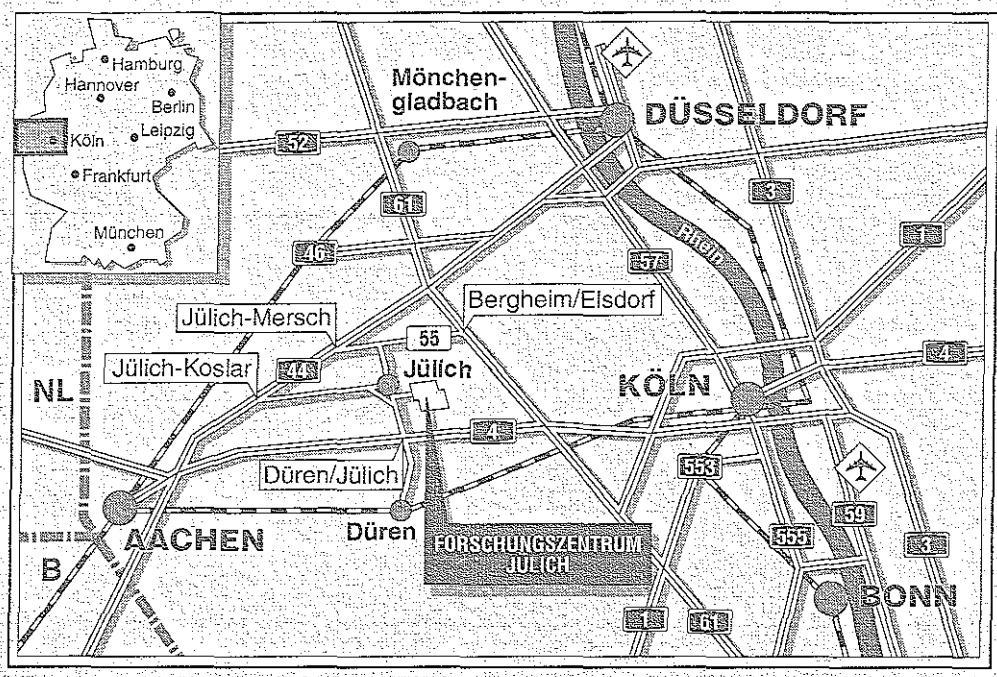
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Allotaxie: Ein neues Verfahren zur Herstellung von Eisendisilizid- und Siliziumdioxid-Heterostrukturen in Silizium

Ottmar Skeide



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2869
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2869
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Allotaxie: Ein neues Verfahren zur Herstellung von Eisendisilizid- und Siliziumdioxid-Heterostrukturen in Silizium

Ottmar Skeide

Inhalt

1. EINLEITUNG

Die heutige Technologie wird weitgehend bestimmt durch den Einsatz von Halbleiterbauelementen. Dabei dominieren diejenigen Bauelemente, die auf dem Elementhalbleiter Silizium basieren. Für deren Realisierung spielt die Dünnschichttechnologie eine zentrale Rolle. Je nach gewünschter Anwendung handelt es sich dabei um Schichten mit sehr unterschiedlichen elektrischen und strukturellen Eigenschaften. Ein Teilbereich dieser Technologie befaßt sich damit, dünne Schichten herzustellen, die in einem Silizium Wafer vergraben sind. Dabei kann sowohl die vergrabene Schicht als auch das darüberliegende Silizium amorph, polykristallin oder auch einkristallin sein, wobei jedoch für viele Anwendungen das einkristalline Wachstum der dünnen Silizium-Deckschicht und der vergrabenen Schicht wesentlich ist. Ein solches wird für verschiedene Übergangsmetall-Silizide beobachtet. Aufgrund ihres metallischen oder auch halbleitenden Verhaltens sind für diese Materialien, neben der Metallisierung, zahlreiche weitere Anwendungen in der Mikro- und Optoelektronik denkbar. Neben diesen kristallinen Materialien existiert ein weiteres technologisch sehr bedeutendes Material, Siliziumdioxid, das jedoch amorph ist. Eine wichtige Anwendung finden diese unter einkristallinem Silizium vergrabenen amorphen Schichten bereits heute in der großflächigen elektrischen Isolation zwischen dem Substrat und der elektrisch aktiven Oberflächenschicht.

Bei einfacher nacheinander erfolgender Deposition der einzelnen Schichten, z.B. durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder chemische Gasphasenepitaxie (CVD), wird nun die Kristallstruktur und -qualität des Deck-Siliziums maßgeblich durch die Struktur und Qualität der vergrabenen Schicht bestimmt. Wächst diese nicht epitaktisch auf dem Silizium-Wafer auf, so ist auch ein epitaktisches Wachstum des darüberliegenden Siliziums nicht möglich.

Eine andere Möglichkeit, vergrabene Schichten zu erzeugen, stellt die Ionenimplantation in einen einkristallinen Silizium-Wafer dar. Diese Methode bezeichnet man als Mesotaxie oder auch als Ionenstrahlsynthese (IBS) [1]. Durch geeignete Implantationsbedingungen gelingt es, die implantierten Ionen in dem Wafer zu deponieren, ohne die Kristallstruktur des darüberliegenden Siliziums vollständig zu zerstören. Durch eine anschließende thermische Nachbehandlung erfolgt dann die Schichtbildung und die Ausheilung der durch die Implantation erzeugten Kristallschäden. Diese Methode wurde sehr erfolgreich zur Herstellung vergrabener metallischer $CoSi_2$- [2] und α-$FeSi_2$-, halbleitender β–$FeSi_2$- [3] und isolierender SiO_2-Schichten [4] eingesetzt. Jedoch verbleiben auch bei diesem Verfahren Defekte in der obersten Silizium-Schicht. Außerdem erlaubt es diese Technologie nicht, vergrabene Schichten in beliebiger Tiefe mit beliebigen Dicken sowie Mehrfachschichtsysteme herzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, die Anwendbarkeit einer neuen Herstellungsmethode, der Allotaxie, auf Eisendisilizid und Siliziumdioxid zu untersuchen. Durch gleichzeitiges Verdampfen von Silizium als Matrixmaterial und einer zweiten Komponenten werden Ausscheidungen in einer einkristallinen Silizium-Matrix erzeugt. Beim Überwachsen dienen dann die Silizium-Matrix und eventuell auch die darin eingebetteten Ausscheidungen als Überträger der Kristallinformation zwischen Silizium-Wafer und Silizium-Deckschicht. Dadurch läßt sich ein einkristallines Deck-Silizium erzeugen. Da im Prinzip zur Übertragung der Kristallinformation die Kristallstruktur der Ausscheidungen unwichtig ist und somit von der des Siliziums abweichen kann, bezeichnet man dieses neue Verfahren als Allotaxie (griech.: allo = anders, fremd, taxie = Ordnung) [5]. Der Deposition folgt dann, analog zur Mesotaxie, eine thermische Nachbehandlung zur Schichtbildung und zum Ausheilen von Kristalldefekten.

Erstmals angewandt wurde dieses Verfahren zur Herstellung von $Si/CoSi_2/Si(100)$ Heterostrukturen [5]. Im Rahmen dieser Arbeit wird nun die Anwendbarkeit der Allotaxie auf Eisendisilizid untersucht. Dieses Übergangsdisilizid existiert in zwei thermodynamisch stabilen Phasen, dem metallischen tetragonalen α-$FeSi_2$ und dem halbleitenden orthorhombischen β-$FeSi_2$. Dabei ist α-$FeSi_2$ thermodynamisch nur für Temperaturen oberhalb von 950°C stabil. Neben diesen zwei Phasen gibt es noch zwei weitere metastabile Modifikationen, die wahrscheinlich durch Grenzflächeneffekte stabilisiert werden.

Als weiteres System wurde Siliziumdioxid untersucht. SiO_2 wird bereits zur elektrischen Isolation einer dünnen Silizium-Schicht von dem Substrat eingesetzt. Diese Technologie ermöglicht eine höhere Packungsdichte von Bauelementen auf einem Chip und ist somit für die zukünftige Höchstintegration von entscheidender Bedeutung. Da der derzeitig gängigste Herstellungsprozeß, die Implantation von Sauerstoff mit anschließender Temperung, jedoch teuer ist, sucht man hier nach Alternativen. Eine solche stellt das "Waferbonding" dar, bei dem ein oxidierter und ein nicht-oxidierter Wafer durch einen thermischen Prozeß miteinander verbunden werden, wodurch ebenfalls eine $Si/SiO_2/Si$-Heterostruktur entsteht.

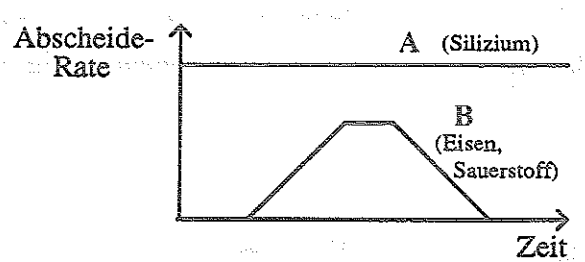
Nach der detailierten Beschreibung der Grundlagen der Allotaxie und der untersuchten Materialsysteme erfolgt die Beschreibung der Probenherstellung sowie der wichtigsten Analysemethoden. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die dann im darauffolgenden Kapitel diskutiert werden. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse.

2. ALLOTAXIE

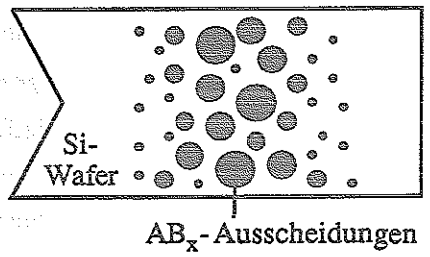
Bei der Allotaxie handelt es sich um eine neue Methode zur Herstellung epitaktischer Schichtsysteme. Solche dreidimensionalen Strukturen gewinnen zusehends an Bedeutung in der modernen Mikroelektronik. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter ist es derzeit jedoch für eine Reihe von Materialien nur möglich, solche Schichtstrukturen mittels der Ionenstrahlsynthese herzustellen. Dabei führt die Implantation der gewünschten Ionen in ein geheiztes Substrat zur Bildung von Ausscheidungen, die mit einer gaußförmigen Größenverteilung vorliegen. Der zweite Schritt, die thermische Nachbehandlung (Temperung), führt dann zur Schichtbildung. Das Verständnis dieses Prozesses hat zur Entwicklung der Molekularstrahlallotaxie (MBA) geführt. Bei diesem Verfahren handelt es sich, im Gegensatz zur Ionenstrahlsynthese, um ein Aufdampfverfahren, ähnlich der Molekularstrahlepitaxie (MBE). Dadurch wird ebenfalls die großflächige (und damit kostengünstige) Deposition von Schichtsystemen ermöglicht.

Um dies zu erreichen, dampft man zuerst die sogenannte Matrixkomponente A (bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen war dies Silizium) auf den geheizten Wafer auf. Diese sogenannte Si-Zwischenschicht wächst epitaktisch auf und soll einen möglichen negativen Einfluß der Wafergrenzfläche verhindern. Während die Silizium-Rate weiter konstant gehalten wird, beginnt parallel dazu die Verdampfung einer zweite Komponente B (in dieser Arbeit Eisen oder sauerstoffhaltige Materialien). Dabei wird deren Rate allmählich bis zum Erreichen des maximalen Wertes erhöht. Diese Rate wird dann eine bestimmte Zeit lang konstant gehalten, um anschließend wieder kontinuierlich bis auf Null verringert zu werden (Abb. 2.1(a)). Grundsätzlich läßt sich dabei sogar eine dritte Komponente einbeziehen, um ternäre Materialien zu bilden. Anschließend wird dieser Bereich noch mit einer Silizium-Deckschicht überwachsen. Bei geeigneter Wahl von Substrattemperatur und Abscheideraten werden so AB_X Ausscheidungen in der einkristallinen Silizium-Matrix gebildet. Das Durchfahren der Aufdampfrate führt zu einer Größenverteilung der Ausscheidungen, wobei sich die größten Ausscheidungen in der Mitte befinden (Abb. 2.1(b)). Im Prinzip kann dieses Verfahren für verschiedene Depositionsmethoden angewandt werden. Bei Deposition durch die Molekularstrahlepitaxie sprechen wir von Molekularstrahlallotaxie (MBA) [5].

(a)



(b) Mikrostruktur der ungetemperten Probe



(c) Schichtstruktur nach der Temperung

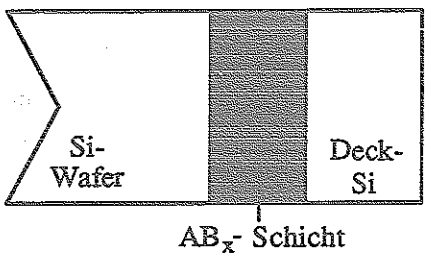


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Allotaxie-Verfahrens: (a) Aufdampfraten der Komponenten A und B in Abhängigkeit von der Zeit; (b) Mikrostruktur nach der Deposition; (c) Schichtstruktur nach der Temperung.

Diesem ersten Prozesschritt, der Deposition, folgt dann im zweiten Schritt die Temperung. Da man in der Wahl der Menge der Komponente B (Eisen oder Sauerstoff) sowie der Dicke des Deck-Siliziums vollkommen frei ist, lassen sich so im Prinzip vergrabene Schichten beliebiger Dicke unter ebenfalls variablem Deck-Silizium herstellen. Bei der Temperung kommt es zunächst zu einer Vergröberung ("Coarsening") der Ausscheidungen, die durch das Wachsen der größeren Ausscheidungen in der Mitte auf Kosten der kleineren in den Randbereichen verursacht wird. Verstehen läßt sich dieses Verhalten wie folgt: Da das Chemische Potential der Ausscheidungen größenabhängig ist (kleine Ausscheidungen besitzen pro Volumeneinheit eine höhere Oberflächenenergie als große), hängt auch die Konzentration der in der Matrix gelösten Komponente B in der Nähe der Ausscheidung von deren Größe ab. Dies läßt sich durch die Gibbs-Thomson Gleichung beschreiben [6]:

$$c_s(r) = c_\infty \exp(2\,\sigma\, V_m / r\, k_B\, T) \qquad (2.1)$$

Dabei ist V_m das Molvolumen der Ausscheidung, σ die spezifische Grenzflächenenergie und c_∞ die Konzentration der Atome B in der Nähe einer unendlich großen AB_x-Ausscheidung. Für Ausscheidungsradien, die größer als einige Nanometer sind, kann Gleichung (2.1) linearisiert werden:

$$c_s(r) = c_\infty\, (1+2\,\sigma\, V_m / r\, k_B\, T) \qquad (2.2)$$

Also befinden sich in der Umgebung einer Ausscheidung immer mehr Atome der Sorte B in Lösung, als der Gleichgewichtslöslichkeit dieser Atome in Silizium entspricht. Dabei ist die Löslichkeit in der Umgebung kleiner Ausscheidungen höher, als in der Umgebung größerer (Abb. 2.2). Dieser Konzentrationsgradient führt zu einer gerichteten Diffusion, und damit verbunden zu einem Massentransport, der Komponente B von kleinen Ausscheidungen hin zu großen. Dieser als "Ostwald Reifung" bezeichneter Prozeß [7] führt nach der Temperung mit geeigneten Temperbedingungen zur Bildung einer geschlossenen Schicht der Zusammensetzung AB_x (Abb. 2.1(c)).

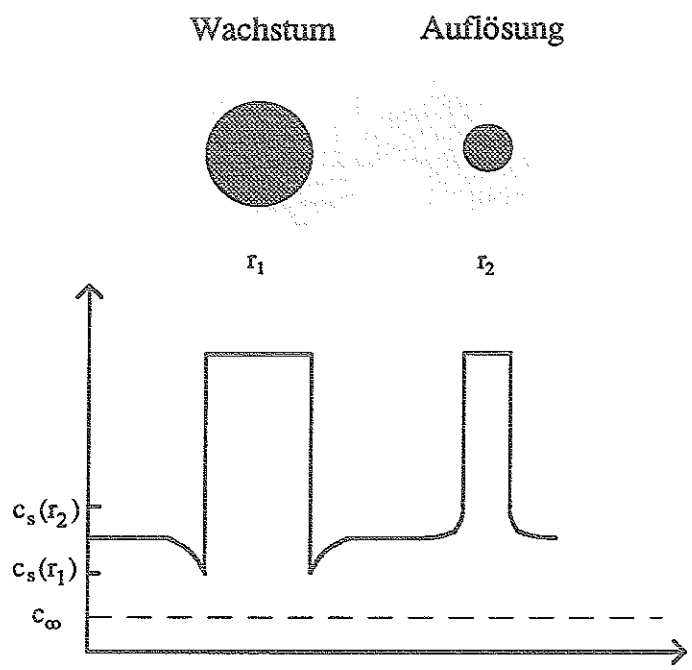


Abb. 2.2: Konzentrationsprofil der Komponente B in der Umgebung kleiner und großer Ausscheidungen sowie die Gleichgewichtslöslichkeit.

Unter der Annahme kugelförmiger Ausscheidungen und der Existenz eines kritischen Radius, unterhalb dessen sich die Ausscheidungen aus energetischen Gründen auflösen und oberhalb dessen die Ausscheidungen stabil sind, läßt sich durch die Integration der Wachstumsrate die mittlere Ausscheidungsgröße in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen (LSW-Theorie) [8,9]:

$$< r(t) >^3 - < r_0 >^3 = K\, t \qquad (2.3)$$

$$\text{mit } K = (8\, \sigma\, c_\infty\, D\, V_m^2) / (9\, k_B\, T) \qquad (2.4)$$

Dabei ist $<r_0>$ der mittlere Radius zu Beginn des Reifungsprozesses und D der Diffusionskoeffizient der Komponente B in der Matrix. Die entscheidenden temperaturabhängigen Größen, die somit durch die Wahl der Temperatur bestimmt werden

können, sind der Diffusionskoeffizient D und die Gleichgewichtslöslichkeit c_∞. Da beide Größen thermisch aktiviert sind (proportional zu $\exp(-E / k_B T)$), ergibt sich die Aktivierungsenergie für das Schichtwachstum aus der Summe der Energien der Löslichkeit und der Diffusion der Komponente B in Si.

Soll dieser Prozeß zu einer glatten kontinuierlichen Schicht führen, so darf die Größe der größten Ausscheidungen nicht wesentlich die zu erwartende Schichtdicke überschreiten [1]. Erreichen nun die Ausscheidungen eine Größe, bei der sie sich gegenseitig berühren, setzt ein zweiter Reifungsmechanismus, die Koaleszenz, ein. Abb. 2.3 soll verdeutlichen, daß auch die Koaleszenz durch den bestehenden Konzentrationsgradienten angetrieben wird.

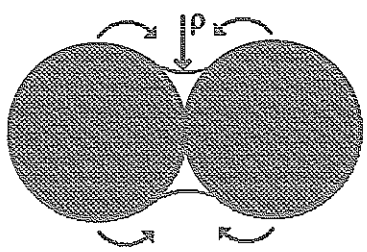


Abb. 2.3: Koaleszenz zweier kugelförmiger Ausscheidungen. ρ bezeichnet den Krümmungsradius des Berührungsbereiches.

Das Wachstum wird auch hier von der Diffusion der Komponente B in der Silizium Matrix bestimmt. Es ergibt sich jedoch für den Berührungsbereich der beiden Ausscheidungen eine Löslichkeit, die kleiner als die Gleichgewichtslöslichkeit ist [10]:

$$c_s(\rho) = c_\infty (1 - \sigma V_m / \rho k_B T) \qquad (2.5)$$

Dabei bezeichnet ρ den Krümmungsradius des Berührungsbereiches (Abb. 2.3). Der Konzentrationsgradient führt zu einer Materialdiffusion in diesen stark gekrümmten Bereich hinein und bewirkt somit die Planarisierung der Schicht. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß auch hier, wie im Fall der Ostwald-Reifung, der Teilchenfluß proportional zu Dc_∞ ist, wodurch die gleiche Aktivierungsenergie für die beiden Prozesse zu erwarten ist [1].

Da somit die zur Schichtbildung benötigte Zeit durch das Produkt von Dc_∞ bestimmt ist, zeigt Abb. 2.4 dessen Arrhenius Auftragung für einige Übergangsmetalle sowie für Sauerstoff [nach 11]. Die schnelle Diffusion und die gleichzeitig hohe Löslichkeit von Ni führt zu einem hohen Produkt von Dc_∞. Bei den anderen Elementen führen kleinere Diffusionskoeffizienten und/oder Löslichkeiten zu einer Verringerung von Dc_∞. Ebenfalls markiert sind die Temperaturen, in denen für die einzelnen Elemente Schichtbildung beobachtet wird. Auffällig ist, daß dies nur für einen begrenzten Bereich von Dc_∞ möglich ist. Dabei ist in dem oberen

Teil dieses Bereiches die Kurzzeittemperungen im Quarzlampenofen (RTA) erfolgreicher (z.B. $CoSi_2$), wohingegen im unteren Teil Langzeittemperungen im Rohrofen (RO) durchgeführt werden müssen (z.B. SiO_2). Unterhalb dieses Bereiches sind die zur Schichtbildung benötigten Temperzeiten zu lang und oberhalb kommt es zur Auflösung der Schicht [12].

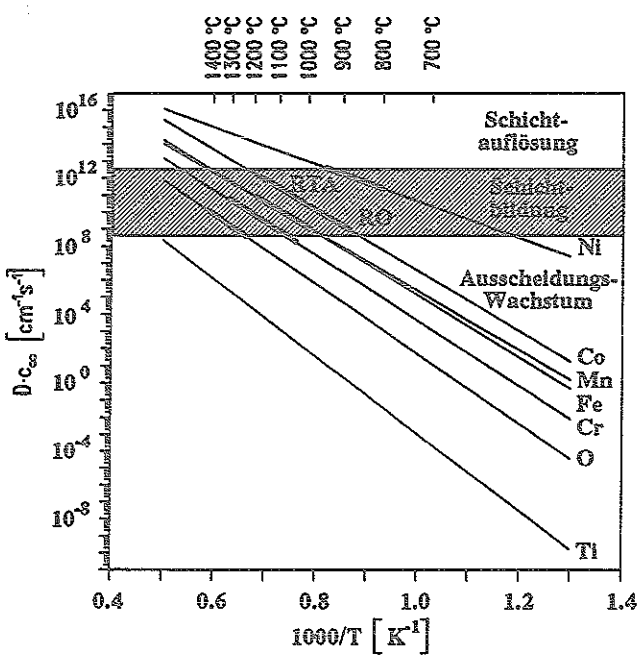


Abb. 2.4: Arrhenius Auftragung des Produktes aus Diffusionskoeffizienten D und Gleichgewichtslöslichkeit c_∞ für verschiedene Übergangsmetalle und Sauerstoff. Die dicker eingezeichneten Teile geben für die einzelnen Elemente die Temperaturbereiche wieder, in denen durch eine Temperung die Bildung vergrabener Schichten möglich ist. Das sich dadurch ergebende Prozeß-Fenster ist gestrichelt eingezeichnet. RTA steht für die Temperung im Quarzlampenofen, wohingegen RO für eine Temperung im Rohrofen steht (nach [11]).

Im Folgenden sollen nun einige Kriterien diskutiert werden, die das Schichtwachstum bei der Allotaxie maßgeblich beeinflussen können:

1. Wichtigste Voraussetzung für einkristallines Wachstum des Deck-Siliziums ist die <u>Übertragung der Kristallinformation</u> von dem Wafer durch die vergrabene Schicht bis hin zur Deckschicht. Dafür müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

   1.1 Die Substrattemperatur muß in einem Bereich liegen, der epitaktisches Wachstum des Siliziums erlaubt (unter Umständen könnte diese Bedingung auch durch die Festkörperepitaxie (SPE) bei einer nachträglichen Temperung ersetzt werden).

1.2 Es sollen sich AB_y Ausscheidungen bilden, um "die herum" die kristalline Matrix wachsen kann (AB_y und nicht AB_x, da diese Ausscheidungen nicht notwendigerweise die gleiche Stöchiometrie wie die endgültige vergrabene Schicht (AB_x) haben müssen).

Bei einer homogenen Verteilung der Komponente B, ohne daß es zur Bildung von Ausscheidungen kommt, ist eine direkte Übertragung der Kristallinformation nur möglich, wenn entweder die Komponente B ins Silizium Kristallgitter eingebaut wird, oder nur so wenig der Komponente B aufgedampft wird, daß der Flächenanteil des nicht gestörten Siliziums groß genug bleibt.

Eine weitere Möglichkeit, die Ausscheidungsbildung bereits während des Aufdampfens zu umgehen, könnte eine nachträgliche Ausscheidungsbildung durch einen Temperschritt sein.

1.3 Da bei gleicher Materialmenge der Komponente B der durch die Ausscheidungen bedeckte Flächenanteil mit kleiner werdendem Ausscheidungsradius wächst (Verhältnis Volumen zu bedeckter Fläche ändert sich), muß die **Größe und die Verteilung der Ausscheidungen** so sein, daß der Flächenanteil des nicht bedeckten Siliziums "groß genug" bleibt. Dies bedeutet zwangsläufig, daß die Komponente B in Relation zur endgültigen Filmstöchiometrie immer unterstöchiometrisch eingebracht werden muß.

1.4. Im Prinzip ist die **Kristallstruktur (und die Orientierung) der Ausscheidungen** nicht notwendig an das einkristalline Wachstum des Matrixmaterials gekoppelt. Grundsätzlich sollte sogar die Übertragung der Kristallinformation noch bei einem System mit amorphen Ausscheidungen möglich sein. Bei einem dem Silizium angepaßten System ist allerdings auf Grund des zusätzlichen "epitaktischen Potentials" der AB_x Ausscheidungen mit einer besseren Kristallqualität der Siliziummatrix und damit auch der Silizium Deckschicht zu rechnen.

2. Neben der Übertragung der Kristallstruktur ist die <u>Schichtbildung</u> bei der anschließenden Temperung der zweite wesentliche Bestandteil der Allotaxie. Dafür können folgende Punkte, die noch eingehender im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden, wesentlich sein:

2.1. Damit es zur Bildung einer zusammenhängenden AB_x-Schicht kommen kann, ist es notwendig, im Maximum der Konzentration der Komponente B eine **Mindestkonzentration** zu erreichen. Dies hat sich bereits für die Schichtherstellung durch die Ionenstrahlsynthese gezeigt [1].

2.2. Für eine erfolgreiche Schichtbildung ist das Vorhandensein eines **Ausscheidungsgrößenprofiles** mit den größten Ausscheidungen in der Mitte vorteilhaft (siehe Abb. 2.1).

2.3. Neben dieser minimal benötigten Peakkonzentration kann es noch notwendig sein, einen für eine **Mindestschichtdicke** ausreichenden Volumenanteil der Komponente B einzubringen. Die Schichtdicke wird dabei durch die Gesamtmenge der Komponente B bestimmt.

2.4. Für die Bildung einkristalliner vergrabener Schichten kann die **Kristallstruktur (und die Orientierung) der Ausscheidungen**, wie sie bereits nach dem Aufdampfen vorliegt, wichtig sein. Aufgrund des kristallinen Gitters gibt es in Festkörpern Richtungen, die energetisch bevorzugt sind (geringe Oberflächenenergien).

2.5. Damit es zur Bildung einer glatten AB_X Schicht kommen kann, dürfen die Ausscheidungen im Maximum des Ausscheidungsgrößenprofils eine **maximale Ausscheidungsgröße** (vor der Temperung) nicht überschreiten. Ein Maß für diese maximale Größe könnte die endgültige Schichtdicke sein.

2.6. Für die Qualität des Deck-Siliziums nach der Temperung ist es wesentlich, wie vorhandene **Defekte ausgeheilt** und neue vermieden werden können. Dies wird z.B. durch die Art der bereits bei der Deposition entstandenen Defekte oder durch bei der AB_X-Phasenbildung auftretende Volumenänderungen und damit einhergehende Spannungen beeinflußt.

Folgende Tabelle faßt die Größen zusammen, die für die Übertragung der Kristallinformation und für die Schichtbildung, also für die erfolgreiche Allotaxie, wesentlich sein können:

Übertragung der Kristallinformation	**Schichtbildung**
1. Epitaktisches Silizium-Wachstum	1. Mindestpeakkonzentration
2. Ausscheidungsbildung	2. Ausscheidungsprofil
3. Größe und Verteilung der Ausscheidungen	3. Mindestschichtdicke
4. Kristallstruktur der Ausscheidungen	4. Kristallstruktur der Ausscheidungen
	5. Maximale Ausscheidungsgröße
	6. Defekte / Spannungen

Tabelle 2.1: Wesentliche Parameter, die die Allotaxie beeinflussen.

Inwiefern die oben aufgeführten Kriterien notwendige Bedingungen für eine erfolgreiche Schichtherstellung durch die Allotaxie sind, bzw. inwieweit das gewählte System die notwendigen Bedingungen erfüllen kann, hängt entscheidend von den physikalischen Eigenschaften der Komponente B und denen des Mischsystems AB_X ab. Dabei wird die wahrscheinlich zentrale Frage, ob es zur Bildung von AB_X Ausscheidungen kommt und wie deren Größe, Kristallstruktur und -orientierung aussehen, von den Diffusionseigenschaften der einzelnen Komponenten auf der Oberfläche und im Matrixmaterial, von deren Löslichkeiten und von Grenzflächen- und Bildungsenergien bestimmt. Außerdem ist eine ausreichend schnelle Diffusion und eine geringe Löslichkeit der Komponente B in der Matrix A (Silizium) eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Ostwald-Reifung und die Koaleszenz.

Experimentell lassen sich die entsprechenden Werte dieser physikalischen Größen durch die Wahl der Herstellungsparameter variieren. Dies sind die Substrattemperatur, die Aufdampfraten sowie deren relatives Verhältnis (=> Peakkonzentration), die insgesamt aufgedampften Materialmengen sowie die Profilform, mit der die Komponente B aufgedampft wird. Bei der anschließenden Temperung sind dies im wesentlichen Temperatur und Zeit.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Optimierung der experimentellen Parameter im Hinblick auf eine möglichst gute Übertragung der Kristallqualität zu einer Verschlechterung oder sogar zu einer Verhinderung der Schichtbildung führen kann. Zwei Parameter, die zu solchen gegenläufigen Tendenzen führen können, sind z.B.:

a) Substrattemperatur: Zum einen muß sie hoch genug sein, um ein epitaktisches Wachstum der Matrixkomponente zu gewährleisten, zum anderen führen hohe Temperaturen in der Regel zur Bildung größerer Ausscheidungen. Für die Schichtbildung muß aber ein bestimmtes Größenprofil vorliegen, wobei eine maximale Größe nicht überschritten werden darf.

b) Aufdampfraten: Damit der für die Übertragung der Kristallstruktur benötigte ungestörte Matrixanteil groß genug bleibt, darf in der Regel eine Maximalkonzentration der Komponente B nicht überschritten werden. Für eine erfolgreiche Schichtbildung wird jedoch eine Mindestmaterialmenge der Komponente B benötigt, die mit einer Mindestpeakkonzentration vorliegen muß.

3. DIE UNTERSUCHTEN MATERIALSYSTEME

Die zwei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme besitzen sehr unterschiedliche strukturelle und elektrische Eigenschaften. Eisendisilizid kann in vier verschiedenen kristallinen Modifikationen vorkommen, die metallisches oder halbleitendes Verhalten zeigen. Siliziumdioxid hingegen ist ein Isolator. In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften der einzelnen Systeme diskutiert.

3.1 Eisendisilizid

3.1.1 Existierende Phasen und deren Kristallstrukturen

Nach dem Fe-Si Phasendiagramm (Abb. 3.1) existieren, neben einer Reihe weiterer Phasen, zwei stabile Eisendisilizidphasen [13]. Dabei ist die Hochtemperaturphase, α-$FeSi_2$, thermodynamisch nur bei Temperaturen oberhalb von 937°C stabil. Demgegenüber erstreckt sich der Stabilitätsbereich von β-$FeSi_2$ auf Temperaturen unterhalb von 982°C.

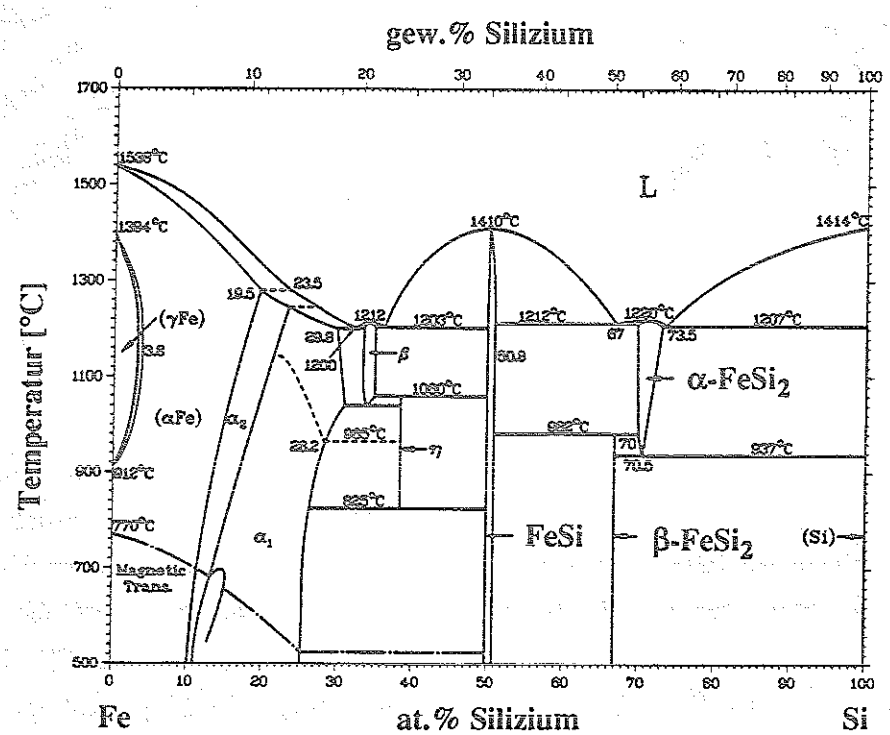


Abb. 3.1: Phasendiagramm des Fe-Si Systems mit den zwei thermodynamisch stabilen Eisendisiliziden α-$FeSi_2$ und β-$FeSi_2$.

Neben diesen zwei Gleichgewichtsphasen existieren noch zwei weitere metastabile Modifikationen, die nur aufgrund von Grenzflächeneffekten stabilisiert werden können. Dies

ist zum einen das sogenannte γ-$FeSi_2$, das in der CaF_2-Struktur vorliegt, und ein weiteres metastabiles Eisendisilizid, das die CsCl-Struktur aufweist. Die Eigenschaften der vier Phasen werden nun im einzelnen diskutiert. Im Anschluß daran wird ein Modell vorgestellt, das die Phasenübergänge zwischen den verschiedenen Phasen zu erklären versucht.

Das metallische α-$FeSi_2$ besitzt eine tetragonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten a=b=2.693 Å und c=5.136 Å [14]. Auffallend ist, daß diese Phase nicht stöchiometrisch ist, sondern Silizium im Überschuß besitzt. Der Stabilitätsbereich liegt zwischen 53.5 und 56.5 Gew% Si. Dabei sind alle Silizium Plätze besetzt und die Nichtstöchiometrie wird durch den Einbau von Eisenleerstellen mit einem Anteil zwischen 13 und 23% verursacht [15]. Abb. 3.2 zeigt die Gitterstruktur in [100]- und [001]-Richtung.

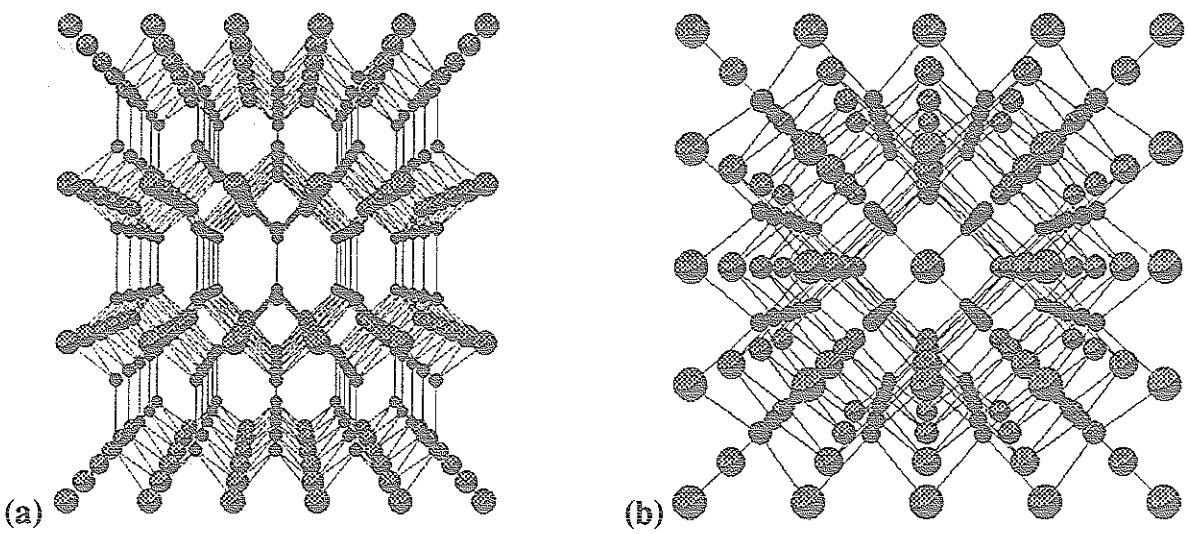


Abb. 3.2: Gitterstruktur von α-$FeSi_2$ in (a) [100]- und (b) in [001]-Richtung. Die großen Kugeln stehen für die Eisen- und die kleinen für Siliziumatome.

Überraschenderweise konnte kürzlich α-$FeSi_2$ durch unterschiedliche Methoden auch bei Temperaturen weit unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur erzeugt werden. So wird bei der Ionenstrahlsynthese (IBS) bereits bei Implantationstemperaturen zwischen 275 und 350°C sowie bei ionenstrahlinduzierter Rekristallisation (IBIEC) bereits bei 320°C die Bildung von α-$FeSi_2$ Ausscheidungen beobachtet [16,17]. Mittels Molekularstrahl- (MBE) [18] und Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (CBE) [19] sowie durch Festkörperreaktion (SPE) [20] kann α-$FeSi_2$ bei 550°C hergestellt werden. Bei diesen Experimenten ist jedoch zu beachten, daß es sich entweder um kleine Ausscheidungen oder um dünne Schichten handelt, bei denen Grenzflächenenergien entscheidend die Phasenbildung beeinflussen können.

Für α-$FeSi_2$ wird epitaktisches Wachstum auf Si(111) beobachtet [21]. Dabei ist die epitaktische Orientierung α-$FeSi_2$(112)||Si(111) [18]. Da α-$FeSi_2$ in dieser Orientierung eine

zweifache Symmetrie, Silizium aber eine hexagonale Oberflächenstruktur mit einer sechsfachen Symmetrie aufweist, kommt es zur Ausbildung von drei Domänen, die jeweils um 120° gedreht sind. Dies wird ebenfalls bei der Diskussion der Epitaxiebeziehungen von β-$FeSi_2$ (s.u.) deutlich werden.

Ebenso ist eine Epitaxierelation für α-$FeSi_2$ auf Si(100) bekannt: α-$FeSi_2$(100)||Si(002). Weiterhin treten in dieser Orientierung Zwillinge auf, die aber auf den Einfluß von γ-$FeSi_2$ (s.u.) zurückzuführen sind [17].

Das halbleitende β-$FeSi_2$ ist orthorhombisch mit 48 Atomen in der Einheitszelle [22]. Die Gitterparameter sind: a=9.863 Å, b=7.791 Å, c=7.833 Å. In Abb. 3.3 ist der Kristall in [100]- und [010]-Richtung dargestellt. Man kann sich das Kristallgitter von β-$FeSi_2$ durch eine kleine Verschiebung der Atompositionen einer CaF_2-Struktur, in der z.B. $CoSi_2$ vorliegt, entstanden denken.

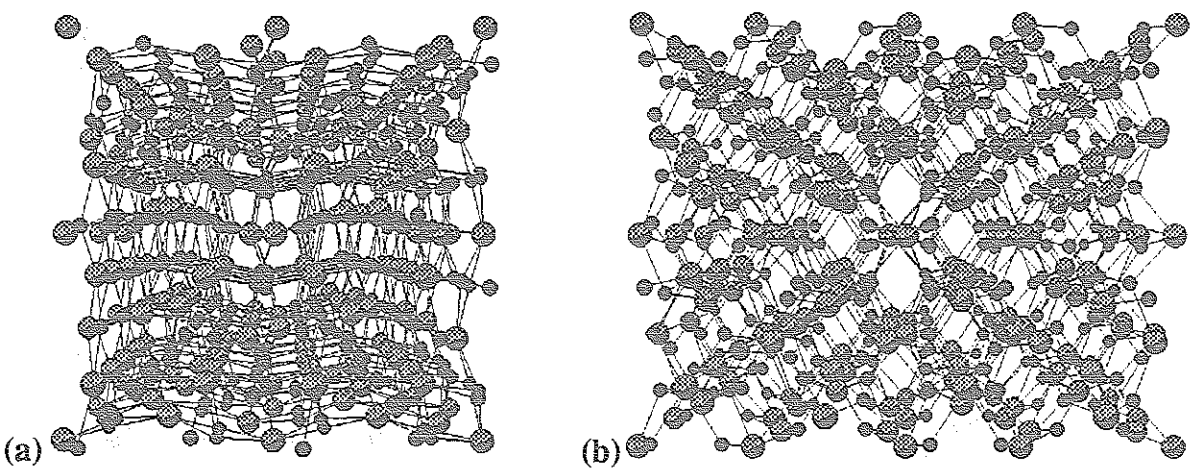


Abb. 3.3: Gitterstruktur von β-$FeSi_2$ in (a) [100]- und (b) in [010]-Richtung. Die großen Kugeln stehen für die Eisen- und die kleinen für Siliziumatome (nach [23]).

β-$FeSi_2$ wächst ebenfalls epitaktisch auf Si(111). Dabei werden, wie auch bei α-$FeSi_2$, vier unterschiedliche Epitaxiebeziehungen gefunden, die jeweils drei äquivalente azimuthale Orientierungen ausbilden. Es ergeben sich folgende Epitaxierelationen:

Typ A: β-$FeSi_2$(101)||Si(111)
mit der dreifachen azimuthalen Orientierung
β-$FeSi_2$[010]||Si<-110>

Typ B: β-$FeSi_2$(110)||Si(111)
mit der dreifachen azimuthalen Orientierung
β-$FeSi_2$[001]||Si<-110>

Typ C: β-$FeSi_2$(010) bzw. (001)||Si(111)
mit der dreifachen azimuthalen Orientierung
β-$FeSi_2$[001] bzw. [010]||Si<-110>

Typ D: β-$FeSi_2$(100)||Si(111)
mit der dreifachen azimuthalen Orientierung
β-$FeSi_2$[010] bzw. [001]||Si<-110>

Dabei sind die Typen A und B wegen des geringen Unterschiedes der b- und c-Achse kaum zu unterscheiden. Die Gitterfehlanpassung in Si<-110>-Richtung beträgt für Typ A 1.4% und für Typ B 2%. In Si<11-2>-Richtung ergibt sich für Typ A -5.3% und für Typ B -5.5% [24]. Der geringe Unterschied dieser beiden Orientierungen erschwert eine eindeutige Bestimmung der Epitaxierelation bei z.B. durch SPE [25,26,27] oder IBS [28] erzeugtes β-$FeSi_2$. XRD Messungen ergeben jedoch für mit SPE hergestelltes β-$FeSi_2$ hauptsächlich Epitaxie des Typ A [29,30], was aufgrund der geringeren Gitterfehlanpassung zu erwarten ist. Diese Ergebnisse werden durch Mittelenergie-Ionenstreuung (MEIS) bestätigt [31]. Abb. 3.4 zeigt für diese Epitaxiebeziehung die Lage der zur Si(111)-Ebene parallelen β-$FeSi_2$(101)-Ebene sowie die drei möglichen azimuthalen Orientierungen.

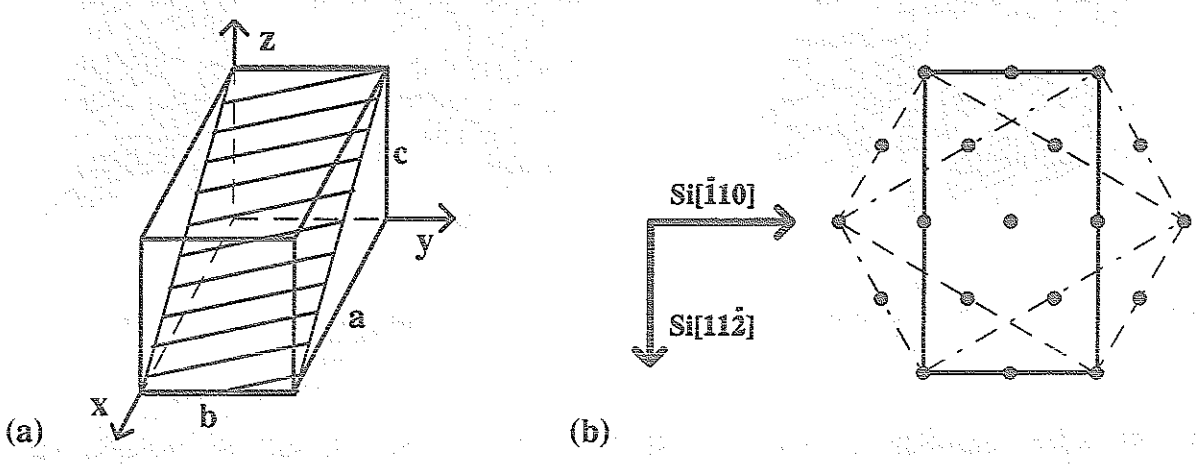


Abb. 3.4: (a) β-$FeSi_2$(101)-Ebene (Typ A) (Gitterparameter: a=9.863 Å, b=7.791 Å, c=7.833 Å) sowie (b) die dazugehörige Epitaxiebeziehung β-$FeSi_2$(101)//Si(111) mit den 3 azimuthalen Orientierungen β-$FeSi_2$[010]//Si<-110> (die Punkte bezeichnen die Si-Atome auf der Si(111)-Oberfläche).

Der Epitaxie-Typ C wird bei der sogenannten Template-Technik beobachtet. Dort wird auf eine speziell präparierte dünne $FeSi_2$-Schicht ("Template") gleichzeitig Silizium und Eisen bei RT verdampft und anschließend getempert. Bei einem leichten Eisenüberschuß und Temperaturen von 500°C erhält man die angegebene Epitaxiebeziehung, die sich durch eine kleine Gitterfehlanpassung auszeichnet (1.4% in Si<-110>- und -1.2% in Si<11-2>-Richtung)

[32]. Der Typ C wird ebenfalls für mit IBS hergestelltes β-$FeSi_2$ beobachtet [33]. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Bildung der β-$FeSi_2$-Phase durch die Phasenrückumwandlung der α-$FeSi_2$-Phase geschieht. Die Unterscheidung zwischen den nahezu gleichen Beziehungen β-$FeSi_2$(010)||Si(111) und β-$FeSi_2$(001)||Si(111) ist nur schwer möglich.

Bei der "Template" Technik und der Gasquellen MBE (GSMBE) wird weiterhin in einem geringen Maße auch die Epitaxiebeziehung vom Typ D beobachtet [32,34]. Die Gitterfehlanpassung beträgt in Si<-110> Richtung 1.4% (2.0%) und in Si<11-2> Richtung -1.9% (-2.4%). Das Wachstum auf Si(111) erfolgt so, daß die Diagonale der Eisendisilizid Grundzelle parallel zu Si<-110> liegt.

Epitaktisches Wachstum von β-$FeSi_2$ ist ebenfalls auf Si(100) beobachtet worden. Es ergibt sich β-$FeSi_2$(100)||Si(100). Dabei kommt es aufgrund der zweifachen Symmetrie der β-$FeSi_2$(100)- und der vierfachen Symmetrie der Si(100)-Oberfläche zur Ausbildung von zwei äquivalenten azimuthalen Orientierungen: β-$FeSi_2$[010]||Si[110] oder β-$FeSi_2$[010]||Si[-110]. Die Gitterfehlanpassung beträgt in β-$FeSi_2$[010] Richtung 1.6% und in β-$FeSi_2$[001] Richtung 2.1% [35]. Ein solches Wachstum wird für SPE- [25, 31, 36], reaktive Deposition- (RDE), MBE- [35] und "Template"- [37] Proben in einem Temperaturbereich von 300 bis 550°C beobachtet. Für "Template"-Proben, die bei Temperaturen oberhalb von 700°C abgeschieden werden, ergibt sich eine andere azimuthale Orientierung: β-$FeSi_2$[010]||Si[100] [38]. Diese Orientierung ist gegenüber den vorhergehenden um 45° gedreht, wobei die Gitterfehlanpassung -4% beträgt. Diese azimuthale Orientierung wird ebenfalls bei sehr dünnen mit SPE hergestellten β-$FeSi_2$ Schichten gefunden [31].

Neben den zwei bisher diskutierten Eisendisiliziden existieren noch zwei metastabile Phasen, die in sehr dünnen Schichten auf Si(111) gefunden werden. Bei der Stabilisierung dieser Phasen sind die Grenzflächenenergien und die Gitterfehlanpassungen entscheidend. Bei γ-$FeSi_2$, das in der kubischen CaF_2-Struktur (a=5.389 Å) kristallisiert, beträgt die Gitterfehlanpassung zu Silizium weniger als 1%. Wie bei dem strukturgleichen metallischen $NiSi_2$ und $CoSi_2$ wächst das ebenfalls metallische γ-$FeSi_2$ epitaktisch auf Si(111) mit γ-$FeSi_2$(111)||Si(111). Diese Phase wurde von Christensen theoretisch vorhergesagt [39], was durch Berechnungen von Martinage bestätigt wurde [40]. Die experimentelle Bestätigung erfolgte jüngst durch eine Reihe unterschiedlicher Methoden: durch MBE [41, 42], SPE [43, 44, 45], RDE [46], sowie durch Laser- und Ionenunterstützte-Rekristallisation [47, 48]. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Existenz dieser Phase bisher auf tiefe Temperaturen beschränkt ist.

Neben dieser metastabilen Phase wird noch ein weiteres, ebenfalls kubisches, Eisendisilizid beobachtet [32, 49, 50]. Diese Phase geht aus dem metastabilen CsCl-FeSi hervor, das in der CsCl-Struktur mit einem Gitterparameter von 2.7 Å vorkommt. Entfernt man aus dieser Phase statistisch verteilt Eisenatome, so ergibt sich CsCl $Fe_{1-x}Si$, was für x=0.5 Eisendisilizid ergibt. Der Existenzbereich ist hier ebenfalls auf niedrige Temperaturen beschränkt.

Beim Erhöhen der Temperatur ist es möglich, die metastabilen Phasen irreversibel in die thermodynamisch stabilen $FeSi_2$-Phasen umzuwandeln. Dabei hängt jedoch die jeweils auftretende Abfolge der einzelnen Phasen stark von der Ausgangsschichtdicke sowie von Stöchiometrievariationen ab. Ein möglicher Pfad für MBE-Proben wird wie folgt angegeben [32]:

$$\text{CsCl } Fe_{1-x}Si \Rightarrow \gamma\text{-}FeSi_2 \Rightarrow \beta\text{-}FeSi_2$$

Die unterschiedlichen Depositionsmethoden ermöglichen es, andere kinetische Pfade zu durchlaufen. So wird für RDE bei Erhöhung der Temperatur (bis 650°C) folgendes Verhalten beobachtet [18]:

$$\text{kubisches } FeSi_2 \Rightarrow \alpha\text{-}FeSi_2 \Rightarrow \beta\text{-}FeSi_2$$

Zu beachten ist, daß hier α-$FeSi_2$ bei lediglich 500 bis 550°C gebildet wird (s.o.). Erstaunlich ist, daß diese unterschiedlichen Phasen schematisch durch die Annahme eines einfachen Silizium Kubuses mit einem Gitterparameter von 2.7 Å und einem Eisenatom im Zentrum (Abb. 3.5(a)) beschrieben werden können. Dabei gelangt man zu dem CsCl-$Fe_{1-x}Si$ durch statistisch verteilte Eisenleerstellen. Ist die CsCl-Struktur umgeben von einem weiteren aus Eisenatomen bestehenden Kubus (Gitterparameter 5.4 Å), so kann man in Abhängigkeit von der Besetzung der Eisenatome von einer Struktur zu einer anderen gelangen (Abb. 3.5) [51]. Sind alle Atompositionen besetzt, so ergibt sich das thermodynamisch stabile ε-FeSi (Abb. 3.5(b)). Fehlt eine vollständige Eisen (100)-Ebene, so gelangt man durch eine kleine Verschiebung der zwei Kuben gegeneinander, zu α-$FeSi_2$ (Abb. 3.5(c)). Sind im Gegensatz dazu die Kanten nicht besetzt, so erhält man γ-$FeSi_2$ (Abb. 3.5(d)). In diesem Modellbild lassen sich die zwei metallischen Eisendisilizidphasen durch eine lokal unterschiedliche Störung der Eisenbesetzung beschreiben. Bei dem Übergang zu dem halbleitenden β-$FeSi_2$ findet sich ebenfalls die aus den zwei Kuben bestehende elementare Struktur wieder, jedoch erfolgt der Übergang für die zwei Metalle auf unterschiedliche Weise. Bei γ-$FeSi_2$ kann man ihn als "irreversibel verschiebend" bezeichnen, da die Atome nicht von einer Position in eine andere wechseln müssen, sondern lediglich kleine Positionsänderungen ausführen (Abb. 3.5(e)). Somit läßt sich in diesem Fall β-$FeSi_2$ aus einer Gitterverzerrung des γ-$FeSi_2$

ableiten. Bei dem Übergang von α-$FeSi_2$ zu β-$FeSi_2$ ist hingegen eine Umorientierung der Atompositionen nötig, weshalb man diesen Übergang als "irreversibel diffundierend" bezeichnen kann [51]. Es bleibt jedoch anzumerken, daß es sich bei diesem Modell nur um einen möglichen Erklärungsversuch handelt, dessen experimentelle Bestätigung noch aussteht.

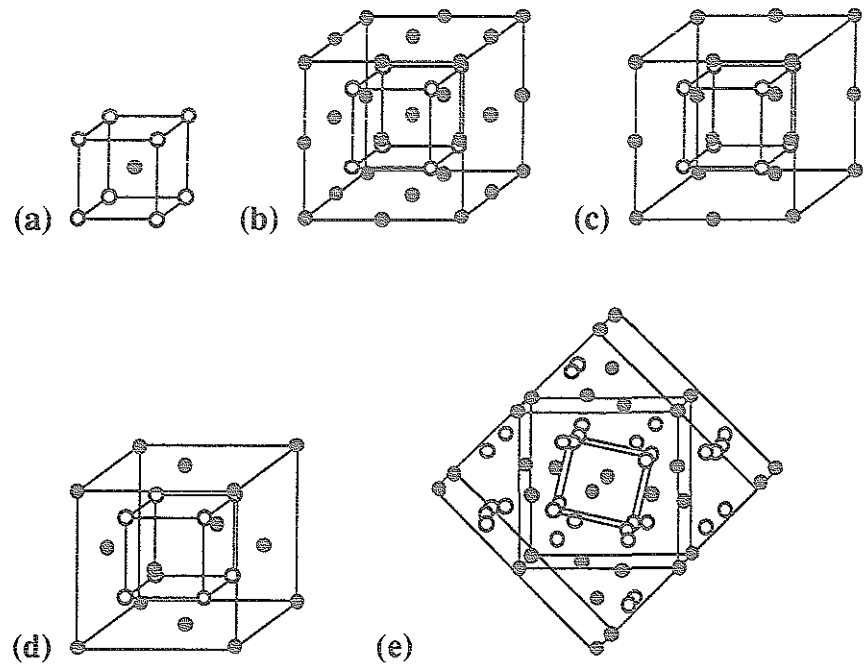


Abb. 3.5: Modell der verschiedenen Eisensilizidphasen basierend auf einer Silizium Elementarzelle (offene Kugeln) mit CsCl-Struktur umgeben von einem Kubus aus Eisenatomen (gefüllte Kugeln). Je nach Besetzung der Atompositionen lassen sich daraus die verschiedenen Phasen erzeugen: (a) CsCl-$Fe_{1-x}Si$, (b) ε-FeSi, (c) α-$FeSi_2$, (d) γ-$FeSi_2$ und (e) β-$FeSi_2$ ausgehend von einer Gitterstörung der γ-$FeSi_2$ Struktur (nach [51]).

3.1.2 Elektrische Eigenschaften

Die chemische Bindung der 3d-Übergangsmetallsilizide ist durch eine Reihe theoretischer und experimenteller Arbeiten aufgeklärt worden [52, 53, 54, 55]. (Das im Rahmen dieser Arbeit diskutierte Eisen hat folgende Elektronenverteilung: [Ar] $3d^6$ $4s^2$). Durch die Eisenatome, die bei dem Silizid die Si-Atome umgeben, wird die in der Diamantstruktur energetisch günstige sp^3-Hybridisierung der Si-Atome aufgehoben. Es bilden sich wieder Si(3s)- und Si(3p)-Zustände, wobei die energetisch tiefer im Valenzband liegenden Si(3s)-Zustände (S) nicht an der chemischen Bindung beteiligt sind (Abb. 3.6, nach [52, 56]). Für die Eisenatome bedeutet der Einbau der Si-Atome aufgrund des vergrößerten Fe-Fe-Abstandes einen geringeren Überlapp der 3d-Wellenfunktion und somit eine Reduzierung der Bindungsstärke. Überkompensiert wird dieser Verlust durch die Kopplung von Si(2p)- mit

Fe(3d)-Orbitalen, die "pd-Hybridisierung". Dabei kommt es zur Ausbildung von bindenden (B) und antibindenden (AB) Zuständen. Die Mehrzahl der Fe(3d)-Elektronen bilden jedoch nichtbindende Zustände (NB).

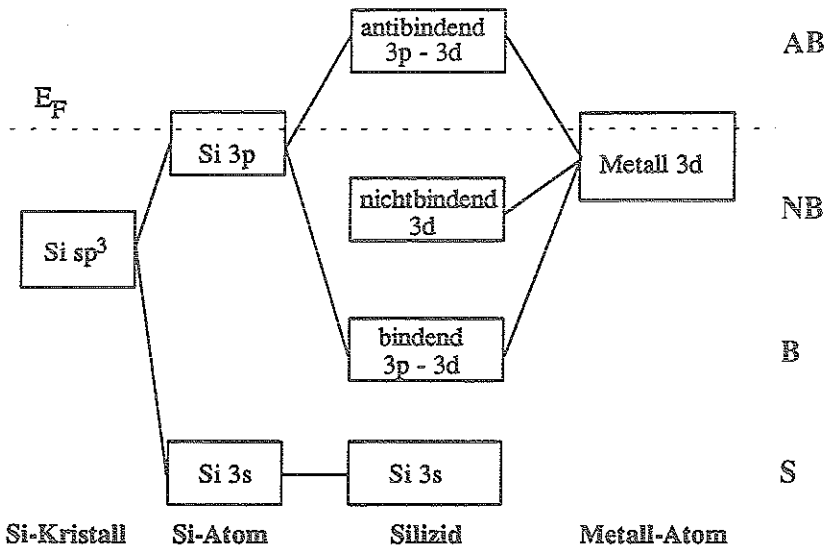


Abb 3.6: Bindungsmodell der 3d-Übergangssilizide (aus [52, 56]): Bestimmt wird die chemische Bindung durch die Wechselwirkung zwischen Si(3p)- und Fe(3d)-Orbitalen ("pd-Hybridisierung") und die daraus resultierende Aufspaltung in bindende (B) und antibindende (AB) Zustände. Dazwischen liegen nichtbindende (NB) Fe(3d)-Zustände. Die Si(3s)-Zustände (S) nehmen nicht unmittelbar an der chemischen Fe-Si-Bindung teil.

Je nach Besetzung der Bänder und deren Lage zum Ferminiveau ergeben sich die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Metallsilizide. Liegt das Ferminiveau innerhalb eines nur teilweise besetzten Bandes (antibindend oder nichtbindend), so liegt ein Metall vor. Dabei wird das metallische Verhalten von α-$FeSi_2$ durch ein mehr als halbgefülltes 3d-Band der Fe-Atome bestimmt. Bei α-$FeSi_2$ handelt es sich nach dem Theorem von Fawcett [57] wahrscheinlich um ein kompensiertes Metall, das heißt, die Löcher- und die Elektronen-Ladungsträgerdichten liegen in der gleichen Größenordnung ($n_h \approx n_e$). Es wird für mit Ionenstrahlsynthese hergestellte Schichten eine Dominanz der Löcher beobachtet. Der Widerstand beträgt 225 $\mu\Omega$cm [58] bzw. 270 $\mu\Omega$cm [59] bei Raumtemperatur und der Restwiderstand ist 206 $\mu\Omega$cm [58]. Für Volumen Proben werden, je nach Orientierung, zwischen 267 und 250 $\mu\Omega$cm (bei RT) und zwischen 250 und 230 $\mu\Omega$cm (bei 4.2K) gemessen [60].

Die Existenz der halbleitenden β-$FeSi_2$-Phase wird durch das Auftreten von Gitterspannungen beim Übergang aus der metallischen γ-$FeSi_2$-Phase erklärt [61, 62, 63]. Dabei werden die vorher delokalisierten d-Elektronen für eine zusätzliche Fe-Fe-Bindung benötigt, wodurch das vormals halbvolle d-Band in ein besetztes und ein leeres d-Band

aufgespalten wird. Dabei liegt das Ferminiveau zwischen dem antibindenden und dem nichtbindenden Band (vgl. Abb. 3.6). Dies zu dem halbleitenden β-$FeSi_2$. Um den Ursprung dieses halbleitenden Charakters zu verstehen, wurden Bandstrukturrechnungen durchgeführt [39, 64]. Unter der Annahme der zu diesem Zeitpunkt noch hypothetischen CaF_2-Struktur (γ-$FeSi_2$), ergab sich ein metallisches Verhalten, wobei jedoch die hohe Zustandsdichte im Bereich des Ferminiveaus berechnet wurde [40]. Eine Verringerung der Gesamtenergie wird durch einen strukturellen Übergang in die orthorhombische Phase erreicht (vgl. Abb 3.5). Durch die damit einhergehende Symmetrieerniedrigung wird die hohe Zustandsdichte der CaF_2-Phase im Bereich der Fermienergie E_F in zwei Strukturen oberhalb und unterhalb von E_F aufgespalten ("Jahn-Teller-Effekt"). Die sich dadurch öffnende Bandlücke macht β-$FeSi_2$ zum Halbleiter. Dabei sollte es sich um einen indirekten Halbleiter mit einem Übergang zwischen 0.44 eV [64] und 0.8 eV [39] handeln. Messungen der Zustandsdichten von β-$FeSi_2$ stimmen gut mit diesen theoretischen Vorhersagen überein [56, 65, 66]. Absorptionsmessungen zeigten weiterhin einen direkten Übergang bei 0.83 bis 0.87 eV für RT [67, 68, 69]. Dieser Übergang ist stark temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen konnte zusätzlich ein indirekter Übergang bestimmt werden, der ca. 0.06 eV unterhalb des direkten Übergangs liegt [70]. Für mit Ionenstrahlsynthese hergestelltes β-$FeSi_2$ ergeben sich jeweils bei RT 0.83 eV für den direkten und 0.78 eV für den indirekten Übergang [67].

Hall Messungen zeigen, daß es sich bei β-$FeSi_2$ um einen p-Halbleiter handelt. Je nach Herstellungsverfahren werden Löcherkonzentrationen zwischen 7 und 10×10^{18} cm^{-3} [67, 71, 72, 73] und Raumtemperaturbeweglichkeiten von über 100 Vs/cm^2 [67, 73] gemessen. Diese hohen Beweglichkeiten stehen jedoch im Widerspruch zu der theoretisch erwarteten starken Elektron-Phonon-Kopplung [39].

3.2 Siliziumdioxid

Siliziumdioxid ist das natürliche Oxid von Silizium, dem derzeit wichtigsten Element-Halbleiter. Nach dem Si-O-Phasendiagramm in Abb. 3.7 existieren mehrere kristalline Modifikationen von SiO_2 mit unterschiedlichen Stabilitätsbereichen [13].

Die kleinste Struktureinheit dieser Phasen besteht aus Dreiecken oder Tetraedern, wobei sich die Sauerstoffatome jeweils auf den Ecken und die Siliziumatome im Zentrum befinden. Der Abstand zwischen den Sauerstoff- und Siliziumatomen beträgt 1.62 Å und der zwischen zwei Sauerstoffatomen 2.27 Å. Bei den kristallinen Phasen erfolgt die Bindung dieser Dreiecke und Tetraeder über alle Sauerstoffatome, die daher auch als Sauerstoffbrücken-Atome bezeichnet werden. Sind nicht alle Sauerstoffatome an solchen Brücken beteiligt, kommt es zur Ausbildung der am häufigsten vorkommenden Modifikation von SiO_2 und dem

technologisch interessantesten Material, dem amorphen SiO_2, das auch als Quarzglas bezeichnet wird.

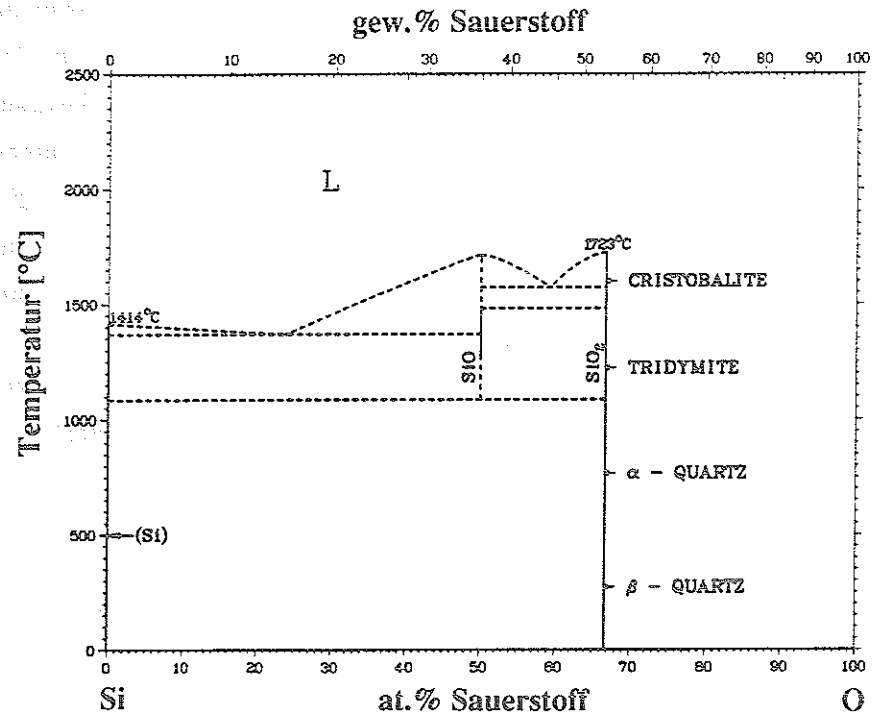


Abb. 3.7: Si-O Phasendiagramm.

Da bei dieser Phase nicht alle Sauerstoffatome an der Bindung der Tetraeder beteiligt sind, existieren neben den brückenbildenden auch nicht-brückenbildende Sauerstoffatome. Es kommt zur Ausbildung einer Struktur, bei der die Tetraeder statistisch verteilt sind und somit kein kristallines Wachstum möglich ist. Abb. 3.8 soll dies verdeutlichen (nach [74]). Dabei werden der Einfachheit halber weitere strukturelle Defekte vernachlässigt.

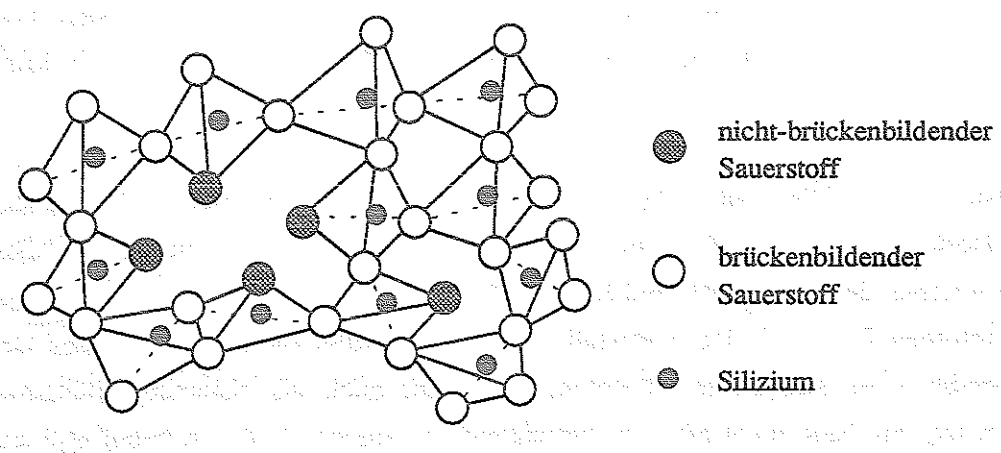


Abb. 3.8: Vereinfachte Struktur von amorphem SiO_2 (Quarzglas) bestehend aus Tetraedern mit vier Sauerstoffatomen auf den Ecken und dem Siliziumatom im Zentrum.

Diese amorphe Phase ist nach dem Phasendiagramm thermodynamisch nicht stabil. Die Umwandlung in eine der kristallinen Phasen erfolgt jedoch sehr langsam. Die Bindungsstärke und auch die Dichte des Gesamtgefüges wird durch das Verhältnis der brückenbildenden zu den nicht-brückenbildenden Sauerstoffatomen bestimmt. Dabei ist durch die zufällige Anordnung der Tetraeder die Dichte von Quarzglas mit 2.15-2.25 g/cm^3 geringer als die von kristallinem SiO_2 (2.65 g/cm^3). Da zur Bewegung eines Siliziumatoms vier Si-O-Bindungen, zur Bewegung eines brückenbildenden Sauerstoffatoms aber lediglich zwei Si-O-Bindungen aufgebrochen werden müssen, ergibt sich, daß sich Sauerstoff leichter in SiO_2 bewegt als Silizium.

Ein wesentlicher Vorteil von SiO_2 liegt sicherlich in der nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien und der Kompatibilität zu Silizium begründet. Das technologische Interesse begründet sich jedoch zusätzlich in den elektrischen und optischen Eigenschaften von SiO_2. Mit einem Widerstand von 10^{14} bis 10^{16} Ωcm und Durchbruchfeldstärken von 107 V/cm ist SiO_2 das ideale Isolatormaterial zu Silizium. Dabei wird es sowohl für die lokale Isolation innerhalb einzelner Bauelemente ("Gate-Oxide", z.B. Feldeffekt-Transistoren) als auch zur großflächigen Isolation ganzer Bereich eingesetzt. Für letzteres ist die SIMOX (Separation by Implantation of Oxygen) Technik, die in Kap. 4.1.2 diskutiert wird, die bedeutendste Technologie [75, 76, 77]. Weiterhin zeichnet sich SiO_2 durch eine sehr große Bandlücke von 9 eV und damit durch Transparenz für einen großen Wellenlängenbereich aus. Neben diesen elektrischen und optischen Eigenschaften wird SiO_2 aufgrund der hohen chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität z.B. zur Passivierung eingesetzt [78]. Tabelle 3.1 faßt die wesentlichen Eigenschaften von SiO_2 und Si zusammen.

	SiO_2	Si
1. Atomgewicht	60,08	28,09
2. Dichte [g/cm^3]	2,2	2,33
3. Moleküle / cm^3	$2{,}3 \times 10^{22}$	$5{,}0 \times 10^{22}$
4. Kristallstruktur	amorph	Diamant
5. Gitterkonstante [Å]	-----	5,43
6. Schmelzpunkt [°C]	≈ 1700	1415
7. Dielektrizitätskonstante	3,9	11.9
8. Bandlücke [eV]$^{1)}$	9	1.12
9. Widerstand [Ωcm]$^{1)}$	10^{14} - 10^{16}	10^{-3} - 10^{5} $^{2)}$
10. Durchbruchfeld-stärke [V/cm]	10^7	-----

$^{1)}$ bei Raumtemperatur $^{2)}$ je nach Dotierung

Tabelle 3.1: Wesentliche Daten über Siliziumdioxid und Silizium ([79] Zeile 1. - 5. & 7. - 10., [80] Zeile 6.).

Da die Oxidbildung durch die Reaktion zwischen Silizium und Sauerstoff bestimmt wird, soll diese Reaktion genauer betrachtet werden. Dabei wird zuerst das Verhalten von Silizium und Sauerstoff bei oder nahe bei Atmosphärendruck beschrieben (thermische Oxidation). Da es sich bei der Allotaxie um einen Aufdampfprozeß im Vakuum handelt, wird anschließend auch das Verhalten bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken diskutiert.

Die thermische Oxidation eines Silizium Wafers zur Herstellung dünner Oxidschichten, die gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 600°C und 1250°C ausgeführt wird, läßt sich durch drei aufeinanderfolgende Reaktionen beschreiben [81, 82]. Zu Beginn steht der Transfer der oxidierenden Verbindung aus der Gasphase zur Siliziumoberfläche hin. Die Rate ist proportional zum Partialdruck in der Gasphase. Nach Bildung einer dünnen SiO_2-Schicht wird die Reaktion im zweiten Schritt durch die Sauerstoffdiffusion durch die Schicht zur SiO_2/Si Grenzfläche limitiert, wobei diese weiter nach innen wächst. An dieser Grenzfläche findet dann im dritten Schritt wiederum die Reaktion zwischen der oxidierenden Verbindung und dem Silizium, die Bildung von weiterem SiO_2, statt. Der Übergang von dem einkristallinen Silizium zu dem amorphen SiO_2 erstreckt sich auf nur wenige Å, wobei manche Autoren in der Übergangsregion von einem kristallinen Oxid ausgehen [83]. Weiterhin kommt es durch die unterschiedlichen Dichten von Silizium und SiO_2 (aus 1 Å Silizium werden bei der Oxidation etwa 2,2 Å SiO_2) in der Übergangsregion zu starken Spannungen. Die Geschwindigkeit, mit der die Oxidbildung stattfindet, ist nicht konstant während des gesamten Prozesses. In der Anfangsphase der trockenen therm. Oxidation (d.h. in reinem Sauerstoff), während der die Oxiddicke weniger als 30 nm beträgt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit, mit der die Si-Si-Bindungen aufgebrochen werden, bestimmt. Diese wiederum ergibt sich aus der Oberflächenkonzentration der oxidierenden Verbindung. Die gemessene Aktivierungsenergie entspricht mit 2 eV/Molekül gut der Energie von 1,83 eV/Molekül, die zum Aufbrechen der Si-Si-Bindung benötigt wird. Bei diesem *reaktionslimitierten* Wachstum wächst die Schichtdicke linear mit der Oxidationszeit ("linear region"). Bei dickeren Oxiden wird die Diffusion der oxidierenden Verbindung durch das bereits bestehende Oxid für die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmend. Die gemessene Aktivierungsenergie von 1,23 eV/Molekül entspricht dabei der für die Sauerstoffdiffusion in SiO_2 benötigten Aktitivierungsenergie von 1,18 eV/Molekül. Bei diesem *diffusionslimitierten* Wachstum wächst die Schichtdicke proportional zur Wurzel der Oxidationszeit ("parabolic region") [74], [82].

Bei niedrigen Partialdrücken ist die Reaktion von Sauerstoff und Silizium zu Siliziumdioxid [$Si+O_2(g) \rightarrow SiO_2$] und die dadurch erfolgte Bildung einer Oxidschicht nicht die einzige mögliche Reaktion. Daneben kann es zu einem quasi umgekehrten Prozeß an der

Siliziumoberfläche kommen. Dabei verbindet sich der adsorbierte Sauerstoff mit dem Silizium zu Siliziummonoxid [$Si+O(ads) \rightarrow SiO(g)$], das dann abgedampft wird. Diesen Prozeß bezeichnet man als Ätzen der Siliziumscheibe durch Sauerstoff [84, 85]. Zu einem solchen Abdampfen von Siliziummonoxid kann es auch bei einer nur teilweisen Bedeckung der Oberfläche mit Siliziumdioxid kommen [$Si+SiO_2 \rightarrow 2SiO(g)$]. Das Abdampfen wird ermöglicht, da der Gleichgewichtsdampfdruck von Siliziummonoxid über der aus Silizium und Siliziumdioxid bestehenden Oberfläche relativ hoch ist. Dadurch kann das sich bildende Siliziummonoxid in die Gasphase übergehen, solange dieser Gleichgewichtsdampfdruck nicht überschritten wird [84]. Im Gegensatz zur Oxidation, die im Bereich niedrigerer Temperaturen und höherer Sauerstoffpartialdrücke vorherrscht, findet das Ätzen im Bereich höherer Temperaturen und niedrigerer Sauerstoffpartialdrücke statt. Dabei erfolgt der Übergang zwischen den beiden Regionen abrupt. Für Temperaturen zwischen 890°C und 1150°C ergibt sich für Si(100) folgender kritischer Sauerstoffdruck, oberhalb dessen es zur Oxidation und unterhalb dessen es zum Ätzen des Siliziums kommt [86]:

$$P_c(T_s) = 2.7\ 10^{12} \exp(-3.83\ eV / k_B\ T_s)\ [mbar]$$

Für die Allotaxie von Silizium und Sauerstoff müssen die experimentellen Bedingungen so sein, daß es zur Bildung von SiO_2 kommt, und nicht das Silizium geätzt wird. Hinzu kommt, daß es sich nicht um einen stationären Zustand handelt, sondern daß ständig auf der Silizium-Oberfläche neues Silizium deponiert wird.

4. PROBENHERSTELLUNG UND ANALYSEMETHODEN

Nachdem in Kap. 2 die theoretischen Grundlagen der Allotaxie beschrieben wurden, sollen in diesem Kapitel die realen Herstellungsbedingungen und die dazu verwendeten Anlagen vorgestellt werden. Aufgrund der großen Unterschiede der Herstellungsbedingungen für Eisendisilizid und Siliziumdioxid, werden diese in separaten Abschnitten diskutiert. Da die Idee der Allotaxie auf der Ionenstrahlsynthese (IBS) beruht, wird die Herstellung der zwei unterschiedlichen Systeme durch diese Methode ebenfalls beschrieben. Anschließend erfolgt ein Überblick über die wesentlichen Analysemethoden.

4.1 Herstellung

4.1.1 Eisendisilizid

Bei der für die Herstellung von Eisendisilizid verwendeten Anlage handelt es sich um eine Ultrahochvakuum-Kammer der Fa. Balzers (UMS-630), die einen Ausgangsdruck von 5×10^{-10} mbar erreicht. Die mit einer Schleuse versehene Anlage ist für 3 Zoll Wafer ausgelegt, die durch eine Niob-Widerstandsheizung auf maximal 900°C aufgeheizt werden können. Die Rotation der Wafer ist möglich. Das gleichzeitige Verdampfen von bis zu drei Materialien erfolgt durch drei Elektronenstrahlverdampfer. Der Abstand von ca. 55 cm zur Probe, sowie deren Rotation, sorgen für eine homogene Deposition. Die Raten werden mit insgesamt 3 Schwingquarz-Schichtdicken-Meßgeräten (Inficon) sowie einem Durchflug-Quadrupol-Massenspektrometer bestimmt. Ein Inficon befindet sich jeweils nahe des Siliziums und des Eisens und das dritte zusammen mit dem Quadrupol in Höhe der Probe. Ein weiteres Quadrupol-Massenspektrometer dient zur Restgasanalyse. Die Kristallqualität vor und während der Deposition wird durch RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) überprüft.

Die Reinigung der standardmäßig verwendeten n-dotierten (Phosphor) Si(111)-Substrate, mit einem Widerstand von 1 bis 2 Ωcm, erfolgt naßchemisch in einer H_2O_2-H_2SO_4 Lösung, gefolgt von einem 30 s Ätzen in 4.7-prozentiger HF. Zusätzlich wurden einige Experimente mit ebenfalls n-dotierten Si(100)-Substraten (1000 Ωcm) durchgeführt. In der UHV-Anlage werden die Wafer dann für 8 min auf 850°C aufgeheizt, um ein, trotz der Wasserstoffpassivierung, evtl. verbleibendes Oxid abzudampfen. Um etwaige Grenzflächeneinflüsse zu reduzieren, wird anschließend bei 700°C eine etwa 80 nm dicke Si-Zwischenschicht aufgedampft. Wie bei den weiteren Depositionsschritten wird dabei die Si Rate konstant gehalten. Absolut liegt sie zwischen 0.1 und 0.2 nm/s. Auf diese Zwischenschicht erfolgt dann, wie bereits in Kap. 2 beschrieben, die rampenförmige Kodeposition von Si und Fe. Die maximale Fe-Rate variiert dabei zwischen 0.01 und

0.03 nm/s. Der Kammerdruck steigt während der Deposition auf maximal 5 x 10^{-9} mbar. Die Substrattemperaturen liegen zwischen 450 und 700°C. Nachdem die Fe-Rate wieder auf Null abgesenkt ist, wird noch eine 100 bis 150 nm dicke Si-Deckschicht abgeschieden.

Nach der Deposition erfolgt die Schichtbildung durch einen zweistufigen Temperschritt (Theorie der Ostwald-Reifung und Koaleszenz siehe Kap. 2). Nachdem der bedampfte Wafer mit einer 200 nm dicken SiO_2-Schutzschicht abgedeckt ist, werden 5x5 bis 7x7 mm^2 große Probenstücke in einem Quarzlampenofen (RTA= Rapid Thermal Annealer) bei Temperaturen zwischen 800 und 1200°C 1 s bis zu 30 min lang in einer N_2 Atmosphäre getempert. Das Besondere dieses Ofens liegt in der sehr kurzen Aufheizphase, die nur einige Sekunden beträgt. Je nach Temperbedingungen wird eine vergrabene α-$FeSi_2$-Schicht gebildet. Diese läßt sich in einem zweiten Temperschritt in einem Vakuum Rohrofen ($p<10^{-6}$ mbar) in 1 bis 19 h bei Temperaturen zwischen 750 und 850°C in β-$FeSi_2$ umwandeln.

Im nun Folgenden sollen die wesentlichen Parameter der Ionenstrahlsynthese (IBS) von $FeSi_2$ beschrieben werden. Bei dieser Methode werden durch die Implantation hochenergetischer Ionen in ein geheiztes Substrat Ausscheidungen erzeugt, deren Größe von den Randbereichen des Implantationsprofils zum Zentrum hin zunimmt. Diese Methode wurde unabhängig voneinander von Oostra et al. [28] und Radermacher et al. [3] zur Synthese von $FeSi_2$ eingesetzt. Ersterer implantierte Fe^+ Ionen mit einer Energie von 450 keV und einer Dosis von 6 x 10^{17} Fe^+/cm^2 in auf 320°C geheiztes Si(111). Die nachfolgende Temperung bei 600°C gefolgt von 900°C für 30 bis 150 min führt zur Bildung einer 225 nm dicken β-$FeSi_2$-Schicht. Da sich aufgrund der niedrigen möglichen Temperaturen (Phasenübergang α- nach β-$FeSi_2$ bei 937°C) die Schichtbildung als sehr schwierig erweist, beschritten Radermacher et al. erstmals einen anderen Weg. Nach der Implantation von 2.8 x 10^{17} Fe^+/cm^2 bei 200 keV und einer Temperatur von 350°C wird als erster Temperschritt eine Temperung für 10s bei 1150°C durchgeführt. Dies führt zur Bildung einer α-$FeSi_2$-Schicht. Die Phasenrückumwandlung zu β-$FeSi_2$ wird bei 800°C in 17 bis 20 h im Rohrofen erreicht. Es ergibt sich eine minimale Rückstreuausbeute (vgl. 4.2.2) von 54%, was auf teilweise epitaktisches Wachstum schließen läßt. Dieses Temperverfahren wird, leicht modifiziert, auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellte $FeSi_2$-Proben angewandt.

Die Allotaxie schließlich soll einige der immer noch bestehenden Probleme der Mesotaxie überwinden helfen. So ist bei der Allotaxie die Wahl der Schichtdicke, der Peak-Konzentration und der Dicke des Deck-Siliziums unabhängig voneinander. Dies hat den Vorteil, daß prinzipiell auch die Fabrikation beliebiger Heterostrukturen möglich ist [87]. Bei der IBS sind diese Parameter über die Energie und die Implantationsdosis gekoppelt. Weiterhin gelingt es nicht, die durch die Implantation erzeugten Strahlenschäden vollständig auszuheilen. Bei der Allotaxie können diese ganz vermieden werden.

4.1.2 Siliziumdioxid

Der überwiegende Teil der Experimente zu SiO_2 wurden in der bereits beschriebenen UHV Aufdampfanlage durchgeführt. Da sich SiO_2 nicht mit ausreichend kleinen Raten durch den Elektronenstrahlverdampfer verdampfen läßt, wurde als sauerstoffhaltige Komponente Siliziummonoxid, SiO, gewählt. Aufgrund des hohen Dampfdruckes kann SiO aus einer, neben den Verdampfern ebenfalls in der Kammer eingebauten, Effusionszelle verdampft werden. Die Ratensteuerung und die Erzeugung des SiO-Profils erfolgt über die Regelung der Effusionszellentemperatur. Die maximal erreichbare Rate beträgt 0.15 nm/s. Die Si-Rate wird wieder während der Deposition konstant gehalten und beträgt zwischen 0.04 und 0.22 nm/s. Die untersuchten Substrattemperaturen liegen zwischen 500 und 850°C. Als Substratmaterial wurden ausschließlich hochohmige (1000 Ωcm) P-dotierte Si(100)-Wafer verwendet. Die Waferreinigung erfolgt wie bereits beschrieben.

Neben der Kodeposition von Si und SiO wurden in einer zweiten Hochvakuumanlage (Ausgangsdruck 1×10^{-9} mbar, Arbeitsdruck 1×10^{-7} mbar) Experimente zur Deposition von Si zusammen mit molekularem Sauerstoff ausgeführt. Diese Anlage verfügt lediglich über einen Elektronenstrahlverdampfer und einen regelbaren Gaseinlaß. Zur Schichtdickenmessung dient ein Inficon in Höhe des Substrates. Eine Widerstandsheizung erlaubt es, 18×20 mm^2 große Proben auf maximal 900°C aufzuheizen. Da kein RHEED System installiert war, konnten keine in-situ Beobachtungen gemacht werden. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 650 und 690°C, wobei der maximale O_2 Partialdruck 4×10^{-6} mbar beträgt. Angeregt wurden diese Untersuchungen durch eine Arbeit aus dem Jahr 1983, wo bei einer Temperatur von 675°C bei MBE-Wachstum von Si 25 bis 30% Sauerstoff kristallin eingebaut werden konnten [88].

Weitere Experimente wurden zusammen mit Herrn G. Schmidt vom Institut für Halbleiterelektronik der RWTH Aachen durchgeführt. Mit Hilfe einer Niederdruck Gasphasenepitaxie (LPCVD) Anlage wurde Silizium und Sauerstoff (wie bei den MBE Experimenten ebenfalls gasförmig) abgeschieden. Der Basisdruck liegt bei 10^{-7} mbar. Es wurden Versuchsreihen bei 750 und 820°C für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke durchgeführt. Angeregt wurden diese Untersuchungen durch eine Arbeit aus dem Jahr 1991, die die Si-Kristallqualität in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck untersuchte [89].

Anolog zur Herstellung von $FeSi_2$ müssen auch die SiO_2 Proben getempert werden, um Schichtbildung zu erreichen. Aufgrund der relativ langsamen Diffusion von Sauerstoff in Silizium (D_0=0.13 cm^2/s, E=2.53 eV [90]) liegen die dazu benötigten Temperaturen sehr hoch (bis nahe an den Schmelzpunkt von Si) [76, 91]. Aus diesem Grund erfolgt die

Temperung in einem Rohrofen, dessen Rohr aus gasdichter gesinterter Keramik besteht. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen dadurch 120°C/h, so daß sich Kurzzeittemperungen bei diesen hohen Temperaturen nicht durchführen lassen.

Da die Allotaxie von Silizium und Sauerstoff durch die SIMOX Technologie angeregt wurde, soll diese hier mit ihren Standardparametern kurz vorgestellt werden. Die Implantationsdosis liegt im Bereich von 1.7 bis 1.8×10^{18} O/cm^2 bei einer Energie von 200 keV und Substrattemperaturen oberhalb von 550°C. Diese hohen Temperaturen werden benötigt, um ein Amorphisieren des Deck-Siliziums, und damit einhergehend eine Zerstörung der Kristallstruktur, zu verhindern. Die Schichtbildung und die Defektausheilung erfolgen durch 6 stündiges Tempern bei 1300°C. Es resultiert eine 400 nm dicke vergrabene SiO_2-Schicht, die von 200 nm kristallinem Silizium bedeckt ist [76,91]. Aufgrund der planaren Isolation und des einkristallinen Deck-Siliziums läßt sich, unter Umständen in Verbindung mit anderen Depositionstechniken, der Weg zu drei-dimensionalen Bauelementstrukturen und damit verbunden zu noch höherer Integrationsdichte beschreiten.

4.2 Analysemethoden

Die Bestimmung der Stöchiometrie und der Kristallqualität der ungetemperten, sowie der getemperten Proben ist eine zentrale Aufgabe der eingesetzten Analysemethoden. Hierzu eignen sich besonders die Rutherford-Rückstreuung (RBS = Rutherford Backscattering Spectroscopy) und die "Channeling"-Methode. Eine indirekte Information über die Kristallqualität sowie der elektrischen Eigenschaften von Silizidschichten erhält man aus Widerstandsmessungen, die nach der Van der Pauw Meßmethode ausgeführt werden. Im Folgenden werden diese drei Analysemethoden im einzelnen vorgestellt.

4.2.1 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Bei der Rutherford-Rückstreuung werden die zu untersuchenden Proben mit leichten hochenergetischen Ionen beschossen. Aus deren Rückstreurate in Abhängigkeit der Energie der Ionen lassen sich die in der Probe befindlichen Elemente, sowie deren Stöchiometrie tiefenaufgelöst bestimmen [92]. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden ausschließlich He^+ Ionen mit einer Energie von 1.4 MeV bei einem Rückstreuwinkel von 170° benutzt.

Ein in einen Festkörper eindringendes Ion verliert seine Energie im wesentlichen durch zwei Mechanismen. Dies sind zum einen inelastische Stöße mit freien und gebundenen Elektronen, der elektronische Energieverlust, und zum anderen elastische Stöße mit Atomkernen, der nukleare Energieverlust. Ist die Projektilenergie hinreichend hoch, d.h. es treten keine Abschirmeffekte der Elektronen auf, jedoch auf der anderen Seite nicht so hoch, daß

Kernreaktionen auftreten (<≈3 MeV), so kann die RBS Analyse als elastische Streuung am Coulombpotential der Targetatome betrachtet werden. Trifft ein Ion der Masse m und der Energie E_0 auf ein Target der Masse M, so läßt sich aus Energie- und Impulserhaltung die Energie E_1 des rückgestreuten Ions zu

$$E_1 = k\,E_0 \tag{4.1}$$

mit folgendem kinematischen Faktor

$$k = (((M^2 - m^2 \sin^2\Theta)^{1/2} + m \cos\Theta) / (m+M))^2 \tag{4.2}$$

bestimmen. Dabei gibt Θ den Streuwinkel, gemessen zur Einfallsrichtung des Ions, an. Für Oberflächenatome lassen sich, bei festem Streuwinkel, somit sofort die vorkommenden Massen und damit verbunden die zugehörigen Elemente identifizieren.

Tritt die Streuung nicht an der Probenoberfläche sondern in der Tiefe auf, so erleiden die Ionen beim Durchdringen des Festkörpers durch inelastische Wechselwirkung mit den Targetelektronen einen Energieverlust

$$\Delta E = [S]\,x \tag{4.3}$$

der, in erster Näherung, direkt proportional zur Schichtdicke x ist. Somit erhält man aus RBS neben der Elementinformation auch das zugehörige Tiefenprofil. Der Energieverlustfaktor [S] berücksichtigt die geometrischen Wege für das ein- und auslaufende Ion.

Für die hier diskutierte Primärenergie E_0 ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Streuprozeß in ein bestimmtes Raumwinkelelement $d\Omega$ hinein stattfindet, durch den differentiellen Rutherford-Streuquerschnitt gegeben:

$$(d\sigma/d\Omega) = ((z\,Z\,e^2) / (4\,E_0 \sin^2(\Omega/2)))^2 \tag{4.4}$$

Dabei gibt e die Elementarladung an und z bzw. Z stehen für die Kernladungszahl des Primärions bzw. des Targetatoms. Der Gesamt-Streuquerschnitt σ ergibt sich durch Aufintegration über alle Winkelelemente $d\Omega$. Die Rückstreurate H der Projektilionen in einen Raumwinkel Ω (z.B. Öffnungswinkel des Detektors) ergibt sich durch Multiplikation mit der Gesamtzahl Q der einfallenden Ionen und der Flächendichte N der Targetatome:

$$H = \sigma\,\Omega\,Q\,N \tag{4.5}$$

Somit läßt sich aus der Zählrate H die Stöchiometrie der Probe bestimmen. Dabei läßt sich aus dem Rutherford-Streuquerschnitt ablesen, daß die Rückstreuraten umso höher sind, je schwerer die Elemente sind bzw. je geringer die Energie E_0 ist. Demgegenüber ergibt sich aus Gl. 4.1, daß die Massenauflösung, die in mehrkomponentigen Targets wichtig sein kann, mit wachsender Primärenergie zunimmt. Daher muß von Fall zu Fall entschieden werden, ob eine hohe Zählrate oder eine große Massenauflösung benötigt wird.

Die bisherigen Betrachtungen gelten jedoch nur, wenn die Targetatome gegenüber den einfallenden Ionen vollständig isotrop, also ohne jede Vorzugsrichtung, verteilt sind. Für amorphe und polykristalline Materialien gilt dies immer. Bei Einkristallen hingegen ist dies nur für die sog. "Random"-Orientierung gegeben, bei der keine kristallographische Richtung ausgezeichnet ist.

4.2.2 Channeling

Ist nun ein Einkristall in einer kristallographischen Richtung oder Ebene ausgerichtet, so kommt es durch Kleinwinkelstöße zu einer Führung der Ionen in dem Gitterpotential der Atome und damit verbunden zu einer starken Reduzierung der Rückstreuintensität. Diesen Prozeß bezeichnet man als Channeling oder Ionengitterführung [93]. Aufgrund der Kleinwinkelstöße bewegen sich die Ionen auf oszillatorischen Bahnen (λ einige 10 nm), wobei ihnen wegen ihrer hohen Geschwindigkeit das Gitter als starr erscheint [94]. Diese Gitterführung kann nur auftreten, wenn der Winkel, mit dem die Ionen auf einen solchen Kanal auftreffen, einen kritischen Winkel Ψ_k nicht überschreitet:

$$\Psi_k = ((2\, z\, Z\, e^2) / (E\, d))^{1/2} \qquad (4.6)$$

Dabei ist d der Abstand der Atome in Einfallsrichtung. Das Verhältnis der Zählraten zwischen dem in Random-Orientierung gemessenen und dem Channeling Spektrum ist ein Maß für die Kristallqualität und wird als Minimalausbeute χ_{min} oder als Minimum-Yield bezeichnet:

$$\chi_{min} = H_{channeling} / H_{random} \qquad (4.7)$$

Gute Einkristalle erreichen einen Wert von einigen Prozent.

4.2.3 Van der Pauw Widerstandsmessung

Mittels dieser Meßmethode kann der Schichtwiderstand R_{SH} bestimmt werden. Nach Van der Pauw ergibt sich für eine planare, homogene und zusammenhängende Schicht, die durch vier kleine Kontakte am Rand kontaktiert ist, der Schichtwiderstand wie folgt [95]:

$$R_{SH} = f\,(\pi / \ln 2)\,(R_{1234} + R_{2341}) / 2 \qquad (4.8)$$

Dabei ist $R_{1234}=U_{34}/I_{12}$, wenn I_{12} der Strom durch die Kontakte 1 und 2 und U_{34} die zugehörige Potentialdifferenz zwischen den Kontakten 3 und 4 ist. R_{2341} ergibt sich analog.

Aus dieser Meßgröße läßt sich bei bekannter Schichtdicke der spezifische Widerstand ρ wie folgt bestimmen:

$$\rho = R_{SH}\, d \qquad (4.9)$$

Der Korrekturfaktor f in Gl. (4.8) berücksichtigt die Probengeometrie. Für quadratische Proben ist f=1. Für nicht quadratische Proben läßt sich f ebenfalls durch Widerstandsmessungen durch Lösung einer transzendenten Gleichung bestimmen. Durch Anlegen eines Magnetfeldes H senkrecht zur Schicht läßt sich ebenfalls der Schicht-Hallkoeffizient $R_{H\text{-}SH}$ bestimmen:

$$R_{H\text{-}SH} = (1 / H)\,(R_{2413}(H) - R_{2413}(H=0)) \qquad (4.10)$$

Der Hallkoeffizient ergibt sich wieder durch Multiplikation mit der Schichtdicke.

5. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die erstmals erfolgreich durchgeführte Allotaxie von Eisendisilizid ist Gegenstand des ersten Abschnittes. Dabei sind, falls nicht anderes angegeben, alle experimentellen Arbeiten auf Si(111)-Substraten durchgeführt worden. Der zweite Abschnitt behandelt das Sauerstoff-Silizium System. Hier wurden alle Untersuchungen auf Si(100)-Wafern durchgeführt.

5.1 Eisendisilizid

5.1.1 Variation der Herstellungsparameter

Die zwei wichtigsten Herstellungsparameter sind zum einen die Substrattemperatur und zum anderen die Eisen-Peakkonzentration. Zur Schichtbildung wird der Einfluß der Temperbedingungen bei der Hochtemperaturtemperung (α-$FeSi_2$) und bei der Phasenrückumwandlung (β-$FeSi_2$) betrachtet.

5.1.1.1 Einfluß der Substrattemperatur

Entscheidender Herstellungsparameter ist die Substrattemperatur, durch die zwei Prozesse wesentlich beeinflußt werden. So ist epitaktisches Si-Wachstum erst ab einer Mindesttemperatur möglich, die für die verwendete Anlage auf Si(111) mit Raten von 0.05 nm/s bei ca. 600°C liegt [96]. Da eigene Untersuchungen bei höheren Raten und niedrigeren Temperaturen epitaktisches Wachstum zeigten, wurde eine minimale Substrattemperatur von 450°C verwendet. Wie später noch gezeigt wird, ist die maximal mögliche Substrattemperatur durch das Ausscheidungswachstum bestimmt. Aus diesem Grund wurden keine Experimente bei Temperaturen oberhalb von 700°C durchgeführt.

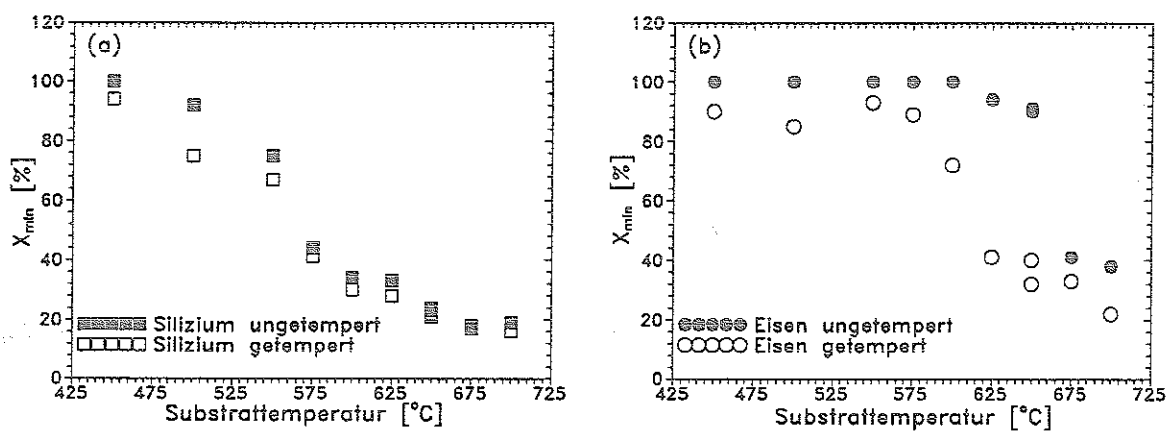


Abb. 5.1: Minimalausbeute χ_{min} der ungetemperten und der getemperten Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für eine feste Eisen-Peakkonzentration von ca. 25 at%: (a) Deck-Silizium und (b) Eisensignal.

Um den Temperatureinfluß zu bestimmen, besitzen die hier untersuchten Proben alle die gleiche Eisen-Peakkonzentration von ca. 25 at%. Abb. 5.1(a) zeigt die Minimalausbeute χ_{min} von Silizium direkt unterhalb der Oberfläche für den oben angegebenen Temperaturbereich für ungetemperte und getemperte Proben. Dabei wurden die Temperparameter so gewählt, daß eine optimale Kristallqualität erreicht wurde. Ausgehend von keinem meßbaren Channeling bei 450°C verbessert sich die Kristallqualität der ungetemperten Probe mit zunehmender Temperatur, wobei oberhalb von ca. 575°C eine starke Verbesserung einsetzt, die bei höheren Temperaturen bei einer Minimalausbeute von ca. 20% zu sättigen scheint. Die Kristallqualität kann selbst durch eine Nachtemperung nicht deutlich verbessert werden.

Für das in Abb. 5.1(b) gezeigte Verhalten des Eisensignals ergibt sich ein qualitativ ähnlicher Verlauf, ein deutliches Channeling der ungetemperten Probe zeigt sich hier jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von 650°C. Demgegenüber führt die Temperung bereits für Substrattemperaturen oberhalb von 600°C zu einer deutlichen Verbesserung mit einer Minimalausbeute von 35% bis 25%.

5.1.1.2 Einfluß der Eisenpeakkonzentration

Da bereits durch die Ionenstrahlsynthese [1] und die Allotaxie [97] von $CoSi_2$ bekannt ist, daß zur Bildung von zusammenhängenden, vergrabenen Disilizidschichten das Metall mit einer Mindestpeak-Konzentration eingebracht werden muß, soll in diesem Abschnitt diese ebenfalls für die Allotaxie bestimmt werden und zusätzlich die Kristallqualität in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration untersucht werden. Aufgrund der Ergebnisse des vorherigen Abschnittes wurde dabei eine Substrattemperatur von 650°C gewählt.

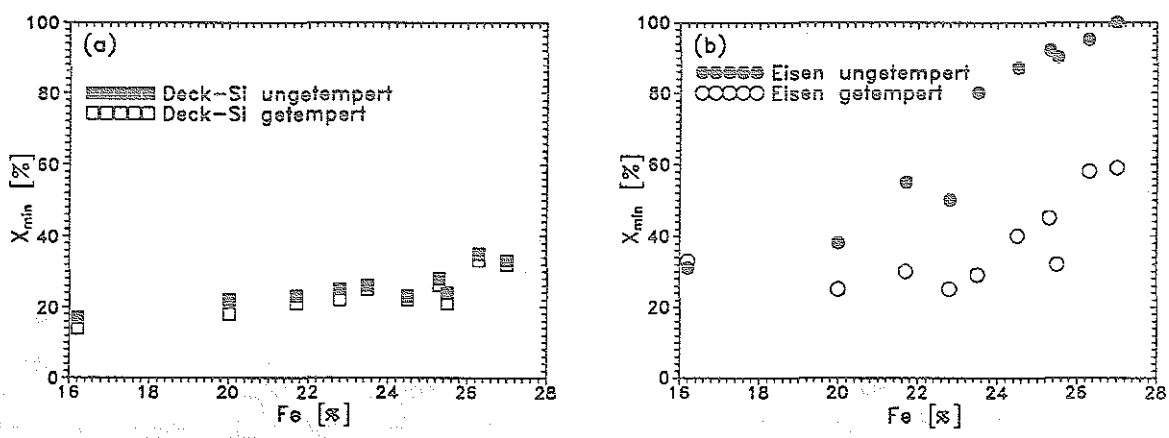


Abb. 5.2: Minimalausbeute χ_{min} der ungetemperten und der getemperten Proben in Abhängigkeit von der Eisen-Peakkonzentration bei einer festen Substrattemperatur von 650°C: (a) Deck-Silizium und (b) Eisensignal.

Abb. 5.2(a) zeigt die Minimalausbeute für das Deck-Silizium bei Eisen-Peakkonzentrationen zwischen 16 und 27 at%. Um einen direkten Vergleich mit den Werten für das in Abb. 5.2(b) aufgetragene Eisensignal zu erlauben, sind beide Graphen mit der gleichen Ordinate dargestellt. Für Silizium ergibt sich ein leichter Anstieg von χ_{min} mit zunehmender Eisenkonzentration, wobei bereits für 16 at% Eisen mit χ_{min}=17% ein stark erhöhter Wert gegenüber reinem Silizium (2-3%) festzustellen ist. Für Eisenkonzentrationen von 27 at% ergibt sich χ_{min} zu 35%. Die Temperung der Proben bringt hier ebenfalls keine nennenswerte Verbesserung der Kristallqualität. Das Eisensignal weist bei einer Konzentration von 16 at% Eisen einen Wert von χ_{min}=31% auf, der mit zunehmender Eisenkonzentration fast stetig ansteigt, um bei 27 at% Eisen 100% zu erreichen. Eine Temperung der Proben führt wieder zu einer deutlichen Verbesserung der Minimalausbeute, wobei die Verschlechterung bei zunehmender Eisenkonzentration erhalten bleibt.

Neben der Beeinflussung der Kristallqualität ist die Abhängigkeit der Schichtbildung von der Eisen-Peakkonzentration und von der gesamten aufgedampften Eisenmenge zu untersuchen. Abb. 5.3 zeigt die mit RBS bestimmte Eisen-Peakkonzentration nach der Temperung in Abhängigkeit der Konzentration der ungetemperten Probe. Da es bei der Temperung über 1000°C zur Bildung der nicht stöchiometrischen α-$FeSi_2$-Phase kommt, entspricht eine Eisenkonzentration von 28.6 at% einer geschlossenen Schicht. Aufgetragen sind die Werte für zwei unterschiedliche Gesamteisenmengen, wobei die angegebenen Schichtdicken einer vollständig zusammenhängenden Schicht entsprechen würden.

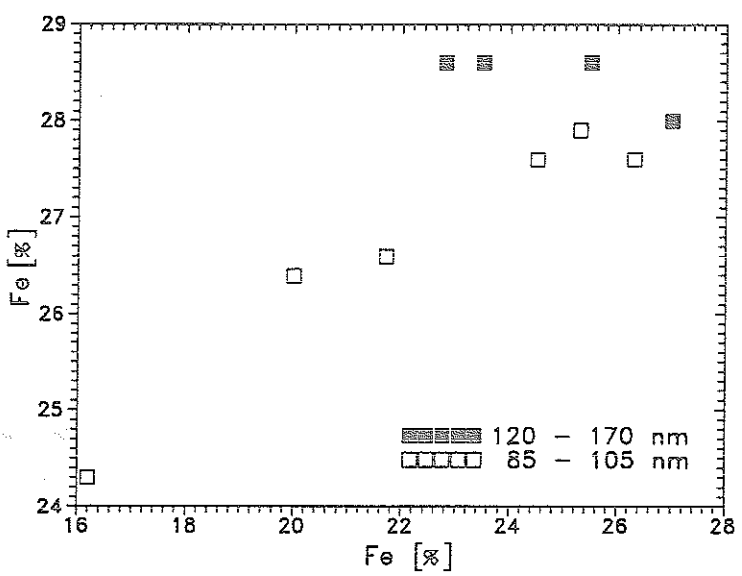


Abb. 5.3: Eisen-Peakkonzentration nach der Temperung als Funktion der Konzentration vor der Temperung. Alle Proben wurden bei 650°C hergestellt, wobei zwei unterschiedliche Dickenbereiche untersucht wurden.

Für Schichten, die dünner als 105 nm sind, erfolgt zwar ein Zusammenziehen des Eisen-Profils, wobei jedoch selbst bei einer Eisen-Peakkonzentration von 26 at% keine geschlossene Schicht gebildet wird. Bei noch höherem Eisenanteil nimmt die Eisen-Peakkonzentration der getemperten Probe wieder ab, was ebenfalls für dickere Proben (120 bis 270 nm) beobachtet wird. Für Konzentrationen zwischen 22.8 und 26 at% wird für diese Proben bei der Temperung die Bildung einer zusammenhängenden Schicht beobachtet. Dabei bleibt zu beachten, daß Löcherbildung (pin-holes) aufgrund der von der RBS erreichten Messgenauigkeit nicht ausgeschlossen werden kann. Für Konzentrationen unterhalb von 22 at% liegen keine experimentellen Ergebnisse vor, so daß die für die Schichtbildung bei diesen Bedingungen minimal benötigte Eisenkonzentration nicht bestimmt werden konnte.

5.1.1.3 Einfluß der Temperung

Bei der Temperung treten zwei physikalische Effekte auf: zum einen führt sie zur Schichtbildung und zum anderen geht aus dem Phasendiagramm hervor, daß die gebildete Phase von der Temperatur abhängt. Um dies zu untersuchen, wurden in einem Schnellheizofen (RTA) 5 sekündige Temperungen für Temperaturen zwischen 800 und 1200°C durchgeführt und anschließend die Minimalausbeute sowie der Schichtwiderstand bestimmt. Diese Untersuchungen wurden an bei 650°C hergestellten Proben durchgeführt, die eine Eisen-Peakkonzentration von 23 at% aufwiesen. Abb. 5.4(a) zeigt die Minimalausbeute in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Deutlich erkennt man eine starke Abnahme von χ_{min} von 60 auf 26% in dem Temperaturbereich zwischen 900 und 950°C. Temperungen bei höheren Temperaturen (950 bis 1150°C) führen zu einer nur geringen weiteren Verbesserung.

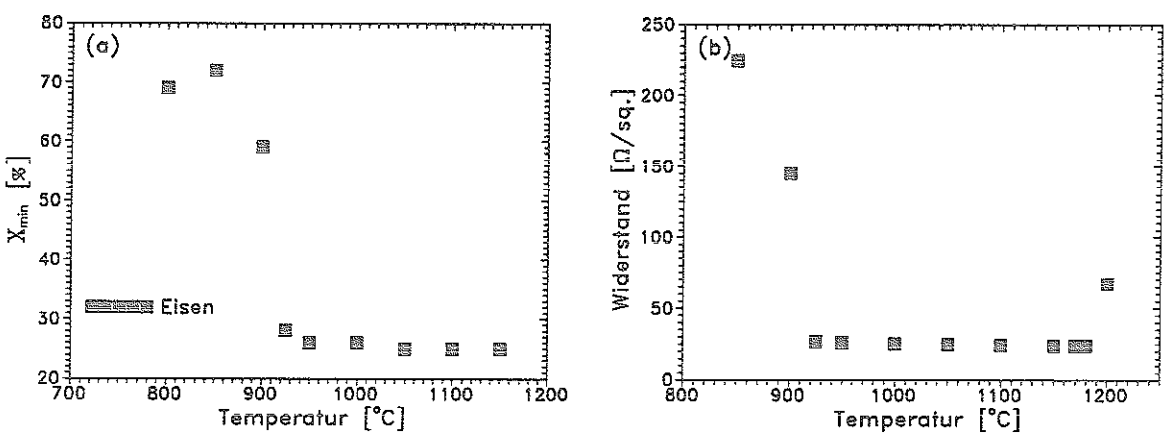


Abb. 5.4: (a) Minimalausbeute χ_{min} und (b) Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Tempertemperatur (RTA, t=5 s) für eine bei 650°C hergestellte Probe mit einer Eisen-Peakkonzentration von 23 at%.

Abb. 5.4(b) zeigt für den Schichtwiderstand ebenfalls einen starken Abfall zwischen 900°C (145 Ω/sq.) und 950°C (26.2 Ω/sq.). Bis 1180°C ist noch eine Verbesserung bis auf 23.8 Ω/sq

zu verzeichnen, bei 1200°C steigt der Schichtwiderstand wieder an, was in der beginnenden Schichtauflösung begründet liegt. Unterhalb von 850°C war es nicht möglich, den Schichtwiderstand zu bestimmen.

Um nun den unterschiedlichen Einfluß der Phasen- und der Schichtbildung auf diese starke Abnahme der Minimalausbeute und des Schichtwiderstandes zu untersuchen, wurde die Eisen-Peakkonzentration nach der Temperung für diese Temperserie bestimmt. Abb. 5.5 zeigt einen etwa linearen Anstieg zwischen 850 und 1050°C. Oberhalb von 1050°C entsteht eine geschlossene Schicht, die mindestens bis 1150°C stabil ist. Somit ist die starke Abnahme von Minimalausbeute und Schichtwiderstand bei 900 bis 950°C durch die Bildung von α-$FeSi_2$ zu erklären, wie dies auch nach dem Phasendiagramm [13] erwartet wird. Die Schichtbildung ist aber erst bei Temperaturen über 1050°C abgeschlossen und erklärt die weiter auftretenden kleinen Verbesserungen.

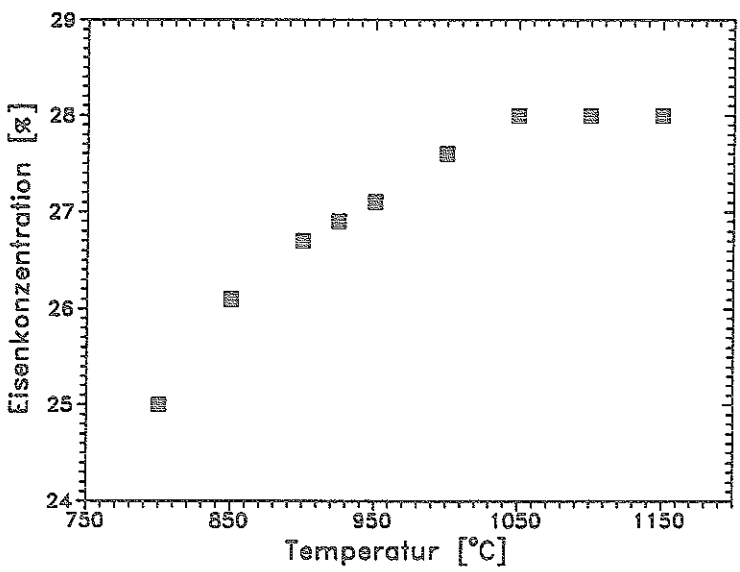


Abb. 5.5: Eisen-Peakkonzentration nach der Temperung als Funktion der Temperatur (RTA, t=5 s). Die Eisen-Peakkonzentration der bei 650°C hergestellten Proben betrug vor der Temperung 23 at% Fe.

Die weitere Optimierung ergibt die besten zusammenhängenden α-$FeSi_2$-Schichten (abhängig von der Probendicke) bei Temperaturen von 1150 bis 1170°C und Temperzeiten zwischen 10 und 20 s. Dabei sind mit abnehmender Schichtdicke die Temperaturen niedriger und die Temperzeiten kürzer. Weiterhin kommt es bei Proben mit schlechtem Deck-Silizium (tiefe T_s und/oder hohe at% Fe) bei der Temperung zur Diffusion von Eisen zur Oberfläche. Die dadurch hervorgerufene Beschränkung auf niedrige Temperaturen und kurze Temperzeiten verhindert eine vollständige Schichtbildung. Außerdem kommt es zur Ausbildung einer Ausscheidungskette unterhalb der Schicht. Diese Ausscheidungen traten auch bei guter Qualität des Deck-Siliziums bei der Temperung unterhalb der

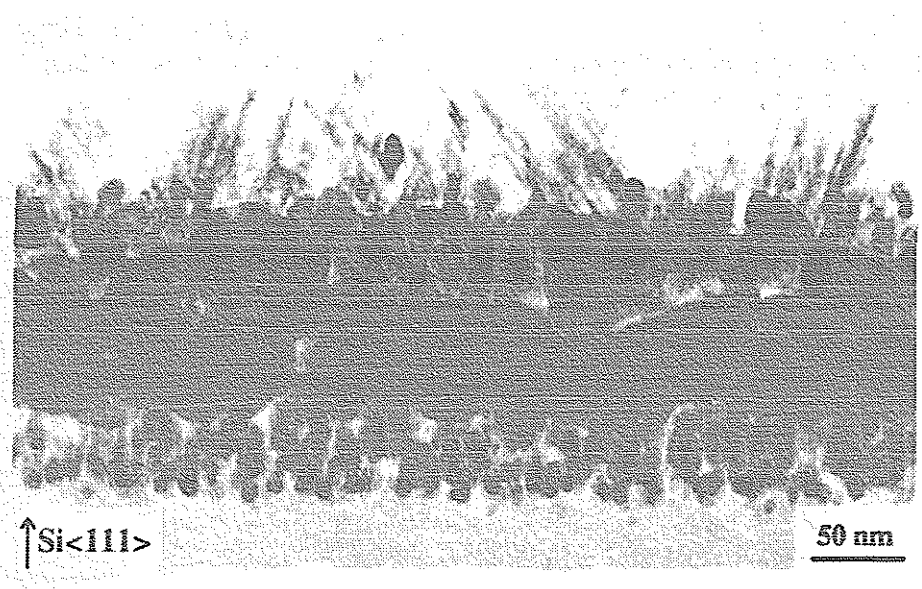
Phasenumwandlungstemperatur auf. Eine Auflösung war auch nach längerer Temperung nicht möglich, sondern führte zum Aufreißen der bereits gebildeten Schicht. Dieser Effekt wurde bereits für mit Ionenstrahlsynthese hergestelltes $FeSi_2$ beobachtet [23]. Aus diesem Grund war eine direkte Bildung von β-$FeSi_2$-Schichten nicht möglich.

Um dennoch auch diese halbleitende Phase herzustellen, muß eine Phasenrückumwandlung durchgeführt werden. Dabei wird die α-$FeSi_2$-Schicht unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur getempert. Erstmals wurde dieses Verfahren von Rademacher et al. zur Herstellung von vergrabenem β-$FeSi_2$ mit Ionenstrahlsynthese angewandt [3] (vgl. Kap. 4.1.1). Für die Allotaxie wurden Temperaturen zwischen 750 und 850°C und Temperzeiten zwischen 1 und 19 Stunden untersucht. Die besten Ergebnisse ergaben sich nach 5 stündiger Temperung bei 800°C. Für tiefere Temperaturen ist die Kristallqualität schlechter. Für höhere Temperaturen ist aufgrund der dadurch geringeren Temperaturdifferenz zu der stabilen α-Phase die Phasenrückumwandlung stark verlangsamt. Wichtig für die Phasenrückumwandlung sind Nukleationskeime für β-$FeSi_2$ [58]. Als Keime können Defekte dienen, die man z.B. durch Spannungspulse bei der Widerstandsmessung erzeugt.

5.1.2 Strukturelle Eigenschaften der ungetemperten Proben

In diesem Abschnitt soll die Mikrostruktur der ungetemperten Proben untersucht werden. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1.1 gezeigt wurde, hängt diese stark von der Substrattemperatur ab. So zeigt Abb. 5.6 das mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop angefertigte Querschnittsbild (XTEM) einer bei 600°C mit einer Eisen-Peakkonzentration von 26 at% hergestellten Schicht.

(a)



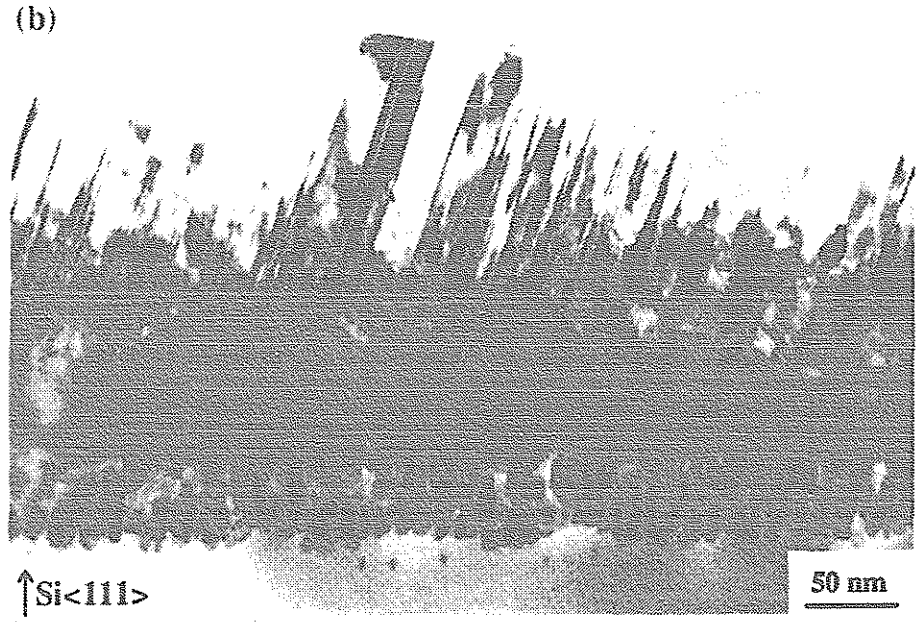


Abb. 5.6: Querschnitts Bilder (XTEM) einer bei 600°C mit 26 at% Fe hergestellten Probe. Abb. (a) zeigt deutlich das Ausscheidungsgrößenprofil wohingegen Abb. (b) die Zwillingsbildung zeigt.

In Abb. 5.6(a) erkennt man deutlich die kleinen Ausscheidungen im unteren und oberen Bereich sowie die großen in der Mitte. Dabei bleiben die Ausscheidungen oberhalb der Schicht jedoch größer als unterhalb. Dies wurde bereits für die Allotaxie von $CoSi_2$ beobachtet [98]. Weiter erkennt man in dem Deck-Silizium eine sehr große Dichte von Zwillingen, die die relativ schlechte Minimalausbeute von 34% dieser Probe erklären. Die Eisendisilizid Ausscheidungen zeigen kein Channeling. Eine genauere Analyse der Defekte erlaubt Abb. 5.6(b). Durch den Kontrast wird nur eine Zwillingsorientierung sichtbar. Man erkennt, daß die Zwillingsbildung bereits tief in dem Eisenprofil, z.T. bereits bei den ersten kleinen Ausscheidungen, beginnt. Die so entstandenen Zwillinge wachsen dann durch das gesamte Schichtsystem bis zur Oberfläche.

Wie bereits gezeigt, ändert sich die Kristallqualität mit zunehmender Substrattemperatur. Abb. 5.7 zeigt das RBS- und Channeling-Spektrum einer bei 650°C mit einer Eisen-Peakkonzentration von 23 at% hergestellten Probe. Deutlich erkennt man ein Channeling in dem Eisenprofil (50%) und im Deck-Silizium (25%). Diese Änderung gegenüber der bei 600°C hergestellten Probe zeigt sich auch in einer völlig anderen Mikrostruktur, die in Abb. 5.8(a) zu sehen ist. Aus dem Ausscheidungsgrößenprofil sind einzelne große "zigarrenförmige" Ausscheidungen geworden, deren Dimension in Wachstumsrichtung die endgültige Schichtdicke teilweise sogar überschreitet. Dabei ist die Unterseite der

Ausscheidungen abgerundeter als die Oberseite, wo es zur Ausbildung einzelner Spitzen in das Deck-Silizium hinein kommt.

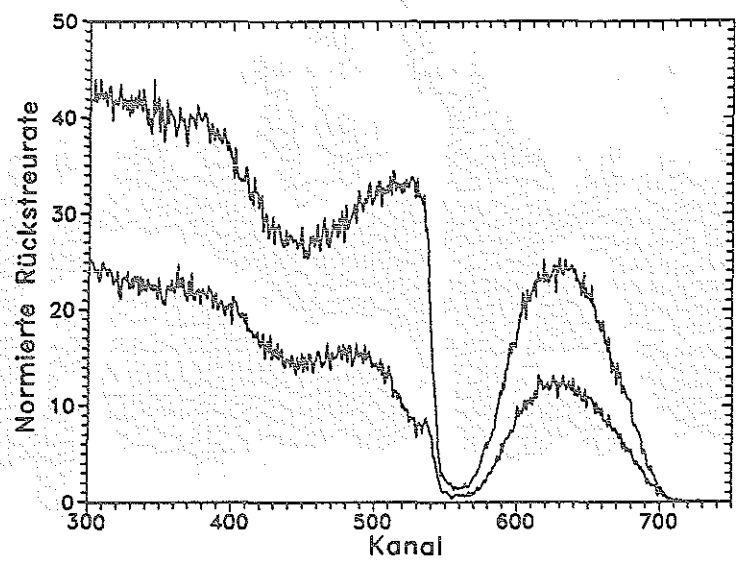
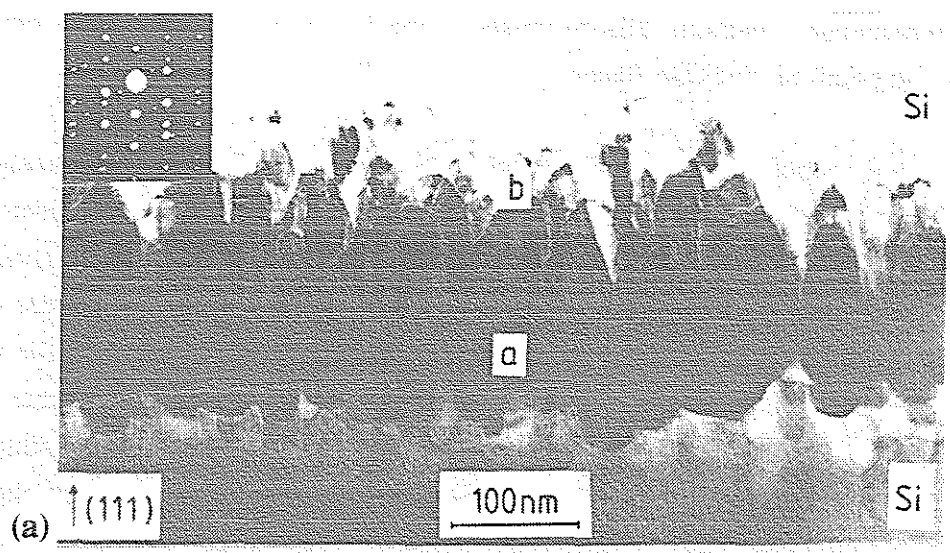
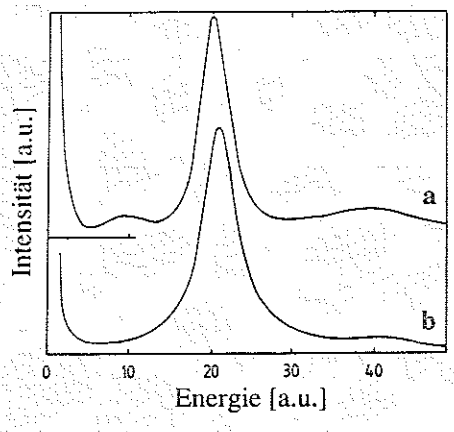


Abb 5.7: RBS- und Channeling-Spektrum einer bei 650°C hergestellten Probe (23 at% Fe). Deutlich zu erkennen ist das nach der Deposition bereits vorhandene Channeling im Eisensignal.

Das Beugungsbild zeigt zum einen das von Silizium, dem aber noch ein weiteres überlagert ist. Die Auswertung liefert, daß es sich bei diesem Beugungsbild um α-$FeSi_2$ handelt. Diese Beobachtung widerspricht dem Phasendiagramm, nach dem α-$FeSi_2$ nur oberhalb von 937°C stabil sein soll. Erkennbar ist auch, daß das Wachstum der Ausscheidungen bereits teilweise epitaktisch in der Silizium Matrix erfolgt.





(b)

Abb. 5.8: (a) XTEM einer bei 650°C mit 23 at% Fe hergestellten Probe. Deutlich sind die "zigarrenförmigen" Ausscheidungen zu erkennen. Abb. (b) zeigt die zu den mit a und b bezeichneten Stellen gehörenden EELS Spektren, die das Zentrum der Ausscheidungen als α-$FeSi_2$ identifizieren.

Zusätzliche strukturelle Untersuchungen mit ortsaufgelöstem EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) bestätigen, daß das Zentrum der Ausscheidungen aus α-$FeSi_2$ besteht (Plasmonenanregung bei 19.8eV) (Abb 5.8(b)). In den Spitzen hingegen wird vorwiegend β-$FeSi_2$ gefunden (20.5eV). Weitere XTEM Aufnahmen (hier nicht gezeigt) lassen erkennen, daß der Abstand der einzelnen Zwillingsgrenzen im Deck-Silizium deutlich gegenüber der bei 600°C hergestellten Probe zugenommen hat.

Neben den Querschnittsaufnahmen wurden an dieser Probe auch Draufsicht TEM Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 5.9 erkennt man deutlich teilweise isolierte $FeSi_2$-Ausscheidungen in der Silizium-Matrix (hell). Die Ausscheidungen zeigen eine z.T. drei- bis sechseckige Symmetrie, wobei bei fast allen Ausscheidungen die Grenzflächen durch drei Richtungen beschrieben werden können, die untereinander (in der Projektion in die Si(111) Ebene) einen Winkel von 120° bilden.

Abb. 5.10 zeigt eine Aufnahme für einen Schnitt durch das Deck-Silizium. Deutlich erkennt man auch in dem Silizium eine Struktur, die ebenfalls durch drei im Winkel von 120° befindliche Richtungen gekennzeichnet ist. Diese Struktur gibt die Zwillinge des Deck-Siliziums wieder.

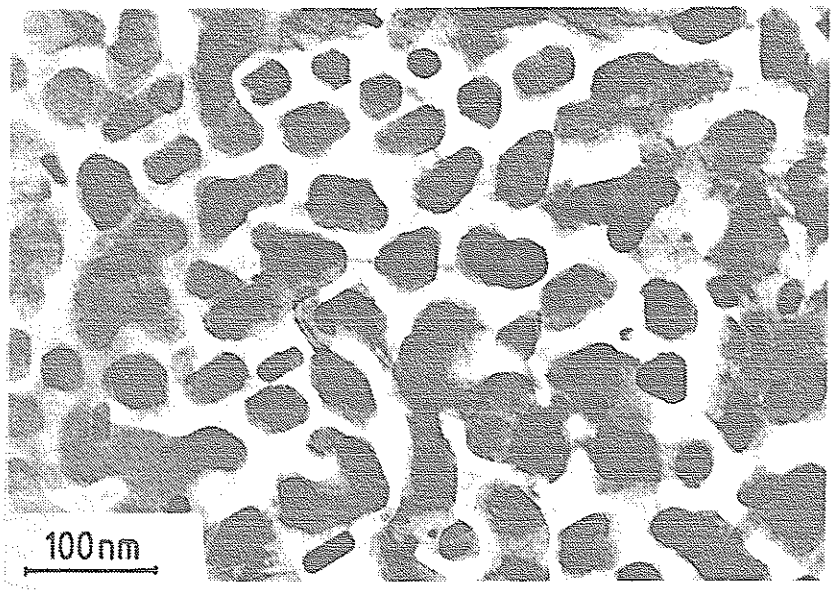


Abb. 5.9: Draufsicht TEM einer bei 650°C mit 23 at% Fe hergestellten Probe. Die dunklen Bereiche zeigen einen senkrechten Schnitt durch die "zigarrenförmigen" $FeSi_2$-Ausscheidungen und die hellen Bereiche stellen die Silizium-Matrix dar.

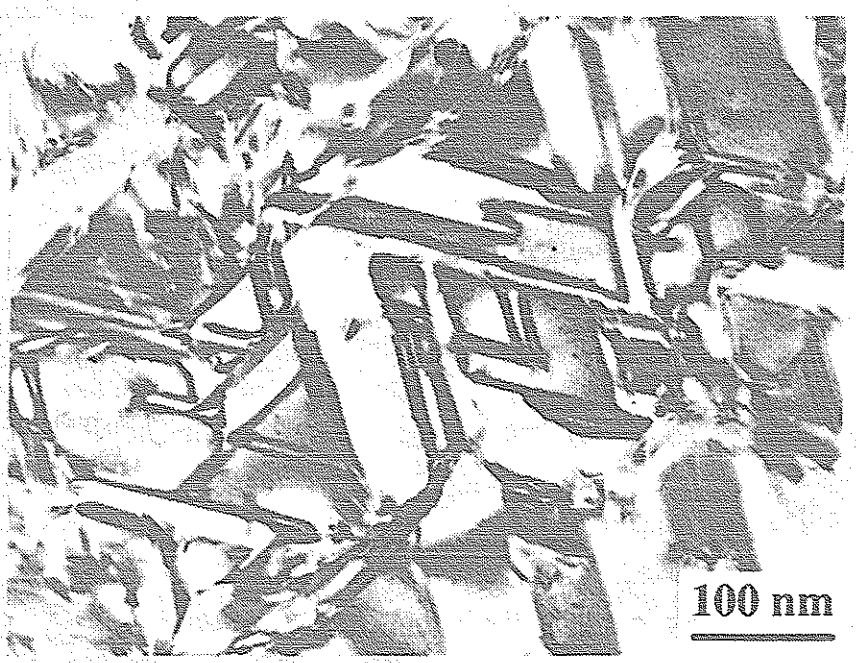


Abb. 5.10: Draufsicht TEM zeigt die Zwillingsbildung im Deck-Silizium. Deutlich erkennbar sind drei ausgezeichnete Richtungen, die in der Projektion untereinander einen Winkel von 120° bilden.

5.1.3 Metallisches vergrabenes α-$FeSi_2$

In diesem Abschnitt werden die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der durch die Hochtemperaturtemperung erzeugten vergrabenen α-$FeSi_2$-Schichten vorgestellt. Es werden nur Proben betrachtet, die bei 650°C hergestellt wurden und Eisen-Peakkonzentrationen zwischen 23 und 25.5 at% aufweisen. Die nachfolgende Temperung erfolgte, abhängig von der Schichtdicke, zwischen 1150 bis 1170°C 10 bis 20 s lang.

5.1.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Abb. 5.11(a) zeigt die RBS- und Channeling-Spektren einer 120 nm dicken α-$FeSi_2$-Schicht, die unter 170 nm Silizium vergraben ist. Gegenüber der ungetemperten Probe (siehe Abb. 5.7), erkennt man deutlich, wie sich das Eisenprofil durch die Temperung zusammengezogen hat. Die mit dem RBS-Simulationsprogramm RUMP [99] durchgeführte Stöchiometriebestimmung ergibt $Fe_{0.81}Si_2$. Somit liegen entweder die Si-Atome im Überschuß vor, oder es existieren strukturelle Eisenleerstellen. In der Literatur wird lediglich letzteres für α-$FeSi_2$ beobachtet [15]. Aus dem in Si[111]-Richtung gemessene Channeling-Spektrum ergibt sich χ_{min}=25% für die Eisendisilizid-Schicht. Dies entspricht einer deutlichen Verbesserung gegenüber der ungetemperten Probe und läßt auf eine gute Kristallqualität und ein zumindestens teilweise an dem Silizium ausgerichtetes Wachstum von α-$FeSi_2$ schließen. Die Qualität des Deck-Siliziums ändert sich nicht wesentlich durch die Temperung. Ein χ_{min} von immer noch 22% zeigt eine, im Vergleich zu der Si-Scheibe, weiterhin hohe Defektdichte. Der Eisenanteil in diesem Deck-Silizium liegt unterhalb von 1% der Gesamteisenmenge (aus RUMP-Analyse).

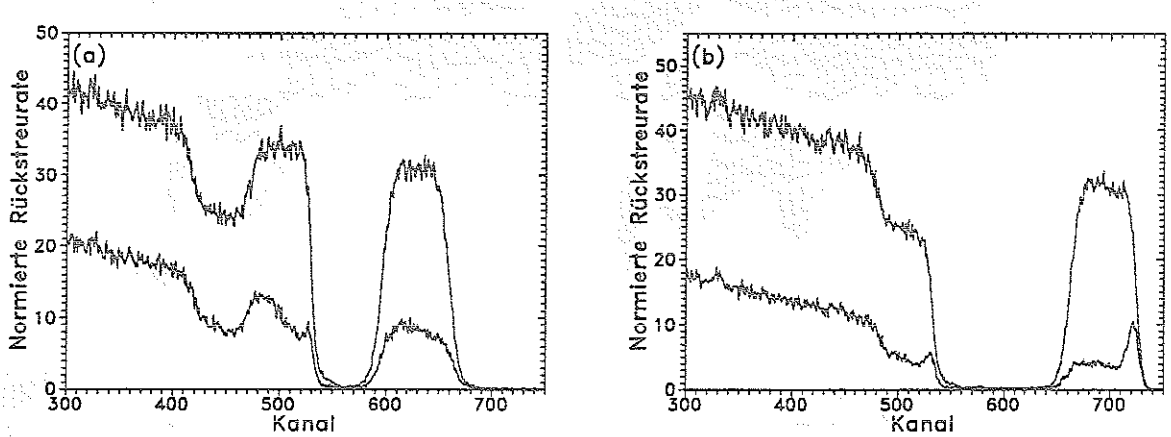


Abb. 5.11: RBS- und Channeling-Spektren einer 10 s bei 1150°C getemperten Probe: (a) mit und (b) ohne Deck-Silizium. Aus der Abb. (b) läßt sich die Minimalausbeute der α-$FeSi_2$-Schicht zu 12% bestimmen.

Diese Defekte verursachen bereits in der Silizium-Schicht eine Ablenkung eines Teiles der einfallenden He^+-Ionen ("Dechanneling") und erhöhen die Rückstreurate im α-$FeSi_2$. Abb. 5.11(b) zeigt die Spektren für eine Probe, bei der mittels reaktivem Ionenätzen (RIE) das defektreiche Deck-Silizium entfernt wurde. Die zu 12% bestimmte Minimalausbeute entspricht dem realen Wert für die vergrabene α-$FeSi_2$-Schicht.

Abb. 5.12 zeigt ein XTEM Bild dieser für 10 s bei 1150°C getemperten Probe. Deutlich erkennt man die vergrabene α-$FeSi_2$-Schicht, die scharfe Grenzflächen zu dem Si aufweist, wobei die obere Grenzfläche aber eine deutlich höhere Rauhigkeit als die untere zeigt. In der α-$FeSi_2$-Schicht sind zusätzlich schwarze Kontraste zu erkennen. Der Spannungskontrast unterhalb der Schicht kann durch Verspannungen innerhalb des Schichtsystems oder durch die Abdünnung für die TEM-Untersuchungen präparativ bedingt sein. Auf diese Struktur und die Verspannungen wird bei der Vorstellung der Ergebnisse der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HRTEM) näher eingegangen. Das Beugungsbild (TED=Transmission Electron Diffraction) der vergrabenen Schicht zeigt einkristallines α-$FeSi_2$. Das bereits diskutierte Eisen in der Si-Deckschicht ist in Form einzelner Ausscheidungen sichtbar. Das schlechte Channeling erklärt sich durch die, auch nach der Temperung bei 1150°C, noch sichtbaren Zwillinge im Si.

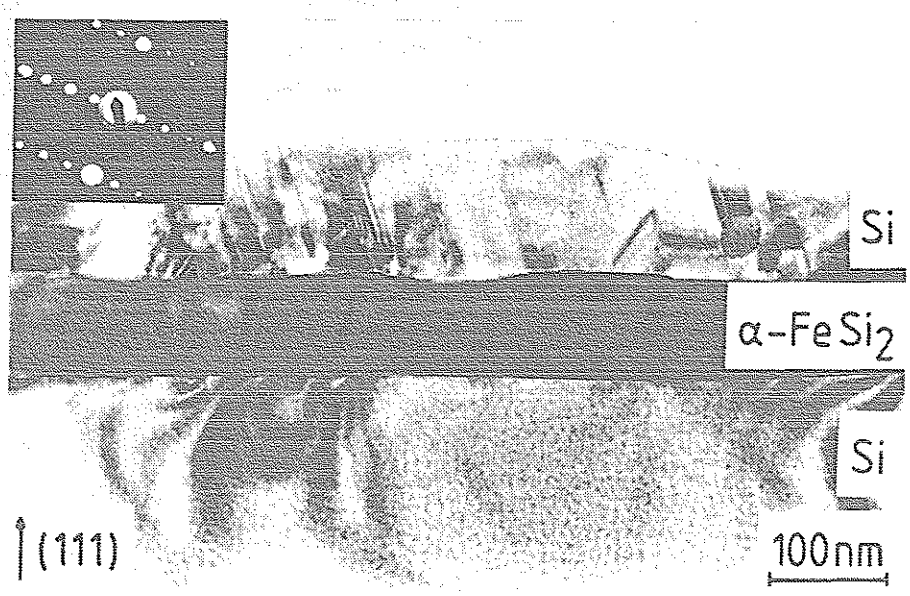


Abb. 5.12: XTEM und TED einer vergrabenen α-$FeSi_2$-Schicht, die 10 s bei 1150°C getempert wurde. Das Beugungsbild dieser Schicht belegt, daß es sich um α-$FeSi_2$ handelt.

Eine genauere Betrachtung der Defekte in dem Silizium erlaubt Abb. 5.13. In Abb. (a) findet man, neben den Ausscheidungen, wieder die deutlichen Zwillingsstrukturen in dem Deck-Si. Die Defektlinie parallel zur α-$FeSi_2$-Schicht markiert die Grenzfläche zwischen Wafer und Si Zwischenschicht. Neu sind die dreieckigen Strukturen unterhalb der α-$FeSi_2$-Schicht. Es

scheint, als markierten diese Ausgangspunkte, von denen aus die Zwillinge gewachsen sind. Das entspricht der bereits bei der ungetemperten Probe in Abb. 5.6(b) sichtbaren Zwillingsbildung zu Beginn der Kodeposition.

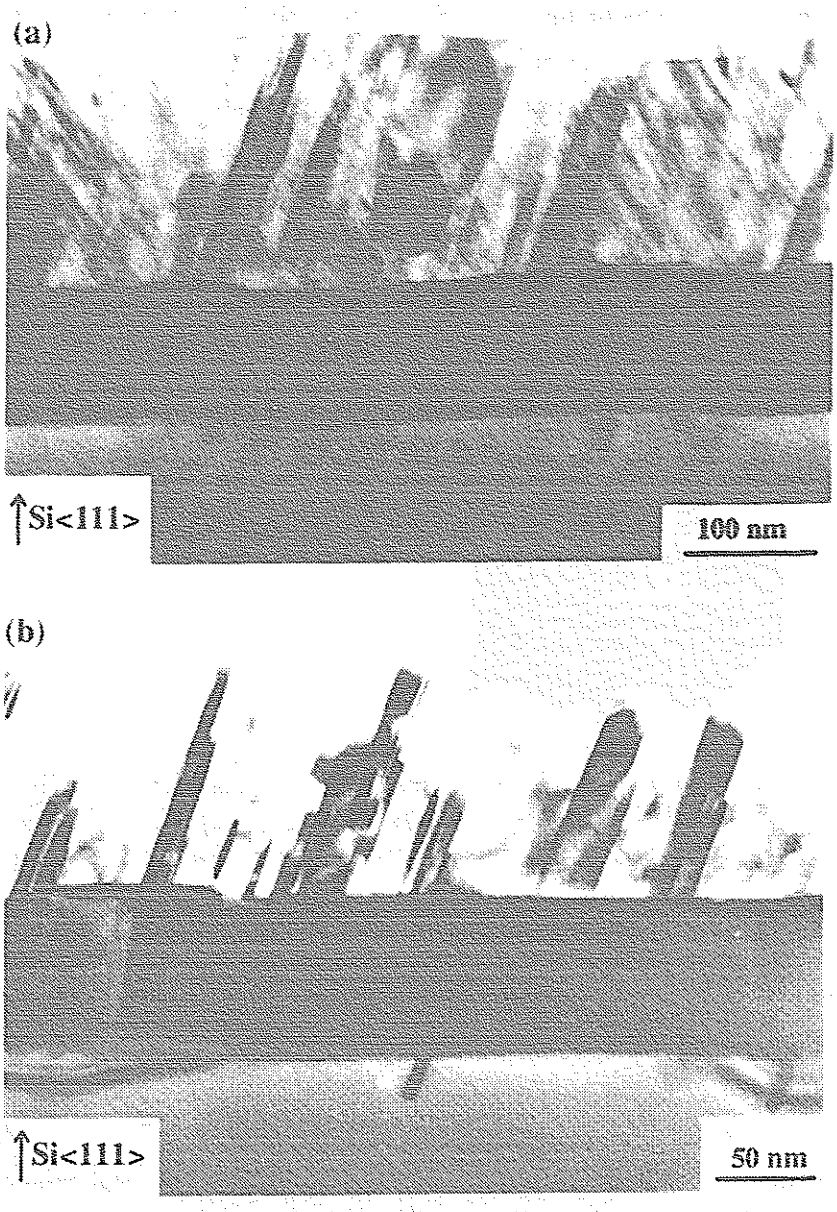


Abb. 5.13: *Zwillinge einer bei 1170°C 10 s lang getemperten Probe. Abb. (a) läßt unterhalb der vergrabenen Schicht die bereits während der Deposition entstandenen Zwillinge erkennen. Abb (b) zeigt, daß diese durch die Schichtbildung bei der Temperung lediglich unterbrochen, nicht aber vollständig aufgelöst werden.*

Verstärkt wird dieser Eindruck durch Abb. 5.13(b), deren Kontrast lediglich eine Zwillingsorientierung hervorhebt. Es entsteht der Eindruck, daß einzelne Zwillinge unterhalb der α-$FeSi_2$ beginnen, durch die Schichtbildung unterbrochen werden, und sich oberhalb bis

zur Oberfläche fortsetzen. Diese Zwillinge lassen sich nicht durch die Temperung bei diesen hohen Temperaturen eliminieren.

Die gute Kristallqualität der α-$FeSi_2$-Schichten erlaubt die Untersuchung der epitaktischen Beziehung zwischen dieser Schicht und dem Silizium. Abb. 5.14(a) stellt einen Ausschnitt eines elektronenmikroskopischen Beugungsbildes (TED) von α-$FeSi_2$ und Si dar (Elektronenstrahl parallel zur Si[011]-Richtung). Man erkennt, daß die Reflexe für die Si(111)-Ebene nahezu parallel zu denen der α-$FeSi_2$(112)-Ebene sind, mit einer Verkippung von 2.0±0.5°.

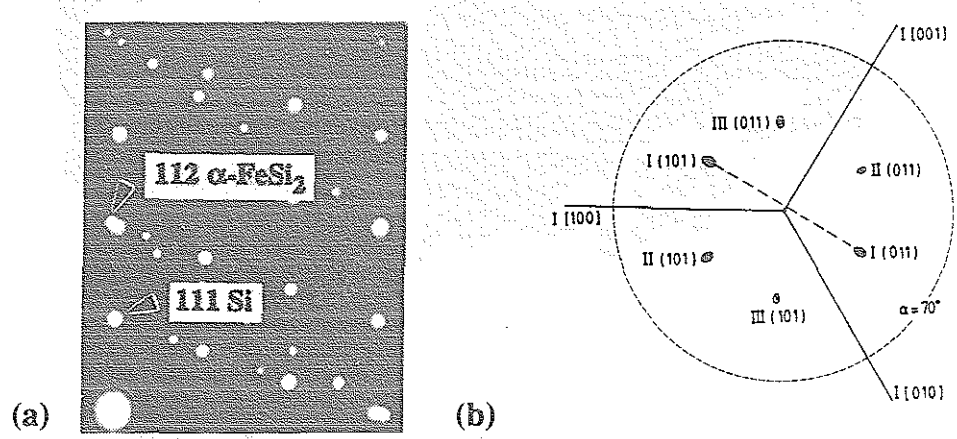


Abb. 5.14: (a) TED- und (b) XRD-Aufnahmen einer vergrabenen α-$FeSi_2$-Schicht. Das Elektronenbeugungsbild (a) zeigt das nahezu parallele Wachstum der Si(111)-Ebene zu der α-$FeSi_2$(112)-Ebene. Aus der XRD-Aufnahme (b) lassen sich drei Azimuthale bestimmen.

Röntgenbeugungsexperimente (XRD) bestätigen obige Epitaxierelation: Si(111)||α-$FeSi_2$(112). Abb. 5.14(b) zeigt eine Polfigur in stereographischer Projektion (Wolff'sches Netz) in (101)-Bragg-Reflexion. Man erkennt ein hexagonales Beugungsbild, das aus jeweils zwei zusammengehörigen Reflexen besteht, die in drei Orientierungen auftreten. Diese sind mit I, II und III bezeichnet und jeweils um 120° gegeneinander gedreht. Die Diskussion in Kap. 6.1.2 wird zeigen, daß es sich dabei um die drei möglichen azimuthalen Beziehungen handelt. Eine gedachte Verbindungslinie zwischen den Reflexen (in Abb. 5.14(b) für Orientierung I eingezeichnet) führt nicht durch den Ursprung, sondern weist ebenfalls auf eine Verkippung von 2.5±0.5° zwischen der Si(111)- und der α-$FeSi_2$(112)-Ebene hin.

Um weitere Informationen über die Mikrostruktur der vergrabenen α-$FeSi_2$-Schichten zu erhalten, wurden die Proben in einem hochauflösenden Elektronenmikroskop (400 keV) untersucht. Abb. 5.15 zeigt eine solche Aufnahme. Man erkennt deutlich das epitaktische

Wachstum von α-$FeSi_2$ auf dem Silizium. An der Grenzfläche erkennt man einen nahezu regelmäßigen hellen Kontrast, der auf Versetzungen hindeutet. Die Auswertung ergibt einen mittleren Versetzungsabstand von 6.7 nm (nach D. Gerthsen).

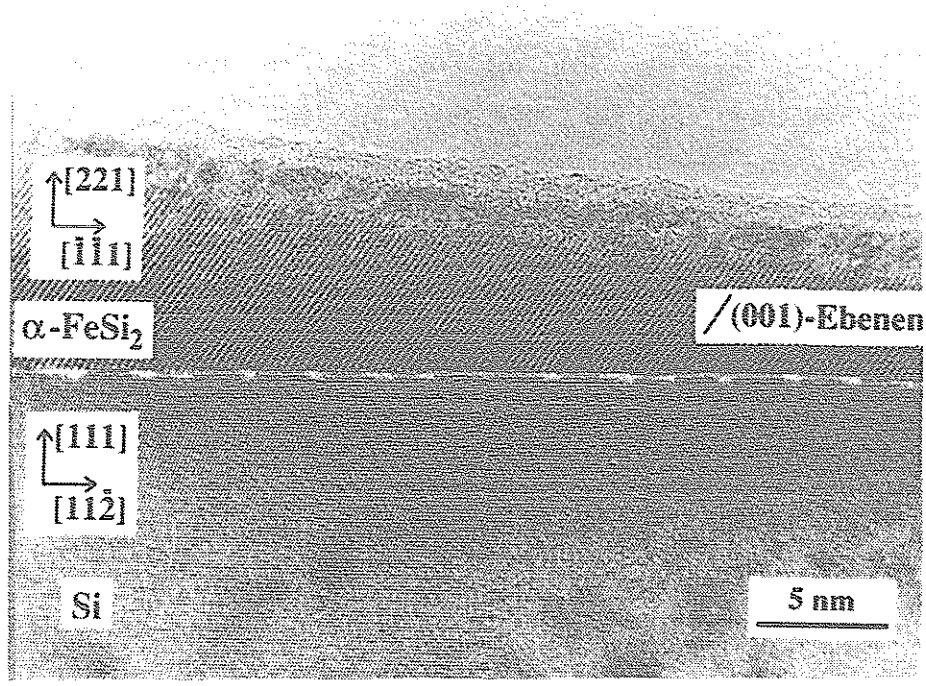


Abb. 5.15: *HRTEM Aufnahme der Grenzflächenstruktur von Silizium und α-$FeSi_2$. Neben dem epitaktischen Wachstum ist deutlich der nahezu regelmäßige helle Kontrast entlang der Grenzfläche zu erkennen (D. Gerthsen, Ch. Dieker).*

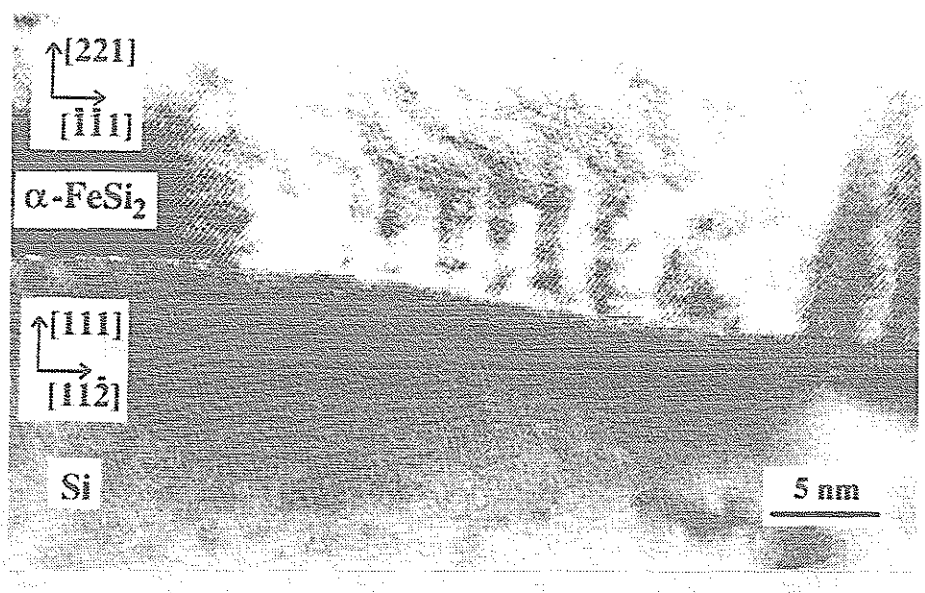


Abb. 5.16: *HRTEM Aufnahme der Grenzfläche von Si und α-$FeSi_2$ mit dem an den Stufen auftretenden Hell-Dunkel-Kontrast (D. Gerthsen, Ch. Dieker).*

Weiterhin zeigt Abb. 5.16 das Vorkommen von Stufen entlang der Grenzfläche. Diese sind an einen Hell-Dunkel-Kontrast gekoppelt, wie er bereits bei der XTEM-Aufnahme in Abb. 5.12 beobachtet wurde. In Kap. 6.1.2 wird aufgrund der Epitaxiebeziehung zwischen dem Si und dem α-$FeSi_2$ eine Erklärung der Kontrastentstehung angegeben.

Die HRTEM Untersuchung ergab überdies hinaus eine Information zu den, bereits bei den XRD Experimenten (Abb. 5.14(b)) beobachteten drei azimuthalen Orientierungen des α-$FeSi_2$. Es ergibt sich, daß die α-$FeSi_2$[-1-11]-Richtung parallel zur Si[11-2]-Richtung liegt. Die Epitaxierelationen und die azimuthalen Orientierungen werden ausführlich in Kap. 6.1.2 diskutiert.

5.1.3.2 Elektrische Eigenschaften

Bei der für die Phasenrückumwandlung der α-$FeSi_2$-Schichten notwendigen Temperung im Rohrofen, zeigte sich eine Stöchiometrieänderung während des Temperprozesses. Wurden vor der Temperung keine Nukleationskeime in der α-$FeSi_2$-Schicht erzeugt (vgl. Abschnitt 5.1.1.3), war es möglich, die Proben in dem Rohrofen bei 800°C bis zu 3 Stunden zu tempern, ohne daß die Phasenrückumwandlung einsetzte. Dadurch ließ sich die Zusammensetzung von α-$FeSi_2$ zwischen $Fe_{0.81}Si_2$ und $Fe_{0.87}Si_2$ variieren. Diese liegen im Stabilitätsbereich der α-Phase [15]. Abb. 5.17 zeigt die RBS-Spektren (nur Eisensignal) zweier solcher Proben.

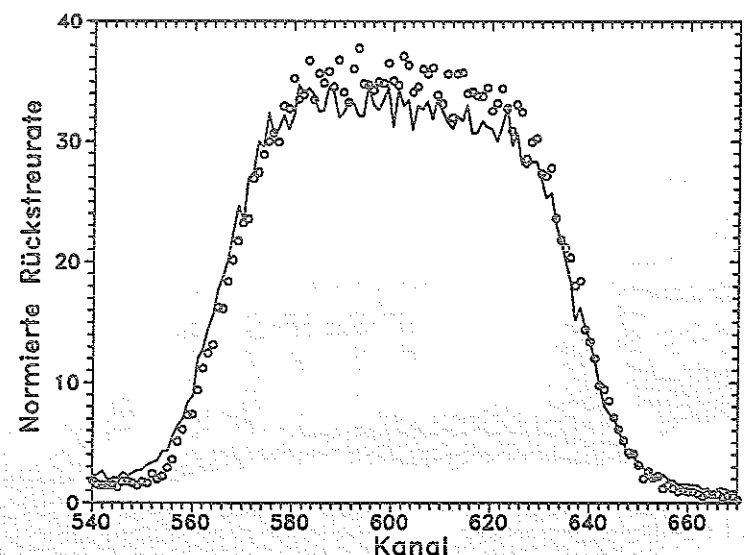


Abb. 5.17: Spektren einer für 15 s bei 1170°C getemperten Probe (durchgezogene Linie) mit einem Eisenanteil von 0.81 sowie einer zusätzlich für 3 Stunden bei 800°C nachgetemperten α-$FeSi_2$-Schicht (offene Kreise) mit einem Eisenanteil von 0.87.

Beide wurden 15 s bei 1170°C getempert, wobei eine zusätzlich für 3 Stunden im Rohrofen bei 800°C nachgetempert wurde. Deutlich erkennt man einen höheren Eisenanteil für diese Probe. Eine weitere Erhöhung des Eisenanteils war nicht möglich, da bei fortgesetzter Temperung die Phasenrückumwandlung einsetzte.

Die Messung des spezifischen Widerstandes ergab eine Abnahme mit steigender Eisenkonzentration (siehe Abb. 5.18). Da die verwendeten Substrate mit 1 bis 2 Ωcm lediglich einen kleinen Widerstand aufwiesen und somit bei Raumtemperatur eine Verfälschung der absoluten Widerstandswerte nicht auszuschließen ist, wird hier nur die relative Widerstandsänderung betrachtet. Da das Wafermaterial für alle Proben gleich war, sollte der Substrateinfluß ebenfalls für alle Proben derselbe sein.

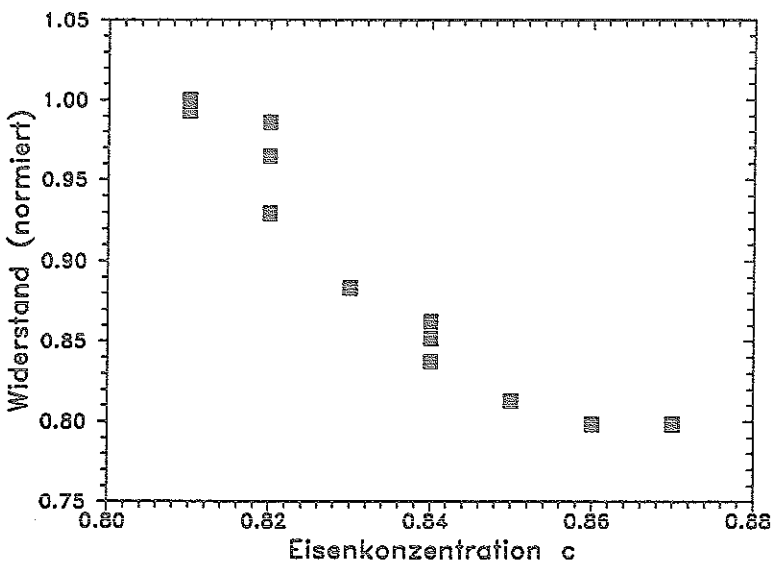


Abb. 5.18: Relative Widerstandsänderung als Funktion von der Eisenkonzentration c für α-$FeSi_2$-Schichten.

Um zu einer Aussage über die absolute Größe des Widerstandes sowie dessen konzentrationsabhängiger Änderung zu gelangen, wurden Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Da die Ladungsträger des halbleitenden Substratmaterials hier ausfrieren, findet der Stromfluß nur noch durch die α-$FeSi_2$-Schicht statt. Abb. 5.19 zeigt, für zwei unterschiedliche Konzentrationen den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur. Deutlich erkennt man den geringeren Widerstand der nachgetemperten Probe (weniger Fe-Leerstellen). Unterhalb von ca. 50 K ist der Widerstand für beide Proben nahezu temperaturunabhängig. Für die nachgetemperte $Fe_{0.87}Si_2$ Probe ergibt sich ein Restwiderstand von ρ=217 μΩcm (bei 5 K), für die nicht nachgetemperte $Fe_{0.81}Si_2$ Probe ρ=287 μΩcm. Die Abnahme des Restwiderstandes um 70 μΩcm, lediglich aufgrund der Eisenkonzentrationsänderung, beträgt somit rund 25% des ursprünglichen Wertes. Die

Zunahme des Widerstandes für höhere Temperaturen läßt sich durch zusätzliche Streuung der Ladungsträger an Phononen erklären. Da bei zunehmender Temperatur die Anzahl der Ladungsträger im Substratmaterial ansteigt, ist eine Analyse des Widerstandes von α-$FeSi_2$ bei höheren Temperaturen nicht mehr möglich und wird auch im Folgenden nicht weiter ausgewertet.

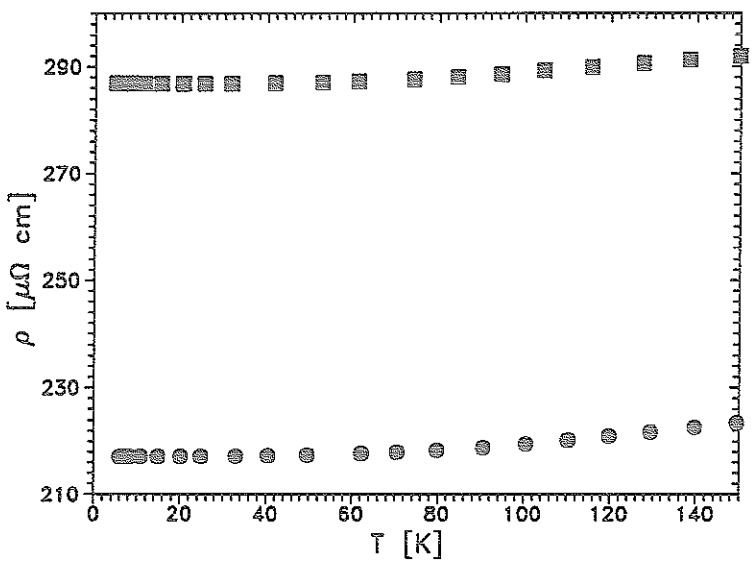


Abb. 5.19: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für die nachgetemperte Probe mit weniger Eisenleerstellen (Kreise) und die nicht nachgetemperte Probe (Quadrate) mit mehr Eisenleerstellen.

Neben der Messung des Widerstandes wurde ebenfalls der Hall-Koeffizient R_H für tiefe Temperaturen bestimmt. Bei tiefen Temperaturen wird immer ein positives R_H gemessen: für $Fe_{0.87}Si_2$ ergibt sich R_H=6.2 x 10^{-4} cm^3/C und für $Fe_{0.81}Si_2$ R_H=3.7 x 10^{-4} cm^3/C. Somit dominiert die Löcherleitung. Weiterhin zeigt sich auch hier eine Abhängigkeit von der Stöchiometrie. So ist R_H für die nachgetemperte Probe mit dem höheren Eisenanteil größer, als für die nicht nachgetemperte. Für die vereinfachte Annahme, daß R_H=1/ne umgekehrt proportional zur Ladungsträgerdichte ist, folgt eine geringere Ladungsträgerdichte der nachgetemperten Probe als in der nicht nachgetemperten.

5.1.4 Strukturelle Eigenschaften von vergrabenem β-$FeSi_2$

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften einer 10s bei 1170°C getemperten Probe vorgestellt, die durch Defekterzeugung und 5 stündige Temperung bei 800°C in β-$FeSi_2$ umgewandelt wurde. Abb. 5.20 zeigt die RBS- und Channeling-Spektren einer solchen 97 nm dicken stöchiometrischen Schicht, die unter 225 nm Silizium vergraben ist. Deutlich zu erkennen ist die mit 95% schlechte Minimalausbeute. Die Kristallqualität des Deck-Siliziums ändert sich durch diesen zusätzlichen Temperschritt nicht (χ_{min}=23%).

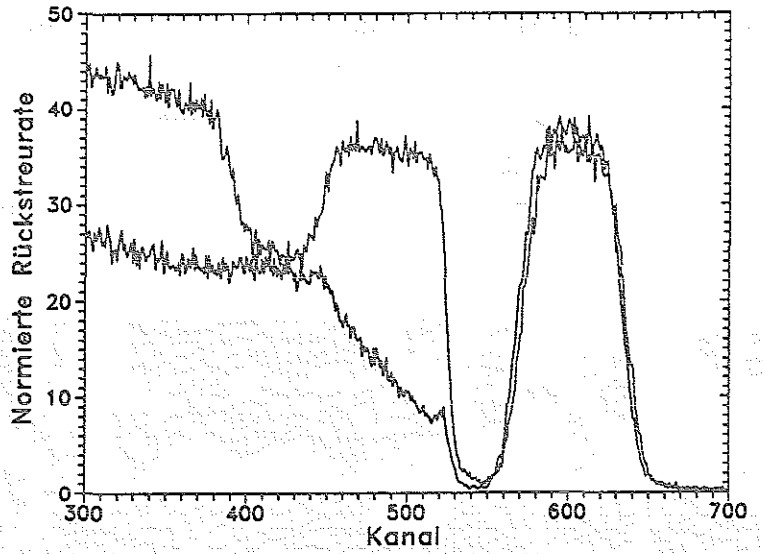


Abb. 5.20: *RBS- und Channeling-Spektren einer 10 s bei 1170°C und anschließend 5 h bei 800°C getemperten β-$FeSi_2$-Schicht. Das Eisensignal zeigt nahezu kein Channeling, wohingegen die Minimalausbeute im Silizium mit 23% unverändert gegenüber der α-$FeSi_2$-Schicht ist.*

Abb. 5.21 zeigt das dazugehörige XTEM Bild. Man erkennt wieder die größere Rauhigkeit der oberen gegenüber der unteren Grenzfläche sowie, neben einzelnen Ausscheidungen, Zwillingsbildung im Deck-Silizium. Weiter auffällig ist der hier verstärkt auftretende Hell-Dunkel-Kontrast innerhalb der β-$FeSi_2$-Schicht.

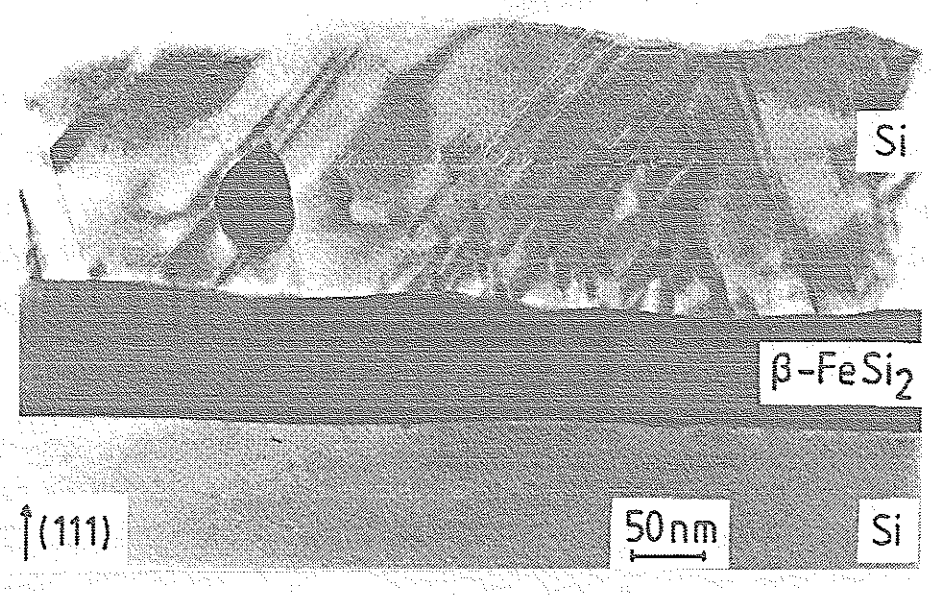


Abb. 5.21: *Querschnitts TEM (XTEM) der in Abb. 5.20 dargestellten β-$FeSi_2$-Schicht (1. Temperung: 10 s bei 1170°C, 2. Temperung: 5 h bei 800°C). Deutlich erkennbar ist die Zwillingsbildung im Deck-Silizium.*

Um Aufschluß über die Homogenität der durch die Phasenrückumwandlung erfolgten Schichtbildung zu erhalten, wurden Draufsicht TEM Untersuchungen dieser Proben durchgeführt. Abb. 5.22 zeigt eine so gewonnene Übersichtsaufnahme. Deutlich erkennt man einen schlierenartigen Kontrast, der auf eine nicht homogene Phasenrückumwandlung hindeutet. Zusätzlich erkennt man einige wenige Löcher (weiß) sowie einige dunkle Körner, bei denen es sich um große Ausscheidungen im Deck Silizium handeln kann.

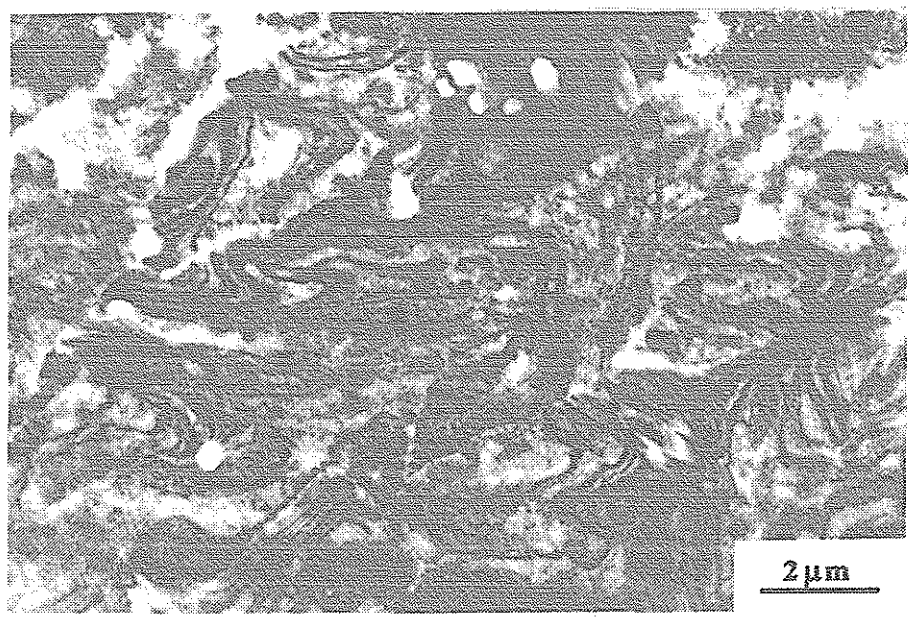


Abb. 5.22: Draufsicht TEM einer β-$FeSi_2$-Schicht (1. Temperung: 10 s bei 1170°C, 2. Temperung: 5 h bei 800°C). Der große Maßstab ermöglicht eine Übersicht über einen großen Probenbereich.

In diesem noch sehr dicken Bereich war es nicht möglich, eine auswertbare Beugungsaufnahme anzufertigen. Dies gelang erst bei so starker Dünnung, daß lediglich einzelne Körner betrachtet werden konnten. Abb. 5.23(a) zeigt ein solches etwa 1 µm messendes Korn, nur noch umgeben von dem verzwillingten Deck-Silizium (vgl. 5.1.2). Auch in der Draufsicht erkennt man sehr deutlich den Hell-Dunkel-Kontrast, der sich durch das ganze Korn zieht. Abb. 5.23(b) zeigt eindeutig das Beugungsbild (TED) eines solchen isolierten β-$FeSi_2$-Korns.

Zur Bestimmung der Epitaxiebeziehung zwischen dem Silizium und dem β-$FeSi_2$ sowie zur Untersuchung des Streifenkontrastes wurden HRTEM Untersuchungen durchgeführt (D. Gerthsen). Abb. 5.24 zeigt das Silizium mit dem darüberbefindlichen Eisendisilizid. Da die Aufnahme nicht exakt senkrecht zur Schicht ist, erscheint die Grenzfläche stark verbreitert. Deutlich erkennt man ein epitaktisches Wachstum, wobei die β-$FeSi_2$(010)- oder (001)-Ebenen, die aufgund des geringen Unterschiedes der b- und c-Achse hier nicht zu unterscheiden sind (vgl. Kap. 3.1.1), parallel zu den Si(111)-Ebenen verlaufen.

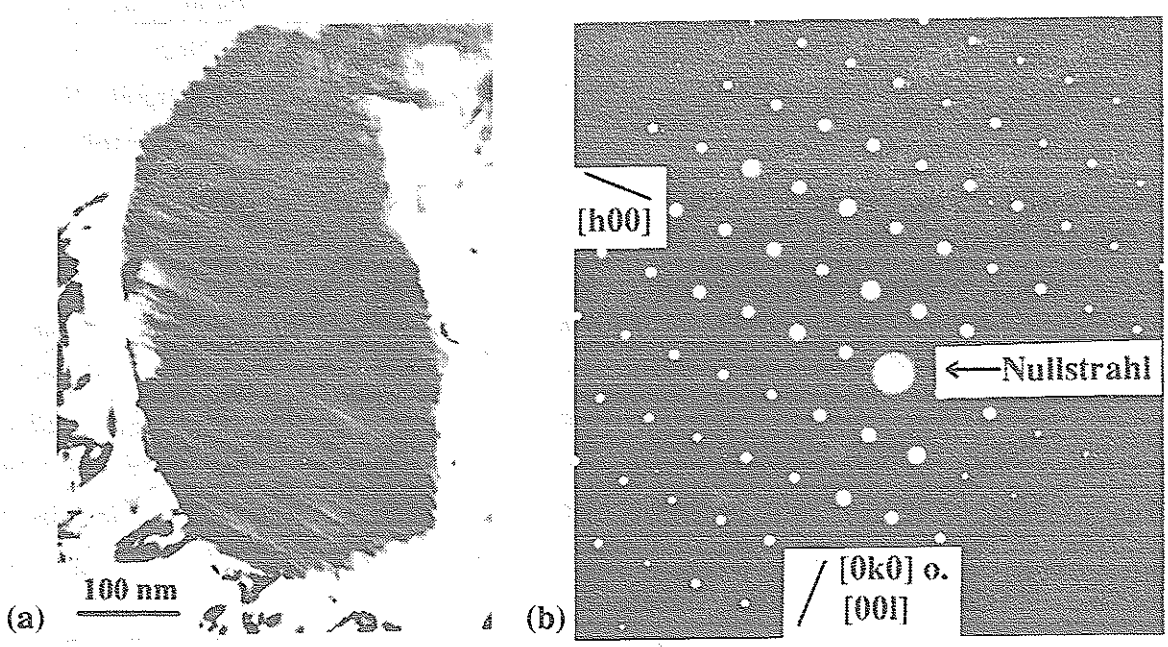


Abb. 5.23: *(a) Draufsicht TEM eines einzelnen β-$FeSi_2$-Korns (1. Temperung: 10 s bei 1170°C, 2. Temperung: 5 h bei 800°C). Durch die starke Dünnung ist dieses Korn nur noch von verzwillingtem Deck-Silizium umgeben. (b) Das zugehörige Beugungsbild, das die β-$FeSi_2$-Phase bestätigt.*

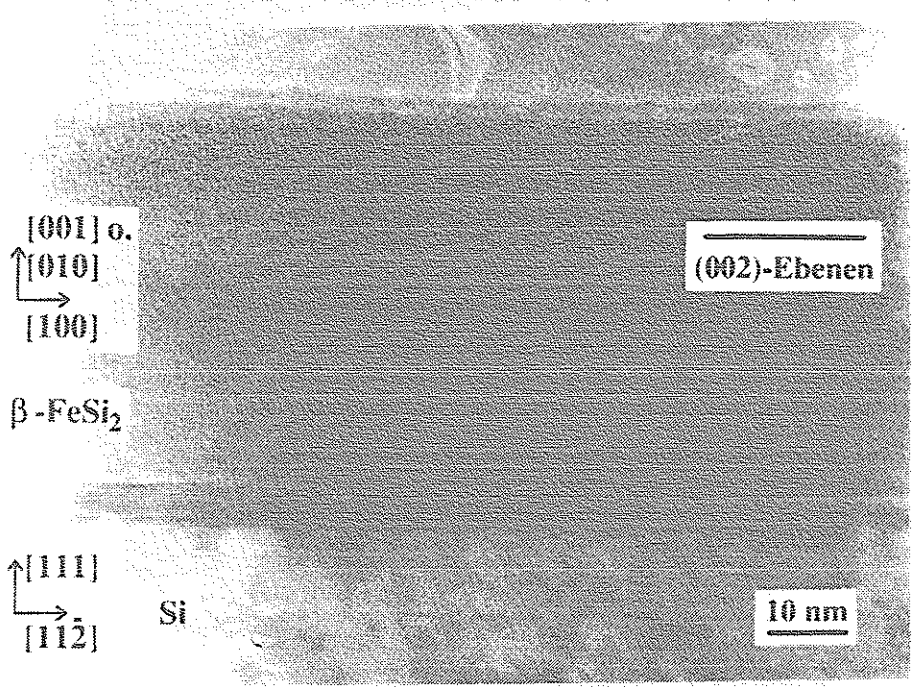


Abb. 5.24: *HRTEM der Grenzfläche zwischen β-$FeSi_2$ und Silizium. Die Probenherstellung erfolgte durch 10 s tempern bei 1170°C und 5 h bei 800°C. Die Unschärfe der Grenzfläche wird durch eine Verkippung des Korns um 6° hervorgerufen (D. Gerthsen, Ch. Dieker).*

Für die azimuthalen Beziehungen ergibt sich: β-$FeSi_2$[001] oder [010] parallel Si[-110]. In Richtung des Elektronenstrahls ergibt sich bei diesem Korn jedoch eine Verkippung von 6°. Interessant ist, daß diese epitaktische Beziehung sowie die Verkippung ebenfalls für mit Ionenstrahlsynthese hergestellte Proben beobachtet wurde [23,33]. Dabei erfolgte die Herstellung von β-$FeSi_2$ ebenfalls durch die Phasenrückumwandlung aus der α-Phase. Die Epitaxierelation wird in Kap. 6.1.2 diskutiert.

Zur Untersuchung des Streifenkontrastes zeigt Abb. 5.25 eine weitere HRTEM Aufnahme. In dem Silizium erkennt man einen Zwilling, wie dies bereits in Abb. 5.13 für α-$FeSi_2$ beobachtet wurde. Wesentlich für die Entstehung des Streifenkontrastes erscheinen jedoch wieder Stufen in der Si/β-$FeSi_2$-Grenzfläche zu sein. Verfolgt man den Verlauf einer β-$FeSi_2$(010)- bzw. (001)-Ebene durch den Kontrast hindurch, so stellt man jeweils an Stellen der Kontraständerung gleichzeitig eine Verschiebung dieser Ebene in Si[111]-Richtung fest. In Kap. 6.1.2 wird, zusammen mit dem bereits für die α-$FeSi_2$-Schichten (Kap. 5.1.3.1) beobachteten Kontrast, die mögliche Ursache für dessen Entstehung diskutiert. Sie liegt in den Epitaxierelationen und den jeweiligen Gitterstrukturen begründet.

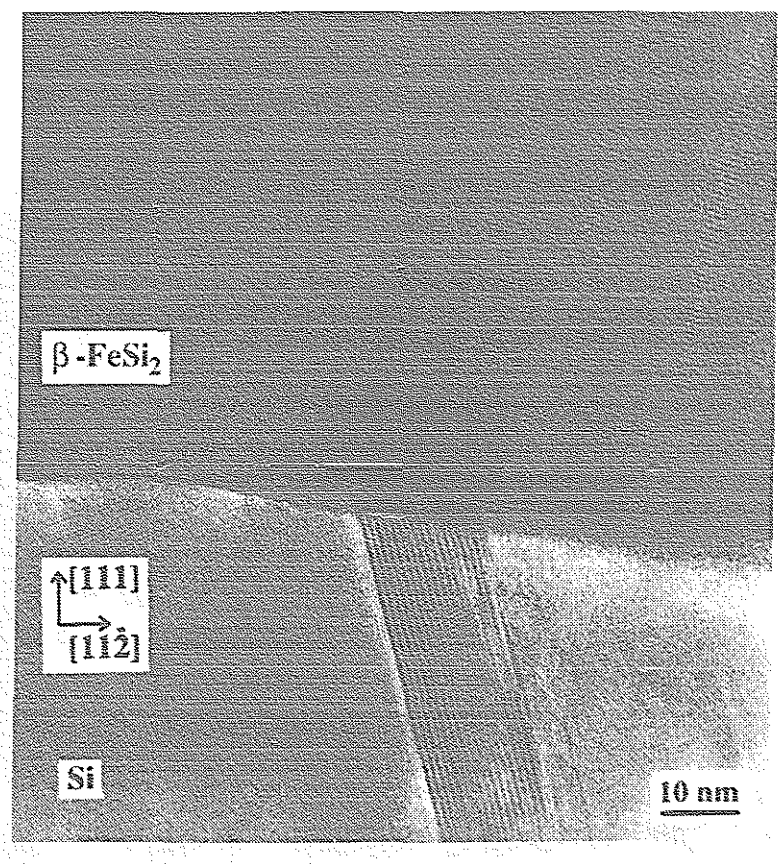


Abb. 5.25: HRTEM Aufnahme von dem Streifenkontrast einer β-$FeSi_2$-Schicht (1. Temperung: 10 s bei 1170°C, 2. Temperung: 5 h bei 800°C). Deutlich erkennbar ist dessen Korrelation mit Stufen in der Grenzfläche (D. Gerthsen, Ch. Dieker).

5.1.5 Erste Ergebnisse für Si(100) Substrate

In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse für das aus technologischer Sicht interessantere Si(100)-Substratmaterial beschrieben. Nach [96] ist eine dem Si(111) vergleichbare Si Epitaxie bereits bei ca. 100°C niedrigeren Temperaturen möglich. Durch die mögliche Temperaturreduzierung während der Deposition sollte sich ein Ausscheidungsgrößenprofil mit kleineren $FeSi_2$-Ausscheidungen, und damit einer verbesserten Schichtbildung bei der Temperung, verwirklichen lassen. Aus diesem Grund wurden Substrattemperaturen im Bereich von 600°C untersucht. Dabei war es allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, analog zu Si(111), einen breiten Parameterraum der Subsrattemperatur und der Eisen-Peakkonzentration zu untersuchen. Ein starker Einfluß der Eisen-Peakkonzentration und der Substrattemperatur auf die Kristallqualität der zwei Materialien wird auch hier beobachtet. So zeigt Abb. 5.26(a) die RBS- und Channeling-Spektren einer bei 600°C mit einer Eisen-Peakkonzentration von 27 at% aufgedampften Probe, die 2 s bei 1000°C getempert wurde. Dies führt zur Bildung einer α-$FeSi_2$-Schicht mit einem zusätzlichen Band von Ausscheidungen unterhalb der Schicht. Das Eisen zeigt eine Minimalausbeute von 88% und der Wert von dem Deck-Silizium verbessert sich durch die Temperung von 49 auf 43%. Die hohe Defektdichte erlaubt keine Temperung bei höheren Temperaturen, da es dann zur Diffusion von Eisen zur Oberfläche kommt.

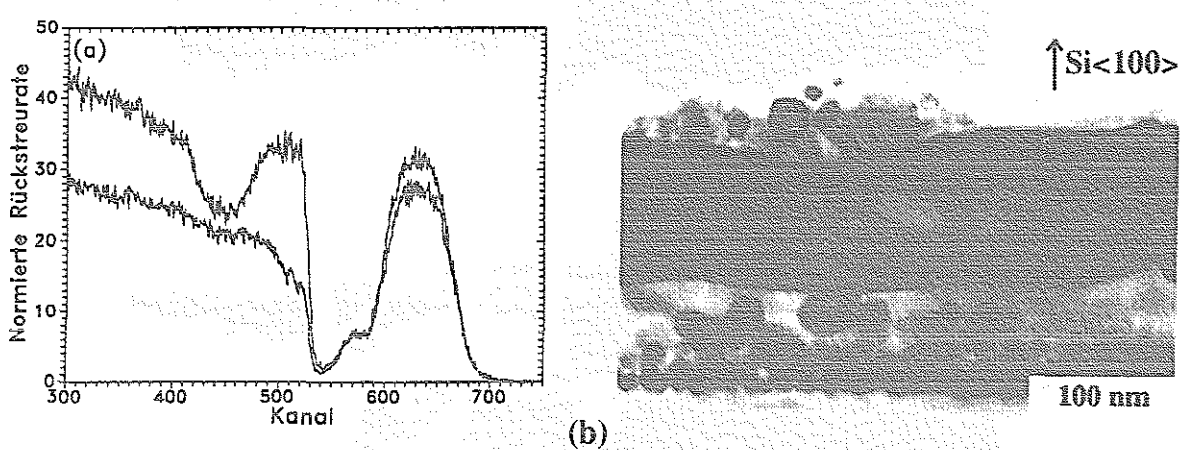


Abb. 5.26: (a) RBS- und Channeling-Spektren und (b) zugehörige XTEM Aufnahme einer 2 s bei 1000°C getemperten α-$FeSi_2$-Schicht in Si(100). Gut sichtbar sind die Ausscheidungen unterhalb und oberhalb der vergrabenen Schicht.

Abb. 5.26(b) zeigt die zugehörige XTEM Aufnahme. Deutlich erkennt man die Schicht, die aus einzelnen Körnern besteht. Die kleinen Ausscheidungen unterhalb der Schicht konnten, neben einigen weiteren im Deck-Silizium, nicht vollständig aufgelöst werden.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 625°C und eine Verringerung der Eisen-Peakkonzentration auf 23 at%, vergleichbar den bei Si(111) verwendeten Parameter, führte

zu einer niedrigen Minimalausbeute von χ_{min}=14% des Deck-Siliziums. Trotzdem war eine Temperung bei Temperaturen oberhalb von 1000°C nicht möglich, ohne daß es zu einem Aufbrechen der Schicht kam. Dabei lag neben der Peak-Konzentration auch die zu erwartende Schichtdicke mit ca. 125 nm in dem Bereich, wo für Si(111) Schichtbildung gefunden wird. Einen möglichen Hinweis auf die Ursache dieser Schwierigkeiten verdeutlicht Abb. 5.27(a) und (b). Abb. (a) zeigt die ungetemperte Probe, die bei 625°C mit einer Eisen-Peakkonzentration von 18 at% hergestellt wurde. Die Minimalausbeute des Siliziums beträgt lediglich 10%. Man erkennt das gewünschte Ausscheidungsgrößenprofil, wobei es im oberen Bereich zur Ausbildung nadelförmiger $FeSi_2$ Ausscheidungen kommt (vgl. $CoSi_2$ [97]). Die bei 1150°C 10 s lang getemperte Probe zeigt Abb. 5.27(b) (das Deck-Silizium ist abgeätzt). Hier erkennt man deutlich die Si{111}-Facetten der Ausscheidungen, die die Schichtbildung beeinflussen [1, 97].

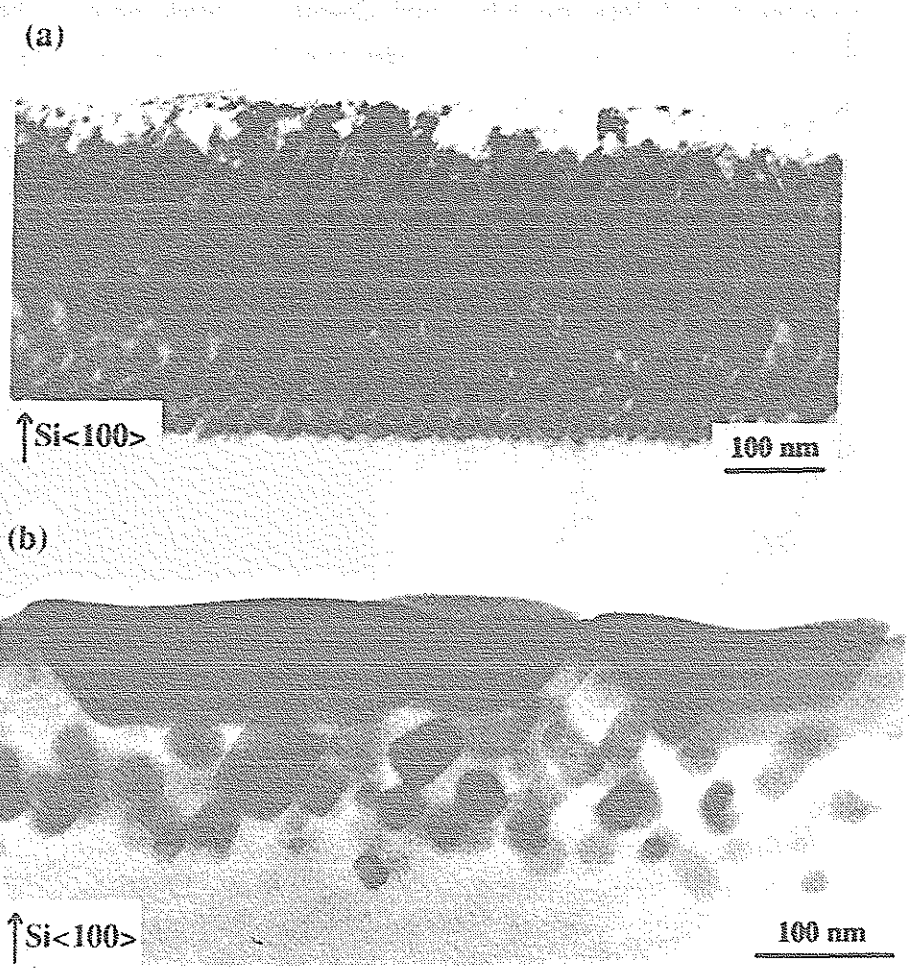


Abb. 5.27: XTEM einer (a) bei 625°C auf Si(100) hergestellten und (b) der entsprechenden bei 1150°C 10 s lang getemperten Probe.

Bei der Ionenstrahlsynthese [1] und der Allotaxie [5] ist allerdings bei Überschreiten der Mindestpeak-Konzentration die Bildung vergrabener $CoSi_2$-Schichten in Si(100) möglich. Da für $FeSi_2$ ein vergleichbares Ausscheidungsprofil vorliegt, müssen, um auch für dieses

System zu einer eindeutigen Aussage zu gelangen, weitere Experimente durchgeführt werden. Dabei sollte, neben der Variation der Peakkonzentration, die Schichtdickenabhängigkeit und vor allem die Schichtbildung bei der Temperung untersucht werden.

5.2 Siliziumdioxid

Wie bereits in Kap. 4.1.2 beschrieben, erfolgte der überwiegende Teil der Experimente durch das gleichzeitige Verdampfen von Silizium und Siliziummonoxid (SiO). Zusätzlich werden noch die Ergebnisse zweier weiterer Systeme vorgestellt, der Kodeposition von Silizium und molekularem Sauerstoff in einer MBE oder in einer LPCVD Anlage.

5.2.1 Kodeposition von Silizium und Siliziummonoxid

5.2.1.1 Variation der Herstellungsparameter

Da die aufgedampfte SiO-Menge durch die Temperatur der Effusionszelle geregelt wird, wurde zur Ratenermittlung eine Kalibrierungskurve mit einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit bestimmt (Abb. 5.28(a)). Die letztendlich auf dem Wafer deponierte SiO-Menge hängt jedoch, wie in Kap. 3.2 bereits aufgezeigt, stark von der Substrattemperatur ab. Um dies zu illustrieren, zeigt Abb. 5.28(b) die temperaturabhängige effektive SiO-Rate, mit der das SiO auf dem Substrat abgeschieden wird (entspricht der aus der Effusionszelle verdampften Menge minus der vom Substrat wieder abgedampften). Dabei beträgt die absolute SiO-Rate 0.075 nm/s. Oberhalb von ca. 300°C nimmt, aufgrund des verstärkten Abdampfens von SiO, die effektive Rate stark ab.

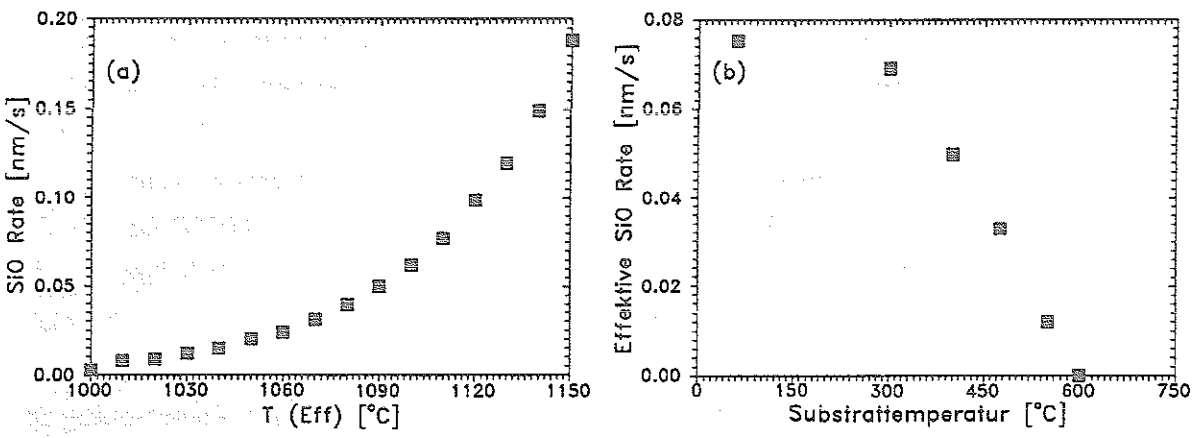


Abb. 5.28: (a) SiO-Rate in Abhängigkeit von der Effusionszellentemperatur und (b) effektive SiO-Rate (d.h. SiO-"Einbau"-Rate) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Durch die verstärkte Desorption von SiO nimmt diese mit steigender Substrattemperatur ab.

Oberhalb 600°C hält sich die aus der Effusionszelle aufgedampfte und die aufgrund der hohen Substrattemperatur abgedampfte SiO-Menge das Gleichgewicht. Somit ist es bei den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht möglich, bei der alleinigen Verdampfung von SiO für Temperaturen oberhalb von 600°C Sauerstoff auf dem Wafer zu deponieren.

Wie im Folgenden gezeigt wird, ändert sich dieses Verhalten bei der Kodeposition von Si und SiO. Durch das gleichzeitige Verdampfen ist ein Sauerstoffeinbau auch bei höheren Temperaturen möglich. Die eingebaute Sauerstoffmenge hängt dabei jedoch ebenfalls stark von der Substrattemperatur ab. Da der Substratheizer keine exakt homogene Temperatur über den 3 Zoll Wafer erzeugt, resultiert ein inhomogener Sauerstoffeinbau. Ein weiteres Problem ergibt sich aus dem geringen Öffnungswinkel der Effusionzzelle. Dies führt zu einer zusätzlichen Inhomogenität des SiO-Profils über den 3 Zoll Wafer. So nimmt in einem mittleren Bereich des Wafers (mit einem Durchmesser von etwa 3 cm) die Rate, ausgehend von dem Maximalwert in der Mitte, um etwa 5% ab. Die Abnahme bis zum Rand des Wafers beträgt 15%. Zusammen mit der Temperaturinhomogenität verhinderte dies eine homogene Deposition. Da die Kristalleigenschaften ebenfalls stark von der Sauerstoffmenge und der Substrattemperatur abhängen (s.u.), erschwerte dies erheblich eine reproduzierbare Schichtherstellung.

Im Folgenden soll der Einfluß der Substrattemperatur auf die Kristallqualität betrachtet werden. Es zeigte sich, daß bereits bei der Kodeposition von Si und SiO für Temperaturen unterhalb von 700°C sehr geringe SiO-Mengen, die zu einem Sauerstoffanteil von weniger als 10 at% führten, das einkristalline Wachstum des Deck-Siliziums vollständig zerstörten. Abb. 5.29 zeigt die Channeling-Spektren von Proben, die mit konstanter Si- und SiO-Rate, im Temperaturbereich zwischen 800 und 850°C hergestellt wurden. Die beste Minimalausbeute des Siliziums (5%) ergibt sich für die bei 850°C hergestellte Probe. Bei der Verringerung auf 800°C nimmt es stetig bis auf 36% zu. Wie bereits diskutiert, ist von dieser Temperaturänderung ebenfalls der Sauerstoffeinbau betroffen. Dieser ist für alle in Abb. 5.29 gezeigten Spektren verschieden. Die Unterschiede im Sauerstoffeinbau verdeutlichen folgende Zahlen (aus den jeweiligen Random-Spektren ermittelt): bei 800°C beträgt die Sauerstoff-Peakkonzentration 18 at%, bei 850°C ist sie kleiner als 5 at%. Somit läßt sich die Verbesserung der Kristallqualität durch Erhöhung der Substrattemperatur in diesem Fall nicht unabhängig von der eingebauten Sauerstoffmenge betrachten. Bei Proben mit gleichem Sauerstoffanteil zeigte allerdings mit zunehmender Substrattemperatur eine Verbesserung der Kristallqualität, wobei jedoch die Rauhigkeit der Si-Deckschicht zunahm. Der Niob Heizer und die maximale SiO-Rate beschränken die experimentellen Untersuchungen jedoch auf maximal 800 bis 850°C.

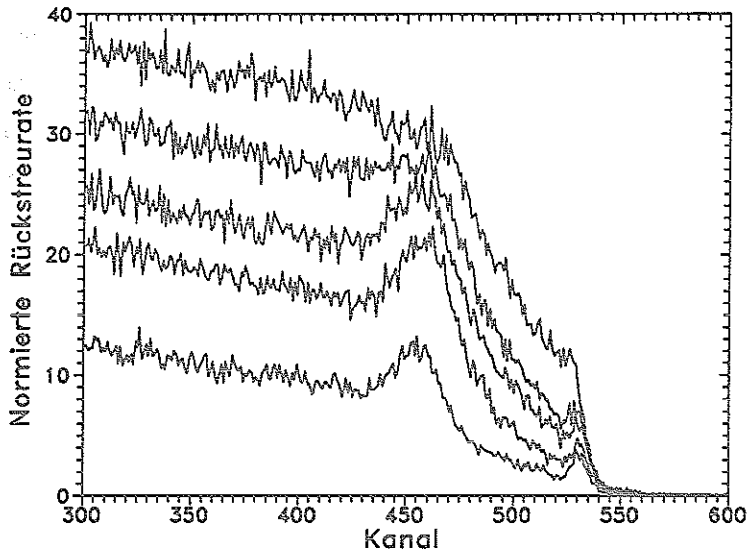


Abb. 5.29: *Channeling-Spektren für zwischen 800 und 850°C mit konstanter Si und SiO-Rate hergestellte Proben. Zwischen den einzelnen Spektren beträgt die Temperaturdifferenz etwa 10°C. Für 850°C ist die Kristallqualität am besten und für 800°C am schlechtesten.*

Nun wird der Einfluß der SiO- und der Si-Rate auf die Kristallqualität und den Sauerstoffeinbau untersucht. Abb. 5.30 zeigt die Abhängigkeit der Kristallqualität von dem Sauerstoffgehalt bei konstanter Si-Rate für bei 750°C aufgedampfte Proben.

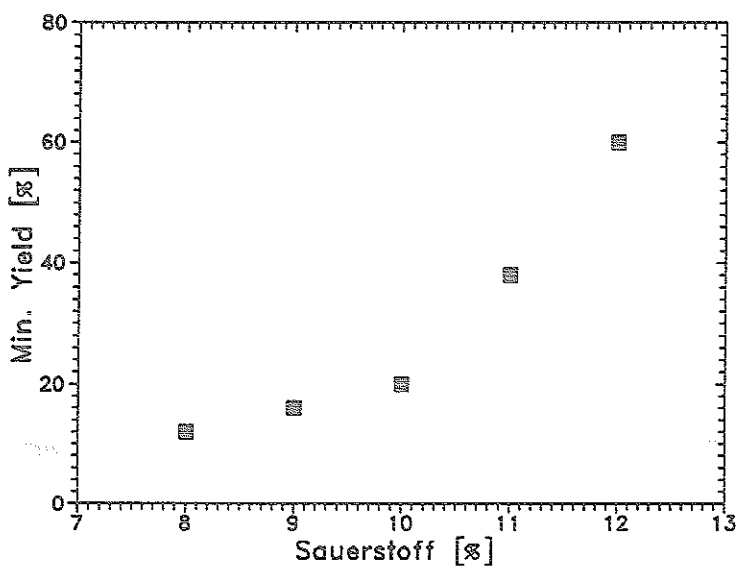


Abb. 5.30: *Minimalausbeute des Deck-Siliziums in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration (feste Si-Rate und T_S=750°C). Deutlich erkennbar ist die Verschlechterung der Kristallqualität mit wachsendem Sauerstoffgehalt.*

Dabei gibt der durch die Simulation bestimmte Sauerstoffgehalt lediglich einen tendenziellen Wert wieder, da mit RBS ein großer Fehler der Stöchiometriebestimmung für kleine Massen nicht zu vermeiden ist. Deutlich erkennt man jedoch die Zunahme der Minimalausbeute mit wachsender Sauerstoffkonzentration. Bei 750°C lassen sich etwa 10 at% Sauerstoff einbauen, ohne daß χ_{min} 20% übersteigt. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen wird das kristalline Wachstum stark gestört.

Die Menge des eingebauten Sauerstoffs hängt nicht nur von der Substrattemperatur und der SiO-Rate ab, sondern entscheidend ist auch die Si-Rate bzw. das Verhältnis von Si- zu SiO-Rate. Abb. 5.31 zeigt für eine gleichbleibende SiO-Rate von 0.15 nm/s und eine Substrattemperatur von 760°C die Abhängigkeit des Sauerstoffeinbaus von der Si-Rate. Wie bereits diskutiert, wird bei Verdampfen von reinem SiO bei dieser Temperatur kein Sauerstoff eingebaut. Mit wachsender Si-Rate nimmt der Anteil des eingebauten Sauerstoffs zu, erreicht ein Maximum und nimmt schließlich wieder ab. Dies soll die gestrichelte Linie verdeutlichen. Aufgrund der großen Streuung der Messwerte ist eine quantitative Aussage jedoch schwierig. Dieses Verhalten wird in Kap. 6.2.1 diskutiert.

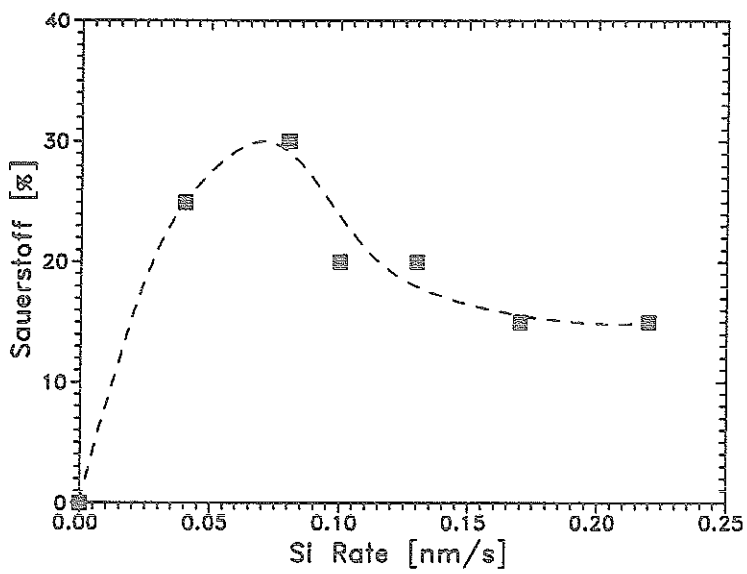


Abb. 5.31: Eingebaute Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von der Si-Rate (SiO-Rate konstant, T_S=760°C). Mit wachsender Si-Rate erreicht die eingebaute Sauerstoffmenge ein Maximum.

Ergebnisse für bei 800°C abgeschiedene Proben deuten an, daß die Kristallqualität für bei niedrigen Si-Raten hergestellte Proben schlecht ist. Bei höheren Si-Raten nimmt die Kristallqualität zu.

5.2.1.2 Strukturelle Eigenschaften der ungetemperten Proben

Abb. 5.32 zeigt die RBS- und Channeling-Spektren einer bei 800°C mit einer Si-Rate von 0.13 nm/s und einer SiO-Rate von ca. 0.05 nm/s abgeschiedenen Probe. Zahlreiche Experimente zeigten, daß eine Sauerstoff-Peakkonzentration von ca. 20 at% die für diese Temperatur maximal zulässige ist, falls kristallines Wachstum erreicht werden soll. Dabei wird die Sauerstoffkonzentration durch die RUMP Simulation des fehlenden Siliziumanteils bestimmt. Die Kristallqualität des Deck-Siliziums ist mit einem χ_{min}=28% für die hier durchgeführten Experimente gut, im Vergleich zu reinem Silizium (2-3%) deutet dies jedoch auf ein stark gestörtes Wachstum hin.

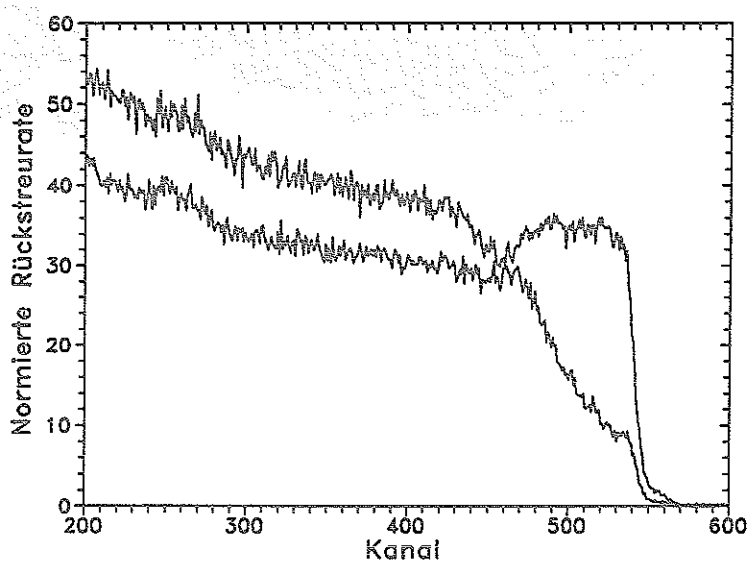


Abb. 5.32: RBS- und Channeling-Spektren einer bei 800°C abgeschiedenen Probe mit einer Sauerstoff-Peakkonzentration von 20 at% und einer Minimalausbeute im Deck-Silizium von 28%.

Abb. 5.33 zeigt das zugehörige XTEM Bild. Deutlich erkennt man, im Gegensatz zu den Beobachtungen bei Eisendisilizid (Kap. 5.1.2), eine scharfe Grenzfläche zwischen der Si-Zwischenschicht und der sauerstoffhaltigen Schicht. Innerhalb dieser Schicht lassen sich bei der gegebenen Vergrößerung (Auflösungsvermögen einige nm) keine einzelnen Ausscheidungen erkennen. Für das Deck-Silizium findet man, analog zu den Ergebnissen bei Eisendisilizid, eine starke Zwillingsbildung, die jedoch in der SiO-Schicht nicht beobachtet werden können.

Um weitere Erkenntnisse über die Mikrostruktur zu gewinnen, wurden diese Proben mit Auger Elektronenspektroskopie (AES) tiefenaufgelöst untersucht. Dabei läßt sich durch die für die einzelnen Bindungszustände charakteristische Linienverschiebung die Koordination des Sauerstoffs bestimmen. Abb. 5.34 zeigt die Messdaten in Abhängigkeit von der Tiefe.

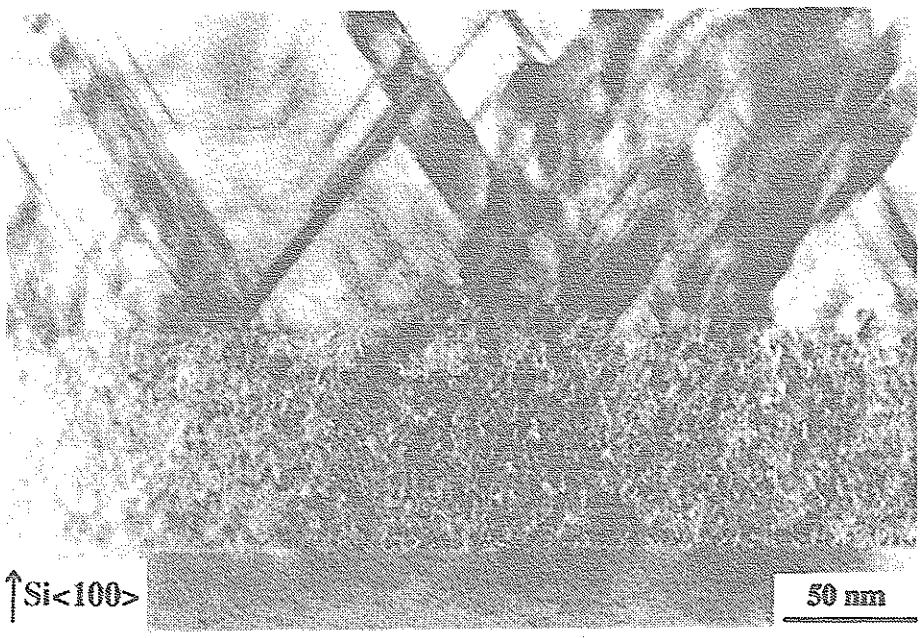


Abb. 5.33: *XTEM Aufnahme einer bei 800°C abgeschiedenen Probe mit einer Sauerstoff-Peakkonzentration von 20 at% und einer Minimalausbeute im Deck-Silizium von 28%. Deutlich erkennbar sind die Zwillinge im Deck-Silizium sowie das Fehlen großer Ausscheidungen in der sauerstoffhaltigen Schicht.*

Die untere Kurve zeigt den gesamten Sauerstoffanteil, der sich nach erfolgter Normierung zu etwa 14% (im "Peak") ergibt. Die darüberliegende Kurve stellt nun denjenigen Sauerstoffanteil dar, der als SiO vorliegt (aufgrund der fehlenden Normierung liegt sie oberhalb der Vorgenannten).

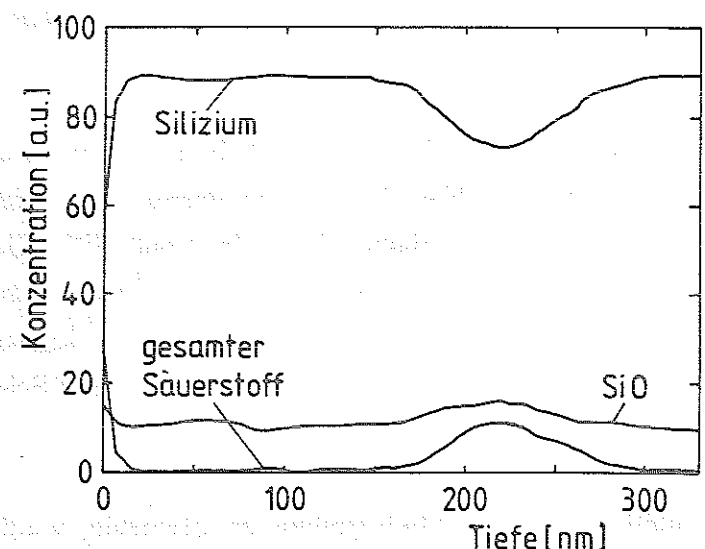


Abb. 5.34: *AES-Spektum einer ungetemperten bei 800°C hergestellten Probe. Erkennbar ist der zu SiO gebundene Anteil des Sauerstoffs. SiO_2 wird nicht beobachtet.*

Dabei handelt es sich um ca. 45% des gesamten vorliegenden Sauerstoffs. SiO_2 wurde nicht gefunden, so daß der restliche Sauerstoff weder zu SiO noch zu SiO_2 gebunden ist. Die obere Kurve zeigt das Silizium.

Einen sehr erstaunlichen experimentellen Befund zeigen die Abb. 5.35 und 5.36.

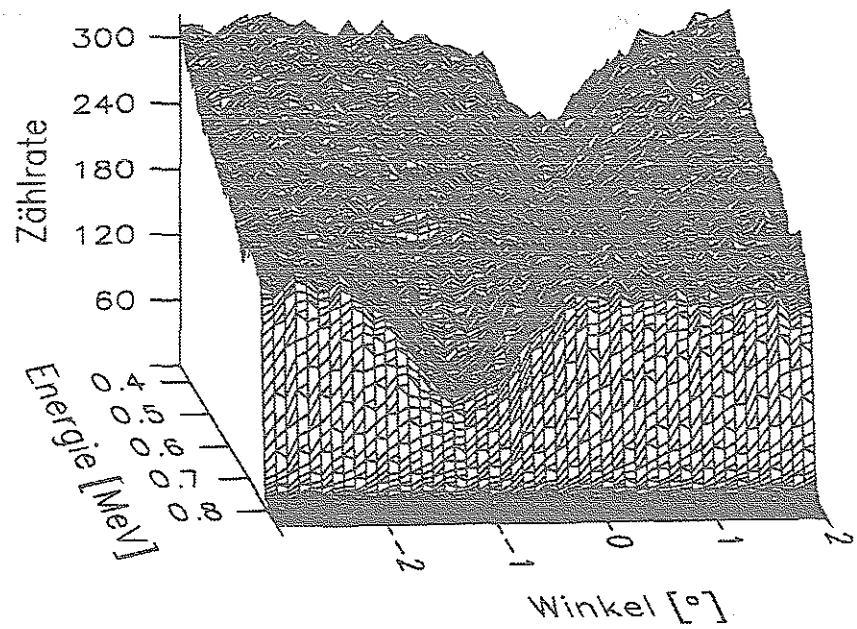


Abb. 5.35: *RBS-Spektren in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel des Ionenstrahls. Deutlich sichtbar ist die Verkippung von ca. 1.5° des Deck-Siliziums gegenüber dem Substrat.*

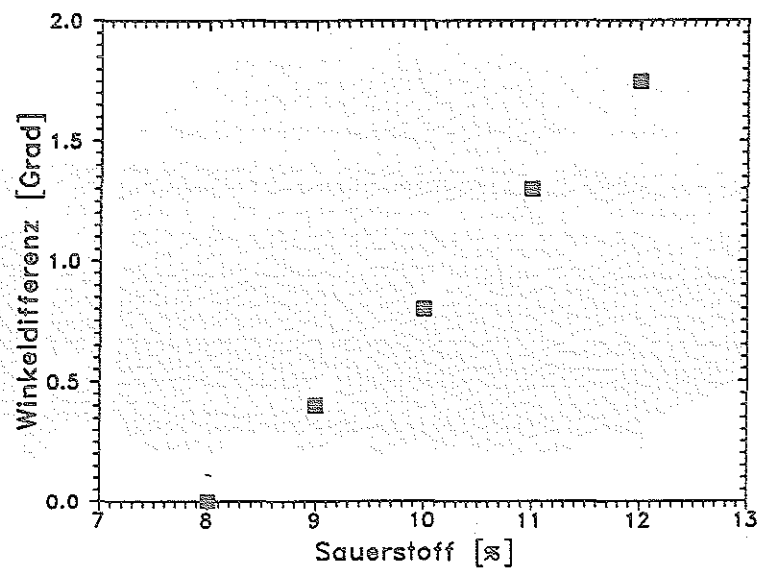


Abb. 5.36: *Verkippungswinkel zwischen Wafer und Deck-Silizium in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration (ungetemperte Proben). Die Verkippung wird mit zunehmendem Sauerstoffgehalt größer.*

In Abb. 5.35 sind RBS-Spektren einer Probe (T_S=800°C , 20 at% Sauerstoff) als Funktion des Einfallswinkels des Ionenstahls dargestellt. Deutlich erkennt man, daß das Substratmaterial und das Deck-Silizium nicht in der gleichen Richtung Channeling zeigen. Die Verkippung des Deck-Siliziums gegenüber dem Substrat beträgt ca. 1.5°.

Eine genauere Untersuchung zeigt, daß die Größe der Verkippung von der eingebauten Sauerstoffmenge abhängt. Abb. 5.36 zeigt dies für Proben, die alle von dem gleichen 3 Zoll Wafer stammen (Ts=750°C) und die aufgrund der bereits diskutierten Inhomogenität des SiO-Profils unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen aufweisen. Deutlich erkennt man die Zunahme der Verkippung bei zunehmendem Sauerstoffanteil. Dabei zeigen die Channeling-Untersuchungen, daß parallel dazu die Kristallqualität des Deck-Siliziums schlechter wird.

5.2.1.3 Strukturelle Eigenschaften nach der Temperung

Abb. 5.37 zeigt das XTEM Bild einer 5.5 h bei 1200°C getemperten Probe. Ungetempert wurde diese Probe bereits in Abb. 5.32 und 5.33 vorgestellt. Durch die Temperung zieht sich das Sauerstoffprofil leicht zusammen, wodurch sich die Sauerstoff-Peakkonzentration von 20 auf 25 at% erhöht. Die Minimalausbeute des Deck-Siliziums verändert sich, analog zu $FeSi_2$ (Kap. 5.1.3.1), kaum. Deutlich sind die Zwillinge erkennbar. Die vergrabene Schicht zeigt nicht mehr die scharfen Grenzflächen wie Abb. 5.33. Es scheinen sich einzelne größere Ausscheidungen gebildet zu haben. Tempern bei höheren Temperaturen führt zu keinem weiteren Zusammenziehen des Profils, sondern bewirkt deren Auseinanderlaufen.

Abb. 5.37: XTEM Aufnahme einer 5.5 h bei 1200°C getemperten Probe. Die Zwillinge im Deck-Silizium sind deutlich erkennbar.

Besser gelingt die Schichtbildung für Proben mit einem höheren Ausgangssauerstoffgehalt, deren kristallines Wachstum des Deck-Siliziums dadurch allerdings verloren geht. Abb. 5.38 zeigt die RBS-Spektren einer ungetemperten Probe (T_S=800°C) mit 30 at% Sauerstoff sowie

die 5.5 h bei 1300°C getemperte Probe, deren Sauerstoff-Peakkonzentration mit 55 at% schon nahe an den 66 at% einer geschlossenen SiO_2-Schicht liegt. Aufgrund des höheren Sauerstoffanteils der ungetemperten Probe sind hier höhere Temperaturen möglich, wobei man deutlich das Zusammenlaufen des Profils erkennt.

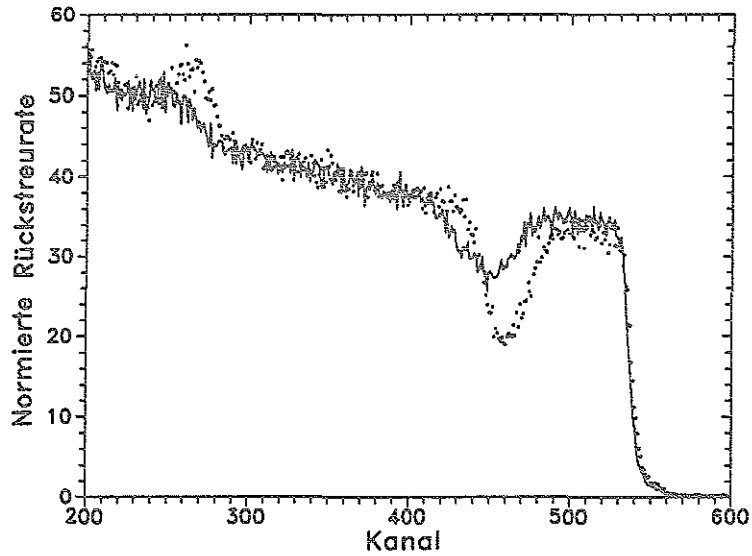


Abb. 5.38: *RBS-Spektren einer ungetemperten (durchgezogene Linie) und der 5.5 h bei 1300°C getemperten (Punkte) Probe. Das Zusammenlaufen des SiO-Profils bei der Temperung ist deutlich sichtbar.*

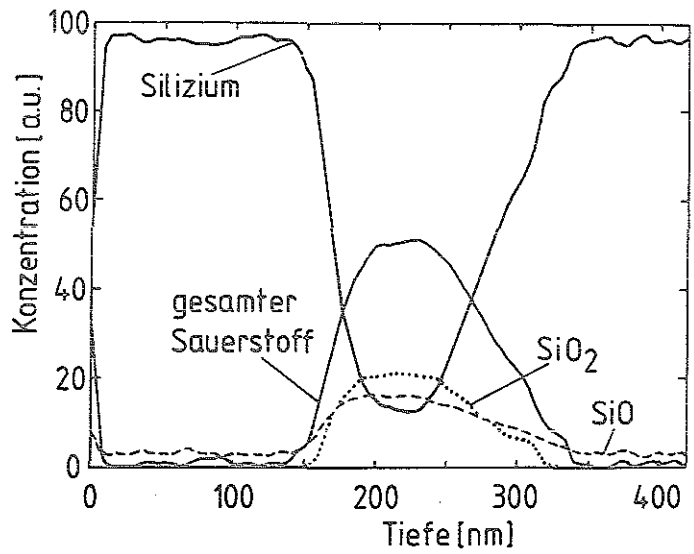


Abb. 5.39: *AES-Spektrum einer 5.5 h bei 1200°C getemperten Probe. Die Bildung von SiO_2 durch die Temperung ist erkennbar.*

Um die Änderung der chemischen Bindung des Sauerstoffs durch die Temperung zu untersuchen, wurden wieder AES-Untersuchungen durchgeführt. Abb. 5.39 zeigt das Spektrum nach einer 5.5 stündigen Temperung bei 1200 °C. Man erkennt, daß hier, im Gegensatz zu der ungetemperten Probe, neben SiO auch SiO_2 gefunden wird. Der Gesamtsauerstoffanteil macht 52 at% aus, wovon ca. 80% als SiO_2 vorliegen und der Rest als SiO. Anders gebundener Sauerstoff wird nicht beobachtet.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 1300°C steigt der Sauerstoffanteil auf 62 at% nach 5.5 stündiger Temperung, wovon 97 at% als SiO vorliegen. Somit hat sich aus dem anfänglichen SiO-Profil eine nahezu geschlossene vergrabene SiO_2-Schicht gebildet. Aufgrund der starken Gitterstörung des Deck-Siliziums kommt es bei weiterer Temperaturerhöhung zur Diffusion von Sauerstoff zur Oberfläche und damit zur Zerstörung der Schicht.

Einen Ausweg, um die Defekterzeugung in dem Si zu umgehen, wurde durch die Kodeposition bei Raumtemperatur mit nachfolgender Temperung untersucht. Abb 5.40 zeigt die RBS- und Channeling-Spektren einer Probe mit sehr geringem Sauerstoffgehalt. Trotzdem gelang es auch nach 5.5 h bei 1300°C nicht, das Silizium vollständig zu rekristallisieren. Für höhere Sauerstoffgehalte zeigt sich dieses Verhalten noch wesentlich ausgeprägter, wodurch die Bildung einer unter kristallinem Si vergrabenen Schicht verhindert wird.

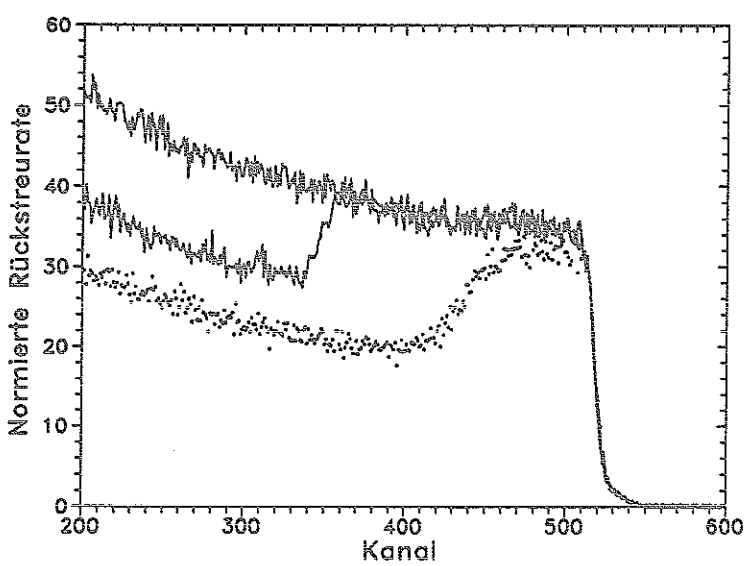


Abb. 5.40: RBS- und Channeling-Spektren einer bei Raumtemperatur mit einem geringen Sauerstoffgehalt abgeschiedenen Probe (durchgezogene Linien) sowie das Channeling-Spektrum der 5.5 h bei 1300°C getemperten Probe (Punkte).

5.2.2 Kodeposition von Silizium und molekularem Sauerstoff durch MBE

Die Ergebnisse der bereits in Kap. 4.1.2 beschriebenen Kodeposition von Si und molekularem Sauerstoff werden hier kurz beschrieben. Abb. 5.41(a) verdeutlicht, daß die, der Ref. [88] entsprechenden experimentellen Bedingungen (T_s=680°C, p_{O_2}=4 x 10^{-6} mbar), nicht zu einem kristallinen Wachstum des Deck-Silizium bei einem vergleichbaren Sauerstoffanteil führen (27 at%). Die Temperung (Abb. 5.41(b)) bei 1200°C 5.5 h lang führt jedoch auch hier zu einem Zusammenlaufen des Profils (Sauerstoff-Peakkonzentration 45 at%).

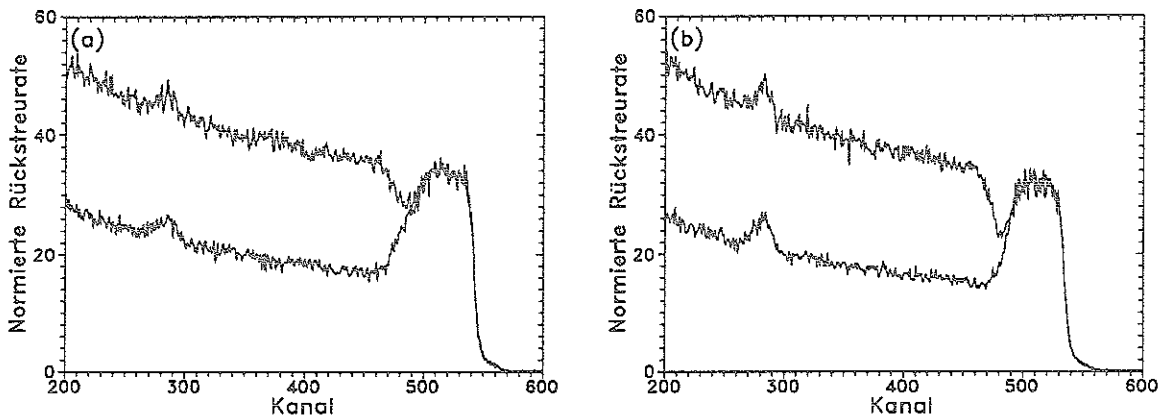


Abb. 5.41: RBS- und Channeling-Spektren einer durch Kodeposition von Si und O_2 bei 680°C hergestellten Probe (a) vor und (b) nach einer 5.5 stündigen Temperung bei 1200°C. Die Sauerstoffpeak-Konzentration nimmt durch die Temperung von 27 auf 45 at% zu.

Ebenfalls durchgeführte AES-Untersuchungen zeigen, daß auch in diesem Fall bei der ungetemperten Probe kein SiO_2 vorhanden ist und ca. 50% des gesamten Sauerstoffs als SiO gebunden ist. Bei der Temperung erfolgt wieder die Umwandlung in SiO_2 (77%), wobei bei 1200°C noch ein Restanteil von 23% SiO verbleibt.

5.2.3 Kodeposition von Silizium und molekularem Sauerstoff durch LPCVD

Die Beeinflussung der Kristallqualität bei der LPCVD (Niederdruck-Gasphasendeposition) zeigt. Abb. 5.42. Aufgetragen ist dort die Minimalausbeute (volle Kreise) sowie der prozentual eingebaute Sauerstoff (offene Kreise) in Abhängigkeit von dem Sauerstofffluß. Da diese Proben nicht mit Silizium überwachsen wurden, beziehen sich die angegebenen Werte auf die sauerstoffhaltige Schicht. Hergestellt wurden die Proben bei einer Substrattemperatur von 750°C. Deutlich erkennt man die wiederum starke Abhängigkeit der Substrattemperatur von der eingebauten Sauerstoffmenge. Ab etwa 7 bis 10 at% Sauerstoff wird kein Channeling mehr beobachtet. Auch eine Temperaturerhöhung auf 820°C (nicht gezeigt) liefert ab 10 at% Sauerstoff vollständig polykristallines Wachstum. Somit eignet sich diese Methode in dem

untersuchten Temperaturbereich weniger gut zur Schichtherstellung, als die Kodeposition von Si und SiO.

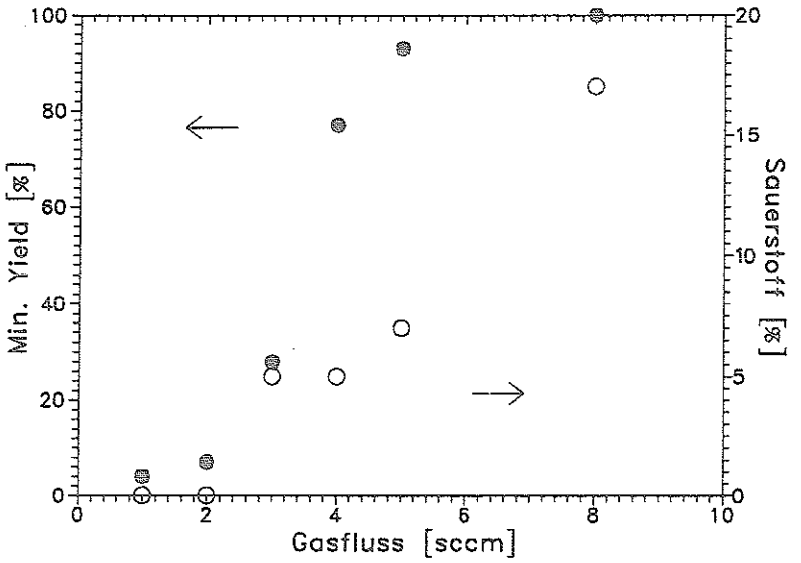


Abb. 5.42: *Minimalausbeute (volle Kreise) und Sauerstoffanteil (offene Kreise) von mittels LPCVD bei 750°C hergestellten Proben. Ab 7 bis 10 at% Sauerstoff wird kein Channeling mehr beobachtet.*

6. DISKUSSION

Das Kapitel beginnt mit der Diskussion der in Kap. 5.1 beschriebenen Ergebnisse über Eisendisilizid. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse des allotaktischen Wachstums vergrabener Siliziumdioxid Schichten diskutiert. Beide Teile schließen mit einer Bewertung der einzelnen Systeme bezüglich ihrer Eignung für die Allotaxie.

6.1 Eisendisilizid

6.1.1 Einfluß der Wachstums- und Temperparameter auf die Bildung von vergrabenem Eisendisilizid

Die in Kap. 5.1.1 und 5.1.2 vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Kristallqualität als auch die Ausscheidungsgröße von der Substrattemperatur und der Eisen-Peakkonzentration beeinflußt werden. Dabei wird eine akzeptable Kristallqualität des Deck-Siliziums (χ_{min}≈20%) erst bei Temperaturen oberhalb 650°C erreicht (Abb. 5.1(a)). Dies läßt sich mit der bei höheren Temperaturen verbesserten Si Epitaxie erklären. Weiterhin zeigen die in Abb. 5.6 und 5.8 dargestellten XTEM Aufnahmen, daß mit der Temperaturerhöhung eine starke Vergrößerung der Ausscheidungen auftritt. Bei gleichem Volumenanteil nimmt jedoch mit wachsendem Ausscheidungsradius der Flächenanteil der Silizidausscheidungen ab. Dies bedingt, daß für höhere Temperaturen eine größere Si-Fläche zur Übertragung der Kristallinformation beiträgt, was ebenfalls die Epitaxie verbessert. Ein dritter, ebenfalls durch die Ausscheidungsgröße beeinflußter Faktor, der sich auf die Kristallqualität des Deck-Si auswirkt, wird aus Abb. 5.6(b) deutlich. Dort erkennt man, daß die Bildung von Silizium Zwillingen mit der Ausscheidungsbildung korreliert ist, wobei die bereits bei den ersten Ausscheidungen gebildeten Zwillinge zum Teil bis zur Oberfläche durchwachsen. Die große Anzahl der bei niedrigen Temperaturen erzeugten Ausscheidungen führt zu einer hohen Dichte von Zwillingen und damit zu einer starken Störung des Deck-Siliziums. Bei höheren Substrattemperaturen (d.h. größere Ausscheidungen) ist die Zwillingsdichte verringert und die Kristallqualität verbessert. Weiterhin zeigte sich, daß sich diese Defekte durch die Temperung nicht ausheilen lassen (s.u.).

Neben dem Silizium wird auch die Kristallinität des Eisendisilizids stark von der Temperatur beeinflußt. Wie Abb. 5.1(b) verdeutlicht, kommt es nach der Temperung bereits für Substrattemperaturen oberhalb von 575°C zu einer deutlichen Verbesserung der Kristallqualität. Erklären läßt sich dies mit der Bildung von epitaktischen α-$FeSi_2$-Ausscheidungen bei steigender Depositionstemperatur. Die EELS- und TED-Untersuchungen in Abb. 5.8 zeigen interessanterweise, daß bereits bei Temperaturen von 650°C der überwiegende Teil aus epitaktischen α-$FeSi_2$ Ausscheidungen besteht. Die Bildung von

α-$FeSi_2$ bei Temperaturen unterhalb der von dem Phasendiagramm vorgegebenen Temperatur von 937°C wird auch von anderen Autoren beobachtet [16,17,18,19,20] (vgl. Kap. 3.1.1). Bei der Stabilisierung von α-$FeSi_2$ bei niedrigen Temperaturen scheinen, ähnlich wie bei dem metastabilen CsCl- und γ-$FeSi_2$, die geringe Gitterfehlanpassung und damit einhergehend die geringere elastische Energie und möglicherweise auch kleinere Grenzflächenenergien eine zentrale Rolle zu spielen.

Neben der Substrattemperatur wird die Kristallqualität und die Ausscheidungsgröße auch durch die Eisen-Peakkonzentration beeinflußt. Dabei ist wiederum der Einfluß auf das Si geringer als auf das $FeSi_2$ (Abb. 5.2). Für eine Temperatur von 650°C ergibt sich ein maximal zulässiger Eisenanteil von etwa 26 at%. Höhere Konzentrationen führen zu einer so starken Störung des Deck-Siliziums, daß es bereits bei der Deposition oder spätestens bei der nachfolgenden Temperung zu einer verstärkten Eisendiffusion entlang der Korngrenzen zur Oberfläche kommt. Dies erklärt die Abnahme der Eisenkonzentration nach der Temperung von Proben mit einer hohen Eisen-Peakkonzentration in Abb. 5.3 und verhindert somit die Bildung geschlossener Schichten.

Im Folgenden soll der Einfluß der Temperung auf die Mikrostruktur diskutiert werden. Wie in Kap. 5.1.1.3 beschrieben, ist die direkte Bildung einer vergrabenen β-$FeSi_2$-Schicht durch nur einen Temperschritt unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur nicht möglich. Dieses Ergebnis deckt sich mit denjenigen für die Ionenstrahlsynthese [23]. Nach Mantl [11,12] ergibt sich für Eisendisilizid erst für Temperaturen oberhalb von etwa 1000°C ein hinreichend großer Diffusionsstrom, der durch das Produkt aus Gleichgewichtslöslichkeit c_∞ und Diffusionskonstante D bestimmt wird (vgl. Kap. 2 Abb. 2.4). Dabei setzt sich die theoretisch benötigte Aktivierungsenergie aus den bereits genannten Energien für Löslichkeit und Diffusion zu 3.62 eV zusammen. Dieser nach der Theorie der Ostwald-Reifung erwartete Wert konnte experimentell mit 3.63 eV bestätigt werden [100]. Wie aus dem Phasendiagramm und der Bestimmung der Kristallqualität sowie des Widerstandes (Abb. 5.4) deutlich wird, findet bei Temperaturen zwischen 900 und 950°C der Phasenübergang zu α-$FeSi_2$ statt. Dabei ändert sich der Widerstand drastisch. Die schlechtere Minimalausbeute der bei 800 bis 850°C getemperten Proben (Abb. 5.4(a)) gegenüber der ungetemperten (50%) zeigt, daß bei der Temperung unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur das nach der Deposition bereits existierende α-$FeSi_2$ umgewandelt wird. Bei der Temperung oberhalb von 950°C hingegen wachsen die bereits existierenden α-$FeSi_2$-Ausscheidungen zusammen und bilden eine vergrabene Schicht. Dabei ist die geringe Widerstandsverbesserung in dem Temperaturbereich zwischen 950 und 1170°C auf die fortschreitende Schichtbildung und die weitere Verbesserung der Kristallqualität zurückzuführen. Abb. 5.5 zeigt eine zusammenhängende Schicht erst ab Temperaturen von 1050°C gebildet (Temperzeit 5 s). Oberhalb von 1170 bis 1180°C kommt es zur Auflösung der Schichten und damit verbunden

zu einer starken Widerstandszunahme. Die besten Schichtqualitäten werden für Temperzeiten von 10 bis 20 s bei Temperaturen zwischen 1150 und 1170°C erreicht.

Die Bildung zusammenhängender Schichten wird ebenfalls durch die Eisen-Peakkonzentration und die Eisenmenge nach dem Aufdampfen beeinflußt. So ziehen sich bei 650°C hergestellte Proben mit einer Schichtdicke von weniger als 105 nm auch bei hohen Eisen-Peakkonzentrationen nach der Temperung nicht zu einer geschlossenen Schicht zusammen (Abb. 5.3). Für dickere Schichten (>120 nm) ist dies hingegen möglich. Aufgrund der "zigarrenförmigen" großen Ausscheidungen (Abb. 5.8) muß somit bei abnehmender Schichtdicke die Substrattemperatur verringert werden, um kleinere Ausscheidungen zu erzeugen. Die Substrattemperatur ist aber nach unten begrenzt, da sonst ein epitaktisches Wachstum nicht möglich ist. Eine genaue Angabe über die minimal benötigte Peakkonzentration kann anhand der vorhandenen Ergebnisse nicht gemacht werden. Bei 650°C und einer Schichtdicke von 120 nm reichen jedoch 22 bis 23 at% Eisen aus, um zusammenhängende Schichten zu erhalten. Dies steht im Widerspruch zur Ionenstrahlsynthese, bei der mindestens 27 at%, also fast eine zusammenhängende α-$FeSi_2$-Schicht bereits nach der Implantation, benötigt werden [23]. Allerdings ist dabei das gänzlich unterschiedliche Ausscheidungsprofil zu beachten. Bei $CoSi_2$ sind die Peak-Konzentrationen mit 19 at% (IBS) [1,101] und 20 at% (Allotaxie) [97] nahezu gleich. Dies erklärt sich dadurch, daß sich die jeweiligen Ausscheidungsprofile wesentlich ähnlicher sind. Die Mindest-Peakkonzentration ergibt sich dadurch, daß sich die Ausscheidungen im Zentrum der Verteilung bereits nach der Deposition berühren müssen. Die Notwendigkeit einer Mindestpeakkonzentration wurde neuerdings durch theoretische Skalenargumente bekräftigt [102].

Die für die Epitaxie benötigten hohen Substrattemperaturen und die damit einhergehende Bildung großer Ausscheidungen wirkt sich empfindlich auf die Schichtbildung bei der Temperung aus. Wie in Kap. 6.1.2 noch diskutiert wird, erreichen die Ausscheidungen bereits bei 650°C eine Größe, die das Zusammenwachsen zu einer vollständig glatten Schicht verhindert. Bei Temperaturen von 700°C ist es, zumindest für Schichtdicken unterhalb von 150 nm, nicht mehr möglich, eine zusammenhängende Schicht zu erzeugen. Dies begrenzt aber die, aus Sicht einer verbesserten Epitaxie, durchaus wünschenswerte weitere Erhöhung der Substrattemperatur.

Ein schwerwiegendes Problem stellt die bereits erwähnte Zwillingsbildung in dem Deck-Silizium dar. Aus den Abb. 5.6, 5.9 und 5.10 kann man entnehmen, daß die energetisch bevorzugten Si{111}-Ebenen die Grenzflächen zwischen den Zwillingen bilden. Diese wachsen z.T. unverändert bis zur Waferoberfläche durch. Die Draufsicht-TEM Aufnahme (Abb. 5.9) zeigt, daß auch die $FeSi_2$-Ausscheidungen durch die Si{111}-Flächen begrenzt

werden. Problematisch ist vor allem, daß zwar die Größe der Zwillinge mit steigender Substrattemperatur zunimmt, aber die Temperung auch bei hohen Temperaturen nicht zu ihrer Auflösung führt (Abb. 5.13).

Um diese α-$FeSi_2$-Schichten in β-$FeSi_2$ umzuwandeln, wird, wie in Kap. 5.1.1.3 beschrieben, unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur (937°C) eine zweite Temperung durchgeführt. Die Stabilität der α-$FeSi_2$-Schicht ist allerdings auch noch unterhalb dieser Temperatur so groß, daß eine Phasenrückumwandlung erst für Temperaturen unterhalb von 825°C möglich ist. Dies läßt sich damit erklären, daß auch bei der vergrabenen α-$FeSi_2$-Schicht, wie bei den Ausscheidungen auch, die geringe Gitterfehlanpassung und damit einhergehend die geringere elastische Energie und möglicherweise auch kleinere Grenzflächenenergien zu einer Stabilisierung der Schicht führen. Das Phasendiagramm, das diese Einflüsse nicht berücksichtigt, gilt nur für Volumenproben und ist somit nicht unbedingt auf Ausscheidungen und dünne Schichten anwendbar. Die Umwandlung setzt spontan nur an den Probenrändern ein. Eine homogene Umwandlung wurde für 5x5 mm^2 große Proben durch die beschriebene Defekterzeugung erreicht [58]. Problematisch gestaltet sich hierbei allerdings das langsame Fortschreiten der Wachstumsfront von den Probenecken zur Mitte hin. Übersteigen die Probenmaße 5x5 mm^2, so wird die in den Ecken erzeugte β-$FeSi_2$-Schicht bereits wieder zerstört, bevor in der Mitte das α-$FeSi_2$ umgewandelt wurde. Eine homogenere Defekterzeugung, z.B. durch ein Netzwerk von Spannungspulsen oder auch die Defekterzeugung durch Ionenstrahlimplantation [58], könnten dieses Problem evtl. lösen. Weiterhin wird, wie bei α-$FeSi_2$ auch, eine Mindestschichtdicke benötigt, um zusammenhängende β-$FeSi_2$-Schichten zu erhalten. Für eine Substrattemperatur von 650°C liegt diese bei ca. 135 nm. Durch die sich ändernde Dichte ergibt sich daraus 97 nm dickes β-$FeSi_2$. Eine solche drastische Schichtdickenänderung bei der Phasenrückumwandlung wird auch von anderen Autoren beobachtet [23,103] und führt durch die damit einhergehende Diffusion sowie die großen Volumenänderungen und Spannungen zu einer weiteren Erschwerung der Phasenrückumwandlung. Dies kann eine Ursache für die in Abb. 5.22 (Draufsicht TEM von β-$FeSi_2$) beobachtete, stark inhomogene Phasenrückumwandlung sein. Der Mechanismus der Phasenrückumwandlung wird deutlich durch die bereits in Kap. 5.1.3.2 beschriebene Abhängigkeit der Eisenleerstellen-Konzentration von den Temperbedingungen. Durch eine, der eigentlichen Schichtbildung nachfolgende zweite Temperung bei 800°C, läßt sich die Anzahl der Eisenleerstellen kontinuierlich von 19 auf 13% verringern. Dies liegt in dem von dem Phasendiagramm (Abb. 3.1) vorgegebenen Stabilitätsbereich von α-$FeSi_2$. Bei der weiteren Verringerung der Eisenleerstellen übersteigt der Eisenanteil den maximal erlaubten Wert und die α-Phase wird instabil, wodurch es zur Umwandlung in die β-Phase kommt.

6.1.2 Mikrostruktur und Epitaxierelationen der Si/α-$FeSi_2$/Si und Si/β-$FeSi_2$/Si Heterostrukturen

Die RBS- und Channeling-Untersuchungen ergeben für die getemperten α-$FeSi_2$-Schichten eine sehr gute Kristallqualität, mit einer Minimalausbeute von lediglich 12%. Eine solche Qualität wurde bisher für keine anders hergestellten α-$FeSi_2$-Schichten erreicht (Abb. 5.11(b)). Für mit Ionenstrahlsynthese erzeugte Proben ergibt sich χ_{min}=63% nach der Temperung, was auf ein lediglich teilweise epitaktisches Wachstum schließen läßt [104]. Die bessere Kristallqualität der mittels Allotaxie hergestellten Proben läßt sich durch die bereits während der Deposition epitaktisch wachsenden, zigarrenförmigen α-$FeSi_2$-Ausscheidungen erklären. Bei der Temperung wachsen diese Ausscheidungen einkristallin in lateraler Richtung weiter, bis sie eine geschlossene Schicht bilden. Querschnitts und Draufsicht TEM Untersuchungen (nicht gezeigt) machen jedoch deutlich, daß diese Schicht aus Körnern mit einer Größe von etwa 100 bis 500 nm besteht. Dies liegt unterhalb der mit SPE hergestellten α-$FeSi_2$-Korngrößen, die bei 1 bis 2 µm liegen [21]. Wichtig erscheinen die noch zu diskutierenden drei azimuthalen Orientierungen der Kristallite zu sein, mit denen die Ausscheidungen bereits während der Deposition aufwachsen. Der mittlere Durchmesser dieser in der ungetemperten Probe unterschiedlich aufwachsenden zigarrenförmigen Ausscheidungen liegt mit etwa 50 bis 100 nm etwas unterhalb der beobachteten Korngröße der getemperten Probe (Abb. 5.8(a) und 5.9). Da sich die Ausscheidungen teilweise berühren (vgl. Abb. 6.1(c)), liegt auch deren mittlerer Abstand in der gleichen Größenordnung. Die kleine Korngröße bei der getemperten Probe läßt sich nun durch das Wachstum dieser Ausscheidungen (der ungetemperten Probe) erklären. Dabei bleiben die unterschiedlichen azimuthalen Orientierungen erhalten, so daß zwangsläufig Domänen unterschiedlicher kristallographischer Richtungen entstehen müssen. Auf die azimuthalen Orientierungen wird bei der Diskussion der Epitaxierelationen näher eingegangen.

Die größere Rauhigkeit der oberen α-$FeSi_2$ Grenzfläche gegenüber der unteren läßt sich ebenfalls durch die Ausscheidungsform vor der Temperung erklären. Dabei betrachten wir jetzt jedoch die Ausscheidungen in Wachstumsrichtung. An der Unterseite sind sie abgeflacht, wohingegen sie an der Oberseite schärfere Spitzen ausbilden. Die Ausscheidungsform, und damit auch die Ausbildung dieser Spitzen im Deck-Silizium, läßt sich sehr gut anhand einer Serie von, in unterschiedlichen Tiefen erstellten, Draufsichts TEM Aufnahmen erkennen (Abb. 6.1, T_S=650°C). Abb. 6.1(a) zeigt einen Schnitt durch das Deck-Silizium. Neben den Si-Zwillingen sind nur wenige kleine Eisendisilizid-Ausscheidungen erkennbar, die durch einzelne, weit in das Deck-Silizium hineinragende, Spitzen hervorgrufen werden. Abb. 6.1(b) zeigt einen etwas tiefer liegenden Schnitt, was zu einer Querschnittsvergrößerung und einer größeren Häufigkeit der Ausscheidungen führt. Der Schnitt bei Abb. 6.1(c) schließlich liegt so tief innerhalb der Schicht, daß bereits das

Zusammenwachsen einzelner Ausscheidungen erkennbar ist. Abb. 6.1(d) soll schematisch die Lage der einzelnen Draufsichts TEM Aufnahmen verdeutlichen.

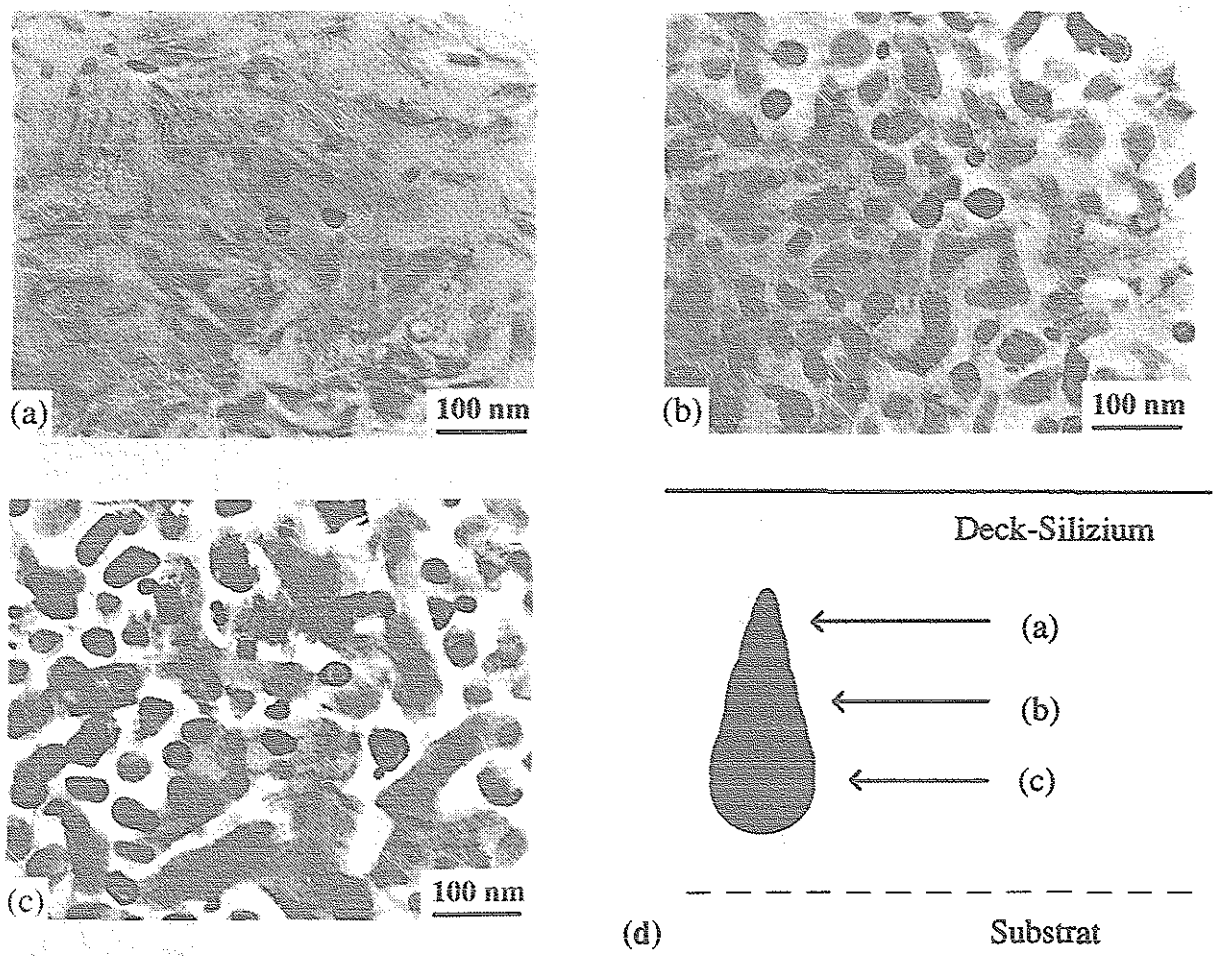


Abb. 6.1: *Draufsichts TEM Aufnahmen einer ungetemperten bei 650°C mit 23 at% hergestellten Probe. Bild (d) veranschaulicht die Lage der in verschiedenen Tiefen angefertigten Aufnahmen (a) bis (c). Dabei sind die $FeSi_2$-Ausscheidungen dunkel und die Si-Matrix hell.*

Die Entstehung der Spitzen wird durch das Weiterwachsen einzelner Ausscheidungen bei Verringerung der aufgedampften Eisenmenge begünstigt. Ähnliche Beobachtungen werden auch für die Allotaxie von $CoSi_2$ gemacht [98], wobei sich jedoch die Ausscheidungsgrößenprofile stark unterscheiden. Die mit ca. 200 nm die Schichtdicke nach der Temperung weit überschreitende Ausscheidungsgröße und die $FeSi_2$-Spitzen im Deck-Silizium führen zu der beobachteten Rauhigkeit nach der Temperung. Mit abnehmender Schichtdicke verstärkt sich dieser Effekt (bei konstanter Substrattemperatur). Zur Glättung der Schichten könnte die Allotaxie mit einem weiteren neuen MBE-Verfahren, der Endotaxie, verbunden werden. Bei diesem erstmals für $CoSi_2$ verwendeten Verfahren [105,106] wird, ebenfalls stark unterstöchiometrisch, Si und Co gleichzeitig verdampft und anschließend mit Si überwachsen. So werden, wie bei der Allotaxie auch, isolierte vergrabene $CoSi_2$-

Ausscheidungen erzeugt. Die Schichtbildung findet allerdings nicht durch die thermische Nachbehandlung statt, sondern durch extrem langsame Deposition von Co (0.003 bis 0.01 nm/s) auf das geheizte Substrat. Das Co diffundiert von der Oberfläche zu den Bereichen zwischen den Ausscheidungen hin und bildet schließlich eine geschlossene Schicht. Da die Diffusion (D_0=0.0013 cm^2/s, E_0=0.68 eV) und Löslichkeit (C_0=1.8 x 10^{26} cm^{-3}, E_0=2.94 eV) von Eisen mit der von Cobalt vergleichbar ist, sind ähnliche Experimente für $FeSi_2$ denkbar, die dann in Verbindung mit der Allotaxie zu einer Glättung der Schichten führen könnten.

Die hochauflösenden TEM Untersuchungen (Abb. 5.15) zeigen deutlich das epitaktische Wachstum von α-$FeSi_2$ auf Si(111) (Elektronenstrahl in Si[-110] Richtung). Deutlich sichtbar sind die α-$FeSi_2$(020)- bzw. (002)-Ebenen, die zu den Si(111)-Ebenen einen Winkel von ca. 55° bilden. Auffällig ist der fast regelmäßige helle Kontrast entlang der Si/α-$FeSi_2$-Grenzfläche. Eine genaue Analyse zeigt, daß der Kontrast vorwiegend durch eine eingeschobene α-$FeSi_2$-Ebene hervorgerufen wird. Der mittlere Kontrastabstand beträgt 6.7 nm. Aus der Gitterfehlanpassung zwischen Si und α-$FeSi_2$ (-3.9% in Si[11-2]-Richtung), läßt sich der mittlere Versetzungsabstand berechnen. Unter der Annahme, daß es sich um Si-60° Versetzungen handelt, ergibt sich ein Abstand von 8.5 nm. Berücksichtigt man ferner, daß der beobachtete Versetzungsabstand (6.7 nm) dadurch, daß es sich um teilweise aufgespaltene Si-60° Versetzungen handelt, auf 8.3 nm anwächst, so deutet dies auf ein nahezu vollständig relaxiertes Wachstum der α-$FeSi_2$-Schicht auf dem Si(111) hin. Ein solche Relaxation wird auch für mittels der Template-Technik hergestelltes α-$FeSi_2$ beobachtet [18]. Eine abschließende Aussage über den Relaxationsgrad, der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben, ist jedoch erst nach einem detailierteren Studium der Versetzungen möglich. Neben den Versetzungen sind auch atomare Stufen der Grenzfläche an der Kontrastentstehung beteiligt. Der Einfluß dieser Stufen wird noch diskutiert.

Abb. 5.13(a) und (b) zeigen, daß die für die ungetemperten Proben beobachteten Si-Zwillinge auch nach der Temperung noch existieren. Dabei erkennt man, daß das Zwillingswachstum teilweise unterhalb der Silizidschicht beginnt. Dies läßt sich durch die bereits in Kap. 6.1.1 beschriebene Zwillingsentstehung an $FeSi_2$-Ausscheidungen erklären. Die Schichtbildung unterbricht diese Zwillinge, kann deren Fortsetzung in das Deck-Silizium hinein jedoch nicht verhindern. Daraus läßt sich die hohe thermische Stabilität der bereits während der Deposition entstandenen Zwillinge erkennen.

Die Probleme der Phasenrückumwandlung von α-$FeSi_2$ nach β-$FeSi_2$ wurden bereits in Kap. 6.1.1 diskutiert. Die Channeling Messungen lassen kein epitaktisches Wachstum der entstandenen β-$FeSi_2$ Körner erkennen. Die Ionenstrahlsynthese liefert hier mit einem χ_{min} von 54% ein besseres Ergebnis [104]. Dies ist überraschend, da die Ausgangsqualität der

durch die Allotaxie hergestellten α-$FeSi_2$-Schichten wesentlich besser ist. Da jedoch der genaue atomare Ablauf der Phasenumwandlung im Detail nicht geklärt ist, läßt sich der Einfluß der α-$FeSi_2$ Qualität auf das entstehende β-$FeSi_2$ nicht abschätzen. Hinzu kommt eine starke Abhängigkeit der Phasenumwandlung von den mikroskopischen Eigenschaften (vgl. Kap. 3.1.1). Somit kann, trotz der Ähnlichkeit von Allotaxie und IBS, die Phasenrückumwandlung bei sehr unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten ablaufen, z.B. mit einer mit 5 h wesentlich kürzeren Umwandlungszeit bei der Allotaxie gegenüber 17 bis 20 h bei der Ionenstrahlsynthese (gleiche Temperaturen (800°C) und Schichtdicken).

Die Querschnitts und Draufsicht TEM Untersuchungen zeigen auch für β-$FeSi_2$ einzelne Körner (Abb. 5.23(a)). Dabei werden Korngrößen von bis zu 1 µm beobachtet. Damit liegen diese im Bereich der mittels der Template-Technik erzielten β-$FeSi_2$ Korngrößen von einigen µm [32]. Es ist jedoch nicht klar, inwieweit die in Abb. 5.22 beobachteten Inhomogenitäten auf die einzelnen Körner zurückzuführen sind. HRTEM Untersuchungen zeigen, analog zu mit IBS hergestellten Proben [33], eine zufällige Verkippung der Körner um mehrere Grad auf. Neben der, durch die Kristallstruktur stark erhöhten Rückstreurate, kann dies ein weiterer Grund für die Channeling-Minimalausbeute von nahezu 100% sein. Nach Abb. 5.23(b) weisen die einzelnen Körner eine hohe Kristallinität auf.

Die unterschiedliche Rauhigkeit der oberen und unteren Grenzfläche bleibt bei der Phasenumwandlung erhalten. Durch den zusätzlichen Temperschritt werden die Zwillinge unterhalb und oberhalb der Schicht nicht eliminiert (Abb. 5.25).

Epitaxierelationen

Die epitaktische Beziehung zwischen α-$FeSi_2$ und Si(111) wurde durch Transmissions Elektronenstrahl Beugung (TED) sowohl an Querschnitts als auch an Draufsichts TEM Proben und durch Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) bestimmt. Abb. 5.14(a) zeigt das Elektronen-Beugungsbild von Si, dem das von α-$FeSi_2$ überlagert ist. Es ergibt sich ein nahezu paralleles Wachstum der α-$FeSi_2$(112)-Ebene zu Si(111). Dieses Ergebnis wird durch XRD bestätigt (Abb. 5.14(b)). Darüber hinaus kann man den XRD-Experimenten entnehmen, daß drei verschiedene azimuthale Orientierungen auftreten. Unabhängig von diesen Untersuchungen wurde die gleiche Epitaxiebeziehung und die drei azimuthalen Orientierungen für mit MBE bei 500 bis 550°C hergestellte α-$FeSi_2$-Proben beobachtet, wobei die azimuthalen Orientierungen jedoch nicht bestimmt wurden [18]. Die drei unterschiedlichen Orientierungen lassen sich aufgrund der Rechtecksymmetrie der α-$FeSi_2$(112)-Flächen, die auf einer hexagonalen Si(111)-Fläche mit dreifacher Symmetrie aufwachsen, erklären. Dabei beträgt der Winkel zwischen den einzelnen Orientierungen jeweils 120° (vgl. Abb. 6.2(a)).

Um die in Abb. 6.2(a) dargestellte Epitaxiebeziehung zwischen α-$FeSi_2$ und Si zu erläutern, muß die Kristallstruktur von α-$FeSi_2$ näher betrachtet werden. In der α-$FeSi_2$(112)-Ebene gibt es zwei ausgezeichnete, zueinander senkrechte Richtungen. Dies sind die [1-10]- und die [-1-11]-Richtung. Aufgrund des gleichen Gitterparameters in die [100]- und die [010]-Richtung (tetragonale Struktur, d.h. a=b) steht dabei die [1-10]-Richtung senkrecht auf die (1-10)-Ebene, wobei der Ebenenabstand 1.905 Å beträgt. Von einem einzelnen Atom ausgehend, befindet sich in [1-10]-Richtung betrachtet jedoch nur in jeder zweiten Ebene ein weiteres Atom in dieser Richtung. Somit entspricht der Atomabstand in [1-10]-Richtung dem doppelten Ebenenabstand und beträgt 3.808 Å (vgl. Abb. 6.2(a)). Aufgund des fast doppelt so großen Gitterparameters von α-$FeSi_2$ in [001]-Richtung gegenüber der [100]- bzw. der [010]-Richtung, steht die [-1-11]-Richtung nahezu senkrecht auf der (-1-14)-Ebene. Diese weisen einen Abstand von ca. 1.066 Å auf. In [-1-11]-Richtung betrachtet befindet sich hier erst nach 6 (-1-14)-Ebenen das nächste Atom, wodurch sich der Atomabstand in dieser Richtung zu 6.394 Å ergibt (vgl. Abb. 6.2(a)).

Auf der Si(111)-Ebene sind zwei zueinander senkrechte Richtungen ausgezeichnet. Dies sind die [-110]- und die [11-2]-Richtung. Da Si eine kubische Kristallstruktur aufweist, stehen diese Richtungen senkrecht auf der (-110)- bzw. der (11-2)-Ebene. Der (-110)-Ebenenabstand beträgt 1.920 Å, wobei sich jedoch wieder von einem einzelnen Si-Atom ausgehend das nächste in [-110]-Richtung erst nach 2 Ebenen befindet, entsprechend einem Atomabstand von 3.840 Å. Der Si(11-2)-Ebenenabstand beträgt 1.109 Å, wobei sich hier erst nach 6 Ebenen wieder zwei Atome in [11-2]-Richtung hintereinander befinden, entsprechend einem Atomabstand von 6.652 Å. Die Beugungsexperimente zeigen, daß die α-$FeSi_2$[1-10]-Richtung parallel zu Si[-110] aufwächst. Somit ergibt sich folgende Epitaxierelation mit drei unterschiedlichen azimuthalen Orientierungen:

$$\alpha\text{-}FeSi_2(112)||Si(111) \qquad (6.1)$$
$$\text{mit } \alpha\text{-}FeSi_2[1\text{-}10]||Si<\text{-}110> \text{ bzw. } \alpha\text{-}FeSi_2[\text{-}1\text{-}11]||Si<11\text{-}2>$$

Aufgrund der kleineren Atomabstände von α-$FeSi_2$ ergibt sich eine Gitterfehlanpassung von -0.8% in Si<-110>- und -3.9% in Si<11-2>-Richtung. Abb. 6.2(a) zeigt das Wachstum der Gitter aufeinander.

Für β-$FeSi_2$ ergibt sich aus den Beugungsexperimenten die in Kap. 3.1.1 als Typ C bezeichnete Epitaxierelation mit ebenfalls drei azimuthalen Orientierungen:

$$\beta\text{-}FeSi_2(001)||Si(111) \qquad (6.2)$$
$$\text{mit } \beta\text{-}FeSi_2[010]||Si<\text{-}110> \text{ bzw. } \beta\text{-}FeSi_2[100]||Si<11\text{-}2>$$

Aufrund des geringen Unterschiedes der b und c Gitterkonstanten ist diese Orientierung nicht von der Folgenden zu unterscheiden:

$$\beta\text{-}FeSi_2(010)||Si(111) \qquad (6.3)$$

mit β-$FeSi_2$[001]||Si<-110>bzw. β-$FeSi_2$[100]||Si<11-2>

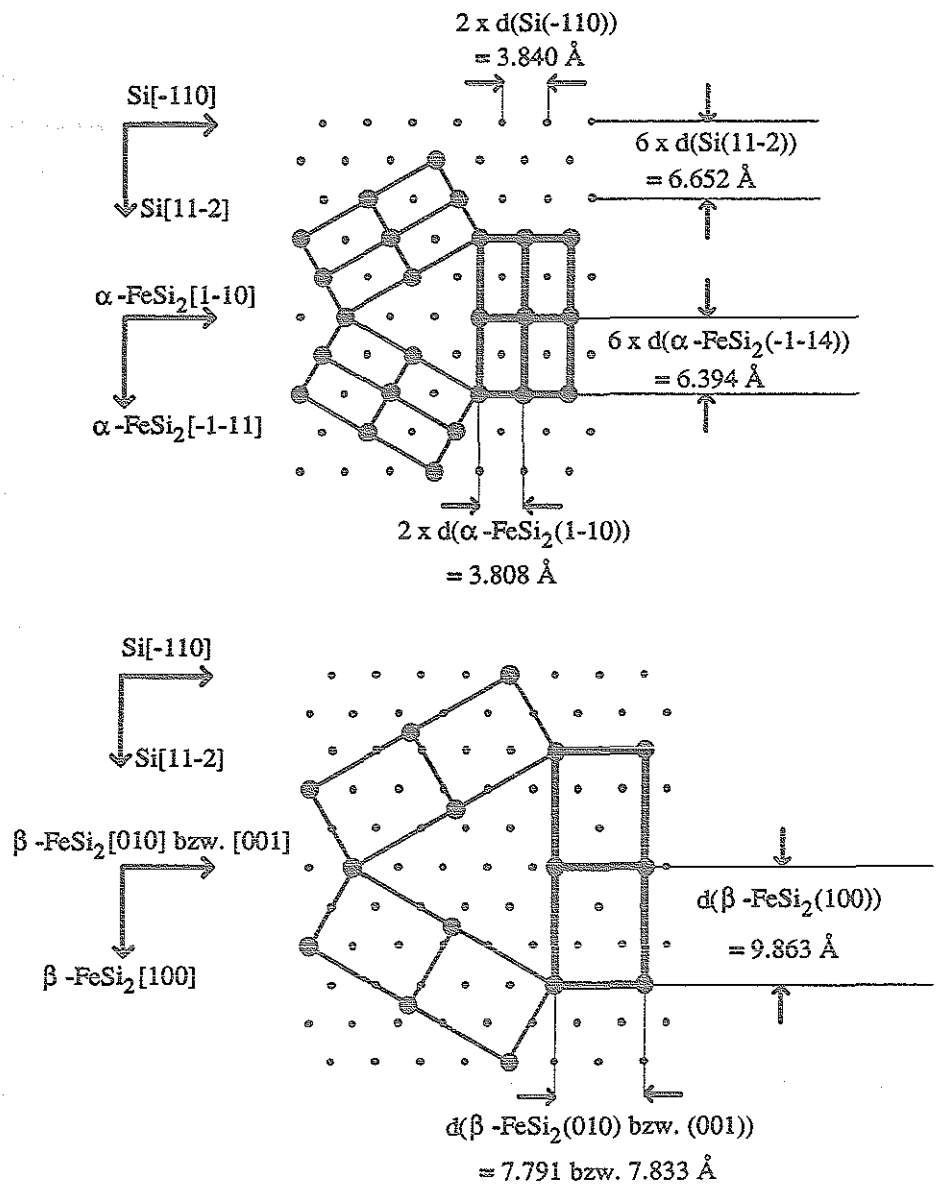


Abb. 6.2: Epitaxierelationen zu (a) α-$FeSi_2$(112)//Si(111) mit α-$FeSi_2$[1-10]//Si<-110> und (b) β-$FeSi_2$(001) bzw. (010)//Si(111) mit β-$FeSi_2$[010] bzw. [001]//Si<-110>. Eingezeichnet sind alle drei azimuthalen Orientierungen, wobei sich die Koordinatensysteme auf die fett gezeichneten beziehen.

Da bei diesen Epitaxierelationen für β-$FeSi_2$ nur Richtungen parallel zu einer der drei Grundrichtungen vorkommen, sind die jeweiligen Richtungen senkrecht auf die gleich

indizierten Ebenen und die Ebenenabstände entsprechen denen zweier Atome in die entsprechende Richtung. Wie Abb. 6.2(b) zeigt, passen die Gitter in Si[11-2]- bzw. β-$FeSi_2$[100]-Richtung nur aufeinander, wenn man eine aus zwei einzelnen β-$FeSi_2$ Zellen bestehende "Überzelle" betrachtet (2 x 9.863 Å=19.726 Å). Diese erstreckt sich dann über drei Si-Atomabstände (vgl. Abb. 6.2(a)) in Si[11-2]-Richtung (3 x 6.652 Å=19.56 Å). Dann ergibt sich in diese Richtung eine Gitterfehlanpassung von -1.2%. Der doppelte Si(-110)-Ebenabstand entspricht, bis auf eine Gitterfehlanpassung von 1.4%, dem Abstand der β-$FeSi_2$(010)- bzw. (001)-Ebene. Somit ist die Gitterfehlanpassung wesentlich kleiner als bei der vorwiegend bei der SPE beobachteten Epitaxie vom Typ A (vgl. Kap. 3.1.1).

Interessant ist, daß die hier gefundene Epitaxie vom Typ C (Gleichung (6.2) und (6.3)) auch für mit Ionenstrahlsynthese und nachfolgender Phasenrückumwandlung aus der α-Phase erzeugtes β-$FeSi_2$ beobachtet wird [33]. Unterstellt man, daß das α-$FeSi_2$ dabei ebenfalls mit der einzigen bisher beobachteten Epitaxiebeziehung (6.1) aufwächst, so liegt der Schluß nahe, daß die epitaktische Beziehung des β-$FeSi_2$ nach der Phasenrückumwandlung durch die des α-$FeSi_2$ vor der Phasenrückumwandlung bestimmt wird. Eine Beschreibung dieser Phasenumwandlung existiert derzeit jedoch noch nicht. Epitaxie vom Typ C wird ebenfalls an "Template" β-$FeSi_2$-Proben beobachtet, wobei man sich aufgrund der Korngröße (einige µm) und der guten Kristallqualität eine Verbesserung der optischen Eigenschaften erhofft [32].

Die Epitaxierelation α-$FeSi_2$(112)||Si(111) läßt sich auch anhand des bereits in Kap. 3.1.1 vorgestellten Phasenumwandlungs-Modells (Abb. 3.5(c)) erklären [18,51,107]. Dabei definiert man für α-$FeSi_2$ eine neue Elementarzelle, wobei $a'=2a$, $b'=2b$ und $c'=c$ gilt. So läßt sich das tetragonale α-$FeSi_2$ (bis auf eine geringe Differenz der a´ bzw. b´ Achse zur c´ Achse, die zu der noch zu beschreibenden Verkippung führt) durch eine kubische Elementarzelle beschreiben, die aus vier der ursprünglichen Elementarzellen aufgebaut ist. Diesen Sachverhalt verdeutlicht Abb. 6.3(a) nochmals. Wesentlich ist nun, daß diese neue Zelle in ihren Maßen der Si-Elementarzelle entspricht, wobei sich lediglich die Atombesetzung unterscheidet. Aufgrund dieser strukturellen Gleichheit wächst die (111)-Ebene dieser neuen Elementarzelle (a´, b´, c´) parallel zur Si(111)-Ebene. Es entspricht aber gerade diese (111)-Ebene der neu definierten Elementarzelle der α-$FeSi_2$(112)-Ebene in der ursprünglichen Notation, wodurch sich die Epitaxierelation α-$FeSi_2$(112)||Si(111) ergibt.

In dem nun Folgenden soll die bei den TED und XRD Untersuchungen beobachtete leichte Verkippung der α-$FeSi_2$(112)- gegenüber der Si(111)-Ebene erklärt werden. Aus Abb. 5.14(a) läßt sich diese zu 2.0±0.5° und aus Abb. 5.14(b) zu 2.5±0.5° abschätzen. Andere Autoren beobachten eine Verkippung von 2.3° [18]. Begründet liegt sie in dem irrationalen Verhältnis der a- bzw. b-Achse von α-$FeSi_2$ zur c-Achse. Ist dieses Verhältnis rational, so fällt der Normalenvektor n einer Ebene immer mit einer Kristallrichtung zusammen. Ist nun,

wie bei α-$FeSi_2$ mit c/a=1.907, das Verhältnis irrational, so befindet sich in Richtung des Normalenvektors n keine geordnete Anordnung von Atomen. Abb. 6.3(a) soll dies verdeutlichen. Die dem Normalenvektor n (auf die (112)-Ebene) benachbarte Atomrichtung ist die α-$FeSi_2$[221]-Richtung. n ergibt sich aus dem Kreuzprodukt der beiden in der Ebene liegenden [-110]- und [-1-11]-Richtungen. Setzt man die entsprechenden Werte ein und berücksichtigt, daß c=1.907 a gilt, so ergibt sich n aus: [-a a 0] x [-a -a 1.907a] zu a^2 [1,907 1,907 2]. Der [221]-Vektor läßt sich wie folgt schreiben: a [2 2 1,907]. Somit ergibt sich der Verkippungswinkel aus dem arccos des Skalarproduktes des [1.907 1907 2]- und des [2 2 1,907]-Vektors. Der so berechnete Winkel beträgt 2.58° und stimmt somit sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

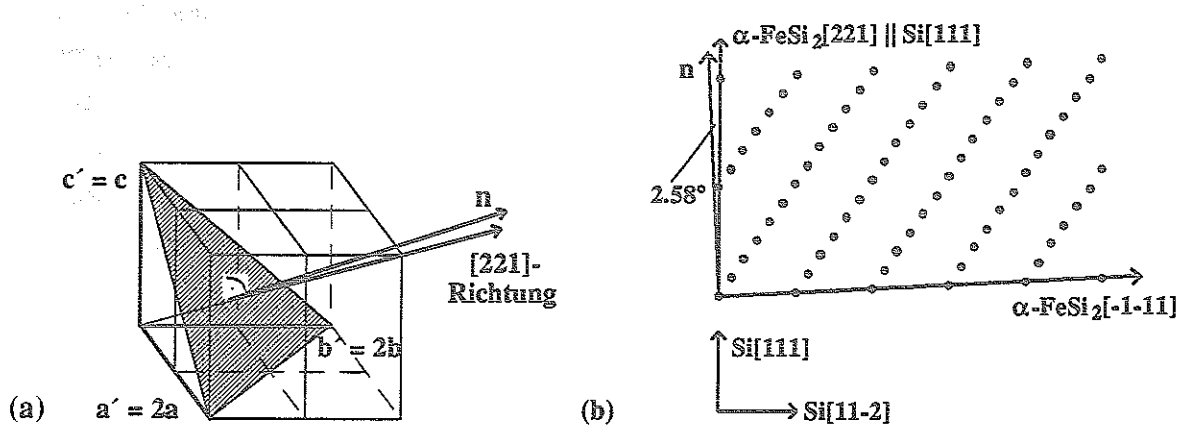


Abb. 6.3: (a) Darstellung der α-$FeSi_2$(112)-Ebene sowie der sich aus dem irrationalen Verhältnis der a- zur c-Achse ergebenden Verkippung zwischen dem Normalenvektor n und der [221]-Richtung. a´=2a, b´=2b und c=c´ bezeichnen die Gitterparameter einer zu Si isomorphen "Überzelle". (b) Seitenansicht (Blickrichtung ist α-$FeSi_2$[1-10]//Si[-110]) mit α-$FeSi_2$[221]//Si[111] sowie der damit einhergehenden Verkippung zwischen n und α-$FeSi_2$[221].

Eine genauere Betrachtung des Wachstums von α-$FeSi_2$ auf Si(111) erlaubt Abb. 6.3(b). Dargestellt ist die Seitenansicht der α-$FeSi_2$-Schicht mit Blick in α-$FeSi_2$[1-10]-Richtung, die parallel zu Si[-110] ist (vergleichbar der Perspektive einer Querschnitts TEM Aufnahme). Der Deutlichkeit halber sind nur die Eisenatome dargestellt. In Wachstumsrichtung ("z-Achse") zeigt sich die Parallelität von der α-$FeSi_2$[221]- und der Si[111]-Richtung, was zwangsläufig zu der mit den Beugungsmethoden beobachteten Verkippung des Normalenvektors n führt. Nur in diesem Wachstumsmodus befinden sich die Eisenatome (jeweils nach sechs Ebenen, siehe Abb. 6.3(b)) wieder exakt übereinander. Zwangsläufig ergibt sich daraus auch eine Verkippung von 2.58° zwischen der α-$FeSi_2$[-1-11]- und der Si[11-2]-Richtung. Dieser Wachstumsmodus erklärt auch, warum bei den Channeling-Untersuchungen (siehe Abb. 5.11) der Kanal im α-$FeSi_2$ nicht, wie aufgrund der Epitaxierelation (6.1) erwartet wird, um 2.58° verkippt ist, sondern parallel zu dem Si[111]-Kanal verläuft.

In dem letzten Teil dieses Kapitels soll das Zustandekommen des in den Abb. 5.12 und 5.16 für α-$FeSi_2$ und in Abb. 5.21, 5.23 und 5.25 für β-$FeSi_2$ beschriebene Kontrastes innerhalb der jeweiligen vergrabenen Schicht erklärt werden. Die HRTEM Aufnahme in Abb. 5.16 zeigt deutlich, daß dieser an vorhandene Stufen in der unteren Grenzfläche zwischen dem Si und dem α-$FeSi_2$ gekoppelt ist. Für β-$FeSi_2$ (Abb. 5.25) erkennt man zusätzlich noch eine Verschiebung der (010) bzw. (001)-Ebene oberhalb dieser Stufen parallel zur Si[111]-Richtung, was letztendlich zu der beobachteten Kontraständerung führt. Eine mögliche Erklärung dafür ergibt sich aus der Verschiebung der Eisen bzw. Silizium Ebenen in Wachstumsrichtung durch eine solche Stufe. Der Abstand der Si(111)-Ebenen beträgt in Wachstumsrichtung 3.14 Å und entspricht damit weder dem Abstand der Si-Fe- (0.70 bzw. 0.82 Å) noch der Si-Si-Ebenen (1.53 Å) im Eisendisilizid. Dadurch kommt es zwangsläufig zu einer Verschiebung dieser Ebenen an einer Stufe.

Eine weitere mögliche Erklärung läßt sich aus Abb. 6.2(a) und (b) ableiten. Dort erkennt man, daß die zwei Eisendisilizide nicht gegenüber allen Translationen auf der Si(111)-Oberfläche invariant sind, d.h. es gibt Verschiebungen, bei denen die Gitterraster nicht in sich selber überführt werden. Für α-$FeSi_2$ ist das eine Verschiebung um jeweils eine halbe Einheitslänge in die [1-10]- und die [-1-11]-Richtung, was einer Verschiebung um die halbe Flächendiagonale entspricht. Bei dem so auftretenden Stapelfehler werden die Eckatome des unverschobenen Gitters zu den in der Mitte sitzenden verschoben und umgekehrt (siehe Abb. 6.4). Für β-$FeSi_2$ sind, aufgrund des größeren Gitterparameters, noch wesentlich mehr dieser Translationen, die das Gitter nicht in sich selbst überführen, möglich [108].

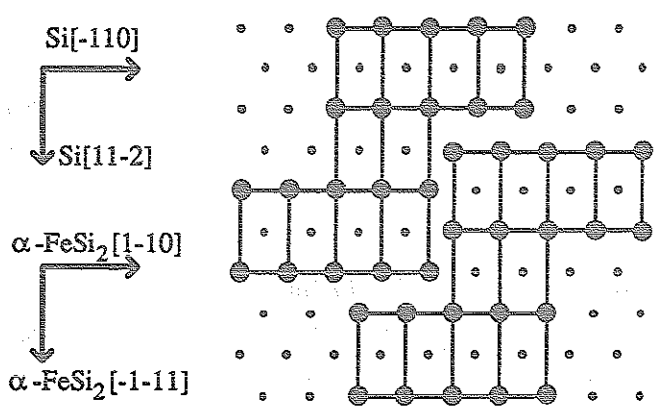


Abb. 6.4: Darstellung des Stapelfehlers, der sich aus einer Verschiebung des α-$FeSi_2$-Gitterrasters um eine halbe Flächendiagonale ergibt.

Denkbar ist nun das Wachstum von, bis auf die Gittertranslation gleichem, Eisendisilizid auf den einzelnen Si Stufen. Von einer Stufe zur nächsten kann dann, zusätzlich zu der bereits beschriebenen Verschiebung in Wachstumsrichtung, der beschriebene Stapelfehler auftreten. Berücksichtigt man weiterhin die bereits beschriebene unterschiedliche Lage der Si-Atome

der einzelnen Si(111)-Ebenen, so entsteht bei mehr als monoatomaren Stufen zwangsläufig ein solcher Stapelfehler. Dabei muß man keine unterschiedliche Nukleation auf den einzelnen Stufen annehmen. Welcher oder welche Kombination der genannten Effekte letztendlich für die Kontrastentstehung verantwortlich ist, kann zur Zeit nicht abschließend beantwortet werden.

6.1.3 Elektrische Eigenschaften der Si/α-$FeSi_2$/Si(111) Heterostrukturen

In diesem Abschnitt werden die in Kap. 5.1.3 vorgestellten elektrischen Messungen an den α-$FeSi_2$-Schichten diskutiert. Ein wesentliches Ergebnis ist die gefundene Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Stöchiometrie der Probe. Die Erhöhung des Eisenanteils entspricht dabei einer Reduzierung der Anzahl der im α-$FeSi_2$ existierenden strukturellen Eisenleerstellen [15]. Abb. 5.18 zeigt deutlich eine Widerstandsabnahme mit steigender Eisenkonzentration c (0.81 bis 0.87) bzw. sinkender Eisenleerstellen-Konzentration c_V (0.19 bis 0.13). Die Normierung wurde vorgenommen, um den Einfluß des niederohmigen Substrates sowie, u. U. auch der Si-Deckschicht, mit zu berücksichtigen. Da bei der Parallelschaltung der Widerstände der Substrateinfluß jedoch für alle Proben gleich ist, ist die relative Widerstandsänderung allein durch das Verhalten des α-$FeSi_2$ verursacht. Ein qualitatives Modell für die Widerstandsabnahme ergibt sich unter der Annahme, daß die strukturellen Eisenleerstellen in erster Linie Streuzentren darstellen. Somit sollte sich eine lineare Abhängigkeit mit einer direkten Proportionalität zur Konzentration c_V dieser Leerstellen bzw. zu 1-c (Eisenkonzentration) ergeben:

$$\rho \propto c_V \propto 1\text{-}c \qquad (6.4)$$

Führt man eine Geradenanpassung der Messwerte durch, so ergibt sich $\rho \propto 1\text{-}0.94c$, was dem erwarteten Wert sehr nahe kommt und somit ein Hinweis auf die Anwendbarkeit dieses doch recht einfachen Modellansatzes, der die Eisenleerstellen als Streuzentren betrachtet, liefert.

Da bei tiefen Temperaturen (< 100K) die Ladungsträger im Si ausfrieren und somit das Substrat nicht mehr zum elektrischen Stromtransport beiträgt, ist in diesem Temperaturbereich eine absolute Messung möglich. Auch hier zeigt sich deutlich die Stöchiometrieabhängigkeit. Für die nachgetemperte Probe mit einem Fe:Si Verhältnis von 0.87:2 beträgt der Restwiderstand bei 4.2K lediglich 217 μΩcm, was im Bereich der besten für die Ionenstrahlsynthese erreichten Werte von 212 μΩcm liegt [23]. Für aus der Schmelze gezogene Einkristalle ergeben sich, orientierungsabhängig, 230 bis 250 μΩcm [60]. Die nicht nachgetemperte Probe mit Fe:Si=0.81:2 liegt mit 287 μΩcm noch weit oberhalb dieser Werte. Somit wird durch die Reduzierung der Anzahl der Eisenleerstellen eine Widerstandsabnahme von 70 μΩcm erreicht, was etwa 25% des Ausgangswertes entspricht. Um nun einen

Vergleich der Raumtemperaturwerte zu ermöglichen, wurden diese aus dem temperaturabhängigen Widerstandsverlauf extrapoliert (s.u). Für die nachgetemperte Probe ergibt sich eine Widerstandszunahme von 22 µΩcm auf ca. 239 µΩcm bei Raumtemperatur. Bei der anderen Probe kommt es zu einer Zunahme von 17 µΩcm auf 304 µΩcm. Somit liegt die Widerstandzunahme zwischen 4.2 K und Raumtemperatur in einem Bereich, der auch von anderen Autoren beobachtet wird (21.5 µΩcm [23], 17 bis 20 µΩcm [60]).

Interessant ist, daß auch bei mit Ionenstrahlsynthese hergestellten α-$FeSi_2$-Schichten die Stöchiometrieabhängigkeit des Widerstandes beobachtet wird [109]. Abb. 6.5 zeigt die für Raumtemperaturmessungen bestimmten Werte. Die zwei zusätzlich dargestellten Werte ergeben sich aus der Extrapolation der Tieftemperatur-Meßergebnisse der mittels Allotaxie hergestellten Schichten. Deutlich ist die gute Übereinstimmung zu erkennen, die auf ein gleiches Verhalten der unterschiedlich hergestellten Proben hindeutet.

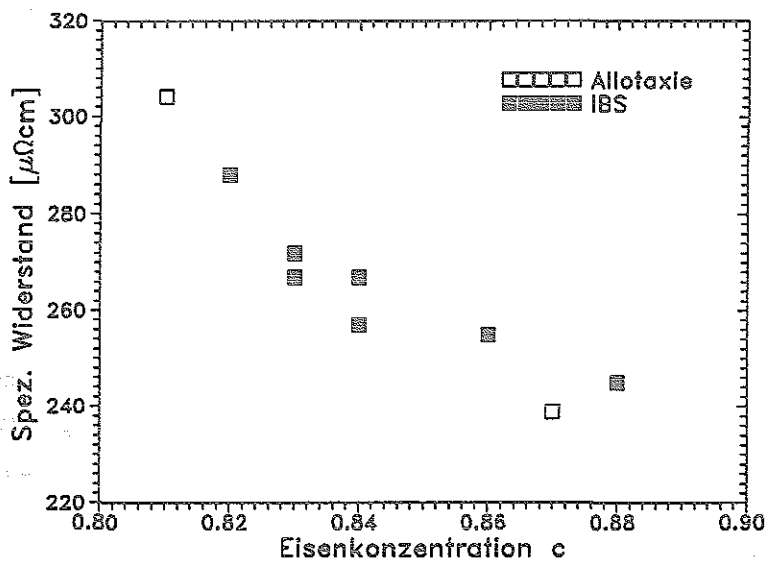


Abb. 6.5: Raumtemperaturwiderstand in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration für α-$FeSi_2$: Ionenstrahlsynthese (gefüllte Rechtecke) und Allotaxie (offene Rechtecke).

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Angabe des Widerstandes alleine, ohne die zugehörige Stöchiometrie, keinen direkten Rückschluß auf die Kristallqualität zuläßt. So können z.B. der, ebenfalls für die Ionenstrahlsynthese (unterschiedliche Implantationsenergie) veröffentlichten, hohen Werte von 270 bis 290 µΩcm [59,103,110] auf eine hohe Leerstellenkonzentration und/oder auf eine schlechtere Kristallqualität zurückzuführen sein.

Die erwähnte Extrapolation erfolgte an die Bloch-Grüneisen Formel, wobei der metallische Widerstandsverlauf durch einen temperaturunabhängigen (Restwiderstand), sowie einen temperaturabhängigen Anteil beschrieben wird: $\rho(T)=\rho_0+\rho_{th}(T)$. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich nach Bloch-Grüneisen wie folgt:

$$\rho_{th}(T) = A\,(T/\Theta_D)^n \int_0^{\frac{T}{\Theta_D}} ((z^n\, e^z)/(e^z-1)^2)\, dz \qquad (6.5)$$

Dabei stellt A eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur dar. Für Elektron-Phonon Streuung ergibt sich theoretisch der Exponent n=5. Dieses Verhalten wird für das aus der Schmelze gezogene α-$FeSi_2$ beobachtet [60]. Für die Allotaxie-Schichten ergibt sich jedoch eine wesentlich besserere Extrapolation für n=3. Eine mögliche Ursache für diese T^3-Abhängigkeit ist die s-d Elektronenstreuung der sich überlappenden Bänder, aber auch verstärkt auftretende Umklappstreumechanismen [111,112]. Welche dieser Möglichkeiten für das beobachtete Verhalten verantwortlich ist, kann zur Zeit nicht beantwortet werden, da hierfür Bandstrukturrechnungen zu α-$FeSi_2$ notwendig wären. Ein vergleichbares Ergebnis wird für die Ionenstrahlsynthese gefunden [58]. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten α-$FeSi_2$-Schichten ergeben sich Θ_D=680 K (nicht nachgetempert) und Θ_D=713 K (nachgetempert), wobei aufgrund des geringeren zu extrapolierenden Bereiches der Fehler etwa 50 K betragen wird. Die implantierten Proben liefern eine Debye-Temperatur von (630±30) K. Die Werte für Volumenproben liegen, orientierungsabhängig, mit 468 bzw. 538 K noch unterhalb von diesen [60].

Die ebenfalls durchgeführte Messung des Hall-Koeffizienten R_H ergibt für beide Proben positive Werte. Dies zeigt, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, daß für das Metall α-$FeSi_2$ (vgl. Kap. 3.1.1) die Löcherleitung überwiegt (p-Leitung). Weiter ergibt die Messung bei 4.2 K, daß R_H für die Probe mit der geringeren Eisenleerstellen-Konzentration größer ist, als für die nicht nachgetemperte (6.2×10^{-4} cm^3 C^{-1} > 3.7×10^{-4} cm^3 C^{-1}). Somit muß für die Ladungsträgerkonzentration genau das Umgekehrte gelten (1.0×10^{22} cm^{-3} < 1.7×10^{22} cm^{-3}). Daraus kann gefolgert werden, daß die strukturellen Eisenleerstellen p-Ladungsträger generieren. Bei der Zunahme der strukturellen Eisenleerstellen von 13 auf 19% beträgt die Zunahme der Konzentration der erzeugten Löcher 7×10^{21} cm^{-3}. Aus der Dichte von α-$FeSi_2$ (8.16×10^{22} cm^{-3} entsprechend 2.72×10^{22} Fe cm^{-3}) läßt sich die durch die Stöchiometrieänderung erhaltene Änderung der Konzentration der Eisenleerstellen zu 1.6×10^{21} cm^{-3} bestimmen. Somit ergibt diese grobe Abschätzung etwa vier Löcher pro struktureller Eisenleerstelle. Aus den gewonnenen Meßdaten läßt sich ebenfalls die mittlere freie Weglänge l_0 der Löcher bei 4.2 K abschätzen (unter der groben Annahme eines freien Löchergases). Es zeigt sich, daß sich diese mit Abnahme der Leerstellenzahl vergrößert. Bei einem Leerstellenanteil von 19% ergibt sich l_0=6.8 Å und bei 13% ist mit l_0=12.6 Å die freie Weglänge fast doppelt so groß. Rechnerisch ergibt sich in der (112)-Ebene bei 19% Leerstellen ein mittlerer Leerstellenabstand von 11.7 Å und für 13% 14.1 Å. Diese

geometrischen Daten sind in ihrer absoluten Größe nicht direkt an die mittlere freie Weglänge gekoppelt, das tendenzielle Verhalten stimmt jedoch überein.

6.1.4 Eisendisilizid in Si(100)

Da Si(100) aus technologischer Sicht das wesentlich interessantere Material darstellt, werden zahlreiche Versuche unternommen, α-$FeSi_2$- und β-$FeSi_2$-Schichten auf Si(100) herzustellen. Einkristallines Wachstum von $FeSi_2$ ist jedoch auf Si(100) schwieriger zu erreichen als auf Si(111). Die bei den unterschiedlichen Methoden gefundenen Epitaxierelationen wurden bereits in Kapitel 3.1.1 vorgestellt.

Eine mittels Allotaxie in Si(100) vergrabene $FeSi_2$-Schicht zeigt Abb. 5.26(a) und (b) (Ts=600°C). Die Bildung einer geschlossenen Schicht findet nach der Temperung (1000°C, 2 s) statt, jedoch erkennt man deutlich das polykristalline Wachstum. Im Vergleich zu den Schichten auf Si(111) ist die Kristallgüte sehr schlecht und die Grenzflächen rauh. Deutlich sind einzelne Körner zu erkennen. Darüberhinaus befindet sich ein großer Teil von Ausscheidungen unterhalb und oberhalb der Schicht. Dies wird auch für IBS-Proben in Si(111) beobachtet [73,103,110]. Weiteres Tempern führt zu einem Auseinanderlaufen der Schicht. Dies kann teilweise in der schlechten Qualität des Deck-Siliziums begründet sein. Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 625°C und die Verringerung der Eisen-Peakkonzentration führt zu einer stark verbesserten Kristallqualität des Deck-Siliziums (χ_{min}=14% für 23 at% Eisen). Obwohl bei vergleichbarer Qualität die Schichtbildung in Si(111) problemlos abläuft, wird dies in Si(100) nicht beobachtet. Eine mögliche Ursache zeigt Abb. 5.27(b). Bei gleicher Temperung wie für Si(111) kommt es zur Bildung von, entlang der Si{111}-Flächen, stark facettierten Ausscheidungen. Dies gilt ebenfalls für die unterhalb der eigentlichen Schicht liegende, aus kleinen Ausscheidungen bestehende, Ausscheidungskette. Die Ausbildung dieser facettierten Ausscheidungen wird auch für $CoSi_2$ in Si(100) beobachtet [1]. Erstaunlich ist, daß trotz der 10 s Temperung bei 1150°C die kleinen Ausscheidungen nicht aufgelöst werden. Dies läßt auf eine hohe, durch elastische Energie und Grenzflächenenergien hervorgerufene, thermische Stabilität schließen. Dies mag ein Grund für die Probleme bei der Allotaxie von $FeSi_2$ in Si(100) sein. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch eine systematische Variation der Herstellungsparameter nicht möglich war, läßt sich die Allotaxie von $FeSi_2$ in Si(100) noch nicht abschließend beurteilen.

6.1.5 Potential und Probleme der Allotaxie von Eisendisilizid

Die aufgrund der Gleichgewichtslöslichkeit und der Diffusionskonstanten angenommene grundsätzliche Eignung von $FeSi_2$ für ein, durch Ostwald-Reifung und Koaleszenz, bestimmtes Schichtwachstum [11,12] konnte bestätigt werden. Nach einer Optimierung der

wichtigsten Herstellungsparameter (Substrattemperatur und Eisen-Peakkonzentration) wird durch die Temperung die Bildung qualitativ hochwertiger metallischer α-$FeSi_2$-Schichten erreicht. Deren Umwandlung in glatte, zusammenhängende halbleitende β-$FeSi_2$-Schichten ist durch eine zweite Temperung möglich. Nachfolgend sollen die in Kap. 2 vorgestellten und für die Allotaxie maßgeblichen Kriterien bewertet werden.

Um epitaktisches Si-Wachstum, die Grundlage zur Übertragung der Kristallinformation zu erreichen, müssen Substrattemperaturen von mindestens 650°C gewählt werden. Dabei kommt es zur Ausscheidungsbildung, wobei die Größe der einzelnen Ausscheidungen die spätere Schichtdicke überschreitet. Trotzdem gelingt es bei der Temperung, durch Ostwald-Reifung und Koaleszenz, zusammenhängende Schichten zu erzeugen. Zu beachten ist allerdings die dadurch auftretende Rauhigkeit insbesondere der oberen Grenzfläche. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der, mit der Ausscheidungsbildung einhergehenden, Entstehung von stabilen Si-Zwillingen. Neben einer erhöhten Fe Diffusion zur Oberfläche verschlechtern diese die elektrischen Eigenschaften des Deck-Siliziums. Für mögliche Anwendungen ist eine drastische Reduktion dieser Defekte nötig. Eine Beeinflussung der Wachstumskinetik, und damit auch der Ausscheidungsgröße sowie der Zwillingsbildung, ist durch das Aufbringen von oberflächenaktiven Substanzen möglich. Diese, als Surfactants (z.B. Antimon) bezeichneten Elemente, "schwimmen" während der Kodeposition von Si und Fe auf der Probenoberfläche und verändern so die Diffusionseigenschaften von Atomen auf dieser Oberfläche. Die dadurch u. U. mögliche weitere Variation der Substrattemperatur könnte die Ausscheidungsgröße und die Zwillingsbildung positiv beeinflussen. Um dies zu überprüfen, sind weitere Experimente in Vorbereitung. Neben der Beeinflussung der Wachstumskinetik spielt die gezielte Dotierung des Siliziums oder auch des Eisendisilizids (z. B. ebenfalls durch Antimon) eine wesentliche Rolle für die mögliche Anwendung dieser Heterostrukturen. Diese Untersuchungen werden parallel zur Untersuchung der Surfactants durchgeführt.

Positiv wirkt sich das epitaktische nahezu einkristalline Wachstum der großen α-$FeSi_2$-Ausscheidungen auf die Kristallqualität der getemperten Probe aus. Die Herstellung solcher kristalliner vergrabener α-$FeSi_2$-Schichten wird bisher mit keiner anderen Methode erreicht. Dabei führt jedoch die zufällige Ausrichtung der Ausscheidungen in eine der drei möglichen azimuthalen Orientierungen zur Bildung von Korngrenzen innerhalb der getemperten α-$FeSi_2$-Schicht. Möglicherweise läßt sich durch äußere Parameter eine dieser drei Orientierungen gegenüber den anderen favorisieren. Eine Möglichkeit liegt z. B. in der Verwendung von fehlorientierten Wafern, die dies durch die entstehende Stufenbildung bewirken könnten [24].

Durch das epitaktische Wachstum der α-$FeSi_2$-Schichten ist bereits jetzt ein detailliertes Studium der strukturellen und elektrischen Eigenschaften möglich. So bewirkt die Untersuchung der Stöchiometrieabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften ein tieferes Verständnis des Leitungs- und Streumechanismus. Die strukturellen Eigenschaften (Epitaxierelationen und Defekte) von α- und β-$FeSi_2$ könnten zu einem tieferen Verständnis der komplizierten Phasenrückumwandlung beitragen. Dies könnte zu einer verbesserten Herstellung des halbleitenden β-$FeSi_2$ führen. Dabei kann die geringe Gitterfehlanpassung der für die Allotaxie gefundenen epitaktischen Beziehung zwischen Si und β-$FeSi_2$ zu einer weiteren Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften führen.

6.2 Siliziumdioxid

In diesem Abschnitt werden die in Kap. 5.2 vorgestellten Ergebnisse der Allotaxie von SiO_2 diskutiert. Alle Experimente wurden dabei auf Si(100)-Substraten ausgeführt.

6.2.1 Einfluß der Herstellungs- und Temperparameter auf die Bildung von vergrabenem Siliziumdioxid

Sauerstoffeinbau und Kristallqualität

Die Ergebnisse von Kap. 5.2.1.1 zeigen, daß die auf den geheizten Wafer deponierte SiO Menge stark von der Substrattemperatur abhängig ist. Dies läßt sich durch das verstärkte Wiederabdampfen von SiO bei höheren Temperaturen erklären. So wird oberhalb von 600°C das gesamte SiO, das mit einer maximalen Rate von 0.075 nm/s aus der Effusionszelle verdampft werden kann, wieder desorbiert (vgl. Abb.5.28(b)). Der Einbau von SiO (und damit der Sauerstoffeinbau) ändert sich jedoch entscheidend, wenn zusätzlich Si aufgedampft wird. Abb. 5.31 zeigt qualitativ den Sauerstoffeinbau in Abhängigkeit von der Si-Rate bei konstanter SiO-Rate. Durch das Si wird das SiO teilweise abgedeckt, bevor es abdampfen (Desorbieren) kann. Der dadurch mögliche Sauerstoffeinbau auch für Temperaturen oberhalb von 600°C zeigt sich in dem Anstieg in Abb. 5.31. Bei einer Si-Rate von ca. 0.07 nm/s und bei konstanter SiO-Rate erreicht der Sauerstoffeinbau für T_s=760°C ein Maximum. Zu beachten ist dabei, daß der eingebaute Anteil wächst, obwohl der prozentuale angebotene Sauerstoffanteil mit zunehmender Si-Rate immer weiter sinkt (reines SiO = 50%, Si+SiO = 33%, etc.). Dies erklärt dann das Absinken der Sauerstoffkonzentration bei weiter ansteigenden Si-Raten. Da dieser Prozeß stark temperaturabhängig ist, wirkt sich hierbei die in Kap. 5.2.1.1 diskutierte Temperaturinhomogenität des Substratheizers besonders negativ aus (vgl. Abb. 5.30). Da bei gleicher Si-Rate der Sauerstoffeinbau ebenfalls stark von der angebotenen SiO-Menge bestimmt wird, führt das ebenfalls inhomogene Aufdampfprofil der Effusionszelle zu einer weiteren Erschwerung reproduzierbarer Experimente.

Ein Optimum an Kristallqualität (des Deck-Siliziums) und Sauerstoffgehalt wird mit steigender Substrattemperatur erreicht. Experimentell waren jedoch nur Temperaturen von maximal 850°C erreichbar, wobei dort bereits die aus der Effusionszelle angebotene SiO-Menge zu niedrig ist. Weiterhin zeigt sich, daß, neben den hohen Temperaturen, ein Optimum für Kristallqualität und Sauerstoffkonzentration erreicht wird, falls die Si- und SiO-Raten so gewählt werden, daß gerade der maximale Sauerstoffeinbau stattfindet. Die Ursache der schlechten Epitaxie wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Mikrostruktur der ungetemperten Probe

Abb. 5.33 zeigt die XTEM-Aufnahme einer der besten Proben nach der Herstellung (χ_{min}=28% im Deck-Si bei 20 at% Sauerstoff). Auffällig ist die deutliche Kontraständerung (scharfe Grenzfläche) bereits für kleine Sauerstoffmengen. Sollte es zur Bildung von Ausscheidungen kommen, so liegt deren Größe unterhalb von ca. 3 nm (entspricht dem Auflösungsvermögen des Mikroskops). Dies führt, wie bereits in Kap. 2 erläutert, zu einer starken Reduzierung der "freien" Si-Fläche, die zur Übertragung der Kristallinformation beitragen kann, und damit zu der beobachteten schlechten Qualität des Deck-Si. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß die Oxidation von Si lagenweise stattfindet [113,114,115]. Somit kommt es, zumindest bei der thermischen Oxidation, nicht in nennenswertem Maße zur Bildung von dreidimensionalen SiO_2-Ausscheidungen [116], sondern zur lagenweisen Abscheidung von SiO_x. Bedingt hierdurch ist die Kristallinformation bereits nach wenigen Monolagen zerstört. Einen positiven Einfluß könnte hier die, für bestimmte Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücke, auftretende Koexistenz von Oxidation und gleichzeitigem Ätzen des Si durch den Sauerstoff haben [84,86]. Dadurch entstehen reine Si Bereiche auf der Waferoberfläche, die wieder zur Übertragung der Kristallinformation beitragen können. Da dieser Effekt verstärkt für hohe Temperaturen auftritt (hoher Dampfdruck von SiO führt zu verstärktem Abdampfen), läßt sich dadurch die Verbesserung der Kristallqualität und gleichzeitig die beobachtete zunehmende Schichtrauhigkeit erklären. Ähnliche Beobachtungen werden auch für die thermische Oxidation gemacht [117]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Deposition dicker sauerstoffhaltiger Schichten mit geringeren Sauerstoffpeak-Konzentrationen. Hier ist jedoch noch zu klären, ob hier Schichtbildung überhaupt möglich ist.

Daß bei der Kodeposition von Silizium und Siliziummonoxid das SiO lediglich eingebaut und nicht weiter oxidiert wird, zeigen die AES-Untersuchungen (Abb. 5.34). 45% des gesamten Sauerstoffs werden auch als SiO eingebaut. Der Rest liegt in einer nicht identifizierten Koordination vor, die aber von SiO_2 verschieden ist. Da somit kein SiO_2 gefunden wird,

reichen die vorhandenen Substrattemperturen nicht zu einer vollständigen Oxidation aus. Diese wird erst bei der anschließenden Temperung erreicht (s.u.).

Die bereits bei der Deposition auftretende Zwillingsbildung des Deck-Si (Abb. 5.33) ähnelt stark der bereits für $FeSi_2$ beobachteten. Ebenfalls werden solche Zwillinge für Sauerstoffimplantationen (SIMOX) bei niedrigen Substrattemperaturen (100°C) beobachtet [118]. Dort ist ein Ausheilen auch bei Temperaturen von 1390°C (30 min) nicht möglich. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich bei den mittels Allotaxie hergestellten Proben. Die Implantation bei höheren Temperaturen hingegen zeigt keine Zwillingsbildung und Versetzungsdichten unter 10^{-4} cm^{-2} [119]. Neben dem bereits diskutierten könnte dies ein weiteres Indiz für die notwendige Temperaturerhöhung bei der Allotaxie sein. Experimentell läßt sich diese Vermutung mit den derzeit vorhandenen apparativen Möglichkeiten jedoch nicht bestätigen. Ein weiterer Ansatz zur Vermeidung der Zwillingsbildung besteht in dem Wachstum dicker Deck-Silizium Schichten (µm). Tritt dort ein teilweises Ausheilen der Zwillinge während des Wachstums auf, so könnte durch eine nachträgliche Amorphisierung des Bereiches zwischen der vergrabenen Schicht und dem defektfreien obersten Deck-Si, gefolgt von einer thermischen Rekristallisation, eine Verbesserung der Kristallqualität erreicht werden.

Einen weiteren Einfluß der bereits diskutierten inhomogenen SiO-Deposition zeigen Abb. 5.35 und 5.36. Dort läßt sich eine Verkippung des Deck-Siliziums gegen das Substrat beobachten. Am Probenrand (wenig Sauerstoff) ist sie gering, in der Probenmitte (maximaler Sauerstoff) ist sie maximal. Dieses Verhalten scheint mit der unterschiedlichen eingebrachten SiO-Menge korreliert zu sein, wobei jedoch eine befriedigende Erklärung derzeit noch nicht gegeben werden kann.

Temperung

Die Temperung führt bei der Probe mit einer Sauerstoff-Peakkonzentration von 20 at% nicht zur Bildung einer geschlossenen Schicht, sondern lediglich zu einem leichten Zusammenlaufen (25 at%). Abb. 5.37 zeigt, daß sich ein Band von isolierten Ausscheidungen bildet. Bei SIMOX Proben hingegen wurde für stark unterstöchiometrische Proben (mit einem abgeschätzten Sauerstoffanteil von ca. 25 bis 30 at%) nach der Temperung eine geschlossene Schicht erzeugt. Dabei ist jedoch die Gesamtsauerstoffmenge wesentlich größer und die bessere Kristallqualität erlaubt höhere Tempertemperaturen [75,118]. Da diese hohen Temperaturen nicht durch eine längere Temperung bei tiefen Temperaturen vollständig kompensiert werden können [120], ist eine solche Hochtemperaturtemperung auch für die Allotaxie wesentlich. Für Proben mit einem höheren Sauerstoffanteil sowie einer höheren Sauerstoff-Peakkonzentration läßt sich dann auch bei 1300°C Schichtbildung für mittels

Allotaxie hergestellte Proben erreichen (Abb. 5.38). Dies wird auch durch die AES Untersuchungen (Abb.3.39) bestätigt. Die Analyse zeigt, daß sich zwar noch keine vollständig zusammenhängende Schicht gebildet hat, der gesamte Sauerstoff jetzt aber in Form von SiO_2 gebunden ist.

Der hohe Sauerstoffanteil der ungetemperten Probe führt jedoch zu einem polykristallinen Wachstum des Deck-Si. Die SIMOX Experimente zeigen, daß zur Erzeugung qualitativ hochwertiger vergrabener SiO_2-Schichten eine nur leicht unterstöchiometrische, oder besser sogar eine stöchiometrische, SiO_2-Schicht bereits nach der Implantation vorliegen muß. Für die Allotaxie ist diese Forderung nicht mit dem kristallinen Wachstum des Deck-Si vereinbar. Dort führt ein Sauerstoffanteil von weniger als 30 at% bereits zu einem polykristallinen Wachstum. Somit läßt sich der Sauerstoff nicht in der für die Schichtbildung benötigten Menge deponieren, ohne daß die Kristallinformation zerstört wird.

Eine Möglichkeit, evtl. das polykristalline Wachstum des Deck Si zu umgehen und trotzdem einen großen Sauerstoffanteil einzubauen, könnte in der Kodeposition bei Raumtemperatur mit anschließender Temperung liegen (SPE). Abb. 5.40 zeigt jedoch, daß bereits für sehr geringe Sauerstoffmengen das Deck-Si bei der Temperung wiederum polykristallin wird. Erklären läßt sich dies aus der durch den Sauerstoff stark verlangsamten Rekristallisation (für 0.5 at% Sauerstoff bereits auf 1/10 [121]). Somit bewegt sich die Wachstumsfront von dem Wafer kommend so langsam durch die sauerstoffhaltige Schicht hindurch, daß es aufgrund der erhöhten Temperatur zwischenzeitig zu einer spontanen Nukleation im Deck-Si kommt (vgl. [122]), was letztendlich für das polykristalline Wachstum verantwortlich ist. Somit bietet die Einbeziehung der SPE in die Allotaxie bisher keine Möglichkeit, unter kristallinem Si vergrabene zusammenhängende SiO_2-Schichten zu erzeugen.

Weitere Allotaxiemethoden

Neben der Kodeposition von Si und SiO erfolgten ebenfalls erste Versuche für Si und molekularen Sauerstoff (O_2). Auf dieses System treffen die bereits gemachten Aussagen bzgl. Oxidation und Ätzen des Si-Substrates am ehesten zu. In der Literatur wird bei einem Sauerstoffgehalt von 25 bis 30 at% noch ein kristallines Überwachsen der sauerstoffhaltigen Schicht beobachtet [88]. Dabei liegt der Sauerstoff entweder in Form eines kristallinen Oxids (Si_2O) oder als phasengetrenntes Si und SiO_2 vor. Eigene Experimente mit vergleichbaren Parametern führten hingegen zu einem polykristallinen Wachstum des Deck-Si. Die Tatsache, daß die obigen Ergebnisse nur für ein schmales Temperaturfenster (670 bis 675°C) berichtet werden, erschwert deren Reproduktion erheblich. Interessant sind die Ergebnisse der AES Untersuchungen der Allotaxie Proben. Wie bei SiO wird auch dort nach der Kodeposition kein SiO_2 gefunden. Es liegen jedoch ca. 50% des Sauerstoffs nach der Deposition als SiO

vor. Dies ist umso erstaunlicher, da die Bildungswärme von SiO mit 20 bis 30 kcal/mol wesentlich kleiner ist als die von SiO_2 (ca. 190 bis 200 kcal/mol) [123]. Dabei ist jedoch noch nicht die benötigte Aktivierungsenergie berücksichtigt. Diese scheint für die Bildung von SiO_2 wesentlich größer zu sein, als für SiO. Die Temperung schließlich liefert die benötigte Energie, so daß nach 5,5 h bei 1200°C 77% des Sauerstoff als SiO_2 gebunden sind und es zu einem deutlichen Zusammenlaufen des Profils gekommen ist. Das Deck-Si bleibt allerdings polykristallin. Die Erzeugung von SiO_2-Ausscheidungen könnte bereits während der Deposition durch den Einsatz von reaktiverem atomarem Sauerstoff (z.B. durch Ozon) erreicht werden.

Ebenso konnte kein ausreichender Sauerstoffeinbau bei gleichzeitigem einkristallinem Si-Wachstum bei den Versuchen mittels Niederdruck-Gasphasendeposition (LPCVD) erreicht werden. Dort wird gleichzeitig Silian und molekularer Sauerstoff angeboten. Die beobachtete sprunghafte Verschlechterung der Kristallqualität (vgl. Abb.5.42) mit steigendem Sauerstoffanteil deckt sich mit früheren Beobachtungen [89]. Dort wurde beim Überschreiten einer Schwellenkonzentration ebenfalls eine starke Verschlechterung der Kristallinität festgestellt. Da bei der Allotaxie (LPCVD) eine nahezu vollständige Zerstörung der Kristallqualität für mehr als 10 at% Sauerstoff beobachtet wird, eignet sich diese Methode ebenfalls nicht zur Deposition von kristallinen Heterostrukturen.

6.2.2 Probleme der Allotaxie von Siliziumdioxid

Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes haben gezeigt, daß die Anwendbarkeit der Allotaxie für SiO_2 in erster Linie durch die fehlende Übertragung der Kristallinformation von dem Wafer zum Deck-Si hin limitiert wird. Dies läßt sich durch die fehlende Ausscheidungsbildung und die damit verbundene zweidimensionale Sauerstoffbedeckung der Si-Oberfläche erklären. Dies führt, trotz des geringen Sauerstoffanteils, zu der Bedeckung einer großen Si-Fläche, wodurch die zur Übertragung der Kristallinformation verbleibende Fläche sehr stark reduziert wird. Neben der angesprochenen Erhöhung der Substrattemperatur könnte die kürzlich nachgewiesene Nukleation von SiO_2 an den Substratstufen eines um 5° verkippten Wafers einen weiteren Ausweg aus diesem zweidimensionalen Wachstum ermöglichen [124].

Die durch die Temperung hervorgerufene Schichtbildung ist auch für mittels Allotaxie hergestellte Proben möglich und somit kein limitierender Faktor für das allotaktische Wachstum von vergrabenem SiO_2. Aufgrund der geringen Diffusion und Löslichkeit (D_0=0.13 cm^2/s, E=2.53 eV, C_0=9 x 10^{22} cm^{-3}, E=1.52 eV, [90]) ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die SiO_2-Schichtbildung von 4.05 eV. Werte für die Bildung von $CoSi_2$- und $FeSi_2$-Schichten liegen bei ca. 3.5 eV [125]. Zur Schichtbildung werden hier

Temperaturen von 1100 bis 1150°C benötigt. Um eine Schichtbildung bei SiO_2 zu erreichen, sind somit noch höhere Temperaturen von ca. 1300°C notwendig. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für die Sauerstoffimplantation (SIMOX) und liegt in dem von Mantl bestimmten Temperaturbereich, der für Ostwald-Reifung und Koaleszenz, also die Schichtbildung, benötigt wird (siehe Abb. 2.4) [11,12].

Abschließend bleibt festzuhalten, daß eine erfolgreiche Allotaxie von unter einkristallinem Si vergrabenem SiO_2 nur möglich scheint, wenn bereits während der Deposition SiO_2-Ausscheidungen gebildet werden und somit die Übertragung der Kristallinformation vom Substrat zum Deck-Silizium gelingt.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die Allotaxie ist eine neue MBE-Methode, die die Bildung von Heterostrukturen vieler zwei- oder mehrkomponentiger Systeme ermöglichen kann. Erstmals erfolgreich angewendet wurde sie für $Si/CoSi_2/Si(100)$-Heterostrukturen [5,126]. Vorteilhaft erweist sich, neben der Deposition schwierig herstellbarer Heterostrukturen, die Möglichkeit, die Schichtdicken der vergrabenen Schicht und des darüberliegenden Deck-Siliziums unabhängig voneinander zu wählen, sowie die mögliche großflächige Deposition. Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Allotaxie weiterer Materialsysteme zu untersuchen. Dies war zum einen das Eisendisilizid, das ebenfalls zur Gruppe der Übergangsmetallsilizide gehört, und zum anderen das amorphe Siliziumdioxid.

Nach der Kodeposition von Silizium und Eisen bei 650°C liegt das Fe in Form großer zigarrenförmiger Ausscheidungen, die in die Si-Matrix eingebettet sind, vor. Überraschenderweise bestehen die Ausscheidungen vorwiegend aus α-$FeSi_2$, obwohl diese Phase thermodynamisch erst bei Temperaturen oberhalb von 937°C stabil ist. Für die Bildung einer gleichmäßigen Schicht wird eine Eisen-Peakkonzentration zwischen 22 und 26 at% benötigt. Durch das Zusammenwachsen der kristallinen Ausscheidungen bei der 10 bis 20 s Temperung bei 1150 bis 1170°C entsteht eine qualitativ hochwertige α-$FeSi_2$-Schicht mit einer Channeling-Minimalausbeute von lediglich 12%. Die epitaktische Beziehung zu dem Si-Substrat ergibt sich zu: α-$FeSi_2(112)||Si(111)$. Die Analyse zeigt weiter, daß es aufgrund der tetragonalen Struktur des α-$FeSi_2$ zu einer Verkippung von 2.6° zwischen diesen zwei Ebenen kommt, wobei die exakte Epitaxierelation wie folgt beschrieben werden kann: α-$FeSi_2[221]||Si[111]$. Bedingt durch die unterschiedlichen Symmetrien der α-$FeSi_2(112)$ und der Si(111) Flächen ergeben sich drei azimuthale Orientierungen: α-$FeSi_2[1\text{-}10]||Si\langle\text{-}110\rangle$.

Bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der metallischen Schichten zeigte sich eine starke Abhängigkeit von der Konzentration der strukturellen Eisenleerstellen in der α-$FeSi_2$-Schicht. Durch eine mehrstündige Temperung bei 800°C läßt sich deren Anteil von 19% direkt nach der Hochtemperaturtemperung auf 13% reduzieren, ohne das es zur Bildung von β-$FeSi_2$ kommt. Dabei nimmt der spezifische Widerstand mit der Konzentration der Eisenleerstellen ab, so daß für die besten Proben (13% Leerstellen) ein Restwiderstand (4.2 K) von 217 $\mu\Omega$cm gemessen wird. Aus der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Konzentration der strukturellen Eisenleerstellen und der Temperatur lassen sich diese als Streuzentren identifizieren. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zeigt einen für Metalle typischen Verlauf gemäß der Bloch-Grüneisen Formel, wobei der Vorfaktor proportional zu T^3 ansteigt. Dies legt nahe, daß möglicherweise s-d-Elektronen Streuung in den α-$FeSi_2$-Schichten dominiert. Weiterhin haben bei tiefen Temperaturen durchgeführte Hall-Messungen Hinweise ergeben, daß wahrscheinlich die Eisenleerstellen für die

Löcherleitung des α-$FeSi_2$ verantwortlich sind. So nimmt parallel zu den Eisenleerstellen die Ladungsträgerdichte ab. Eine grobe Abschätzung ergibt die Generation von ca. 4 Löchern pro Eisenleerstelle. Durch die Verringerung der Anzahl der Streuzentren bei Abnahme der Eisenleesrstellenkonzentration vergrößert sich die mittlere freie Weglänge l_0 von 6.8 Å (19%) auf 12.6 Å (13%) (bei 4.2 K).

Werden vor dem zweiten Temperschritt Nukleationskeime in der α-$FeSi_2$-Schicht erzeugt, so läßt sich diese durch eine etwa 5 stündige Temperung bei 800°C in β-$FeSi_2$ umwandeln. Es zeigt sich, daß diese Schichten aus einzelnen, um einige Grad verkippten, Körnern bestehen, deren Epitaxierelation zum Si-Substrat sich wie folgt ergibt: β-$FeSi_2$(010) bzw. (001)||Si(111). Es werden, analog zu α-$FeSi_2$, drei azimuthale Orientierungen gefunden: β-$FeSi_2$[001] bzw. [010]||Si[111]. Interessant ist, daß diese Orientierung ebenfalls für mittels Ionenstrahlsynthese hergestelltes β-$FeSi_2$ beobachtet wird, falls dies auch durch die Phasenrückumwandlung aus der α-$FeSi_2$ Phase erzeugt wird. Da diese Orientierung, die bei der SPE nicht beobachtet wird, eine geringe Gitterfehlanpassung von 1.4% (in Si[-110]-Richtung) und -1.2% (in Si[11-2]-Richtung) zu dem Si(111)-Substrat aufweist, besteht die Hoffnung, so hochwertiges β-$FeSi_2$ herzustellen.

Als ein Problem der Allotaxie erweisen sich die Zwillinge in dem Deck-Si. Deren Stabilität ist so groß, daß sie selbst bei der Hochtemperaturtemperung (1170°C) nicht ausgeheilt werden können. Weiterhin wurden innerhalb der α- und β-$FeSi_2$-Schichten Stapelfehler gefunden.

Die Untersuchung der Kodeposition von Si und SiO führte zum Verständnis des Einbaumechanismus. Dabei werden die SiO-Moleküle von den Si-Atomen bedeckt und somit am Abdampfen gehindert. Es bilden sich jedoch keine SiO_2-Ausscheidungen, so daß es zu einer zweidimensionalen Bedeckung der Si-Oberfläche durch die SiO-Moleküle kommt. Diese lagenweise Oxidation, die bereits von der thermischen Oxidation her bekannt ist, führt zu einer starken Störung der Übertragung der Kristallinformation. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 30 at% kommt es zu einem vollständigen polykristallinen Wachstum des Deck-Si. Der zweite Prozeßschritt, die Schichtbildung durch die Temperung bei 1300°C, läßt sich, analog zu den SIMOX Ergebnissen, auch bei der Allotaxie ausführen. Somit liegt letztendlich das Problem der Allotaxie für das Silizium-Sauerstoff-System in der Übertragung der Kristallinformation. Die Wahl höherer Substrattemperaturen läßt hier eine Verbesserung erwarten.

Abschließend betrachtet ermöglicht die Allotaxie von Eisendisilizid die Herstellung metallischer und halbleitender vergrabener $FeSi_2$-Schichten mit Vorzugsorientierung in Wachstumsrichtung. Demgegenüber zerstört der Sauerstoffgehalt das epitaktische Siliziumwachstum, was hier die erfolgreiche Anwendbarkeit der Allotaxie verhinderte.

8. LITERATUR

1. S. Mantl, Mater. Sci. Rep. 8, 1 (1992).
2. A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno und J.M. Gibson, Appl. Phys. Lett. 50, 95 (1987).
3. K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker und H. Lüth, Appl. Phys. Lett. 59, 2145 (1991).
4. K.J. Reeson, Nucl. Instr. und Meth. B19/20, 269 (1987).
5. S. Mantl und H. Bay, Appl. Phys. Lett. 61, 267 (1992).
6. K.H. Näser, Physikalische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1960).
7. W. Ostwald, Z. Physik. Chem. 34, 495 (1900).
8. I.M. Lifshitz und V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 34, 35 (1961).
9. C. Wagner, Z. Elektrochemie 65, 581 (1961).
10. L.C. Brown, Scripta Metall 21, 581 (1987).
11. S. Mantl, Nucl. Instr. und Meth. B (1993).
12. S. Mantl, Nucl. Instr. und Meth. B80/81, 895 (1993).
13. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1986).
14. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 21 (1984).
15. F.A. Sidorenko, P.V. Gel'd und L.B. Dubrovskaya, Physics of metals and metallurgy, New York, 8, 465 (1959).
16. G. Crecelius, K. Radermacher und Ch. Dieker, J. Appl. Phys. 73, 4848 (1993).
17. X.W. Lin, M. Behar, L. Desimoni, H. Bernas, Z. Liliental-Weber und J. Washburn, Appl. Phys. Lett. 63, 105(1993).
18. J. Chevrier, P. Stocker, Le Thanh Vinh, J.M. Gay und J. Derrien, Europhys. Lett. 22, 449 (1993).
19. T.E. Crumbaker, J.Y. Natoli, I. Berbezier und J. Derrien, J. Crystal Growth 127, 158 (1993).
20. A. Waldhauer, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin und R. Pinchaux, Proc. of the 4th Int. Conf. on the Formation of Semiconductor Interfaces, Jülich, (1993)
21. H.C. Cheng, T.R. Yew und L.J. Chen, J. Appl. Phys. 57, 5246 (1985).
22. Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji und B. Roques, Acta Cryst. B27, 1209 (1971).
23. K. Radermacher, Dissertation, RWTH Aachen (1993).
24. J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh und J.E. Mahan, Appl. Surf. Sci. 56-58, 382 (1992).
25. N. Cherief, R. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan und J.Y. Veuillen, Appl. Surf. Sci. 41/42, 241 (1989).

26. N. Cherief, C. D'Anterroches, R.C. Cinti, T.A. Nguyen Tan und J. Derrien, Appl. Phys. Lett. 55, 1671 (1989).
27. Ch. Stuhlmann, J. Schmidt und H. Ibach, J. Appl. Phys. 72, 5905 (1992).
28. D.J. Oostra, D.E.W. Vandenhoudt, C.W.T. Bulle-Lieuwma und E.P. Naburgh, Appl. Phys. Lett. 59, 1737 (1991).
29. S. Lagomarsino, F. Scarinci, G. Savelli, C. Giannini, P. Castrucci und M.G. Grimaldi, J. Appl. Phys. 71, 1224 (1992).
30. S. Lagomarsino, F. Scarinci, C. Giannini, P. Castrucci, G. Savelli, J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh und M.G. Grimaldi, J. Vac. Sci. Technol. B9, 2433 (1991).
31. K. Konuma, J. Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, J.W.M. Frenken, E. Vlieg und J.F. van den Veen, J. Appl. Phys. 73, 1104 (1993).
32. H. Sirringhaus, N. Onda, E. Müller, P. Müller, R. Stalder und H. von Känel, Phys. Rev. B47, 10567 (1993).
33. D. Gerthsen, K. Radermacher, Ch. Dieker und S. Mantl, J. Appl. Phys. 71, 3788 (1992).
34. H. Ch. Schäfer, B. Rösen, H. Moritz, A. Rizzi, B. Lengeler, H. Lüth und D. Gerthsen, Appl. Phys. Lett. 62, 2271 (1993).
35. J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M.-A. Nicolet und M. Nathan, Appl. Phys. Lett. 56, 2126 (1990).
36. S. Kennou, N. Cherief, R.C. Cinti und T.A. Nguyen Tan, Surf. Sci. 211/212, 685 (1989).
37. J.M. Gallego, J.M. Garcia, J.E. Ortega, A L. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal und R. Miranda, Surf. Sci. 269/270, 1016 (1992).
38. K.M. Geib, J.E. Mahan, R.G. Long, M. Nathan und G. Bai, J. Appl. Phys. 70, 1730 (1991).
39. N.E. Christensen, Phys. Rev. B42, 7148 (1990).
40. L. Martinage, A. Pasturel, D. Papaconstantopoulos und F. Cyrot-Lackmann, Physica Scripta 42, 363 (1990).
41. N. Onda, J. Henz, E. Müller, H. von Känel, C. Schwarz und R.E. Pixley, Helv. Phys. Acta 64, 197 (1991).
42. N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder und H. von Känel, Appl. Surf. Sci. 56-58, 421 (1992).
43. H. Moritz, B. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi und H. Lüth, J. Vac. Sci. Technol. B10, 1704 (1992).
44. A.L. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal und R. Mirinda, Ultramicroscopy 42-44, 845 (1992).
45. J. Chevrier, V. Le Thanh, S. Nitsche und J. Derrien, Appl. Surf. Sci. 56-58, 438 (1992).
46. Le Thanh Vinh, J. Chevrier und J. Derrien, Phys. Rev. B46, 15946 (1992).

47. M.G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella und S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. 60, 1132 (1992).
48. J. Desimoni, X.W. Lin, J. Washburn, Z. Ziliental-Weber, H. Bernas und M. Behar, Nucl. Instr. and Meth. B80/81, 755 (1993).
49. H. von Känel, K.A. Mäder, E. Müller, N. Onda und H. Sirringhaus, Phys. Rev. B45, 13807 (1992).
50. U. Kafader, M.H. Tuilier, C. Pirri, P. Wetzel, G. Gewinner, D. Bolmont, O. Heckmann, D. Chandesris und H. Magnan, Europhys. Lett. 22, 529 (1993).
51. J. Derrien, J. Chevrier, Le Thanh Vinh, I. Berbezier, S. Lagomarsino und M.G. Grimaldi, Appl. Surf. Sci. (1993).
52. G.W. Rubloff, Surf. Sci. 132, 268 (1983).
53. C. Calandra, O. Bisi und G. Ottaviana, Surf. Sci. Rep. 4 (1984).
54. W. Speier, E. van Leuken, J.C. Fuggle, D.D. Sharma, L. Kumar, B. Dauth und K.H.J. Buschow, Phys. Rev. B39, 6008 (1989).
55. J.H. Weaver, A. Franciosi und V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B29, 3293 (1984).
56. B. Rösen, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1991).
57. E. Fawcett, Adv. Phys. 13, 139 (1964).
58. K. Radermacher, S. Mantl, D. Gerthsen, Ch. Dieker und H. Lüth, Nucl. Instr. and Meth. B80/81, 831 (1993).
59. T.D. Hunt, B.J. Sealy, K.J. Reeson, R.M. Gwilliam, K.P. Homewood, R.J. Wilson, C.D. Meekison und G.R. Booker, Nucl. Instr. and Meth. B74, 60 (1993).
60. T. Hirano und M. Kaise, J. Appl. Phys. 68, 627 (1990).
61. U. Birkholz und A. Frühauf, Phys. Stat. Solidi 34, K181 (1969).
62. U. Birkholz und J. Schelm, Phys. Stat. Solidi 27, 413 (1968).
63. D. Adler und H. Brooks, Phys. Rev. 155, 826 (1967).
64. R. Eppenga, J. Appl. Phys. 68, 3027 (1990).
65. M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti und J. Derrien, Phys. Rev. B42, 5871 (1990).
66. J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro und R. Miranda, Phys. Rev. B45, 14042 (1992).
67. K. Radermacher, R. Carius und S. Mantl, Nucl. Instr. and Meth. B (1993).
68. M.C. Bost und J.E. Mahan, J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985).
69. C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber und R. Nesper, J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990).
70. C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci und P. Castrucci, Phys. Rev. B45, 8822 (1992).
71. K. Lefki, P. Muret, N. Cherief und R.C. Cinti, J. Appl. Phys. 69, 352 (1991).
72. J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier und Y. Shapira, Appl. Phys. Lett. 60, 956 (1992).

73. K. Maex, A. Lauwers, M. Van Hove, W. Vandervorst und M. Van Rossum, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 279, 869 (1992).
74. S.K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles, in *Chap. 7: Native Oxide Films*, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons New York, vol. I/7, 371-417, (1983).
75. A.E. White, K.T. Short, J.L Batstone, D.C. Jacobson, J.M. Poate und K.W. West, Appl. Phys. Lett. 50, 19 (1987).
76. J. Stoemenos, C. Jaussaud, M. Bruel und J. Margail, J. Crystal Growth 73, 546 (1985).
77. K.J. Reeson, A.K. Robinson, P.L.F. Hemment, C.D. Marsh, K.N. Christensen, G.R. Booker, R.J. Chanter, J.A. Kilner, G. Harbeke, E.F. Steigmeir und G.K. Celler, Microelectronic Engeneering 8, 163 (1988).
78. P. Balk, The Silicon \ SiO_2 System, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1988).
79. S.M. Sze, Physics of Semiconducror Devices, John Wilhey & Sons New York Chichiester Brisbane Toronto Singapore, (1981).
80. W.E. Beadle, J.C.C. Tsai und R.D. Plummer, Quick reference manual for Silicon integrated circuit technology, John Wiley & Sons New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, (1985).
81. B.E. Deal, Proc. of the Symp. on The Physics and Chemistry of SiO_2 and the Si-SiO_2 Interface, 173rd meeting Electrochem. Society, Atlanta, 5 (1988).
82. E. Deal, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 46 (1988).
83. A. Ourmazd und J. Bevk, Proc. of the Symp. on The Physics and Chemistry of SiO_2 and the Si-SiO_2 Interface, 173rd meeting Electrochem. Society, Atlanta, 189 (1988).
84. J.J. Lander und J. Morrison, J. Appl. Phys. 33, 2089 (1962).
85. C. Gelain, A. Cassuto und P. Le Goff, Oxid. Met. 3, 139 (1971).
86. F.W. Smith und G. Ghidini, J. Electrochem. Soc. 129, 1300 (1982).
87. S. Mantl, I. Michel, D. Guggi, H.L. Bay und S. Mesters, Appl. Surf. Sci. (1993).
88. T.J. Maloney, J. Vac. Sci. und Technol. B1, 1 (1983).
89. A. Gruhle, G. Schmidt, H. Beneking und H. Holzbrecher, J. Crystal Growth 110, 985 (1991).
90. J.C. Mikkelsen Jr., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 59, 19 (1986).
91. G.K. Celler und A.E. White, MRS Bulletin June, 40 (1992).
92. W.K. Chu, J.W. Mayer und M.A. Nicolet, Bachscattering Spectroscopy, North-Holland Publishing Company, New York, (1978).
93. L.C. Feldmann, J.W. Mayer und S.T. Picraux, Materials Analysis by Ion Implantation, Acad. Press, New York, (1982).
94. D.S. Gemmel, Rev. of Mod. Phys. 46, 1 (1974).
95. L.J. Van der Pauw, Philips Res. Repts. 13, 1 (1958).
96. J. Ramm, E. Beck und A. Zueger, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 220, 15 (1991).

97. H.L. Bay, S. Mantl und I. Michel, Appl. Surf. Sci. 65/66, 697 (1993).
98. I. Michel, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1993).
99. L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B9, 344 (1985).
100. K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker und H. Lüth, Thin Solid Films 215, 76 (1992).
101. R. Jebasinski, Dissertation, Universität zu Köln, (1993).
102. H. Trinkhaus und S. Mantl, Nucl. Instr. and Meth. B80/81, 862 (1993).
103. T.D. Hunt, K.J. Reeson, R.M. Gwilliam, K.P. Homewood, R. Wilson, B.J. Sealy, C.D. Meekison und P. Oberschachtsiek, Nucl. Instr. and Meth. B80/81, 781 (1993).
104. K. Radermacher, S. Mantl, R. Apetz, Ch. Dieker und H. Lüth, Materials Science and Engineering B12, 115 (1992).
105. R.W. Fathauer, C.W. Nieh, Q.F. Xiao und S. Hashimoto, Appl. Phys. Lett. 55, 247 (1989).
106. R.W. Fathauer, T. George und W.T. Pike, J. Appl. Phys. 72, 1874 (1992).
107. B. Egert und G. Panzner, Phys. Rev. B29, 2091 (1984).
108. D. Gerthsen, private Mitteilung
109. K. Radermacher, private Mitteilung.
110. T.D. Hunt, K.J. Reeson, R.M. Gwilliams, K.P. Homewood, R.J. Wilson, R.S. Spraggs, B.J. Sealy, C.D. Meekison, G.R. Booker und P. Oberschachtsiek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 260, 239 (1992).
111. G. W. Webb, Phys. Rev. 181, 1127 (1969).
112. F.J. Pinski, P.B. Allen und W.H. Buttler, Phys. Rev. 23, 5080 (1981).
113. F.M. Ross und J.M. Gibson, Phys. Rev. Lett. 68, 1782 (1992).
114. M. Udagawa, M. Niwa und I. Sumita, Ext. Abstr. 1993 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Makuhari, 89 (1993).
115. T. Horie, Y. Takakuwa und N. Miyamoto, Ext. Abstr. 1993 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Makuhari, 599 (1993).
116. I. Takahashi, K. Nakano, J. Harada, T. Shimura und M. Umeno, Ext. Abstr. 1993 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Makuhari, 615 (1993).
117. F.M. Ross und J.M. Gibson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 208, 55 (1990).
118. A.E. White und K.T. Short, Science 241, 930 (1988).
119. M.A. Guerra, Solid State Technology 11, 75 (1990).
120. S.J. Krause, C.O. Jung, T.S. Ravi, S.R. Wilson und D.E. Burke, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 107, 93 (1988).
121. E.F. Kennedy, L. Csepregi, J.W. Mayer und T.W. Sigmon, J. Appl. Phys. 48, 4241 (1977).
122. G.L. Olson und J.A. Roth, Mater. Sci. Rept. 3, 1 (1988).
123. Gmelin, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 15B, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, (1974).
124. G. Lüpke, D.J. Bottomley und H.M. van Driel, Phys. Rev. B47, 10389 (1993).

125. R. Jebasinski, S. Mantl, K. Radermacher, P. Fichtner, W. Jäger und Ch. Buchal, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 201, 411 (1991).

126. R.T. Tung, D.J. Eaglesham, F. Schrey und J.P. Sulivan, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 281, 641 (1993).

9. VERÖFFENTLICHUNGEN

Allotaxial growth of epitaxial Si/$FeSi_2$/Si heterostructures
O. Müller, S. Mantl, K. Radermacher, H.L. Bay, G. Crecelius, Ch. Dieker, S. Mesters
Appl. Surf. Sci. 73, 141 (1993)

Epitaxial Si/α-$FeSi_2$/Si(111) heterostructures fabricated by molecular beam allotaxy (MBA)
O. Skeide, K. Radermacher, H.L. Bay, G. Crecelius, D. Guggi, D. Gerthsen, Ch. Dieker, S. Mesters, S. Mantl
erscheint in Proc. of the 4th Int. Conf. on the Formation of Semiconductor Interfaces, Jülich, (1993)

Growth of epitaxial Si/$CoSi_2$/Si and Si/$FeSi_2$/Si heterostructures by MBE and annealing
S. Mantl, O. Skeide, I. Michel, H.L. Bay, S. Mesters
Ext. Abstracts of the 1993 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, Chiba, (1993)

Electrical and Optical Properties of $FeSi_2$ Layers
K. Radermacher, O. Skeide, R. Carius, S. Mantl
erscheint in Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (1994)

10. DANKSAGUNG

Die erfolgreiche Durchführung einer Forschungsarbeit bedarf vieler "Hände und Köpfe". Daher möchte ich an dieser Stelle all denen Dank sagen, die zu dem Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Besonders zu erwähnen sind:

Herr Dr. habil. Ch. Buchal, der für die Vergabe dieser Arbeit verantwortlich zeichnet und mir mit seinen kritischen Fragen stets ein lehrreicher Wegbegleiter war;

Die Herren Dr. habil. S. Mantl und Prof. Dr. H.-J. Hinneberg, die die wissenschaftliche Betreuung übernommen haben sowie zahlreiche anregende Diskussionen führten;

Herr Dr. K. Radermacher, der durch zahllose Diskussionen und Hilfestellungen die Betreuung an "vorderster Front" übernahm und so entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen hat;

Herr Dr. H. Bay, der Hilfestellung bei der von ihm betreuten Aufdampfanlage gab und stets als Ansprechpartner vor Ort war;

Herr Dipl.-Phys. M. Dolle, der mich bei der elektrischen Charakterisierung der Proben unterstützte;

Herr A. Dahmen, der mit seinen technischen Fertigkeiten und der souveränen Beherrschung der PC´s eine große Hilfe war;

Herr M. Gebauer, der aufgrund seiner gründlichen Kenntnis des Forschungszentrums stets Fehlendes innerhalb kürzester Zeit organisieren konnte;

Das "Damen-TEM-Trio" bestehend aus Fr. Dr. Dagmar Gerthsen, Christel Dieker und Steffi Mesters, die die Probenpräparation und die TEM und HRTEM Untersuchungen durchführten sowie durch zahlreiche Gespräche an deren Interpretation maßgeblich mitwirkten;

Herr Dr. G. Crecelius, der die EELS Untersuchungen zur Phasenbestimmung durchführte;

Herr Dr. G. Guggi, der die Röntgenuntersuchungen zur Epitaxiebestimmung durchführte;

Herr Dr. H. Dederichs, der für die Durchführung der AES Untersuchungen verantwortlich zeichnet;

Die Herren Dr. R. Carius und F. Eggenweiler, an deren Tieftemperatur Hallmeßplatz ich die elektrischen Messungen durchführen konnte;

Frau A. Fink, die bei allen organisatorischen Problemen für schnelle Lösungen sorgte und deren herzliche Art das Arbeitsklima maßgeblich beeinflußte;

Herr M. Skotarzik, der die Lösung von EDV-Problemen übernommen hat;

Herr W. Janßen, der die Arbeit auf der VAX ermöglichte;

Die Bedienungsmannschaft des Tandetron-Beschleunigers, bestehend aus den Herren Dr. F. Dworschak, S. Berger, W. Pieper, H. Schwalbach und H. Scheeren, die durch ihre Arbeit die RBS Analysen erst ermöglichten;

Die Reinraum-Mannschaft, bestehend aus den Herren F.-J. Schröteler, A. Steffen, F. Ringelmann und J. Zillikens, die stets hilfsbereit zur Stelle waren;

Herr G. Schmidt vom Institut für Halbleiterelektronik der RWTH Aachen, der die LPCVD-Proben herstellte;

Herr Dr. B. Holländer, der für alle Fragen ein offenes Gehör hatte und stets eine Antwort wußte;

Meine Frau Monika sowie meine Familie, die durch ihre vorbehaltlose Unterstützung erst die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichten.

Danken möchte ich auch allen hier nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Gruppe Ionentechnik am ISI. Die stete Diskussionsbereitschaft und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre schaffen, zusammen mit der vorhandenen modernen Ausstattung, die Basis für eine erfolgreiche wissenschaftliche Arbeit.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2869
Januar 1994
ISSN 0944-2952