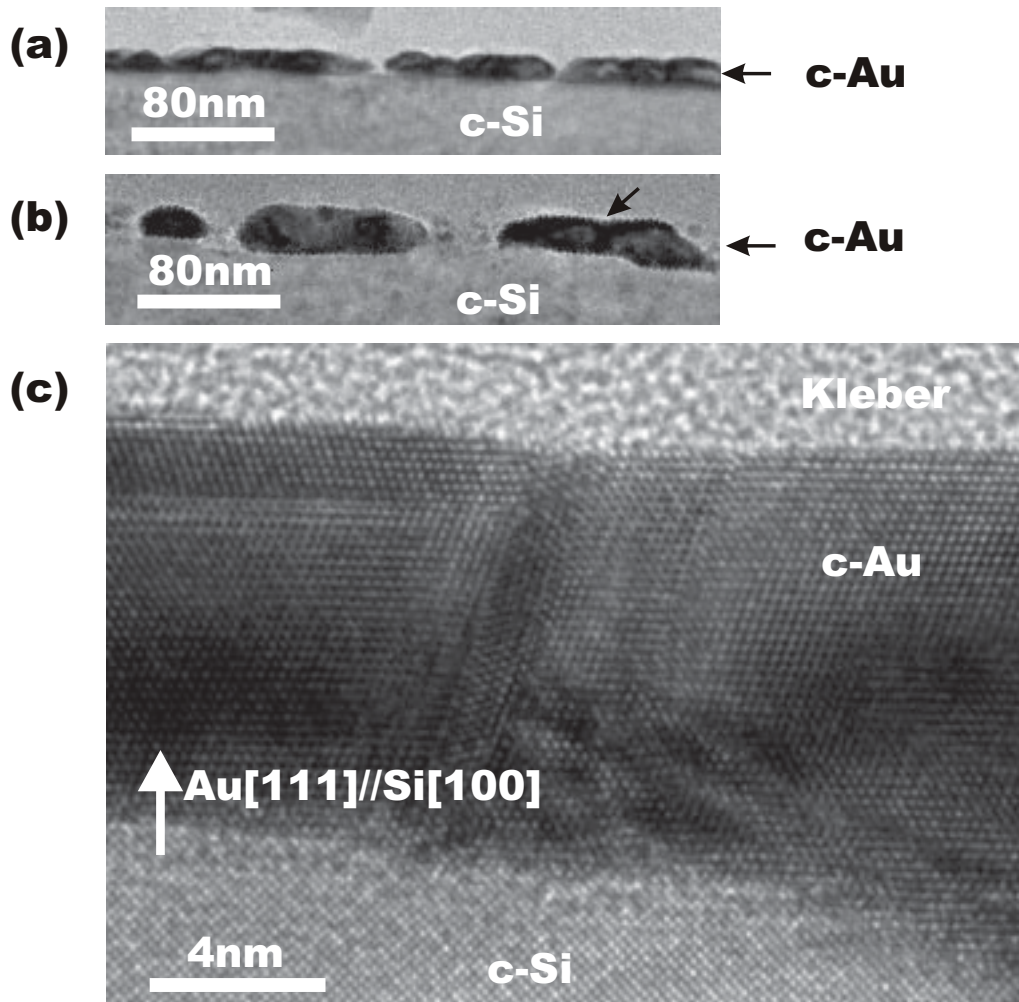


Abbildung 4.10: TEM-Untersuchungen in Querschnittsgeometrie: (a) Hellfeldaufnahme der bei 5°C und einer Goldrate von 0,16ML/s bis zu 61,7ML (7,1nm) deponierten Schicht (b) Hellfeldaufnahme der bei 115°C und einer Goldrate von 1,41ML/s bis zu 63ML (7,2nm) deponierten Schicht (c) hochauflösende Aufnahme des in (b) mit Pfeil markierten Kristallits.

insbesondere bei der bei Raumtemperatur deponierten Schicht. Daraus folgt, dass die während der Deposition gebildeten Schichten in einem beinahe 2D Modus gewachsen sind. In Bild (b) ist ein Teil des in Bild (a) mit einem Pfeil markierten Goldkristallits vergrößert abgebildet. Hier zeigt das atomar aufgelöste Gitter, dass die Au(111)-Ebenen parallel zu den Si(100)-Ebenen des Substrats stehen. Dies gilt für beinahe alle Kristallite in den beiden Schichten.

Kapitel 5

Wachstum bei Kodeposition von $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ auf Si(100)

Die Untersuchungen der Kodeposition in dieser Arbeit zeigen, dass der Wachstumsmodus bei Temperaturen von 65°C - 142°C vom Siliziumgehalt x_{Si} des MBE-Strahls abhängt: Bei einem MBE-Strahl nahe der eutektischen Zusammensetzung ($x_{\text{Si}}=0,186$) wachsen die kodeponierten Schichten epitaktisch auf, während bei einem MBE-Strahl mit von der eutektischen entfernten Zusammensetzungen ein polykristallines Wachstum mit einer häufig beobachteten (111)-Textur vorliegt. Der Befund des Existenzbereichs für die Epitaxie deutet darauf hin, dass die Bildung einer Phase, deren Zusammensetzung nahe $x_{\text{Si}}=0,186$ liegt, eine wichtige Rolle für das epitaktische Wachstum spielt. Dies führt zu der grundlegenden Annahme eines Modells, das die Bedingungen für das epitaktische Wachstum beschreibt und das im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

In **Abschnitt 5.1** wird der Einfluss des Siliziumanteils und der Wachstumstemperatur auf den Wachstumsmodus und die Vorzugsorientierungen von

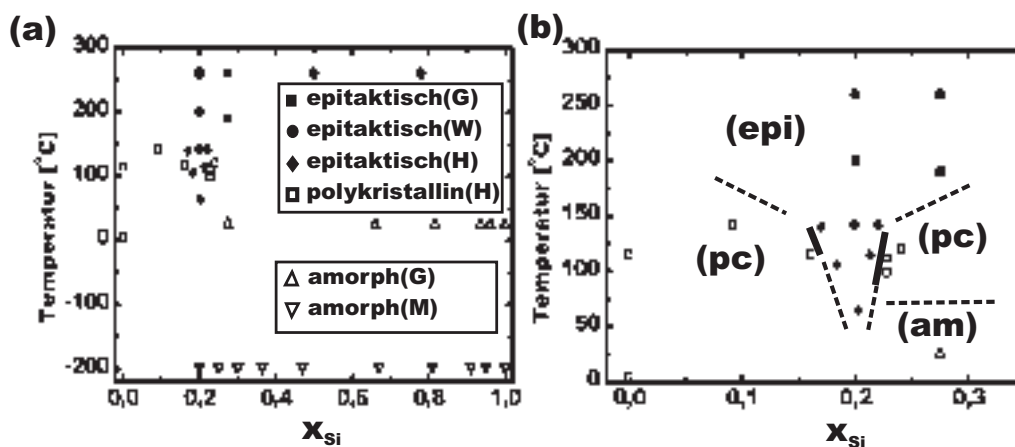


Abbildung 5.1: (a) Zusammenfassung der Wachstumsmoden in Abhängigkeit von dem Si-Gehalt des MBE-Strahls x_{Si} und der Wachstumstemperatur ((G): Glander [20], (W): Wölz [61], (H): vorliegende Arbeit, (M): Magin et al. [39]) (b) Vergrößerte Darstellung der Bereiche verschiedener Wachstumsmoden (epi=(110)-Epitaxie, pc=polykristallin, am=amorph.)

Goldkristalliten bei einer kodeponierten Schicht zusammengefasst. RHEED- und TEM-Beobachtungen der Prozesse, die zu epitaktischem oder polykristallinem Wachstum führen, werden jeweils in **Abschnitt 5.2** und **Abschnitt 5.3** erläutert.

5.1 Einfluss des Si-Anteils und der Wachstumstemperatur

Abb. 5.1(a) fasst die in der vorliegenden Arbeit gefundenen und die bisher bekannten Wachstumsmoden bei Kodeposition von Au und Si in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur und dem Siliziumgehalt x_{Si} des MBE-Strahls zusammen. Die Daten von Magin et al. [39, 40], die ausschließlich amorph

gewachsene Schichten bei Kodeposition bei 77K und $x_{Si} \geq 0,2$ auf Fremdsubstraten fanden, sind mit eingetragen. Glander [20] zeigte, dass die Kodeposition auf Si(100)-Substraten mit $x_{Si} \geq 0,27$ bei Raumtemperatur ausschließlich zu amorphem Wachstum führt, während bei 190°C und 260°C und $x_{Si}=0,27$ Goldkristallite epitaktisch wachsen, die die folgenden physikalisch äquivalenten Zusammenhänge der Orientierung bezüglich des Si-Substrats aufweisen:

(A) Au[110]||Si[100], Au[1 $\bar{1}$ 0]||Si[011]

(B) Au[110]||Si[100], Au[001]||Si[011]

Derartige Epitaxie wird in der vorliegenden Arbeit als [110]-Epitaxie bezeichnet. [110]-Epitaxie wurde auch von Wölz bei Kodeposition bei 200°C und $x_{Si} \geq 0,2$ und bei 260°C unabhängig von der Zusammensetzung im Bereich $0,2 \leq x_{Si} \leq 0,78$ gefunden [61]. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass bei Temperaturen unterhalb von 142°C der Modus mit [110]-Epitaxie bei $0,165 \leq x_{Si} \leq 0,22$ überwiegt, während bei Temperaturen von 5°C-116°C und $x_{Si} < 0,165$ und bei Temperaturen $> 99^\circ\text{C}$ und $x_{Si} > 0,22$ polykristallines Wachstum vorliegt.

Die Bereiche der verschiedenen Wachstumsmoden werden in Abb. 5.1(b) vergrößert dargestellt. Die gestrichelten Linien sind hypothetisch und deuten weitere Grenzlinien zwischen den Bereichen für verschiedene Moden an. Der Existenzbereich der [110]-Epitaxie ist deutlich, wie mit den durchgezogenen Linien angedeutet, bei Temperaturen von etwa 115°C auf einen den eutektischen Punkt umfassenden Bereich eingegrenzt. Dies stellt einen wichtigen Befund der vorliegenden Arbeit dar und deutet darauf hin, dass die Bildung einer nicht-kristallinen Au/Si-Phase, deren Zusammensetzung nahe der eutektischen liegt, einen Einfluß auf das epitaktische Wachstum hat.

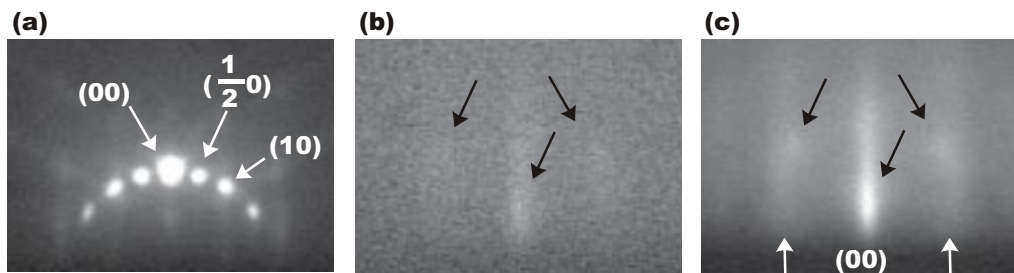


Abbildung 5.2: RHEED-Aufnahmen bei der bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,092$ bis zu einer Bedeckung von 14,8 Au-ML kodeponierten Schicht: (a) Ausgangszustand mit dem Si(100) 2×1 -Muster (b) während der Kodeposition auftretendes Muster (c) nach der Kodeposition bei erhöhter Intensität des einfallenden Elektronenstrahls aufgenommenes Muster; RHEED-Energie= 30keV , Einfallswinkel= $1,8^{\circ}$.

5.2 Polykristallines Wachstum

5.2.1 Kodeposition bei untereutektischer Zusammensetzung

In-situ Untersuchungen

Bei Kodeposition von Au und Si auf Si(100)-Substraten bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,092$ und bei 116°C und $x_{\text{Si}}=0,161$ wurden bei in-situ RHEED-Beobachtungen ähnliche Abläufe beobachtet, die am Beispiel des bei 142°C durchgeführten Experiments wie folgt beschrieben werden können.

Abb. 5.2 zeigt die RHEED-Aufnahmen vor, während und nach der Kodeposition. Bild (a) zeigt das Si(100) 2×1 -Muster für den Ausgangszustand vor dem Beginn der Kodeposition. Nach etwa 3 Au-ML Bedeckung verschwinden alle Reflexe und das RHEED-Muster wird strukturlos. Dabei nehmen die Intensitäten der Reflexe monoton ab, und RHEED-Oszillationen werden nicht beobachtet. Man kann hier davon ausgehen, dass der bei Deposition

von reinem Au gefundene pseudomorphe lagenweise Modus durch das Si-Angebot im MBE-Strahl verändert wird. Die bei Bedeckungen von etwa 5 Au-ML auftretenden punktförmigen Reflexe, die von strichartigen Reflexen mit schwachem Kontrast überlagert und in Bild (b) mit schwarzen Pfeilen markiert sind, zeigen 3D Inselbildung. Diese Reflexe bleiben bis zur Unterbrechung der Kodeposition bei 14,8 Au-ML Bedeckung erhalten, wobei ihr Kontrast bei Bedeckungen zwischen 6-10 Au-ML ein signifikantes Maximum aufweist. Das Muster zeigt keine merklichen Änderungen bei Verdrehung der Probe um eine Achse parallel zur Oberflächennormale. Es bleibt nach der Kodeposition und während der anschliessenden Abkühlung auf Raumtemperatur erhalten, wobei der Kontrast sich erhöht. Das Muster in Bild (c) unterscheidet sich nicht von demjenigen, das nach Deposition von reinem Au und Abkühlung beobachtet wird (vgl. Abb. 4.6). Analog lässt sich hier aus dem Muster folgern, dass während der Kodeposition 3D Polykristallite des Goldes mit einer (111)-Textur gebildet werden, wobei Goldsilizid auf den Kristalliten und der nicht von Kristalliten bedeckten Si-Oberfläche nicht auszuschliessen ist.

Ex-situ Untersuchungen

Abb. 5.3 (a) zeigt das bei den beiden bei einem MBE-Strahl untereutektischer Zusammensetzung polykristallin gewachsenen Schichten in Aufsichtsgometrie beobachtete TEM-Beugungsmuster, das eine (111)-Textur des Goldes aufweist. Die TEM-Hellfeldaufnahmen der beiden Schichten in Aufsichtsgometrie in Bild (b) und (c) zeigen, dass die Schichten nicht völlig geschlossen sind.

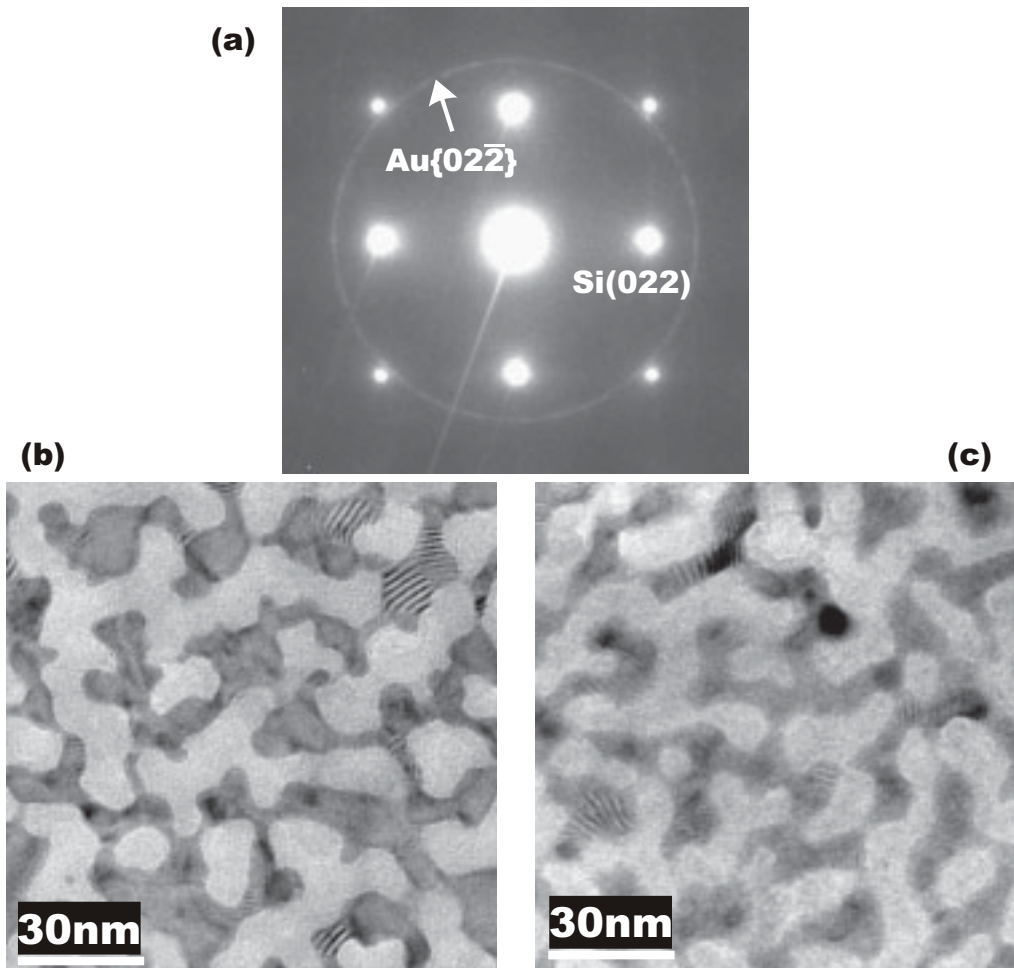


Abbildung 5.3: TEM-Untersuchungen der bei einem MBE-Strahl untereutektischer Zusammensetzung polykristallin gewachsenen Schichten in Aufsichtsgometrie: (a) (111)-Textur aufweisendes Beugungsmuster für die beiden Schichten (die mit dem (000)- und den starken Si-Reflexen verbundenen hellen Striche sind Artefakte durch das Aufnahmesystem) (b) Hellfeldaufnahme der bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,092$ bis zu 14,8 Au-ML kodeponierten Schicht (c) Hellfeldaufnahme der bei 116°C und $x_{\text{Si}}=0,161$ bis zu 9,6 Au-ML kodeponierten Schicht.

5.2.2 Kodeposition bei übereutektischer Zusammensetzung

In-situ Untersuchungen

Die zeitlichen Veränderungen des RHEED-Musters bei Kodeposition bei 99°C und $x_{Si}=0,228$ (79,9 Au-ML), bei 112°C und $x_{Si}=0,228$ (54,3 Au-ML) und bei 120°C und $x_{Si}=0,241$ (56,5 Au-ML) sind ähnlich. Zu Beginn der Kodeposition nehmen die Intensitäten der Si-Reflexe ab, wobei keine RHEED-Oszillationen beobachtet wurden. Nach etwa 5 Au-ML Bedeckung verschwinden alle Si-Reflexe. Danach ist das RHEED-Muster bis zum Schluss der jeweiligen Kodeposition diffus und strukturlos. In dem bei 120°C (der höchsten Wachstumstemperatur in den drei Experimenten) durchgeführten Experiment erreichte z.B. die Substrattemperatur bei der ausgeschalteten Probenheizung die Raumtemperatur innerhalb von etwa 120 Minuten nach dem Schliessen der Blenden. Bei allen drei Schichten blieb das Muster nach Abkühlung auf Raumtemperatur strukturlos. Da in den drei Schichten Polykristallite des Goldes bei TEM-Untersuchungen in Aufsichtsgeometrie nachgewiesen wurden, kann man hier davon ausgehen, dass eine nicht-kristalline Schicht die Kristallite überdeckt, so dass der RHEED-Strahl mit einer Eindringtiefe von etwa 2 Au-ML die Kristallite nicht nachweisen kann.

Ex-situ Untersuchungen

Abb. 5.4 zeigt TEM-Untersuchungsergebnisse der drei bei einem MBE-Strahl übereutektischer Zusammensetzung polykristallin gewachsenen Schichten in Aufsichtsgeometrie, die bei 120°C, 112°C und 99°C mit $x_{Si}= 0,241, 0,228$ und $0,228$ bis zu 56,5, 54,3 und 79,9 Au-ML kodeponiert wurden. Die Hell-

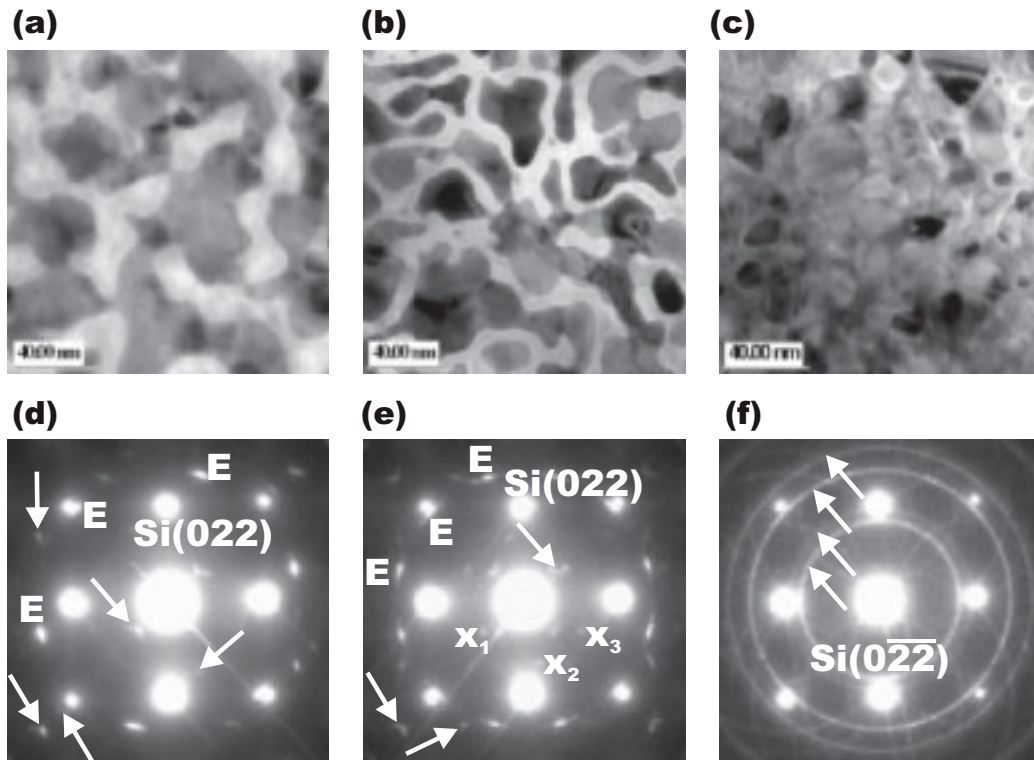


Abbildung 5.4: TEM-Untersuchungen der bei einem MBE-Strahl übereutektischer Zusammensetzung polykristallin gewachsenen Schichten in Aufsichtsgometrie mit Hellfeldaufnahmen und Beugungsdiagrammen: (T_g =Wachstumstemperatur, x_{Si} =Si-Gehalt des MBE-Strahls, Θ_{Au} =Goldbedeckung): (a),(d) $T_g=120^\circ\text{C}$, $x_{Si}=0,241$, $\Theta_{Au}=56,5$ Au-ML; (b),(e) $T_g=112^\circ\text{C}$, $x_{Si}=0,228$, $\Theta_{Au}=54,3$ Au-ML; (c),(f) $T_g=99^\circ\text{C}$, $x_{Si}=0,228$, $\Theta_{Au}=79,9$ Au-ML; Buchstaben 'E' in (d) und (e) markieren Beispiele für Reflexe der (111)-Epitaxie; x_1 , x_2 und x_3 in (e) markieren Silizidreflexe; Pfeile in (d) und (e) markieren Beispiele für Reflexe durch Mehrfachbeugung; Pfeile in (f) markieren Reflexringe von Polykristalliten des Goldes.

feldaufnahmen in Bild (a), (b) und (c) zeigen, dass alle drei Schichten nicht völlig geschlossen sind. Bild (d), (e) und (f) zeigen Feinbereichsbeugungsdiagramme¹. Beispiele von Au{022}-Reflexen sind in Bild (d) und (e) mit Buchstaben „E“ markiert. Die Muster der Au{022}-Reflexe zeigen, dass die bei den mit reinem Au deponierten dicken Schichten gefundene (111)-Epitaxie (vgl. Abb. ??) vorliegt, wobei in Bild (e) die beiden physikalisch äquivalenten Varianten und in Bild (d) nur eine von ihnen auftreten. Die in Bild (f) mit Pfeilen markierten Ringe sind die den Au{111}-, Au{200}-, Au{220}- und Au{311}-Ebenen zugehörigen Reflexringe. Die um die Si-Reflexe zentrierten Ringe kommen durch Mehrfachbeugung zustande. Im Gegensatz zu den bei 120°C und 112°C kodeponierten Schichten zeigt das Muster in Bild (f), dass die bei 99°C kodeponierte Schicht aus Polykristalliten des Goldes mit zufällig verteilten Orientierungen besteht.

Bei der bei 112°C kodeponierten Schicht befinden sich in Bild (e) drei Reflexpaare von Siliziden, die mit den Markierungen 'x₁', 'x₂' und 'x₃' versehen sind. Die Abstände dieser Reflexpaare entsprechen den Ebenenabständen von 0,350nm, 0,285nm und 0,284nm. Die Winkel zwischen den Reflexen 'x₁', 'x₂' und zwischen den Reflexen 'x₂', 'x₃' betragen 64° und 48°.

¹Der Durchmesser der zur Aufnahme der Beugungsdiagramme eingesetzten SAD-Blende beträgt hier, bezogen auf das Objekt, für alle drei Fälle 650nm.

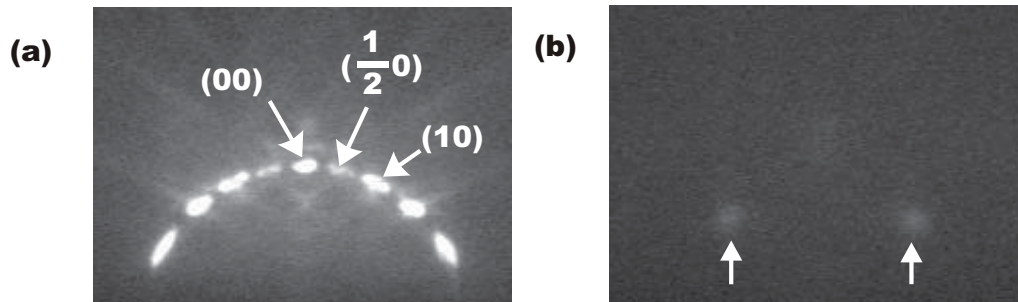


Abbildung 5.5: RHEED-Aufnahmen für die Kodeposition von Au und Si auf einem Si(100)-Substrat bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,22$: (a) Si(100)(2×1)-Muster zeigt den Ausgangszustand vor der Kodeposition; (b) die mit Pfeilen markierten Au{420}-Reflexe treten während der Kodeposition nach 11 Au-ML Bedeckung auf; der einfallende Elektronenstrahl fällt unter einem Glanzwinkel von $2,5^{\circ}$ entlang Si $\langle 011 \rangle$ auf die Oberfläche ein; die Energie des Elektronenstrahls beträgt 30keV.

5.3 Epitaktisches Wachstum

5.3.1 Während der Kodeposition gebildete Kristallite

Wachstum bei $T_g \geq 140^{\circ}\text{C}$

Abb. 5.5 zeigt RHEED-Aufnahmen für die Kodeposition von Au und Si auf einem Si(100)-Substrat bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,220$. Die Intensitäten der Si-Reflexe in dem in Bild (a) für den Ausgangszustand gezeigten Si(100) 2×1 -Muster nehmen nach Beginn der Kodeposition ab. Es wurden keine RHEED-Oszillationen gefunden. Bei 3 Au-ML Bedeckung verschwinden alle Reflexe im RHEED-Bild. Während der weiteren Kodeposition treten bei etwa 11 Au-ML Bedeckung zwei Reflexe auf, die in Bild (b) mit Pfeilen markiert sind. Dieses Muster bleibt bis nach der Unterbrechung der Kodeposition bei 62,6 Au-ML Bedeckung unverändert. Die Reflexe in Bild (b) können (s.u.) Au{420}-Reflexen von Goldkristalliten, die [110]-Epitaxie aufweisen, zuge-

ordnet werden. Die schwache Intensität der Reflexe deutet auf eine überdeckende nicht-kristalline Silizidschicht hin.

Um RHEED-Reflexe mit schwacher Intensität besser erkennbar aufzunehmen, wurde die Intensität des einfallenden Elektronenstrahls nach Beendigung der Kodeposition erhöht. (Die mit hoher Intensität registrierten RHEED-Bilder werden im folgenden mit „HI-RHEED“ bezeichnet.) Abb. 5.6 zeigt HI-RHEED-Aufnahmen unmittelbar nach Beendigung der oben beschriebenen Kodeposition. Die während der Kodeposition beobachteten $\text{Au}\{420\}$ -Reflexe sind mit Pfeilen markiert. Beim anschliessenden Abkühlen der Probe bis zu Raumtemperatur nimmt der Kontrast der Reflexe zu, während das Muster erhalten bleibt.

Bei Bild (a) fiel der Elektronenstrahl entlang $\text{Si}\langle 011 \rangle$ auf die Oberfläche ein. Die Indizierung der Reflexe wird in dem rechts stehenden Bild mit den angegebenen Zonenachsen zusammengefasst. Die intensiven Reflexe gehören zu den $\text{Au}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ - und $\text{Au}\langle 001 \rangle$ -Zonenachsen. Bild (b) wurde nach einer Verdrehung der Probe um eine Achse entlang $\text{Si}\langle 100 \rangle$ um 32° bezüglich der Anordnung bei (a) registriert. Die Indizierung der Reflexe ist in dem rechts stehenden Diagramm zusammengefasst. Die intensiven Reflexe gehören zu den $\text{Au}\langle 1\bar{1}1 \rangle$ - und $\text{Au}\langle 11\bar{2} \rangle$ -Zonenachsen. Der eingeschlossene Winkel zwischen den entsprechenden Zonenachsen in Bild (a) und (b), d.h. zwischen $\text{Au}[001]$ und $\text{Au}[\bar{1}12]$ und zwischen $\text{Au}[1\bar{1}0]$ und $\text{Au}[1\bar{1}\bar{1}]$ beträgt jeweils $35,3^\circ$ und stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Winkel der Verdrehung der Probe zwischen den Registrierungen von Bild (a) und (b) gut überein. Diese Übereinstimmung ist darauf zurückzuführen, dass die zu den intensiven Reflexen führenden Kristallite zwei Orientierungsvarianten aufweisen,

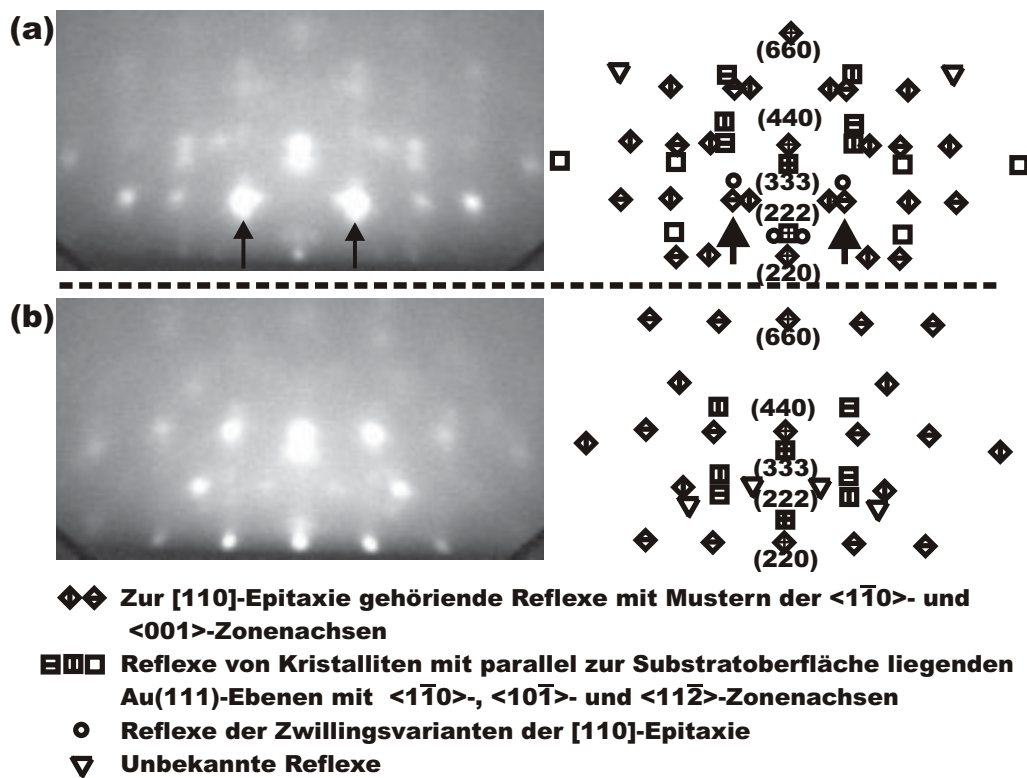


Abbildung 5.6: Links: HI-RHEED bei der bei 142°C und $x_{Si}=0,22$ bis zu $62,6$ Au-ML kodeponierten Schicht: der einfallende Elektronenstrahl fällt bei (a) unter einem Glanzwinkel von $2,5^\circ$ entlang $\text{Si}\langle 011 \rangle$ ein und nach einer Verdrehung der Probe um eine Achse entlang $\text{Si}\langle 100 \rangle$ -Achse um 32° bei (b), ausgegangen von der Anordnung bei (a). Die Energie des Elektronenstrahls beträgt 30keV . Rechts: entsprechende Indizierung der Au-Reflexe mit den angegebenen Zonenachsen; die während der Kodeposition beobachteten Au{420}-Reflexe sind mit Pfeilen markiert.

bei denen Au[110] parallel zur Oberflächennormale steht und Au[001] bei einer Variante und Au[$\bar{1}\bar{1}0$] bei der anderen entlang Si[01 $\bar{1}$] liegt. Diese beiden Orientierungsvarianten des Goldes in Bezug auf das Si-Substrat sind bis auf eine 90°-Verdrehung um die gemeinsame Au[110]-Achse identisch und stellen zwei physikalisch äquivalente Varianten der [110]-Epitaxie dar.

Die meisten weiteren Reflexe mit relativ schwachem Kontrast können wie in den Diagrammen indiziert werden. Einige von ihnen sind Zwillingsvarianten der [110]-Epitaxie zuzuordnen. Der relativ intensive Au(333)-Reflex und mehrere weitere schwache Reflexe sind auf Kristallite mit parallel zur Substratoberfläche liegenden Au(111)-Ebenen zurückzuführen, wobei miteinander überlagernde Beugungsmuster mit den $\langle 110 \rangle$ -, $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Zonenachsen vorkommen.

Abb. 5.7 zeigt den mit in-situ-dep HI-RHEED registrierten Ablauf einer bei 140°C und $x_{Si}=0,17$ bis zu 26,6 Au-ML Bedeckung durchgeführten Kodeposition, bei der das Auftreten und die Entwicklung des Au-Musters während der Kodeposition in-situ-dep nachgewiesen werden konnten.

Bild (a) zeigt den Ausgangszustand mit dem Si(100)2×1-Muster. Kurz vor dem Öffnen des Shutters wurde die Intensität des einfallenden Elektronenstrahls erhöht, so dass die Si-Reflexe zu Beginn der Kodeposition in Bild (b) überbelichtet sind. Nach dem Beginn der Kodeposition nehmen die Intensitäten der Si-Reflexe ab. Alle Reflexe verschwinden bei 5 Au-ML Bedeckung. Zwischen 5 Au-ML und 10 Au-ML Bedeckungen ist das RHEED-Muster diffus und beinahe strukturlos, was auf die Bildung einer nicht-kristallinen Au-Si-Schicht hindeutet. Bild (c) zeigt einen bei 11 Au-ML Bedeckung auftretenden

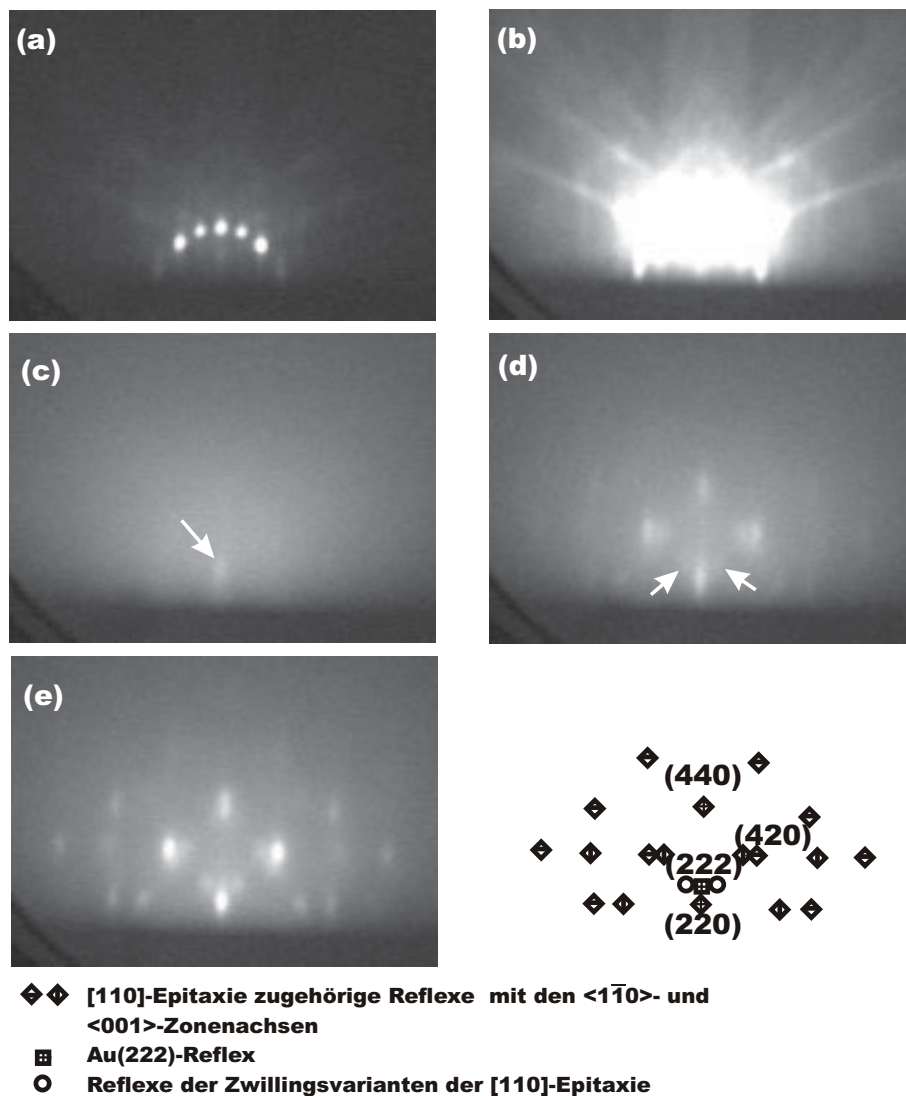


Abbildung 5.7: HI-RHEED-Untersuchung bei der bei 140°C und $x_{\text{Si}}=0,17$ kodelponierten Schicht: (a) Si(100) 2×1 -Muster vor der Kodeposition (normales RHEED) (b) zu Beginn der Kodeposition mit erhöhter Intensität des einfallenden Elektronenstrahls (c) bei 11 Au-ML Bedeckung (d) bei 16 Au-ML Bedeckung (e) beim Schließen der Blenden bei 26,6 Au-ML Bedeckung mit der entsprechenden Reflexindizierung im rechts stehenden Diagramm; der Einfallswinkel des Elektronenstrahls beträgt $1,5^\circ$; der Elektronenstrahl fällt entlang Si $\langle 110 \rangle$ auf die Oberfläche ein; die Primärenergie beträgt 35keV.

den Au-Reflex, der mit einem Pfeil markiert ist. Die Bedeckung (11 Au-ML), bei der Au-Reflexe auftreten, stimmt mit der bei der bei 142°C und $x_{Si}=0,22$ durchgeführten Kodeposition mit normalem RHEED gefundenen überein. Beim weiteren Ablauf entwickelt sich ein Au-Muster der [110]-Epitaxie. Bild (d) zeigt, dass bei 16 Au-ML neben den Au-Reflexen der [110]-Epitaxie zwei weitere mit Pfeilen markierte Reflexe auftreten. Diese konnten Reflexen der Zwillingsvarianten zugeordnet werden. Bild (e) zeigt die RHEED-Aufnahme zum Schluss der Kodeposition bei 26,6 Au-ML mit dem rechts stehenden Indizierungsdiagramm. Die intensiven Reflexe gehören zur [110]-Epitaxie und ihren Zwillingsvarianten. Der relativ schwache (222)-Reflex ist auf Kristallite mit parallel zur Substratoberfläche liegenden Au(111)-Ebenen zurückzuführen.

Abb. 5.8 zeigt TEM-Untersuchungen der bei 142°C und $x_{Si}=0,22$ bis zu 62,6 Au-ML Bedeckung kodeponierten Schicht. Die Hellfeldaufnahme in Querschnittsgeometrie in Bild (a) zeigt auf dem Si-Substrat gewachsene 3D Au-Kristallite. Ihre Ausdehnungen in der Wachstumsrichtung entlang Si[100] und in Richtungen parallel zur Oberfläche betragen durchschnittlich 10,5nm und 28nm. Die Hellfeldaufnahme in Aufsichtgeometrie in Bild (b) zeigt, dass die Schicht aus miteinander vernetzten Goldkörnern besteht. Bild (c) zeigt das Beugungsdiagramm in Aufsichtgeometrie. Die Reflexe sind in dem rechts stehenden schematischen Diagramm indiziert. Die intensiven Au-Reflexe sind auf Goldkristallite der [110]-Epitaxie zurückzuführen. Die zusätzlichen Au{220}-Reflexe mit schwächerem Kontrast deuten auf Kristallite mit den folgenden Orientierungszusammenhängen bezüglich des Si-Substrats hin:

(A) Au[111]||Si[100], Au[1 $\bar{1}$ 0]||Si[011]

(B) Au[111]||Si[100], Au[1 $\bar{1}$ 0]||Si[0 $\bar{1}$ 1].

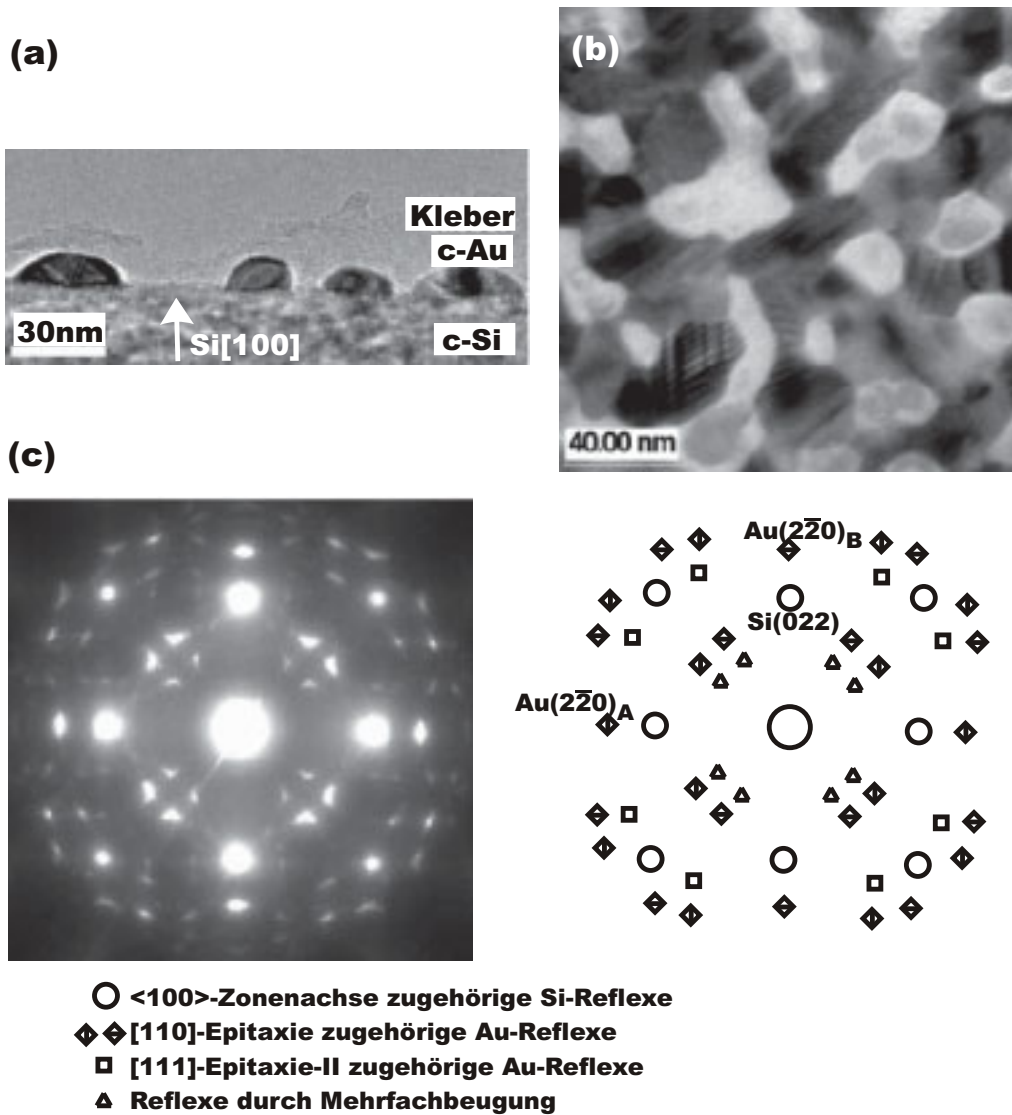


Abbildung 5.8: TEM-Untersuchungen der bei 142°C und $x_{Si}=0,22$ bis zu 62,6 Au-ML Bedeckung kodeponierten Schicht: (a) Hellfeldaufnahme in Querschnittsgeometrie (b) Hellfeldaufnahme in Aufsichtgeometrie (c) Beugungsdiagramm in Aufsichtgeometrie mit der Indizierung in dem rechts stehenden Diagramm.

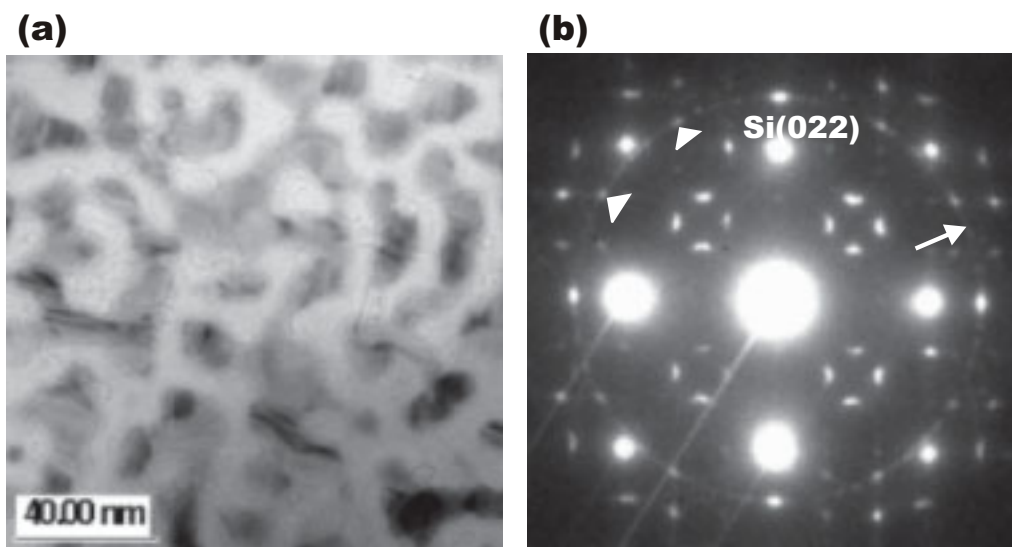


Abbildung 5.9: TEM-Untersuchungen der bei 140°C und $x_{Si}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML kodeponierten Schicht in Aufsichtsgometrie: (a) Hellfeldaufnahme (b) Beugungsdiagramm (die mit dem (000)- und den starken Si-Reflexen verbundenen hellen Striche sind Artefakte durch das Aufnahmesystem).

Diese Orientierungszusammenhänge werden als [111]-Epitaxie-II bezeichnet. Die Kristallite derartiger Orientierungen weisen parallel zur Substratoberfläche liegende Au(111)-Ebenen auf, die die (222)-, (333)- Reflexe bei RHEED-Mustern in Abb. 5.6 erklären.

Abb. 5.9 zeigt die TEM-Untersuchungen der bei 140°C und $x_{Si}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML kodeponierten Schicht in Aufsichtsgometrie. Die Hellfeldaufnahme in Bild (a) zeigt, dass die aus vernetzten Körnern bestehende Schicht nicht völlig geschlossen ist. Das Beugungsdiagramm in Bild (b) zeigt ein ähnliches Muster wie bei der bis zu 62,6 Au-ML kodeponierten Schicht (vgl. Abb. 5.8(c)). Die intensivsten Au-Reflexe sind auf [110]-Epitaxie zurückzuführen. Die Dreiecke markieren zwei Beispiele für die Au{220}-Reflexe, die der [111]-

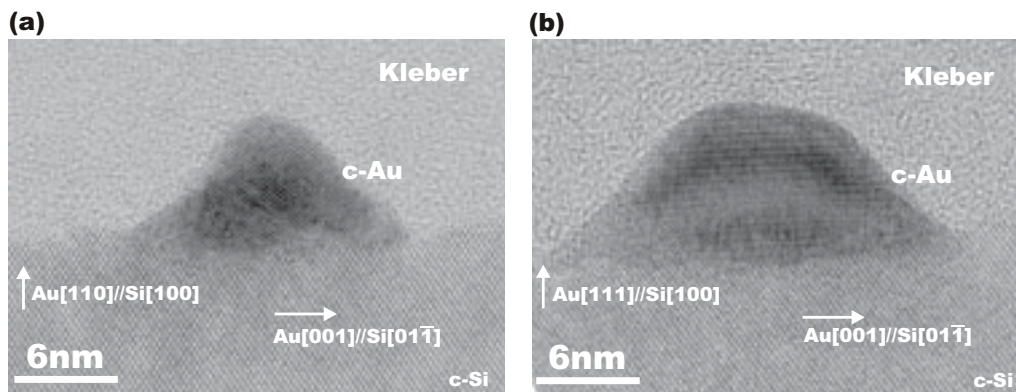


Abbildung 5.10: TEM-Aufnahmen von während der bei 140°C und $x_{\text{Si}}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML durchgeführten Kodeposition gebildeten Goldkristalliten in Querschnittsgeometrie: (a) [110]-Epitaxie aufweisender Kristallit (b) Kristallit mit parallel zur Substratoberfläche liegenden (111)-Ebenen.

Epitaxie-II zuzuordnen sind. Desweiteren lässt sich der mit einem Pfeil markierte $\text{Au}\{220\}$ -Ring erklären durch Kristallite, deren (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche liegen und deren laterale Orientierungen statistisch verteilt sind. Kristallite derartiger Orientierungen weisen (111)-Textur wie bei den mit reinem Au deponierten Schichten auf und könnten den $\text{Au}(222)$ -Reflex bei den RHEED-Mustern in Abb. 5.7 erklären.

Abb. 5.10 zeigt TEM-Aufnahmen von während der bei 140°C und $x_{\text{Si}}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML durchgeführten Kodeposition gebildeten Goldkristalliten in Querschnittsgeometrie. Der Kristallit in Bild (a) weist [110]-Epitaxie auf. Der Goldkristallit in Bild (b) weist parallel zur Substratoberfläche liegende (111)-Ebenen auf, die für die beobachtete (111)-Textur verantwortlich sind und den (222)-Reflex bei den RHEED-Mustern in Abb. 5.7 erklären könnten.

Wachstum bei $T_g=106^\circ\text{C}$ und 65°C

Eine Schwierigkeit der RHEED-Beobachtung resultiert aus der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls. Dies führt dazu, dass die von einer Au-reichen, nicht-kristallinen Si-Au-Schicht überdeckten Goldkristallite nicht mehr zum RHEED-Bild beitragen, sobald die Dicke der Schicht 2 Au-ML übersteigt. Diese Schwierigkeit demonstrieren die folgenden zwei in-situ Messungen an bei tieferen Temperaturen kodeponierten Schichten, bei denen mittels TEM epitaktisch gewachsene Goldkristallite nachgewiesen wurden.

Während der Kodeposition bei 106°C und $x_{Si}=0,184$ wird das RHEED-Muster nach einigen Au-ML Bedeckung völlig diffus, und es so bleibt bis zur Unterbrechung der Kodeposition bei 62,6 Au-ML. Erst einige Minuten nach dem Abschalten des MBE-Strahls beim Abkühlen der Probe tritt das [110]-Epitaxie nachweisende HI-RHEED-Muster auf. In einem weiteren Experiment verschwinden auch alle Reflexe während der Kodeposition bei 65°C und $x_{Si}=0,203$ nach einigen Au-ML Bedeckung. Die RHEED-Bilder erscheinen völlig diffus bis zur Unterbrechung der Kodeposition bei 55,2 Au-ML. Das HI-RHEED-Muster bleibt hier diffus während der 60 Minuten dauernden Abkühlung auf Raumtemperatur.

Bei TEM-Untersuchungen der bei 106°C und 65°C kodeponierten Schichten wurden epitaktisch gewachsene Goldkristallite gefunden, was am Beispiel der bei 65°C hergestellten Schicht in Abb. 5.11 demonstriert wird. Die Hellfeldaufnahme in Aufsichtsgometrie in Bild (a) zeigt deutlich voneinander isolierte Körner. Das Beugungsmuster in Bild (b) zeigt das der [110]-Epitaxie zugehörige Muster, für das hier jeweils zwei zugehörige $\text{Au}(2\bar{2}0)$ - und $\text{Au}(002)$ -Reflexe mit Pfeilen markiert sind. Aus dem Vergleich zwischen

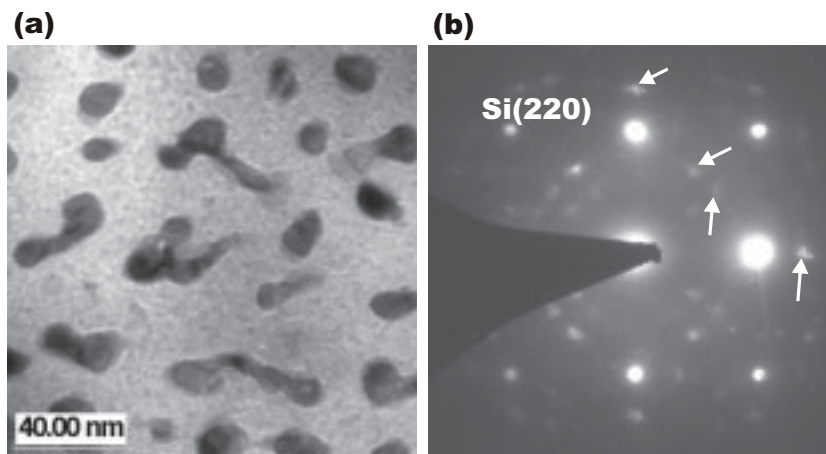


Abbildung 5.11: TEM-Untersuchungen der bei Kodeposition von Au und Si auf Si(100) bei 65°C und einer Zusammensetzung des MBE-Strahls von $x_{Si}=0,203$ bis zu einer Bedeckung von 55,2 Au-ML hergestellten Schicht in Aufsichtsgometrie: (a) Hellfeldaufnahme (b) Beugungsdiagramm; die epitaktisch gewachsenen Goldkristalliten zugehörigen Au-Reflexe sind mit Pfeilen markiert.

den RHEED- und TEM-Beobachtungen lässt sich folgern, dass die bei tiefen Temperaturen kodeponierten Schichten nicht vollständig entmischen und die innerhalb der Schicht gebildeten Goldkristallite vergraben.

5.3.2 Frühzeitig unterbrochene Kodeposition

Die in-situ Untersuchungen der bei 142°C und 140°C durchgeführten Kodepositionen zeigten, dass RHEED-Reflexe epitaktisch gewachsener Kristallite erst ab einer kritischen Bedeckung von 11 Au-ML auftreten. Die folgenden Experimente untersuchen die Veränderungen des RHEED-Musters während der Abkühlung von Schichten, die durch frühzeitig bei einer unterkritischen Bedeckung unterbrochene Kodeposition hergestellt wurden.

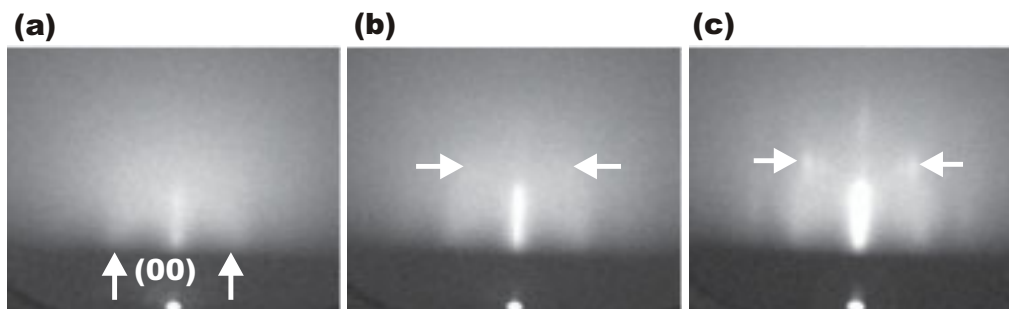


Abbildung 5.12: HI-RHEED-Aufnahmen bei der bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,177$ kodeponierten Schicht: (a) unmittelbar nach der Abschattung des MBE-Strahls bei 9,6 Au-ML Bedeckung (b) bei 135°C (1 Minute nach (a)) (c) bei 66°C (30 Minuten nach (a)); der Elektronenstrahl fällt unter einem Glanzwinkel von $1,2^{\circ}$ entlang $\text{Si}\langle 110 \rangle$ auf die Oberfläche ein; die Primärenergie beträgt 35keV.

Bei 9,6 Au-ML unterbrochene Kodeposition

Abb. 5.12 zeigt die Veränderungen des HI-RHEED-Musters während der Abkühlung einer bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,177$ bis zu einer Bedeckung von 9,6 Au-ML kodeponierten Schicht. Bild (a) zeigt den Zustand unmittelbar nach dem Abschalten des MBE-Strahls. Die mit Pfeilen markierten strichartigen Reflexe treten bei etwa 9 Au-ML Bedeckung während der Kodeposition auf. Der Abstand zwischen dem (00)-Reflex und einem der benachbarten Striche beträgt $4,1\text{nm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem zwischen den Reflexen (00) und A in dem bei den mit reinem Au deponierten Schichten beobachteten strichartigen Muster (vgl. Abb. 4.3) überein. Daher ist eine Bildung der dort zugeordneten Phasen (Gold mit parallel zur Substratoberfläche liegenden (111)-Ebenen oder Goldsilizid) nicht auszuschließen.

Die Probenheizung wurde unmittelbar nach der Abschattung des MBE-

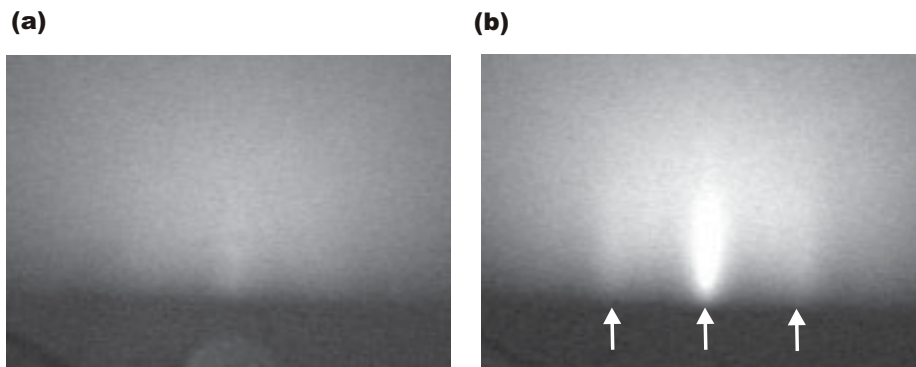


Abbildung 5.13: HI-RHEED-Aufnahmen bei der bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,199$ bis zu 5,6 Au-ML Bedeckung kodeponierten Schicht: (a) unmittelbar nach der Abschattung des MBE-Strahls (b) 120 Minuten nach der Abschattung des MBE-Strahls bei Raumtemperatur; der Elektronenstrahl fällt unter einem Glanzwinkel von $1,2^{\circ}$ entlang $\text{Si}\langle 110 \rangle$ auf die Oberfläche ein; die Primärenergie beträgt 35keV .

Strahls ausgeschaltet. Die Probe wurde somit bei einer Rate von höchstens 4°C pro Minute abgekühlt. Die $\text{Au}\{420\}$ -Reflexe der $[110]$ -Epitaxie mit sehr schwachem Kontrast treten 1 Minute nach der Abschattung des MBE-Strahls bei 135°C auf, wie in Bild (b) mit Pfeilen angedeutet. Der Kontrast des zur $[110]$ -Epitaxie gehörenden Musters nimmt während der Abkühlung zu. Bild (c) zeigt das 30 Minuten nach der Abschattung des MBE-Strahls bei 66°C aufgenommene Muster, in dem die $\text{Au}\{420\}$ -Reflexe mit Pfeilen markiert sind.

Bei 5,6 Au-ML unterbrochene Kodeposition

Die Kodeposition bei 142°C und $x_{\text{Si}}=0,199$ wurde in einem weiteren Experiment bei 5,6 Au-ML Bedeckung unterbrochen. Abb. 5.13 zeigt die HI-RHEED-Beobachtungen. Unmittelbar nach der Abschattung des MBE-

Strahls ist die Oberfläche nicht-kristallin, wie das beinahe strukturlose Muster in Bild (a) zeigt. Das deutet auf die Bildung eines Silizids hin. Nach der Abschattung des MBE-Strahls wurde die Probe bei der Wachstumstemperatur 3 Minuten lang angelassen. Dabei entwickelt sich ein strichartiges Muster, das dem bei der bei 9,6 Au-ML unterbrochenen Kodeposition beobachteten ähnelt und einen charakteristischen Abstand zwischen benachbarten Strichen von $4,2\text{nm}^{-1}$ aufweist. Während der anschließenden Abkühlung wurden bis 120 Minuten nach der Abschattung des MBE-Strahls keine weiteren Reflexe beobachtet. Bild (b) zeigt das bei Raumtemperatur aufgenommene Muster mit durch Pfeile markierten Reflexen. Da bei TEM-Untersuchungen (s. Abschnitt 5.3.3) [110]-epitaktisch gewachsene Kristallite nachgewiesen wurden, kann man hier davon ausgehen, dass eine überdeckende Schicht die RHEED-Beobachtung der zur [110]-Epitaxie gehörenden Kristallite verhindert.

5.3.3 Schichtentwicklung

TEM-Hellfeldaufnahmen und Beugungsdiagramme in Aufsichtsgometrie in Abb. 5.14 zeigen durch Vergleiche zwischen den bei 142°C und $x_{Si}=0,199$ bis zu 5,65 Au-ML Bedeckung, bei 116°C und $x_{Si}=0,213$ bis zu 9,6 Au-ML Bedeckung sowie bei 140°C und $x_{Si}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML Bedeckung kodeponierten Schichten die Schichtentwicklung in Abhängigkeit von der Goldbedeckung.

Die Schicht mit 5,65 Au-ML Bedeckung besteht aus isolierten Körnern mit einer mittleren Größe von etwa 4nm (Bild (a)). Die Körner in der bis zu 9,6 Au-ML kodeponierten Schicht sind im wesentlichen isoliert und weisen eine

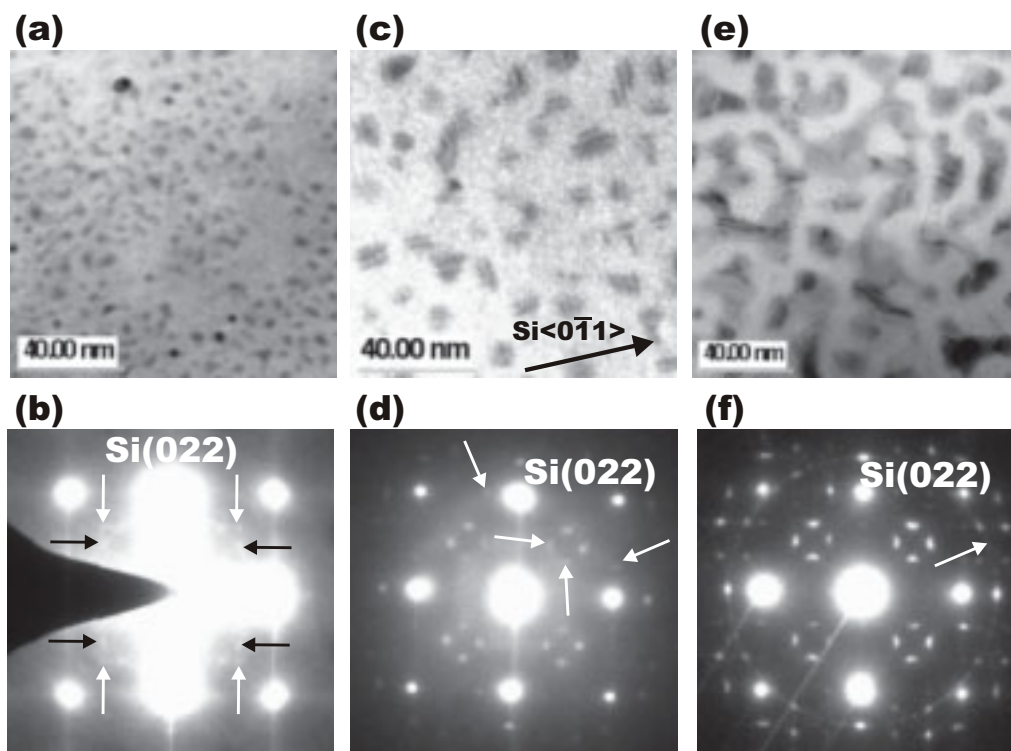


Abbildung 5.14: TEM-Hellfeldaufnahmen und Beugungsdiagramme in Aufsichtsgewinnung von kodierten Schichten mit drei verschiedenen Goldbedeckungen: (a)(b) 5,65 Au-ML; (c)(d) 9,6 Au-ML; (e)(f) 26,6 Au-ML.

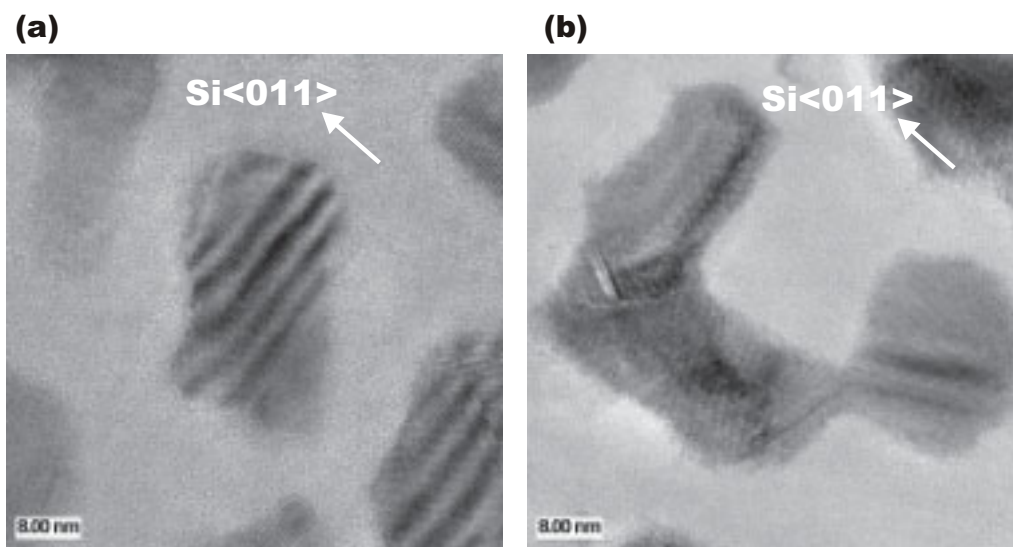


Abbildung 5.15: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von (a) nicht koaleszierten Kristalliten und (b) koaleszierten Kristalliten in den bei 140°C und $x_{Si}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML kodeponierten Schichten.

durchschnittliche Größe von etwa 10nm auf (Bild (c)). Hier sind bei mehreren Körnern streifenförmige Moiré-Muster deutlich zu sehen, die durch Mehrfachbeugung an den übereinander liegenden Kristallgittern des Goldes und des Siliziumsubstrats zustandekommen. Die Schicht ist bei einer Bedeckung von 26,6 Au-ML nicht vollständig geschlossen (Bild (e)). Bei dieser Schicht zeigt Abb. 5.15 typische Beispiele für nicht koaleszierte (Bild(a)) und miteinander koaleszierte Goldkristallite (Bild(b)), die [110]-Epitaxie aufweisen. Es zeigt sich, dass die Begrenzung der Kristallite nahezu entlang $Si\langle 011 \rangle$ und $Si\langle 0\bar{1}1 \rangle$ verläuft.

Desweiteren zeigt Abb. 5.14 die Veränderungen des Beugungsmusters in Abhängigkeit von der Bedeckung. Bei 5,6 Au-ML Bedeckung befinden sich in Bild (b) neben den zur [110]-Epitaxie gehörenden Au-Reflexen, die an Bei-

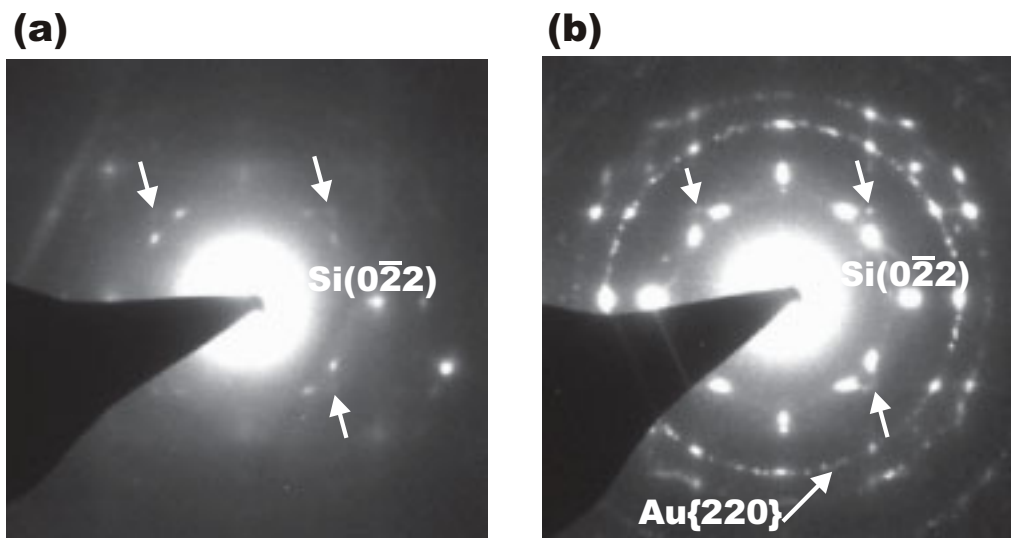


Abbildung 5.16: Beugungsdiagramme bei ausgekippter Si<001>-Zonenachse bei den bei 116°C und $x_{\text{Si}}=0,213$ bis zu 9,6 Au-ML Bedeckung und bei 140°C und $x_{\text{Si}}=0,170$ bis zu 26,6 Au-ML Bedeckung kodeponierten Schichten.

spielen mit schwarzen Pfeilen markiert sind, noch weitere mit weißen Pfeilen markierte Au{200}-Reflexe, die die folgenden Orientierungszusammenhänge bezüglich des Si-Substrats andeuten:

$$\text{Au}[100] \parallel \text{Si}[100], \text{Au}[010] \parallel \text{Si}[010].$$

Diese Orientierungszusammenhänge werden als [100]-Epitaxie bezeichnet. [100]-Epitaxie ist in Bild (d) und (f) nicht zu erkennen, wo die zur [110]-Epitaxie gehörenden Au-Reflexe überwiegen. Sie ist in der Tat bei den Schichten mit 9,6 Au-ML und 26,6 Au-ML Bedeckung ebenfalls vorhanden. Dies zeigen die Beugungsmuster in Abb. 5.16 mit den mit Pfeilen markierten Au{200}-Reflexen, die bei ausgekippter Si-<100>-Zonenachse sichtbar werden.

Bei der Schicht mit 26,6 Au-ML Bedeckung befindet sich in Abb. 5.14(f)

neben den zur [110]-Epitaxie gehörenden Reflexen ein mit einem Pfeil markierter Au{220}-Reflexring, der auf Kristallite mit parallel zur Substratoberfläche liegenden (111)-Ebenen zurückzuführen ist. Die in dem bei ausgekippter Si<100>-Zonenachse aufgenommenen Beugungsmuster in Abb. 5.16(b) vorhandenen weiteren Reflexringe deuten weiterhin auf Polykristallite mit zufällig verteilten Orientierungen hin.

Schichten mit annähernd kritischer Bedeckung

Bild (a) in Abb. 5.17 zeigt eine Übersicht für die bei 116°C und $x_{Si}=0,213$ bis zu 9,6 Au-ML Bedeckung kodelponierte Schicht. Die mit einem Pfeil markierte Insel wird durch Gitterabbildung in Bild (b) vergrößert dargestellt. Die angedeuteten Au(002)-Ebenen deuten auf Goldkristalliten hin, die keine [110]-Epitaxie aufweisen.

Abb. 5.18 zeigt hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von zwei in der bei 116°C und $x_{Si}=0,213$ bis zu 9,6 Au-ML Bedeckung kodelponierten Schicht gebildeten Goldkristalliten. Die angedeuteten Au(020)- und Au(111)-Ebenen zeigen, dass die Orientierungen der Kristallite den beiden bezüglich des Si-Substrats physikalisch äquivalenten bei der [110]-Epitaxie entsprechen. Die gestrichelte Linie in Bild (b) markiert eine Grenzebene, gegenüber der die Au(111)-Ebenen Spiegelsymmetrie aufweisen. Dies weist einen Zwillingsanteil nach und deutet auf eine Reifung des Kristallits hin, da nach RHEED-Untersuchungen Reflexe der Zwillingsvariante erst bei größeren Bedeckungen auftreten.

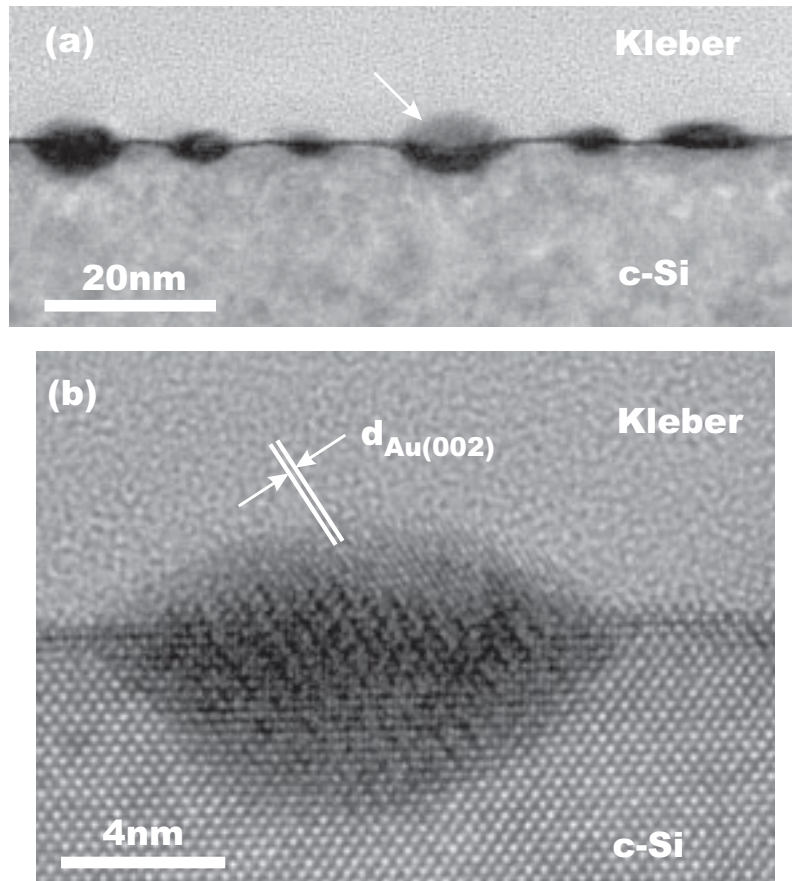


Abbildung 5.17: TEM-Untersuchungen der bei 116°C und $x_{Si}=0,213$ bis zu 9,6 Au-ML Bedeckung kodeponierten Schicht in Querschnittsgeometrie: (a) Übersicht (b) die in (a) mit Pfeil markierte Insel.

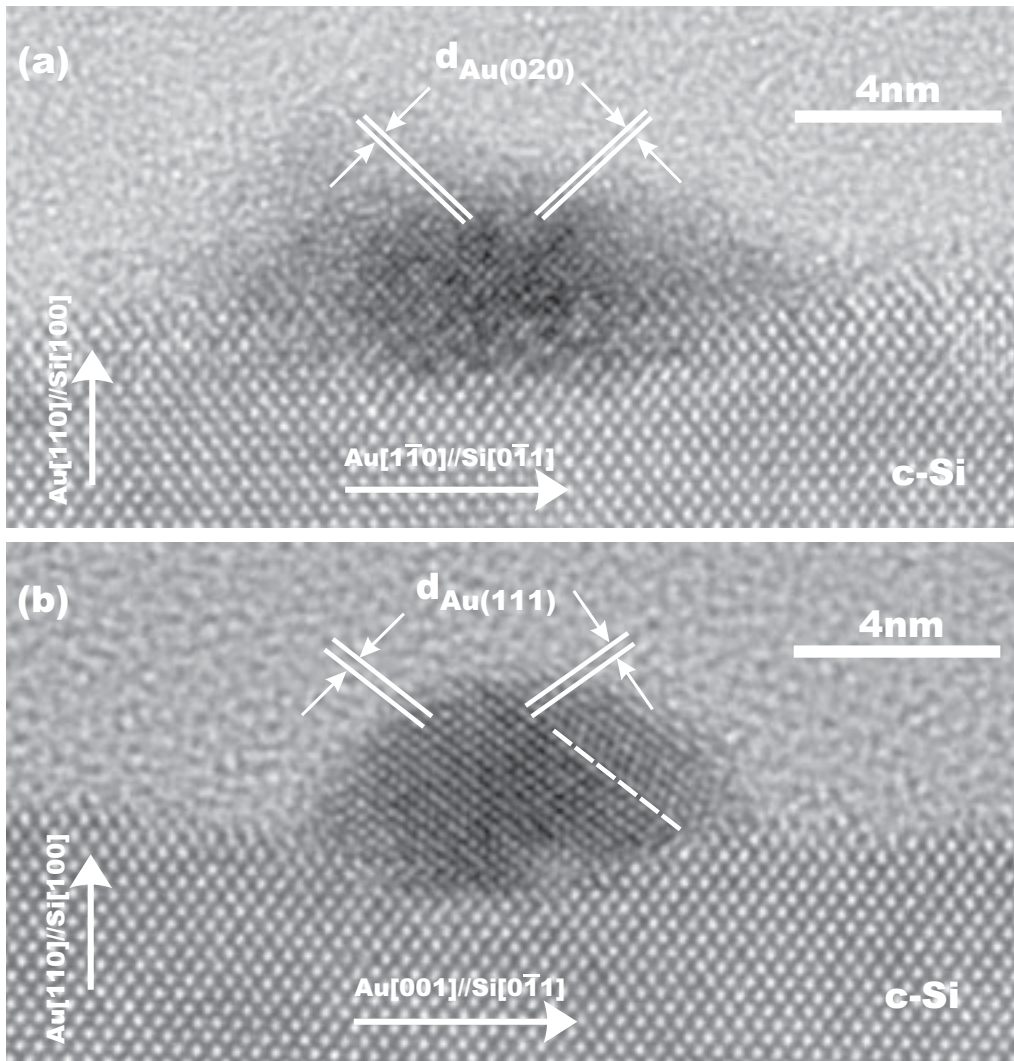


Abbildung 5.18: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von in der bei 116°C und $x_{\text{Si}}=0,213$ bis zu 9,6 Au-ML Bedeckung koodponierten Schicht gebildeten, [110]-Epitaxie aufweisenden Goldkristalliten in Querschnittsgeometrie mit: (a) Au[001]-Zonenachse (b) Au[110]-Zonenachse.

Kapitel 6

Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlage zur Molekularstrahlepitaxie (MBE) mit drei Elektronenstrahlverdampfern sowie Kühlvorrichtungen aufgebaut. Mit dem MBE-Verfahren wurden Au- oder Au/Si-Schichten auf Silizium-Substraten hergestellt. Ziel der Untersuchungen war, durch in-situ Beobachtungen während der Deposition und ex-situ Untersuchungen mittels TEM und HREM Einblicke in die Mechanismen zu erhalten, nach denen der Bildungsprozess einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche die Bildung kristalliner Schichten beeinflusst, und damit neue Informationen zur Kontrolle des Wachstums bereitzustellen.

Die Deposition in allen Experimenten wurde bei Temperaturen unterhalb der eutektischen durchgeführt. Die eutektische Temperatur wurde durch in-situ RHEED-Beobachtung des Auftretens strukturloser RHEED-Muster während der Temperung von Au/Si-Schichten bestimmt (s. Anhang E). Bei der Deposition von reinem Au auf Si(100)-Substraten wurde aus den beobachteten

Veränderungen des RHEED-Musters mit Intensitätsszillationen darauf geschlossen, dass die erste Monolage (ML) geschlossen und die ersten zwei ML lagenweise pseudomorph aufwachsen, gefolgt von der Bildung einer nicht-kristallinen Phase bei weiterer Deposition und der schließlichen Bildung kristalliner Phasen, wenn die Deposition noch weiter fortgesetzt wird. Dieser Wachstumsablauf wurde in dieser Arbeit erstmals mittels in-situ Beobachtungen während der Deposition für das System Au/Si(100) nachgewiesen.

Ein während der Deposition mit reinem Au auftretendes strichartiges RHEED-Muster mit intensivem reflektiertem Reflex weist auf einen nahezu zweidimensionalen Wachstumsmodus der kristallinen Schichten hin, die sich in TEM als eine Anordnung großflächiger Au-Inseln zeigen, deren Höhe nur 20% über der nominellen Schichtdicke liegt. Dass bei höherer Temperatur und niedrigerer Rate Transmissionsreflexe während der Deposition auftreten, zeigte die Tendenz zu einem dreidimensionalen Wachstumsmodus. Das ist ein neuer und interessanter Befund.

Ein weiterer neuartiger Befund der vorliegenden Arbeit ist das Zerfallen der während der Deposition gebildeten kristallinen Phasen, dessen Nachweis ohne kontinuierliche in-situ Beobachtungen während der Deposition und nach der Unterbrechung der Deposition nicht möglich wäre. Dieser Befund wurde durch die Beobachtung von Veränderungen des RHEED-Musters unmittelbar nach dem Abschalten des MBE-Strahls belegt.

Kodeposition von Au und Si auf Si-Substraten wurde in dieser Arbeit erstmals hinsichtlich des Wachstums untersucht. Es zeigte sich, dass in allen Fällen im Frühstadium eine nicht-kristalline Phase gebildet wird und sich

3D Goldinseln während weiterer Kodeposition oder während des Abkühlens nach der Unterbrechung der Deposition bilden. Weiterhin zeigte sich, dass für einen MBE-Strahl, dessen Zusammensetzung nahe der eutektischen liegt, ein epitaktisches Wachstum von Goldinseln vorliegt. In-situ RHEED- und ex-situ TEM-Untersuchungen zeigten übereinstimmend einen vorwiegend vorliegenden Orientierungszusammenhang der Art $[110]\text{Au} // [100]\text{Si}$ mit $(002)\text{Au} // (022)\text{Si}$.

Wachstumsmodus

Aus Beobachtungen mittels Augerelektronenspektroskopie sowie Photoemission haben Carrière et al. [11] und Lamontagne et al. [33] auch Lagenwachstum bei Deposition von Au auf Si(100)-Substraten bei Raumtemperatur bis zu einer Bedeckung von 2ML beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen mit dem Befund der RHEED-Oszillationen in der vorliegenden Arbeit überein, obwohl die Deposition in den Arbeiten von Carrière et al. und Lamontagne et al. bei einer Goldrate von 0,2nm/min (0,03ML/s) durchgeführt wurde, die um einen Faktor 5 kleiner ist als die in den vorliegenden Experimenten verwendeten (0,16ML/s). Im Gegensatz dazu wurde von Hanbücken et al. [23] und Cee-len et al. [12], die die Deposition bei Raumtemperatur und noch kleineren Goldraten von 0,05nm/min bzw. 0,5ML/min (0,007ML/s bzw. 0,008ML/s) durchgeführt haben, kein Lagenwachstum berichtet. Diese Diskrepanz könnte durch eine mit der Abnahme der Rate steigende Tendenz des 3D Wachstums oder durch das Einsetzen des „step-flow“-Modus, in dem das Wachstum in einem stationären Zustand der Oberfläche über mit gleicher Geschwindigkeit fortschreitenden Stufenkanten erfolgt, hervorgerufen werden. Dass jedoch in allen oben genannten Arbeiten berichtet wurde, dass die erste ML geschlos-

sen ist, deutet darauf hin, dass die Bildung einer geschlossenen Schicht im Frühstadium unabhängig von der Depositionsrates ist.

Aus Intensitätsverläufen von Photoelektronen erschlossen Lamontagne et al. [33], dass der Wachstumsmodus von Au auf Si(100)-Substraten nicht einem einfachen Lagenwachstum oder SK-Modus zugeordnet werden kann. Aus den RHEED-Beobachtungen der vorliegenden Arbeit kann auch nicht auf einen einfachen SK-Modus geschlossen werden, da die während der Deposition gebildeten Kristallite sich auf einer nicht-kristallinen Schicht ausbilden und die Kinetik der Si-Ausdiffusion die Phasenbildung in diesem Fall wesentlich beeinflussen kann. In der Tat wird nach dem aus Überlegungen für den Gleichgewichtszustand abgeleiteten Kriterium (s. Gl. 2.2) erwartet, dass bei nicht zu großer Übersättigung für den vorliegenden Fall ein Inselwachstum vorliegt, da die Oberflächenenergie [30] des Goldes größer als die des Siliziums ist.

Bildung der nicht-kristallinen Phase

Die Bildung eines amorphen Silizids wurde in der Literatur mehrfach bei der Deposition von Au auf Si-Substraten beobachtet [12, 22, 23, 43, 45], wobei ein Siliziumgehalt von etwa 0,17 aus Streuexperimenten mit MeV-Ionen gefolgert wurde [43].

Die Bildung einer nicht-kristallinen Au/Si-Phase ist mit der hohen Fehl-anpassung ($(a_{Si}-a_{Au})/a_{Au}=33\%$) zwischen Gold und Silizium, die bei kristallinen Schichten zu einer enormen Verzerrungsenergie führen kann, und der plausiblen Annahme, dass bei Raumtemperatur kein amorphes Au exi-

stiert, zu verstehen. Der bei der Deposition mit reinem Au für die Bildung der nicht-kristallinen Au/Si-Phase notwendige Si-Transport durch die Au-Schichten kann initiiert sein entweder durch die Besetzung der entstehenden metall-induzierten Grenzflächenzustände [3, 36] und einer dadurch bewirkten Schwächung der Si-Si-Bindung an der Grenzfläche [26] oder, wie eine einfache Abschätzung nach einem Modell von Bottomley [7] zeigen kann, durch Aufschmelzen der Goldschichten und die damit verbundene starke Zunahme der Si-Diffusion.

Die Bevorzugung der Bildung einer nicht-kristallinen Au/Si-Phase erklärt die Beobachtung, dass das pseudomorphe Wachstum von Au bei Deposition von reinem Au bis 2ML erfolgt, während bei der Kodeposition kein pseudomorphes Wachstum von Au auftritt, sondern offensichtlich direkt ein nicht-kristallines Goldsilizid gebildet wird.

Kritische Schichtdicke

Da unterhalb der eutektischen Temperatur für das Au/Si-System nur kristalline Au- und Si-Phasen stabil sind, muß die hier beobachtete nicht-kristalline Au/Si-Phase durch Grenzflächeneffekte, die bei dünnen Schichten nicht zu vernachlässigen sind, gegenüber den Zerfallsprodukten (*c*-Au und *c*-Si) stabilisiert werden. Damit verbunden ist eine kritische Schichtdicke, bei der die kristallinen Phasen mit der nicht-kristallinen im Gleichgewicht stehen. Das bei Deposition von reinem Au beobachtete Zerfallen der während der Deposition gebildeten kristallinen Phasen zeigte die Existenz einer kritischen Schichtdicke. Der Grund für das Zerfallen der kristallinen Phasen ist nicht klar. Diffusions- oder reaktions-limitierte Prozesse für den Si-Massentransport

könnten dem zugrundeliegen. Liegt ein diffusions-limitierter Prozess vor, kann aus der Dauer des Abfalls des reflektierten RHEED-Reflexes ein Diffusionskoeffizient von Si in der nicht-kristallinen Phase zu $D \approx 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden.

Dass sich stabile kristalline Phasen bei mit reinem Au oder mit Au und Si bis zu kleinen Bedeckungen deponierten Schichten erst während des Abkühlens der Probe bilden, deutet darauf hin, dass die kritische Schichtdicke mit der Abnahme der Temperatur abnimmt.

Rolle der nicht-kristallinen Schicht

Die Entstehung und das Wachstum großflächiger Au-Inseln bei der Deposition mit reinem Au wird vermutlich durch eine nur wenige Atomlagen dicke amorphe Zwischenschicht zum Si-Substrat möglich, die die hohe Fehl-anpassung zwischen Si und Au auffängt und somit die Au-Inseln weitgehend frei von elastischen Verzerrungen hält. TEM-Untersuchungen zeigten eine ausgeprägte (111)-Textur der vorliegenden Au-Schichten. Eine derartige Wachstumstextur wird häufig für kubisch-flächenzentrierte Metalle nach Deposition auch auf nicht-kristalline Unterlagen beobachtet. Sie ist unter der Annahme einer geschlossenen Schicht auf eine niedrigere Oberflächenenergie, die bei Stapelung dichtest gepackter Ebenen parallel zur Substratoberfläche vorliegt, zurückzuführen.

Plausible Anordnungen von Goldkristalliten, die im Gleichgewicht mit einer nicht-kristallinen Au/Si-Schicht einer kritischen Dicke von d_c stehen, sind in Abb. 6.1 für die Fälle der (111)-Textur oder der Epitaxie schematisch

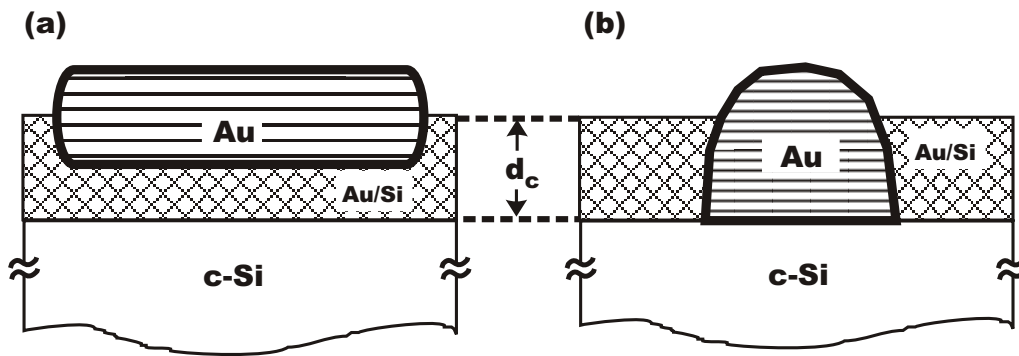


Abbildung 6.1: Schichtanordnungen bei Wachstum: (a) mit (111)-Textur (b) mit Epitaxie.

dargestellt. Bei der Kodeposition können Goldkristallite u.U. von einer metastabilen Au/Si-Schicht überdeckt werden, so dass sie nicht mittels RHEED nachzuweisen sind.

Nachweislimit der Methoden

Verschiedene Bedeckungen, bei denen bei der Deposition von reinem Au auf Si(100)-Substraten bei Raumtemperatur kristalline Phasen auftreten, wurden von mehreren Arbeitsgruppen berichtet [45, 43, 23, 33, 12]. Die Diskrepanzen könnten mit den unterschiedlichen Depositionsraten zusammenhängen. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass bei Beugungsmethoden die Nachweisbarkeit von kleinen kristallinen Objekten durch die verwendete Wellenlänge beschränkt ist. Kern et al. [30] geben an, dass bei LEED und Röntgenbeugung ($\lambda \approx 1\text{\AA}$) Kristallite mit Größen von $<10\text{nm}$ nicht nachweisbar sind, während mit RHEED Kristallite von Größen bis zu 1nm nachweisbar sind.

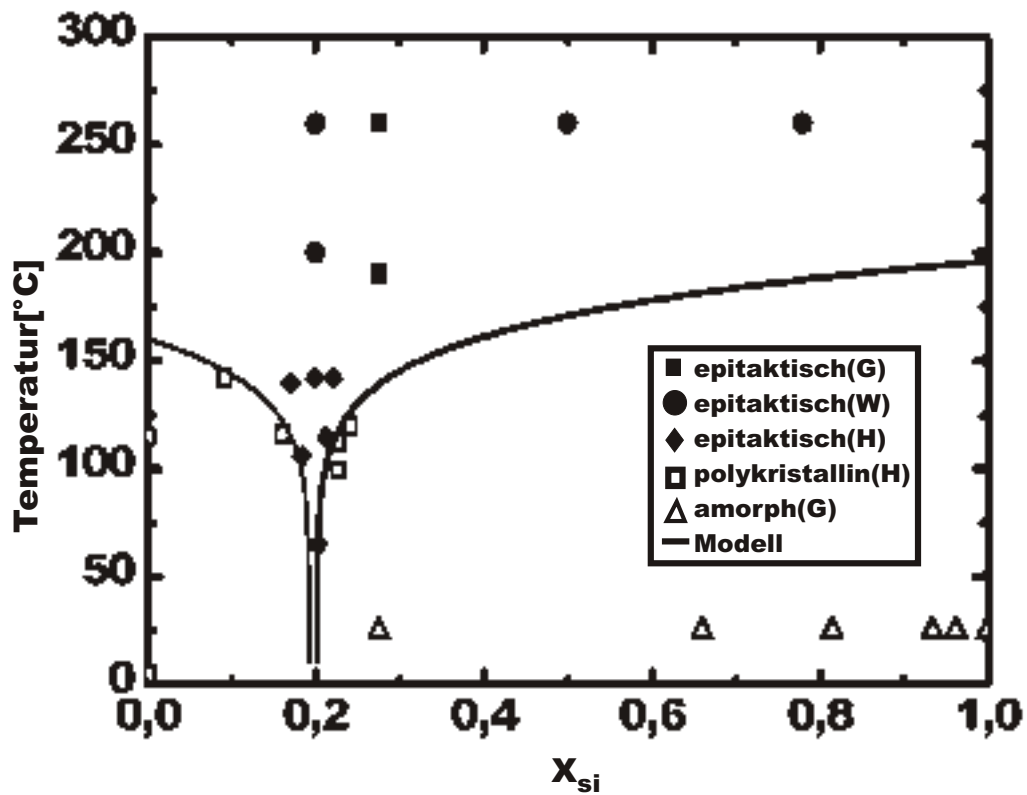


Abbildung 6.2: Experimentell beobachtete Wachstumsmoden (Punkte, siehe Abb. 5.1) und mit Hilfe des Diffusions/Reaktionsmodells berechnete Grenzlinie zwischen den Bereichen des epitaktischen (oberhalb der Linie) und des polykristallinen oder amorphen Wachstums (unterhalb der Linie).

Die Beobachtung von Veränderungen des RHEED-Musters nach Beendigung der Deposition zeigte, dass ex-situ Messungen nur dann Aussagen über das Wachstum während der Deposition erlauben, wenn die Relaxation der Schicht nach Abschalten des MBE-Strahls und während des Abkühlens der Probe vermieden oder genau kontrolliert werden kann.

Existenzbereich der Epitaxie

Der eingeschränkte Existenzbereich der Epitaxie umfasst den eutektischen Punkt und deutet darauf hin, dass als Voraussetzung für epitaktisches Wachstum eine nicht-kristalline Phase, deren Zusammensetzung nahe der eutektischen liegt, an der Grenzfläche zum Substrat entstehen muß. Dies führt zu einem von Seibt [55] vorgeschlagenen Modell (s. Anhang F), das die Bedingungen für Epitaxie auf das stationäre Wachstum einer nicht-kristallinen Au/Si-Phase mit einer Zusammensetzung nahe der eutektischen zurückführt. Mit dem Modell können die bisher bekannten Daten, wie in Abb. 6.2 gezeigt, gut beschrieben werden. Aus der Rechnung des Modells ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0,7eV. Für eine diffusions- oder reaktions-limitierte Kinetik ergeben sich bei 100°C jeweils ein Diffusionskoeffizient von $D \approx 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ und eine Reaktionsrate $k \approx 0,5 \text{nm/s}$.

Offene Fragen

Die Zusammensetzung der für epitaktisches Wachstum vorausgesetzten Phase stimmt gut überein mit dem Siliziumgehalt der von Mangin et al. [39] postulierten α - μ -Phase. Da aber Mangin et al. für Legierungen nahe der eutektischen Zusammensetzung als Kristallisationstemperatur die Raumtemperatur gefunden haben [39], würde eine Identifizierung der beiden Phasen zur Forderung führen, dass Grenzflächeneffekte die α - μ -Phase bis zu einer kritischen Schichtdicke stabilisierten. Das führt auf die die weitere Frage, ob der in dieser Arbeit beobachtete zur Epitaxie führende Wachstumsmechanismus für eutektische Systeme, insbesondere solche mit tiefen eutektischen Temperaturen, auftritt. Die Antwort hierauf ist offen.

Eine weitere offene Frage ist, ob die hier beobachtete nicht-kristalline Phase mit einer durch Grenzflächeneffekte induzierten flüssigen Phase identifiziert werden kann, wie es Bottomley [7] für den Wachstumsmechanismus bei Bildung von 3D InAs Quantendots auf stark fehlangepaßten GaAs(100)-Substraten postulierte. In einem ähnlichen Zusammenhang haben Ichimiya et al. [27] vorgeschlagen, dass das bei Deposition von Au auf vorpräparierten Si(111)-Substraten beobachtete epitaktische Wachstum auf den Effekt der Bildung und anschließender Kristallisation einer 2D flüssigen Schicht auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Da RHEED zwischen amophen und flüssigen Phasen nicht unterscheiden kann, würde eine Untersuchung dieser Frage weitere in-situ Methoden (Rastertunnelmikroskopie, optische und elektronische Spektroskopie usw.) erfordern, wie Bottomley et al. [6] an Beispielen von unterkühlten Indiuminseln auf Ge(100) bei Raumtemperatur zeigten.

Ebenso unbeantwortet bleibt die Frage, ob und in welcher Weise das Überwachsen der Kristallite mit kristallinem Silizium möglich ist, um nanoskalige Metall-Cluster in einen Halbleiter einzubetten und ihre optischen und elektronischen Eigenschaften zu studieren. Derartige Strukturen könnten, wie sie für metallische Ausscheidungen in Silizium diskutiert werden [50], technisch sowie wissenschaftlich interessante Quantenphänomene aufweisen.

Anhang A

Aufbau der MBE-Anlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch Konstruktion einer UHV-Kammer mit drei Verdampfungsquellen sowie Kühl- und Ausheizvorrichtungen eine MBE-Anlage aufgebaut. Mit den drei unabhängig von einander einsetzbaren Verdampfungsquellen werden die Möglichkeiten für zukünftige MBE-Experimente und zur Herstellung von Schichtpaketen erweitert¹. Als Verdampfungsquellen wurden drei neue Elektronenstrahlverdampfer (ESV) EV 1-8 der Firma *Ferrofluidics* eingebaut und in Betrieb genommen. Ein Vakuumpumpsystem und eine Vorkammer mit einem Probentransfersystem [21], ein RHEED-Meßsystem und ein Probenmanipulator mit Probenheizung [20] wurden von einer früher vorhandenen Anlage übernommen.

Die UHV-Kammer besteht aus zwei voneinander trennbaren Kammern (einer oberen und einer unteren), die mit einem CF-450-Flansch verbunden werden. Sie ist in Abb. A.1 gezeigt. Die mit Buchstaben markierten Flansche wurden für die folgenden Anwendungszwecke und Einbaumaßnahmen entwor-

¹In einer vorher vorhandenen UHV-Kammer [20] standen nur zwei Verdampfungsquellen zur Verfügung.

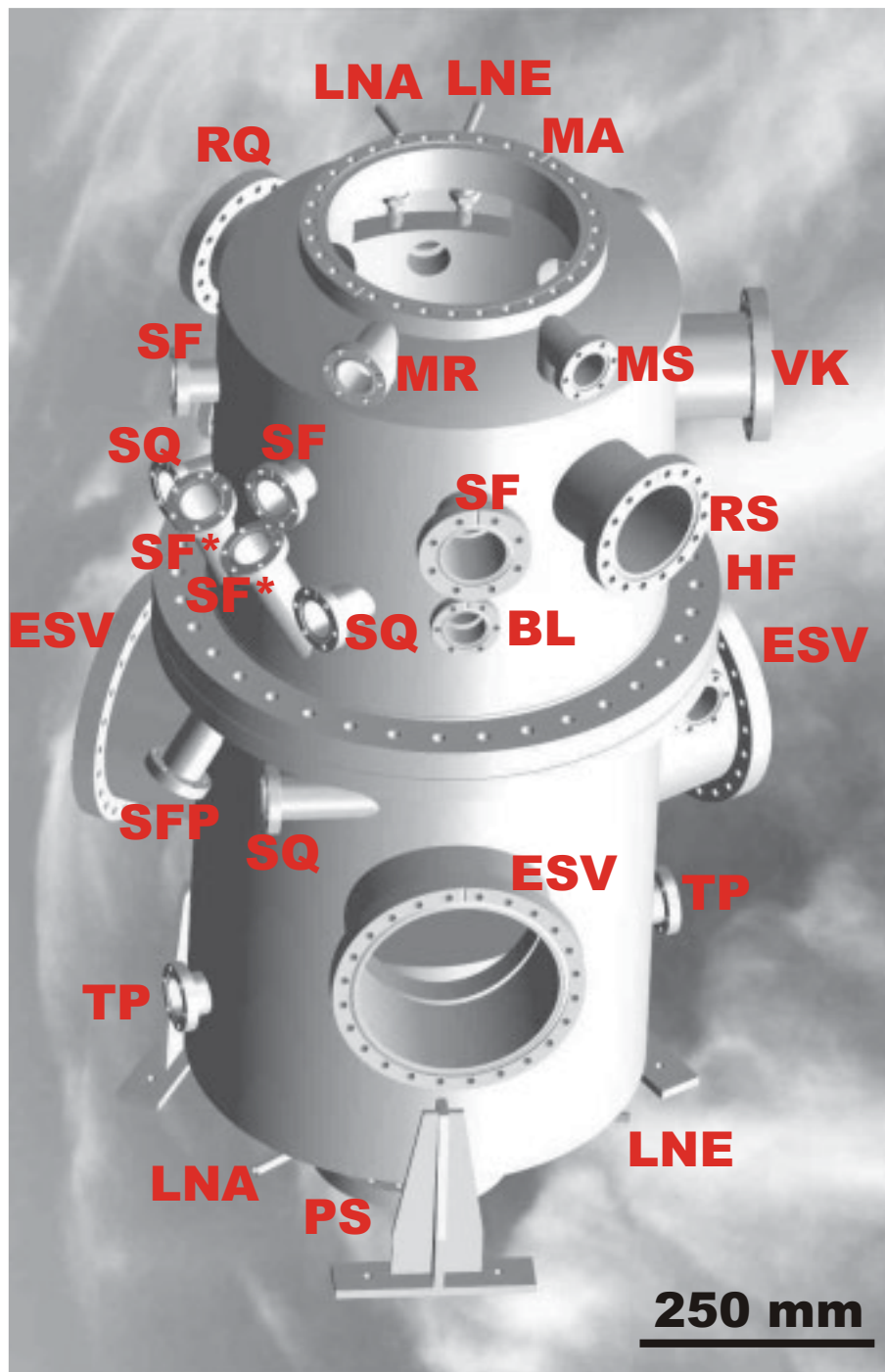


Abbildung A.1: UHV-Kammer der in dieser Arbeit aufgebauten MBE-Anlage.

fen. MA: Manipulator M2Z-1000, MS: Massenspektrometer, MR: Bayard-Alpert-Meßröhre, RS: RHEED - Leuchtschirm, RQ: RHEED-Quelle, VK: Verbindung mit der Vorkammer, SF: Sichtfenster, BL: Blende, SQ: Schwingquartz, SFP: Sichtfenster für Pyrometer, ESV: Elektronenstrahlverdampfer, TP: Titansublimationspumpe, PS: Vakuumpumpsystem, LNE: Einlaßvorrichtung des Stickstoffs, LNA: Auslaßvorrichtung des Stickstoffs, HF:CF450-Verbindungsflansch.

Mit Sichtfenstern an den am oberen Teil der Kammer schräg angeschweißten Flanschen (SF*) können die in der unteren Kammer befindlichen ESV während des Betriebs unter UHV-Bedingungen direkt beobachtet und ihre Elektronenstrahlen beim Aufschmelzen der Aufdampfmaterialien verfolgt werden. Somit entfällt die Notwendigkeit der Verwendung eines in die UHV-Kammer eingebauten Spiegelsystems zur Beobachtung des ESV bei einer früher vorhandenen Anlage. Dadurch kann das zu häufigen Überschlägen des ESV führende Herabfallen von Si-Flitter [20], der während der Deposition von Silizium auf den Spiegeln entstand, vermieden werden.

Ein weiterer Vorteil der in dieser Arbeit konstruierten UHV-Kammer gegenüber der vorher vorhandenen ist die Möglichkeit einer pyrometrischen in-situ Messung der Substrattemperatur. Dies wird mit einem Sichtfenster an einem an der unteren Kammer schräg angeschweißten Flansch (SFQ) realisiert, der auf die in der oberen Kammer befindliche Probe ausgerichtet ist.

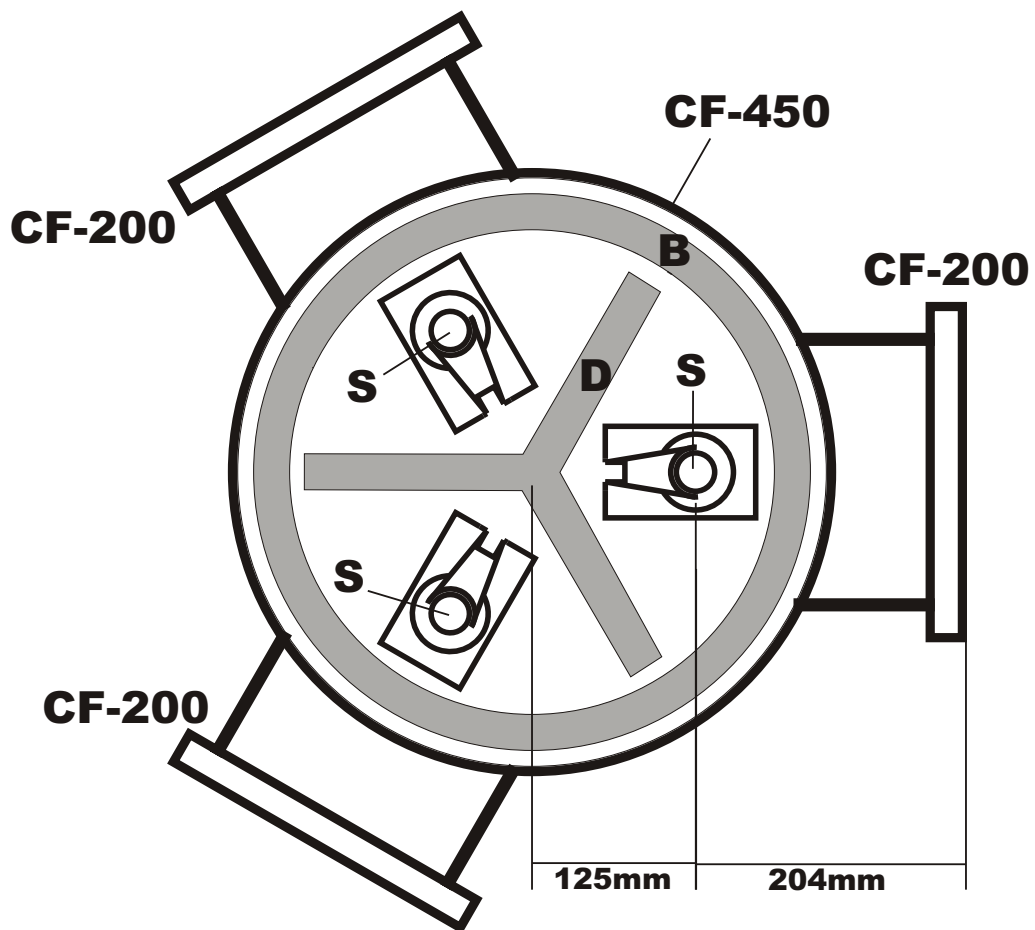


Abbildung A.2: Anordnung der Elektronenstrahlverdampfer. B und D: Kühlvorrichtungen (vgl. Abb. A.3); S: Näpfe der ESV. Die Bemaßungen sind in der Einheit mm angegeben.

Anordnung Elektronenstrahlverdampfer

Abb. A.2 zeigt die Anordnung der drei Elektronenstrahlverdampfer in Aufsicht, die an den CF-200-Flanschen der unteren Kammer horizontal montiert werden. Dabei sind die mit flüssigem Stickstoff befüllbaren Kühlvorrichtungen mit den Buchstaben „B“ und „D“ (vgl. Abb. A.3) markiert. Die Buchstaben „S“ markieren die Näpfe der ESV, in denen sich die zu verdampfenden Materialien befinden.

Kühlvorrichtungen

Um die inneren Wände der UHV-Kammer effektiv zu kühlen, damit der Druck beim Aufdampfen nicht wegen Temperaturerhöhung der Bestandteile in der Nähe der ESV durch Ausgasen wesentlich steigt, wurden vierteilige Kühlvorrichtungen konstruiert, die in Abb. A.3 mit den Buchstaben „A“, „B“, „C“ und „D“ markiert sind. Der Teil A wird in der oberen Kammer montiert, während sich die Teile B, C, und D in der unteren befinden. Die Teile B, C und D sind über VCR-Verschraubungen innerhalb der UHV-Kammer miteinander verbunden. Alle Teile lassen sich aus der Kammer ausbauen.

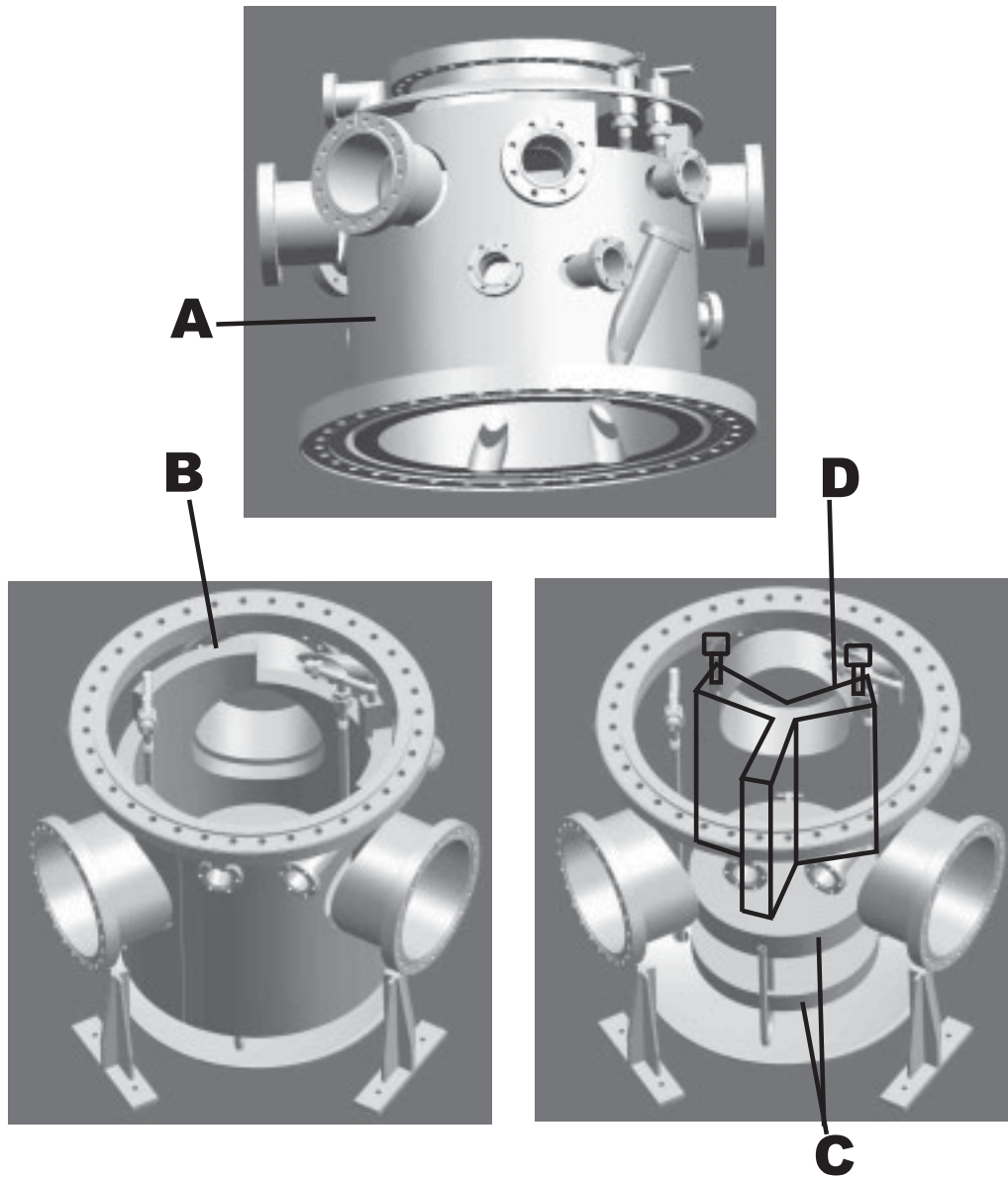


Abbildung A.3: Kühlvorrichtungen für die UHV-Kammer. A: in der oberen Kammer; B, C und D: in der unteren Kammer.

Anhang B

Eichung der Substrattemperatur

Abb. B.1 zeigt die Eichung des zur Bestimmung der Substrattemperatur verwendeten W5%Re/W26%Re-Thermoelements. Die auf dieses Thermoelement bezogene Temperatur sowie die Oberflächentemperatur des Substrats, im Hochtemperaturbereich mittels eines Pyrometers¹ und im Tieftemperaturbereich mittels eines direkt an der Substratoberfläche angebrachten Ni/NiCr-Thermoelements ($\phi 0,2\text{mm}$) gemessen, werden in Bild (a) in Abhängigkeit des Heizstroms aufgetragen. Der Tieftemperaturbereich, in dem die Wachstumstemperaturen der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Schichten liegen, wird in Bild (b) vergrößert dargestellt.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur wurde bei eingeschalteten Verdampfungsquellen (Raten $\approx 0,1\text{\AA}/\text{s}$) nach dem Öffnen der Blenden für den MBE-Strahl mittels eines direkt an der Substratoberfläche angebrachten Thermoelements (Ni/NiCr, $\phi 0,2\text{mm}$) beobachtet. Daraus konnte gefolgert werden, dass bei Substrattemperaturen von etwa 100°C die thermische Strahlung von Aufdampfquellen innerhalb von typischen Depositionszeiten ($< 1\text{Min}$)

¹Firma IRCON, Spektralbereich: $0,70\text{-}1,00\ \mu\text{m}$, Meßbereich: $550^\circ\text{C}\text{-}1300^\circ\text{C}$

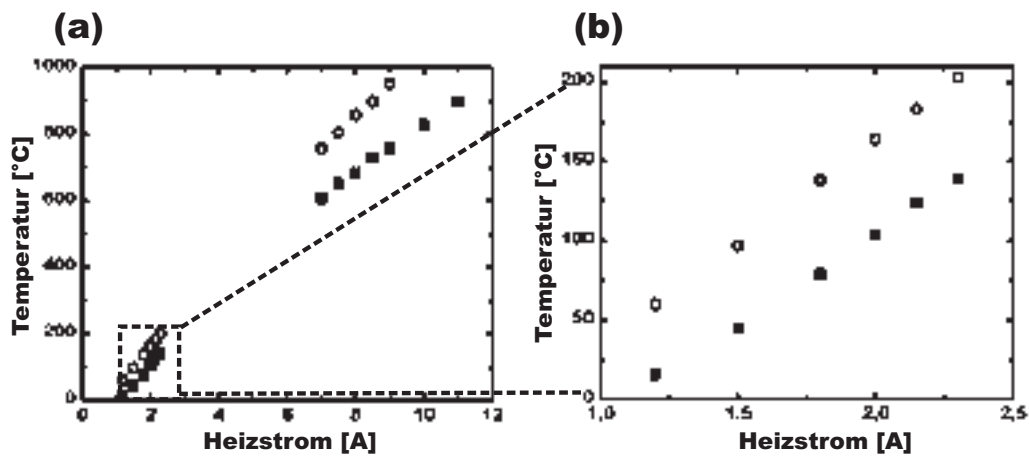


Abbildung B.1: Vom W5%Re/W26%Re-Thermoelement gemessene Temperatur (Kreise) und mittels eines Pyrometers oder eines direkt an der Substratoberfläche angebrachten Ni/NiCr-Thermoelements gemessene Oberflächentemperatur (Vierecke) in Abhängigkeit vom Heizstrom; der in (a) markierte Bereich wird in (b) vergrößert dargestellt.

in der vorliegenden Arbeit zu einer Erhöhung der Substrattemperatur um 4°C führen kann.

In-situ Eichung der Substrattemperatur

Eine weitere Eichung des W5%Re/W26%Re-Thermoelements wurde durch wiederholte in-situ Beobachtungen (s. Anhang E) des Verschwindens des RHEED-Musters von auf Si-Substraten deponierten Au-Schichten beim eutektischen Punkt erzielt. Danach ergibt sich eine obere Schranke für die Abweichung der mit dem geeichten W5%Re/W26%Re-Thermoelement gemessenen Substrattemperatur beim eutektischen Punkt (363°C) zu 7°C .

Anhang C

Rateneichung durch RHEED-Oszillationen

Bei Lagenwachstum treten Intensitätssoszillationen von RHEED-Reflexen [24] auf, wobei eine Periode der Oszillation einer deponierten Atomlage entspricht. Somit kann die Schichtdicke auf atomarer Skala kontrolliert werden. Abb. C.1 zeigt die Intensitätsverläufe des (00)-Reflexes während der Deposition von Si auf Si(100)(2×1)-Substraten, die unter identischen Bedingungen (Primärenergie: 35keV, Aufdampfrate $\approx 0,5\text{\AA}/\text{s}$, Substrattemperatur: 680°C, Richtung des einfallenden Strahls: Si<100>) mit zwei verschiedenen Einfallswinkeln θ_i gemessen wurden. Man sieht, dass die Periode bei $\theta_i=1,6^\circ$ einer Verdopplung der Periode bei $\theta_i=2,1^\circ$ entspricht.

Die Abhängigkeit der Oszillationsperiode von der Richtung des einfallenden Strahls und dem Einfallswinkel ist in der Literatur erklärt worden [28, 29]. Zwei Oszillationsperioden, die je nach der Einfallsrichtung (Azimut) und dem Einfallswinkel des Elektronenstrahls in monoatomarem oder biatomarem Oszillationsmodus auftreten, wurden von Sakamoto et al. [52] während

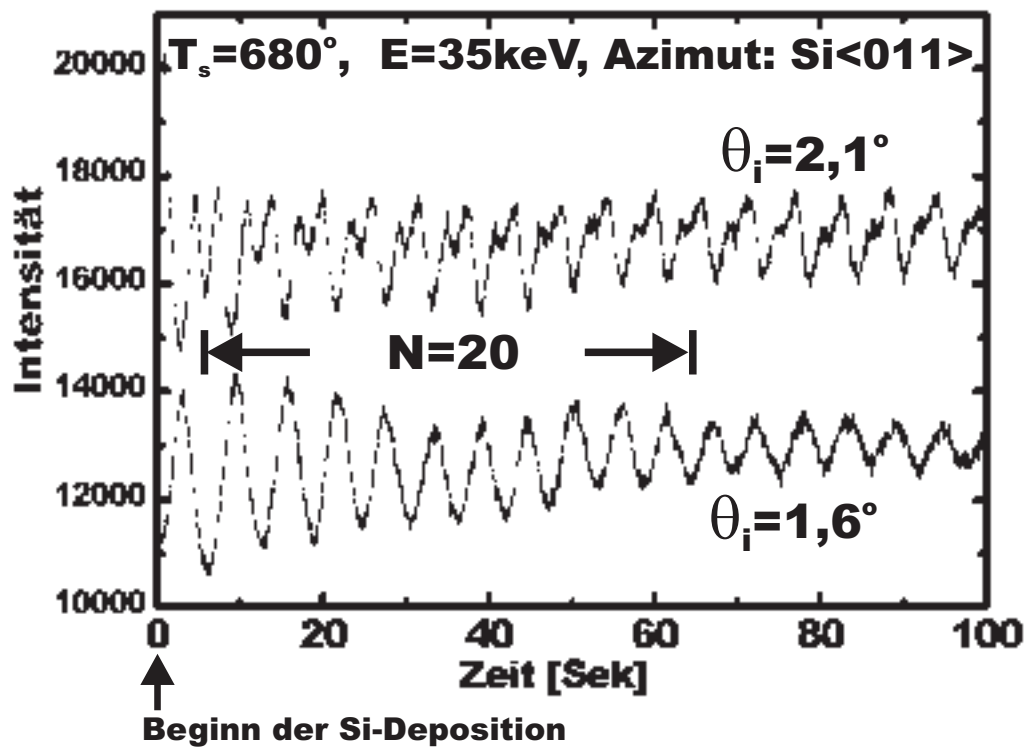


Abbildung C.1: RHEED-Intensitätsverläufe des (00)-Reflexes während der Deposition von Si auf Si(100)-Substraten bei 680°C (Primärenergie: 35 keV , Richtung des einfallenden Strahls: $\text{Si}\langle 011 \rangle$) bei Einfallswinkeln θ_i von $2,1^\circ$ und $1,6^\circ$.

der Deposition von Si auf Si(100)-Substraten beobachtet. Die den beiden Perioden entsprechenden Schichtdicken wurden zu $a_0/4$ und $a_0/2$ ($a_0=5,43\text{\AA}$) bestimmt, die jeweils einer monoatomaren und einer biatomaren Lage der Si(100)-Oberfläche entsprechen. Unter der Annahme einer Wachstumseinheit von einer monoatomaren Lage für die in Abb. C.1 gezeigten Oszillationen für $\theta_i=2,1^\circ$ kann die den 20 Perioden entsprechende Schichtdicke zu $20 \times a_0/4$ bestimmt werden. Mit der Gesamtdauer von 58,2 Sekunden wird somit eine Rate von $0,466\text{\AA}/\text{s}$ ermittelt.

Bei der Deposition von Au auf Si(100)-Substraten wurden in der vorliegenden Arbeit auch RHEED-Oszillationen beobachtet, deren Periode einer Monolage mit der atomaren Dichte der Si(100)-Oberfläche entspricht, was auf ein pseudomorphes Wachstum zurückzuführen ist (s. Abschnitt 4.1).

Anhang D

Ablauf eines MBE-Experiments

Der allgemeine Ablauf eines MBE-Experiments kann wie folgt beschrieben werden.

1. **Chemische Vorbehandlung:** Substrate (ca. $28 \times 28 \times 0,5 \text{ mm}^3$) werden aus einem polierten Si(100)-Wafer (Cz-Si: p-Typ, $10 \Omega \text{ cm}$, endgereinigt) gebrochen und mit chemischen Bädern in der in Tab. D.1 angegebenen Reihenfolge gereinigt [20], wobei nach dem heißen Methanol-Bad eine schützende Oxidschicht entsteht. Anschließend erfolgt innerhalb von 10 Minuten der Einbau in die Vorkammer der MBE-Anlage. Nach weiteren 10 Minuten ist die Vorkammer bis zu einem Druck von $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ evakuiert. Durch ein 12-stündiges Ausheizen der Vorkammer erreicht diese einen Druck von etwa $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. So kann jeweils ein Si-Substrat in die Hauptkammer geschleust werden.
2. **Ausgasen und thermische Desorption:** Nachdem der Probenhalter mit dem Substrat durch Heizen bei 550°C für 12 Stunden durch Ausgasen gereinigt wurde, wird das Substrat auf 900°C hochgeheizt und

10Min. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(1:1)$
3 Min. $\text{H}_2\text{O}_{dest}$ (im Ultraschallbad)
1 Min. 10% ige $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_{dest}$
10Min. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(1:1)$
3 Min. $\text{H}_2\text{O}_{dest}$ (im Ultraschallbad)
5 Min. in kochendem Methanol

Tabelle D.1: Naßchemische Vorbehandlung von Si-Substraten: Die Caro-Reinigung ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(1:1)$) entfernt grobe organische Verunreinigungen von der Si-Oberfläche und oxidiert diese. Das HF-Bad löst die Oxidschicht auf und hinterläßt eine wasserstoffpassivierte Si-Oberfläche. Ein heißes Methanol-Bad führt zur Bildung einer schützenden Oxidschicht.

bei dieser Temperatur 20 Minuten angelassen, damit das schützende Siliziumoxid auf der Oberfläche desorbiert [32].

- 3. Überwachsen einer Pufferschicht:** Restverunreinigungen auf der Oberfläche werden bei 700°C durch Überwachsen einer epitaktischen Si-Schicht (Pufferschicht) einer Dicke von etwa 30-50nm vergraben. Danach wird das Substrat zur Glättung von Oberflächenrauigkeiten auf 1050°C hochgeheizt und für 20 Minuten angelassen [20]. Anschliessend wird das Substrat auf Wachstumstemperatur (5°C - 142°C) abgekühlt, was zwischen 3 (auf 142°C) und 8 (auf 5°C) Stunden dauert. Der Zustand und die Güte der Substratoberfläche werden mittels RHEED überprüft. Als Ausgangszustand für die MBE-Experimente weist das $\text{Si}(100)2\times 1$ -Muster eine rekonstruierte Oberfläche nach.

- 4. Deposition zum MBE-Experiment:** Die Deposition von Au oder Au und Si wurde bei konstant gehaltener Substrattemperatur durch-

geführt. Während und nach der Deposition wurden Veränderungen der Oberflächenstruktur mittels RHEED verfolgt.

In den Experimenten MBE06, MBE07 und MBE16 (s. Tab. D.2) wurden die Schichtsysteme mit einer schützenden Si-Schicht (Deckschicht) von etwa 30nm abgeschlossen. Es wurde aber festgestellt, dass die Interdiffusion zwischen der Si-Deckschicht und der interessierenden Schicht mit in der vorliegenden Arbeit typischen Schichtdicken ($<9\text{nm}$) die TEM-Untersuchungen stört. Daher wurde in den weiteren Experimenten auf das Aufbringen einer Si-Deckschicht verzichtet.

Zusammenfassung der Schichtparameter

Tab. D.2 fasst die Parameter zur Herstellung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichtpakete zusammen:

- Nominelle Bedeckungen bzw. Schichtdicken sind in Monolagen (ML) angegeben, wobei eine Monolage in Bezug zur atomaren Flächendichte der Si(100)1 \times 1-Oberfläche von $6,78 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ definiert wird. Die folgenden Umrechnungsfaktoren werden verwendet: 1 Å Silizium = 0,737 ML, 1 Å Gold = 0,869 ML.
- T_g : Substrattemperatur während der Deposition der interessierenden Schicht.
- x_{Si} : zeitlich gemittelter Siliziumanteil des MBE-Strahls.
- x_{Si}^* : Siliziumgehalt des MBE-Strahls für die ersten 10ML Goldbedeckung.

Schichtpaket	T_g	x_{Si}	x_{Si}^*	R_{Au} [ML/s]	R_{Si} [ML/s]	Θ_{Au} [ML]	Θ_{Si} [ML]	Θ_D [ML]
MBE01	5°C	0	0	0,16	0	61,7	0	0
MBE02	115°C	0	0	1,41	0	63,0	0	0
MBE03	116°C	0		0,13	0	8,7	0	0
MBE04	142°C	0,092		1,57	0,16	14,8	1,55	0
MBE05	116°C	0,161		1,34	0,26	9,6	1,84	0
MBE06	65 °C	0,220	0,203	1,33	0,38	55,2	15,6	220
MBE07	106°C	0,202	0,184	1,33	0,34	62,6	15,8	220
MBE08	116°C	0,213		1,45	0,36	9,6	2,58	0
MBE09	120°C	0,165		1,37	0,27	26,6	5,16	0
MBE10	140°C	0,170		1,42	0,29	26,6	5,45	0
MBE11	142°C	0,199		1,41	0,35	5,65	1,40	0
MBE12	142°C	0,177		1,48	0,32	9,6	2,06	0
MBE13	142°C	0,206	0,220	1,50	0,39	62,6	16,2	0
MBE14	99°C	0,225	0,228	1,24	0,36	79,9	23,2	0
MBE15	112°C	0,228	0,228	1,25	0,37	54,3	16,0	0
MBE16	120°C	0,216	0,241	1,22	0,34	56,5	15,6	180

Tabelle D.2: Zusammenstellung der für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichtpakete verwendeten Parameter.

- Der Fehler für x_{Si} wurde zu $<\pm 10\%$ und der für T_g zu $<\pm 4^\circ\text{C}$ abgeschätzt.
- R_{Au} : nominelle Rate von Au.
- R_{Si} : nominelle Rate von Si.
- Θ_{Au} : nominelle Au-Bedeckung.
- Θ_{Si} : nominelle Si-Bedeckung.
- Θ_D : Dicke der Si-Deckschicht.

Die relevanten Parameter der in dieser Arbeit untersuchten Schichten sind in Tab. D.2 zusammengefaßt. In den Experimenten MBE01, MBE02 und MBE03 wurde die Deposition von reinem Au in Abhängigkeit von der Temperatur und der Goldrate untersucht, während in den anderen (MBE04-16) eine Kodeposition von Au und Si mit Variationen im Siliziumgehalt des MBE-Strahls und der Temperatur mit einer konstanten Gesamtrate von etwa 1,6ML/s durchgeführt wurde. Die in den Experimenten MBE01-05 und MBE14-16 hergestellten Schichten sind polykristallin aufgewachsen, während epitaktisches Wachstum in den Experimenten MBE06-13 gefunden wurde, in denen die Zusammensetzung des MBE-Strahls nahe der eutektischen liegt.

Anhang E

Thermische Nachbehandlung kodeponierter Schichten im Ultrahochvakuum

Abb. E.1 zeigt RHEED-Aufnahmen während thermischer Nachbehandlungen der bei 120°C mit $x_{Si}=0,165$ bis zu einer Bedeckung von 26,6Au-ML kodeponierten Schicht, die unmittelbar nach Beendigung der Kodeposition in mehreren Zyklen mit Abkühlen und Erhitzen der Probe im Ultrahochvakuum durchgeführt wurden. Die Aufheiz- und Abkühlrate betragen etwa 15°C/Min und 4°C/Min. Durch Beobachtung des Auftretens von strukturlosen RHEED-Mustern (T_m) und von ersten merklichen RHEED-Reflexen (T_s) wurden die in Tab. E.1 angegebenen Substrattemperaturen gemessen. Die dabei beobachteten RHEED-Muster sind auf Goldkristallite zurückzuführen (s. Abb. 5.6 und E.1(f)).

Die Temperaturen T_m können einer kritischen Temperatur zugeordnet werden, oberhalb der sich kristallines Gold auflöst und sich eine nicht-kristalline

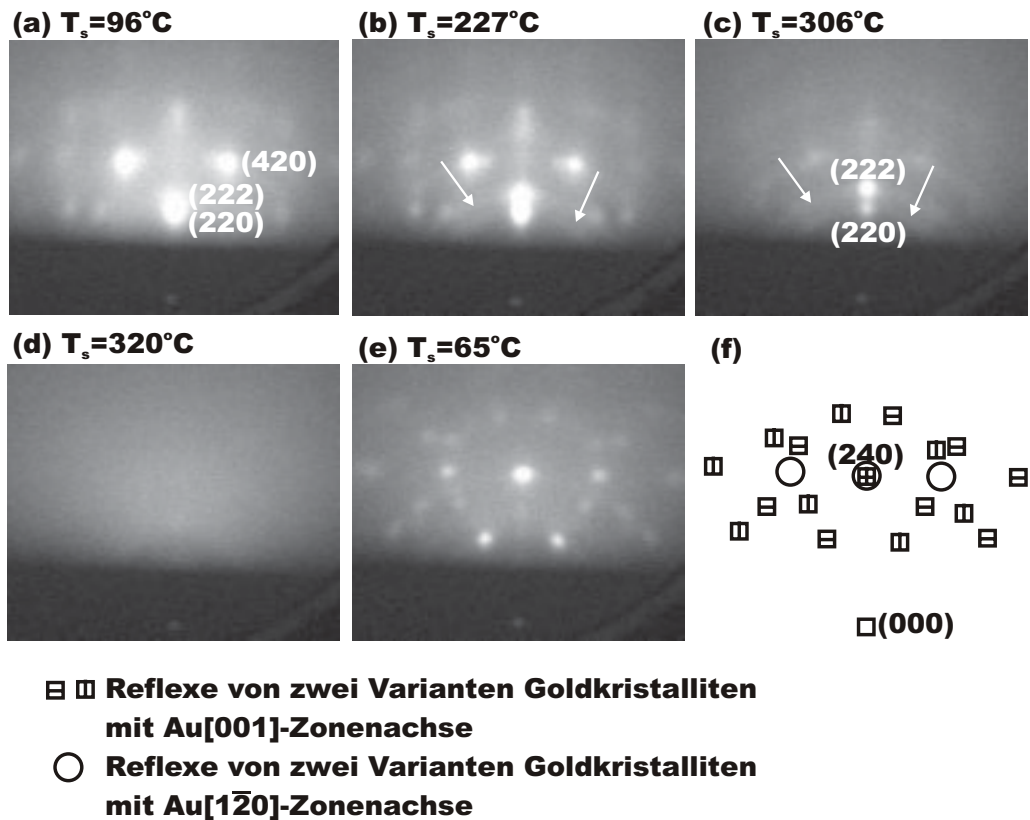


Abbildung E.1: RHEED-Aufnahmen während thermischer Nachbehandlung der bei 120°C mit $x_{Si}=0,165$ bis zu einer Bedeckung von $26,6\text{Au-ML}$ kodeponierten Schicht im Ultrahochvakuum (Einfallswinkel: $1,6^\circ$, Primärenergie: 35keV): (a) während des Abkühlens unmittelbar nach Beendigung der Kodeposition; (b), (c) und (d) während des Erhitzens nach (a); (e) während des Abkühlens nach (d); (f) Indizierung der Reflexe in (e).

	1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus	4. Zyklus
T_m	320°C	-	369 °C	368°C
T_s	236°C	260°C	272 °C	270°C

Tabelle E.1: Substrattemperaturen bei den thermischen Nachbehandlungen der bei 120°C mit $x_{Si}=0,165$ bis zu einer Bedeckung von 26,6Au-ML kodeponierten Schicht; T_m : Substrattemperaturen, bei denen alle RHEED-Reflexe während des Erhitzens verschwinden; T_s = Substrattemperaturen, bei denen erste merkliche RHEED-Reflexe während des Abkühlens auftreten; T_m des zweiten thermischen Zyklus ist wegen unvollständiges Dokumentierens nicht angegeben; dem ersten Zyklus zugehörige RHEED-Muster sind Abb. E.1 zu entnehmen

Au/Si-Phase bildet, während die Temperaturen T_m einer Kristallisationstemperatur des Goldes entsprechen. Aus Tab. E.1 ergibt sich, dass die Temperaturen T_m mit der Dauer der Temperung bis zu dem Schmelzpunkt des Au/Si-Eutektikums ansteigen. Würden die Temperaturen T_m als Schmelztemperaturen von Goldkristalliten aufgefaßt, könnte dies auf den Effekt der Schmelztemperatureniedrigung ([53] und dortige Literaturhinweise) bei endlichen Systemen zurückgeführt werden, wie die von 1063°C (Schmelzpunkt massives Goldes) auf 300°C reduzierte Schmelztemperatur eines Goldkristallits mit einem Durchmesser von 2nm zeigt [10]. Im vorliegenden Fall ist eine Bildung flüssiger Au/Si-Cluster bei Temperaturen unterhalb der eutektischen nicht auszuschließen. Die hier auf Reifung während der Temperung hinweisende Zunahme des mittleren Durchmessers von Goldkristalliten wird mit TEM-Aufnahmen in Abb. E.2 gezeigt. Der Grund für die durch Differenzen zwischen T_m und T_s nachgewiesene Hysterese bei den Übergängen zwischen nicht- und kristallinen Zuständen ist nicht klar.

Die Temperaturen T_m in Tab. E.1 weisen eine obere Schranke bei einer Tem-

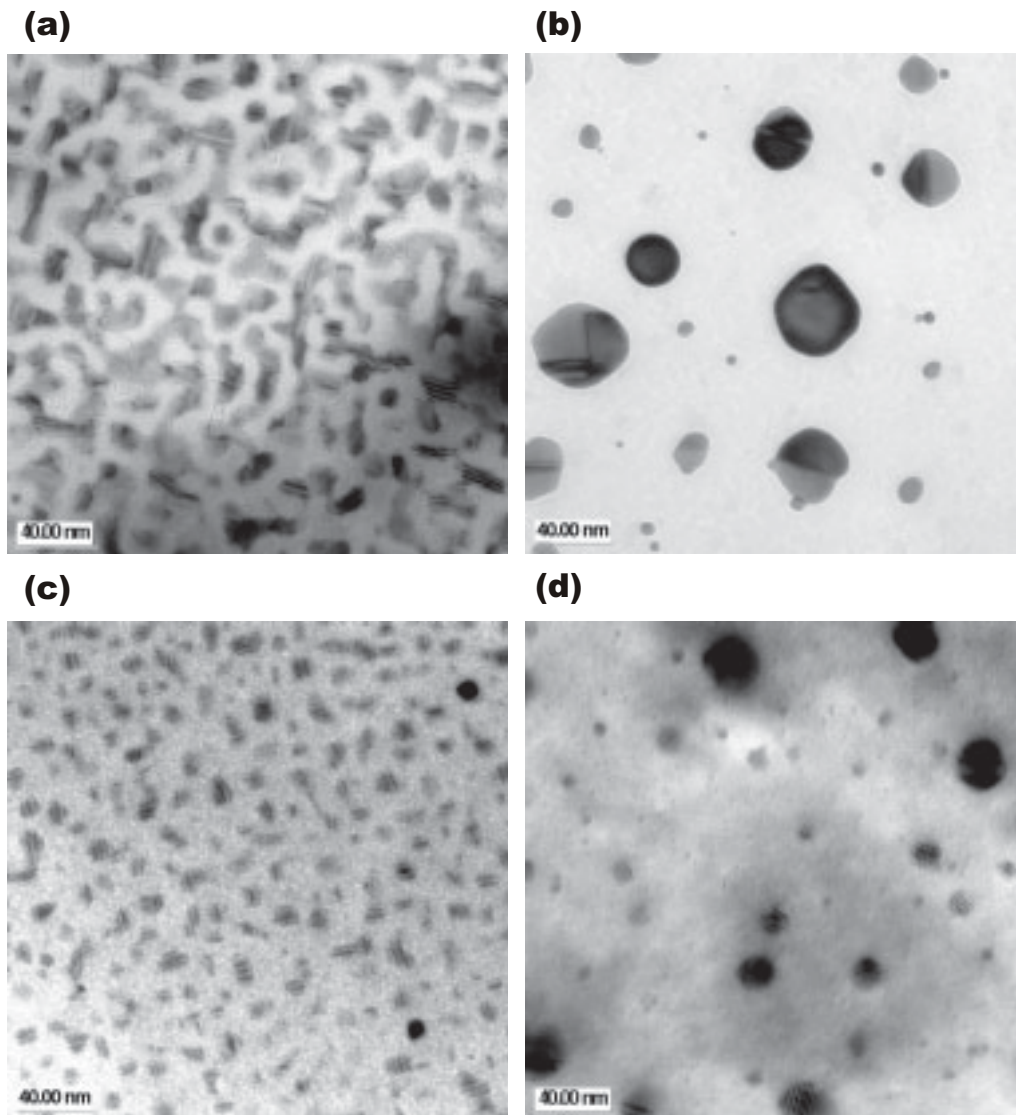


Abbildung E.2: TEM-Hellfeldaufnahmen in Aufsichtsgometrie: (a) bei 140°C mit $x_{Si}=0,170$ bis zu einer Bedeckung von 26,6Au-ML kodeponierte Schicht (b) bei 120°C mit $x_{Si}=0,165$ bis zu einer Bedeckung von 26,6Au-ML kodeponierte und anschliessend mehrfach bis zur eutektischen Tempertaur erhitzte Schicht (c) bei 116°C mit $x_{Si}=0,213$ bis zu einer Bedeckung von 9,6Au-ML kodeponierte Schicht (b) bei 142°C mit $x_{Si}=0,177$ bis zu einer Bedeckung von 9,6Au-ML kodeponierte und anschließ end mehrfach bis zur eutektischen Tempertaur erhitzte Schicht.

peratur von etwa 370°C auf, die der eutektischen entspricht. Somit kann geschlossen werden, dass alle Experimente in der vorliegenden Arbeit tatsächlich bei Temperaturen unterhalb der eutektischen durchgeführt wurden.

Anhang F

Berechnung der Grenzlinie

Für eine modellhafte Beschreibung des bisher bei Kodeposition von Au und Si auf Si-Substraten beobachteten Existenzbereichs der Epitaxie wurde von Seibt [55] ein Diffusions/Reaktionsmodell vorgeschlagen, das in Abb. F.1 schematisch dargestellt wird. In dem Modell wird angenommen, dass ein stationäres Wachstum einer nicht-kristallinen Au/Si-Phase bis zu einer kritischen Schichtdicke erfolgt und eine notwendige Bedingung für ein epitaktisches Wachstum kristalliner Goldinseln darstellt. Bei der Berechnung der Grenzlinie zwischen den Bereichen des epitaktischen und polykristallinen Wachstums werden die folgenden Größen (s. Abb. 6.2) berücksichtigt:

- J_{Au}, J_{Si} : Au- und Si-Flüsse aus dem MBE-Strahl
- j_{Si}^D, j_{Si}^R : Si-Diffusionsfluss in der Schicht und mit der Reaktion an der Grenzfläche verbundener Si-Fluss
- d : Schichtdicke

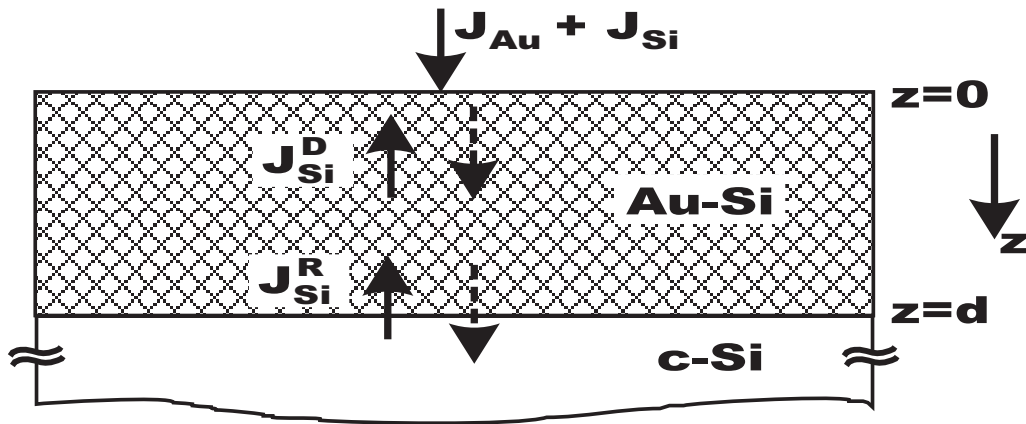


Abbildung F.1: Diffusions/Reaktionsmodell des stationären Wachstums einer Au-Si-Phase.

Die Zusammensetzung des MBE-Strahls ergibt sich zu

$$x_{Si} = \frac{J_{Si}}{J_{Si} + J_{Au}}. \quad (\text{F.1})$$

Aus der Annahme eines linearen Diffusionsprofils folgt

$$j_{Si}^D = D \frac{C(0) - C(d)}{d}, \quad (\text{F.2})$$

wobei $C_{Si}(0)$, $C_{Si}(d)$, und D die Si-Konzentrationen an der Oberfläche bei $z=0$ und an der Grenzfläche bei $z=d$ sowie den Diffusionskoeffizienten von Si in der Au-Si-Phase bezeichnen. Für die Reaktion mit dem Si-Substrat wird ein Reaktionsstrom an der Grenzfläche

$$j_{Si}^R = k[C(d) - C^{eq}] \quad (\text{F.3})$$

angenommen mit

- C^{eq} : die Si-Konzentration der mit der Randphase des kristallinen Siliziums im Gleichgewicht stehenden Au-Si-Phase

- k: Reaktionskoeffizient.

Die mittlere Zusammensetzung der Schicht ergibt sich bei einem linearen Diffusionsprofil zu

$$C^* = \frac{1}{2}[C(0) + C(d)]. \quad (\text{F.4})$$

Es gilt für den stationären Fall ($j_{Si}^D = j_{Si}^R$):

$$C^* = \frac{J_{Si} - j_{Si}^R}{J_{Si} - j_{Si}^R + J_{Au}}. \quad (\text{F.5})$$

Aus Gleichungen (F.2), (F.3) und (F.4) folgen

$$C(0) = \frac{2C^*(1 + \frac{D}{kd}) - C^{eq}}{1 + \frac{2D}{kd}} \quad (\text{F.6})$$

und

$$C(d) = \frac{C^* \frac{2D}{kd} + C^{eq}}{1 + \frac{2D}{kd}}. \quad (\text{F.7})$$

Aus Gleichungen (F.2), (F.3), (F.6) und (F.7) folgt

$$j_{Si}^D = j_{Si}^R = R[C^* - C^{eq}] \quad (\text{F.8})$$

mit

$$R = \frac{2D}{d(1 + \frac{2D}{kd})}. \quad (\text{F.9})$$

Aus Gleichungen (F.4) und (F.8) folgt

$$C^*[J_{tot} - \gamma J_{tot}(C^* - C^{eq})] = x_{Si} J_{tot} - R(C^* - C^{eq}) \quad (\text{F.10})$$

mit

$$J_{tot} = J_{Si} + J_{Au} \quad (\text{F.11})$$

und

$$\gamma = \frac{R}{J_{tot}}. \quad (\text{F.12})$$

Gleichung (F.10) lässt sich für ein festes C^* umformen zu

$$\gamma = \frac{x_{Si} - C^*}{(C^* - C^{eq})(1 - C^*)}. \quad (\text{F.13})$$

Unter der Annahme der Form

$$\gamma = \gamma_0 e^{\frac{-E}{k_B T}} \quad (\text{F.14})$$

für die effektive Reaktionsrate ergibt sich eine untere Schranke für die Temperatur, oberhalb der ein vorgegebenes C^* bei einem MBE-Strahl mit x_{Si} realisiert werden kann, zu

$$T = \frac{E}{k_B \ln \frac{\gamma_0}{\gamma}}. \quad (\text{F.15})$$

Mit $\gamma_0 = 6,5 \times 10^9$, $E = 0,7 \text{ eV}$ wurden mit Hilfe der Gleichungen F.13 und F.15 Wertepaare (γ, T) und damit (x_{Si}, T) für einen Existenzbereich der Epitaxie mit $0,192 \leq C^* \leq 0,202$ ermittelt, wobei $C^{eq} = 0,197$ angenommen wurde. Die ermittelten Wertpaare (x_{Si}, T) beschreibende Kurve entspricht der Grenzlinie des Existenzbereichs für eine stationär wachsende Schicht mit mittlerer Zusammensetzung $0,192 < C^* < 0,202$. Die Kurve ist in Abb. 6.2 gezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] J.W.Allen, A.C.Wright und G.A.N.Connel: *J. Non-Cryst. Solids* **42**, 509 (1980).
- [2] M. von Allmen, S.S.Lau, M.Maenpaa, B.Y.Tsaur: *Appl. Phys. Lett.* **36**, 205 (1980). M. von Allmen: „*Laser Solid Interactions and Transient Thermal Processing of Materials*“, Elsevier Sci. Publ. (1983).
- [3] P.W.Anderson: *Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms*, Part A, NATO Advanced Study Institute Series, Plenum Press, New York, S.1 (1974).
- [4] E.Bauer: *Z. Kristallogr.* **110**, 372 (1958). E. Bauer und H.Poppa. *Thin Solid Films* **12**, 167 (1972).
- [5] R.W.Bene: *J. Appl. Phys.* **61**, 1826 (1987).
- [6] D.J.Bottomley, M.Iwami, Y.Uehara und S.Ushioda: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 12 (1999).
- [7] D.J.Bottomley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4604 (2000).
- [8] *Landolt-Börnstein: „Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik“*, Gesamthrsg.: O.Madelung. Gruppe 4, Makroskopische und technische Eigenschaften der Materie. (1991).

- [9] W.Braun: Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin 1996.
- [10] Ph.Buffat und J-P.Borel: *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
- [11] B.Carrière, J.P.Deville und A. El Maachi: *Surf. Sci* **168**, 149 (1986).
- [12] W.C.A.N.Ceelen, B.Moest, M.de Ridder, L.J. van IJzendoorn, A.W.Denier van der Gon und H.H.Brongersma: *Appl. Surf. Sci.* **134**, 87 (1998).
- [13] H.S.Chen und D.Tunbull: *J. Appl. Phys.* **38**, 646 (1967).
- [14] T.Egami und Y.Waseda: *J. Non-Crist. Solids* **64**, 113 (1984).
- [15] D.J.Eaglesham und M.Cerullo: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [16] D.J.Eaglesham: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3597 (1995).
- [17] M.Ellner und B.Predel: *Z.Metallkde.* **71**, 364 (1980).
- [18] B.Elman, E.S.Koteles, P.Melman, C.Jagannath, J.Lee und D.Dugger: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1659 (1989).
- [19] F.C.Frank und J.H. van der Merwe: *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 und 216 (1949).
- [20] J.Glander: Dissertation, Universität Göttingen 1998.
- [21] U.Gnauert: Dissertation, Universität Göttingen 1994.
- [22] A.K.Green und E.Bauer: *J. Appl. Phys.* **47**, 1284 (1976).
- [23] M.Hanbücken, Z.Imam, J.J.Métois und G. Le Lay: *Surf. Sci.* **162**, 628 (1985).

- [24] J.J.Haris, B.A.Joyce und P.J.Dobson: *Surf. Sci.* **103**, L90 (1981).
 C.E.C.Wood: *Surf. Sci.* **108**, L441 (1981). J.H.Neave, B.A.Joyce,
 P.J.Dobson und N.Norton: *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1983). J.M.Van Ho-
 ve, C.S.Lent, P.R.Pukite und P.I.Cohen: *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 741
 (1983). B.F.Lewis, T.C.Lee, F.J.Grunthaner, A.Madhukar, R.Fernandez
 und J.Maserjian: *J. Vac. Sci. Technol. B* **2**, 419 (1984). T.Sakamoto,
 H.Funabashi, K.Ohta, T.Nakagawa, N.J.Kawai und T.Kojima: *Jpn. J.*
Appl. Phys. **23**, L657(1984).
- [25] M.A. Herman und H.Sitter: „*Molecular Beam Epitaxy*“, Springer Series
 in Materials Science **7**, (1996).
- [26] A.Hiraki: *Surf. Sci.* **168**, 74 (1986).
- [27] A.Ichimiya, H.Nomura, Y.Ito und H.Iwashige: *J. Crystal Growth* **150**,
 1169 (1995).
- [28] T.Kawamura, P.A.Maksym, und T.Iijima: *Surf. Sci.* **148**, L671 (1984).
 T.Kawamura und P.A.Masym: *Surf. Sci.* **161**, 12 (1985).
- [29] T.Kawamura, T.Sakamoto und K.Ohta: *Surf.Sci.* **171**, L409 (1986).
- [30] R.Kern, G.Le Lay und J.J.Metois: *Current Topics in Materials Science*
3, 131 (1979).
- [31] J.H.Kim, G.Yang, S.Yang. und A.H.Weiss: *Surf. Sci.* **475**, 37 (2001).
- [32] Y.Kobayashi, Y.Shinoda und K.Sugii: *Jpn. J. Appl. Phys. 1* **29**, 1004
 (1990).
- [33] B.Lamontagne, E.Sacher und M.R.Wertheimer: *Appl. Surf. Sci* **78**, 399
 (1994).

- [34] G.LeLay: *Surf. Sci.* **132**, 169 (1983).
- [35] R.Losio, K.N.Altmann, A.Kirakosian, J.-L.Lin, D.Y.Petrovykh und F.J.Himpsel: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4632 (2001).
- [36] H.Lüth: „*Surfaces and Interfaces of Solids*“, 2. Ed. Springer Verlag (1993).
- [37] K.Mae, V.V.Moshchalkov und Y.Bruynseraede: *Thin Solid Film* **340**, 145 (1999).
- [38] J.E.Mahan, K.M.Geib, G.Y.Robinson und R.G.Long: *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3692 (1990).
- [39] G.Marchal, Ph.Mangin, und Chr.Janot: *Phil. Mag. B* **42**, 81 (1980).
- [40] Ph.Mangin, G.Marchal, C.Mourey und Chr.Janot: *Phys. Rev. B* **21**, 3047 (1980).
- [41] I.Markov und R.Kaischew: *Krist. Tech.* **11**, 685 (1976).
- [42] J.W.Mathews: *Philos. Mag.*, **13**, 1207 (1966).
- [43] T.Narusawa, K.Kinoshita, W.M.Gibson, A.Hiraki: *J. Vac. Technol.* **18**, 872 (1981).
- [44] J.H.Neave B.A.Joyce, P.J.Dobson und N.Norten: *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1984).
- [45] K.Oura und T.Hanawa: *Surf. Sci.* **82**, 202 (1979).
- [46] D.W.Pashley M.J.Stowell, M.H.Jacobs und T.J.Law: *Philos. Mag.* **10**, 127 (1964).
- [47] D.W.Pashley: *Materials Science and Technology* **15**, 2 (1999).

- [48] G.E.Rhead: In *Proceedings of the NATO Advanced Institute on the Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces*, Namur, Plenum Press (1975).
- [49] K.Reichelt: In *Vorlesungsmanuskripte: „Dünne Schichten und Schichtsysteme“*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1986).
- [50] F.Riedel und W.Schröter: *Phys. Rev. B* **62**, 7150 (2000).
- [51] J.M.Rojo, A.Hernado, M.El Ghanmi, A.Garcia-Escorial, M.A.Gozalez, R.Garcia-Martinez und L.Riccearelli: *Phys. Rev. Lett.* **76** 4833 (1996).
- [52] T.Sakamoto, N.J.Kawai, T.Nakagawa, K.Ohta und T.Kojima: *Surf. Sci.* **174**, 651 (1985). T.Sakamoto, T.Kawamura und G.Hashiguchi: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1612 (1986).
- [53] M.Schmidt, R.Kusche, W.Kronmüller, B. von Issendorff und H.Haberland: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 99 (1997).
- [54] M.Seibt: Dissertation, Universität Göttingen 1986.
- [55] M.Seibt: *Private Mitteilung*.
- [56] B.W.Sloope und C.O.Tiller: *J. Appl. Phys.* **36**, 3174 (1965).
- [57] I.N.Stranski und von L.Krastanow *Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. Kl. Iib* **146**, 797 (1939).
- [58] R.T.Tung: In *„Materials Interfaces: Atomic-level Structure and Properties“* Ed.: D.Wolf und S.Yip. (Chapman and Hall, London) 550 (1992).
- [59] R.M.Walser und R.W.Bené: *Appl. Phys. Lett.* **28**, 624 (1976).

- [60] Z.L.Wang: „*Reflection electron microscopy and spectroscopy for surface analysis*“, Cambridge University Press, S. 56 (1996).
- [61] M.Wölz: Diplomarbeit, Universität Göttingen 2002.
- [62] B.Voigtländer: In „*Physik der Nanostrukturen*“ Vorlesungsmanuskripte, 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich (1998).
- [63] M.Volmer und A.Weber: *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1926).
- [64] T.Yamanaka, A.Endo und S.Ino: *Surf. Sci.* **294**, 53 (1993).
- [65] J.-J.Yeh, J.Hwang, K.Bertness, D.J.Friedman, R.Cao, und I.Lindau: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3768 (1993).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Schröter danke ich für das Ermöglichen dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und fortwährendes Interesse sowie für seine konstruktive Kritik und wertvollen Vorschläge, durch die die wissenschaftlichen Einsichten in dieser Arbeit erweitert und vertieft wurden.

Herrn Prof. Dr. H. C. Hofsäß danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn PD. Dr. M. Seibt danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft, seine Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie und dafür, dass er mich durch seine Kritik sowie vielen guten Tips vor manchen Umwegen bewahrt hat.

Herrn Dipl. Phys. Martin Wölz danke ich besonders für die tatkräftige Hilfe beim Arbeiten an der MBE-Anlage.

Für ihre Hilfe bei technischen Problemen habe ich Herrn M. Schrader, Herrn B. Spicher und allen Mitgliedern der 'Tunnelgruppe' von Herrn Dr. M. Wenderoth, der Feinmechanik-Werkstatt sowie der Elektronikwerkstatt zu danken.

Für ihre Hilfe bei Computerproblemen danke ich Herrn Dr. K. Ahlborn und Herrn Dipl. Phys. K. Thiel.

Für die Musteranalyse und Simulation von elektronenmikroskopischen Bildern danke ich Herrn Dipl. Phys. M. Wölz und Herrn Dipl. Phys. T. Niermann.

Herrn Dr. Jens Glander danke ich für die Einführung in die Laborarbeiten bei der UHV-Anlage.

Für die gute Zimmergemeinschaft, wertvolle Diskussionen und eine angenehme Arbeitsatmosphäre danke ich den Kollegen Herrn Dipl. Phys. C. Rudolf, Herrn Dipl. Phys. M. Wölz, Herrn Dipl. Phys. T. Niermann, Herrn Dipl. Phys. A. Sattler, Herrn Dipl. Phys. K. Thiel, Herrn R. Khalil, Herrn Dipl. Phys. L. Korte und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe.

Für die Durchsicht des Manuskripts gilt mein spezieller Dank den Herren Prof. Dr. Schröter, PD. Dr. Seibt, Dipl. Phys. Lars Korte, Dr. Horst Feldermann, Dipl. Phys. Carsten Rudolf und Dipl. Phys. Martin Wölz.

Herrn Dr. H. Feldermann danke ich dafür, dass er mit seiner Ermutigung das Zusammenschreiben dieser Arbeit beschleunigt hat.

Liebe Mei-ling, vielen Dank!

Lebenslauf

Yue-Lin Huang

Staatsangehörigkeit: Taiwan

geboren am 04. Oktober 1969 in Kaohsiung, Taiwan

1975-1981	Tso-Ying- und Ming-Te-Grundschule in Kaohsiung
1981-1984	Li-Te-Mittelstufeschule in Kaohsiung
1984-1987	Kaohsiung-City-High-School in Kaohsiung
1987-1991	Physikstudium an der Nationalen Taiwan-Universität, Taipei
6/1991	Studiumabschluß mit 'Bachelor of Science in Physics'
1991-1993	Militärdienst, King-Meng
1993-1994	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Nuclear Physics Laboratory, Institute of Physics, Academia Sinica, Nan-Kang, Taiwan
10/1994-3/1995	Deutschkurs am Goethe-Institut Freiburg, Deutschland
4/1995-10/1997	Hauptstudium Physik an der Georg-August-Universität Göttingen
10/1997	Diplom in Physik Thema der Diplomarbeit: 'Zeitliche Entwicklung der Größenverteilung oberflächennaher Versetzungsringe'
10/1998-12/2001	Wissenschaftlicher Angestellter (Sonderforschungsbereich 345 Göttingen)