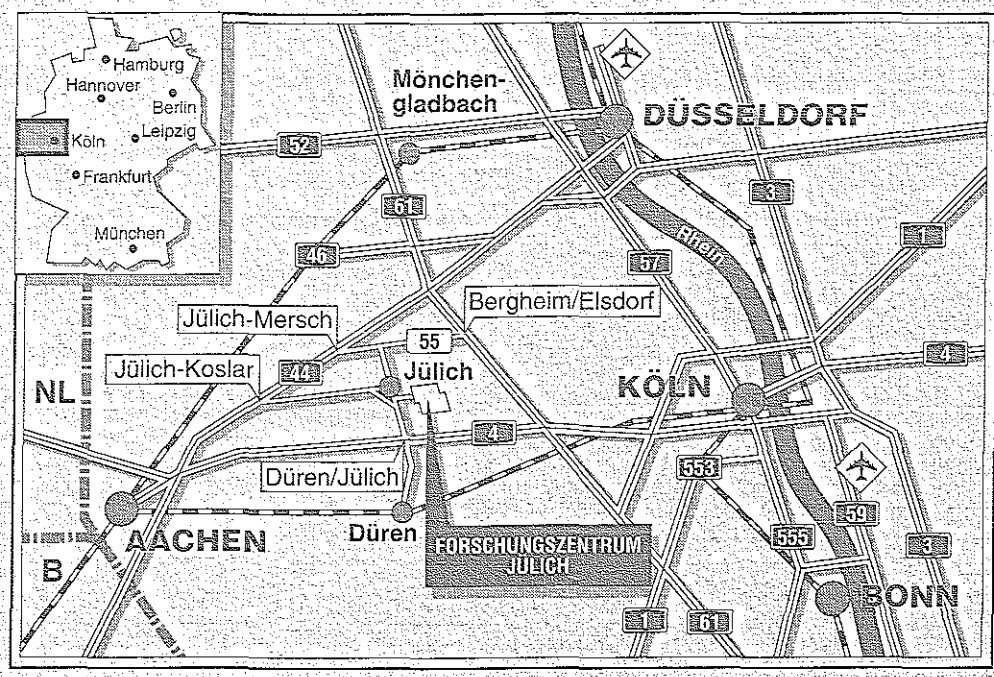
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Inselwachstum von Übergangsmetall-siliziden auf Siliziumoberflächen

Andreas Wohllebe



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2962
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2962

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

Inselwachstum von Übergangsmetall-siliziden auf Siliziumoberflächen

Andreas Wohllebe

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

In der Mikroelektronik haben sich Schaltkreise auf Siliziumbasis als Standard durchgesetzt. Deshalb werden Materialien erforscht, mit denen sich neuartige Bauelemente auf Silizium realisieren lassen. Die siliziumreichen Silizide der Übergangsmetalle, die Disilizide, haben sich für diese Anwendungen als vielversprechend erwiesen. Sie besitzen eine dem Silizium ähnliche Kristallstruktur und eine hohe thermische und chemische Stabilität.

Zwei besonders interessante Silizide sind die Verbindungen von Eisen und Kobalt mit Silizium. Eisensilizid in der β-Phase ist ein Halbleiter mit einem direkten Bandübergang von etwa 0.85 eV [1], der im Absorptionsminimum optischer Glasfaserkabel liegt [2]. Sollte es sich um einen direkten Halbleiter handeln, so wäre β-$FeSi_2$ für die Herstellung aktiver optischer Bauelemente für die Informationstechnologie von besonderem Interesse. Aufgrund seines hohen Absorptionskoeffizienten eignet sich β-$FeSi_2$ möglicherweise auch für Solarzellen oder Detektoren. $CoSi_2$ ist ein Metall, dessen spezifischer Widerstand ($\rho \approx 14$ μΩcm bei Raumtemperatur [3]) klein genug ist, um es als vergrabene Leiterbahn zu verwenden.

Voraussetzung für den Einsatz der Übergangsmetallsilizide in der Mikroelektronik sind reproduzierbare und kostengünstige Verfahren zur Herstellung vergrabener Schichten bzw. dreidimensionaler Strukturen in der Siliziummatrix. Eine relativ neue, vielversprechende Methode ist die von Mantl und Bay entwickelte Allotaxie [4]. Der Name Allotaxie wurde aus dem Griechischen abgeleitet: allo = anders, fremd; taxie = Ordnung. Durch Koevaporation von Silizium und einem Übergangsmetall werden Silizidausscheidungen in der Siliziummatrix gebildet, die anschließend mit einer Siliziumschicht bedeckt werden. Die Kristallinformation des Siliziums wird durch die Zwischenräume der Ausscheidungen bis an die Probenoberfläche weitergegeben. Durch die richtige Wahl der Aufdampfraten und der Substrattemperatur wird ein Tiefenprofil von Silizidausscheidungen erzeugt, in dessen Mitte sich die größeren Ausscheidungen befinden. Durch anschließendes Tempern wachsen diese Ausscheidungen durch Ostwald-Reifung [5, 6] auf Kosten der kleineren. Es bildet sich eine geschlossene Silizidschicht. Durch die Weitergabe der Kristallinformation des Siliziums an die Oberfläche besitzt die Deckschicht nur eine geringe Dichte an Gitterfehlern, die beim Tempern ausgeheilt werden können.

Da die Ostwald-Reifung ein hinreichend erforschtes Problem ist, können die Parameter für den Temperschritt im voraus abgeschätzt werden. Im Gegensatz dazu ist über die Entstehung der Größenverteilung der Ausscheidungen während des Aufdampfens relativ wenig bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Bildung von Silizidclustern unter Allotaxiebedingungen untersucht. Die Cluster wurden durch Koevaporation eines Übergangsmetalls und Siliziums auf

einem Siliziumsubstrat erzeugt und charakterisiert. Die untersuchten Materialsysteme waren Eisensilizid auf Si(111) und Kobaltsilizid auf Si(100). Die Größenverteilungen der Cluster in Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurden vorwiegend durch TEM-Aufnahmen und mit Mittelenergieionenstreuung (Medium Energy Ion Scattering, MEIS) untersucht. Dabei wurde in der KFA erstmals ein neuer zweidimensionaler elektrostatischer Detektor eingesetzt, der eine gleichzeitige Energie- und Winkelauflösung der rückgestreuten Ionen ermöglicht.

Die Anwendung der Theorie der Oberlächendiffusion von Venables et al. (s. Kap. 4) erlaubt die Bestimmung von Aktivierungsenergien für die Diffusion an der Substratoberfläche. Darüber hinaus kann die Anzahl der Atome ermittelt werden, ab der ein Cluster als stabil anzusehen ist. Mit Hilfe dieser Ergebnisse können die Eigenschaften der Ausscheidungen unter Variation der Substrattemperatur und der Aufdampfraten vorausgesagt werden.

2 Epitaxiemethoden

Epitaxie bezeichnet geordnetes, kristallines Wachstum eines Materials auf einem einkristallinen Substrat. Epitaktisches Wachstum verschiedener Materialien wird in Zukunft vor allem auf Silizium von entscheidender technischer Bedeutung sein, wobei besonders die Herstellung dreidimensionaler Strukturen in der Siliziummatrix angestrebt wird. Solche Strukturen sollen die Integration neuer, schnellerer und kleinerer Bauelemente in Silizium ermöglichen. Dazu benötigt man außer den Halbleitermaterialien wie Silizium und Germanium u. a. die Übergangsmetallsilizide, die eine dem Silizium ähnliche Kristallstruktur aufweisen und weitere für die Herstellung von Bauelementen interessante Eigenschaften besitzen. So ist z. B. $CoSi_2$ ein Metall, dessen spezifischer Widerstand ($\rho \approx 14\ \mu\Omega$cm bei Raumtemperatur [3]) klein genug ist, um es u. a. als vergrabene Leiterbahn zu verwenden. In der β-Phase ist $FeSi_2$ ein Halbleiter mit einem direkten Bandübergang von etwa 0.85 eV [1], der im Absorptionsminimum optischer Glasfaserkabel liegt [2]. Falls es sich um einen direkten Halbleiter handelte, wäre $\beta - FeSi_2$ für die Herstellung aktiver optischer Bauelemente für die Informationstechnologie von besonderem Interesse. Ein Einsatz dieses Materials ist wegen seines hohen Absorptionskoeffizienten auch in Solarzellen oder Detektoren denkbar. Auch vergrabene Schichten von amorphem SiO_2 sind technologisch interessant, da diese sich hervorragend zur elektrischen Isolation einer dünnen Siliziumschicht von dem Substrat eignen.

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Verfahren der Epitaxie bzw. der Herstellung vergrabener Silizide mit ihren Vor- und Nachteilen erläutert, wobei besonders auf die Möglichkeiten der Allotaxie, einer relativ neuen Methode zur Realisierung vergrabener Strukturen, eingegangen wird.

2.1 Festphasenepitaxie (SPE)

Dieses Verfahren basiert darauf, daß z. B. ein hochreines Übergangsmetall verdampft und auf einem Siliziumsubstrat abgeschieden wird. Durch anschließendes Tempern erfolgt die Silizidbildung.

Da die Festphasenepitaxie (Solid Phase Epitaxy, SPE) mit einem relativ geringen apparativen Aufwand verbunden ist, liegen ihre Vorteile in den niedrigen Kosten und im problemlosen Einsatz in jeder Aufdampfanlage. Die Silizidbildung erfolgt nukleations- oder diffusionskontrolliert, wodurch die Anwendbarkeit der SPE wegen endlicher Diffusionslängen auf die Herstellung dünner Schichten von wenigen 100 Å begrenzt ist. Bei dickeren

$FeSi_2$-Schichten bilden sich vermehrt kleine Löcher, sog. "Pinholes". Ein weiterer Nachteil ist die Rauhigkeit der Grenzflächen [7].

2.2 Reaktive Depositionsepitaxie (RDE)

Bei der Reaktiven Depositionsepitaxie (Reactive Deposition Epitaxy, RDE) wird ein Übergangsmetall auf ein Substrat aufgedampft, das auf eine Temperatur von einigen Hundert Grad Celsius geheizt wird.

Im Gegensatz zur Festphasenepitaxie setzt die Silizidbildung schon während der Aufdampfphase ein, wodurch das Wachstum einer wesentlich dickeren epitaktischen Schicht ermöglicht wird. Diese Methode besitzt jedoch den Nachteil, daß Materialien, die zum Vollmer-Weber- (Insel-) Wachstum oder zum Stranski-Krastanov- (Lagen- und Insel-) Wachstum tendieren, die homogene, glatte Schichtbildung beeinträchtigen. So tritt z. B. bei der RDE von Eisen auf Silizium eine wesentlich höhere Dichte der oben erwähnten Pinholes in der $FeSi_2$-Schicht auf als bei der SPE [8], so daß dieses Verfahren für das Materialsystem Eisen / Silizium ungeeignet ist.

2.3 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Bei der Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) vermeidet man den Nachteil der Diffusions- oder Nukleationsabhängigkeit der Schichtbildung durch Koevaporation eines Übergangsmetalls und Siliziums aus zwei Feststoffquellen.

Die Dicke der Schichten ist im wesentlichen nicht mehr begrenzt, und man erhält eine glattere Grenzfläche zwischen der Silizidschicht und dem Substrat. Der experimentelle Aufwand ist im Vergleich zu SPE und RDE entprechend höher, da mindestens zwei Feststoffquellen (z. B. Elektronenstrahlverdampfer (s. Kap. 6.1)) benötigt werden. Die Aufdampfraten müssen darüber hinaus aufeinander abgestimmt sein, da die Stöchiometrie der Schicht ausschließlich durch die Verdampfungsraten der Quellen festgelegt wird. Die Regelung dieser Quellen erfordert einen hohen technischen Aufwand [9]. Die MBE ist ein Standardverfahren, das bereits in einer großen Anzahl von Arbeiten zur Anwendung gekommen ist.

2.4 Gasquellen-Molekularstrahlepitaxie (GSMBE)

Bei der Epitaxie mit gasförmigen Quellen (Gas Source MBE, GSMBE) werden die aufzudampfenden Materialien aus entsprechenden Gasen extrahiert.

So dienen z. B. Silan oder Disilan als Quellen für Silizium, während beispielsweise $FeCl_3$ oder $Fe(CO)_5$ verwendet werden, um Eisen abzuscheiden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der guten Kontrollierbarkeit der Aufdampfraten und damit der Stöchiometrie der Silizidschichten. Allerdings liegen der apparative Aufwand und auch die Kosten höher als bei der MBE. Dies ist unter anderem auf die hohen Sicherheitsstandards zurückzuführen, die wegen der extremen Toxizität der verwendeten Gase eingehalten werden müssen [10].

Die bisher beschriebenen Methoden haben alle den Nachteil, daß bei einer dreidimensionalen Integration, welche das Vergraben einer Schicht erfordert, das Decksilizium auf dieser Schicht epitaktisch weiterwachsen muß. Speziell für Silizide bedeutet dies, daß die Qualität des Decksiliziums u. a. entscheidend von der Gitterfehlanpassung der Kristallstruktur und der Qualität der vergrabenen Schicht abhängt. Falls also die Kristallinformation nicht ausreichend bis zur Probenoberfläche weitergegeben werden kann, sind diese Verfahren für die dreidimensionale Integration ungeeignet. Mögliche Lösungen dieses Problems beinhalten die Methoden, die im folgenden erläutert werden.

2.5 Ionenstrahlsynthese (IBS)

Die Ionenstrahlsynthese (Ion Beam Synthesis, IBS) beruht auf der Hochdosisimplantation der zur Silizidbildung benötigten Übergangsmetalle in ein geheiztes Siliziumsubstrat und einer anschließenden Temperung. Dabei verhindert das Beheizen der Probe deren Amorphisierung während der Implantation. Die Temperaturen der beiden Verfahrensschritte werden so gewählt, daß sich bei der Temperung eine geschlossene vergrabene Schicht bildet [3].

Dieses Verfahren wurde von A.E. White 1987 als sog. Mesotaxie vorgeschlagen [11, 12, 13], in den letzten Jahren weiterentwickelt und mit großem Erfolg zur Herstellung vergrabener metallischer $CoSi_2$- [12, 14] und α-$FeSi_2$- sowie halbleitender β-$FeSi_2$-Schichten [15, 16] eingesetzt. Eine ähnliche Methode war bereits unter dem Namen SIMOX (Separation by Implantation of Oxygen) bekannt, die durch Implantation von Sauerstoff die Herstellung vergrabener amorpher SiO_2-Schichten ermöglicht [17]. Bei der Ionenstrahlsynthese wird das

Material entsprechend der Beschleunigungsenergie der Ionen in eine gewisse Tiefe des geheizten Substrats implantiert. Dabei wird die Siliziummatrix an der Oberfläche nur soweit geschädigt, daß ein gutes Ausheilen der Gitterfehler im Decksilizium durch Tempern möglich ist. Ein weiterer Vorteil der Ionenstrahlsynthese ist die hohe Reinheit der vergrabenen Schichten, da die Implantation durch einen Beschleuniger massenselektiv erfolgt. Außerdem erlaubt die Implantation durch eine Maske eine in-situ-Strukturierung. Mit diesem Verfahren konnte bereits der Permeable Base Transistor hergestellt werden [18]. Die Nachteile liegen in den hohen Kosten durch Anschaffung und Betrieb der Beschleuniger. Die Implantationszeit ist proportional zur Probenfläche, so daß große Wafer entsprechend langsamer bearbeitet werden können. Ferner ist die Schichtdicke und -tiefe durch die Energie der in das Substrat eindringenden Ionen begrenzt.

2.6 Allotaxie

Durch die von Mantl und Bay entwickelte Allotaxie [4] werden die Vorteile der Ionenstrahlsynthese und der Molekularstrahlepitaxie ausgenutzt, ohne dabei die oben erwähnten Nachteile der Ionenstrahlsynthese in Kauf nehmen zu müssen. Prinzipiell können neben der MBE auch andere Depositionstechniken verwendet werden. Bei der Anwendung der MBE spricht man von Molekularstrahlallotaxie (Molecular Beam Allotaxy, MBA).

Durch Koevaporation von Silizium und einer weiteren Komponente werden Ausscheidungen in einer einkristallinen Siliziummatrix erzeugt, wobei die Kristallinformation des Substrats durch das Silizium bis an die Substratoberfläche weitergegeben wird. Bei der anschließenden Temperung ziehen sich die Ausscheidungen zu einer geschlossenen Schicht zusammen, während die Gitterfehler im Decksilizium größtenteils ausheilen.

Abb. 2.1 a) zeigt die Aufdampfraten der beiden Materialien in Abhängigkeit von der Zeit. Bei der MBA wird die Aufdampfrate der Matrixkomponente A (Silizium) konstant gehalten. Zunächst wird eine Si-Pufferschicht von etwa 1000 Å [19] aufgewachsen, um etwaige Grenzflächeneinflüsse, z. B. durch auf der Oberfläche verbliebene Fremdatome, zu reduzieren. Anschließend wird zusätzlich die Komponente B mit einem trapezförmigen Ratenprofil aufgedampft, wobei die chemische Zusammensetzung des Plateaus typischerweise etwas unter derjenigen der zu erwartenden Verbindung liegt, damit die Siliziummatrix zwischen den Ausscheidungen hindurchwachsen kann. Nach der Deposition der Komponente B bleibt der Siliziumverdampfer geöffnet, um die Ausscheidungen zu bedecken. Mit diesem Verfahren kann im Gegensatz zur Ionenstrahlsynthese die Dicke der Deckschicht bzw. die Tiefe und Dicke der vergrabenen Schicht in weiten Bereichen variiert werden.

In Abb. 2.1 b) zeigt schematisch die Mikrostruktur der auf diese Weise entstandenen Probe. Es ergibt sich ein Tiefenprofil von AB_x-Ausscheidungen, die in die Matrix der Komponente A eingebettet sind. Die Größenverteilung dieser Ausscheidungen entspricht etwa dem trapezförmigen Profil der Abscheiderate der Komponente B. Bei der anschließenden Temperung bildet sich eine geschlossene AB_x-Schicht (s. Abb. 2.1 c)), da die größeren Ausscheidungen in der Mitte auf Kosten der kleineren in den Randbereichen wachsen und sich schließlich verbinden. Die Ausscheidungen müssen jedoch in der Praxis nicht immer kugelförmig auftreten, wie Skeide [19] bei der Allotaxie von $FeSi_2$ auf Si(111) gezeigt hat. Dbei entstanden die in Abb. 2.2 dargestellten typischen Zigarrenformen. In der hier behandelten Theorie wird jedoch im folgenden von kugelförmigen Ausscheidungen ausgegangen.

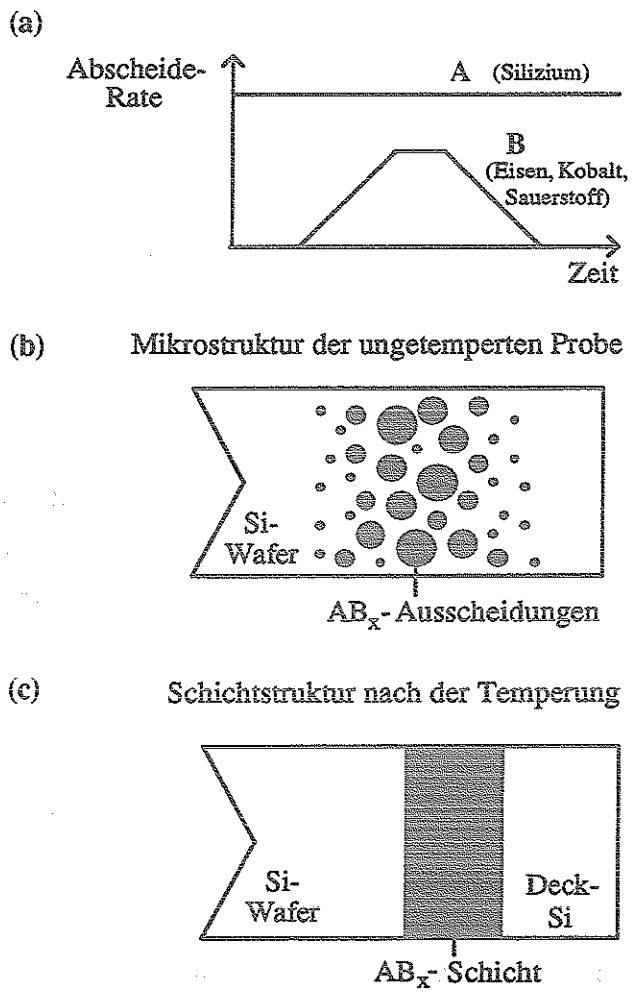


Abb. 2.1: Das Verfahren der Allotaxie: a) Aufdampfraten der beiden Komponenten A und B, b) Mikrostruktur der Probe nach dem Aufdampfen, c) Bildung einer geschlossenen Schicht nach der Temperung. (Abb. nach [19]*)*

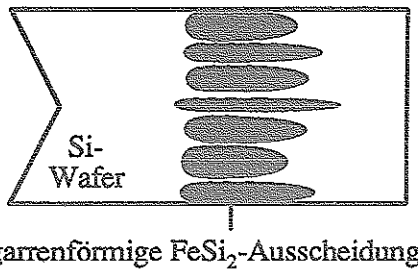


Abb. 2.2: Zigarrenförmige $FeSi_2$-Ausscheidungen bei der Allotaxie von Eisen auf Si(111), wie sie von Skeide [19] *gefunden wurden. An den Spitzen dieser zigarrenförmigen Ausscheidungen befinden sich weitere wesentlich kleinere, die sich beim Tempern zu Gunsten der größeren auflösen.*

Das Wachstum der großen Ausscheidungen auf Kosten der kleineren, das schließlich bei optimaler Wahl aller Parameter zur Bildung einer geschlossenen Schicht führt, läßt sich durch die sog. "Ostwald-Reifung" beschreiben [4, 5]: Neben den Ausscheidungen ist Material der Komponente B zusätzlich in der Siliziummatrix gelöst. Dabei hängt die Konzentration des gelösten Stoffes in der Nähe der Ausscheidungen von deren Größe ab, weil das Verhältnis von Oberflächenenergie zu Volumen und damit auch das Chemische Potential einer solchen Ausscheidung größenabhängig ist. Dieser Tatsache trägt die Gibbs-Thomson-Gleichung

$$c(r) = c_\infty \cdot e^{\frac{2\sigma V_m}{r k_B T}} \tag{2.1}$$

Rechnung [20, 21]. Dabei versteht man unter V_m das Molvolumen der Ausscheidung, unter c_∞ die Konzentration der gelösten Komponente in der Nähe einer unendlich großen Ausscheidung, die der Gleichgewichtskonzentration von B in A entspricht, und unter σ die spezifische Grenzflächenenergie. Die Boltzmann-Konstante wird mit k_B bezeichnet. Die Gibbs-Thomson-Gleichung läßt sich für Radien linearisieren, die größer als einige Nanometer sind, und man erhält

$$c(r) = c_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{r k_B T} \right) . \tag{2.2}$$

Aus dieser Gleichung geht zum einen hervor, daß die Konzentration der in A gelösten Komponente B in der Nähe einer Ausscheidung immer über der Gleichgewichtskonzentration liegt, zum anderen ist die Löslichkeit in der Umgebung kleiner Ausscheidungen höher als bei größeren. Dies ist schematisch in Abb. 2.3 dargestellt. Liegt in der Matrix eine Größenverteilung der Ausscheidungsradien vor, so ergibt sich ein Konzentrationsgradient des gelösten Stoffes B, der von kleinen zu großen Ausscheidungen gerichtet ist. Dies führt zu einer

gerichteten Diffusion zu den großen Ausscheidungen (also zur Mitte der späteren Schicht), die zu wachsen beginnen. Andererseits geht nach und nach das Material der kleinen Ausscheidungen in Lösung, um die dortige Abnahme der Konzentration auszugleichen, so daß sich diese früher oder später auflösen. Diese "Ostwald-Reifung" macht man sich neben der Allotaxie auch bei der Ionenstrahlsynthese zunutze.

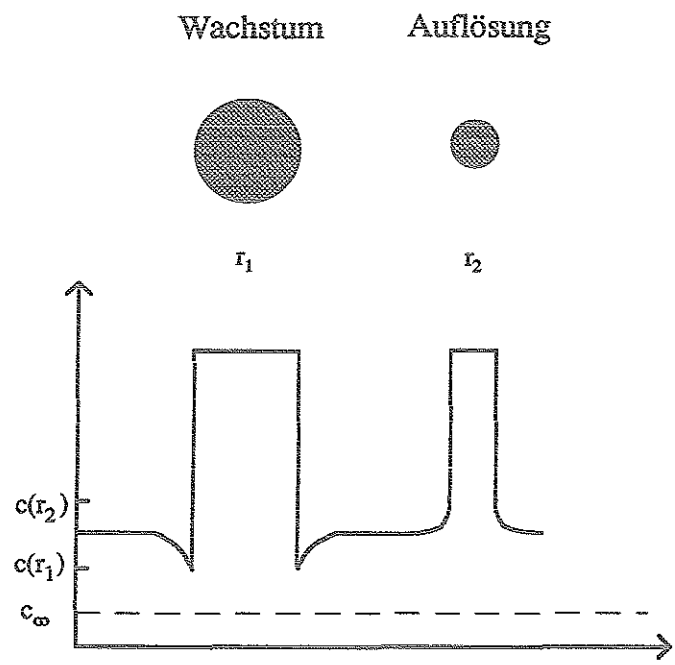


Abb. 2.3: Konzentration der in der Matrix A gelösten Komponente B in der Umgebung kleiner und großer Ausscheidungen im Vergleich zur Gleichgewichtslöslichkeit (Abb. nach [19]*)*

Aus der Enthalpie der Ausscheidungen läßt sich die Existenz eines kritischen Radius R_c herleiten, oberhalb dessen die Ausscheidungen als stabil anzusehen sind. Er bildet die Grenze zwischen wachsenden und sich auflösenden Ausscheidungen. Unter Berücksichtigung dieses kritischen Radius läßt sich die zeitliche Änderung des Radius einer Ausscheidung herleiten zu [6, 22]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D\sigma c_\infty V_m^2}{k_B T} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{r - R_c}{R_c} \,. \tag{2.3}$$

Durch Integration der Wachstumsrate läßt sich die mittlere Ausscheidungsgröße in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen [6, 22] zu

$$\langle r\rangle^3(t)-\langle r_0\rangle^3=\alpha t \quad \text{mit} \quad \alpha=\frac{8\sigma c_\infty D V_m^2}{9k_B T}\,. \tag{2.4}$$

Dabei ist $\langle r_0\rangle$ der mittlere Radius zu Beginn des Reifungsprozesses. Neben dem Diffusionskoeffizienten ist auch die Gleichgewichtslöslichkeit eine thermisch aktivierte Größe, so daß der mittlere Ausscheidungsradius linear von der Zeit und exponentiell von der Temperatur abhängt. Gleichung (2.4) bildet die Basis für eine Abschätzung der Temperatur und der Dauer des zwischen Abb. 2.1 b) und c) durchzuführenden Temperschritts. Dabei müssen die Allotaxiebedingungen so gewählt werden, daß der Durchmesser der größeren Ausscheidungen die zu erwartende Schichtdicke nicht wesentlich übersteigt [3], da sich sonst keine glatten Grenzflächen ausbilden können.

Wenn die großen Ausscheidungen so weit gewachsen sind, daß sie sich berühren, setzt mit deren Zusammenwachsen ein zweiter Reifungsprozeß, die sog. Koaleszenz, ein. Die Ursache dafür liegt wie bei der Ostwald-Reifung in der Löslichkeit der Komponente B und deren Diffusion. Für den Berührungsbereich ist die Löslichkeit

$$c(\rho)=c_\infty\left(1-\frac{\sigma V_m}{\rho k_B T}\right) \tag{2.5}$$

kleiner als die Gleichgewichtslöslichkeit [23]. Dabei bezeichnet ρ den in Abb. 2.4 dargestellten Krümmungsradius des Berührungsbereiches. Ein Materialfluß der Komponente B in diesen Bereich niedriger Konzentration führt zum Zusammenwachsen der beiden Ausscheidungen und ermöglicht die Ausbildung einer geschlossenen Schicht.

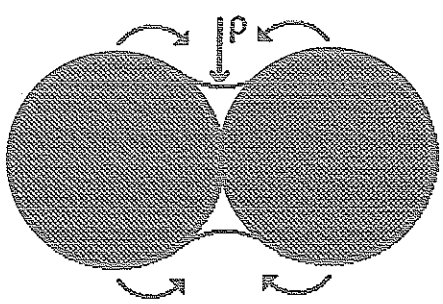


Abb. 2.4: Koaleszenz zweier kugelförmiger Ausscheidungen im Berührungsbereich mit dem Krümmungsradius ρ (Abb. nach [19])

Bei der Einstellung der optimalen experimentellen Parameter für die Allotaxie müssen zwei konkurrierende Prozesse berücksichtigt werden: die Übertragung der Kristallinformation in das spätere Decksilizium auf der einen und die Schichtbildung auf der anderen Seite. Erzeugt man sehr dicht nebeneinanderliegende Ausscheidungen, wird ihr Zusammenwachsen und damit die Schichtbildung beim Tempern erleichtert. Gleichzeitig muß in Kauf genommen werden, daß die Zwischenräume sehr klein werden, und die Matrix der Komponente A schlecht hindurchwachsen kann. Selbst bei anschließender Temperung können die Kristallfehler im Decksilizium oft nicht mehr zufriedenstellend ausgeheilt werden. Sind die Abstände zwischen den Ausscheidungen jedoch zu groß, so bildet sich beim Tempern oft keine zusammenhängende, sondern eine von Löchern durchsetzte Schicht, oder man erhält rauhe Grenzflächen.

Die zu variierenden Parameter sind die Substrattemperatur, die Aufdampfraten, die Maximalkonzentration der Komponente B und ihr Konzentrationsprofil sowie die Temperaturbedingungen während der Temperung.

Während die Gleichungen (2.4) und (2.5) eine praktikable Möglichkeit zur Abschätzung des Temperschritts bieten, ist über die Entstehung der Größenverteilung der Ausscheidungen wenig bekannt. Da sich diese zum Zeitpunkt ihrer Entstehung an der Probenoberfläche befinden, werden im Rahmen dieser Arbeit Nukleation und Oberflächendiffusion unter Allotaxiebedingungen näher untersucht.

3 Die untersuchten Materialsysteme

3.1 Das System Eisen / Silizium

3.1.1 Phasendiagramm, Strukturen und Epitaxierelationen

Das Fe-Si-Phasendiagramm (Abb. 3.1) zeigt die Existenz mehrerer thermodynamisch stabiler Phasen, die sehr unterschiedliche und teilweise komplizierte Kristallstrukturen aufweisen. Man unterscheidet zwischen den Gleichgewichtsphasen, die bei hohen Temperaturen stabil sind, und denjenigen, die bei Raumtemperatur existieren. Zur ersten Gruppe gehören die Silizide Fe_2Si (A), Fe_5Si_3 (B) und α-$FeSi_2$ (E), wogegen bei Raumtemperatur die Phasen FeSi (C) und β-$FeSi_2$ (D) stabil sind [10].

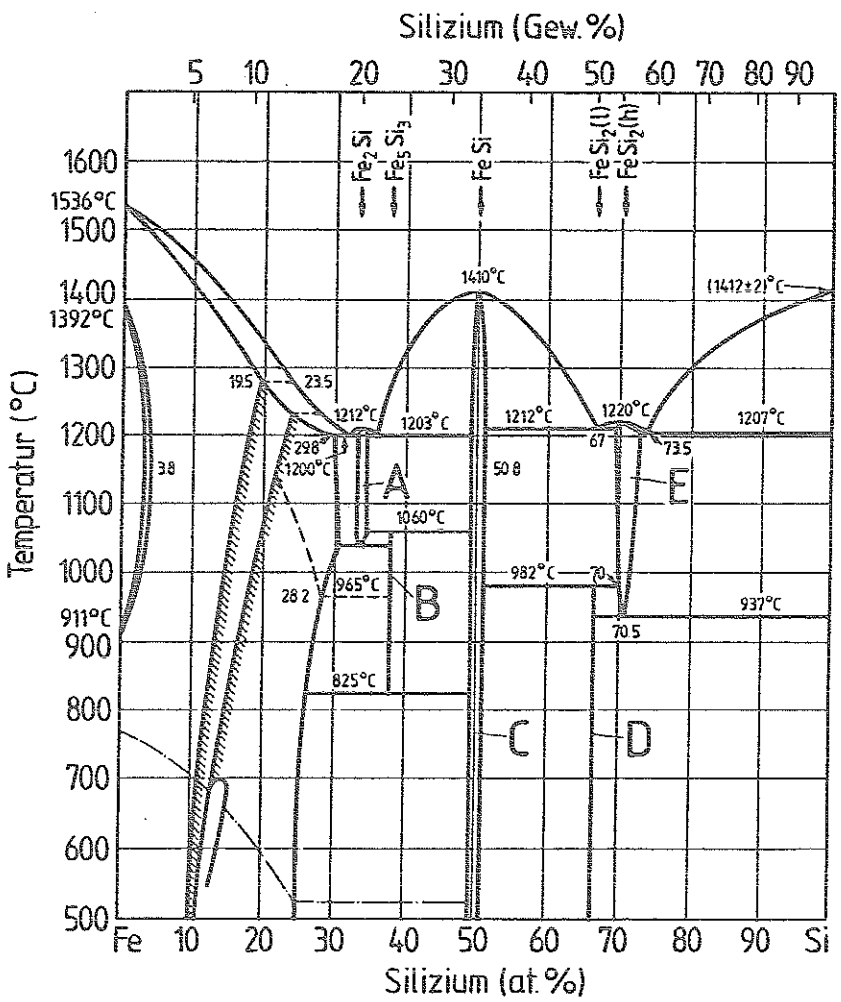


Abb. 3.1: Phasendiagramm des Fe-Si-Systems [10]

Die am häufigsten beobachteten und im Rahmen dieser Diplomarbeit relevanten Phasen sind die Disilizide α-$FeSi_2$ und β-$FeSi_2$. Neben diesen Phasen existieren noch zwei weitere metastabile Modifikationen, die nur aufgrund von Grenzflächeneffekten stabilisiert werden können. Dies ist zum einen das sog. γ-$FeSi_2$, das in der CaF_2-Struktur auftritt, und zum anderen eine weitere Phase, die aus der CsCl-Struktur hervorgeht.

a) α-$FeSi_2$

Das metallische α-$FeSi_2$ kristallisiert in einer tetragonalen Struktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 2.693$ Å und $c = 5.136$ Å [24]. Es ist oberhalb von 937°C stabil und tritt leicht unterstöchiometrisch auf, denn diese Phase enthält nur etwa 27 bis 31 at.% Eisen. Die Ursache hierfür liegt im Kristallgitter, das etwa 13 bis 23 % strukturelle Eisenleerstellen besitzt [25]. So fand Radermacher bei geschlossen α-$FeSi_2$-Schichten, die Stöchiometrie $Fe_{0.83}Si_2$ [15]. Dies entspricht etwa 29 at.% Eisen bzw. 17 % unbesetzten Eisen-Gitterplätzen im Kristall. Diese Schichten wurden mit IBS hergestellt. Die Temperatur beim Tempern betrug 1150°C. Skeide gelang es sogar, die Zusammensetzung von α-$FeSi_2$, welches mit Allotaxie hergestellt wurde, durch Tempern in einem Rohrofen bei 800 °C zwischen $Fe_{0.81}Si_2$ und $Fe_{0.87}Si_2$ zu variieren [19].

Abb. 3.2 zeigt die Gitterstruktur von α-$FeSi_2$ in [100]- und [001]-Richtung.

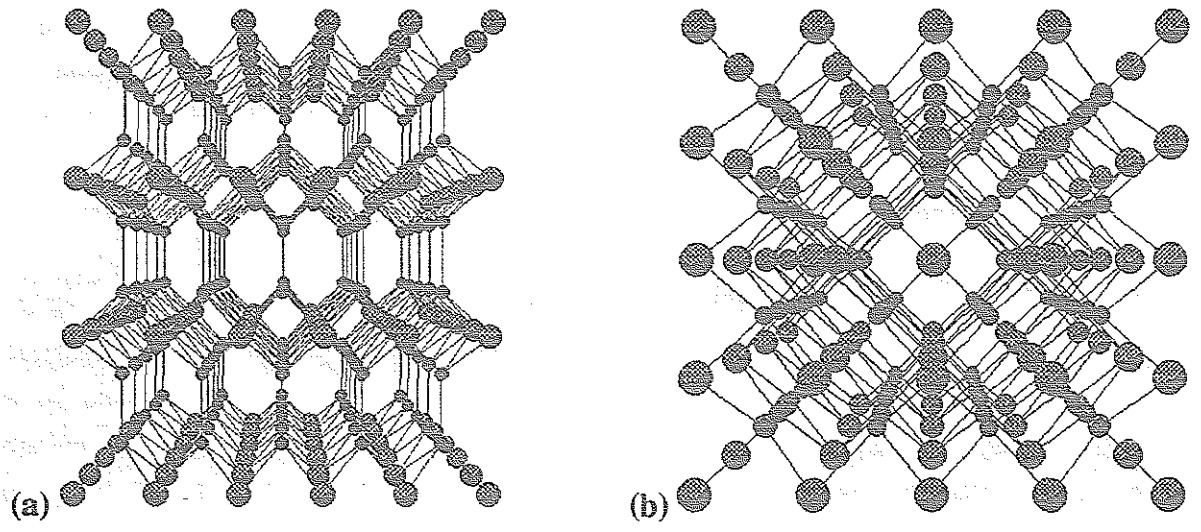


Abb. 3.2: Gitterstruktur von α-$FeSi_2$ in a) [100]- und b) [001]-Richtung. Die großen Kugeln repräsentieren die Eisen-, die kleinen die Siliziumatome [19].

Im Gegensatz zur Volumenphase konnte α-$FeSi_2$ auch bei Temperaturen weit unterhalb von 937°C auf Silizium in dünnen Schichten oder Clustern hergestellt werden. Dies ist auf eine im Vergleich zu β-$FeSi_2$ geringere Grenzflächenenergie zurückzuführen. So wurden mit MBE dünne Schichten von α-$FeSi_2$ auf Si(111) bei einer Substrattemperatur zwischen 500 und 550°C hergestellt [26]. Dabei wurde die Epitaxierelation α-$FeSi_2$(112)||Si(111) von Chevrier et al. beobachtet. Aufgrund der entsprechenden zweifachen Symmetrie von α-$FeSi_2$ und der hexagonalen Oberflächenstruktur von Si(111) werden drei unterschiedliche Domänen beobachtet, die jeweils um 120° azimutal gedreht sind. Skeide [19] stellte Proben nach dem Verfahren der Allotaxie (s. Kap 2.6) her und beobachtete in den $FeSi_2$-Ausscheidungen, die bei Temperaturen um 650°C gewachsen waren, ebenfalls die Hochtemperaturphase. Nach dem Tempern bei 1150 bis 1170°C ergab sich eine geschlossene Schicht, welche wiederum die Epitaxierelation α-$FeSi_2$(112)||Si(111) aufwies, allerdings mit einer Verkippung der (112)$\alpha-FeSi_2$-Ebene gegen die (111)Si-Ebene um 2.6°. Dabei traten die drei azimutalen Orientierungen α–$FeSi_2[1\bar{1}0]$||Si<$\bar{1}$10> auf. Mit IBS konnte α–$FeSi_2$ schon bei Implantationstemperaturen zwischen 275 und 350°C in der Form kleiner Ausscheidungen hergestellt werden [27, 28], wobei die Epitaxierelation α-$FeSi_2$(100)||Si(002) für α-$FeSi_2$ auf Si(100) gefunden wurde [27]. Ferner kann diese Hochtemperaturphase durch GSMBE [8] und SPE bei 550°C [29] hergestellt werden.

b) β-$FeSi_2$

Unterhalb von 950°C ist die stöchiometrische Phase β-$FeSi_2$ thermodynamisch stabil. Sie wurde von Abrikosov entdeckt und als halbleitend erkannt [30]. β-$FeSi_2$ besitzt eine orthorhombische Struktur mit 48 Atomen pro Einheitszelle, wobei die Gitterparameter die Längen a = 9.863 Å, b = 7.791 Å und c = 7.833 Å annehmen [31]. Man kann diese Struktur aus einer leichten Verschiebung der Atome der CaF_2-Struktur herleiten. In Abb. 3.3 ist die Gitterstruktur von β-$FeSi_2$ in [100]- und [010]-Richtung dargestellt.

Da β-$FeSi_2$ keine kongruent schmelzende Phase ist, läßt es sich nicht als Einkristall aus der Schmelze ziehen. Man kann höchstens eine Schmelze der chemischen Zusammensetzung Fe:Si = 1:2 zu α-$FeSi_2$ und FeSi erstarren lassen. Durch geeignete Temperschritte ist es möglich, zumindest polykristallines β-$FeSi_2$ daraus herzustellen. Um aber qualitativ hochwertiges Material zu gewinnen, ist man auf eine der in Kap. 2 beschriebenen Epitaxiemethoden angewiesen.

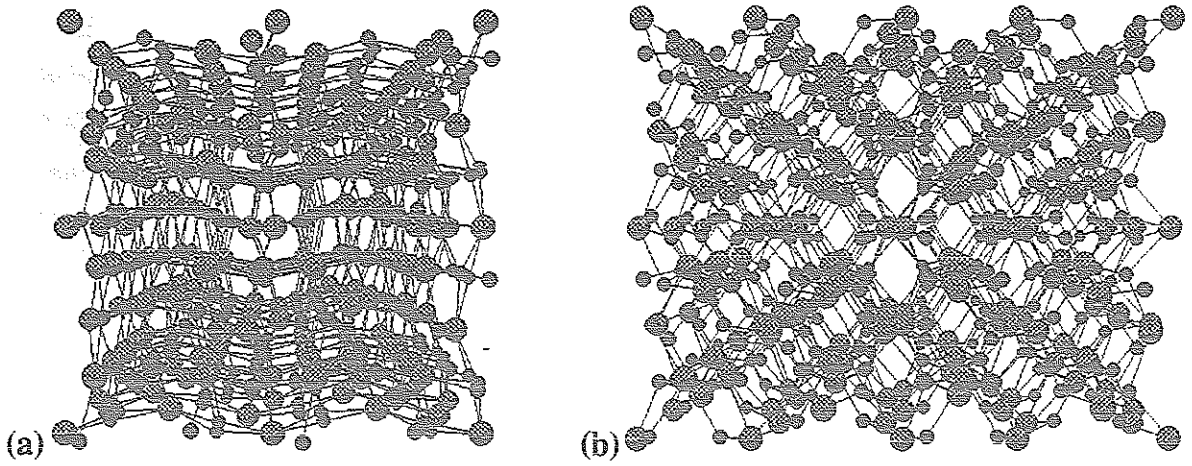


Abb. 3.3: Gitterstruktur von β-$FeSi_2$ in a) [100]- und b) [001]-Richtung. Die großen Kugeln repräsentieren die Eisen-, die kleinen die Siliziumatome [19].

Auf Si(111) wurden bisher vier unterschiedliche Epitaxierelationen gefunden, die, ebenso wie α-$FeSi_2$, jeweils drei äquivalente azimutale Orientierungen ausbilden, wobei Typ A und B aufgrund des geringen Längenunterschiedes der b- und c-Achse kaum zu unterscheiden sind:

Typ A: β-$FeSi_2$(101)||Si(111)
mit der dreifach azimutalen Orientierung: β-$FeSi_2$[010]||Si<$\bar{1}$10>

Typ B: β-$FeSi_2$(110)||Si(111)
mit der dreifach azimutalen Orientierung: β-$FeSi_2$[001]||Si<$\bar{1}$10>

Typ C: β-$FeSi_2$(010)||Si(111)
mit der dreifach azimutalen Orientierung: β-$FeSi_2$[001] bzw. [010]||Si<$\bar{1}$10>

Typ D: β-$FeSi_2$(100)||Si(111)
mit der dreifach azimutalen Orientierung: β-$FeSi_2$[010] bzw. [001]||Si<$\bar{1}$10>

Die Gitterfehlanpassung beträgt beim Epitaxietyp A 1.4 % entlang der Si[$\bar{1}$10]-Richtung und -5.3 % in Si[11$\bar{2}$]-Richtung. Für Typ B liegen die entsprechenden Gitterfehlanpassungen bei 2 bzw. -5.5 % [32]. Durch SPE (s. Kap. 2.1) hergestellte Proben [33, 34, 35] weisen eine Epitaxie vom Typ A oder B auf, wobei Lagomarsino et al. [36, 37] mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten herausfanden, daß bei SPE hauptsächlich die Epitaxie vom Typ A auftritt, wie es durch die geringere Gitterfehlanpassung zu erwarten ist. Diese Ergebnisse konnten durch Mittelenergieionenstreuung (MEIS) (s. Kap. 5.1 bzw. 5.2) bestätigt werden [38].

Epitaxie vom Typ C tritt bei der Probenherstellung durch IBS und Allotaxie [15, 19, 39] auf, wobei die Entstehung der β-$FeSi_2$-Schicht auf eine Phasenrückumwandlung einer α-$FeSi_2$-Schicht beim Tempern zurückzuführen ist. Ferner beobachtet man u. a. den Typ C bei der sog. "Template-Technik", einer Kombination aus SPE und MBE [40]. Bei dieser Methode werden zunächst einige Monolagen Eisen bei Raumtemperatur aufgedampft. Durch Tempern wird eine β-$FeSi_2$-Schicht erzeugt, auf der durch MBE Eisen und Silizium bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufgedampft werden.

Der Epitaxietyp D tritt ebenfalls in geringem Maße bei der Template-Technik auf [40] und ist auch bei der GSMBE (s. Kap. 2.4) zu beobachten [10, 41].

Die bisher bekannten Epitaxierelationen auf Si(100) weisen wegen der zweifachen Symmetrie der β-$FeSi_2$(100)- und der vierfachen Symmetrie der Si(100)-Oberfläche zwei äquivalente azimutale Orientierungen auf. Dabei wächst Typ B um 45° azimutal gedreht gegenüber Typ A auf.

Typ A: β-$FeSi_2$(100)||Si(100)
mit den beiden äquivalenten azimutalen Orientierungen:
β-$FeSi_2$[010] und [001]||Si[110]

Typ B: β-$FeSi_2$(100)||Si(100)
mit den beiden äquivalenten azimutalen Orientierungen:
β-$FeSi_2$[010] und [001]||Si[100]

Die Gitterfehlanpassung beträgt beim Epitaxietyp A 1.6 % entlang der β-$FeSi_2$[010]-Richtung und 2.1 % in β-$FeSi_2$[001]-Richtung [42]. Den Epitaxietyp A findet man bei Proben, die durch SPE [33, 38, 43], MBE [42] oder Template-Technik [44] bei einer Temperatur von 300 bis 550°C entstanden sind. Ferner wird diese Epitaxie bei GSMBE-Proben beobachtet, die bei Temperaturen um 700°C [10] hergestellt wurden. Cherief et al. fanden dieses Wachstum an Stufen auf um 5° fehlorientierten Wafern [45].

Der Epitaxietyp B tritt auf bei Template-Proben oberhalb von 700°C [46] und zusammen mit Typ A bei GSMBE für Proben, die bei 550°C hergestellt wurden [10]. Ferner wurde Typ B in sehr dünnen durch SPE gewachsenen Schichten nachgewiesen [38].

c) Metastabile Phasen

Die beiden oben erwähnten metastabilen Phasen können aufgrund ihrer geringen Grenzflächenenergie auf Si(111) in dünnen Schichten stabilisiert werden.

Die Gitterfehlanpassung des metallischen γ-$FeSi_2$, das in der kubischen CaF_2-Struktur mit $a = 5.389$ Å kristallisiert, beträgt bei der bekannten Epitaxierelation γ-$FeSi_2$(111)||Si(111) weniger als 1 %. Diese Phase wurde von Christensen [47] und Martinage [48] theoretisch vorhergesagt. Sie wurde für verschiedene Herstellungsverfahren wie SPE [49, 50, 51], MBE [52, 53], RDE [54] oder laser- und ionenunterstützte Rekristallisation [55, 56] nachgewiesen. Freundt fand die γ-$FeSi_2$-Phase in einer wenige Monolagen dicken Zwischenschicht, welche möglicherweise eine große Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und einer $\beta - FeSi_2$-Schicht ausgleicht [10]. Die Existenz dieser Phase ist bei allen Methoden auf niedrige Temperaturen begrenzt. Die zweite metastabile Phase ist ebenfalls kubisch ($a = 2.7$ Å) und geht aus dem metallischen CsCl-FeSi hervor [40, 57, 58]. Entfernt man aus dieser Struktur statistisch Eisenatome, so erhält man CsCl-$Fe_{1-x}Si$ mit $x = 0$ bis $x = 0.5$. Diese Phase existiert ebenfalls nur bei niedrigen Temperaturen.

Durch erhöhen der Temperatur können die metastabilen Phasen irreversibel in die stabilen $FeSi_2$-Phasen umgewandelt werden, wobei die thermodynamischen Pfade von der Herstellungsmethode, der Ausgangsschichtdicke und der Stöchiometrie abhängen. Bei durch MBE hergestellten Proben wurde die Phasenfolge

$$\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si} \Rightarrow \gamma\text{-FeSi}_2 \Rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$$

beobachtet [40], während für RDE-Proben der Pfad

$$\text{kubisches FeSi}_2 \Rightarrow \alpha\text{-FeSi}_2 \Rightarrow \beta\text{-FeSi}_2 \qquad \text{(bis 650°C)}$$

nachgewiesen wurde [26].

3.1.2 Elektronische Struktur

Eisensilizid gehört zur Gruppe der 3d-Übergangsmetallsilizide, deren chemische Bindung weitgehend aufgeklärt ist [59, 60, 61, 62]. Die sp^3-Hybridisierung der Si-Atome wird durch die sie umgebenden Eisenatome aufgehoben, so daß die normalen Si(3s) und Si(3p)-Zustände vorliegen, wobei die energetisch tieferen s-Zustände an keiner chemischen Bindung beteiligt

sind [59, 63] (s. Abb. 3.4). Die 3d-Wellenfunktionen der Eisenatome besitzen eine geringere Überlappung im Silizid als im Eisen und reduzieren daher die Stärke dieser Bindung. Dieser Effekt wird aber durch die sog. "pd-Hybridisierung", einer Kopplung der Si(3p)- und der Fe(3d)-Orbitale, überkompensiert. Diese pd-Orbitale bilden bindende oder antibindende Zustände, während die meisten Fe(3d)-Orbitale nichtbindend sind.

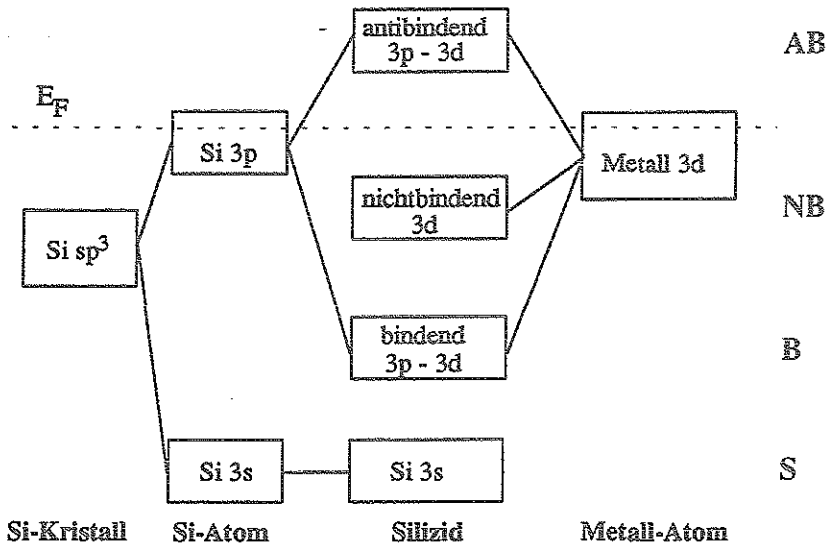


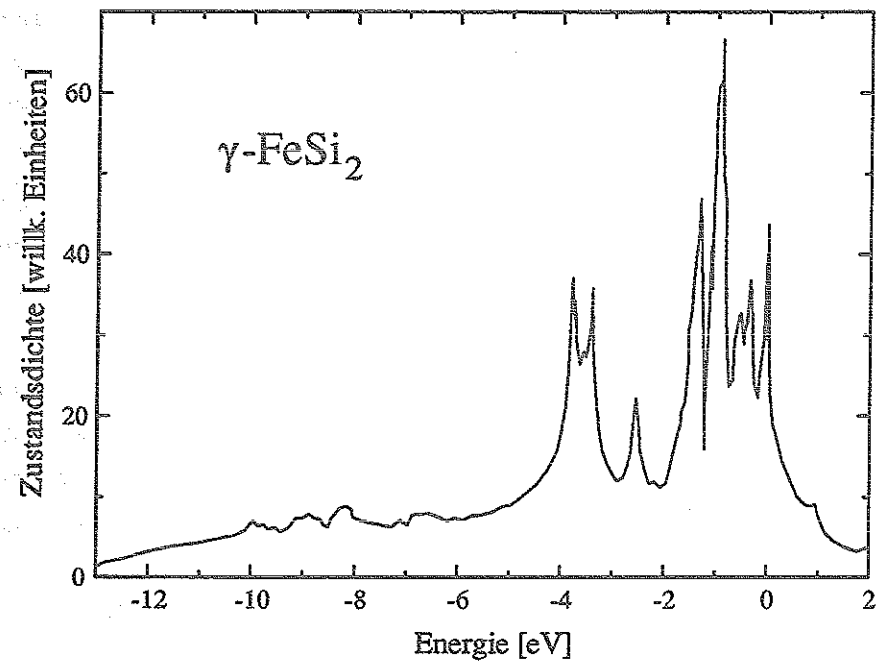
Abb. 3.4: Bindungsmodell der 3d-Übergangsmetallsilizide [59, 63]. *Die Wechselwirkung zwischen den Si(3p)- und den Fe(3d)-Orbitalen ("pd-Hybridisierung") mit der Aufspaltung in bindende (B) und antibindende (AB) Zustände bestimmt die chemische Struktur. Das Energieniveau der nichtbindenden Fe(3d)-Zustände liegt dazwischen. Die energetisch niedrigeren Si(3s)-Zustände (S) tragen nicht zur chemischen Fe-Si-Bindung bei. E_F kennzeichnet die Lage des Ferminiveaus. (Abb. nach* [19]*)*

Die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetallsilizide hängen von der Besetzung der Bänder und der Lage des Ferminiveaus ab. Bei einem Metall liegt das Ferminiveau innerhalb des antibindenden oder des nichtbindenden Bandes. Die metallischen Eigenschaften von α-$FeSi_2$ sind auf ein mehr als halbgefülltes 3d-Band der Eisenatome zurückzuführen, wobei es sich nach dem Theorem von Fawcet [64] vermutlich um ein kompensiertes Metall mit etwa gleich großer Elektronen- und Löcher-Ladungsträgerkonzentration handelt. Der Widerstand beträgt 225 µΩcm bei Raumtemperatur mit einem Restwiderstand von 206 µΩcm [65]. Hunt et al. [66] fanden einen Widerstand von 270 µΩcm bei Raumtemperatur. Es wurden ferner Messungen an Volumenproben in verschiedenen Orientierungen durchgeführt, die 250 bis 267 µΩcm bei Raumtemperatur und 230 bis 250 µΩcm bei 4.2 K ergaben [67].

Die Phase β-$FeSi_2$ ist, wie bereits in der Einleitung und Kap. 2 erwähnt, halbleitend mit einem direkten Bandübergang von etwa 0.85 eV. Die halbleitenden Eigenschaften von $\beta-FeSi_2$ wurden von Birkholz et al. [68, 69] durch die in Kap. 3.1 b) erwähnte Herleitung der orthorhombischen Struktur aus einer leichten Verzerrung der CaF_2-Struktur des γ-$FeSi_2$ erklärt, das zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt war. Dabei wird die Ausbildung der Energielücke durch das Gitterverspannungsmodell von Adler und Brooks [70] hergeleitet. Christensen [47] führte in einer theoretischen Arbeit Berechnungen zur elektronischen Struktur von β-$FeSi_2$ unter der Annahme durch, daß diese Phase in der CaF_2-Struktur kristallisiert. Bei einer solchen Kristallstruktur der 3d-Übergangsmetallsilizide verschieben sich die in Abb. 3.4 dargestellten Metall-3d-Zustände nach oben zum Ferminiveau, je weiter die Besetzung der d-Orbitale des Metalls (z. B. von Ni nach Fe) abnimmt. Für γ-$FeSi_2$ ergibt sich damit eine hohe Zustandsdichte im Bereich des Ferminiveaus, die zu einer Instabilität des Systems führt. Eine Energieabsenkung dieses instabilen Systems kann durch eine Aufspaltung des hohen Peaks in der Zustandsdichte am Ferminiveau erfolgen, die z. B. durch Spinpolarisation realisiert werden kann. Unter der Annahme der Beständigkeit der CaF_2-Struktur ergibt sich damit ein ferromagnetisches Moment von 0.3 μ_B (μ_B: Bohrsches Magneton). Der Nachweis der Existenz von γ-$FeSi_2$ [49, 52, 71] und der ferromagnetischen Eigenschaften [56] ist eine eindrucksvolle Bestätigung früherer Bandstrukturrechnungen.

Die Existenz des halbleitenden β-$FeSi_2$ ist darauf zurückzuführen, daß ein struktureller Übergang in die orthorhombische Phase zu einer größeren Energieabsenkung und damit zu einer besseren Stabilisierung des Systems führt als die Spinpolarisation. Der Peak in der Zustandsdichte am Ferminiveau spaltet sich durch die Symmetrieerniedrigung der Struktur in zwei neue auf, wobei der eine oberhalb und der andere unterhalb der Fermienergie liegt. Diese Umordnung bezeichnet man auch als "Festkörper Jahn-Teller Effekt". Die elektronischen Zustandsdichten der metallischen γ-$FeSi_2$-Phase und der halbleitenden $\beta-FeSi_2$-Phase sind in Abb. 3.5 dargestellt.

Die Bandstrukturrechnungen von Christensen ergaben eine direkte Bandlücke von 0.8 eV und eine indirekte von 0.72 eV, wonach β-$FeSi_2$ ein indirekter Halbleiter ist. Die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband beträgt nach Christensen das 0.8- und die der Löcher im Valenzband das 0.85-fache der Ruhemasse des freien Elektrons.



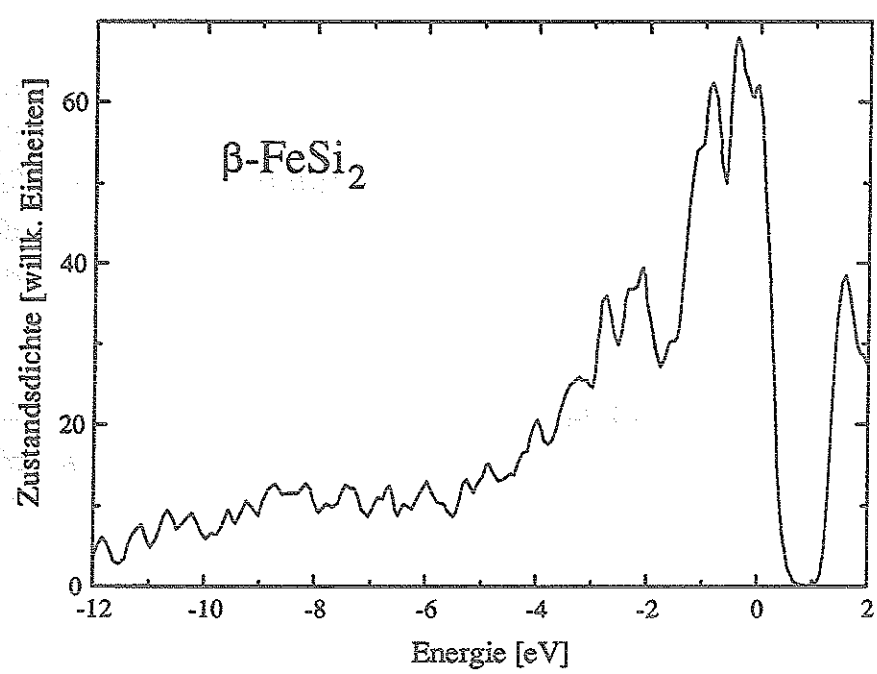


Abb. 3.5: *Elektronische Zustandsdichte des metallischen γ-$FeSi_2$ und der halbleitenden Phase β-$FeSi_2$ nach Berechnungen von Christensen* [47]

Experimentell wurden die theoretischen Vorhersagen gut bestätigt. So stimmten z. B. Messungen der Zustandsdichten von β-$FeSi_2$ etwa mit den Berechnungen überein [63, 72, 73]. Ferner konnte der direkte Bandübergang durch Absorptionsmessungen bei Raumtemperatur zu Werten zwischen 0.83 und 0.87 eV festgelegt werden [74, 75, 76], wobei sich bei tiefen Temperaturen ein indirekter Übergang etwa 0.06 eV unter dem direkten Bandübergang bestimmen ließ [77]. Wie durch Hall-Messungen ermittelt werden konnte, handelt es sich bei $\beta-FeSi_2$ um einen p-Halbleiter mit einer Löcherkonzentration zwischen $7 \cdot 10^{18}$ und $10 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} [74, 78, 79, 80] und Raumtemperaturbeweglichkeiten von über 100 cm^2/Vs [74, 80], die allerdings im Widerspruch zu Christensens Vorhersage einer starken Elektron-Phonon-Kopplung stehen [47].

3.2 Das System Kobalt / Silizium

In Abb. 3.6 ist das Co-Si-Phasendiagramm zu erkennen [81]. Das stöchiometrische Disilizid $CoSi_2$ stellt die stabilste Phase dar. Es ist kongruent schmelzend bei einer Temperatur von 1326°C. $CoSi_2$ wird bei der Ionenstrahlsynthese [14], der Allotaxie [82] und den meisten anderen der in Kap. 2 beschriebenen Epitaxiemethoden gebildet.

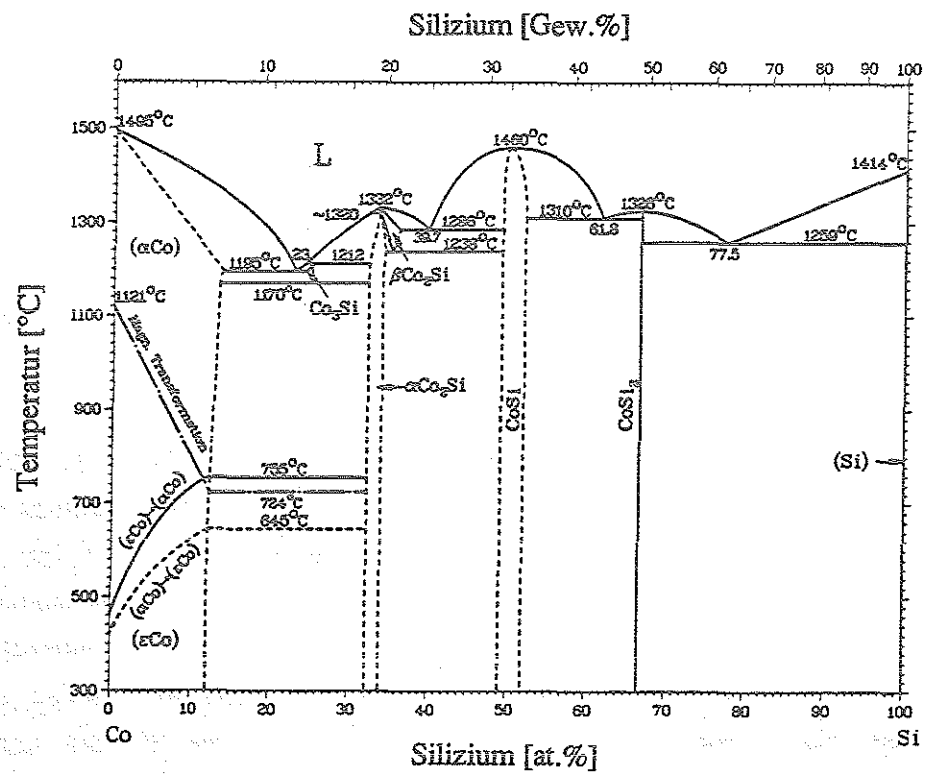


Abb. 3.6: Phasendiagramm des Co-Si-Systems [81]

$CoSi_2$ ist ein Metall mit einem sehr geringen spezifischen Widerstand. Einkristalline $CoSi_2$-Schichten in Si(100) haben bei 300 K einen spezifischen Widerstand von 13 bis 14 µΩcm [3]. Der Restwiderstand bei 4 K beträgt etwa 1 µΩcm [14]. Da sich $CoSi_2$ zudem epitaktisch auf Silizium herstellen läßt, ist es für die Mikroelektronik als Leiterbahn- oder Kontaktmaterial von besonderem Interesse. $CoSi_2$ kristallisiert in der CaF_2-Struktur mit einem Gitterparameter a = 5.364 Å bei Raumtemperatur. Die Gitterfehlanpassung gegenüber Silizium (a = 5.428 Å) beträgt daher etwa -1.2%. Da der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von $CoSi_2$ ($9.4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [83]) etwa viermal so groß ist wie der von Silizium ($2.3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}), verringert sich die Gitterfehlanpassung mit steigender Temperatur. Die Kristallstruktur von Kobaltdisilizid ist in Abb. 3.7 dargestellt:

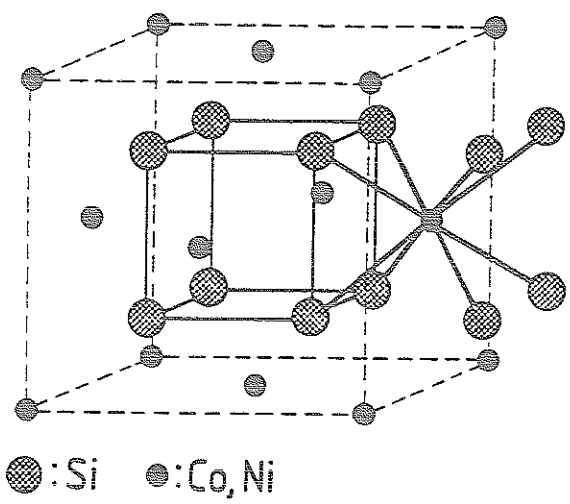


Abb. 3.7: CaF_2-Struktur von Kobaltdisilizid [3]

Jedes Kobaltatom besitzt acht Siliziumatome als nächste Nachbarn, während die Siliziumatome tetraedrisch von vier Kobaltatomen umgeben sind.

$CoSi_2$ kann auf Si(111) in zwei unterschiedlichen Orientierungen aufwachsen. Beim sog. A-Typ stimmen alle Kristallrichtungen des $CoSi_2$-Gitters mit denen des Si-Gitters überein, während beim sog. B-Typ das $CoSi_2$-Gitter gegenüber dem Substrat azimutal um 180° gedreht ist. Dabei fällt die Si<111>-Richtung mit der <114>-Richtung des $CoSi_2$ zusammen. Man bezeichnet die B-Typ-Orientierung auch als Zwillingsorientierung, da mit ihr automatisch ein Stapelfehler verbunden ist. Die Bindungen der Atome an der Grenzfläche können ebenfalls Unterschiede aufweisen. Unter der Annahme, daß die Si-Atome vierfach koordiniert bleiben [84], können die Co-Atome an der Grenzfläche entweder fünffach oder sechsfach koordiniert sein. Das Einschieben einer zusätzlichen Si-Ebene in die fünffach koordinierte

Grenzfläche führt zu einer Dreifachkoordination des Siliziums und einer Achtfachkoordination des Kobalts. Bei B-Typ-Schichten besitzt diese Struktur die geringste Grenzflächenenergie [85].

Auf Si(100) wird vor allem die Epitaxierelation $CoSi_2$(100)||Si(100) beobachtet, bei der alle Kristallrichtungen des Kobaltsilizids mit dem Substrat übereinstimmen. Daneben konnte auch die Orientierung $CoSi_2$(110)||Si(100) nachgewiesen werden [86]. Die wichtigsten Grenzflächenmodelle gehen von einer Vierfachkoordination der Si-Atome und einer Sechsfachkoordination der Co-Atome aus [87], während nach Einschieben einer zusätzlichen Si-Ebene das Silizium an der Grenzfläche zweifach bzw. das Kobalt achtfach koordiniert ist. Nach einem Modell von Loretto et al. [88] können die Si-Atome Dimer-Ketten bilden, wodurch eine 2x1 Rekonstruktion entsteht, indem die Zahl der Dangling Bonds pro Si-Atom von 2 auf 1 reduziert wird.

4 Oberflächendiffusion und Clusterwachstum

Eine theoretische Beschreibung von Adsorption, Diffusion und Clusterwachstum an der Substratoberfläche ist eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis der Ausscheidungsbildung während der Allotaxie (vgl. Kap. 2.6). Eine umfassende Theorie der Oberflächendiffusion und der Entstehung von Clustern bei Volmer-Weber- (Insel-) Wachstum ist von Venables et al. entwickelt worden [89, 90, 91, 92, 93]. Ziel ist es, mit Hilfe dieser Theorie Aussagen über die Aktivierungsenergien und Diffusionskonstanten verschiedener Prozesse an der Substratoberfläche zu treffen. Ferner ist es z.B. möglich, durch Messungen der Anzahldichten der Inseln Informationen über ihre kritische Größe zu gewinnen, ab der sie als stabil anzusehen sind.

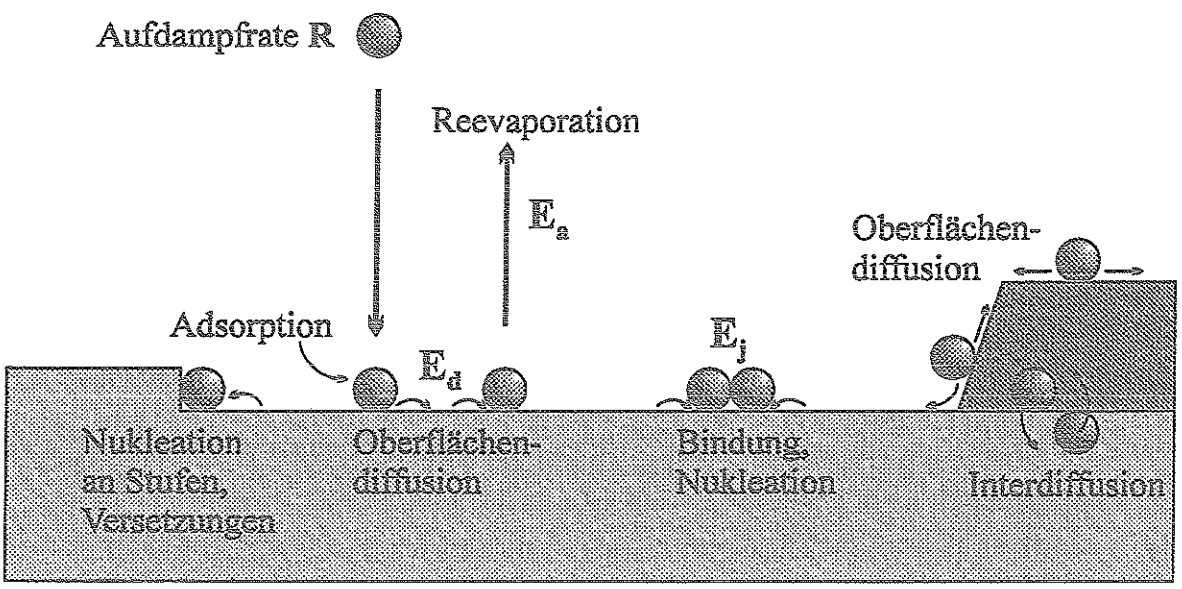


Abb. 4.1: Diffusionsvorgänge und charakteristische Aktivierungsenergien für Nukleation und Inselwachstum auf der Substratoberfläche

Abb. 4.1 zeigt die wichtigsten Aspekte der Oberflächendiffusion und des Inselwachstums auf einer Substratoberfläche, wie z. B. Adsorption, Diffusion und Nukleation. Die freien Parameter sind die Aufdampfrate R und die Substrattemperatur T [90, 92, 93]. In diesem Modell wird im folgenden vorausgesetzt, daß nur einzelne adsorbierte Atome (Adatome) auf der Oberfläche beweglich sind. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Beweglichkeit der Atome bzw. der Cluster exponentiell mit der Aktivierungsenergie (s. u.) abnimmt. Diese liegt für Inseln, die aus mehreren Atomen bestehen, wesentlich höher als für einzelne Adatome.

Die Atome werden mit der Rate R auf das Substrat aufgedampft und kondensieren dort, wobei die Adsorptionsenergie E_a frei wird. Es besteht die Möglichkeit der Reevaporation (erneutes Verdampfen von der Substratoberfläche), zu der jedoch die entsprechende Energie E_a aufgebracht werden muß. Die Nukleation findet bevorzugt an Stufen und Versetzungen statt, wie Experimente mit verschlechterter Substratqualität (s. Kap. 7.2.2) gezeigt haben. Im folgenden wird jedoch ein ideales Substrat vorausgesetzt, das experimentell auch gut realisiert werden konnte (s. Kap. 7.2.1), so daß diese Möglichkeit der Clusterbildung keinen Eingang in die Theorie findet. Der wichtigste Aspekt im Rahmen dieser Arbeit ist die Oberflächendiffusion, bei der sich ein Adatom von einem Gitterplatz der Substratoberfläche unter Überwindung der Aktivierungsenergie E_d zum nächsten bewegt. Bei der Bildung bzw. der Nukleation eines Clusters aus j Atomen wird die Bildungsenergie E_j frei. Zu berücksichtigen ist auch die sog. Interdiffusion, bei der ein Ausstausch von Atomen aus dem Substrat und aus den Clustern stattfindet. Dies ist besonders für den Fall der Silizide von Bedeutung, bei denen das aufgedampfte Material mit dem Substrat reagiert. Auf bereits bestehenden Inseln kann ebenfalls Oberflächendiffusion stattfinden. Ferner ist zu beachten, daß einzelne Atome dort auch direkt kondensieren, und zwar mit um so höherer Wahrscheinlichkeit, je größer der mit Clustern bedeckte Anteil der Oberfläche ist.

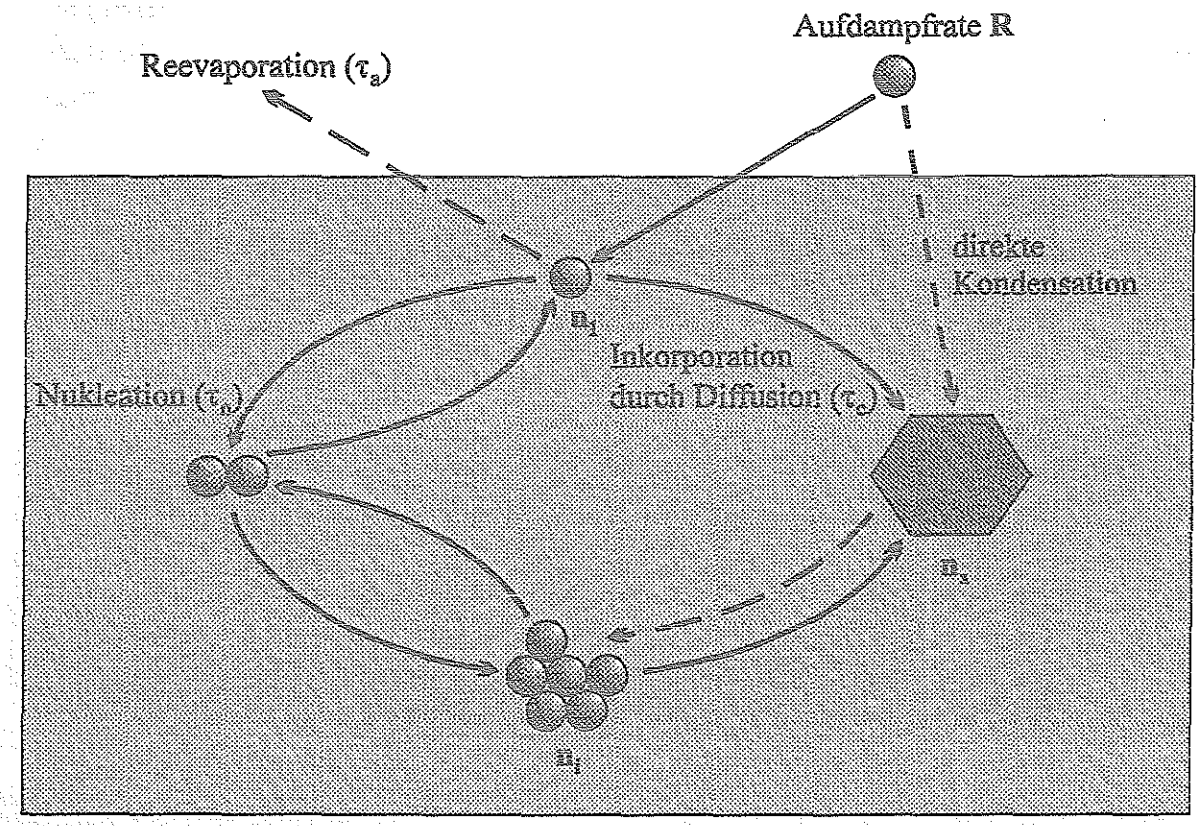


Abb. 4.2: Zusammenhang zwischen der Nukleation und dem Wachstum der Cluster

Zur theoretischen Beschreibung dieser Phänomene bedarf es einer genaueren Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Nukleation und den verschiedenen Wachstumsstufen der Cluster, der in Abb. 4.2 dargestellt ist [90, 91].

Die Atome werden mit der Rate R auf das Substrat aufgedampft, wobei sie nach einer charakteristischen Zeit τ_a reevaporiert werden und die Oberfläche wieder verlassen. Dazu muß die Adsorptionsenergie E_a aufgebracht werden, die in der Relation

$$\tau_a^{-1} = \nu_a \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \tag{4.1}$$

zu τ_a steht [90]. Da es sich hier um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt, wird mit dem Boltzmann-Faktor multipliziert, d. h. je höher die Aktivierungsenergie ist, desto länger wird die charakteristische Verweildauer eines Adatoms auf der Substratoberfläche. Dabei ist ν_a eine typische Gittervibrationsfrequenz der Größenordnung $10^{12}\,s^{-1}$, die anschaulich die Anzahl der Versuche pro Sekunde eines Atoms darstellt, die Oberfläche zu verlassen. Dies erklärt, warum sich τ_a umgekehrt proportional zu dieser Frequenz verhält.

Alternativ zur Reevaporation besteht die Möglichkeit, daß die Adatome durch Nukleation die Bildung eines Clusters auslösen. Dieser Vorgang findet nach einer durchschnittlichen Nukleationszeit τ_n statt. Durch Aufnahme weiterer Atome kann die Insel eine kritische Größe i erreichen. Dabei versteht man in diesem Modell unter i die Anzahl der Atome in einem Cluster, bei deren Überschreitung ein solcher auf der Oberfläche als stabil anzusehen ist. Bis zu dieser Größe können einzelne Atome die Inseln wieder verlassen. Dies kann theoretisch auch zu einer vollständigen Auflösung eines Clusters führen. Die Oberflächendichte der einzelnen Atome wird mit n_1, die der Inseln kritischer Größe mit n_i und die der stabilen Cluster (Anzahl der Atome: $x > i$) mit n_x bezeichnet. Diese stabilen Cluster geben im Rahmen der Theorie keine Atome mehr ab, wie in Abb. 4.2 durch den gestrichelten Pfeil angedeutet ist.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Inkorporation eines Adatoms in einen stabilen Cluster auf dem Wege der Oberflächendiffusion, wenn ein Atom einen solchen zufällig erreicht, bevor es zu einer Reevaporation oder einer Nukleation kommt. Dieser Vorgang läuft nach einer charakteristischen Inkorporationszeit τ_c ab. Ferner wird bei dieser Betrachtung auch der direkten Kondensation der aufgedampften Atome auf bereits bestehenden Inseln Rechnung getragen, die als Beispiel eines konkurrierenden Einfangs anzusehen ist.

Diese Wechselwirkungen zwischen der Nukleation und den Wachstumsstufen der Cluster werden in der Theorie von Venables durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen, den Ratengleichungen, beschrieben [89, 93]. Diese können durch mehrere Annahmen

vereinfacht und gelöst werden. Die erste dieser Vereinfachungen besteht darin, daß nur die Adatome als auf der Substratoberfläche beweglich angesehen werden (s. o.).

Im Rahmen der Therorie wird die Diffusionskonstante

$$D = \alpha \cdot \nu_d \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{k_B T}} \tag{4.2}$$

eingeführt, die ein Maß für die Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche darstellt [90, 91]. Die Einheit der Diffusionskonstante ist cm^2s^{-1} [94]. Die Diffusionskonstante ist daher ein Maß für die Fläche, über die ein Adatom in einer Sekunde diffundieren kann. Sie ist proportional zum Boltzmannfaktor mit der entsprechenden thermischen Oberflächenaktivierungsenergie E_d und einer Gittervibrationsfrequenz ν_d der Größenordnung 10^{11}-$10^{13}\ s^{-1}$ [89], die typischerweise etwas größer anzusetzen ist als ν_a [91]. Diese Vibrationsfrequenz stellt anschaulich wiederum die Anzahl der Versuche eines Atoms pro Sekunde dar, unter Überwindung von E_d zum nächsten Gitterplatz zu springen. Die Diffusionskonstante ist umgekehrt proportional zu der mit N_0 bezeichneten Anzahldichte der Substratgitterplätze an der Oberfläche, denn bei höherer Gitterplatzdichte legt ein Adatom bei einem einzigen Sprung nur eine geringere Entfernung zurück. Ferner ist D mit einem Geometriefaktor α behaftet, der für zweidimensionale Diffusion den Wert 1/4 annimmt.

Zur Aufstellung der Ratengleichungen muß ferner die Nettoeinfangrate

$$U_j = \sigma_j \cdot D \cdot n_1 \cdot n_j - n_{j+1} \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta E_{j+1} + E_d}{k_B T}} \tag{4.3}$$

der Cluster der Größe j für Adatome eingeführt werden. Der positive Beitrag besteht in der Inkorporation eines Adatoms in eine Insel aus j Atomen. Dieser ist proportional zur Anzahldichte der Cluster dieser Klasse und der einzelnen Atome sowie zu einem Einfangquerschnitt σ_j der Größenordnung 1 und der Diffusionskonstanten D. Der negative Beitrag zur Nettoeinfangrate U_j in Gleichung (4.3) entsteht durch die Möglichkeit, daß die Cluster der Größe j+1 ein einzelnes Atom verlieren. Dabei besteht Proportionalität zur entsprechenden Oberflächendichte und einer weiteren Vibrationsfrequenz. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß beträgt $\Delta E_{j+1} + E_d$, wobei

$$\Delta E_{j+1} = E_{j+1} - E_j \tag{4.4}$$

die Energie ist, die aufgebracht werden muß, um aus einer Insel mit j+1 Atomen eines zu entfernen, das anschließend unter Überwindung von E_d um einen Gitterplatz weiterdiffundiert. Das Vorzeichen der Nettoeinfangraten ist i. a. positiv, da es ansonsten nicht zu einer

Clusterbildung kommen würde. Eine direkte Kondensation wird bei den Einfangraten nicht berücksichtigt.

Mit diesen Definitionen und Vereinfachungen ergeben sich die Ratengleichungen zu

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_a} - 2U_1 - \sum_{j=2}^{\infty} U_j \ , \tag{4.5}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j \qquad (j \geq 2) \ . \tag{4.6}$$

Die gekoppelten Differentialgleichungen (4.5) und (4.6) beschreiben die zeitliche Entwicklung der Konzentration von Adatomen bzw. Clustern der Größe j an der Substratoberfläche.

Die Anzahldichte der einzelnen Atome nimmt proportional zur Aufdampfrate zu, während sie durch die Reevaporation verringert wird. Diese fällt um so stärker ins Gewicht, je mehr Adatome sich bereits auf der Oberfläche befinden, und je kürzer die charakteristische Reevaporationszeit τ_a ist. Ferner erfolgt eine Abnahme der Adatome durch Nukleation, d. h. proportional zur doppelten Einfangrate eines einzelnen Atoms, da sich jeweils zwei Atome zu einem Cluster verbinden und aus der Klasse n_1 ausscheiden. Ein Zuwachs wird durch die Abgabe eines Atoms aus einem Cluster der Größe 2 verursacht, bei der zwei freie Adatome entstehen. Außerdem muß den Nettoeinfangraten der bereits bestehenden Inseln aller Größen Rechnung getragen werden. Die Oberflächendichte der Cluster mit j Atomen nimmt mit der Einfangrate der nächstniedrigeren Klasse zu, während sie mit der ihrer eigenen Gruppe abnimmt. Nach der Definition von U_j werden damit eine Zunahme durch das Weiterwachsen der um ein Atom kleineren Inseln und die mögliche Verkleinerung der um ein Atom größeren Inseln berücksichtigt. Eine Abnahme von n_j erfolgt durch das Herauswachsen von Clustern der Größe j aus ihrer Gruppe oder deren Ausscheiden durch Abgabe eines Atoms.

Da das Differentialgleichungssystem für eine Lösung recht kompliziert ist, führt man eine zweite Vereinfachung ein, welche die Cluster in subkritische, instabile mit $j \leq i$ Atomen und in stabile mit $j > i$ Atomen unterteilt (s. Abb. 4.2 und Erläuterungen). Dabei gilt für die Oberflächendichte der stabilen Inseln

$$n_x = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j \ . \tag{4.7}$$

Cluster, die zu dieser Klasse gehören, geben keine Atome mehr ab und können sich daher nicht mehr auflösen. Vernachlässigt man ferner bei der Berechnung von n_i die Atome, die in

subkritische Cluster inkorporiert bzw. von diesen abgegeben werden, so vereinfachen sich die Ratengleichungen zu [91]

$$\frac{dn_1}{dt} = R(1-Z) - \frac{n_1}{\tau_a} - \frac{n_1}{\tau_c} - \frac{n_1}{\tau_n}\,, \tag{4.8}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j \qquad (2 \le j \le i)\,, \tag{4.9}$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_i \cdot D \cdot n_1 \cdot n_i - 2n_x \cdot \frac{dZ}{dt}\,. \tag{4.10}$$

Dabei versteht man unter $Z = Z(t)$ den Anteil der Substratoberfläche, der mit stabilen Inseln bedeckt ist. In Gleichung (4.8) wird das Produkt von Aufdampfrate und Oberflächenbelegung abgezogen, um der direkten Kondensation von aufgedampften Atomen auf den stabilen Clustern Rechnung zu tragen (s. Abb. 4.2). Die Verluste an Adatomen durch Reevaporation, Inkorporation in stabile Inseln und durch Nukleation können nach der zweiten Vereinfachung mit Hilfe der entsprechenden charakteristischen Zeiten ausgedrückt werden. Die Anzahldichte der stabilen Inseln wächst durch den Einfang von Adatomen durch Cluster kritischer Größe i und sinkt durch das Einsetzen von Koaleszenzen, d. h. durch das Zusammenwachsen zweier stabiler Cluster. Dieser Verlust durch Koaleszenzen wird proportional zu n_x und der Vergrößerung der Oberflächenbelegung gesetzt, in welche die Form und die Wachstumseigenschaften der Inseln entscheidend eingehen (s. u.).

Die dritte Vereinfachung besteht in der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts für subkritische Cluster. Dies ist gleichbedeutend mit dem Verschwinden von deren Nettoeinfangraten (4.3). Anschaulich heißt das, daß die subkritischen Inseln im Gleichgewicht genauso viele Atome aufnehmen wie abgeben, so daß sich die Anzahl der subkritischen Inseln nicht mehr ändert. Die Ratengleichungen vereinfachen sich weiter zu [91]

$$\frac{dn_1}{dt} = R(1-Z) - \frac{n_1}{\tau_a} - \frac{n_1}{\tau_c}\,, \tag{4.11}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = 0 \qquad (2 \le j \le i)\,, \tag{4.12}$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_i \cdot D \cdot n_1 \cdot n_i - 2n_x \cdot \frac{dZ}{dt}\,. \tag{4.13}$$

Der Term n_1 / τ_n aus Gleichung (4.8) entfällt, weil genauso viele Adatome nukleieren wie durch Aufbrechen von Paaren frei werden. Eine weitere Konsequenz aus der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts ist die Walton-Gleichung

$$\frac{n_j}{N_0} = \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^j \sum_m C_j(m) \cdot e^{\frac{E_j(m)}{k_B T}} \qquad (i \leq j) \tag{4.14}$$

welche die Anzahldichte subkritischer Cluster jeder gesuchten Größe j mit $j \leq i$ liefert. Diese hängt nur von der Substrattemperatur und der Bildungsenergie E_j einer solchen Insel sowie von n_1 ab [89]. Die Gleichungen liefern die für das Differentialgleichungssystem (4.11 - 4.13) notwendigen Anfangsbedingungen für n_j mit $j \leq i$. Dort kann nicht mehr von $n_j(0) = 0$ für $j \leq i$ ausgegangen werden, sondern es müssen Anfangsbedingungen gewählt werden, wie sie im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Diese Anfangsbedingungen hängen von den Eigenschaften der Cluster ab und sind für verschiedene Grenzfälle (s. u.) auszurechnen. Die Vorfaktoren, $C_j(m)$, sind statistische Gewichte, die verschiedenen Clusterkonfigurationen m Rechnung tragen. Bei identischem Aufbau aller Inseln, die j Atome enthalten, entfällt die Summation.

In dem Differentialgleichungssystem (4.11 - 4.13) ist nur die zeitliche Entwicklung der Oberflächendichte der Adatome und der stabilen Cluster interessant. Um zu einer Lösung für diese für uns interessanten physikalischen Größen zu gelangen, führt man eine vierte Vereinfachung ein, indem man folgende Grenzfälle betrachtet:

Die Art des Clusterwachstums wird unterschieden in

1) zweidimensionales bzw.

2) dreidimensionales Clusterwachstum.

Bei der Kondensation werden die Grenzfälle

a) extrem unvollständige,

b) initial unvollständige,

c) vollständige Kondensation

betrachtet.

Als zweidimensionales Clusterwachstum bezeichnet man die Eigenschaft der Inseln, sich flach auf der Substratoberfläche auszudehnen, ohne dabei eine Höhe von mehr als einigen Monolagen zu erreichen.

Extrem unvollständige Kondensation bedeutet, daß die meisten der aufgedampften Adatome die Oberfläche wieder verlassen. Dies entspricht einer sehr kurzen Verweildauer τ_a. Experimentell wird dieser Fall durch eine hohe Substrattemperatur (vgl. Gleichung (4.1)) und eine niedrige Aufdampfrate R realisiert. Der wichtigste Beitrag zum Wachstum der Inseln besteht in der direkten Kondensation auf bereits bestehenden Clustern. Der zweite Grenzfall ist die vollständige Kondensation, bei der theoretisch alle Adatome auf dem Substrat verweilen, so daß die Reevaporation vernachlässigt werden kann. Eine niedrige Substrattemperatur bzw. eine hohe Aufdampfrate ist Voraussetzung für diese Vereinfachung. Zwischen diesen Grenzfällen betrachtet man die initial unvollständige Kondensation, bei der das Clusterwachstum hauptsächlich durch Inkorporation in bereits stabile Inseln mittels Oberflächendiffusion erfolgt. Das bedeutet, daß zumindest anfänglich die Kondensation unvollständig ist, da zu diesem Zeitpunkt noch keine stabilen Inseln existieren. In Abb. 4.3 ist die zeitliche Entwicklung der Anzahldichten der Adatome und der stabilen Inseln für die beiden Grenzfälle der extrem unvollständigen und der vollständigen Kondensation qualitativ dargestellt.

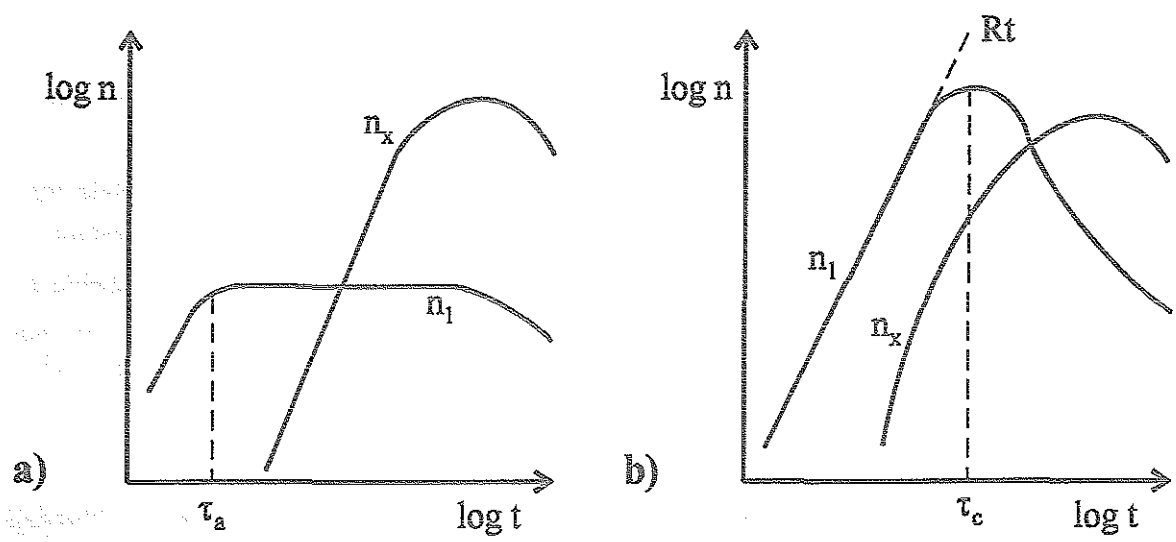


Abb. 4.3: Zeitliche Entwicklung von n_1 und n_x (qualitativ) für a) extrem unvollständige Kondensation und b) vollständige Kondensation

Aufgetragen ist jeweils die Oberflächendichte n_1 bzw. n_x gegen die Zeit in doppelt logarithmischer Skalierung. Die dargestellten Anfangsstadien werden relativ schnell durchlaufen, während die Vorgänge danach weit weniger kritisch von der Zeit abhängen.

Abb. 4.3 a) stellt die extrem unvollständige Kondensation dar. Zunächst steigt n_1 mit Rt linear an, bis die charakteristische Reevaporationszeit überschritten wird. Danach nimmt die Anzahldichte der Adatome den konstanten Wert $R\tau_a$ an, der einer Lösung der Differentialgleichung (4.11) unter Beachtung des Spezialfalls der extrem unvollständigen Kondensation

$$\frac{dn_1}{dt} \approx R - \frac{n_1}{\tau_a} \tag{4.15}$$

entspricht, bevor es zu einer Etablierung stabiler Cluster auf der Substratoberfläche kommt. Nach einer gewissen Zeit bilden sich stabile Inseln, deren Oberflächendichte n_x vor dem Einsetzen von Koaleszenzen zunächst linear mit der Steigung $\sigma_i \cdot D \cdot n_1 \cdot n_i$ anwächst, da die Ratengleichung (4.13) zu diesem Zeitpunkt durch

$$\frac{dn_x}{dt} \approx \sigma_i \cdot D \cdot n_1 \cdot n_i \tag{4.16}$$

angenähert werden kann. Später müssen jedoch Koaleszenzen beachtet werden, so daß es zu einer Sättigung bzw. einer Abnahme von n_x kommt. Die Bildung stabiler Cluster führt zu einer Verringerung von n_1 durch direkte Kondensation und Inkorporation durch Oberflächendiffusion der Adatome.

In Abb. 4.3 b) ist der zeitliche Verlauf von n_1 und n_x für die vollständige Kondensation dargestellt. Die Oberflächendichte der Adatome wächst zunächst mit Rt an, da nach Voraussetzung keines die Oberfläche wieder verläßt. Es bilden sich relativ früh stabile Inseln, wodurch es etwa ab der charakteristischen Inkorporationszeit τ_c durch den Einfang von Adatomen zu einer Abnahme von n_1 kommt. Die Reevaporationszeit τ_a wird als beliebig groß angesehen, so daß der entsprechende Term in Gleichung (4.11) vernachlässigt werden kann. Das Einsetzen von Koaleszenzen verursacht wiederum eine Verringerung der Anzahldichte stabiler Cluster.

Unter Berücksichtigung des Ratengleichungssystems (4.11 - 4.13) und der drei verschiedenen Bereiche der Kondensation kann man für zweidimensionales bzw. dreidimensionales Wachstum eine Lösung für die Anzahldichte stabiler Inseln

$$\frac{n_x}{N_0} = \eta(Z_0, i) \cdot \left(\frac{R}{N_0 \cdot \nu}\right)^p \cdot e^{\frac{E}{k_B T}} \tag{4.17}$$

finden, die nur von dem Substrat, dessen Temperatur, der Aufdampfrate und der Oberflächenbelegung abhängt [89, 94]. N_0 ist die Anzahldichte der Gitterplätze an der

Substratoberfläche, ν die Gittervibrationsfrequenz (s.o.) und i die Anzahl der Atome in einem Cluster kritischer Größe. Der Wert der Funktion $\eta(Z,i)$ hat die Größenordnung 1 und trägt dem Einfluß von Koaleszenzen bei einer gegebenen Oberflächenbelegung unter Beachtung des Wachstumsmodus und der kritischen Inselgröße Rechnung (s. Abb. 4.4). Die Gesamtaktivierungsenergie E und der Exponent p nehmen für die betrachteten Spezialfälle folgende Werte an [89]:

Kondensationsregime	3D-Inseln	2D-Inseln
extrem unvollständig	$p = \frac{2}{3}i$ $E = \frac{2}{3}[E_i + (i+1)E_a - E_d]$	$p = i$ $E = [E_i + (i+1)E_a - E_d]$
initial unvollständig	$p = \frac{2}{5}i$ $E = \frac{2}{5}(E_i + iE_a)$	$p = \frac{1}{2}i$ $E = \frac{1}{2}(E_i + iE_a)$
vollständig	$p = \frac{i}{i+2.5}$ $E = \frac{E_i + iE_d}{i+2.5}$	$p = \frac{i}{i+2}$ $E = \frac{E_i + iE_d}{i+2}$

Tab. 4.1: Parameter zur Berechnung der Clusterdichte in verschiedenen Kondensationsregimen bei ein- und zweidimensionalem Wachstum

Die numerischen Bedingungen für die entsprechenden Spezialfälle der Kondensation lauten [89]

$\sigma_x D\tau_a n_x << Z$, für extrem unvollständige Kondensation; (4.18)

$Z < \sigma_x D\tau_a n_x < 1$, für initial unvollständige Kondensation; (4.19)

$\sigma_x D\tau_a n_x >> 1$, für vollständige Kondensation. (4.20)

Anschaulich bedeutet dies den Übergang von hoher zu niedriger Substrattemperatur und / oder von niedriger zu hoher Aufdampfrate (s. o.).

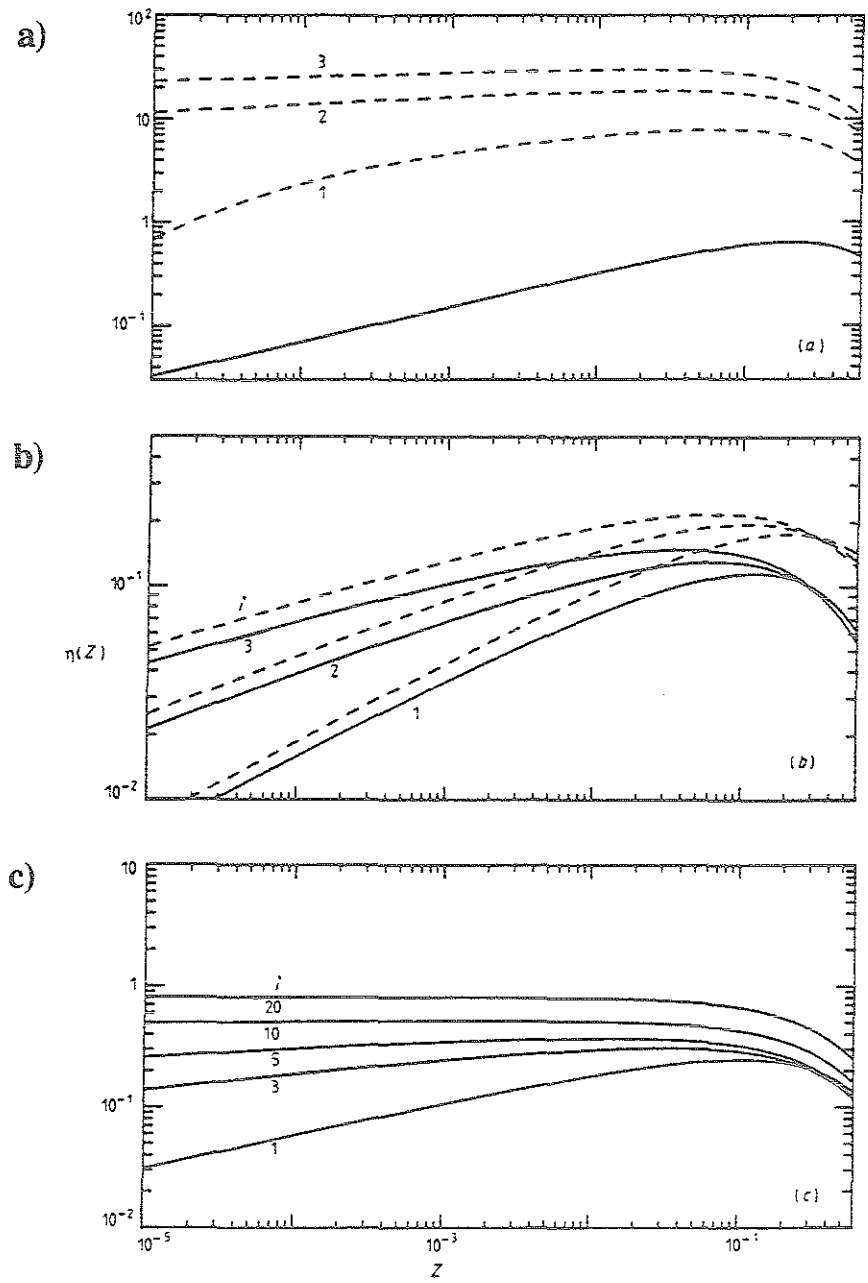


Abb. 4.4: Verlauf von η in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung. a) extrem unvollständige Kondensation für 3D-Inseln (durchgezogene Kurve) und 2D-Inseln (gestrichelte Kurven). Für den Fall von 2D-Inseln hängt η(Z) von der initialen Oberflächenbedeckung ab, die als 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15} für die Kurven 1, 2 und 3 angesetzt wurde. b) vollständige Kondensation für 3D-Inseln für i=1, 2 und 3, *wobei σ_x mit der sog. "Gitternäherung" bzw. der "Näherung der gleichmäßigen Abnahme" berechnet wurde (durchgezogene bzw. gestrichelte Kurven)* [89]. *c) extrem unvollständige Kondensation für 2D-Inseln bei unterschiedlicher kritischer Clustergröße.*

In Abb. 4.4 ist der Verlauf der Funktion $\eta(Z)$ für verschiedene Wachstumsmodi und kritische Clustergrößen dargestellt, um den Einfluß von Koaleszenzen auf die Anzahldichte n_x der Inseln zu verdeutlichen (s. Gleichung (4.17)).

Die Darstellung der Funktion $\eta(Z)$ ist jeweils doppelt logarithmisch. Qualitativ zeigt sich für die aufgeführten Spezialfälle zunächst ein Anstieg von $\eta(Z)$, da die Oberflächendichte der stabilen Cluster mit zunehmender Deposition von Material auf dem Substrat wächst (s. Gleichung (4.17)). Ab einer bestimmten Bedeckung führen Koaleszenzen zu einer Verringerung der Anzahldichte. Bei höheren Bedeckungen variiert $\eta(Z)$ nur unwesentlich mit Z.

Es ist nach Gleichung (4.17) unter Berücksichtigung der Spezialfälle möglich, durch Bestimmung der Oberflächendichte der stabilen Cluster unter Variation der freien Parameter (Substrattemperatur T und Aufdampfrate R), die Aktivierungsenergie E und eventuell ihre entsprechenden Teilenergien zu bestimmen. Darüber hinaus kann die Anzahl i der Atome ermittelt werden, ab der ein Cluster auf der Oberfläche als stabil betrachtet werden kann. Dazu variiert man z. B. zunächst die Aufdampfrate R, um damit über den Exponenten p die kritische Inselgröße i zu ermitteln. Anschließend führt man das Experiment unter Variation der Temperatur T durch und trägt n_x im Arrheniusplot auf, um die Aktivierungsenergie E zu bestimmen. Diese läßt sich u. U. noch in ihre verschiedenen Anteile aufspalten. Alternativ zur Variation von R läßt sich i auch aus dem y-Achsenabschnitt dieses Arrheniusplots ermitteln.

Mit den so gefundenen Werten läßt sich das Clusterwachstum für alle anderen experimentellen Bedingungen im Rahmen dieser Theorie vorhersagen.

5 Analysemethoden

5.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS, MEIS)

Die wesentlichen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden basieren auf dem Prinzip der Rutherford-Rückstreuung. Unter der Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) versteht man die Streuung monoenergetischer, leichter Ionen (z. B. H^+ oder He^+) mit einer Primärenergie zwischen typischerweise 0.5 und 4 MeV an einer Probe, wobei die Energie der in einem bestimmten Winkel rückgestreuten Ionen in der Regel mit Halbleiterdetektoren analysiert wird. Bei kleineren Energien im Bereich von 100 bis 400 keV können elektrostatische Detektoren eingesetzt werden, die eine etwa um den Faktor 10 bessere Energie- bzw. Tiefenauflösung ermöglichen. Man spricht bei diesen Primärenergien von Mittelenergieionenstreuung (MEIS). Dabei liegt die gleiche Physik wie bei RBS zugrunde, so daß bei den folgenden Erläuterungen der Begriff RBS beide oben aufgeführte Energiebereiche umfaßt.

Die Analysemethode RBS besitzt drei verschiedene analytische Fähigkeiten: die Massenauflösung, die Tiefenauflösung und die Quantifizierung bzw. die Stöchiometriebestimmung. Wie in diesem Abschnitt erläutert wird, basiert die Massenauflösung auf dem kinematischen Faktor, der den massenabhängigen Energieübertrag beim Zweikörperstoß beschreibt. Die Tiefenauflösung wird durch den mit der Eindringtiefe zunehmenden Energieverlust eines Projektils ermöglicht. Die Wahrscheinlichkeit für einen Zweikörperstoß wird durch den entsprechenden Streuquerschnitt beschrieben und erlaubt die Bestimmung der Stöchiometrie [95].

Im Energiebereich von etwa 100 keV bis 3 MeV kann der Stoßprozeß als klassische elastische Streuung am Coulomb-Potential des Targetatomkerns beschrieben werden. In diesem Energieintervall ist die Bindungsenergie der Targetatome wesentlich kleiner als die Primärenergie E_0 der Projektile, so daß die Ionen an "freien" Targetatomkernen gestreut werden. Gleichzeitig ist die Primärenergie so groß, daß der minimale Abstand beim Stoß im Vergleich zum Bohrschen Radius sehr klein ist. Daher können Abschirmeffekte der Elektronenhülle vernachlässigt werden . In Abb. 5.1 ist die Streugeometrie bei einem solchen RBS-Experiment dargestellt. Dabei bedeutet E_0 die Energie des einfallenden Ions, E_1 diejenige des gestreuten und E_2 die des Targetatoms nach dem elastischen Stoß. Die Masse bzw. die Kernladungszahl des Projektils wird mit m bzw. z bezeichnet, während die entsprechenden Werte des Targetatoms mit M bzw. Z gekennzeichnet sind. Unter Θ versteht man den Streuwinkel des Projektils.

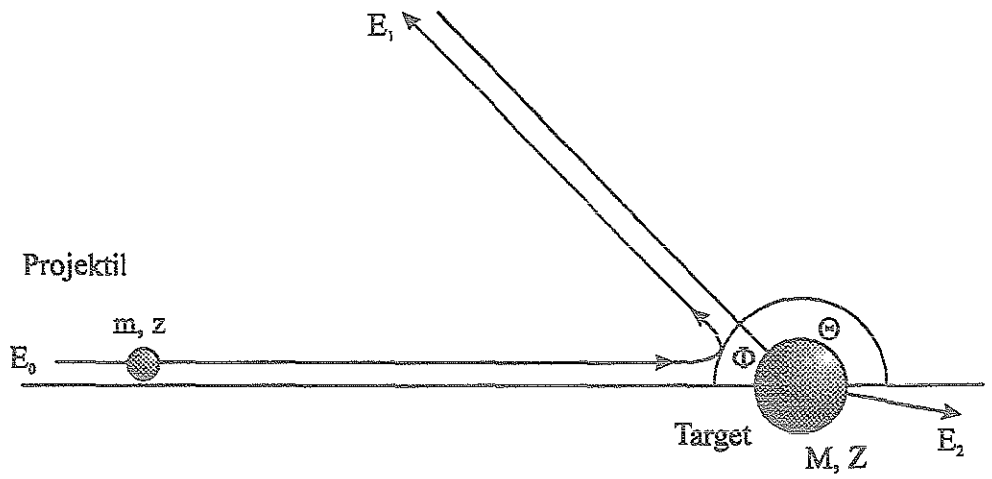


Abb. 5.1: Streugeometrie bei einem RBS-Experiment

Die Energie der von der Oberfläche der Probe rückgestreuten Ionen ergibt sich unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung eines elastischen Stoßes zu

$$E_1 = k \cdot E_0 \tag{5.1}$$

mit

$$k = \left(\frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \Theta} + m \cdot \cos \Theta}{m + M} \right)^2 , \tag{5.2}$$

wobei man k als kinematischen Faktor bezeichnet. Sind Primärenergie, Streuwinkel und Projektil vorgegeben, so hängt der kinematische Faktor nur von der Masse des Targetatoms ab. Die Messung der Rückstreuenergie ergibt damit eine Elementinformation, wobei sich die Massenauflösung mit zunehmendem Streuwinkel verbessert. Bei RBS-Experimenten wählt man daher meistens einen Streuwinkel von 170°.

Ionen, die nicht direkt an der Probenoberfläche, sondern in einer Tiefe Δx gestreut werden, erleiden einen zusätzlichen Energieverlust dE/dx durch Stöße mit den Elektronen und Kleinwinkelstreuungen an den Kernen der Targetatome. Da diese Einzelereignisse statistisch unabhängig sind, ist der Energieverlust

$$\Delta E = \left(\frac{dE}{dx} \right) \Delta x \propto N \Delta x \tag{5.3}$$

proportional zu der Anzahl der an diesem Bremsvorgang beteiligten Atome. Dabei versteht man unter N die Atomdichte in der Probe. $N\Delta x$ läßt sich interpretieren als die Projektion der abbremsenden Atome auf die Oberfläche. Man definiert den Proportionalitätsfaktor als den Bremsquerschnitt ε, der in der Einheit $eVcm^2$ gemessen wird, als

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N}\left(\frac{dE}{dx}\right). \tag{5.4}$$

Der Bremsquerschnitt

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_n \tag{5.5}$$

setzt sich wie oben beschrieben aus einem elektronischen und einem nuklearen Anteil zusammen. In Abb. 5.2 ist die Energieabhängigkeit dieser beiden Beiträge qualitativ dargestellt.

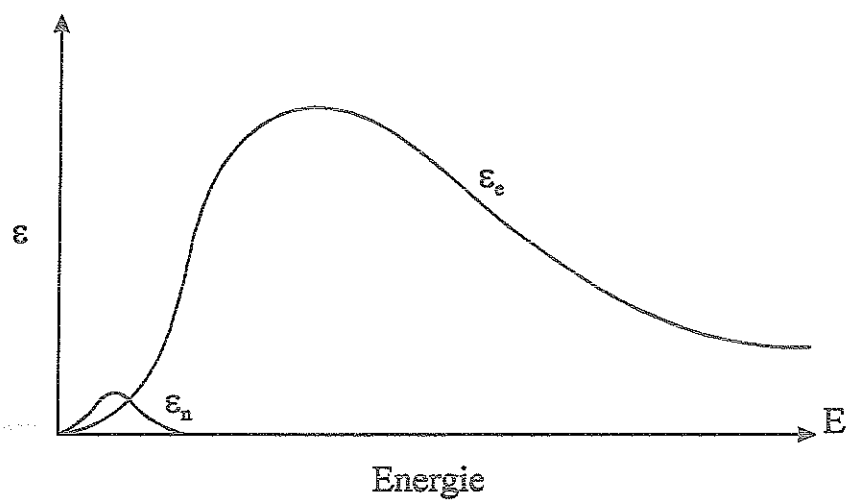


Abb. 5.2: Schematischer Verlauf des elektronischen und des nuklearen Beitrags zum Bremsquerschnitt

Im Bereich der bei RBS verwendeten Energien ist der elektronische Beitrag dominierend.

Bei einem Rutherford-Rückstreuexperiment muß jedoch beachtet werden, daß das Projektil sowohl beim Eindringen in die Probe als auch nach dem Stoß beim Austritt Energie verliert. Dabei muß der Tatsache Rechnung getragen werden, daß der Bremsquerschnitt eine energieabhängige Größe ist, und die Energie des Projektils sich auf dem Weg durch die Probe

ständig ändert. In Abb. 5.3 wird ein Stoßprozeß an der Oberfläche mit dem in einer bestimmten Tiefe x verglichen.

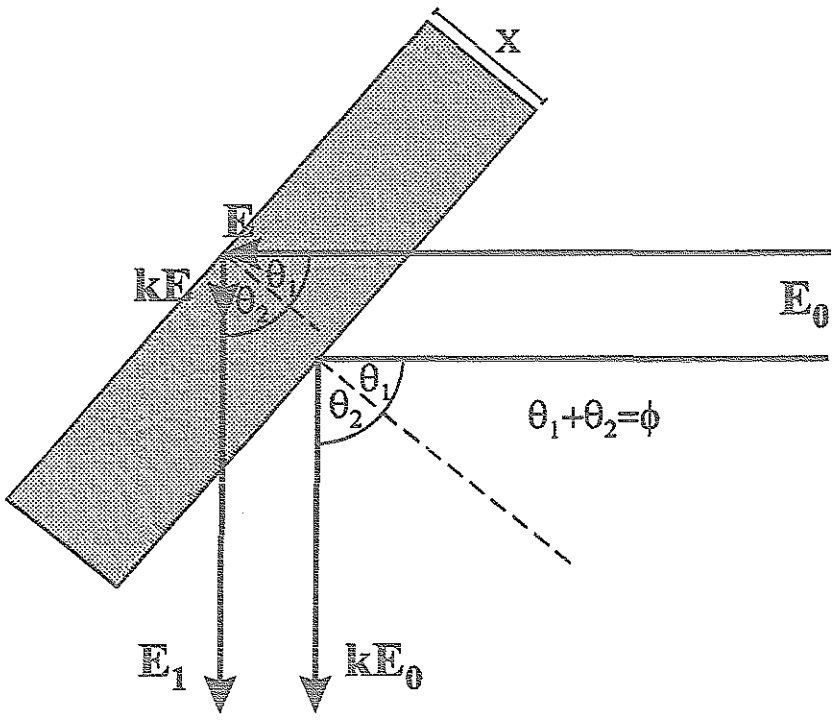


Abb. 5.3: Vergleich eines Streuereignisses an der Probenoberfläche mit einem weiteren in der Tiefe x

Der Winkel zwischen der Einfallsrichtung des Projektils und der Probennormalen wird mit Θ_1 und derjenige zwischen Austrittsrichtung und Probennormalen mit Θ_2 bezeichnet. Diese beiden Winkel ergeben zusammen den bereits in Abb. 5.1 dargestellten Winkel Φ zwischen Ein- und Austrittsrichtung des gestreuten Ions. Ein Projektil, das unter dieser Geometrie in der Probentiefe x gestreut wird, legt zunächst den Weg $x/\cos\Theta_1$ zurück, auf dem es mit dem Bremsquerschnitt ε seiner jeweils aktuellen Energie abgebremst wird. Kurz vor dem Stoß besitzt es die Energie E, die nach Gleichung (5.1) mit dem kinematischen Faktor k multipliziert werden muß, um die Energie nach dem Streuprozeß zu erhalten, mit dem das Projektil seinen Austrittsweg beginnt. Die Energiedifferenz zwischen einem an der Oberfläche und einem in der Tiefe x gestreuten Ion beträgt also

$$\Delta E = [S]x \ , \qquad (5.6)$$

wobei mit

$$[S] = \frac{k}{\cos\Theta_1}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} + \frac{1}{\cos\Theta_2}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out} \tag{5.7}$$

der sog. Energieverlustfaktor bezeichnet wird, welcher der Streugeometrie Rechnung trägt. Dabei geht man von der Vereinfachung aus, daß der Bremsquerschnitt sowohl auf dem Einritts- als auch auf dem Austrittsweg konstant ist. Analog zur Definition des Bremsquerschnitts führt man den sog. Bremsquerschnitt-Faktor $[\varepsilon]$ ein durch

$$\Delta E = [\varepsilon] N x \tag{5.8}$$

mit

$$[\varepsilon] = \frac{k}{\cos\Theta_1}\varepsilon_{in} + \frac{1}{\cos\Theta_2}\varepsilon_{out} \; . \tag{5.9}$$

Geht man darüber hinaus von Streuungen nahe der Oberfläche aus, so kann man ε_{in} bzw. ε_{out} durch die Funktionswerte des Bremsquerschnitts bei der Primärenergie E_0 bzw. der Rückstreuenergie kE_0 annähern. Damit ergibt sich für den Bremsquerschnitt-Faktor in Oberflächennäherung

$$[\varepsilon] = \frac{k}{\cos\Theta_1}\varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\Theta_2}\varepsilon(kE_0) \; . \tag{5.10}$$

Der nach den Gleichungen (5.6) und (5.8) zur Eindringtiefe proportionale Energieverlust beinhaltet die zweite analytische Fähigkeit der RBS, die Tiefenauflösung der Konzentration eines Elements in der Probe. Wenn das Target aus verschiedenen Elementen mit den Massen M_i in den Anteilen A_i besteht, müssen die gewichteten Bremsquerschnitte nach der Braggschen Regel

$$\varepsilon_{\sum_i M_i A_i} = \sum_i A_i \varepsilon_{M_i} \tag{5.11}$$

addiert werden. Da der Energieverlust beim Durchqueren des Targets durch statistische Prozesse hervorgerufen wird, erfährt der Ionenstrahl zusätzlich eine energetische Aufweitung, welche die Energieauflösung mit zunehmender Tiefe begrenzt. Dieses sog. "Straggling" läßt sich nach Bohr abschätzen zu [96]

$$\delta E^2_{strag} = 4\pi \cdot N \cdot Z \cdot z^2 \cdot e^4 \cdot \Delta x \; . \tag{5.12}$$

Die Anzahl der Ionen, welche in einen Raumwinkel $\Delta\Omega << 1$ um einen Rückstreuwinkel Θ gestreut werden, beträgt

$$I = \frac{d\sigma(E,\Theta)}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \cdot N_f \cdot I_0 \,. \tag{5.13}$$

Dabei versteht man unter N_f die Flächendichte der Targetatome und unter I_0 die Anzahl der einfallenden Projektile. $d\sigma/d\Omega$ ist der differentielle Streuquerschnitt, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß ein Projektil an einem Targetatom gestreut wird. Unter den oben genannten Voraussetzungen ist dies der Rutherford-Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma(E,\Theta)}{d\Omega} = \left(\frac{zZe^2}{4E\sin^2(\Theta/2)} \right)^2 . \tag{5.14}$$

Durch die Kenntnis des Rutherford-Streuquerschnitts ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (5.13) die dritte analytische Fähigkeit von RBS, die Quantifizierung. Sie ermöglicht durch Zählen der entsprechenden Streuereignisse (Integration eines Peaks) die Bestimmung der absoluten Flächendichte einer Atomsorte bzw. der Stöchiometrie.

Der differentielle Streuquerschnitt (5.14) wächst, wenn der Streuwinkel verkleinert wird. Andererseits verschlechtert sich dabei nach Gleichung (5.2) die Massentrennung. Man muß also bei einem Streuexperiment berücksichtigen, ob man eher an einer besseren Meßstatistik bzw. kleineren Ionendosis oder an einer genaueren Massentrennung interessiert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen u. a. Silizidcluster auf der Oberfläche eines Siliziumsubstrats untersucht werden. Abb. 5.4 zeigt ein schematisches RBS-Spektrum einer solchen Probe, die mit halbkugelförmigen $FeSi_2$-Clustern bedeckt ist. Der hochenergetische Peak zeigt das "Konzentrationsprofil" des Eisens. Der niederenergetische Teil des Spektrums wird durch Rückstreuung an Si-Atomen verursacht.

Das schraffiert dargestellte Fe-Signal ist durch eine steile Flanke zu höheren Energien hin und einen flacheren Verlauf an der niederenergetischen Seite gekennzeichnet. Dieser Verlauf entspricht wegen der Tiefenauflösung von RBS der Anzahl der Eisenatome in den Halbkugeln in Abhängigkeit von der Tiefe, welche der jeweiligen Energie im Spektrum zuzuordnen ist. Bei der Eindringtiefe Null der Projektile ist diese Anzahl am größten. Hier trägt die gesamte Projektion der Halbkugeloberflächen auf die Ebene normal zur Einfallsrichtung der Ionen (Anteil den die einfallenden Ionen "sehen") zum Rückstreusignal der entsprechenden Energie bei. Daraus erhält man die Oberflächenbedeckung des Substrats. Bei niedrigeren Energien, die beispielsweise der Eindringtiefe des halben Clusterradius zuzuordnen sind, liefern die

Randbereiche der Halbkugeln bereits keinen Beitrag mehr. Das Abfallen des Si-Signals hinter der Oberflächenenergiekante ist auf die im Vergleich zu einem unbedeckten Substrat geringere Oberflächendichte der Si-Atome zurückzuführen.

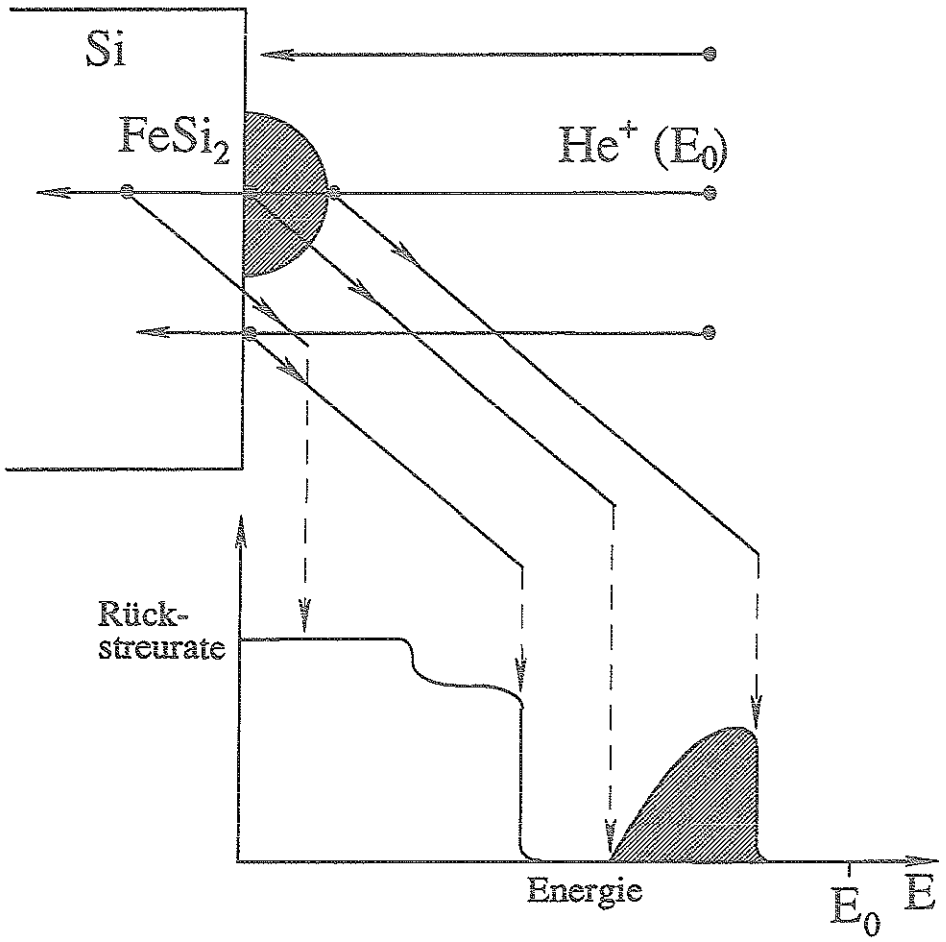


Abb. 5.4: Schematisches RBS-Spektrum eines mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Si-Substrats

Unter der Annahme, daß alle Inseln halbkugelförmig und von gleicher Größe sind, kann mit Hilfe der Kenntnis der auf dem Substrat deponierten Materialmenge der Radius und die Anzahldichte der Cluster aus dem Fe-Signal abgeleitet werden. Ist andererseits die Oberflächendichte der Inseln, z. B. von TEM-Aufnahmen her, bekannt, so lassen sich Rückschlüsse auf die Form und die Größenverteilung ziehen.

5.2 Channeling und Blocking

Wenn ein einkristallines Target so ausgerichtet wird, daß eine Kristallrichtung hoher Symmetrie parallel zur Einfallsrichtung der Projektile liegt, so werden diese durch Kleinwinkelstöße der Targetatome wie in einem Kanal im Kristall geführt (s. Abb 5.5). Dieser "Channeling-Effekt" wird daher auch als "Ionengitterführung" bezeichnet.

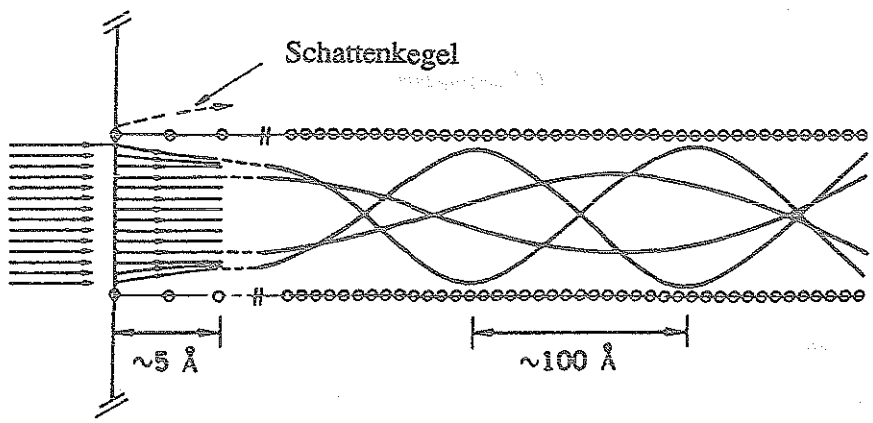


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Channeling-Effektes in der Nähe der Probenoberfläche

Dieser Effekt führt zu einer erheblich niedrigeren Rückstreurate als bei einer zufälligen bzw. gemittelten Orientierung des Kristalls (Random-Richtung). Da die Targetatome in den obersten Atomlagen häufiger von den Primärionen getroffen werden als die tieferliegenden Atome, die von den oberen abgeschattet werden, ergibt sich im Channeling-Spektrum immer ein sog. Oberflächenpeak. In Abb. 5.6 ist ein typisches Random- und Channeling-Spektrum eines perfekten Einkristalls qualitativ dargestellt.

Man definiert den sog. Minimum-Yield Wert

$$\chi_{min} \equiv \frac{\text{Channeling} - \text{Rückstreurate}}{\text{Random} - \text{Rückstreurate}} \tag{5.15}$$

(gemessen hinter dem Oberlächenpeak).

Dieser ist ein Maß für die Kristallqualität, da sich die Rückstreurate eines nicht perfekten Einkristalls gegenüber der eines fehlerfreien Kristalls erhöht.

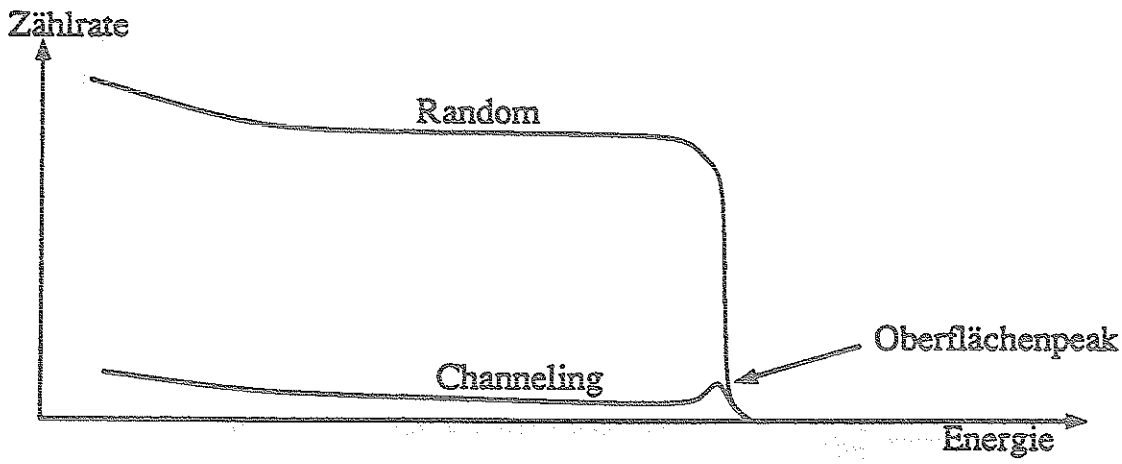


Abb. 5.6: Qualitativer Vergleich eines Random- und eines Channeling-Spektrums eines perfekten Einkristalls

Weicht die Richtung der einfallenden Ionen etwas von der Richtung des Kristallkanals ab, so erhöht sich die Rückstreurate, bis sie bei einem kritischen Winkel den Wert des Random-Spektrums erreicht. Dieser kritische Winkel ist näherungsweise gegeben durch

$$\Phi_{krit.} = \sqrt{\frac{2zZe^2}{Ed}} \quad . \tag{5.16}$$

Dabei ist E die Primärenergie der Projektile und d der Abstand der Targetatome in Richtung des Kanals. Somit kann das Channeling neben der Analyse der Kristallqualität auch zur Bestimmung der Orientierung genutzt werden.

Beim Channeling werden die Atome tieferliegender Lagen abgeschirmt (s.o.). Diesen Abschattungseffekt bezeichnet man auch als "Shadowing" (s. Abb. 5.7 und Abb. 5.5).

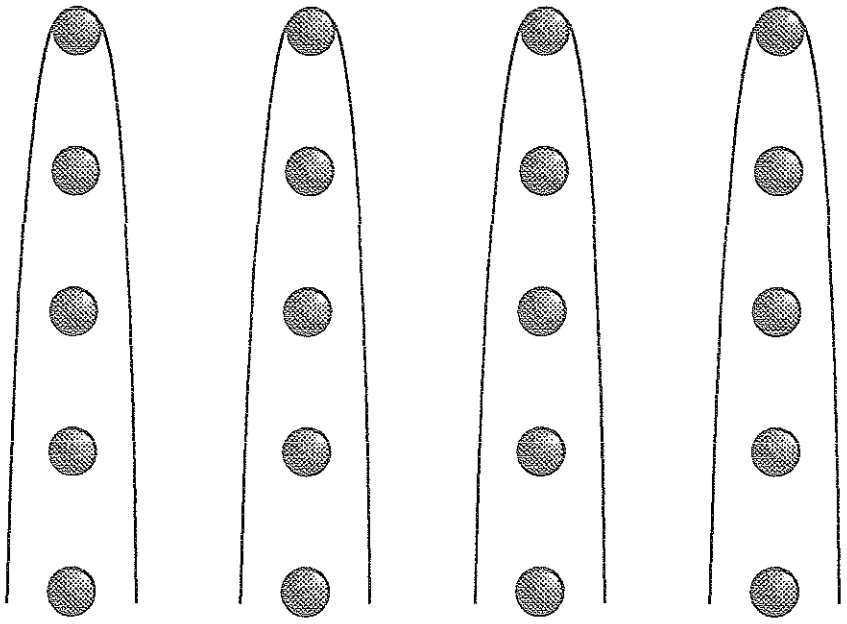


Abb. 5.7: Shadowing an der Oberfläche eines Einkristalls

Ein analoger Effekt ist das sog. "Blocking", bei dem ein Abschattungseffekt in der Austrittsrichtung der Projektile auftritt [97], wie in Abb. 5.8 dargestellt wird. Dabei kann Atom 1 als Punktquelle für gestreute Ionen aufgefaßt werden. Der Blockingkegel ergibt sich durch Kleinwinkelstöße der Ionen am Coulomb-Potential von Atom 2, so daß die Rückstreurate in dieser Richtung stark abnimmt.

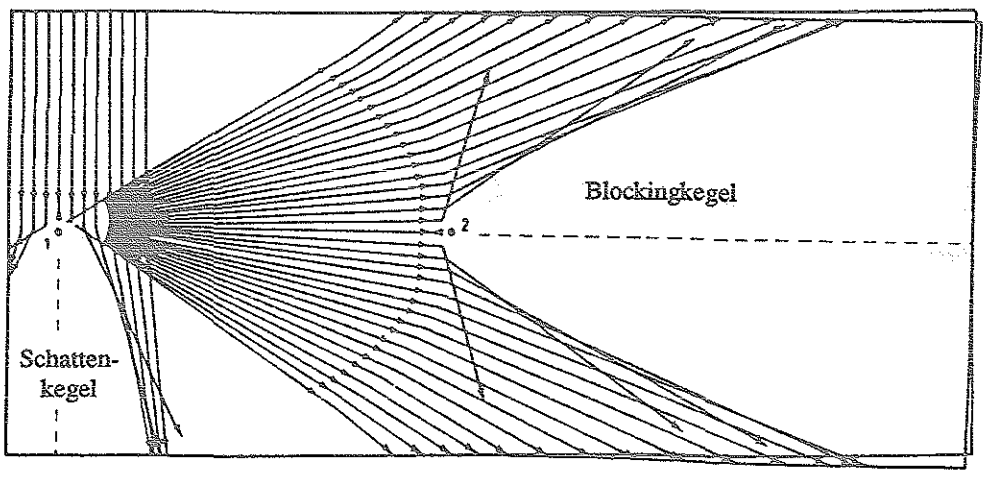


Abb. 5.8: Schematische Darstellung von Shadowing und Blocking [97]

Dieser lokale Effekt an Atom 2 summiert sich zu einem globalen, wenn die betrachtete Austrittsrichtung mit einer Hauptkristallrichtung zusammenfällt. Dadurch kann man das Blocking als einen dem Channeling gleichwertigen Effekt ausnutzen. Eine gleichzeitige Anwendung von Channeling und Blocking, bei der die Projektile sowohl beim Ein- als auch beim Austritt einer Hauptkristallrichtung folgen, wird als "Double-Alignment" bezeichnet.

5.3 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Bei der Beugung langsamer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) werden monochromatische niederenergetische Elektronen mit einer Primärenergie zwischen 10 und 200 eV senkrecht auf die Probe gerichtet. Aufgrund der geringen Eindringtiefe (≈5 Å) findet eine Wechselwirkung nur mit den obersten Atomlagen statt, so daß die Elektronen nur am zweidimensionalen Kristallgitter im Bereich der Probenoberfläche gebeugt werden. LEED ist daher eine sehr oberflächensensitive Analysemethode [98, 99, 100]. Das Beugungsbild kann auf einem Leuchtschirm senkrecht über der Probe sichtbar gemacht werden.

Die kinematische Theorie liefert eine ausreichende Beschreibung dieses Verfahrens. Im Gegensatz zur dynamischen Theorie werden inelastische Streuprozesse und Mehrfachstreuungen nicht berücksichtigt. Die Bedingungen für Fraunhofersche Beugung sind bei LEED erfüllt, d. h. das Interferenzmuster entsteht aus einer Überlagerung ebener Wellen, die an den Atomen der Oberfläche gestreut werden. Die Wellenlänge der Elektronen berechnet sich zu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_{el}E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{el}eU}} \ . \qquad (5.17)$$

Dabei bezeichnet m_{el} die Elektronenmasse und $E_{kin} = eU$ die kinetische Energie der Elektronen. Für LEED werden üblicherweise Wellenlängen von 1-3 Å verwendet.

Für die Intensität der gestreuten Elektronenwellen gilt

$$I \propto |F|^2 \cdot |G|^2 \ . \qquad (5.18)$$

Dabei versteht man unter F den sog. Strukturfaktor, der von den jeweiligen Streufaktoren und Positionen der einzelnen Atome in der Elementarzelle abhängt. Die Interferenzfunktion G berechnet sich zu

$$G = \sum_{m=1}^{M_1} e^{i \cdot m \cdot a_1 \cdot (k-k_0)} \cdot \sum_{n=1}^{M_2} e^{i \cdot n \cdot a_2 \cdot (k-k_0)} \quad . \tag{5.19}$$

Die beiden Gittervektoren der Oberflächenzelle werden mit a_1 und a_2 bezeichnet, der Wellenvektor der gestreuten bzw. der einlaufenden Welle mit k bzw. k_0. Die Summation erstreckt sich über den Bereich kohärenter Streuung in der Gitterebene. Ein Interferenzmaximum ergibt sich genau dann, wenn die Differenz der Wellenvektoren der aus- und einlaufenden Welle einem reziproken Gittervektor entspricht. Diese Einschränkung wird auch Laue-Bedingung

$$k - k_0 = g \tag{5.20}$$

genannt. Das Beugungsbild wird um so schärfer, je mehr periodische Gitterpunkte $M_1 \cdot M_2$ an der Beugung beteiligt sind, und für die Intensität gilt

$$I_{max} \propto (M_1 \cdot M_2)^2 \quad . \tag{5.21}$$

Einen Beitrag zu diesem Beugungbild können allerdings nur Oberflächenatome leisten, die im Kohärenzbereich liegen. Darunter versteht man den Bereich der Probenoberfläche, in dem die Elektronen noch in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen. Die Kohärenzlänge der Elektronen läßt sich abschätzen zu [99]

$$L \approx \frac{\lambda}{2\beta\sqrt{1+(\Delta E / E)^2}} \quad . \tag{5.24}$$

Dabei bezeichnet 2β den Dispersionswinkel der Elektronenquelle, E die kinetische Energie und ΔE die thermische Energiebreite der Elektronen. Für $\Delta E \approx 5$ eV ergibt sich bei einem typischen LEED-Experiment mit einer Energie um 80 eV eine Kohärenzlänge von etwa 100 Å.

5.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) durchstrahlen monochromatische Elektronen eines Transmissionselektronenmikroskops mit einer Energie von einigen Hundert keV (im Rahmen dieser Arbeit: 100 keV) eine dünne Stelle der Probe. Dabei können Energieverluste im Bereich zwischen 3 und 30 eV auftreten, die auf Plasmonenanregungen (kollektive Schwingungen der äußeren Elektronen) im durchstrahlten

Material zurückzuführen sind. Auch mit reflektierten Elektronen lassen sich EELS-Experimente durchführen, insbesondere, wenn Oberflächenzustände von Interesse sind.

Der dem Energieverlust zu Grunde liegende Mechanismus beruht auf der Polarisation des Mediums durch das Feld des Elektrons. Diese Polarisation erzeugt wiederum ein Feld am Ort des Elektrons, durch das dessen Bewegung gehemmt wird. Dadurch wird ein Energieverlust verursacht, der durch ein Spektrometer bestimmt werden kann. Die Lage der Plasmonenverluste läßt sich aus der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$ berechnen. Wenn man die äußeren Elektronen als quasifreies Elektronengas betrachtet [101], ergibt sich die Plasmonenfrequenz nach der dielektrischen Theorie für freie Elektronen zu

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \varepsilon_0}} \,. \tag{5.25}$$

Dabei bezeichnet n die Elektronendichte, m^* die effektive Masse der Elektronen und ε_0 die statische Dielektrizitätskonstante.

Die genäherte Gleichung (5.25) für die Plasmonenfrequenz zeigt, daß diese von materialspezifischen Größen wie der Elektronendichte und der effektiven Masse der Elektronen abhängt. Dadurch ermöglicht EELS, anhand der entsprechenden Energieverluste Materialbestimmungen durchzuführen. Bei genügend hoher Energieauflösung erlaubt diese Methode u. U. sogar eine Phasenbestimmung eines Stoffes oder einer Verbindung.

6 Experimentelles

Die in der unten beschriebenen Ultrahochvakuum-Aufdampfkammer hergestellten Proben können durch ein Schleusensystem in die MEIS-Streukammer transferiert und dort in situ untersucht werden (s. Kap. 5.1). Dabei kam der in Kap. 1 erwähnte neue zweidimensionale elektrostatische Detektor erstmals zum Einsatz. Ferner wurden Experimente in der RBS-Streukammer des Tandetron-Beschleunigers durchgeführt. Bei der Herstellung und Analyse von Festkörperoberflächen ist ein sehr niedriger Umgebungsdruck unabdingbar, da schon ein Druck von 10^{-6} mbar groß genug ist, um die Probenoberfläche in einer Sekunde vollständig zu bedecken, falls alle dort auftreffenden Atome adsorbiert werden.

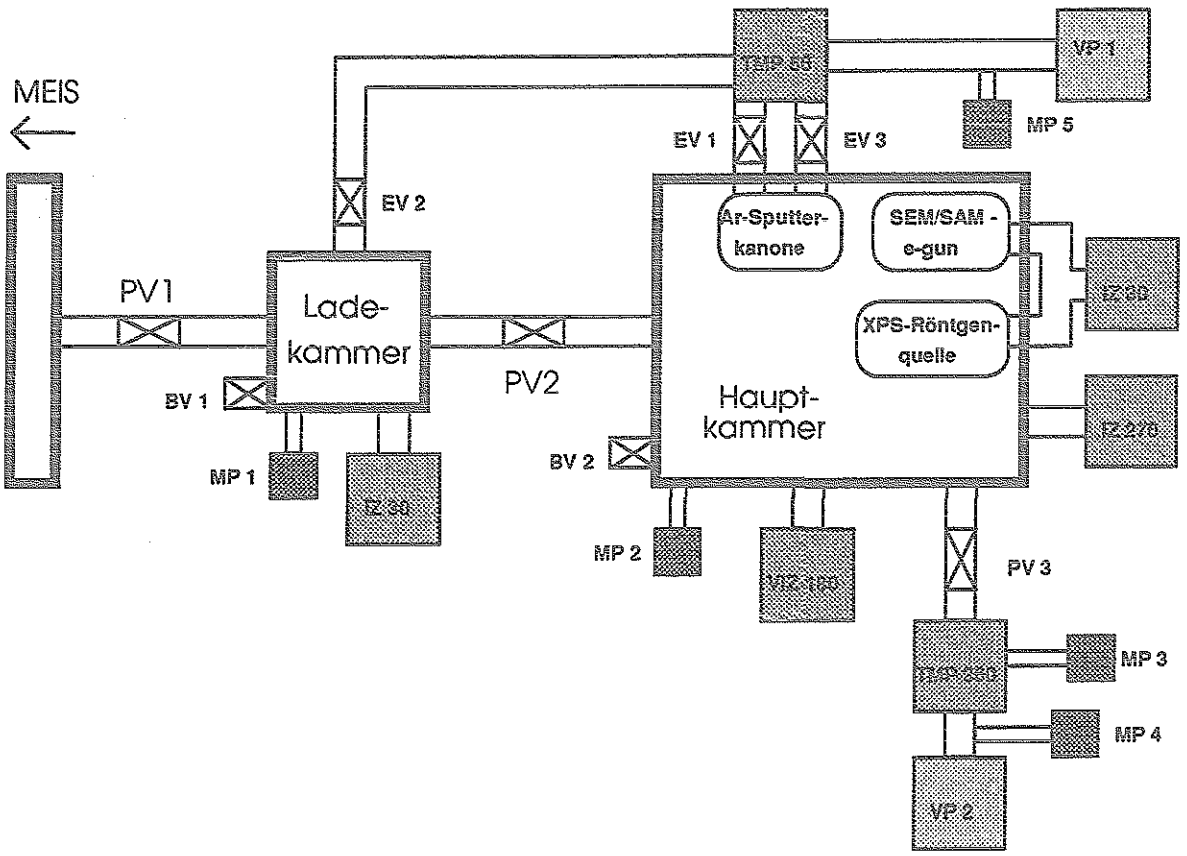
6.1 Die Ultrahochvakuum-Aufdampfkammer

Die Ultrahochvakuum (UHV)-Aufdampfkammer (s. Abb. 6.1 [102]) ist mit Turbomolekular- und Ionenzerstäuberpumpen sowie einem Titanverdampfer ausgerüstet. Der Basisdruck beträgt etwa $2 \cdot 10^{-10}$ mbar und ist damit für alle üblichen Analyseverfahren ausreichend. Zwei Leybold-Elektronenstrahlverdampfer stehen zum gleichzeitigen Aufdampfen verschiedener Materialien zur Verfügung. Dabei wird ein Elektronenstrahl durch ein Magnetfeld in einen wassergekühlten Tiegel gelenkt, in dem sich das aufzudampfende Material erhitzt. Die Substratheizung erfolgt direkt (Stromfluß durch die Probe), wobei die Probe über zwei Tantalbleche auf dem Probenhalter kontaktiert wird, so daß eine Temperatur von etwa 1000°C erreicht werden kann.

Die UHV-Aufdampfkammer ist mit verschiedener Analytik ausgestattet. Neben der Möglichkeit der in Kap. 5.3 beschriebenen LEED-Oberflächenanalyse besitzt die Apparatur eine 10 kV-Elektronenkanone, die für SEM (Scanning Electron Microscopy) und SAM (Scanning Auger Microscopy) genutzt werden kann. (Die Auger-Spektroskopie ist nachzulesen in [103, 104].) Darüber hinaus besitzt die Anlage eine XPS-Röntgenquelle (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS [10]) und eine Argon-Sputterkanone.

Die Schichtdicke während des Aufdampfprozesses wird über ein sog. Inficon gemessen, das direkt neben der Probe angebracht ist. Dabei verändert sich die Schwingfrequenz eines Quarzplättchens in Abhängigkeit der Schichtdicke und des aufgedampften Materials. Bei Koevaporation zweier Materialien können daher die Aufdampfraten und die Stöchiometrie nur über die Verdampferströme kontrolliert werden, so daß man erst bei einer nachfolgenden Analyse die Schichtdicke und die Stöchiometrie bestätigen kann. Dies stellte sich bei der

Probenherstellung als die gravierendste experimentelle Schwierigkeit heraus. Der Einbau zusätzlicher Inficons neben den Aufdampfquellen zur separaten Kontrolle der Aufdampfraten bei Koevaporation wäre daher von großem Vorteil.



Legende:

PV	Plattenventile
EV	Eckventile
(V)IZ	Ionenzerstäuberpumpen (mit Titan-Verdampfer)
TMP	Turbomolekularpumpen
VP	Drehschieberpumpen für Vorvakuum
MP	Meßpunkte für Druckmessung
BV	Belüftungsventile

Abb. 6.1: Überblick über die Haupt- und Ladekammer der UHV-Aufdampfanlage [102]

In Abb. 6.1 ist neben der Hauptkammer die Ladekammer dargestellt, durch welche die Proben von der Aufdampfanlage in die Streukammer der MEIS geschleust werden können, um eine Analyse in situ durchzuführen.

6.2 Aufbau der Anlage zur Mittelenergieionenstreuung (MEIS)

Die Anlage zur Mittelenergieionenstreuung (MEIS) besitzt im Vergleich zu konventionellen RBS-Anlagen eine sehr hohe Energieauflösung. Die im Vergleich zu RBS geringen Primärenergien bei MEIS (100 bis 400 keV) erlauben den Einsatz elektrostatischer Detektoren. Dagegen ist man bei den meisten RBS-Anlagen auf Halbleiterdetektoren angewiesen, die eine schlechtere Energieauflösung besitzen (s. Kap. 6.2.2). Denn die Ionen mit einer hohen Primärenergie (0.5 bis 4 MeV) können nur schwer elektrostatisch abgelenkt werden .

6.2.1 Beschleuniger und Streukammer

Der Beschleuniger (High Voltage Engineering B.V. Europa, Amersfoort) besitzt eine Terminalspannung von bis zu 500 kV mit einer relativen Spannungsstabilität, die besser als $6 \cdot 10^{-5}$ ist. Die Ionen werden hinter der Quelle durch einen Massenseparator getrennt und durchlaufen die Beschleunigungsstrecke. Ein Schaltmagnet erlaubt die Ablenkung des Ionenstrahls in drei verschiedene Strahlrohre, die Systeme zur Strahlkontrolle und Fokussierung enthalten. Der Beschleuniger kann daher neben MEIS auch zur Ionenimplantation eingesetzt werden. In Abb. 6.2 ist die MEIS-Streukammer schematisch dargestellt.

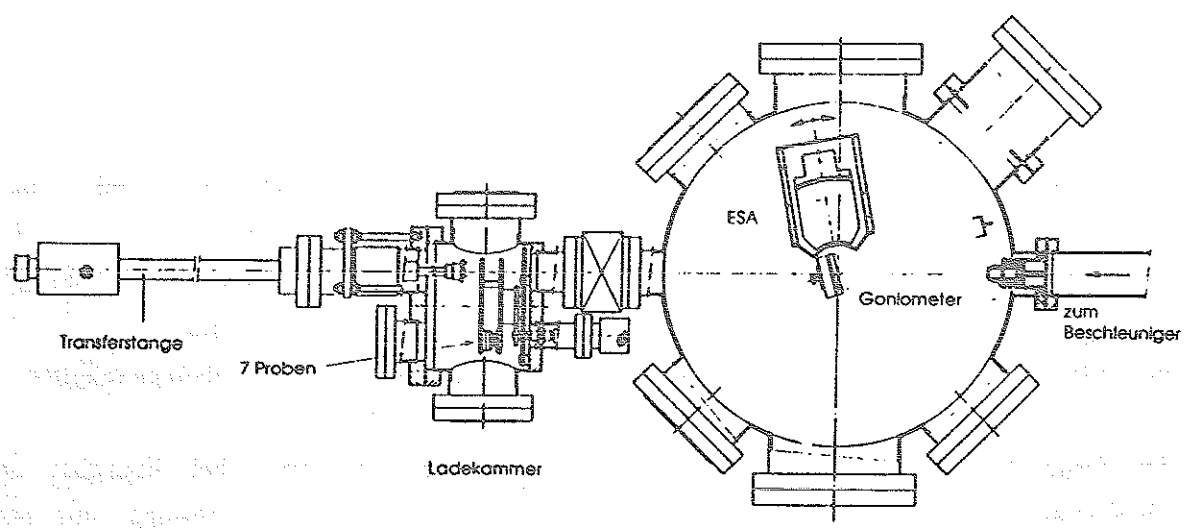


Abb. 6.2: MEIS-Streukammer und Schleusensystem [105]

Die hier dargestellte Ladekammer ist nicht mit der in Abb. 6.1 identisch, sondern zusätzlich an der Streukammer angebracht. Sie kann bis zu sieben Proben aufnehmen, die mit einer Transferstange eingeschleust werden können. Der Druck in der Streukammer liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Nach dem Passieren mehrerer Blenden besitzt der Ionenstrahl einen Strahlfleck von 0.5×1.0 mm und eine Strahldivergenz von $\pm 0.08°$. Der Strahlstrom wird während des Experiments durch den über die Probe abfließenden Strom gemessen, wobei der Probenhalter auf einem Potential von +150 V gegenüber Masse liegt, um eine Sekundärelektronen-emission von der Probe zu verhindern.

Die Positionsgenauigkeit des über Schrittmotoren gesteuerten Goniometers liegt bei $\pm 0.02°$. Die drei Translationen werden über Mikrometerschrauben eingestellt, wobei die z-Position über einen weiteren Schrittmotor periodisch verfahren werden kann, um die bei längeren Streuexperimenten auftretenden Strahlenschäden möglichst gering zu halten. Die Probenjustierung erfolgt mit Hilfe eines Lasers, dessen Strahl dieselben Blenden durchläuft wie die Ionen.

Der elektrostatische Detektor (Elektrostatischer Analysator, ESA (s. Abb. 6.2)) ist auf einem drehbaren Tisch montiert, so daß Streuwinkel zwischen 0° und 140° erfaßt werden können. Da man nach Kap. 4.1 einen Kompromiß zwischen der Massenauflösung (möglichst großer Streuwinkel) und einer hohen Rückstreurate (möglichst kleiner Streuwinkel) finden muß, wurde der Detektor bei allen Experimenten auf 90° positioniert.

6.2.2 Der zweidimensionale elektrostatische Detektor

Der bisher in der MEIS-Anlage verwendete elektrostatische Detektor besitzt eine Energieauflösung $\Delta E/E$ von $4 \cdot 10^{-3}$ [106]. Bei typischen Rückstreuenergien von etwa 200 keV führt dies zu einer absoluten Energiehalbwertsbreite von ca. 1 keV. Dadurch kann in günstigen Fällen eine Tiefenauflösung unterhalb von 10 Å erreicht werden. Damit wird besonders bei schweren Elementen ein Nachweis bis in den Bereich einer Monolage möglich.

Im Gegensatz dazu erreichen die Halbleiterdetektoren, die man bei Energien der Größenordnung von 1 bis 4 MeV in konventionellen RBS-Anlagen einsetzt, nur eine Energiehalbwertsbreite von etwa 10 keV, so daß eine Tiefenauflösung unterhalb 100 Å problematisch ist.

Der bisher verwendete elektrostatische Detektor war in der Lage, die rückgestreuten Ionen einer bestimmten Energie winkelaufgelöst simultan in einem Winkelfenster der Breite von etwa 30° zu erfassen. Es bestand jedoch nicht die Möglichkeit einer simultanen Energieauflösung, so daß es notwendig war, das gewünschte Energiefenster in Einzelmessungen mit Schrittweiten von ca. 0.5 keV durchzufahren, um nachher das gesamte Spektrum daraus zusammenzusetzen. Dies hatte zur Folge, daß die Meßzeit bzw. die Ionendosis für eine hinreichende Meßstatistik sehr hoch lag, denn nur ein geringer Anteil der rückgestreuten Ionen konnte in der jeweiligen Messung detektiert werden.

Der im Rahmen dieser Diplomarbeit installierte, kalibrierte und erstmals zu Messungen eingesetzte "2D-Detektor" ist eine Weiterentwicklung des oben beschriebenen Modells. Sein Einsatz ermöglicht eine simultane Winkel- und Energieauflösung über einen Energiebereich von typischerweise 4 keV, wodurch eine Verringerung der Meßzeit bzw. Ionendosis um etwa den Faktor 5 erreicht werden konnte. Dadurch wird MEIS als effizientes Meßverfahren zur Analyse oberflächenspezifischer Probleme und dünner Schichten weitaus flexibler in der Anwendung.

In diesem Abschnitt wird das Prinzip des elektrostatischen Detektors anhand des bisher verwendeten Typs mitsamt seiner technischen Eigenschaften beschrieben, um anschließend auf die entscheidenden Unterschiede und Verbesserungen des neuen Modells einzugehen. Ferner werden die Kalibrierung und die Funktion des neuen Meßprogramms dokumentiert.

Abb. 6.3 zeigt den Aufbau des elektrostatischen Analysators in der bisherigen Form. Die Ionen treffen in einem durch die Goniometerstellung definierten Winkel auf die Probe, wobei diejenigen, die in ein planares Winkelfenster von ca. 30° Breite in der horizontalen Ebene gestreut werden, durch einen schmalen Schlitz in den sog. Torus eindringen. Der Torus besteht aus zwei Kugelschalensegmenten im Abstand von 6 mm, zwischen die eine Spannung von bis zu ±20 kV angelegt werden kann. Dieser Kondensator bildet zusammen mit der über ihm befindlichen schmalen Schlitzblende einen Energiefilter, da entsprechend der angelegten Spannung nur Ionen einer ganz bestimmten Energie so abgelenkt werden, daß sie die Schlitzblende passieren. Die realisierbaren Durchlaßenergien liegen für einfach geladene Ionen (H^+, He^+) zwischen 10 und 333 keV, wobei die Energie der durchgelassenen Ionen

$$E = k \cdot U \qquad \text{mit} \qquad k = \frac{100}{6} \cdot \frac{\text{keV}}{\text{kV}} \tag{6.1}$$

proportional zu der zwischen den Elektroden angelegten Spannung ist [105, 106].

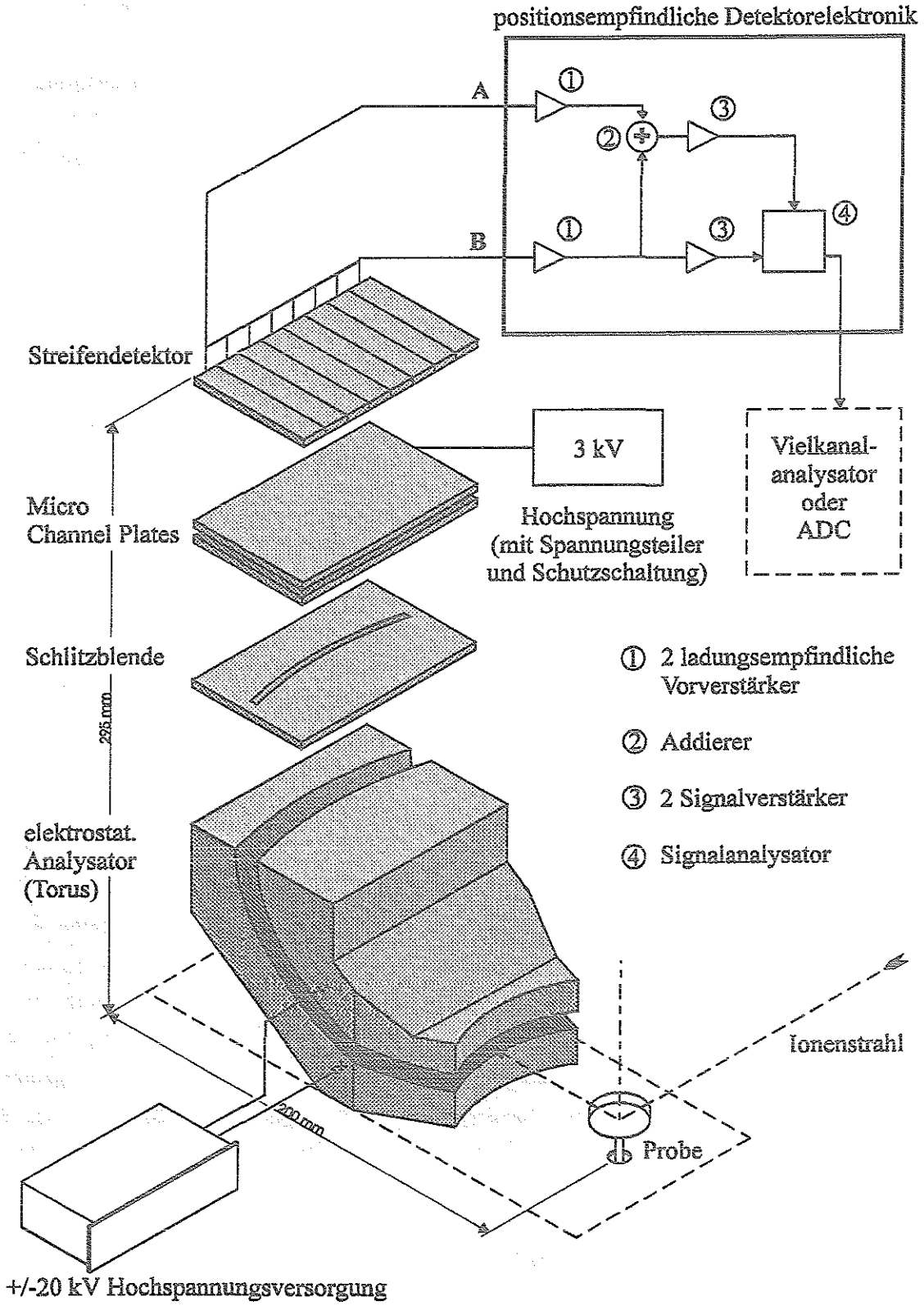


Abb. 6.3: Aufbau des elektrostatischen Analysators (ESA) vor der Modifikation

Um höherenergetische Ionen im MeV-Bereich mit einem ESA detektieren zu können, müßten die an den Torus angelegten Spannungen derart erhöht werden, daß es zu Überschlägen kommen würde, oder man wäre gezwungen, die Ausmaße des Detektors stark zu vergrößern. Daher könnte man in konventionellen RBS-Anlagen einen solchen Detektor nur unter extrem hohem Aufwand verwenden (s. o.).

Die durch das radiale Feld des Torus und den Schlitz gelangten Ionen können aufgrund ihrer geringen Ladung nicht direkt auf dem Streifendetektor (s. u.) nachgewiesen werden. Deshalb treffen sie nicht direkt auf die Kollektorstreifen, sondern auf die sog. Microchannelplates (MCP) zur Sekundärelektronenvervielfachung. Diese MCP sind schematisch in Abb. 6.4 dargestellt:

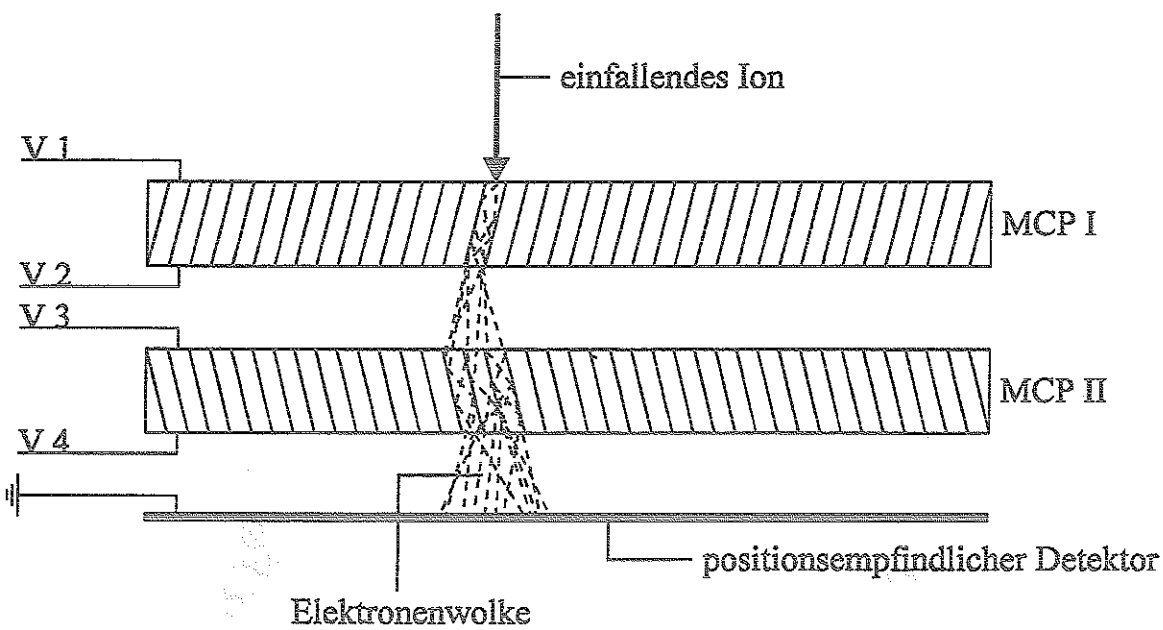


Abb. 6.4: Microchannelplates (MCP) in Chevron-Anordnung

Jede der beiden Microchannelplates besteht aus Spezialglas, ist etwa 1 mm dick und wird von parallel verlaufenden Kanälen durchzogen, die einen Durchmesser von einigen µm besitzen. Eine Konstruktion, bei der zwei oder mehrere solcher Microchannelplates verwendet werden, deren Glaskanäle um ca. 10° gegeneinander verkippt sind, bezeichnet man auch als Chevron-Anordnung. Ein einfallendes Ion löst in der ersten MCP durch Kollision mit den Kapillarwänden Sekundärelektronen aus, die im Feld zwischen den Potentialen V1 und V2 beschleunigt werden, wodurch sich dieser Vorgang mehrfach wiederholt. Nach dem Austritt der so entstandenen Elektronenwolke aus MCP I trifft diese nach weiterer Beschleunigung auf

MCP II. Dort wird die Elektronenwolke nach dem oben beschriebenen Prinzip weiter verstärkt. Auf diese Weise erzeugt ein einfallendes Ion eine Ladungswolke von ca. 1 pC [107, 108].

Diese Ladungswolke trifft auf einen in Abb. 6.4 [105, 106] schematisch dargestellten ortsempfindlichen Streifendetektor, dessen Streifen über RC-Glieder gekoppelt sind, über welche die gesammelte Ladung abfließt. Je nach Auftreffposition verteilt sich die abfließende Ladung auf die Ausgänge A und B, woraus der Rückstreuwinkel des betreffenden Ions bestimmt werden kann. Dazu vergleicht die positionsempfindliche Detektorelektronik die über B abgeflossene Ladung mit der gesamten auf dem Streifendetektor gesammelten,

$$X \equiv \frac{B}{A+B} \qquad \text{(Winkelsignal)}, \tag{6.2}$$

und erzeugt proportional zum Ort X ein Analogsignal zwischen 0 und 8 V, das anschließend in einem 10 Bit-Analog-Digital-Wandler (ADC) digitalisiert und in einem Memory akkumuliert wird.

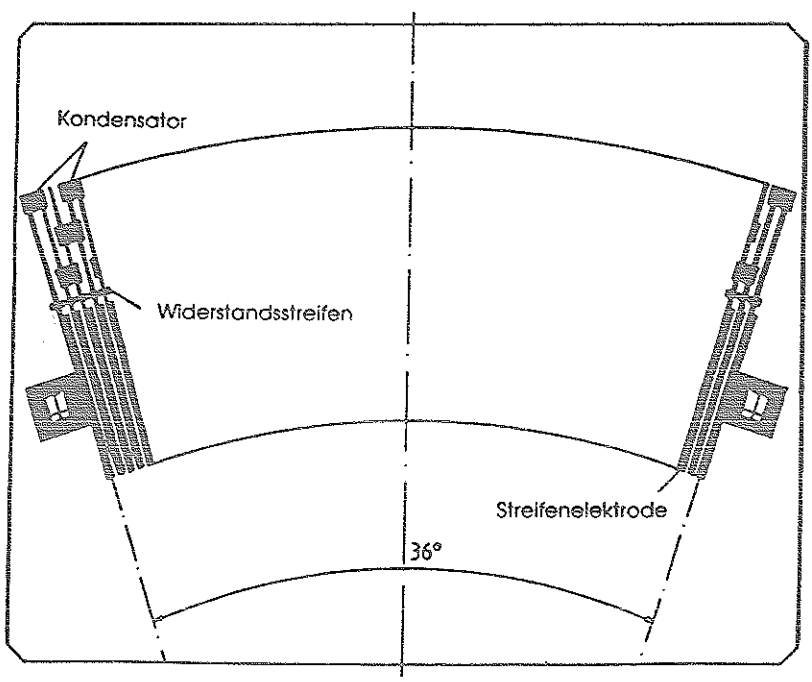


Abb. 6.4: Ortsauflösender Streifendetektor des ESA [105]

Abb. 6.5 zeigt den elektrostatischen Detektor nach der Modifikation, wie er in der KFA erstmals im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendet wurde.

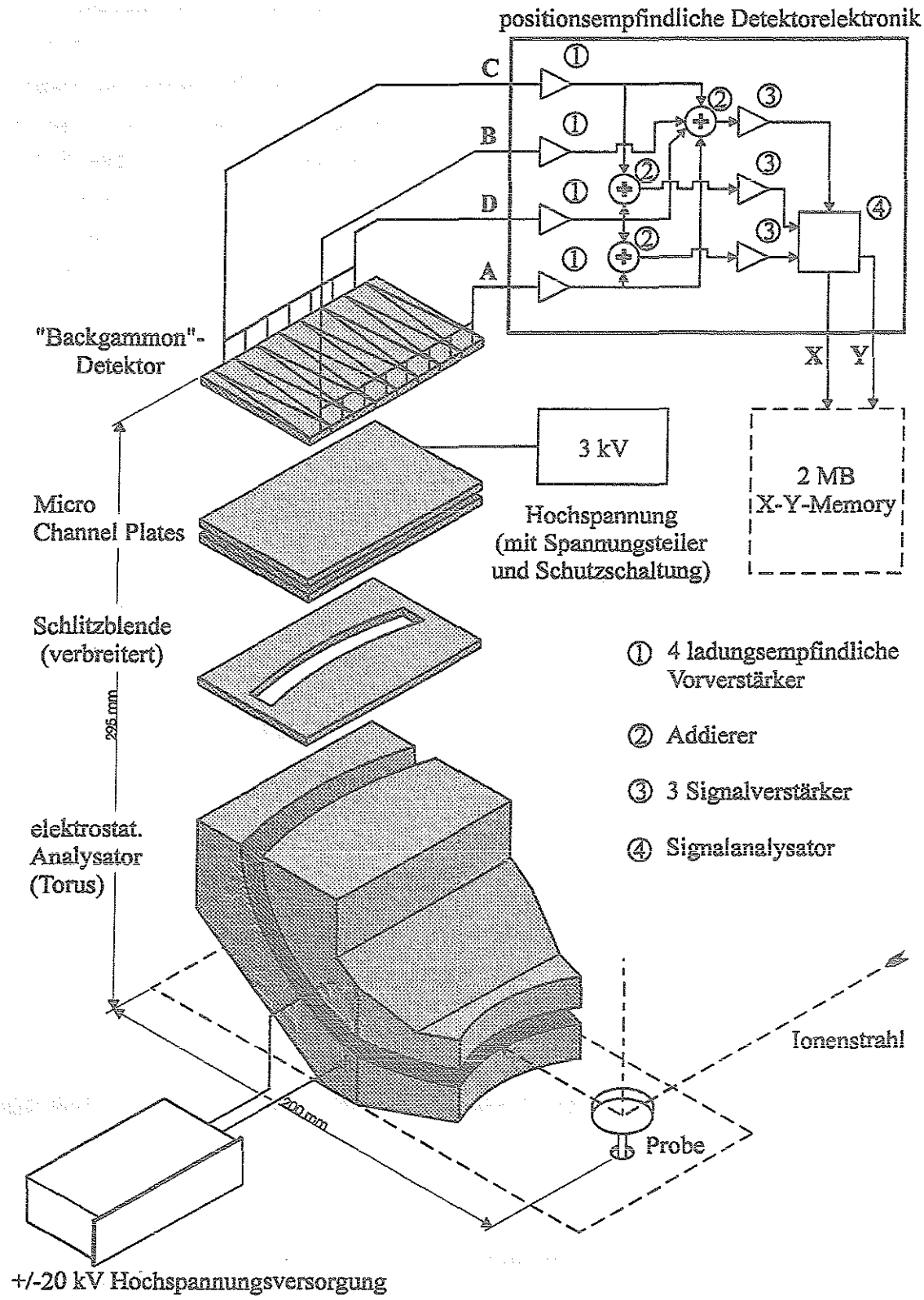


Abb. 6.5: Aufbau des elektrostatischen Analysators (ESA) nach der Modifikation

Eine verbreiterte Schlitzblende erlaubt den Durchlaß von Ionen eines Energieintervalls von ca. 2 % der Rückstreuenergie, also etwa 4 keV bei einer typischen Rückstreuenergie von 200 keV. Der bisher verwendete Streifendetektor wurde durch einen sog. "Backgammon"-Detektor ersetzt (siehe auch Abb. 6.6). Statt aus parallel angeordneten Steifen besteht dieser aus ineinander verzahnten Dreiecken, ähnlich denen eines Backgammon-Spielfeldes. Die Dreiecke sind gegeneinander isoliert und am breiten Ende über RC-Glieder verbunden. Dem Flächenanteil entsprechend fließt die Ladung einer weiter außen auftreffenden Ladungswolke, die nach den Gesetzen der Elektrostatik von einem höherenergetischen Ion verursacht wird, verstärkt über die Anschlüsse C und D ab. Umgekehrt trifft dies bei Ionen niedrigerer Energie auf A und B zu.

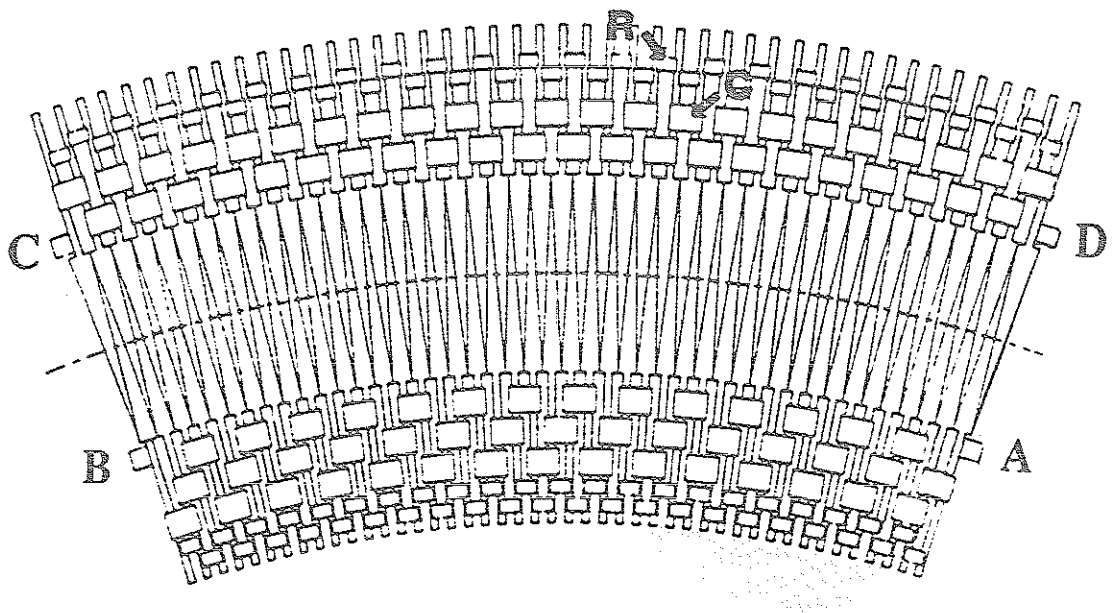


Abb. 6.6: Schematischer Aufbau des "Backgammon"-Detektors [109]

Man benötigt vier Ausgänge (A, B, C, D), um eine zweidimensionale Positionsempfindlichkeit zu realisieren. Die ebenfalls modifizierte Elektronik ermittelt mit Hilfe dreier Addierer und eines Signalanalysators die Signalkombinationen [110]

$$X \equiv \frac{A+D}{A+B+C+D} \qquad \text{(Winkelsignal),} \qquad (6.3)$$

$$Y \equiv \frac{C+D}{A+B+C+D} \qquad \text{(Energiesignal).} \qquad (6.4)$$

Dabei stellt das Verhältnis X ein Maß für die Winkelposition der Elektronenwolke dar, während Y die radiale Ortsbestimmung (Energieauflösung) ermöglicht. Die Signale werden anschließend digitalisiert (10 Bit für Y, 9 Bit für X) und während der Messung in einem 2 MB-Speicher (2 Seiten à 9×10 Bit, Höhe 16 Bit) akkumuliert.

Ein Spektrum erstreckt sich im Normalfall über ein Energieintervall, das breiter ist als 4 keV. Daher muß es aus mehreren Einzelmessungen bei verschiedenen Torusspannungen zusammengesetzt werden. Das nach der Elektrostatik konstante Verhältnis $\Delta E/E$ aus der Energieintervallbreite der durch die Schlitzblende gelangenden Ionen und der mittleren Durchlaßenergie mußte bestimmt werden, um die entsprechende Energiekanalbreite (eV pro Kanal) bei jeder möglichen Rückstreuenergie festzulegen. Zudem mußte eine Winkelkalibrierung vorgenommen werden.

Dazu wurde zunächst die Schlitzblende durch eine Blende mit mehreren Reihen punktförmiger Löcher im Abstand von 1.0° abgedeckt. Man bestrahlt ein polykristallines Fe-Target und legt die Torusspannung so fest, daß alle Löcher der Blende ausgestrahlt werden. Das Ergebnis dieser ersten Kalibrierungsmessung ist in Abb. 6.7 dargestellt.

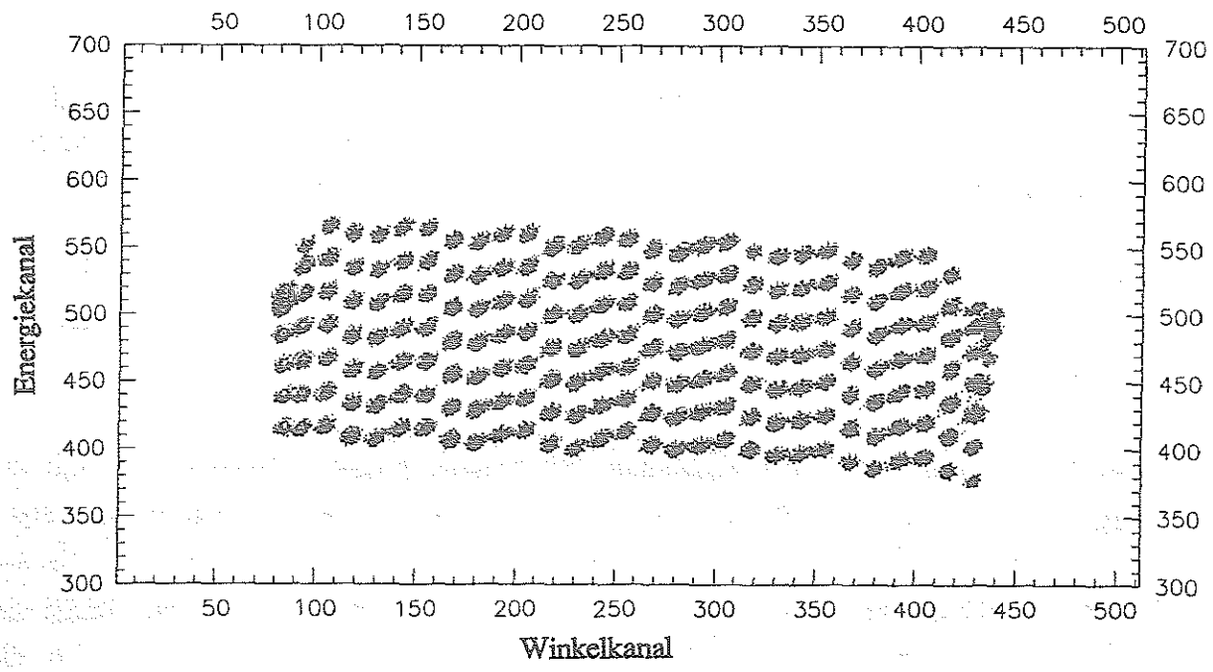


Abb. 6.7: Ergebnis des Streuexperiments durch eine Lochblende bei fester Torusspannung

Abb. 6.7 zeigt eine Verzerrung der Daten in Energierichtung, da die Punkte im Idealfall in einem Rechteckgitter angeordnet sein müßten. Andererseits ist die Winkelrichtung verzerrungsfrei, so daß aus dieser Messung die Winkelkalibrierung bestimmt werden konnte. Bei der Korrektur der Verzerrungen mußte daher nur die Energierichtung berücksichtigt werden.

Abb. 6.8 zeigt eine Kalibrierungsmessung, bei der eine Abbildung der Schlitzblende erzeugt wurde. Aufgetragen ist jeweils die Rückstreurate in Fehlfarben gegen den Energie- bzw. den Winkelkanal. Die Rückstreurate nimmt mit zunehmendem Winkelkanal, d. h. von Vorwärts- in Rückwärtsstreuung, nach der Rutherfordschen Streuformel (5.14) ab.

In Abb. 6.8 a) ist die Abbildung der Schlitzblende zu erkennen, wie sie von der Meßelektronik aufgenommen wurde. Im Idealfall sollte dort ein Rechteck zu erkennen sein. Deutlich zu sehen ist eine globale Verschiebung in der Energierichtung, die auf Toleranzen in den RC-Gliedern zurückzuführen ist, sowie ein gezackter Rand oben und unten, dessen Ursache in der Geometrie der dreieckigen Kollektorflächen liegt. Diese sind durch schmale Zwischenräume voneinander getrennt, auf denen keine Ladung gesammelt werden kann, wodurch eine lineare Verschiebung in Energierichtung verursacht wird. Die dunkleren Flecken rühren von Bereichen geringerer Effizienz auf den Microchannelplates her. Diese konnte durch eine numerische Effizienzkorrektur weitgehend ausgeglichen werden.

Abb. 6.8 b) zeigt das Bild der Schlitzblende nach einer entsprechenden Korrektur in Energierichtung, die anschließend fest in das Meßprogramm eingebaut wurde. Ferner wird dort der Randbereich des Spektrums abgeschnitten, um nur innerhalb der vollen Plateauhöhe zu messen und Randeffekte zu vermeiden. In Energierichtung wird nur der Bereich von Kanal 395 bis 535, in Winkelrichtung nur das Intervall von Kanal 106 bis 417 verwendet. Die Festlegung der entsprechenden Kanäle, die ein solches Rechteck begrenzen, ist dabei unabhängig von der Torusspannung.

Nachdem auf diese Weise der tatsächliche Meßbereich festgelegt worden ist, muß die Energiekalibrierung (eV pro Energiekanal) für jede Torusspannung ermittelt werden. Dazu benötigt man (s. o.) das nach den Gesetzen der Elektrostatik konstante Verhältnis $\Delta E/E$ aus Energieintervallbreite und mittlerer Durchlaßenergie. Abb. 6.9 zeigt einen Schnitt durch das korrigierte Spektrum aus Abb. 6.8 b) bei einem festen Winkel. Daraus läßt sich die Halbwertsbreite eines Streifens in Kanälen ermitteln.

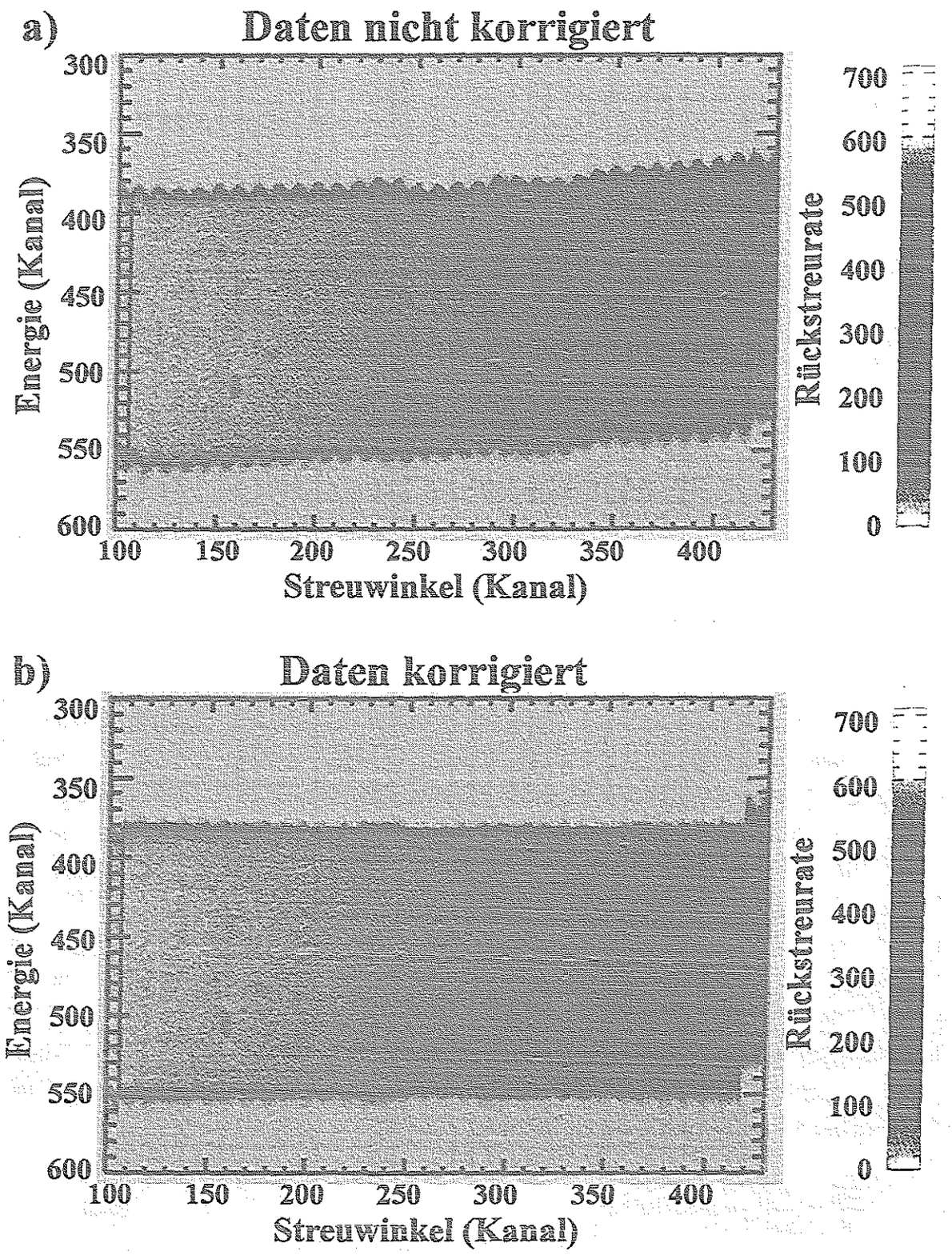


Abb. 6.8: Abbildung der verbreiterten Schlitzblende durch Streuung von He^+-Ionen an einem polykristallinen Target a) ohne Korrektur der Daten, b) nach Korrektur der Verzerrungen

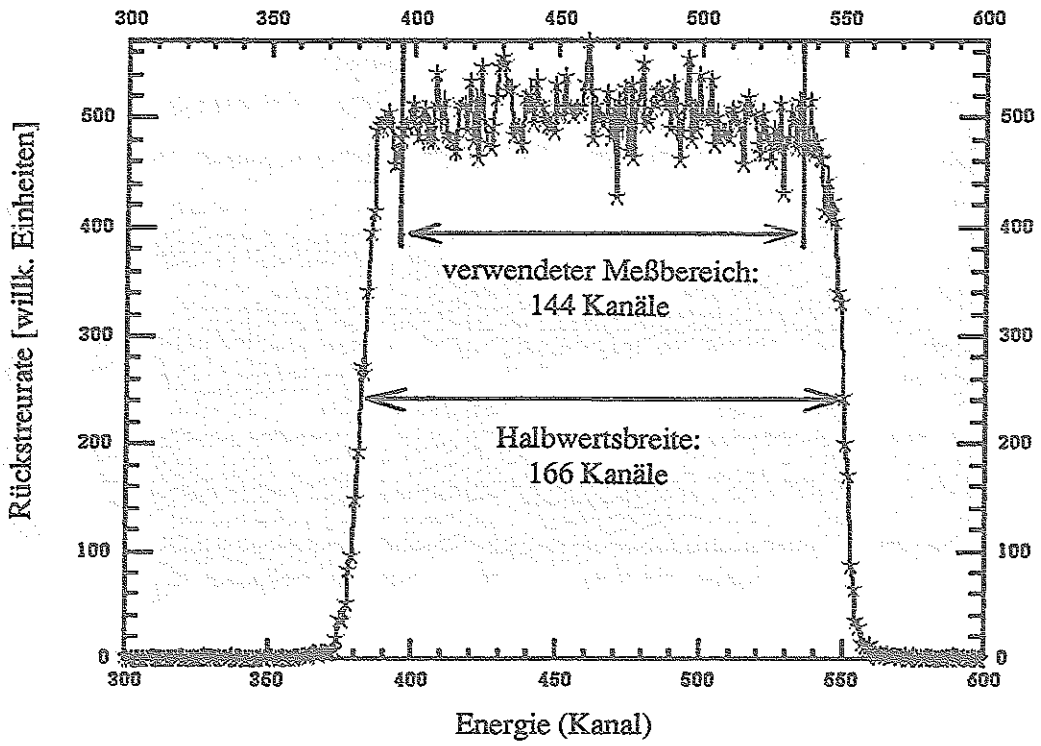


Abb. 6.9: Energieschnitt durch die Abbildung der Schlitzblende (Daten korrigiert)

Zur Bestimmung von ΔE bei einer festen Durchlaßenergie wurden der "Backgammon"-Detektor und die Microchannelplates durch eine Metallplatte direkt hinter der Schlitzblende ersetzt. Der Torus wurde in Vorwärtsstreuung positioniert, so daß der monochromatische Ionenstrahl mit einer Primärenergie von 204.3 keV aus dem Beschleuniger direkt in dessen schlitzförmige Öffnung fokussiert werden konnte. Es wurde der durch die auf die Metallplatte auftreffenden He^+-Ionen verursachte Strom in Abhängigkeit der durch die Torusspannung festgelegten Durchlaßenergie gemessen. Dieses Experiment ist in Abb. 6.10 dargestellt. Die Variation der Plateauhöhe wird durch Schwankungen des Strahlstroms verursacht, auf den während dieser Messung nicht normiert werden konnte. Stattdessen wurde eine feste Zeit pro Meßpunkt gewählt. Deutlich zu erkennen sind die schmalen Anstiegsflanken von etwa 0.3 keV, welche die hohe Energieauflösung des Detektors dokumentieren. Die Halbwertsbreite des Streifens beträgt 4.4 keV. Damit ergibt sich eine relative Halbwertsbreite von

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{4.4}{204.3} = 2.15 \cdot 10^{-2} \,. \tag{6.5}$$

Dies entspricht nach Abb. 6.9 einer Halbwertsbreite von 166 Kanälen. Da jedoch der Rand abgeschnitten wird, werden nur 141 Kanäle verwendet, so daß für die tatsächliche im Meßprogramm benutzte "relative Streifenbreite"

$$\frac{\Delta E}{E} = 2.15 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{141}{166} = 1.81 \cdot 10^{-2} \tag{6.6}$$

gilt.

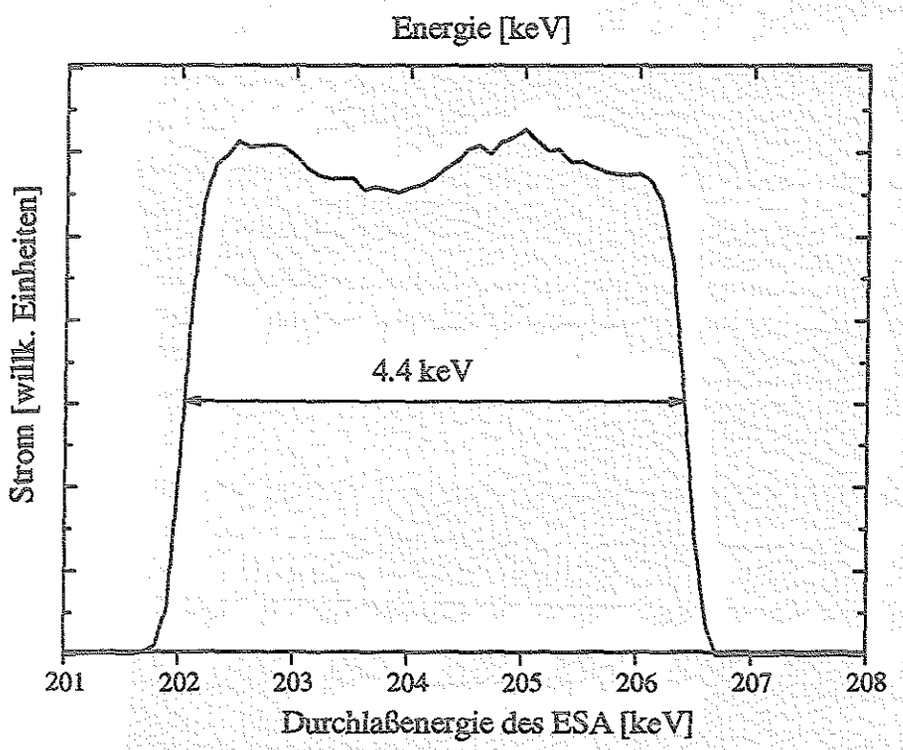


Abb. 6.10: Messung des Ionenstroms auf der Metallplatte zur Bestimmung des Energieintervalls bei einer Primärenergie von 204.3 keV

Die einzelnen "Energiestreifen" werden nachher zu einem Spektrum aneinandergefügt, wobei das Meßprogramm die Torusspannung des jeweiligen neuen Streifens so festlegt, daß seine hochenergetische Grenze mit der niederenergetischen des vorherigen zusammenfällt. Ferner wird eine Strahlstromnormierung (z. B. 100 µC pro Streifen) durchgeführt. Da jeder dieser "Energiestreifen" eine unterschiedliche Energiekalibrierung besitzt, müssen die Streifen im Spektrum linearisiert werden (z. B. 0.1 keV/Kanal), damit die Energieskala linear zu lesen ist.

In Abb. 6.11 ist ein zweidimensionales Spektrum einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Si(111)-Probe zu sehen, die bei einer Wachstumstemperatur von 700°C hergestellt wurde. Aufgetragen ist die Rückstreurate in Fehlfarbendarstellung gegen die Energie und den Streuwinkel.

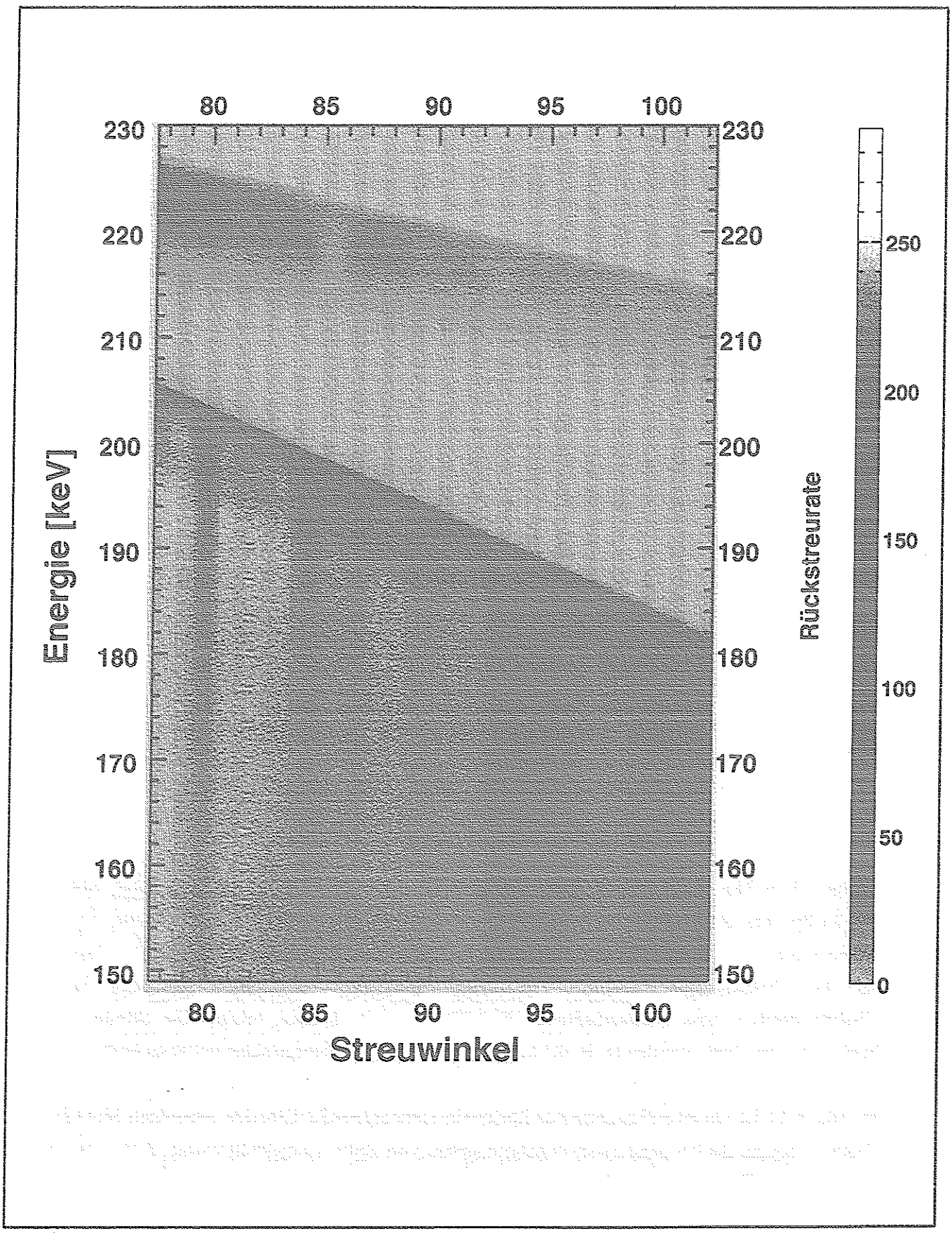


Abb. 6.11: Spektrum einer Probe mit $FeSi_2$-Clustern auf Si(111) bei einer Wachstumstemperatur von 700°C (siehe auch Kap. 7.2). Die Primärenergie der He^+-Ionen betrug ca. 250 keV.

Im Bereich höherer Energien ist das Signal des Eisens, bei niedrigeren Energien das des Siliziums zu sehen. Beide sind von Blockingkanälen (s. Kap 5.2) durchzogen, die Hinweise auf Kristallqualität und Orientierung geben. Die Neigung der Oberflächenenergiekante ist für Eisen und Silizium wegen der Winkel- und Elementabhängigkeit des k-Faktors unterschiedlich. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Streuquerschnitts mit zunehmender Rückstreuung nach der Rutherfordschen Streuformel (5.14).

Abb. 6.12 zeigt einen Schnitt durch dieses Spektrum bei einem festen Streuwinkel von 87,5°. Dazu wurde über ein Winkelintervall von 0.5° aus dem Spektrum in Abb. 6.11 integriert. Man erkennt qualitativ den in Abb. 5.4 besprochenen Verlauf. Das Datenformat dieser Schnitte ist kompatibel zum RBS-Programm RUMP und kann damit eingelesen und bearbeitet werden.

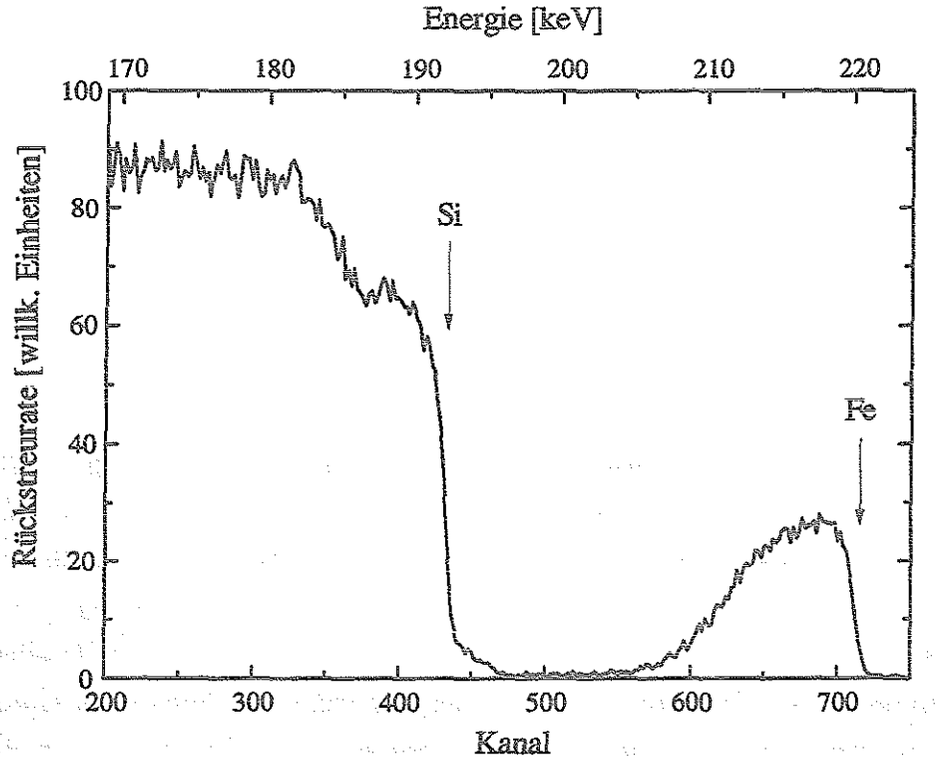


Abb. 6.12: Schnitt durch das zweidimensionale Spektrum aus Abb. 6.11 bei festem Streuwinkel

6.3 Anlage zur Rutherford-Rückstreuung

Der zu RBS- und Channelingmessungen verwendete Tandem-Beschleuniger vom Typ "Tandetron" der Firma General Ionex verfügt über eine maximale Terminalspannung von 1.7 MV. Damit können He^{++}-Ionen bis auf eine Energie von 5.1 MeV beschleunigt werden. Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit He^{+}-Ionen einer Energie von 1.4 MeV und einem Streuwinkel von 170° durchgeführt. Der Strahlstrom betrug etwa 20 nA. Der Druck in der Streukammer beträgt während der Messungen ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Positionierung der Probe erfolgt über ein Präzisions-Dreiachsengoniometer der Firma High Voltage Engineering Europa B.V., welches mit dem Goniometer in der MEIS-Anlage baugleich ist. Zur Analyse der von der Probe zurückgestreuten Ionen wird ein ionenimplantierter Si-Detektor verwendet.

6.4 Probenpräparation

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden nach dem Verfahren der MBE (s. Kap. 2.3) mit Hilfe der in Kap. 6.1 beschriebenen UHV-Aufdampfkammer hergestellt. Für die $FeSi_2$-Proben wurden n-dotierte Si(111)-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 4.8 bis 7.1 Ωcm verwendet, die $CoSi_2$-Proben wurden auf der Basis n-dotierter Si(100)-Substrate mit einem spezifischen Widerstand von 0.08 bis 0.12 Ωcm hergestellt.

Die Abmessungen der heizbaren Probenhalter erfordern das Zerschneiden der Si-Wafer in Quadrate von 1 cm^2 Größe. Vor dem Einbau in die Ladekammer werden die Proben nach dem Shiraki-Verfahren [111] gereinigt und mit einer Oxidschicht überzogen, welche die Oberfläche vor Verunreinigungen durch die Atmosphäre schützt. Vor der Epitaxie werden die Proben einige Stunden in der Aufdampfkammer auf einer Temperatur von 400 bis 500°C gehalten, um die Probenhalter auszuheizen. Die Oxidschicht wird anschließend durch etwa fünfminütiges Heizen bei mindestens 850°C entfernt. Dabei erwies sich eine Temperatur von 920°C als optimal. Der Druck in der UHV-Kammer stieg während dieses Vorgangs kurzzeitig auf $1 \cdot 10^{-8}$ mbar an. Danach wird die Substrattemperatur für den Aufdamfprozeß eingestellt. Dazu wurden zwei unterschiedliche Pyrometer der Firma Chino bzw. Ircon verwendet, wobei alle Messungen über 600°C mit Hilfe des ersten und alle unter 600°C mit Hilfe des zweiten Pyrometers durchgeführt wurden. Das Schauglas ist speziell für solche Experimente ausgelegt und absorbiert wenig Strahlung im Bereich der entsprechenden Wellenlängen. Die bei etwa 600°C gemessenen Temperaturen differierten je nach Pyrometer um höchstens 5°C.
Entsprechend der Beschreibung der Allotaxie in Kap. 2.6 wird zunächst eine Si-Pufferschicht aufgewachsen, die Grenzflächeneffekte vermeiden soll. Dabei wurde eine Schichtdicke von 800

bis 1000 Å und eine Aufdampfrate von etwa 0.7 Å/s gewählt, so daß das Wachstum der Pufferschicht etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt. Anschließend wurde Eisen bzw. Kobalt für die Dauer einer Minute zusätzlich aufgedampft, wobei die Si-Verdampfungsrate und die Substrattemperatur konstant gehalten werden. Der Druck in der UHV-Kammer stieg während des Aufdampfens auf etwa $1 \cdot 10^{-8}$ mbar an. Abb. 6.13 zeigt schematisch einen Vergleich zwischen der Zeitabhängigkeit der Aufdampfraten während der Allotaxie und der Probenpräparation zur Untersuchung der Silizidausscheidungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

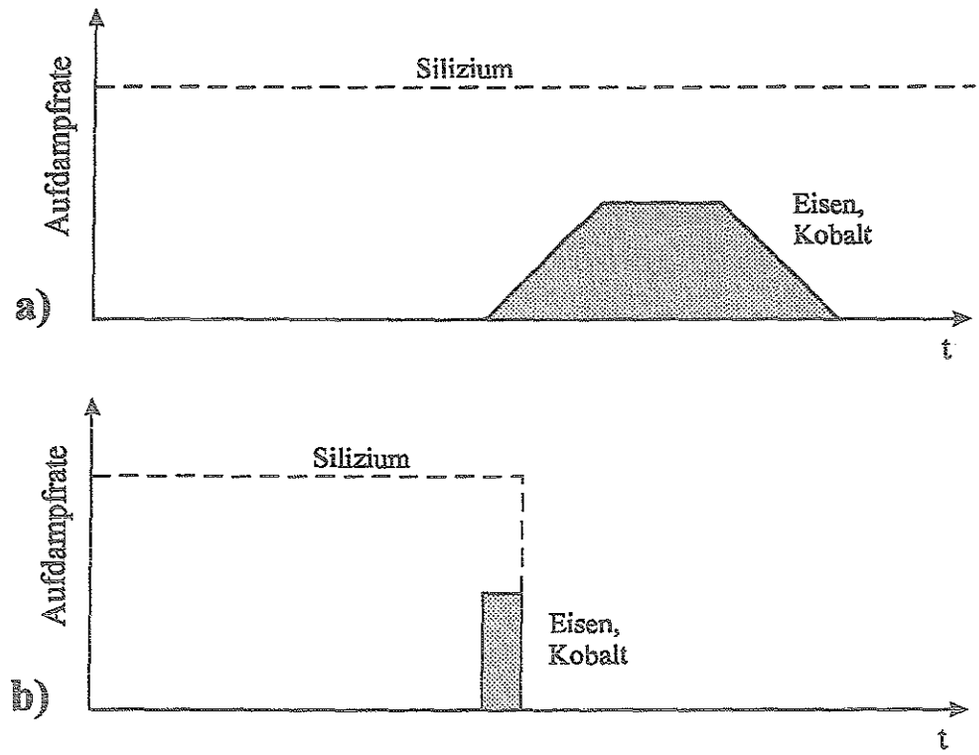


Abb. 6.13: Vergleich der Zeitabhängigkeit der Aufdampfraten während a) der Allotaxie und b) der Probenpräparation im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Silizidausscheidungen

Die Aufdampfrate von Eisen bzw. Kobalt wurde derart gewählt, daß die Stöchiometrie der Maximalkonzentration ("Peakkonzentration") während der Allotaxie (entsprechend der Plateauhöhe des Rampenprofils in Abb. 6.13 a) bzw. Abb. 2.1 a)) entspricht. Nach Skeide [19] liegt diese für Eisen zwischen 22 und 26 at.%. Michel [82] fand bei der Allotaxie von $CoSi_2$ für mittlere Schichtdicken (≈ 800 Å) eine Peakkonzentration von etwa 27 at.% Kobalt. Gassig [109] konnte diesen Wert ungefähr bestätigen. Für Eisen und Kobalt wurde daher beim in

Abb. 6.13 b) dargestellten Aufdampfprozeß eine Stöchiometrie von etwa 25 at.% gewählt, um einen Vergleich der unterschiedlichen Materialsysteme zu erleichtern.

Die bei der Allotaxie verwendeten Aufdampfraten für Silizium von 1 bis 2 Å/s [19, 82] wurden auf ca. 0.7 Å/s reduziert, um die gegenüber der Allotaxie verkürzte Aufdampfzeit für Eisen und Kobalt zu verlängern (1 min) und so die von Hand gesteuerten Verdampfer besser kontrollieren zu können. Bei einer Stöchiometrie von Eisen bzw. Kobalt zu Silizium von 1:3 ergibt sich damit eine Aufdampfrate von etwa $0.7 \cdot 10^{16}$ at/(cm^2 min) für das jeweilige Übergangsmetall. Dies entspricht einer Rate von ca. 8.4 Å/min für Eisen bzw. 8.0 Å/min für Kobalt.

Die Substrattemperatur wurde im Temperaturbereich um die jeweilige Allotaxietemperatur (ca. 650°C für $FeSi_2$ [19] bzw. 450°C [82, 112]) variiert.

LEED-Beugungsbilder der Oberflächen wurden unmittelbar nach der Herstellung der Proben erzeugt, um Kontaminationen zu vermeiden, die wegen der in Kap. 5.3 beschriebenen Oberflächensensitivität (Eindringtiefe der Elektronen: ≈ 5 Å) diese Experimente beeinträchtigen. Bei den meisten Proben erfolgte anschließend eine in-situ-Untersuchung mit MEIS.

7 Ergebnisse

7.1 Bestimmung des Bremsquerschnitts von Helium in Eisen und Silizium im Energiebereich von 100 bis 400 keV

Die bei der Mittelenergieionenstreuung verwendeten Beschleunigungsenergien der He^+-Ionen liegen zwischen 100 und 400 keV, wobei die $FeSi_2$-Proben (s. Kap. 7.2) mit einer Primärenergie von 250 keV bestrahlt wurden. Abb 6.11 bzw. 6.12 zeigt ein bei dieser Energie aufgenommenes Spektrum. Alle Spektren wurden mit Hilfe des RBS-Programms RUMP ausgewertet. Dieses Programm berechnet die Bremsquerschnitte (5.4) durch Polynome fünfter Ordnung, die zwischen 350 keV und 3.5 MeV an die experimentellen Werte nach Ziegler [113] angepaßt wurden [114], und wendet bei Materialgemischen die Braggsche Regel (5.11) an. Daher bestanden Zweifel, ob die bei Primärenergien unterhalb 350 keV aufgenommenen Spektren mit RUMP in der Standardkonfiguration ausgewertet werden konnten. RUMP besitzt für diese Zwecke die Möglichkeit, einen materialspezifischen Skalierungsfaktor zu verwenden, mit dem der entsprechende bereits der Streugeometrie angepaßte Bremsquerschnitt-Faktor (5.9) multipliziert wird. In der Standardkonfiguration wird dieser Faktor eins gesetzt.

Erste Auswertungen von MEIS-Spektren mit den Standardeinstellungen von RUMP deuteten darauf hin, daß die tatsächlichen Bremsquerschnitte von Eisen und Silizium bei 250 keV deutlich unter den von RUMP errechneten liegen. Dieser Effekt macht sich besonders bei Proben bemerkbar, die eine teilweise bedeckte Oberfläche, z. B. durch Inseln, statt einer geschlossenen Schicht besitzen. So ergab die Auswertung der MEIS-Spektren einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Probe eine Oberflächenbelegung von etwa 67 %. In Abb. 7.15 b) in Kap. 7.2.1 ist eine TEM-Aufnahme dieser bei 640°C entstandenen Probe in der Draufsicht zu erkennen. Das Ausmessen der Grundfläche aller Inseln ergab eine Bedeckung von nur ca. 43 %. Ähnliche Diskrepanzen zwischen Spektren und TEM-Aufnahmen zeigten sich bei allen Proben, bei denen entsprechende Untersuchungen durchgeführt wurden. Gleichzeitig ergaben die in Kap. 7.2.3 dokumentierten Simulationen der Clusterformen zunächst Inselhöhen, die etwa 30 % unter denen lagen, die in den TEM-Querschnitts-Aufnahmen (X-TEM) in Kap. 7.2.1 zu erkennen sind. Es wurden also genau die Effekte beobachtet, die man bei der Auswertung der Spektren unter Verwendung zu hoher Bremsquerschnitte erwarten würde.

Der Peakinhalt eines Rückstreusignals, z. B. einer 100 Å dicken, geschlossenen Eisenschicht auf Silizium, ist unter Änderungen des Bremsquerschnitts invariant, da die Anzahl der Targetatome und damit nach den Gleichungen (5.13) und (5.14) auch die Anzahl der Streuereignisse unverändert bleibt. Liegt der Bremsquerschnitt von Eisen jedoch unter den von

RUMP berechneten Werten, so erscheint das Rückstreusignal der 100 Å dicken Eisenschicht im Spektrum höher und schmaler als in der entsprechenden Simulation. Dies folgt aus (5.8) und der Invarianz des Peakinhalts. Abb. 7.1 zeigt eine von RUMP erstellte Simulation des Spektrums einer 100 Å dicken Eisenschicht unter Verwendung des Standardskalierungsfaktors 1 im Vergleich zu einer Simulation mit dem 0.7-fachen Bremsquerschnitt-Faktor. Dabei wurden eine Primärenergie von 250 keV und eine für die meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten MEIS-Untersuchungen repräsentative Streugeometrie angenommen. Der Streuwinkel Φ betrug 90°, und der Winkel Θ_1 zwischen Primärstrahl und Probennormalen wurde 45° gesetzt (s. Abb. 5.3). Die Erfahrungen mit RUMP haben gezeigt, daß das sog. "Straggling" etwa mit dem 0.8-fachen Wert der Bohrschen Theorie (5.12) anzusetzen ist, die eine Abschätzung eines oberen Grenzwertes darstellt [115].

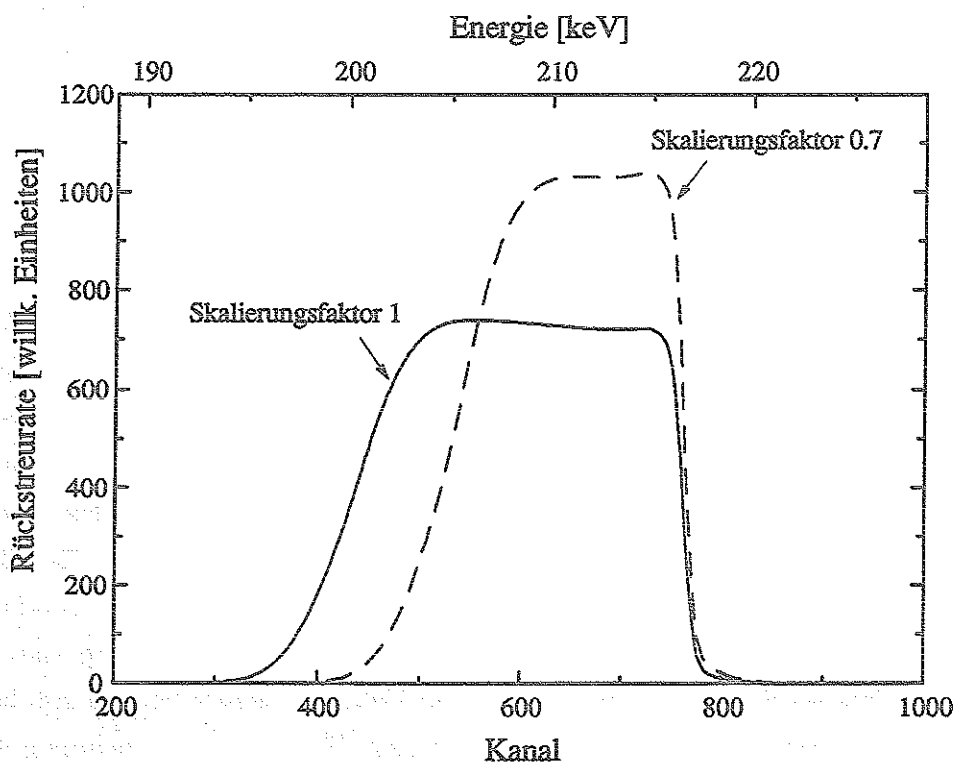


Abb. 7.1: RUMP-Simulation des Rückstreusignals einer 100 Å dicken Eisenschicht bei einer Primärenergie von 250 keV und einer typischen Streugeometrie (s. o.) unter Verwendung des Bremsquerschnitt-Faktors in der Standardkonfiguration von RUMP sowie des entsprechenden 0.7-fachen Wertes

Der Vergleich der beiden Simulationen zeigt, daß bei Verwendung eines zu hohen Bremsquerschnitts (durchgezogene Kurve) für das Spektrum (hier: gestrichelte Kurve) eine zu dünne Schichtdicke und gleichzeitig eine zu hohe Oberflächenbedeckung bzw. Stöchiometrie bestimmt wird. Bei Untersuchungen geschlossener Schichten machen sich diese Effekte weniger bemerkbar, da meistens nur die Schichtdicken von Interesse sind. Nimmt man aber, wie in Abb. 5.4 dargestellt, ein Spektrum einer mit Inseln bedeckten Probe auf, so fallen die Diskrepanzen zwischen der gemessenen Oberflächenbelegung und der tatsächlichen zusätzlich ins Gewicht. Soll darüber hinaus, wie in Kap. 5.1 beschrieben, aus dem Spektrum und der Form auf die Oberflächendichte der Inseln bzw. aus dem Spektrum und der Dichte auf die Clusterform geschlossen werden, so potenzieren sich die Fehler. Daher ist eine genaue Kenntnis des Bremsquerschnitts für solche Analysen unerläßlich.

Der Bremsquerschnitt (5.4) ist jedoch bei einem Rückstreuexperiment nicht direkt meßbar. Stattdessen wurde der Bremsquerschnitt-Faktor (5.9) bei fester Streugeometrie bestimmt (vgl. Abb. 5.3). Dazu wurden Rückstreuexperimente an dünnen Schichten der zu untersuchenden Materialien durchgeführt, so daß für den Bremsquerschnitt-Faktor die Oberflächennäherung (5.10) gilt. Durch Messung der Halbwertsbreite ΔE der Rückstreusignale der Schichten kann nach Gleichung (5.8) der Bremsquerschnitt-Faktor $[\varepsilon]$ bestimmt werden. Aus der Kenntnis des Bremsquerschnitt-Faktors folgt aber nur der Skalierungsfaktor für RUMP bei der entsprechenden Streugeometrie und Primärenergie. Nach Gleichung (5.10) hängt der Bremsquerschnitt-Faktor in Oberflächennäherung vom Bremsquerschnitt $\varepsilon(E)$ bei den Energien E_0 und kE_0 ab. Da die Funktion $\varepsilon(E)$ aber unbekannt ist, kann man von $[\varepsilon]$ nicht direkt auf den Bremsquerschnitt schließen, weil dies der Lösung einer Gleichung mit zwei Unbekannten entspräche. Die Kenntnis der Funktion $\varepsilon(E)$ ist aber Voraussetzung für die Berechnung des Bremsquerschnitt-Faktors und damit auch des Skalierungsfaktors für RUMP bei jeder beliebigen Streugeometrie und Primäerenergie.

Bei fester Streugeometrie (s. o.) wurden Spektren mit n verschiedenen Primärenergien aufgenommen und der entsprechende Bremsquerschnitt-Faktor bestimmt. Nach (5.10) ergibt sich damit das Gleichungssystem

$$[\varepsilon](E_{0i}) = \frac{k}{\cos\Theta_1}\varepsilon(E_{0i}) + \frac{1}{\cos\Theta_2}\varepsilon(kE_{0i})\ ; \quad i \in (1,\ldots,n)\ . \tag{7.1}$$

Durch Ausgleichsrechnung wird der Bremsquerschnitt-Faktor durch ein Polynom m-ter Ordnung

$$[\varepsilon](E) = \sum_{j=0}^{m} \alpha_j E^j \qquad (m < n) \tag{7.2}$$

angenähert. Man setzt in dem untersuchten Energieintervall den Bremsquerschnitt $\varepsilon(E)$ ebenfalls als Polynom m-ter Ordnung

$$\varepsilon(E) = \sum_{j=0}^{m} \lambda_j E^j \qquad (m < n) \qquad (7.3)$$

an. Mit Hilfe der Gleichungen (7.1) bis (7.3) lassen sich die Koeffizienten

$$\lambda_j = \frac{\alpha_j}{\frac{k}{\cos\Theta_1} + \frac{k^j}{\cos\Theta_2}} \qquad (7.4)$$

dieses Polynoms und damit die Energieabhängigkeit des Bremsquerschnitts bestimmen. Diese Koeffizienten gestatten es, den Bremsquerschnitt-Faktor für eine beliebige Streugeometrie und eine Primärenergie aus dem Energieintervall der Meßreihe (7.1) zu berechnen.

Aufgrund des Umfangs von RUMP war es nicht möglich, die Polynome zu finden, nach denen im Programm die Bremsquerschnitte festgelegt sind und die Bremsquerschnitt-Faktoren berechnet werden. Stattdessen besteht die Möglichkeit, den errechneten Bremsquerschnitt-Faktor für die Streugeometrie und Primärenergie des aktuellen Spektrums anzeigen zu lassen. Daher wurde parallel zu den Messungen der berechnete Bremsquerschnitt-Faktor tabelliert und anolog zu dem oben beschriebenen Verfahren die Koeffizienten eines Polynoms für den Bremsquerschnitt ermittelt. Damit läßt sich wiederum jeder Bremsquerschnitt-Faktor von RUMP errechnen. Durch Vergleich mit den auf der Basis der Messungen berechneten Werten läßt sich für jede Streugeometrie und Primärenergie der Skalierungsfaktor ermitteln.

Darüber hinaus wurden die durch Messungen bestimmten Bremsquerschnitte mit den nach Ziegler berechneten [113] verglichen. Dabei wurden die von Ziegler für den verwendeten Energiebereich erstellten Berechnungsformeln für den elektronischen und den nuklearen Anteil des Bremsquerschnitts verwendet. Diese entstanden aus einer Anpassung der in [113] zur Verfügung stehenden Meßdaten.

Dazu wird die reduzierte Ionenenergie

$$E_{red} = \frac{32.53 \cdot M \cdot E}{zZ(m+M)\sqrt{z^{2/3} + Z^{2/3}}} \qquad (7.5)$$

eingeführt, wobei m bzw. z die Masse bzw. die Kernladungszahl des Projektils und M, Z die entsprechenden Werte des Targetatoms angeben. Unter der Voraussetzung, daß diese

reduzierte Ionenergie größer als 10 ist (bei Helium in Eisen und Silizium im verwendeten Energiebereich erfüllt), lautet die Energieabhängigkeit des nuklearen Bremsquerschnitts nach Ziegler

$$\varepsilon_n = \frac{\ln(0.47E_{red})}{2E_{red}} \cdot \frac{8.462 \cdot zZm}{(m+M)\sqrt{z^{2/3}+Z^{2/3}}} \,. \tag{7.6}$$

Der elektronische Anteil des Bremsquerschnitts berechnet sich nach Ziegler durch

$$\frac{1}{\varepsilon_e} = \frac{1}{\varepsilon_{low}} + \frac{1}{\varepsilon_{high}} \tag{7.7}$$

mit

$$\varepsilon_{low} = A_1 E^{A_2} \tag{7.8}$$

und

$$\varepsilon_{high} = \frac{A_3}{E/1000} \cdot \ln\left[1 + \frac{A_4}{E/1000} + \frac{A_5 E}{1000}\right]. \tag{7.9}$$

Die Koeffizienten für Helium in Silizium bzw. in Eisen sind in Tab. 7.1 aufgelistet.

Helium in	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Silizium	2.1	0.65	49.34	1.788	4.133
Eisen	5.013	0.4707	85.58	16.55	3.211

Tab 7.1: Koeffizienten für die Berechnung des elektronischen Bremsquerschnitts nach Ziegler [113]

Dünne Schichten von Eisen bzw. Silizium wurden bei Raumtemperatur auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Bei der Wahl der Schichtdicke mußte ein Kompromiß gefunden werden, um einerseits in Oberflächennäherung (5.10) rechnen zu können, andererseits aber eine ausreichende Energiebreite des Rückstreusignals bei der Auswertung zur Verfügung zu haben. Da kein Interesse an einem epitaktischen Wachstum bestand, wurde auf die Shiraki-Behandlung und eine Pufferschicht (s. Kap. 6.4) verzichtet. Stattdessen wurden die Proben vor

dem Einbau in die UHV-Aufdampfkammer in einem Aceton-Bad unter Verwendung von Ultraschall gereinigt und anschließend kurz in Flußsäure getaucht.

Die Flächenbelegung der Proben wurde mit RBS bei einer Primärenergie von 1.4 MeV und einem Streuwinkel von 170° ermittelt. Für die Untersuchung der mit einer Eisenschicht bedeckten Probe reichte ein Random-Spektrum aus, da das Eisen- vom Siliziumsignal energetisch ausreichend getrennt werden konnte. Die bei Raumtemperatur aufgedampfte amorphe Siliziumschicht wurde durch ein zusätzliches Channeling-Spektrum analysiert, um sie vom kristallinen Substrat unterscheiden zu können. Selbst bei der hier verwendeten Primärenergie kann RUMP nicht in Standardkonfiguration zur Auswertung der Spektren herangezogen werden. Die Erfahrung hat für diesen Energiebereich gezeigt, daß der Skalierungsfaktor für den Bremsquerschnitt-Faktor von Helium in Silizium mit etwa 0.93 [115] bzw 0.9 [116] anzusetzen ist. Dies gilt für die bei RBS-Experimenten übliche Streugeometrie (s. Kap. 6.3).

Die Proben bekannter Schichtdicke wurden anschließend mit MEIS untersucht. Bei der Eisen-Probe genügte wiederum ein Random-Spektrum. Zur Analyse der amorphen Siliziumschicht wurde die Technik des Double-Alignment eingesetzt (s. Kap. 5.2). Aus den zweidimensionalen Spektren (wie z. B. in Abb. 6.11) wurde über den Winkelbereich von 89.75° bis 90.25° integriert, um ein Energiespektrum zu erhalten.

7.1.1 Ergebnisse für Eisen

Abb. 7.2 zeigt das RBS-Random-Spektrum der mit einer geschlossenen Eisenschicht bedeckten Probe. Aus dem Peakinhalt des Eisensignals wurde die Oberflächenbelegung zu $0.65 \cdot 10^{17}$ at/cm^2 bestimmt. Da mehrere Spektren mit einer hohen Ionendosis (40000 nC) aufgenommen wurden, läßt sich der Fehler zu etwa 5 % abschätzen. Unter Berücksichtigung der Dichte von Eisen (7.86 g/cm^3) ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 76 Å. Der kleine Peak links neben dem Eisensignal ist vermutlich auf Verschmutzungen der Probenoberfläche zurückzuführen und für diese Experimente ohne Bedeutung. Das Eisensignal weicht von der im Idealfall zu erwartenden Rechteckform ab, da die Energieauflösung des Halbleiterdetektors nur etwa 12 keV beträgt.

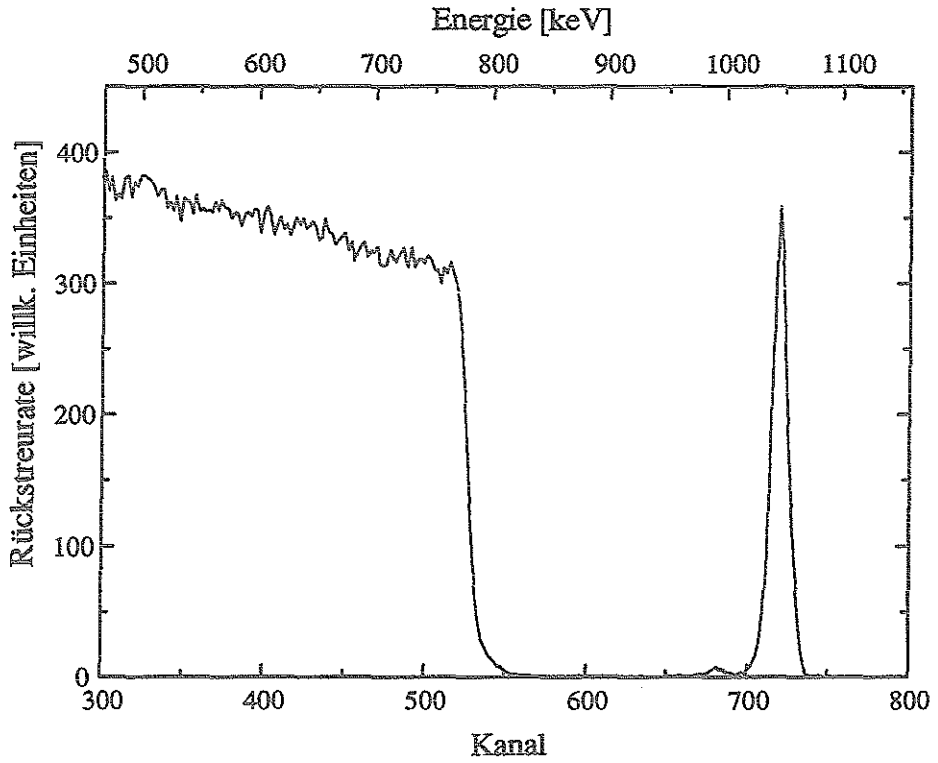


Abb. 7.2: RBS-Random-Spektrum des mit einer Eisenschicht bedeckten Siliziumsubstrats bei einer Primärenergie von 1.4 MeV

Die Schichtdicke wurde so gewählt, daß unter Berücksichtigung der Werte für den Bremsquerschnitt nach Ziegler [113] das Rückstreusignal im MEIS-Spektrum nach Gleichung (5.8) eine Breite von etwa 10 keV besitzt. Dieses Energieintervall setzt sich zu ungefähr gleichen Teilen aus dem Energieverlust beim Eindringen des Projektils in die Probe und beim Wiederaustritt nach der Streuung zusammen. Da im relevanten Energiebereich nach Ziegler (vgl. auch Abb. 7.6) der Bremsquerschnitt in einem Intervall von etwa 5 keV um weniger als 1 % variiert, ist es sinnvoll, in der Oberflächennäherung (5.10) zu rechnen. Gleichzeitig ist bei einer Energieauflösung des elektrostatischen Detektors von etwa 0.5 keV das Eisensignal breit genug, um es hinreichend genau zu analysieren.

Die Meßreihe zur Bestimmung des Bremsquerschnitt-Faktors wurde bei verschiedenen Primärenergien im für MEIS relevanten Energiebereich in Schrittweiten von ca. 30 keV durchgeführt. Die Grenzen des Meßbereiches werden nach oben von der maximalen Durchlaßenergie des Torus von ca. 333 keV festgelegt. Das Auswertungsprogramm läßt nur Simulationen bis zu einer Rückstreuenergie von minimal 100 keV zu. Unter der verwendeten Streugeometrie ($\Theta = \Phi = 90°$; $\Theta_1 = 45°$ (vgl. Abb. 5.3)) ergibt sich für den k-Faktor der

Wert 0.87. Allerdings wird bei der Aufnahme eines zweidimensionalen Spektrums (s. z. B. Abb. 6.11) immer der Winkelbereich zwischen 77.5° und 102.5° für Φ erfaßt, wobei der k-Faktor entsprechend variiert. Deshalb wurden Meßpunkte im Energiebereich von 130 bis 340 keV aufgenommen.

Abb. 7.3 zeigt exemplarisch das Rückstreusignal der Eisenschicht im MEIS-Spektrum bei einer Primärenergie von etwa 250 keV. Aus der Lage der "Oberflächenkante" wurde die genaue Primärenergie (hier: 253.5 keV) ermittelt, die sich am Beschleuniger nicht mit dieser Exaktheit ablesen läßt.

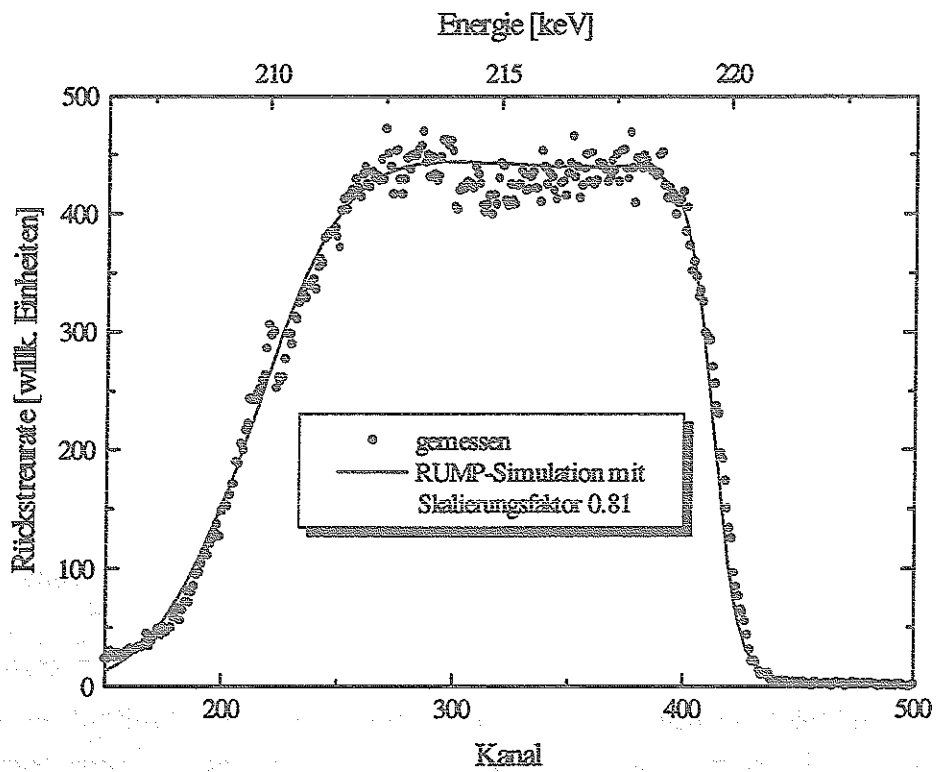


Abb. 7.3: Rückstreusignal der Eisenschicht bei einer Primärenergie von 253.5 keV im Vergleich zu einer Simulation durch RUMP mit dem errechneten Skalierungsfaktor 0.81

Das Signal besitzt eine Halbwertsbreite von 10.1 keV, womit sich nach Gleichung (5.8) ein Bremsquerschnitt-Faktor von $156.1 \cdot 10^{-15}$ eVcm² ergibt. Der von RUMP errechnete Wert beträgt $193.5 \cdot 10^{-15}$ eVcm², so daß der Skalierungsfaktor im Programm auf 0.81 gesetzt

werden muß. Der Wert für den Bremsquerschnitt-Faktor nach Ziegler berechnet sich nach (5.10) mit Hilfe der Gleichungen (7.5) bis (7.9) für den Bremsquerschnitt zu 166.7 eVcm².

In Abb. 7.4 sind alle Meßergebnisse für die Bremsquerschnitt-Faktoren gegen die Primärenergie aufgetragen. Dabei wird ein Vergleich zu den entsprechenden von RUMP berechneten Werten und den von Ziegler angepaßten Daten angestellt.

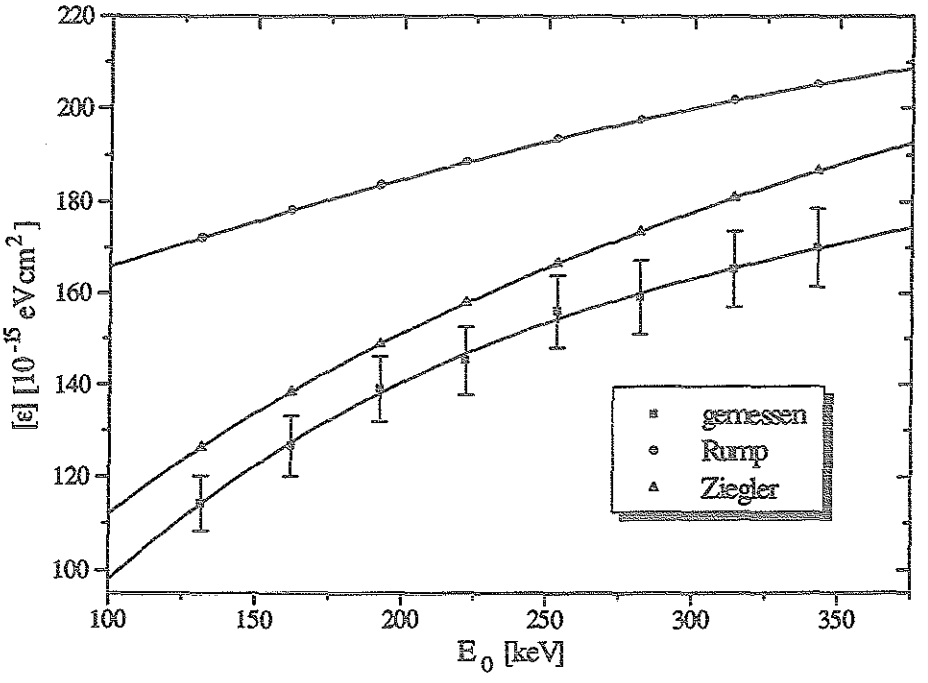


Abb. 7.4: Gemessene Bremsquerschnitt-Faktoren für Helium in Eisen bei einer Streugeometrie von $\Phi = 90°$ und $\Theta_1 = 45°$ im Vergleich zu den von RUMP errechneten Werten und der Berechnung mit Hilfe des Bremsquerschnitts nach Ziegler [113]

Durch die Meßpunkte und die von RUMP berechneten Werte wurde jeweils ein Polynom dritter Ordnung gelegt. Die Werte nach Ziegler wurden mit Hilfe der Gleichungen (7.5) bis (7.9), (5.5) und (5.10) berechnet. Bei den Energien der Meßpunkte wurden Markierungen auf dem Graphen der Ziegler-Werte angebracht, um einen Vergleich mit den Meßwerten zu erleichtern. Für den Fehler wurde eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Schichtdicke durch RBS von 5 % (s. o.) und ein Fehler bei Ermittlung der Breite ΔE des Rückstreusignals von 0.1 keV angenommen.

Wie aufgrund der vorhergehenden Beobachtungen zu erwarten war, liegt der Bremsquerschnitt-Faktor und damit auch der Bremsquerschnitt deutlich unter den von RUMP berechneten Werten. Dabei zeigt sich, daß die Messungen und die Anpassung (7.5) bis (7.9) an die Ziegler [113] zur Verfügung stehenden Daten im Rahmen der Meßfehler vergleichbar sind, wenn man berücksichtigt, daß auch die Zieglerschen Werte mit Fehlern behaftet sind. Dies gilt sowohl für die Absolutwerte als auch für die Energieabhängigkeit. Tendenziell liegen die gemessenen Bremsquerschnitt-Faktoren jedoch etwas niedriger.

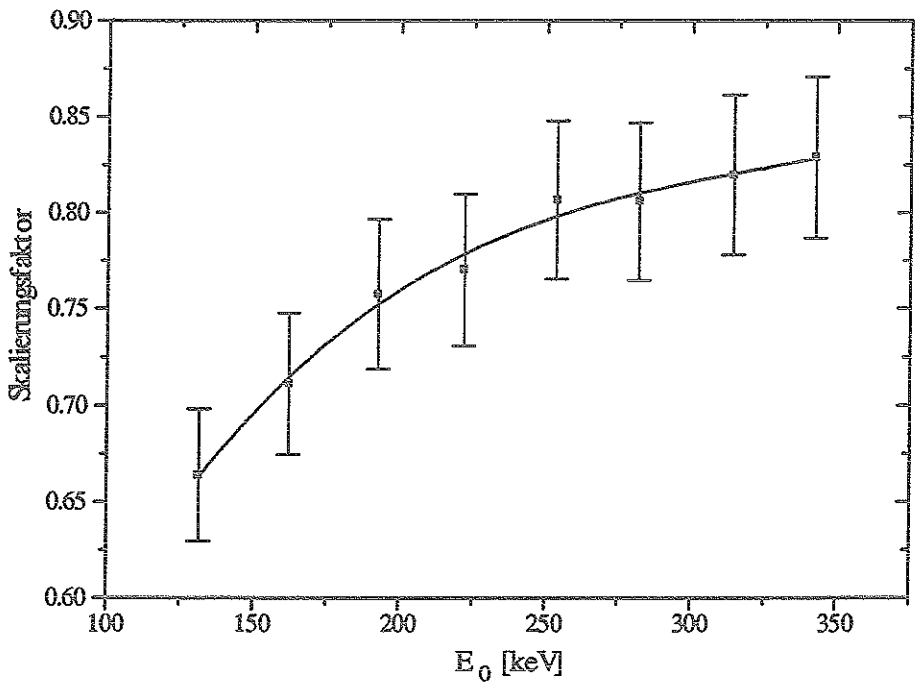


Abb. 7.5: Energieabhängigkeit des Skalierungsfaktors für Helium in Eisen, der bei einer Streugeometrie von $\Phi = 90°$ und $\Theta_1 = 45°$ in RUMP einzustellen ist.

Mittels Division der gemessenen Werte durch die von RUMP berechneten ergibt sich der im Auswertungsprogramm einzustellende Skalierungsfaktor für den Bremsquerschnitt-Faktor bei der verwendeten Streugeometrie (s. Abb. 7.5). Dabei wurden die Meßpunkte wiederum durch ein Polynom dritter Ordnung angepaßt. Der Fehler des Skalierungsfaktors berechnet sich unter Berücksichtigung des Fehlers in Abb. 7.4.

Zur Berechnung des Bremsquerschnitts aus dem Bremsquerschnitt-Faktor benötigt man nach Kap 7.1, Gleichung (7.1) bis (7.4) die Koeffizienten α_j der Polynome, die in Abb. 7.4 an die

Meßdaten bzw. die RUMP-Werte angepaßt wurden. Daraus lassen sich nach (7.4) die Koeffizienten λ_j der Polynome für den Bremsquerschnitt bestimmen. In Tab. 7.2 sind diese Koeffizienten aufgeführt. Die Energie ist in [keV] einzusetzen. Der Bremsquerschnitt bzw. der Bremsquerschnitt-Faktor ergibt sich in der Maßeinheit [10^{-15} eVcm^2].

	Koeffizienten für den Bremsquerschnitt-Faktor	Koeffizienten für den Bremsquerschnitt
gemessen	$\alpha_0 = 23.2$	$\lambda_0 = 8.8$
	$\alpha_1 = 0.948$	$\lambda_1 = 0.387$
	$\alpha_2 = -2.22 \cdot 10^{-3}$	$\lambda_2 = -9.70 \cdot 10^{-4}$
	$\alpha_3 = 2.04 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_3 = 9.50 \cdot 10^{-7}$
RUMP	$\alpha_0 = 142.5$	$\lambda_0 = 54.0$
	$\alpha_1 = 0.256$	$\lambda_1 = 0.104$
	$\alpha_2 = -2.22 \cdot 10^{-4}$	$\lambda_2 = -9.69 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha_3 = 2.54 \cdot 10^{-8}$	$\lambda_3 = 1.19 \cdot 10^{-8}$

Tab. 7.2: Koeffizienten der Polynome des Bremsquerschnitt-Faktors aus den Messungen und den RUMP-Werten (links). Daraus wurden die Koeffizienten der Polynome zur Berechnung des Bremsquerschnitts bestimmt (rechts).

Der mit Hilfe der Koeffizienten λ_j berechnete Bremsquerschnitt ist in Abb. 7.6 im Vergleich zu den RUMP- und den Zieglerschen Werten gegen die Primärenergie aufgetragen. Der Bremsquerschnitt nach Ziegler berechnet sich durch die Gleichungen (7.5) bis (7.9) und (5.5). Es ist wiederum zu erkennen, daß die aus den Messungen und nach Ziegler berechneten Werte im Rahmen der Fehler (s. Abb. 7.4) in etwa vergleichbar sind. Weiterhin zeigt Abb. 7.6, daß die von RUMP berechneten Bremsquerschnitte mit sinkender Primärenergie immer weiter von den Zieglerschen Werten abweichen, an die sie bei höheren Energien im Programm angepaßt worden sind.

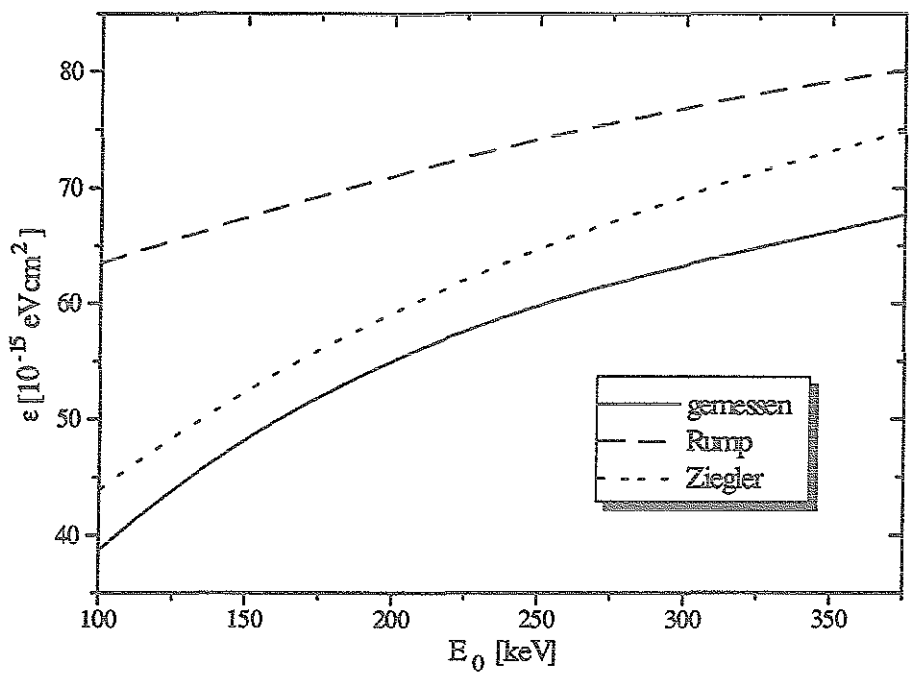


Abb. 7.6: Energieabhängigkeit des Bremsquerschnitts für Helium in Eisen im Vergleich zu RUMP und Ziegler [113]

7.1.2 Ergebnisse für Silizium

Abb. 7.7 zeigt das RBS-Spektrum der mit einer amorphen Siliziumschicht bedeckten Probe. Das Channeling-Spektrum in Normalenrichtung zur Probenoberfläche diente zur Bestimmung der Schichtdicke der amorphen Siliziumschicht durch Integration von Kanal 520 bis 550. Dabei wurde eine Oberflächenbedeckung von $0.59 \cdot 10^{17}$ at/cm^2 ermittelt. Unter Berücksichtigung der Dichte von Silizium entspricht dies einer Schichtdicke von etwa 119 Å. Der Fehler wird wegen der schlechteren Meßstatistik durch die geringere Rückstreurate von Silizium im Vergleich zu Eisen und den eventuellen Einflüssen des Grenzflächen-Peaks zum kristallinen Substrat zu 10 % abgeschätzt.

Die Schichtdicke wurde wiederum so gewählt, daß das Rückstreusignal im MEIS-Spektrum nach Gleichung (5.8) eine Breite von etwa 10 keV besitzt. Da der Bremsquerschnitt im Bereich der verwendeten Primärenergien in einem Energieintervall von 5 keV bei Silizium ebenfalls um weniger als 1 % variiert (vgl. Ziegler-Werte in Abb. 7.11), ist die Oberflächennäherung (5.10) anwendbar.

Wie bei der Eisen-Probe wurde die Meßreihe zur Bestimmung des Bremsquerschnitt-Faktors unter Variation der Primärenergie so durchgeführt, daß die Meßpunkte etwa 30 keV auseinanderliegen. Unter der verwendeten Streugeometrie ($\Theta = \Phi = 90°$; $\Theta_1 = 45°$) ergibt sich für den k-Faktor nach Gleichung (5.2) der Wert 0.75. Der Meßbereich lag bei Primärenergien zwischen 160 und 370 keV, so daß wiederum acht Messungen des Bremsquerschnitt-Faktors durchgeführt werden konnten.

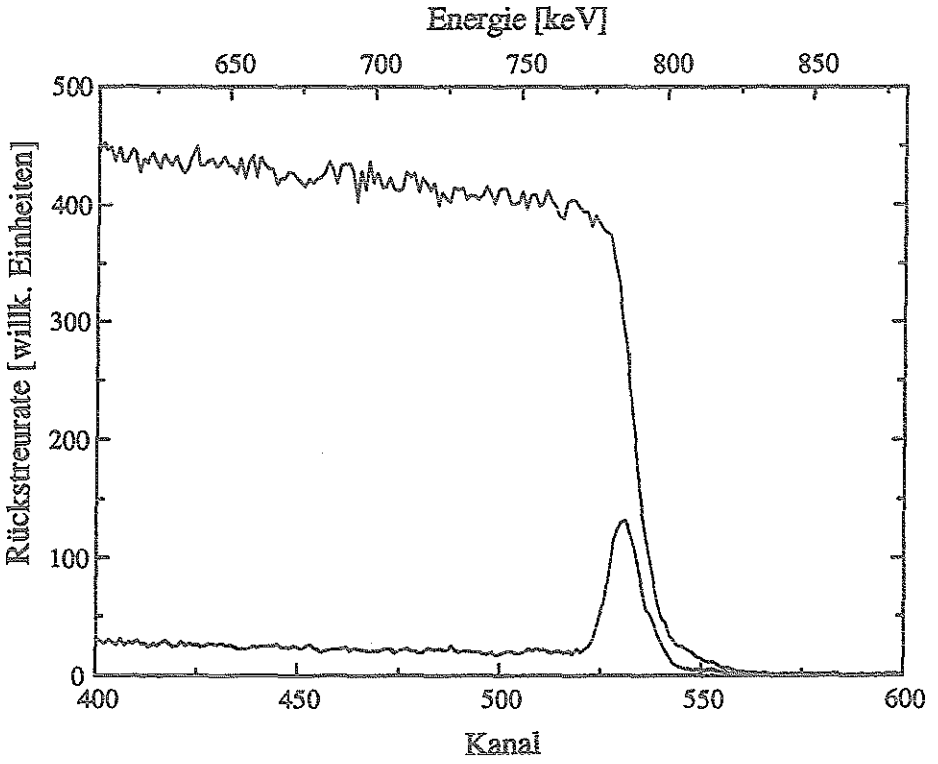


Abb. 7.7: RBS-Random- und Channeling-Spektrum des mit einer amorphen Siliziumschicht bedeckten kristallinen Siliziumsubstrats bei einer Primärenergie von 1.4 MeV

Bei der Aufnahme der MEIS-Spektren wurde die Technik des Double-Alignment (vgl. Kap. 5.1) eingesetzt, um eine möglichst gute Trennung des Signals des amorphen Siliziums von dem kristallinen Substrat zu erreichen. Dabei wurde jeweils eine Si[110]-Richtung als Eintritts- bzw. als Austrittsrichtung der Projektile gewählt. Abb. 7.8 zeigt exemplarisch das Rückstreusignal der amorphen Siliziumschicht im MEIS-Spektrum bei einer Primärenergie von 252.8 keV. Das Signal besitzt eine Halbwertsbreite von 7.1 keV, womit sich nach Gleichung (5.8) ein Bremsquerschnitt-Faktor von $119.1 \cdot 10^{-15}$ eVcm^2 ergibt. Der Wert, den das Auswertungsprogramm RUMP in diesem Fall angibt, liegt bei $177.7 \cdot 10^{-15}$ eVcm^2, so

daß der Skalierungsfaktor auf 0.67 gesetzt werden muß. Die Abweichungen bei Silizium sind also größer als bei Eisen. Nach den Zieglerschen Gleichungen (7.5) bis (7.9) ergibt sich mittels (5.5) und (5.10) ein Bremsquerschnitt-Faktor von $151.2 \cdot 10^{-15}$ eVcm².

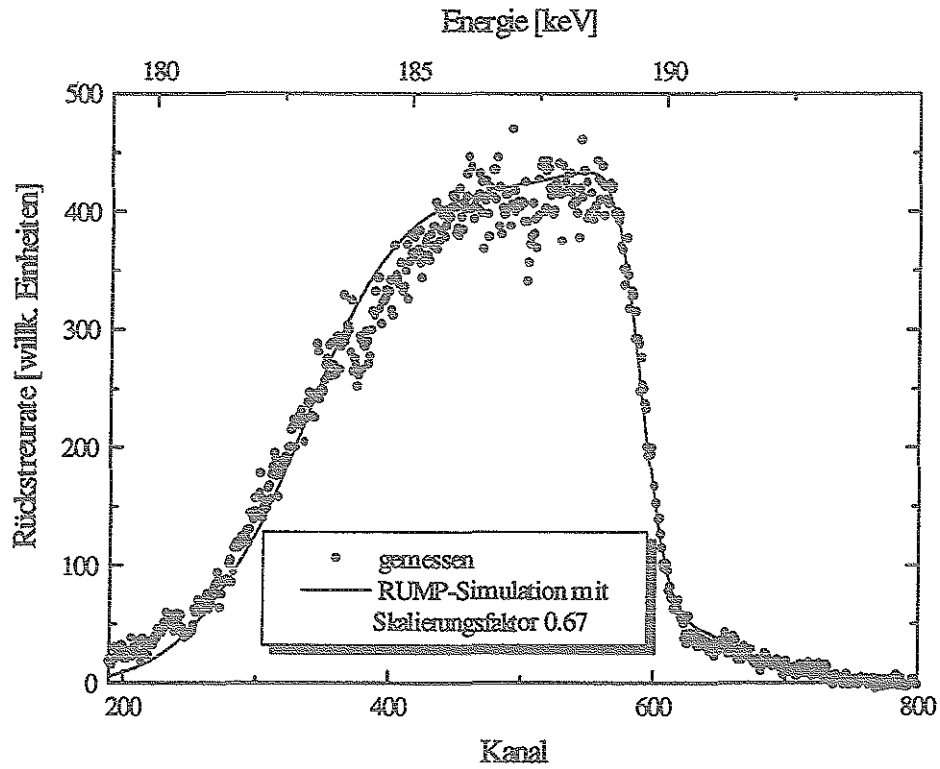


Abb. 7.8: Rückstreusignal der amorphen Siliziumschicht bei einer Primärenergie von 252.8 keV im Vergleich zu einer Simulation durch RUMP mit dem errechneten Skalierungsfaktor 0.67

In Abb. 7.9 sind die Meßwerte für den Bremsquerschnitt-Faktor im Vergleich zu den von RUMP berechneten und den Zieglerschen Werten gegen die Primärenergie aufgetragen. Die Meßpunkte wurden durch eine Gerade angepaßt, während durch die von RUMP berechneten Werte ein Polynom dritter Ordnung gelegt wurde. Obwohl man eine ähnliche Energieabhängigkeit wie bei den RUMP- oder den Ziegler-Werten erwarten würde, ist aufgrund der Verteilung der Meßpunkte eine Anpassung durch ein Polynom höherer Ordnung wenig sinnvoll. Im Rahmen der im Vergleich zur Eisen-Probe größeren Fehler ist jedoch ein solcher Kurvenverlauf denkbar. Zur Berechnung des Fehlers wurde eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Schichtdicke durch RBS von 10 % (s. o.) und ein Fehler bei Ermittlung der Breite ΔE des Rückstreusignals von 0.1 keV angenommen. Der Bremsquerschnitt-Faktor nach

Ziegler wurde mittels Oberflächennäherung (5.10) bestimmt. Die Markierungen auf dem Graphen der Zieglerschen Werte bei den Primärenergien der Meßpunkte dienen dem besseren Vergleich mit den Meßdaten. Dividiert man die gemessenen Werte durch die von RUMP berechneten, so ergibt sich wiederum der im Auswertungsprogramm einzustellende Skalierungsfaktor für den Bremsquerschnitt-Faktor bei der verwendeten Streugeometrie.

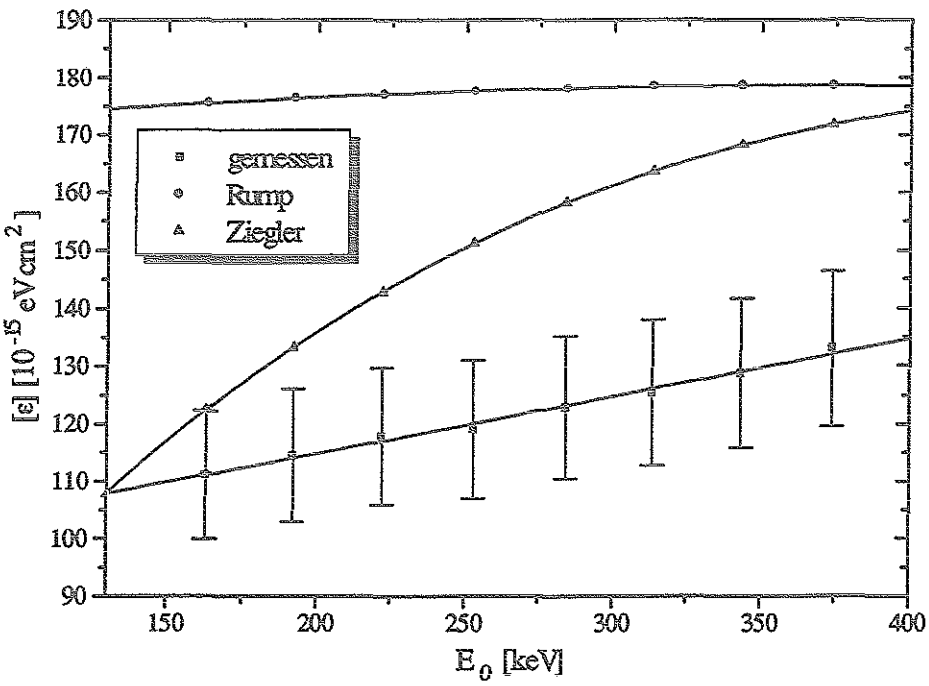


Abb. 7.9: Gemessene Bremsquerschnitt-Faktoren für Helium in Silizium bei einer Streugeometrie von $\Phi = 90°$ und $\Theta_1 = 45°$ im Vergleich zu den von RUMP errechneten Werten und dem Bremsquerschnitt-Faktor nach Ziegler [113]

Abb. 7.10 zeigt die Energieabhängigkeit des bei RUMP einzustellenden Skalierungsfaktors. Es wurde eine Geradenanpassung der Meßpunkte durchgeführt. Je weiter die Primärenergie sinkt, desto weiter liegt das Intervall entfernt, in dem der Bremsquerschnitt von RUMP an die Ziegler-Werte angepaßt wurde, und desto größer wird auch die Abweichung. Sie ist wesentlich deutlicher als die bei Eisen.

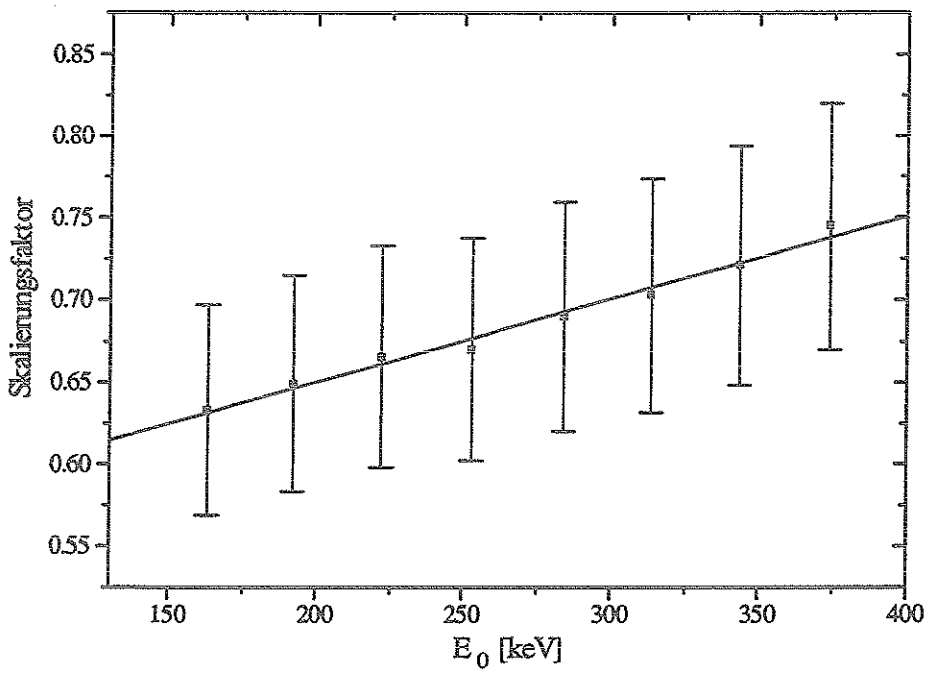


Abb. 7.10: Energieabhängigkeit des Skalierungsfaktors für Helium in Silizium, der bei einer Streugeometrie von $\Phi = 90°$ und $\Theta_1 = 45°$ in RUMP einzustellen ist.

Zur Berechnung des Bremsquerschnitts aus dem Bremsquerschnitt-Faktor benötigt man nach Kap 7.1, Gleichung (7.1) bis (7.4) wieder die Koeffizienten α_j der Polynome, die in Abb. 7.9 an die Meßdaten bzw. die RUMP-Werte angepaßt wurden, um die Koeffizienten λ_j der Polynome für den Bremsquerschnitt zu bestimmen. In Tab. 7.3 sind die entsprechenden Koeffizienten aufgelistet, wobei die Primärenergie wieder in [keV] einzusetzen ist, um den Bremsquerschnitt in der Maßeinheit [10^{-15} eVcm^2] zu erhalten.

Die mit Hilfe der Koeffizienten λ_j berechneten Bremsquerschnitte sind in Abb. 7.11 im Vergleich zu den RUMP- und den Zieglerschen Werten gegen die Primärenergie aufgetragen. Abb. 7.11 zeigt, daß die von RUMP berechneten Bremsquerschnitte mit sinkender Primärenergie immer weiter von den Zieglerschen Werten abweichen. Allerdings weichen die durch Messungen ermittelten Bremsquerschnitte auch erheblich von den Zieglerschen Werten ab. Dies gilt sowohl für die Absolutwerte als auch für die Energieabhängigkeit.

	Koeffizienten für den Bremsquerschnitt-Faktor	Koeffizienten für den Bremsquerschnitt
gemessen	$\alpha_0 = 94.990$	$\lambda_0 = 38.371$
	$\alpha_1 = 9.929 \cdot 10^{-2}$	$\lambda_1 = 4.677 \cdot 10^{-2}$
RUMP	$\alpha_0 = 168.854$	$\lambda_0 = 68.208$
	$\alpha_1 = 5.533 \cdot 10^{-2}$	$\lambda_1 = 2.511 \cdot 10^{-2}$
	$\alpha_2 = -7.359 \cdot 10^{-5}$	$\lambda_2 = -3.960 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha_3 = 3.827 \cdot 10^{-9}$	$\lambda_3 = 2.307 \cdot 10^{-9}$

Tab. 7.3: Koeffizienten der Polynome des Bremsquerschnitt-Faktors aus den Messungen und den RUMP-Werten (links). Daraus wurden die Koeffizienten der Polynome zur Berechnung des Bremsquerschnitts bestimmt (rechts).

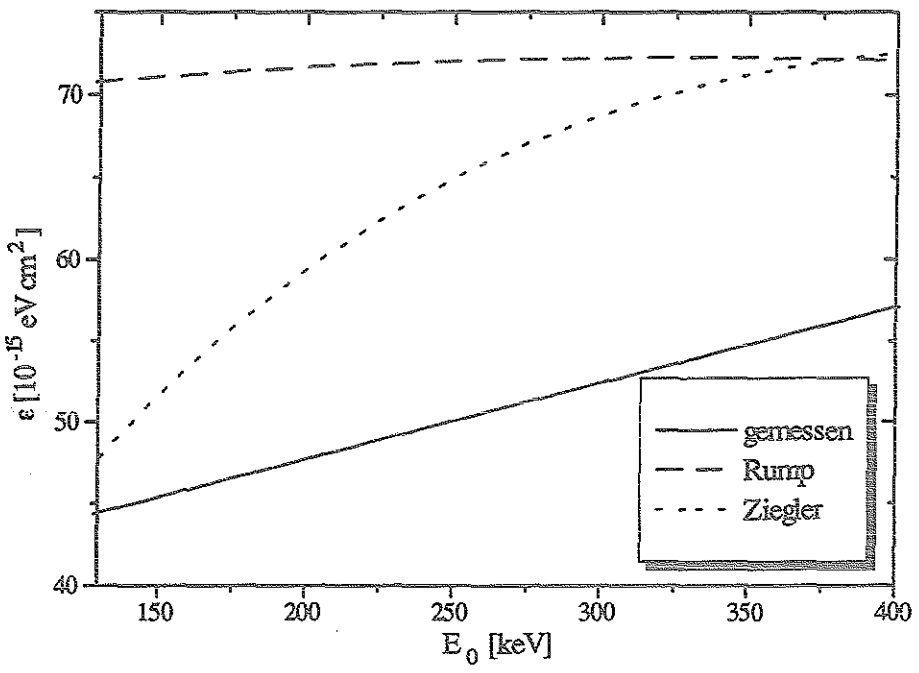


Abb. 7.11: Energieabhängigkeit des Bremsquerschnitts für Helium in Silizium im Vergleich zu den von RUMP errechneten Werten und der Berechnung nach Ziegler [113]

Bei den Diskrepanzen zwischen den Meßwerten und den von Ziegler an die Meßdaten in [113] angepaßten muß berücksichtigt werden, daß der energetische Verlauf des Bremsquerschnitts in diesem Energiebereich besonders steil ist. Die von Ziegler verwendete Anpassung ist in Abb. 7.12 zusammen mit den ihm zur Verfügung stehenden Meßdaten dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind ebenfalls eingetragen. Im relevanten Energiebereich sind nur sehr wenige Daten bekannt. Zusammen mit der starken Energieabhängigkeit des Bremsquerschnitts in diesem Bereich sind daher größere Fehler nicht auszuschließen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen decken sich etwa mit den Messungen "B". Die Erfahrung mit RUMP hat gezeigt, daß bei 1.4 bis 2 MeV eine Abweichung um etwa 7 bis 10 % nach unten von den RUMP- bzw. den Ziegler-Werten vorliegt [115, 116]. Dies stimmt wiederum gut mit den B-Werten überein. Eine weitere Unsicherheit ist, daß die A-Werte allgemein zu hoch liegen, aber im Bereich niedriger Energien die Anpassung fast ausschließlich bestimmen.

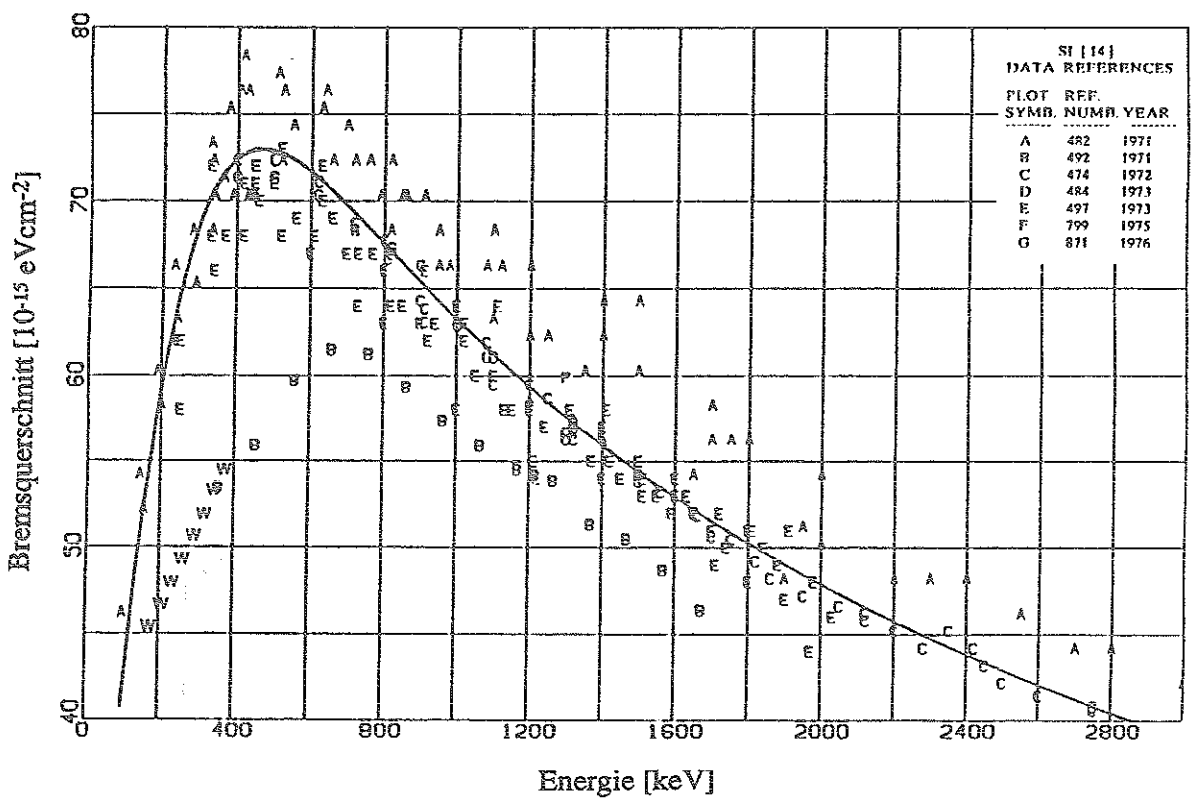


Abb. 7.12: Bremsquerschnitt für Helium in Silizium in Abhängigkeit der Primärenergie nach Ziegler. Dargestellt ist die Anpassung an die Meßwerte aus unterschiedlichen Quellen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind mit "W" eingetragen. (Abb. nach [113]*)*

7.2 Untersuchung von $FeSi_2$-Inseln auf Si(111)

Die Entstehung und das Wachstum von Eisensilizid-Inseln auf Si(111)-Oberflächen soll unter Allotaxiebedingungen untersucht werden. Dabei wird u. a. die Theorie der Oberflächendiffusion von Venables et al. (s. Kap. 4) angewendet. Die Proben wurden in der in Kap. 6.4 beschriebenen Weise hergestellt (vgl. Abb. 6.13). Aus der Bestimmung der Oberflächendichte der Cluster bei verschiedenen Substrattemperaturen wird mit Hilfe von Gleichung 4.17 die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Eisen auf Silizium und die kritische Inselgröße bestimmt. Die Auswertung der MEIS-Spektren liefert Informationen über die Wachstumseigenschaften der Cluster.

Skeide et al. [19] verwendete Si(111)-Substrate, da sich diese Orientierung als die günstigste für die Epitaxie von Eisensilizid erwiesen hat. Die optimale Substrattemperatur lag bei 650°C. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde die Epitaxietemperatur im Bereich von 580 bis 720°C variiert. Die Stöchiometrie von 25 at.% Eisen konnte bei der einminütigen Koevaporation von Eisen und Silizium zufriedenstellend realisiert werden. Auf allen Proben wurden etwa $0.7 \cdot 10^{16}$ at/cm^2 Eisen deponiert, so daß eine hypothetische geschlossene $FeSi_2$-Schicht ca. 26 Å dick wäre.

7.2.1 TEM-Aufnahmen, Phasenbestimmung, Epitaxierelationen

In Abb. 7.13 und 7.14 sind TEM-Querschnittsaufnahmen (X-TEM) von Proben zu erkennen, die bei einer Temperatur von 640 bzw. 700°C hergestellt wurden. Die Silizium-Pufferschicht hebt sich aufgrund der Kontraste durch leichte Verunreinigungen an der unteren Grenzfläche vom Substrat ab. Sie ist von sehr guter Qualität, da keinerlei Versetzungen oder Verspannungskontraste zu erkennen sind. Die meisten der Inseln haben eine abgeflachte Form und besitzen eine scharfe Grenzfläche zur Oberfläche der Pufferschicht. Andere Cluster, die vor allem in Abb. 7.14 auftreten, sind wesentlich kleiner und eher kugel- oder linsenförmig. Sie dringen in die Pufferschicht ein und ragen andererseits etwas aus der Substratoberfläche heraus. Dabei beträgt die Höhe des vom Substrat eingeschlossenen Teils bis zu 20 % der Dicke der Pufferschicht. Da die Pufferschicht in etwa 20 Minuten aufwächst, die Phase des gleichzeitigen Verdampfens von Eisen und Silizium aber nur eine Minute andauert, müssen diese Inseln in das Substrat hineinwachsen und können nicht allein von koevaporiertem Silizium bedeckt worden sein. Oberhalb der Cluster bzw. der Pufferschicht befindet sich Klebstoff zur Probenpräparation für TEM-Aufnahmen.

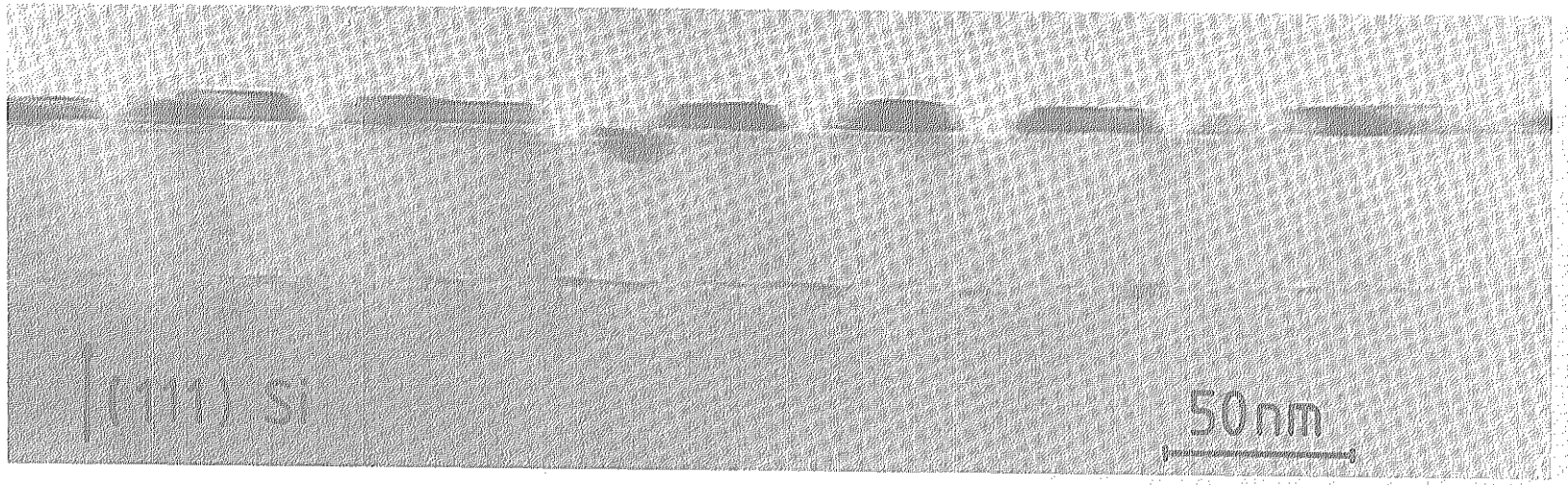


Abb. 7.13: TEM-Querschnittsaufnahme einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Probe. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen betrug 640°C.

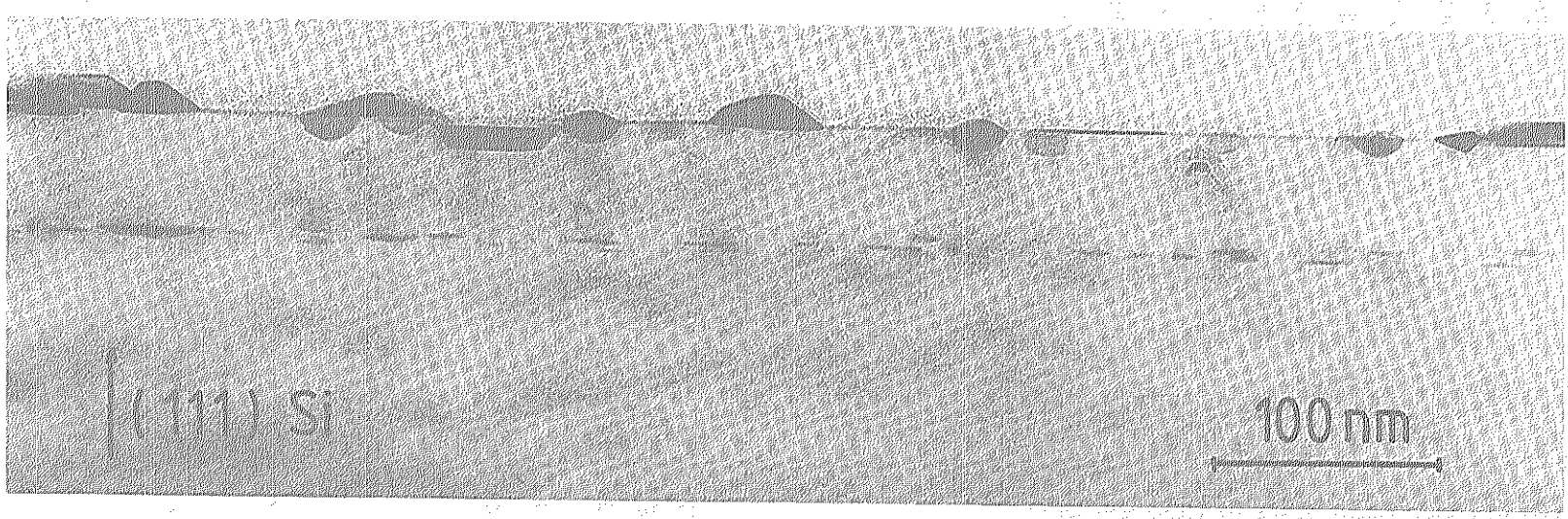


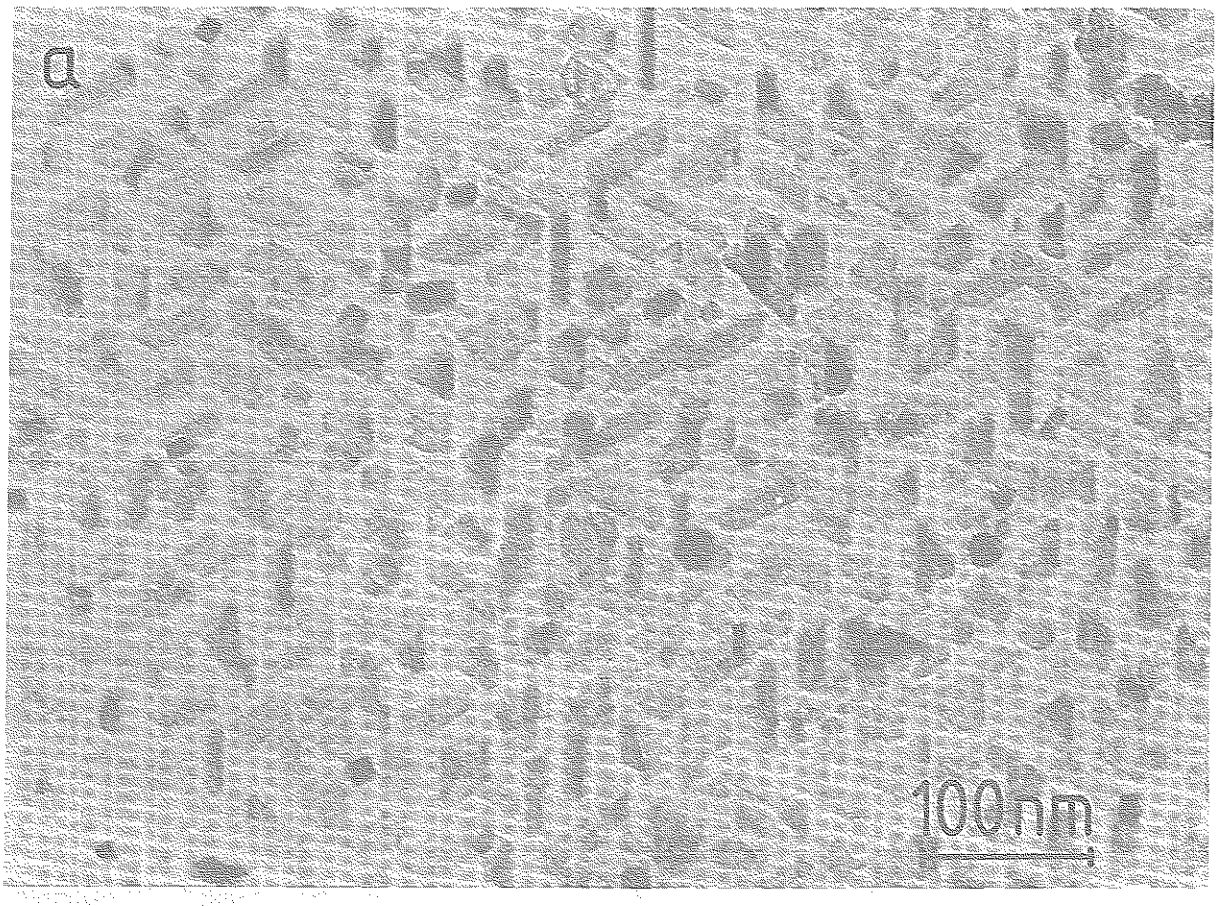
Abb. 7.14: TEM-Querschnittsaufnahme einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Probe. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen betrug 700°C.

Die Inseln waren meist zu klein, um Elektronenbeugungsexperimente durchführen zu können. Deshalb wurden hochaufgelöste TEM-Aufnahmen hergestellt, auf denen die Atomsäulen des jeweiligen Kristallgitters zu erkennen sind. An diesen in Form dunkler Punkte erscheinenden Atomsäulen wird durch das Negativ ein Laserstrahl gebeugt. Dadurch erzielt man eine sehr gute Ortsauflösung und kann die Inseln einzeln untersuchen. Allerdings ist die Qualität der Beugungsbilder nicht mit derjenigen der konventionellen TEM-Beugung vergleichbar.

Aus Beugungsbildern an hochaufgelösten TEM-Aufnahmen und EELS-Untersuchungen (s. u.) geht hervor, daß es sich bei den großen, flachen Inseln an der Substratoberfläche um die Phase α-$FeSi_2$ handelt. Die kleineren, linsenförmigen Cluster, die teilweise in die Pufferschicht hineinwachsen, bestehen aus β-$FeSi_2$ und machen etwa 15 % (nach verschiedenen TEM Bildern geschätzt) des Gesamtvolumens der Eisensilizid-Inseln aus. Dieses Resultat war vom Phasendiagramm her nicht zu erwarten, da α-$FeSi_2$ in der Volumenphase erst oberhalb 937°C stabil ist (s. Kap. 3.1.1). Allerdings fand Skeide [19] bei der Allotaxie ebenfalls überwiegend die α-Phase und führte dies auf niedrigere Grenzflächenenergien zurück (s. Kap 8 (Diskussion)).

In Abb. 7.15 sind exemplarisch für Substrattemperaturen von 600, 640, 680 und 720°C TEM-Aufnahmen der mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Oberflächen in Ebenenansicht zu erkennen. Zunächst fällt auf, daß die Inseln mit steigender Temperatur wachsen. Dies war nach der Theorie der Oberflächendiffusion von Venables et al. nach Kap. 4, Gleichung (4.17) zu erwarten. Aus der Abnahme der Oberflächenbedeckung läßt sich bereits darauf schließen, daß die Inseln mit wachsender Substrattemperatur eine größere Dicke erreichen. Bei genauerer Betrachtung erkennt man wiederum die zwei unterschiedlichen Klassen von Inseln. Die flachen, ausgedehnten α-$FeSi_2$-Cluster weisen eine dreifach azimutale Facettierung auf, welche der dreifachen Symmetrie einer rechteckigen Grundfläche auf der hexagonalen Si(111)-Oberfläche entspricht (siehe Abb. 7.15 b)). Die kleineren β-$FeSi_2$-Inseln haben von oben betrachtet eine runde Form und zeigen in der TEM-Aufnahme einen stärkeren Kontrast, woraus sich auf eine größere Dicke schließen läßt. Ihr Anteil scheint sich mit steigender Temperatur etwas zu erhöhen.

Die Tatsache, daß bei den α-$FeSi_2$-Clustern eine an die Siliziumoberfläche angepaßte Facettierung und glatte Grenzflächen zu beobachten sind (s. auch Abb. 7.13 und 7.14), zeigt, daß die Bildung einer Grenzfläche zum Substrat eng mit der Entstehung der α-Phase verbunden sein muß. Dies spricht für die Möglichkeit einer Energieabsenkung durch eine geringe Grenzflächenenergie.



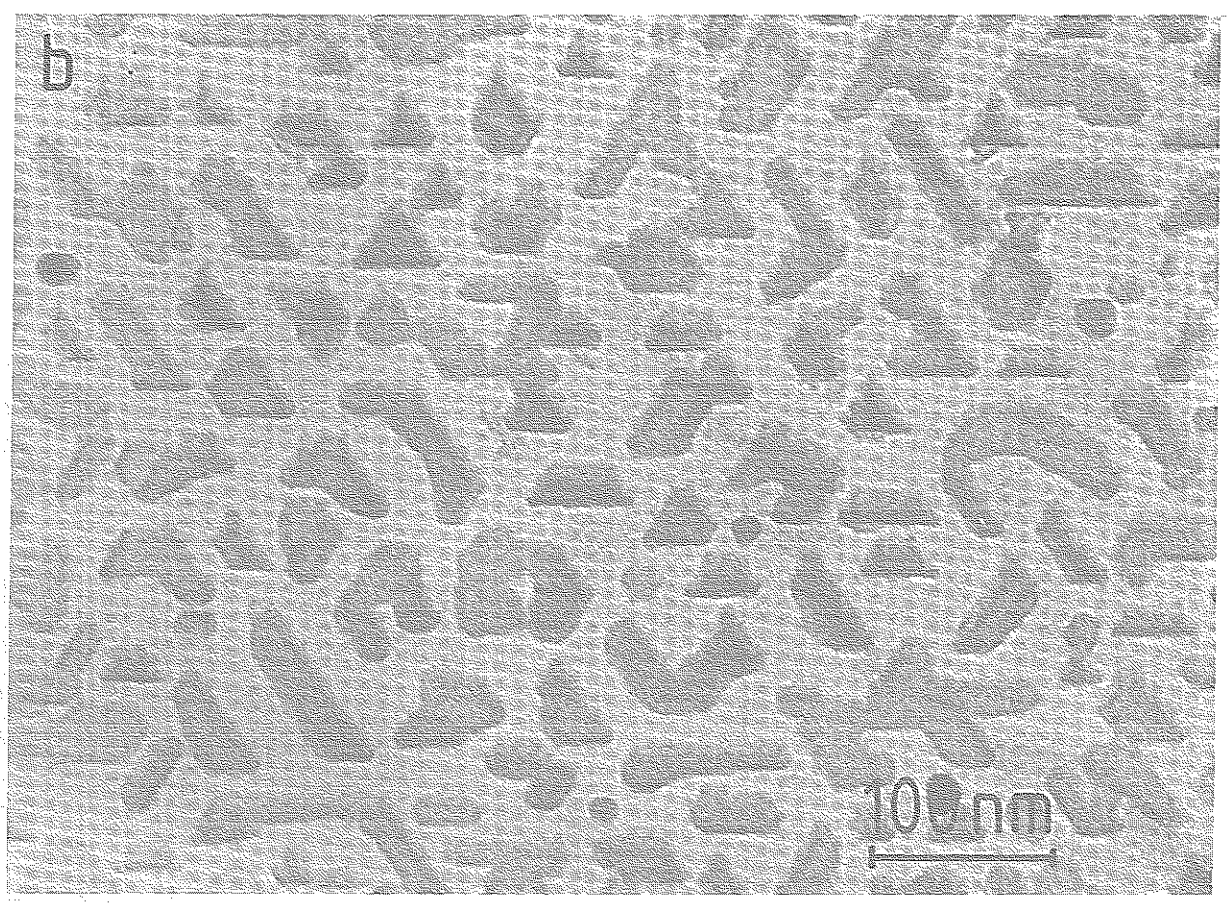
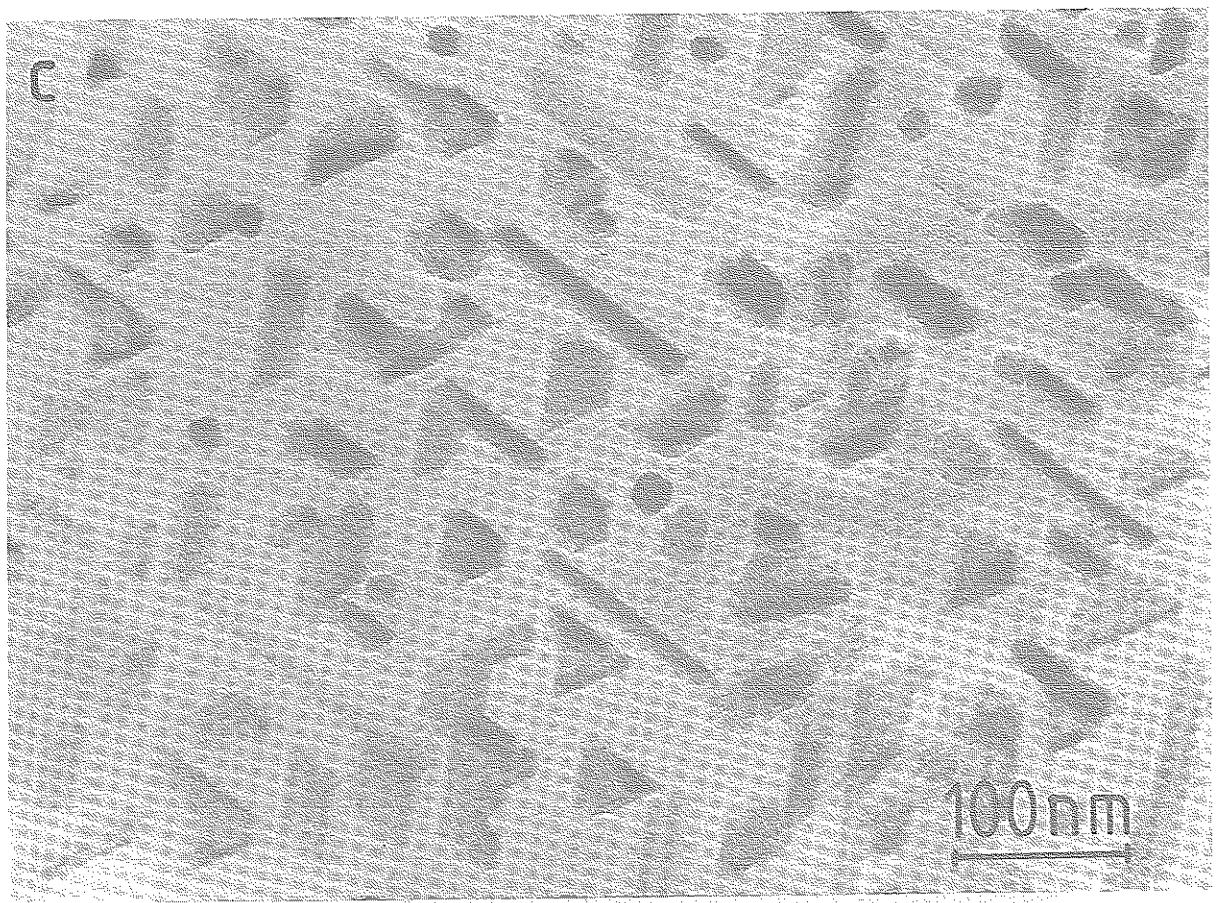
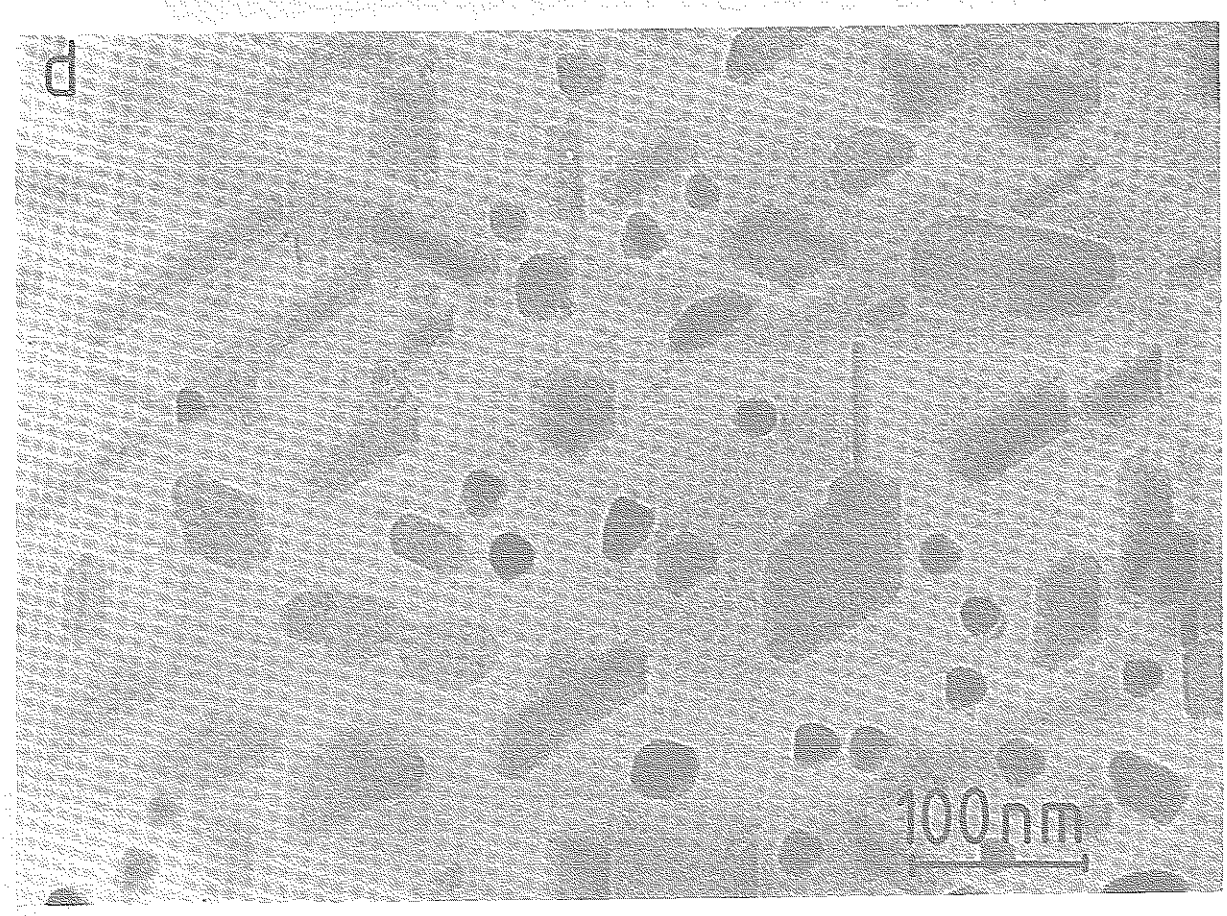


Abb. 7.15: Ebenenansicht der mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Si(111)-Oberflächen bei





Wachstumstemperaturen von a) 600°C, b) 640°C, c) 680°C, d) 720°C

Von allen Proben wurden kurz nach der Herstellung LEED-Beugungsbilder aufgenommen. Abb. 7.16 zeigt ein solches Beugungsbild von einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Probe, die bei einer Aufdampftemperatur von 720 °C hergestellt wurde. Deutlich ist das Beugungsbild der 7x7-Rekonstruktion des unbedeckten Teils der Si(111)-Oberfläche zu erkennen. Vom Eisensilizid selbst konnten keine Reflexe beobachtet werden, da wegen der unterschiedlichen Phasen und Orientierungen der Inseln die jeweilige Intensität zu schwach ist. Daher konnte die LEED-Analytik nur zur Qualitätskontrolle der Proben genutzt werden. Eine Probe, die ein LEED-Beugungsbild wie in Abb. 7.16 aufweist, besitzt eine teilweise unbedeckte Oberfläche von guter Kristallqualität. Je höher die Substrattemperaturen lagen, desto schärfer waren die LEED-Reflexe zu erkennen. Dies ist auf den oben erwähnten steigenden Anteil unbedeckter Siliziumoberfläche zurückzuführen.

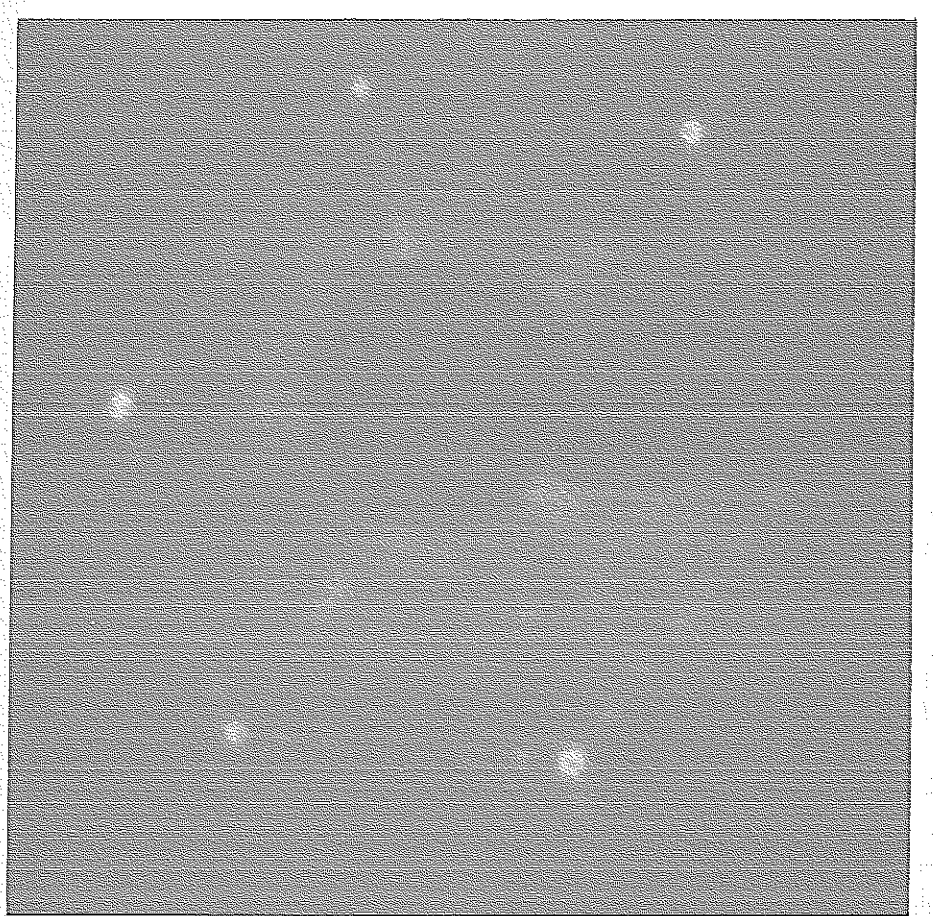


Abb. 7.16: LEED-Beugungsbild einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Si(111)-Oberfläche einer Probe, die bei einer Aufdampftemperatur von 720°C hergestellt wurde.

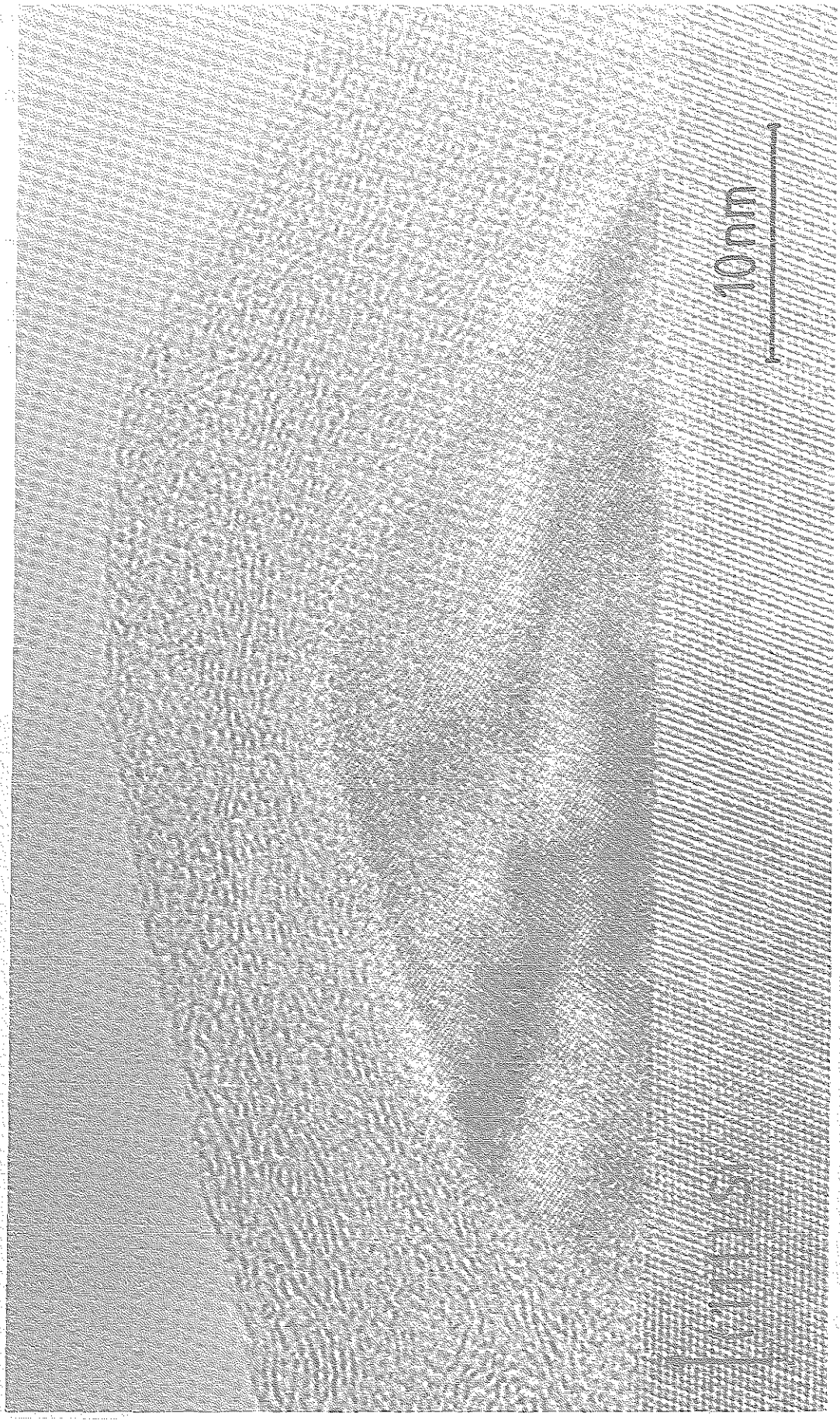


Abb. 7.17: Typischer α-$FeSi_2$-Cluster auf einer Si(111)-Oberfläche. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug 700°C.

Abb. 7.17 zeigt einen typischen α-$FeSi_2$-Cluster auf einer bei 700°C hergestellten Probe. Zunächst fällt die sehr gute Qualität der Silizium-Pufferschicht und der Oberfläche auf. Der Cluster wächst epitaktisch und zeigt eine glatte Grenzfläche. Er ist etwa 500 Å breit, 130 Å hoch und einkristallin. Die Anordnung und die Abstände der Atomsäulen innerhalb der Insel lassen durch einen Vergleich mit Simulationen bereits die α-$FeSi_2$-Phase vermuten. Die Kontraste innerhalb des Clusters stammen von der Probenpräparation.

Abb. 7.18 zeigt ein optisches Beugungsbild, das am Negativ der hochaufgelösten TEM-Aufnahme des Clusters aus Abb. 7.17. erzeugt wurde. Verschiedene Reflexe können der Kristallstruktur von α-$FeSi_2$ zugeordnet werden. Gleichzeitig ist die Position einiger Reflexe des Siliziumsubstrats eingezeichnet. Grundsätzlich müssen die markierten Siliziumreflexe nicht auf dem Beugungsbild erscheinen, denn man kann zwei Beugungen am Substrat und am Cluster nacheinander ausführen und die Position der Siliziumreflexe in das Beugungsbild der Insel übertragen. Aus dem Vergleich mit dem Beugungsbild des Clusters ergibt sich die bisher noch nie beobachtete Epitaxierelation

$$(001)\alpha\text{-}FeSi_2 \approx 10° \text{ verkippt} \parallel (111)Si\,.$$

Dieses Ergebnis wurde bei allen untersuchten Inseln des α-$FeSi_2$-Typs beobachtet.

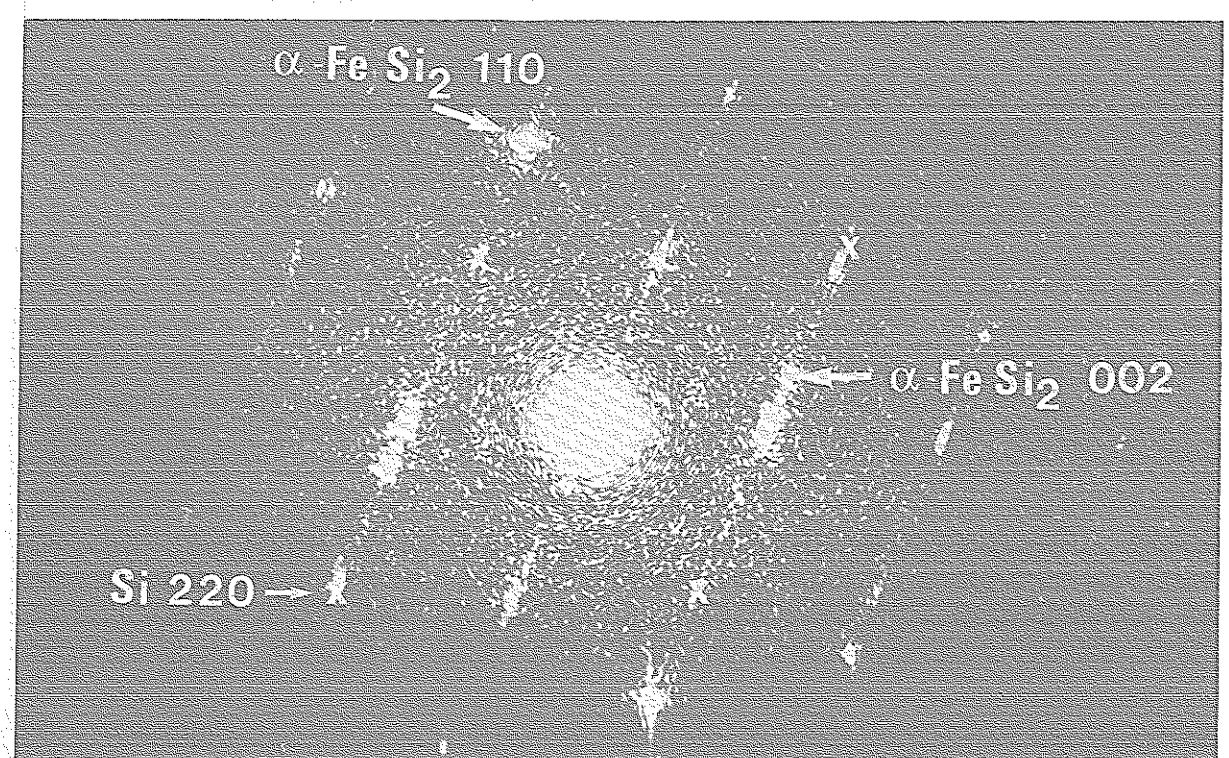


Abb. 7.18: Optisches Beugungsbild, das am Negativ der hochaufgelösten TEM-Aufnahme des α-$FeSi_2$-Clusters aus Abb. 7.17 erzeugt wurde. Mehrere Reflexe des Siliziumsubstrats sind ebenfalls eingezeichnet.

Trotz der geringen Größe der Inseln ist es gelungen, von einem α-$FeSi_2$-Cluster ein konventionelles TEM-Beugungbild aufzunehmen (s. Abb 7.19). Neben den Reflexen des Siliziumsubstrats sind die Reflexe des α-$FeSi_2$ deutlich zu erkennen. Sie bestätigen die obige Epitaxierelation mit einer Verkippung von etwa 10°, diesmal jedoch in die andere Richtung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Si(111)-Oberfläche aufgrund ihrer Symmetrie drei äquivalente azimutale Orientierungen von α-$FeSi_2$ ermöglicht.

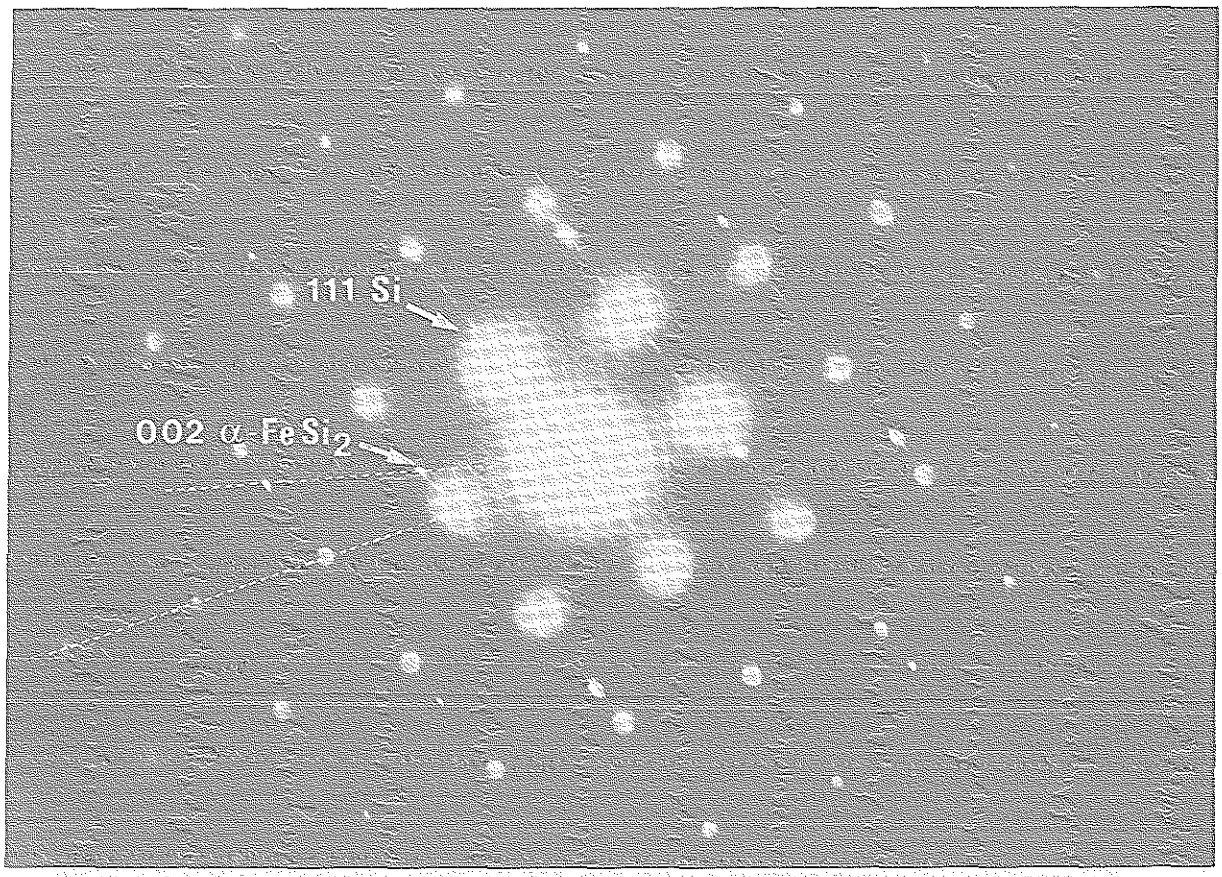


Abb. 7.19: TEM-Beugungsbild eines α-$FeSi_2$-Clusters zusammen mit den Siliziumreflexen des Substrats

In Abb. 7.20 ist eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines β-$FeSi_2$-Clusters zu erkennen, der bei einer Substrattemperatur von 660°C gewachsen ist. Er ist etwa 300 Å breit und 170 Å hoch. Typischerweise ist der überwiegende Teil der Insel im Siliziumsubstrat vergraben, während etwa ein Drittel aus der Pufferschicht herausragt. Die Anordnung und die Abstände der Atomsäulen innerhalb der Insel deuten durch Vergleich mit Simulationen bereits darauf hin, daß es sich um die β-$FeSi_2$-Phase handelt.

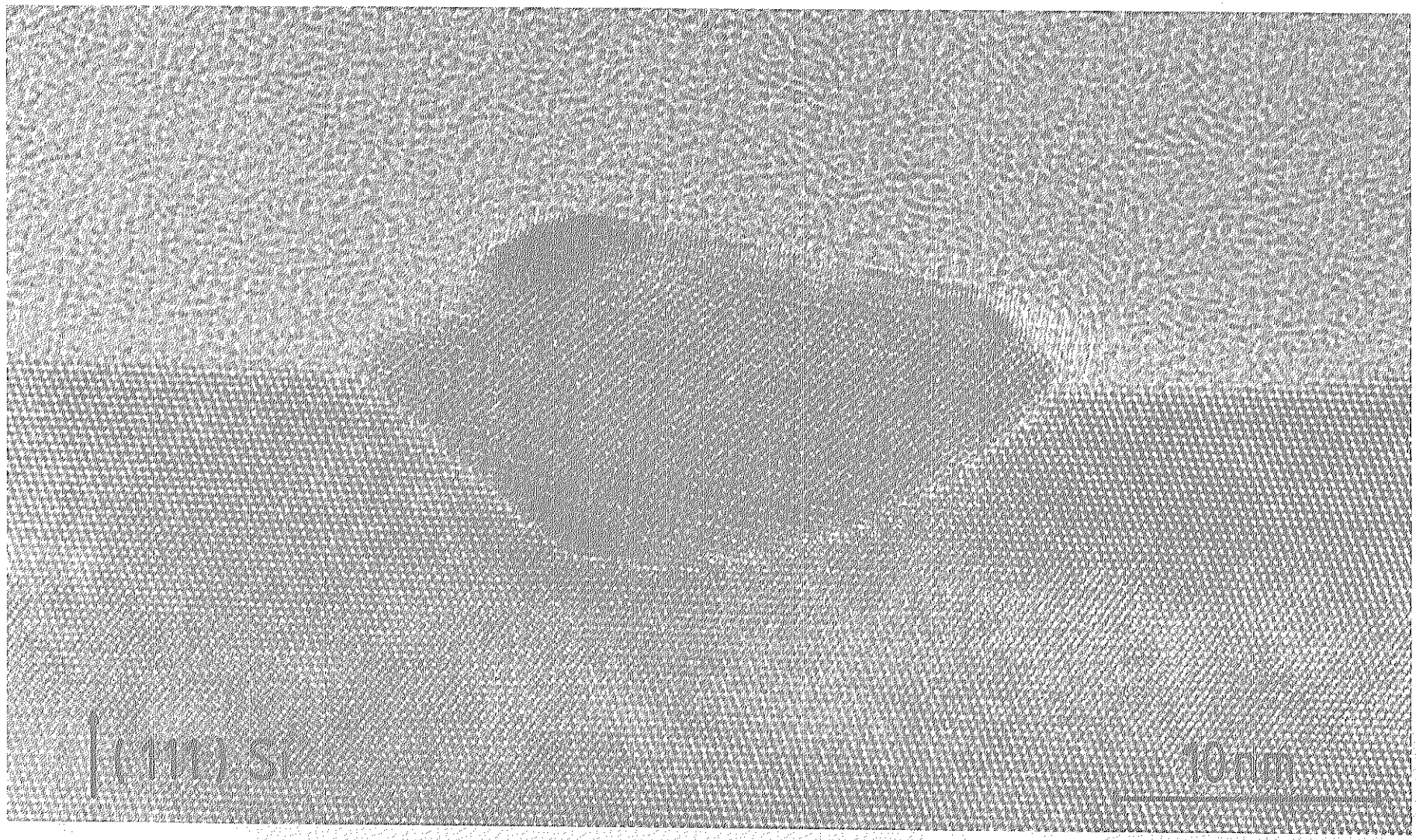


Abb. 7.20: Typischer β-$FeSi_2$-Cluster auf einer Si(111)-Oberfläche. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug 660°C.

Bei genauerer Betrachung fällt auf, daß die obersten Atomlagen des Clusters eine andere Phase aufweisen. Dies läßt sich jedoch aufgrund der geringen Materialmenge nicht durch Beugungsexperimente belegen. Ein qualitativer Vergleich mit der Anordung und den Abständen der Atomsäulen in der Insel aus Abb. 7.17 läßt jedoch vermuten, daß es sich hierbei um α-$FeSi_2$ handelt.

Abb. 7.21 zeigt das optische Beugungsbild vom Negativ des in Abb. 7.20 zu sehenden Clusters. Die meisten Reflexe können der Phase β-$FeSi_2$ zugeordnet werden. Die Siliziumreflexe sind auf dem Foto nicht zu sehen. Ihre Positionen aus einer Vergleichsbeugung am Substrat wurden in Abb. 7.21 eingezeichnet. Damit ergibt sich die Epitaxierelation

$$(100)\beta\text{-}FeSi_2 \parallel (111)Si\,,$$

die u. a. auch von Freundt bei der GSMBE gefunden wurde [10].

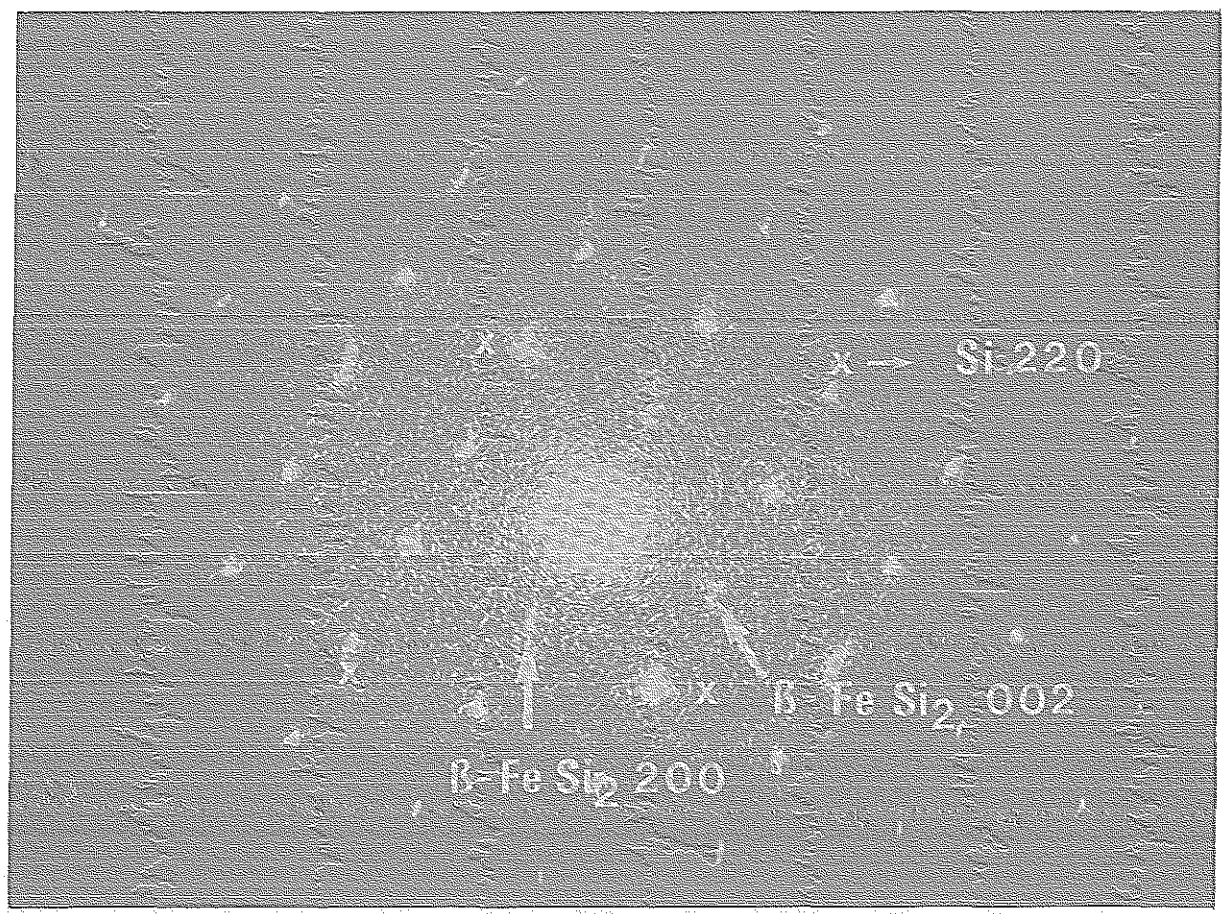


Abb. 7.21: Optisches Beugungsbild, das am Negativ der hochaufgelösten TEM-Aufnahme des β-$FeSi_2$-Clusters aus Abb. 7.20 erzeugt wurde. Mehrere Reflexe des Siliziumsubstrats, die anhand einer Vergleichsbeugung ermittelt wurden, sind eingetragen.

Die azimutale Orientierung der Cluster beider Phasen konnte mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht bestimmt werden. Es wurden hochaufgelöste TEM-Aufnahmen in der Ebenenansicht angefertigt. Die Höhe der Inseln erwies sich jedoch als zu niedrig, um am Negativ ein Beugungsbild von ausreichender Intensität zu erzeugen.

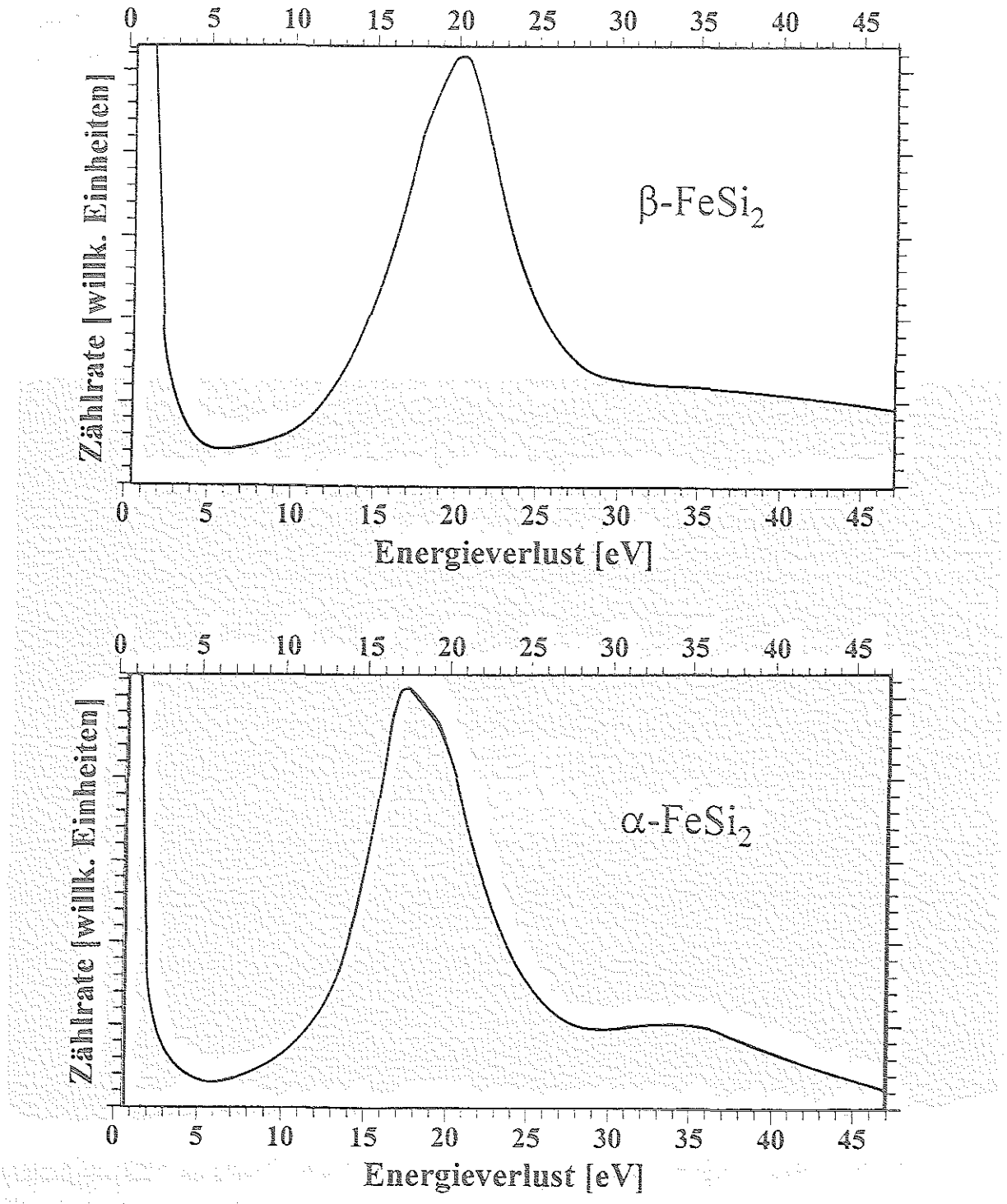


Abb. 7.22: EELS-Spektren zweier ausgewählter $FeSi_2$-Cluster, deren Form für die jeweilige der beiden Klassen charakteristisch ist.

In Abb. 7.22 sind die EELS-Spektren (s. Kap. 5.4) eines typischen β- bzw. α-$FeSi_2$-Clusters zu erkennen. Die Messungen wurden in Transmission durchgeführt, wobei die Primärenergie der Elektronen 100 keV betrug. Es wurden verschiedene Inseln mit der für die jeweilige Phase charakteristischen Form ausgewählt. Aufgetragen ist jeweils die Zählrate der Elektronen gegen den Energieverlust gegenüber dem Primärstrahl.

Die EELS-Spektren liefern eine Bestätigung der mit Hilfe der Beugungsexperimente bestimmten Phasen. Die Plasmonen-Anregungsenergie liegt für β-$FeSi_2$ bei etwa 20.5 eV, für die Phase α-$FeSi_2$ bei 19.8 eV und für Silizium bei ca. 17.3 eV. In beiden Spektren ist jeweils auch ein Teil des Spektrums vom Siliziumsubstrat beeinflußt, da die Proben nach der TEM-Präparation immer noch dicker als die einzelnen Inseln sind, so daß immer noch etwas Silizium vom Elektronenstrahl getroffen wird.

Im oberen Spektrum wurde eine Korrektur der Silizium-Schulter des Peaks durchgeführt, die immer noch leicht zu erkennen ist. Das Maximum des Peaks liegt etwa bei 20.5 eV oder minimal darunter, da die linke Schulter eine kleine Verschiebung zu niedrigeren Energien bewirkt. Die Phase β-$FeSi_2$ ließ sich eindeutig nachweisen.

Beim unteren Spektrum mußte ein "Kohlenstoff-Abzug" durchgeführt werden, da sich der organische Kleber zur Probenpräparation oft negativ bemerkbar machte. Um das Spektrum nicht zu sehr zu verändern, wurde auf einen Silizium-Abzug verzichtet. Das Maximum des Peaks liegt daher bei etwa 17.3 eV. Die rechte Schulter wird durch die α-$FeSi_2$-Phase verursacht. Sie liegt etwa bei 19.8 eV, der Plasmonenenergie für α-$FeSi_2$.

In Abb. 7.23 ist eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme mit mehreren Clustern zu erkennen. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen betrug 660°C. Links befindet sich die β-$FeSi_2$-Insel aus Abb. 7.20, rechts daneben liegen zwei α-$FeSi_2$-Cluster.

Diese beiden α-$FeSi_2$-Inseln scheinen auf einer Erhöhung des Siliziumsubstrats zu stehen. Sie bilden mit dem Substrat eine für die Inseln dieser Phase charakteristische glatte Grenzfläche. Allerdings haben sich unter den Clustern eine Art "Sockel" aus Silizium gebildet. Die Insel in Abb. 7.17 weist diese Eigenschaft nicht auf. Sie wurde jedoch bei mehreren weiteren Clustern aus α-$FeSi_2$ in mehr oder weniger starker Ausprägung beobachtet. Demgegenüber scheint sich an der rechten Flanke der β-$FeSi_2$-Insel eher eine Senke gebildet zu haben.

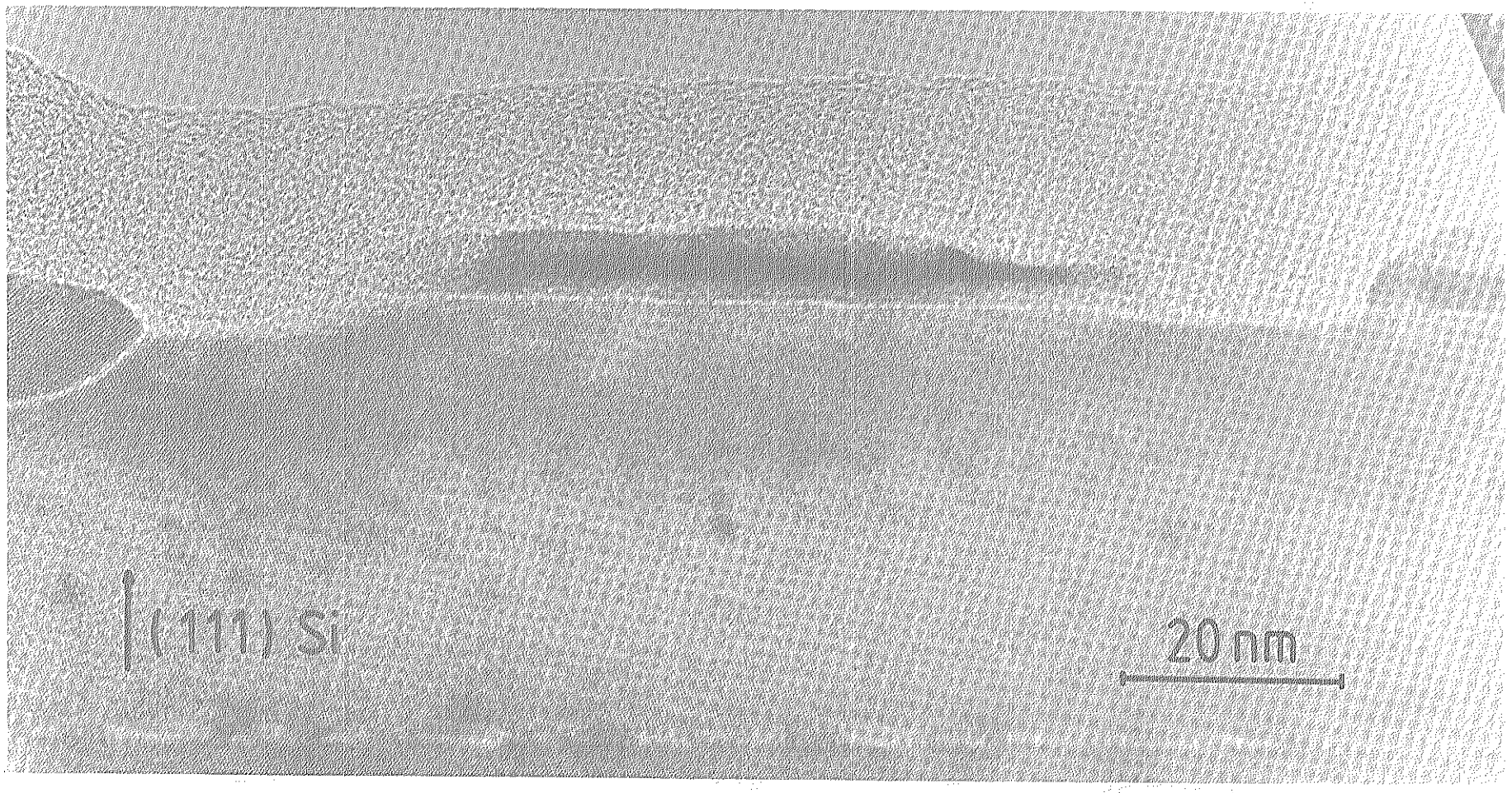


Abb. 7.23: Hochaufgelöste TEM-Querschnittsaufnahme einer mit $FeSi_2$-Clustern bedeckten Probe. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen betrug 660°C.

7.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und der kritischen Clustergröße

In diesem Abschnitt wird die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion von Eisen auf Si(111) und die kritische Clustergröße unter Allotaxiebedingungen im Rahmen der Theorie der Oberflächendiffusion von Venables et al. (s. Kap. 4) bestimmt.

Die Oberflächendichte der Inseln in Abhängigkeit der Aufdampftemperatur wird im Arrheniusplot aufgetragen. Nach Gleichung (4.17) ist es möglich, mit Hilfe einer Geradenanpassung eine Aktivierungsenergie und die kritische Clustergröße zu bestimmen. Um diese allgemeine Gleichung anwenden zu können, muß zunächst die Art des Clusterwachstums (zwei- oder dreidimensional) und das Kondensationsregime bekannt sein. Die TEM-Aufnahmen in Kapitel 7.2.1 zeigen dreidimensionales Inselwachstum. Im folgenden Abschnitt soll u. a. gezeigt werden, daß es sich hierbei um vollständige Kondensation handelt. Dazu wird die linke Seite der Abschätzung (4.20) für vollständige Kondensation

$$\sigma_x D \tau_a n_x >> 1 \tag{7.10}$$

nach unten abgeschätzt. σ_x bezeichnet den Einfangquerschnitt der stabilen Cluster, dessen Wert etwa zwischen 5 und 10 liegt [89,93], D die Diffusionskonstante, τ_a die charakteristische Verweildauer der Eisenatome auf der Siliziumoberfläche und n_x die Oberflächendichte der Inseln. Einsetzen von (4.1) und (4.2) in (7.10) ergibt

$$\sigma_x \alpha \cdot \frac{\nu_d}{\nu_a} \cdot \frac{n_x}{N_0} \cdot e^{\frac{E_a - E_d}{k_B T}} >> 1 \,. \tag{7.11}$$

Dabei ist α ein Geometriefaktor von der Größenordnung 1, ν_d bzw. ν_a sind Gittervibrationsfrequenzen für die Oberflächendiffusion bzw. die Reevaporation eines Eisenatoms. E_a bzw. E_d bezeichnen die entsprechenden Aktivierungsenergien, $N_0 = 7.83 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} die Gitterplatzdichte auf der Si(111)-Oberfläche (s. Kap. 4). Für den Einfangquerschnitt wurde der Minimalwert 5 und für den Geometriefaktor der Wert 1 angenommen. Die beiden Gittervibrationsfrequenzen sind nach Kap. 4 von der gleichen Größenordnung, so daß ihr Quotient mit 1 abgeschätzt werden kann. Untersuchungen von Silber auf Si(100) [90] sowie von Zinn und Gallium auf Si(100) und Si(111) [104] ergaben jeweils eine Differenz zwischen E_a und E_d von mindestens 2 eV. Daher ist davon auszugehen, daß für Eisen auf Si(111) diese Energiedifferenz wenigstens 1 eV beträgt. Durch TEM-Aufnahmen in der Ebenenansicht wurden die Anzahldichten der Cluster bei verschiedenen Aufdampftemperaturen ermittelt. Unter der Annahme der oben beschriebenen minimalen Abschätzungen ergaben sich nach Einsetzen der Anzahldichten und Temperaturen für die linke

Seite von (7.11) Werte zwischen 16 und 530, wobei mit einer von 720 auf 580°C sinkenden Temperatur der Wert der Abschätzung steigt. Dies erscheint nach Kap. 4 plausibel, da eine niedrigere Substrattemperatur die Verweildauer der Atome auf der Substratoberfläche erhöht. Wird die realistischere Abschätzung für die Energiedifferenz zwischen E_a und E_d von 2 eV angenommen, so berechnet sich die linke Seite von (7.11) zu Werten zwischen $1.9 \cdot 10^6$ und $4.3 \cdot 10^8$. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, daß es sich bei den Aufdampfprozessen um vollständige Kondensation handelt.

Mit diesen Kenntnissen können die entsprechenden in Tab. 4.1 aufgeführten Gleichungen für die Gesamtenergie E und den Exponenten p in (4.17) eingesetzt werden, so daß für den Spezialfall des dreidimensionalen Inselwachstums bei vollständiger Kondensation gilt

$$\frac{n_x}{N_0} = \eta(Z_0, i) \cdot \left(\frac{R}{N_0 \cdot \nu} \right)^p \cdot e^{\frac{E}{k_B T}} \qquad (7.12)$$

mit $p = \frac{i}{i+2.5}$ und $E = \frac{E_i + iE_d}{i+2.5}$.

Dabei bezeichnet i die kritische Clustergröße, Z_0 eine feste Oberflächenbedeckung, η eine Funktion der Größenordnung 1 (s. Kap. 4), R die Aufdampfrate für Eisen, ν die Gittervibrationsfrequenz und E_i die Bildungsenergie einer Insel kritischer Größe.

Um die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion E_d und die Anzahl i der Eisenatome in einem Cluster kritischer Größe zu bestimmen, werden die Oberflächendichten der Inseln im Arrheniusplot dargestellt. In Abb. 7.24 ist die auf die Gitterplatzdichte N_0 normierte Oberflächendichte der Inseln logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Die Werte auf der Ordinate sind ausschließlich negativ, da die Dichte der Cluster immer niedriger als die Dichte der Gitterplätze an der Oberfläche sein muß. Die Oberflächendichte der Inseln schwankt zwischen $2.1 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} bei 720°C und $1.0 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} bei 580°C. Der Fehler bei der Temperaturmessung wurde zu 5°C abgeschätzt, da die beiden verwendeten Pyrometer in ihrem gemeinsamen Meßbereich um höchstens diesen Wert voneinander abwichen (s. Kap. 6.4). Die Fehler bei der Temperaturmessung bezieht sich also auf die Differenz zwischen den gemessenen Temperaturen. Der Fehler für die absolute Temperatur ist schwer abzuschätzen, liegt aber vermutlich durch Strahlungsabsorption im Schauglas o. ä. bei 10 bis 20°C. Dies ist jedoch für die Darstellung der Meßpunkte im Arrheniusplot unwesentlich. Der Fehler bei der Bestimmung der Clusterdichten wurde mit 10 % angesetzt. Mögliche Ursachen für einen Fehler sind z. B. Koaleszenzen oder Grenzfälle, bei denen es schwer zu entscheiden ist, ob es sich um eine oder mehrere Inseln handelt. Zum anderen müssen die Ausschnitte auf den TEM-Aufnahmen nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Probe sein. Um eine gute Statistik zu

erhalten, wurden möglichst viele Ebenenansichten von verschiedenen Bereichen der Probenoberfläche angefertigt.

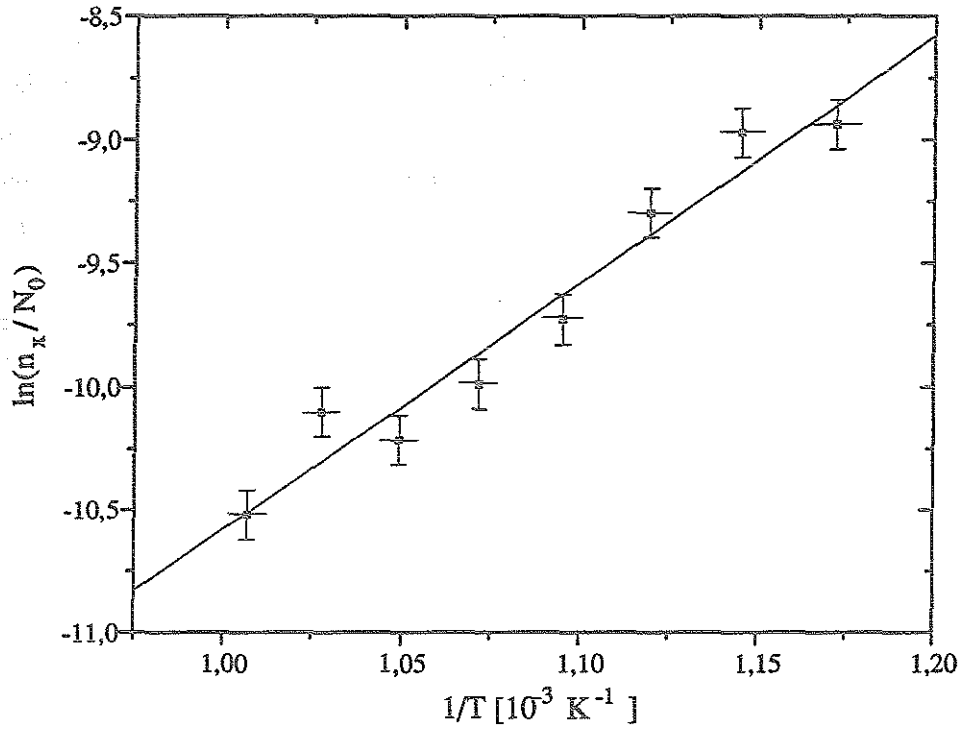


Abb. 7.24: Arrheniusplot der Oberflächendichten der $FeSi_2$-Cluster, welche auf die Gitterplatzdichte der Si(111)-Oberfläche normiert wurden. Die Temperaturen der Messungen steigen von rechts nach links von 580 auf 720°C.

Der Arrheniusplot zeigt den nach der Theorie zu erwartenden Anstieg der Anzahldichte der Inseln mit abnehmender Temperatur. Dies ist auf die geringere Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche bei niedrigerer Temperatur zurückzuführen (s. Kap. 4). Unter Berücksichtigung der Fehler bei der Bestimmung der Anzahldichte und der Temperatur liegen die Meßpunkte auf einer Geraden $y = ax + b$ mit

$$a = (10001 \pm 929)\ \mathrm{K} \qquad \text{und} \qquad b = -20.6 \pm 1.0\ .$$

Die Unsicherheiten ergeben sich aus den statistischen Fehlern der linearen Regression. Aus der Steigung errechnet sich die Gesamtenergie $E = \frac{E_i + iE_d}{i + 2.5}$ in Gleichung (7.12) zu

$$E = (0.86 \pm 0.08)\ \text{eV}.$$

Mit Hilfe des y-Achsenabschnitts der Geraden im Arrheniusplot läßt sich nach Gleichung (7.12) die kritische Clustergröße bestimmen, d. h. die Anzahl i der Eisenatome, ab der eine Insel im Rahmen der Theorie als stabil betrachtet werden kann. Dazu wurde die Gitterplatzdichte der Si(111)-Oberfläche $N_0 = 7.83 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-2}$ in (7.12) eingesetzt. Für die Funktion $\eta(Z_0, i)$ wurde nach Abb. 4.4 b) unter Berücksichtigung der Oberflächenbelegung der Proben (ca. 30 bis 50 %) der Wert 0.1 angesetzt. In diesem Bereich der Oberflächenbedeckung hängt die Funktion η nur unwesentlich von i ab, so daß eine Abschätzung ohne Kenntnis der kritischen Clustergröße möglich ist. Der Fehler wurde als 20 % des Funktionswertes angenommen. Die Aufdampfrate betrug jeweils $0.7 \cdot 10^{16}$ at $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Der Fehler wurde mit 10 % abgeschätzt. Dies entspricht etwa der Schwankung der durch RBS-Messungen bestimmten Anzahl der deponierten Eisenatome pro cm^2. Für die Gittervibrationsfrequenz wurde die Debye-Frequenz für Silizium $\nu_D = 1.34 \cdot 10^{13}\ \text{s}^{-1}$ eingesetzt, die eine gute Abschätzung für die Frequenz der am häufigsten besetzten Schwingungszustände liefert. Auch hier wurde der Fehler als 10 % dieses Wertes angenommen. Damit ergibt sich die kritische Clustergröße

$$i = 3.3 \pm 0.4\ .$$

Dies bedeutet, daß ein $FeSi_2$-Cluster, der mindestens vier Eisenatome enthält, im untersuchten Temperaturbereich auf einer Si(111)-Oberfläche unter Allotaxiebedingungen als stabil betrachtet werden kann.

Kalorimetrische Messungen haben ergeben, daß die Bildungsenergie von α- bzw. β-$FeSi_2$ pro Eisenatom 0.73 bzw. 0.84 eV beträgt [117]. Bei einem Anteil von ca. 15 % β-$FeSi_2$ ergibt sich eine durchschnittliche Bildungsenergie von ca. 0.75 eV pro Eisenatom. Der Fehler wurde zu 10 % abgeschätzt. Eine Ursache für diese Unsicherheit besteht im Fehler der Bestimmung der Anteile der beiden Phasen. Darüber hinaus ist zu beachten, daß die kalorimetrischen Messungen an Volumenproben durchgeführt wurden. Mit Hilfe der Kenntnis der Bildungsenergie pro Eisenatom und der kritischen Clustergröße läßt sich aus der Gesamtenergie E die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Eisen auf Si(111) unter Allotaxiebedingungen bestimmen zu

$$E_d = (0.76 \pm 0.10)\ \text{eV}\ .$$

Durch die Kenntnis dieser Aktivierungsenergie und der kritischen Clustergröße ist es möglich, die Bildung der Ausscheidungen bzw. deren Konzentrations- und Größenprofil für die Allotaxie zu berechnen (vgl. Kap. 2.6). Der Einfluß der Variation der Temperatur und der Aufdampfraten wird in Gleichung (7.12) deutlich.

Bei der Durchführung der Experimente zur Untersuchung der Oberflächendiffusion erwies sich eine hervorragende Kristallqualität des Substrats als eine wichtige Voraussetzung. Die Theorie der Oberflächendiffusion von Venables et al. geht von einer idealen Probenoberfläche aus, berücksichtigt also nicht die in Abb. 4.1 dargestellte Nukleation an Stufen und Versetzungen. Diese kann aber entscheidenden Einfluß auf das Inselwachstum haben, falls das Substrat Kristalldefekte aufweist. Wie empfindlich die Anzahldichte der Inseln von der Substratqualität abhängt, zeigt das folgende Beispiel einer Probe, die nicht unter optimalen Bedingungen hergestellt wurde. Die RBS-Channeling-Spektren und die TEM-Aufnahmen aller für den Arrheniusplot (Abb. 7.24) verwendeten Proben weisen auf sehr gute Substrate hin. Die bei 600°C hergestellte Probe (s. Abb. 7.24, 2. v. r.) besaß z. B. eine Oberflächendichte der Inseln von etwa $9.9 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}. Der Minimum-Yield-Wert der Pufferschicht im Channeling-Spektrum in Normalenrichtung betrug etwa 3 %. Eine weitere bei 600°C hergestellte Probe zeigte einen Minimum-Yield-Wert von 8 %, und in den TEM-Aufnahmen waren Versetzungen in der Pufferschicht zu erkennen. Dies ist vermutlich auf ein unvollständiges Abheizen der Oxidschicht zurückzuführen (s. Kap. 6.4). Gleichzeitig stieg die Oberflächendichte der Cluster um fast 60 % gegenüber der Probe optimaler Qualität an.

7.2.3 Bestimmung der Form und Größenverteilung der Cluster mit MEIS

Mit Hilfe von MEIS-Spektren (s. z. B. Abb. 6.12) sollen Informationen über die Clustergröße bzw. deren Form in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur gewonnen werden (s. Kap. 5.1). Dazu wurde ein Programm geschrieben, durch welches die Form des Eisensignals (vgl. Abb. 5.4) simuliert werden kann. Die ausgewerteten MEIS-Spektren wurden alle bei einer Streugeometrie von $\Theta_1 = 40°$ (Winkel zwischen der Probennormalen und dem Primärstrahl, vgl. Abb. 5.3) und $\Phi \approx 90°$ aufgenommen. Dabei wurde der Winkel Φ beim Erstellen der Schnitte durch die zweidimensionalen Spektren um 2 bis 3° variiert, um sicherzustellen, daß kein Blocking-Kanal des Eisensignals getroffen wird. Die Skalierungsfaktoren der Bremsquerschnitte in RUMP wurden nach den Ergebnissen in Kap. 7.1 auf 0.8 für Eisen und 0.67 für Silizium gesetzt. Die Stöchiometrie des $FeSi_2$ wurde gemäß einer Zusammensetzung von 15 % ß-$FeSi_2$ und 85% α-$FeSi_2$ auf einen Mittelwert von 30. at.% Eisen festgesetzt (Stöchiometrien der α- und β-Phase s. Kap. 3.1.1).

Die TEM-Aufnahmen in Kap. 7.2.1 zeigen unregelmäßige Clusterformen und Größenverteilungen. Bei der Simulation mußte ein Kompromiß gefunden werden zwischen einer möglichst realitätsnahen Inselform und einer nicht zu großen Anzahl von Simulationsparametern. Deshalb wurden die Cluster als Kugelzonen angenommen, die sich auf der Oberfläche des Substrats befinden. Abb. 7.25 zeigt die schematische Darstellung einer Kugelzone. Die Größenverteilung der Kugelzonen wird als gaußförmig angenommen, wobei vorausgesetzt wird, daß die Form unterschiedlich großer Inseln gleich ist.

Als Simulationsparameter dienen die durchschnittliche Höhe h der Inseln und das Verhältnis μ der Grundseite 2b zur Höhe h, welches angibt, ob es sich um flache, ausgedehnte oder eher um kompakte Cluster handelt. Ferner wurde das Verhältnis λ des oberen Radius a zum unteren Radius b variiert. Liegt λ nahe bei 1, so ist die Kugelzone aus der Nähe des "Äquators" der Kugel herausgeschnitten, während ein Verhältnis von a zu b nahe bei 0 die Annäherung an eine Kugelkappe bedeutet. Der Kugelradius r hängt von den drei oben genannten Parametern ab. Ein weiterer Parameter ist die Standardabweichung σ der Gaußverteilung der Inselhöhen. Da mit zunehmender durchschnittlicher Clusterhöhe auch die Verteilung breiter wird, wurde die Standardabweichung auf den Mittelwert der Inselhöhe normiert ($\nu = \sigma/h$). Bei der Simulation wurde jeweils die mit Hilfe der TEM-Aufnahmen bestimmte Oberflächendichte n_x der Inseln übernommen. Dadurch sind nur noch drei der vier Parameter h, μ, λ, ν voneinander unabhängig.

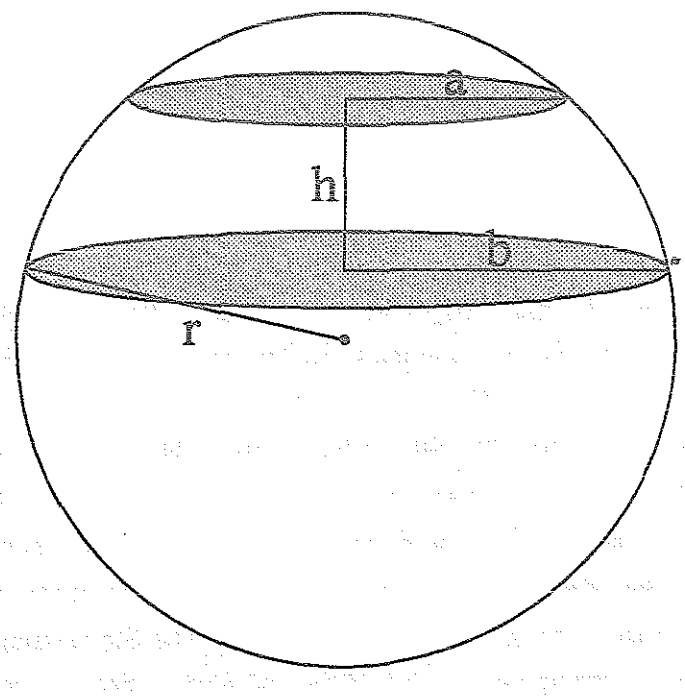


Abb. 7.25: Kugelzone

Die drei Parameter h, μ und λ wurden im Simulationsprogramm variiert, während die normierte Standardabweichung der Größenverteilung zu

$$\nu = \sqrt{\frac{1}{n_x} \cdot \frac{O}{A} \cdot \frac{1}{\pi\left(\lambda \frac{\mu}{2} h\right)^2} - 1} \tag{7.13}$$

berechnet wurde. Dabei bezeichnet O/A die Oberflächenbelegung der Probe. Physikalisch sinnvoll sind nur Kombinationen der drei Simulationsparameter, die eine reelle normierte Halbwertsbreite der Größenverteilung ergeben.

Aufgrund der Vereinfachungen bei der Clusterform lassen sich aus den Simulationen Tendenzen für das Wachstum der Inseln unter Variation der Temperatur ablesen. Abb. 7.26 zeigt das Eisensignal des Spektrums aus Abb. 6.12. im Vergleich mit der entsprechenden Simulation.

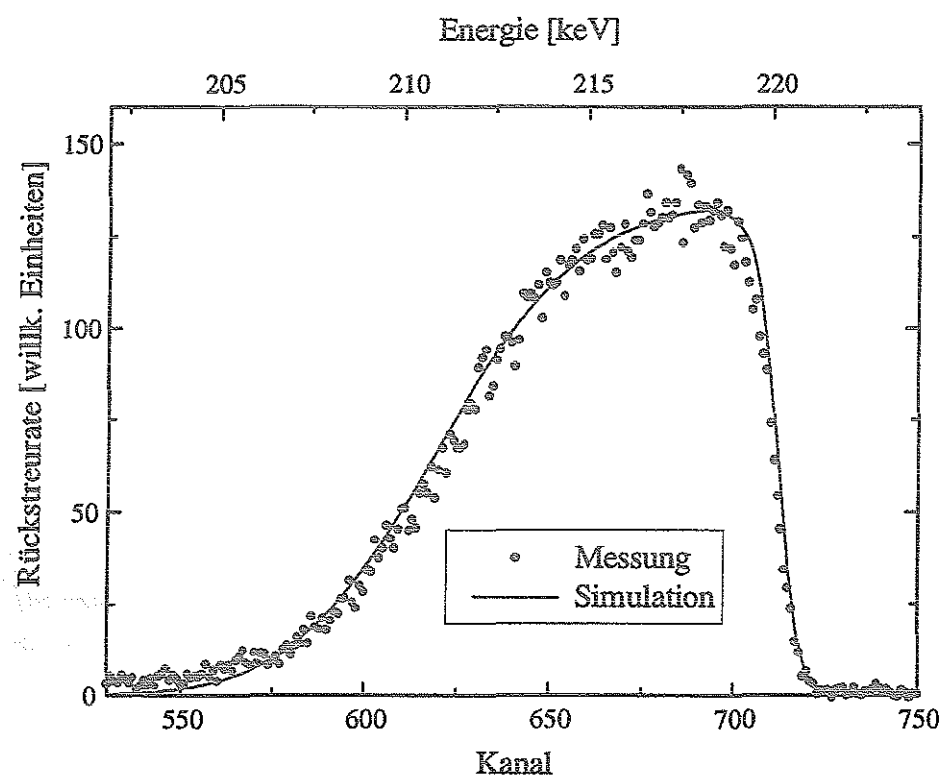


Abb. 7.26: Rückstreusignal des Eisens aus den $FeSi_2$-Clustern einer bei 700°C hergestellten Probe (vgl. Abb. 6.12) im Vergleich mit einer Simulation

Die Aufdampftemperatur des Substrats betrug 700°C. Die Anzahldichte der Inseln wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen zu $3.2 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} bestimmt. Die Oberflächenbelegung der Probe liegt nach dem MEIS-Spektrum bei etwa 33 %. Die Simulation ergab eine durchschnittliche Clusterhöhe von ca. 86 Å. Dabei wurde das Verhältnis der Inselbreite zu dieser Höhe zu etwa 4.8 bestimmt, d. h. ein Cluster ist durchschnittlich ca. 410 Å breit. Der Parameter λ wurde auf 0.9 gesetzt, so daß die Kugelzone als eher scheibenförmig anzusehen ist. Daraus ergibt sich nach Gleichung (7.13) eine Größenverteilung mit einer Standardabweichung von etwa dem 0.25-fachen der mittleren Inselhöhe.

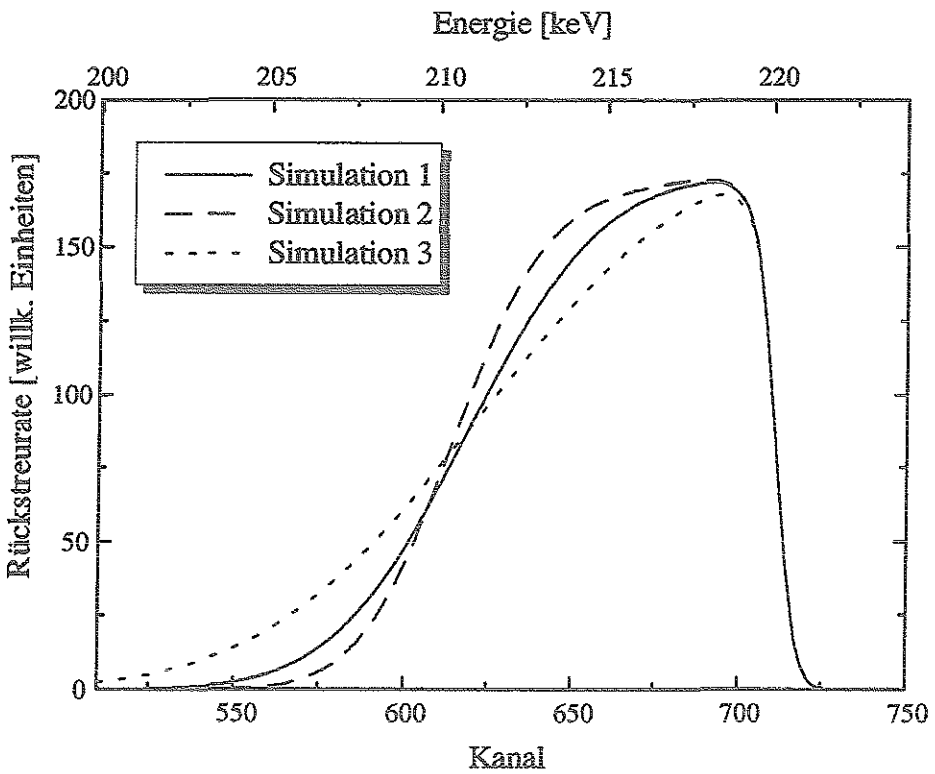


Abb. 7.27: Vergleich der Simulation aus Abb. 7.26 mit zwei weiteren, bei denen die mittlere Clusterhöhe von 86 auf 88 Å erhöht bzw. das Verhältnis der Höhe zur Breite von 4.8 auf 4.5 gesenkt wurde (Simulation 2 bzw. 3).

In Abb. 7.27 ist die Empfindlichkeit der Simulation gegenüber der Variation von zwei Parametern exemplarisch dargestellt. Die durchgezogene Kurve (Simulation 1) bezeichnet die Anpassung des Spektrums aus Abb. 7.26. Durch eine Erhöhung der mittleren Clusterhöhe h von 86 auf 88 Å ändert sich der energetische Verlauf, wie Simulation 2 zeigt. Der niederenergetische Teil des Eisenpeaks verkleinert sich, da nach Gleichung (7.13) die

Standardabweichung der Größenverteilung mit der Erhöhung von h sinkt. Deshalb existieren weniger größere Inseln, die durch ihre Höhe ein breiteres Eisensignal erzeugen. Die gepunktete Kurve (Simulation 3) entstand durch Absenken des Verhältnisses der Durchschnittshöhe zur Durchschnittsbreite von 4.8 auf 4.9. Dies hat nach Gleichung (7.13) u. a. eine Verbreiterung der angenommenen Gaußverteilung zur Folge. Es ist jedoch zu beachten, daß eine gleichzeitige Variation der Simulationsparameter zu einer Kompensation derartiger Effekte führen kann. Diese Beispiele zeigen, wie empfindlich die Anpassung auf Veränderungen der Simulationsparameter reagiert. Wenn die Clusterform den vereinfachenden Voraussetzungen tatsächlich genügen würde, so wären die Ergebnisse sehr genau. Quantitative Aussagen können mit MEIS am besten für regelmäßige Clusterformen gewonnen werden.

In Abb. 7.28 ist die mit MEIS ermittelte Oberflächenbelegung der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine Geradenanpassung deutet eine etwa lineare Abnahme der Bedeckung mit der Temperatur an. Die auf den TEM-Aufnahmen in Abb. 7.15 zu erkennende Verringerung der Oberflächenbelegung wird bestätigt.

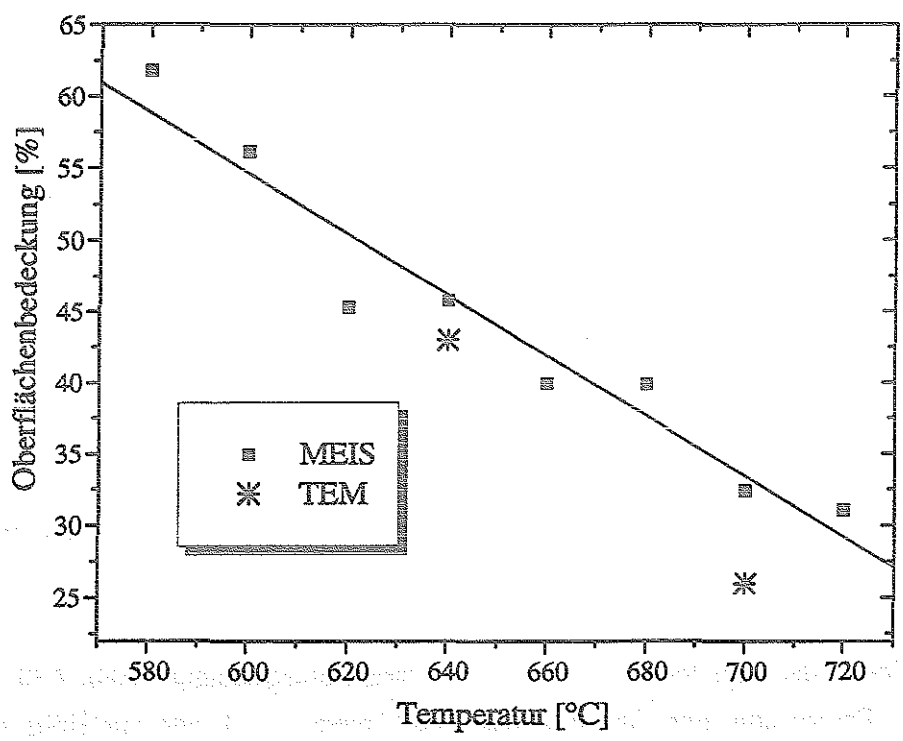


Abb. 7.28: Temperaturabhängigkeit der mit MEIS bestimmten Oberflächenbedeckungen im Vergleich zu zwei durch Ausmessen von TEM-Aufnahmen ermittelten

Da die Oberflächenbelegung mit der Temperatur abnimmt, muß bei etwa gleicher deponierter Materialmenge die mittlere Höhe der Inseln wachsen. Dies wird durch die Ergebnisse der Simulationen bestätigt. Abb. 7.29 zeigt einen etwa linearen Anstieg der Durchschnittshöhe der Cluster mit der Temperatur. Dieses Ergebnis ist bei dreidimensionalem Clusterwachstum nicht unbedingt zu erwarten. Es wäre ebenfalls denkbar gewesen, daß die Inseln eine Maximalhöhe erreichen bzw. sich das Höhenwachstum abschwächt. Ein Vergleich mit den TEM-Aufnahmen zeigt eine relativ gute Übereinstimmung, wobei die MEIS-Analyse tendenziell etwas geringere Werte liefert.

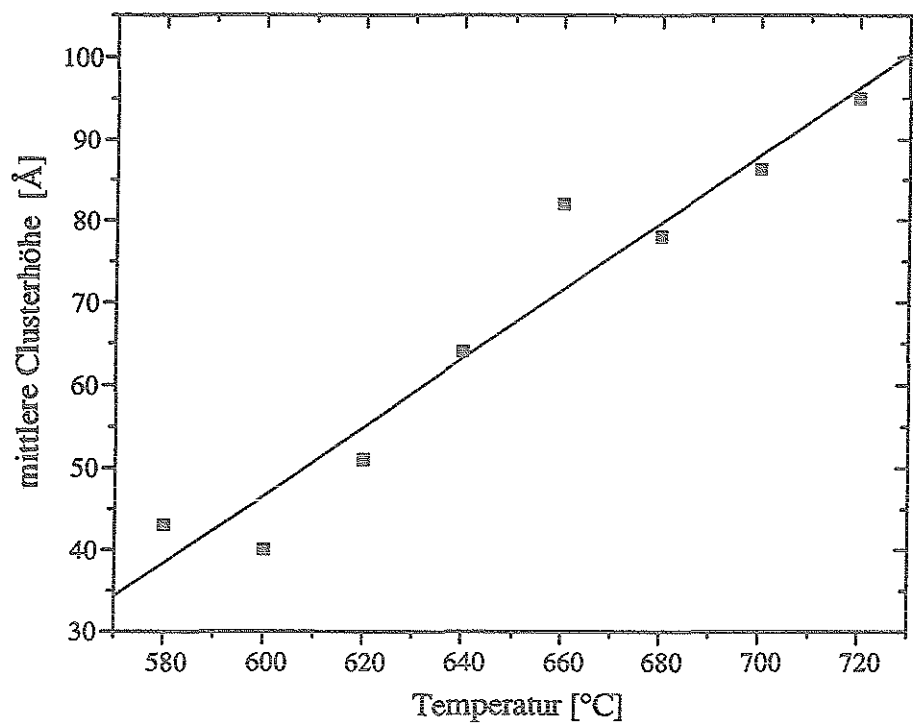


Abb. 7.29: Abhängigkeit der mit MEIS bestimmten mittleren Clusterhöhe von der Temperatur

Auch die Form der Cluster erwies sich als temperaturabhängig. Abb. 7.30 zeigt mit zunehmender Temperatur eine Abnahme des Verhältnisses der Breite zur Höhe der Inseln. Diese Abnahme ist annähernd linear. Ein qualitativer Vergleich von Abb. 7.13 mit Abb. 7.14 bestätigt dieses Ergebnis. Aus dem Verhältnis des oberen Radius a zum unteren Radius b läßt sich kein eindeutiger Trend ablesen. Die Werte schwanken zwischen 0.85 und 0.95 und deuten daher auf Kugelzonen aus der Nähe des "Äquators" hin, die ein breites Plateau besitzen. Die Standardabweichung der hypothetischen Gaußschen Größenverteilung beläuft sich jeweils auf

Werte zwischen dem 0.25- und dem 0.33-fachen der mittleren Clusterhöhe und wächst daher linear mit der Inselhöhe bzw. der Temperatur.

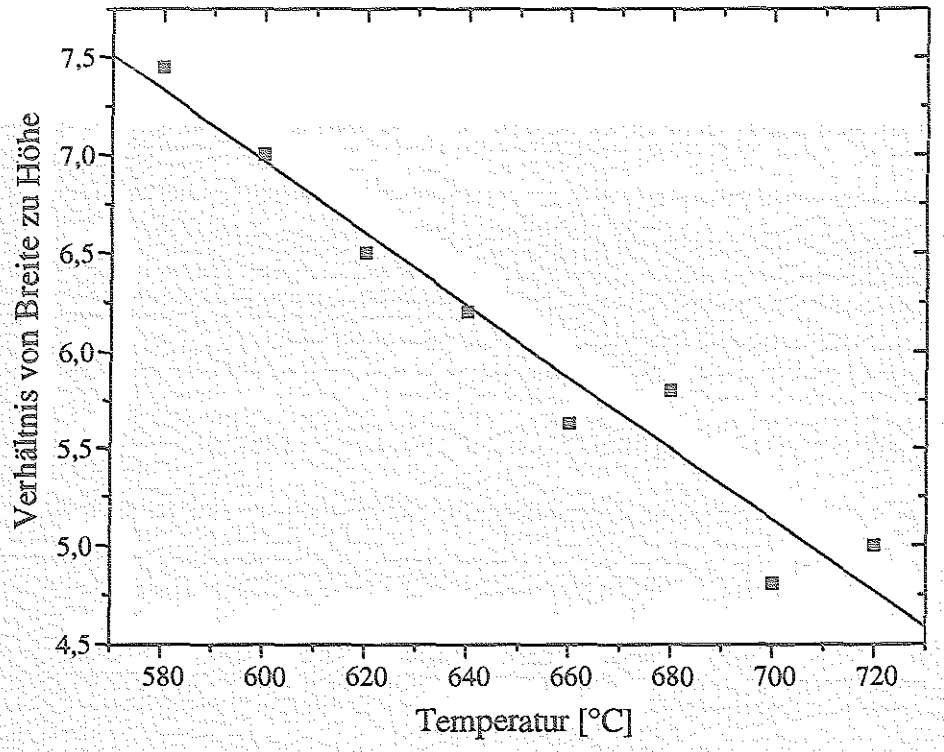


Abb. 7.30: Temperaturabhängigkeit des mit MEIS bestimmten Verhältnisses von Clusterbreite zu -höhe

7.3 Untersuchung von $CoSi_2$-Inseln auf Si(100)

Die Substrattemperatur bei der Allotaxie von $CoSi_2$ auf Si(100) liegt bei etwa 450°C [82, 112]. Deshalb wurden die Aufdampftemperaturen zunächst in diesem Temperaturbereich variiert. Die Aufdampfraten wurden wie bei den Untersuchungen von $FeSi_2$ gewählt, waren jedoch experimentell nicht ausreichend genau zu realisieren. Während das Eisen im Verdampfer eher gleichmäßig vom gesamten Festkörper sublimierte, schmolz die Kobalt-Perle vollständig und zeigte bei gleichen Emissionsströmen des Verdampfers unterschiedliche Aufdampfraten. Diese waren während des Aufdampfprozesses mit einem Inficon schwer zu kontrollieren. Da die auf den Proben deponierten Kobalt-Mengen um bis zu 50 % schwankten, kommt eine quantitative Auswertung der Ergebnisse nicht in Betracht.

Abb. 7.31 zeigt eine bei 440°C, also etwa bei Allotaxietemperatur, hergestellte Probe in Ebenenansicht. Die dunkleren Bereiche bestehen aus $CoSi_2$. Es hat sich eine fast geschlossene, sehr dünne Schicht gebildet, aus der sich ein eher zweidimensionales Wachstum ablesen läßt. Nach der Theorie der Oberflächendiffusion (vgl. Kap. 4) ist ein Inselwachstum eher bei höheren Temperaturen oder niedrigeren Aufdampfraten zu erwarten. Da die niedrigeren Aufdampfraten experimentell nicht realisierbar waren, wurde die Substrattemperatur schrittweise erhöht.

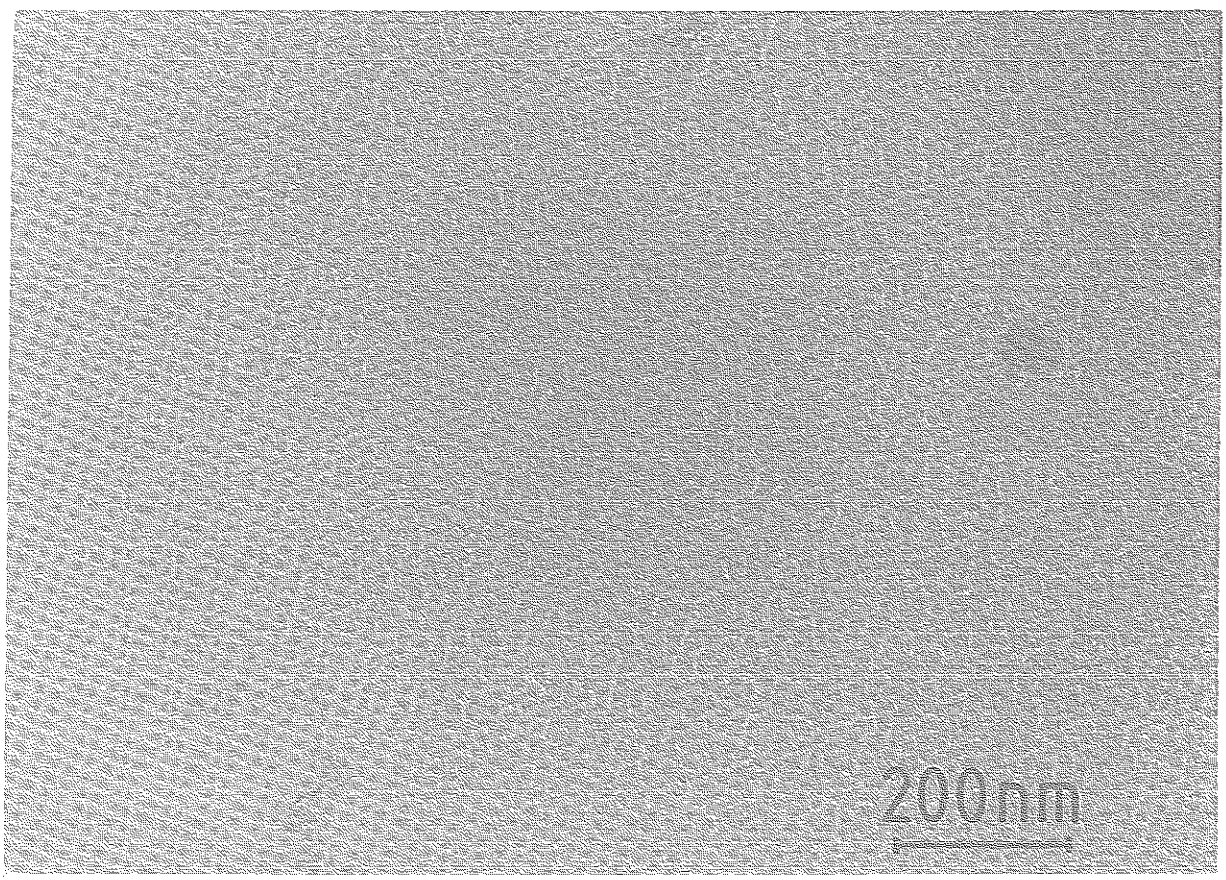


Abb. 7.31: Ebenenansicht der mit $CoSi_2$ bedeckten Si(100)-Oberfläche. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug 440°C

Die Ergebnisse für Proben bei höheren Substrattemperaturen (560 bis 680°C) sind in Abb. 7.33 zu erkennen. Die TEM-Aufnahmen sind zum besseren Vergleich in der gleichen Vergrößerung hergestellt worden. Der nach der Theorie zu erwartende Übergang zum reinen Inselwachstum findet bei etwa 600°C statt (s. Abb. 7.33 b)). Bei weiterer Temperaturerhöhung um jeweils 40°C vergrößern sich die Inseln und die Oberflächenbedeckung nimmt ab. Es ist eine der vierfachen Symmetrie der Si(100)-Oberfläche entsprechende Facettierung der Inseln zu erkennen. In Abb. 7.33 c) ist zu sehen, daß sich neben den großen, flächigen Clustern weitere kleinere gebildet haben. Die Kristallqualität des $CoSi_2$ nimmt mit steigender Temperatur zu,

wie RBS-Channeling-Spektren zeigten. Da aufgrund der relativ geringen auf den Proben deponierten Kobalt-Mengen der Oberflächenpeak des Kobalt-Signals stark ins Gewicht fällt, ist jedoch nur eine qualitative Aussage möglich. Während die Proben, die bei einer Aufdampftemperatur unterhalb 560°C hergestellt wurden, kein Channeling zeigten, wurde dieser Effekt bei allen in Abb 7.33 gezeigten Proben beobachtet, und zwar um so deutlicher, je höher die Temperatur lag.

TEM-Beugungsbilder zur Bestimmung der Epitaxierelation konnten erst ab einer Aufdampftemperatur von 600°C aufgenommen werden, da das $CoSi_2$ vermutlich erst ab 600°C in ausreichender Qualität bzw. Clusterhöhe vorlag, um erkennbare Reflexe zu erzeugen. Abb. 7.32 zeigt ein solches Beugungsbild, das von einer bei 600°C hergestellten Probe (s. Abb. 7.33 b)) aufgenommen wurde.

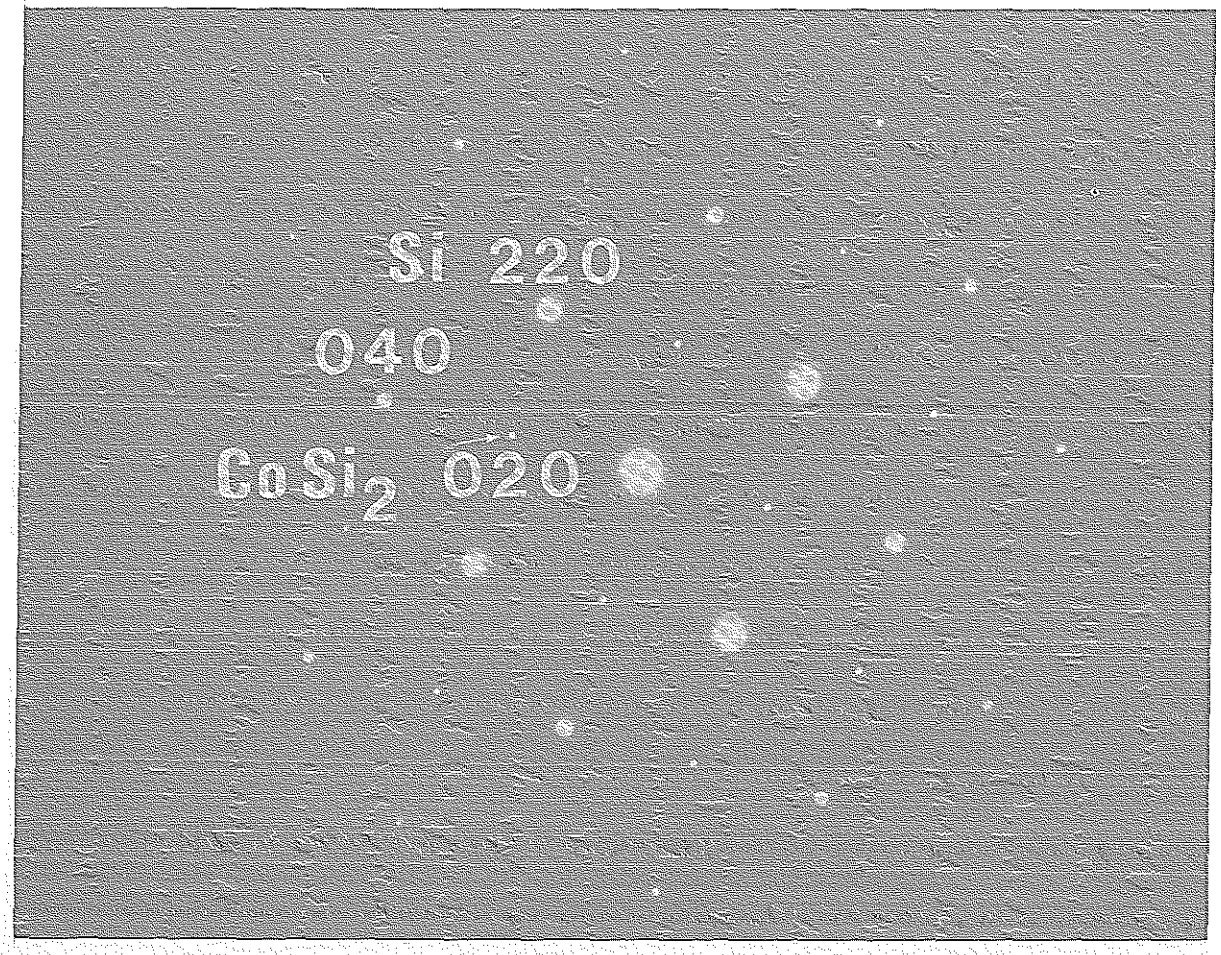


Abb. 7.32 TEM-Beugungsbild des $CoSi_2$ zusammen mit den Siliziumreflexen des Substrats.

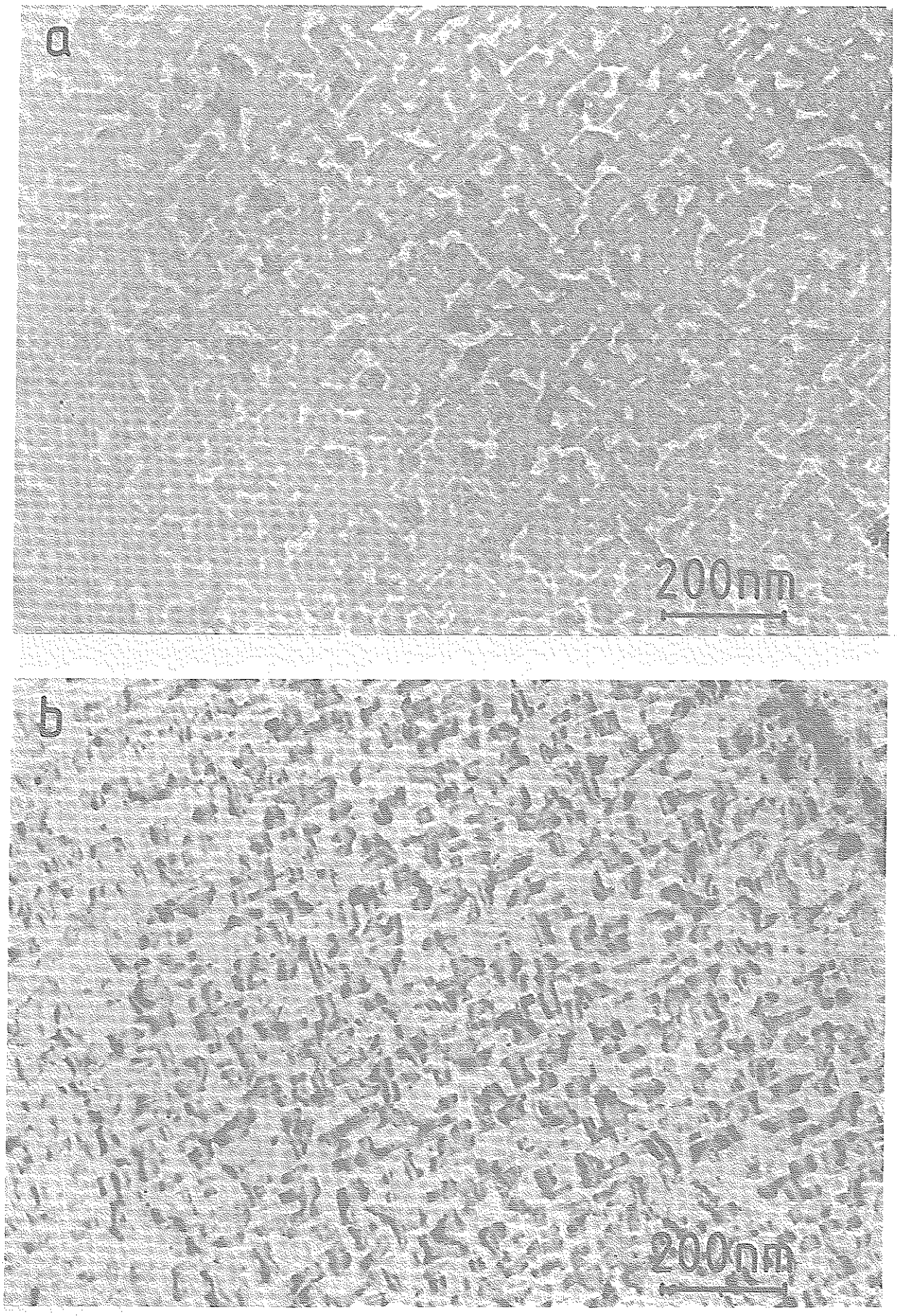
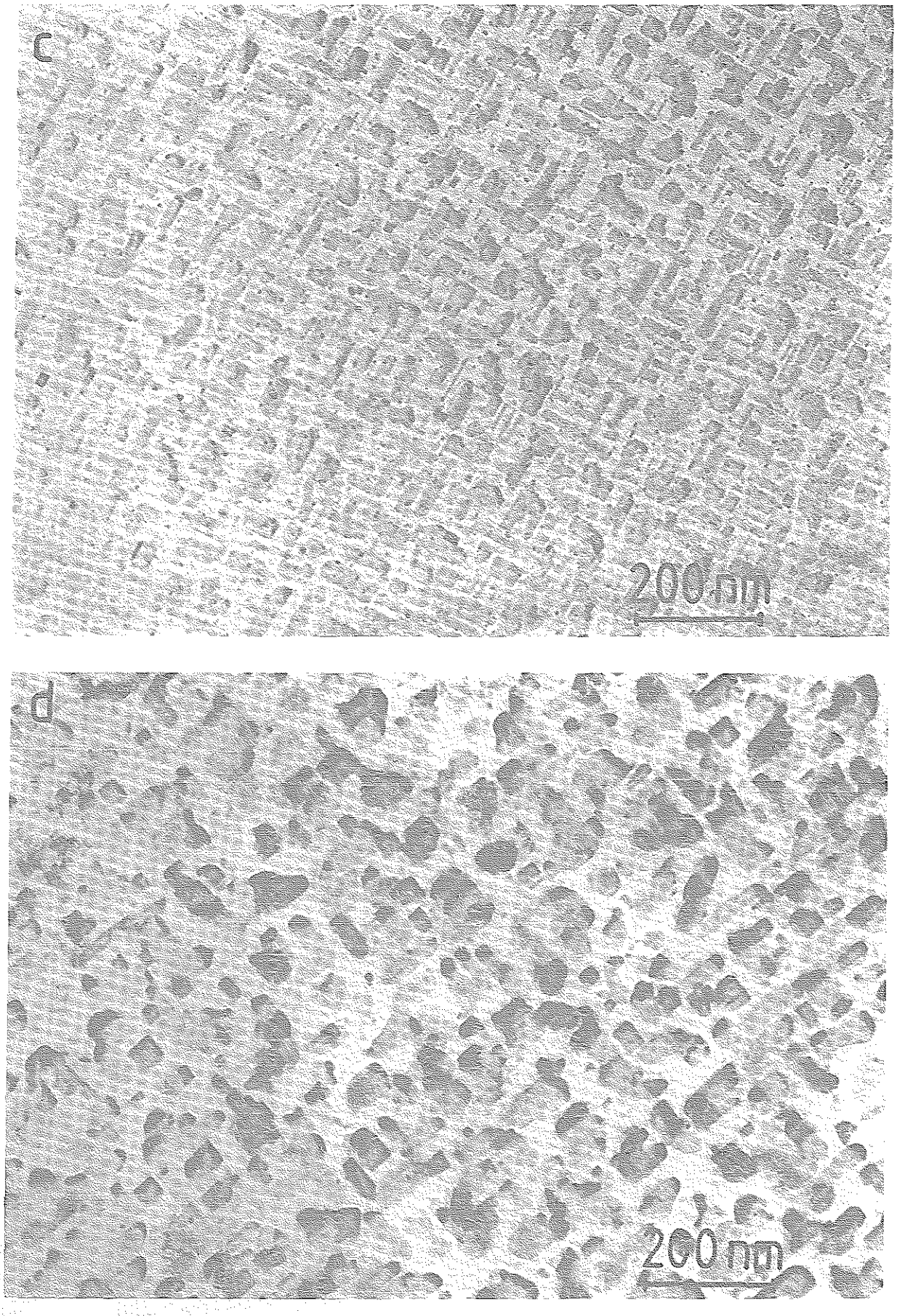


Abb. 7.33: Ebenenansicht der mit $CoSi_2$ bedeckten Si(100)-Oberflächen bei Wachstums-



temperaturen von a) 440°C, b) 640°C, c) 680°C, d) 720°C

Die stärkeren Reflexe stammen vom Si(100)-Substrat. Die etwas schwächeren, in den Zentren der von den Silizium-Reflexen aufgespannten Quadrate sind dem $CoSi_2$ zuzuordnen. Da sich die Gitterkonstanten von $CoSi_2$ und Silizium nur um ca. 1.2 % unterscheiden, liegen auch die Reflexe im reziproken Raum etwa gleich weit voneinander entfernt. Die Epitaxierelation lautet

$$CoSi_2(100)\|Si(100)\,,$$

d. h. alle Kristallrichtungen stimmen mit denen des Substrats überein. Falls eine weitere Orientierung vorliegt, kann sie nur einen geringen Anteil des $CoSi_2$ betreffen, da sonst zusätzliche stärkere Reflexe auftreten würden.

Bei Temperaturen unterhalb von 600°C wurde die Epitaxierelation mit Hilfe von LEED-Untersuchungen bestimmt. In Abb. 7.34 ist das LEED-Beugungsbild der Oberfläche einer bei 560°C (s. Abb. 7.33 a)) hergestellten Probe zu erkennen. Die Reflexe auf den Ecken und den Seitenmittelpunkten des äußeren Quadrates stammen von der 2x1-Rekonstruktion des unbedeckten Teils der Si(100)-Oberfläche. Die weiteren hellen Reflexe sind dem $CoSi_2$ zuzuordnen. Wiederum sind die Beugungsreflexe etwa gleich weit voneinander entfernt und lassen auf die Orientierung $CoSi_2(100)\|Si(100)$ schließen.

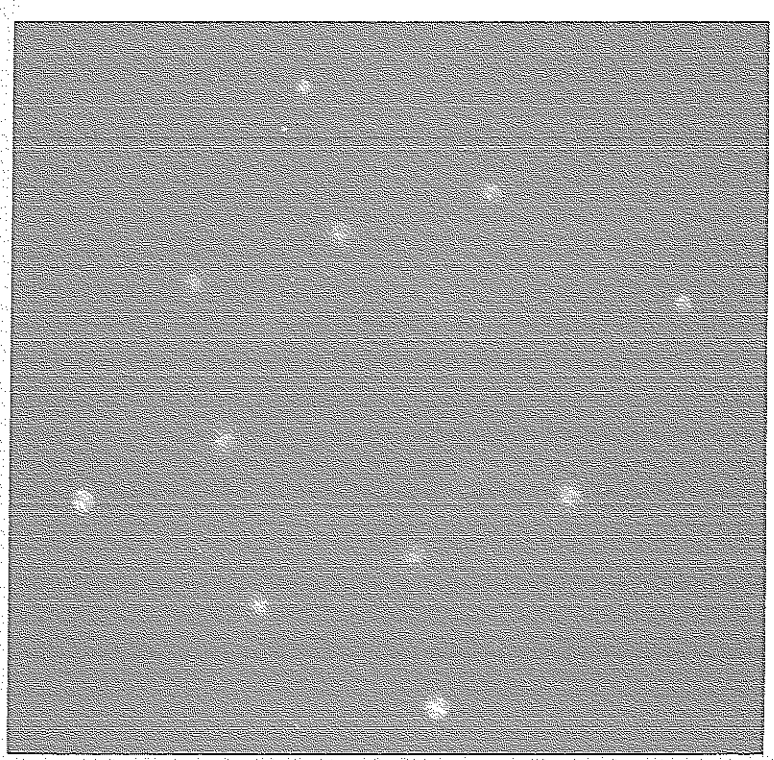


Abb. 7.34 LEED-Beugungsbild einer mit $CoSi_2$-Clustern bedeckten Si(100)-Oberfläche einer Probe, die bei einer Aufdampftemperatur von 560°C hergestellt wurde.

8 Diskussion

8.1 Bestimmung des Bremsquerschnitts von Helium in Eisen und Silizium im Energiebereich von 100 bis 400 keV

Während der Bremsquerschnitt von Heliumionen in Eisen im Rahmen der Fehler mit den Zieglerschen Werten [113] vergleichbar ist, zeigen sich bei den Ergebnissen für Silizium erhebliche Abweichungen. Zum einen ist der Meßfehler bei den Untersuchungen von Silizium aufgrund der geringeren Rückstreurate des leichteren Elementes und den Einflüssen des Grenzflächenpeaks sicher größer als bei Eisen. Zum anderen ist in diesem Energiebereich die Energieabhängigkeit des Bremsquerschnitts für Silizium besonders groß (vgl. Abb. 7.12). Darüber hinaus liegen der Zieglerschen Anpassung in diesem Bereich nur sehr wenige Meßpunkte zugrunde. Die Messungen aus der Serie "A" liegen allgemein zu hoch (s. Abb. 7.12), dominieren aber die Anpassung im Bereich niedriger Energien. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte stimmen etwa mit den Messungen "B" überein. Das Auswertungsprogramm RUMP verwendet die Zieglerschen Werte für den Bremsquerschnitt, die jedoch zwischen 1.4 und 2 MeV um 7 bis 10 % zu hoch liegen [115, 116]. Dies stimmt wiederum gut mit den B-Werten überein. Darüber hinaus sind die mit den hier bestimmten Skalierungsfaktoren für RUMP analysierten Spektren aus Kap. 7.2.3 konsistent mit den TEM-Aufnahmen in Kap. 7.2.1. Gerade bei den niedrigen Primärenergien von MEIS ist es empfehlenswert, die Auswertung mit RUMP kritisch zu betrachten und eventuell Kalibrierungsmessungen für den Bremsquerschnitt durchzuführen.

8.2 Untersuchung von $FeSi_2$-Inseln auf Si(111)

8.2.1 TEM-Aufnahmen, Phasenbestimmung, Epitaxierelationen

Die Temperaturabhängigkeit des Inselwachstums (s Abb. 7.15) entspricht den theoretischen Vorhersagen von Venables et al. (vgl. Kap. 4). Die Cluster werden mit zunehmender Temperatur größer, und ihre Anzahldichte nimmt ab (s. Abb. 7.33). Erstaunlich ist das gleichzeitige Auftreten der Phasen α- und β-$FeSi_2$. Die lokalen Nukleationsbedingungen scheinen die Phase der Cluster zu bestimmen. Nach dem Phasendiagramm (s. Abb. 3.1) ist im Volumen in dem untersuchten Temperaturbereich nur die β-Phase stabil. Die Entstehung der $\alpha-FeSi_2$-Inseln dürfte auf Grenzflächeneffekte zurückzuführen sein, denn die Cluster dieser

Klasse bilden eher flache und ausgedehnte Formen mit ausgeprägt glatten Grenzflächen zum Substrat (s. Abb. 7.17). Darüber hinaus paßt sich die Facettierung der Inseln der dreifachen Symmetrie einer rechteckigen Grundfläche auf der hexagonalen Si(111)-Oberfläche an (s. Abb. 7.15 b)). Dies läßt auf eine im Vergleich zu β-$FeSi_2$ geringere Grenzflächenenergie zwischen den α-$FeSi_2$-Clustern und dem Substrat schließen. Die Ursache der in Abb. 7.23 zu erkennende "Sockelbildung" unter den α-$FeSi_2$-Inseln konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Die kleineren, eher linsenförmigen β-$FeSi_2$-Cluster wachsen etwa zu 2/3 ihrer Höhe in das Substrat hinein. Dabei beträgt die Höhe des vom Substrat eingeschlossenen Teils bis zu 20 % der Dicke der Pufferschicht (s. Abb. 7.14 und 7.20). Da die Pufferschicht in etwa 20 Minuten aufwächst, die Phase des gleichzeitigen Verdampfens von Eisen und Silizium aber nur eine Minute andauert, sind diese Inseln in das Substrat hineingewachsen und nicht von gleichzeitig aufgedampftem Silizium umgeben. Dabei vergrößert der Cluster seine Grenzfläche zum Substrat. Es scheint also trotz des im Überschuß aufgedampften Siliziums ein lokaler Siliziummangel zu herrschen, welcher die Ursache für das Hineinwachsen in das Siliziumsubstrat sein könnte. Es ist z. B. denkbar, daß die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Kondensation von Silizium auf einer β-$FeSi_2$-Insel sehr viel kleiner als die von Eisen ist. Daher würde vermehrt Eisen in den Cluster inkorporiert, während das Silizium über die Clusteroberfläche diffundierte. Das überschüssige Eisen diffundiert zur Unterseite der Insel und verbindet sich mit dem Siliziumsubstrat, wodurch die Bildungsenergie von β-$FeSi_2$ frei wird.

In Abb. 7.20 ist zu erkennen, daß die Phase der Insel in den oberen Atomlagen eine andere, vermutlich α-$FeSi_2$, ist. Möglicherweise besitzt α-$FeSi_2$ eine wesentlich geringere Oberflächenenergie als β-$FeSi_2$, so daß die Bildung einer zusätzlichen Grenzfläche zwischen den beiden Phasen energetisch überkompensiert wird. Skeide [19] fand bei der Allotaxie zigarrenförmige Ausscheidungen (vgl. Abb. 2.2), welche in den Spitzen die Phase β- und in der Mitte α-$FeSi_2$ aufwiesen. Daher könnte man den in Abb. 7.20 zu erkennenden Cluster als Anfangsstadium einer solchen zigarrenförmigen Ausscheidung betrachten. Es ist jedoch auch möglich, daß die Insel in einem sehr frühen Wachstumsstadium ausschließlich aus α-$FeSi_2$ bestand, das nach oben geschoben wurde.

Obwohl während des Aufdampfprozesses ähnliche Bedingungen herrschten wie bei Skeide [19], wurden sowohl für α- als auch für β-$FeSi_2$ andere Epitaxierelationen gefunden. Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Vorbehandlungen der Probenoberflächen zurückzuführen.

8.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und der kritischen Clustergröße

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendichte stabiler Cluster (s. Abb. 7.24) hat gezeigt, daß die Theorie der Oberflächendiffusion von Venables et al. auch bei Koevaporation und bei einer Reaktion der aufgedampften Materialien mit dem Substrat anwendbar ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Eisen auf Si(111) unter Allotaxiebedingungen von $E_d = (0.76 \pm 0.10)$ eV liegt im Bereich der Literaturwerte für ähnliche Experimente. So wurde z. B. die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Kobalt auf Si(111) zu 0.8 eV bestimmt [94]. Die Werte für Zinn, Germanium und Gallium auf Si(100) und Si(111) liegen zwischen 0.3 und 1.0 eV [104].

Die Anzahl der Atome in einer Insel kritischer Größe von $i = 3.3 \pm 0.4$ Eisenatomen ist im untersuchten Temperaturbereich ebenfalls mit verschiedenen Literaturwerten vergleichbar. Die Größe eines kritischen Clusters steigt mit der Temperatur, da seine Bildungsenergie groß genug sein muß, um thermische Anregungen zu kompensieren. So wurde bei Homoepitaxie von Silizium auf Si(100) bei 550 K ein Übergang von $i = 1$ zu $i = 3$ beobachtet [118]. Bei einer Temperatur von über 650 K wurde auf Si(111) eine kritische Clustergröße von etwa 5 ermittelt [119]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im untersuchten Temperaturbereich kein Übergang der kritischen Größe der $FeSi_2$-Cluster beobachtet.

8.2.3 Bestimmung der Form und Größenverteilung der Cluster mit MEIS

Obwohl die Clusterform auf dem TEM-Aufnahmen nicht immer mit den in der Simulation angenommenen Kugelzonen übereinstimmte, wurden eindeutige Tendenzen für die Temperaturabhängigkeit des Inselwachstums beobachtet. Dabei konnten die unterschiedlichen Formen der α- und β-$FeSi_2$-Cluster nicht berücksichtigt werden, da sonst die Zahl der Simulationsparameter zu hoch gelegen hätte.

Die Abnahme des Verhältnisses von Breite zu Höhe der Inseln mit steigender Temperatur (s. Abb. 7.30) bedeutet eine Minimierung der Ober- bzw. Grenzfläche im Verhältnis zum Volumen. Dieser energetisch günstigere Zustand kann allerdings erst dann erreicht werden, wenn die Beweglichkeit der Atome auf der Probenoberfläche groß genug ist. Untersuchungen bei Substrattemperaturen über 720°C würden vermutlich zu einer Annäherung an die Halbkugelform führen.

Die auf die mittlere Höhe der Cluster normierte Standardabweichung liegt bei allen Proben zwischen 0.25 und 0.33. Dies bestätigt das Gaußsche Verhalten der Größenverteilung, nach dem die Standardabweichung proportional zum Mittelwert der Verteilung wächst.

8.3 Untersuchung von $CoSi_2$-Inseln auf Si(100)

Bei der Untersuchung von $CoSi_2$ auf Si(100) konnten die Aufdampfraten unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nur schlecht kontrolliert werden. Bei der Allotaxietemperatur von etwa 450°C kommt es nicht zu dem erwarteten Inselwachstum. Eine mögliche Erklärung sind die unterschiedlichen Formen der Ausscheidungen während der Allotaxie bei $CoSi_2$ und $FeSi_2$. Während bei der Allotaxie von $FeSi_2$ zigarrenförmige Ausscheidungen entstehen (vgl. Abb. 2.2), entsprechen diejenigen aus $CoSi_2$ eher den kugelförmigen in Abb. 2.1 b). Bei der Allotaxie von $CoSi_2$ bilden sich zu Anfang bei geringen Co-Aufdampfraten sehr kleine Ausscheidungen, welche die Siliziummatrix beeinflussen. Dabei entstehen Kristallfehler und eine rauhe Probenoberfläche, die eventuell später die Bildung der größeren Ausscheidungen begünstigen. Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird nicht das rampenförmige Aufdampfprofil durchlaufen, sondern mit der Peakkonzentration begonnen, so daß das $CoSi_2$ auf einem idealen Substrat aufwächst. Daher ist es wahrscheinlich, daß andere Wachstumseigenschaften auftreten als bei der Allotaxie in diesem Stadium, und ein eher zweidimensionales Wachstum eintritt.

9 Zusammenfassung

Die Allotaxie ist ein neues, vielversprechendes Verfahren zur Herstellung von Heterostrukturen zwei- oder mehrkomponentiger Systeme. Während der Prozeß der Ostwald-Reifung bei der Temperung weitgehend verstanden wurde, war bisher über die Entstehung der Größenverteilung der Ausscheidungen beim Aufdampfen nur wenig bekannt. Das Ziel dieser Arbeit war es, das Wachstum von $FeSi_2$-bzw. $CoSi_2$-Clustern auf Si(111) bzw. Si(100)-Oberflächen unter Allotaxiebedingungen zu untersuchen. Daher wurde Eisen oder Kobalt in einem Verhältnis zu Silizium von etwa 1:3 aufgedampft.

Die Substrattemperatur bei der Untersuchung von $FeSi_2$-Clustern auf Si(111) wurde im Bereich zwischen 580 und 720°C variiert. Es bildeten sich zwei unterschiedliche Arten von Clustern, wobei die Phasen α- und β-$FeSi_2$ beobachtet wurden. Dabei nimmt die α-Phase etwa 85 % des Gesamtvolumens des Eisensilizids ein. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, denn die Phase α-$FeSi_2$ ist im Volumen erst ab einer Temperatur von 937°C stabil, so daß die Entstehung dieser Phase auf Grenzflächeneffekten beruhen muß. Die α-$FeSi_2$-Inseln sind flach und ausgedehnt und bilden zum Substrat eine glatte Grenzfläche aus. Die bisher noch nie beobachtete Epitaxierelation lautet (001)α-$FeSi_2$ ≈ 10° verkippt ∥ (111)Si.

Die β-$FeSi_2$-Cluster sind wesentlich kleiner als diejenigen der α-Phase. Sie besitzen eine eher kugel- oder linsenartige Form und wachsen zu etwa 2/3 ihrer Höhe in das Substrat hinein. Die Epitaxierelation wurde zu (100)β-$FeSi_2$ ∥ (111)Si bestimmt. Es wurde darüber hinaus beobachtet, daß die obersten Atomlagen aus einer anderen Phase, vermutlich α-$FeSi_2$, bestehen. Diese Cluster können als Keime der bei der Allotaxie entstehenden zigarrenförmigen Ausscheidungen betrachtet werden. Diese bestehen in den Spitzen aus β- und in der Mitte vorwiegend aus der Phase α-$FeSi_2$.

Die Temperaturabhängigkeit der Anzahldichte der $FeSi_2$-Cluster auf Si(111) hat ergeben, daß die Theorie der Oberflächendiffusion von Venables et al. (vgl. Kap. 4) auch bei Kodeposition zweier Materialien anwendbar ist. Die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Eisen auf Si(111) unter Allotaxiebedingungen wurde zu $E_d = (0.76 \pm 0.10)$ eV bestimmt. Für die kritische Clustergröße ergab sich ein Wert von $i = 3.3 \pm 0.4$ Eisenatomen. Dies bedeutet, daß ein $FeSi_2$-Cluster, der mindestens vier Eisenatome enthält, auf der Substratoberfläche als stabil angesehen werden kann.

Durch den Aufbau eines neuen zweidimensionalen elektrostatischen Detektors in der MEIS-Anlage konnte die Meßzeit bzw. die Ionendosis wesentlich verringert werden. Die zweidimensionalen Spektren wurden mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten

Bremsquerschnitten ausgewertet. Während der Bremsquerschnitt von Helium in Eisen mit den Zieglerschen Werten [113] vergleichbar war, zeigten sich bei den Ergebnissen für Silizium erhebliche Abweichungen nach unten. Mit Hilfe einer Simulation wurden die Spektren unter der Annahme kugelzonenförmiger Cluster und unter der Voraussetzung einer Gaußschen Größenverteilung angepaßt. Dabei ergab sich eine etwa lineare Abnahme der Oberflächenbedeckung bei einem gleichzeitigen linearen Anstieg der mittleren Inselhöhe mit der Aufdampftemperatur. Darüber hinaus sank das Verhältnis der mittleren Clusterbreite zur -höhe linear von etwa 7.5 auf 4.5.

Die Untersuchung von $CoSi_2$ auf Si(100) hat sich aufgrund der schwierig zu kontrollierenden Aufdampfraten als problematisch erwiesen. Bei einer Substrattemperatur von etwa 450°C kam es im Gegensatz zur Allotaxie nicht zu einem Inselwachstum, sondern es bildete sich eine flache, von Löchern durchsetzte Schicht. Eine Erhöhung der Substrattemperatur ergab einen Übergang zum Inselwachstum bei etwa 600°C. Diese Unterschiede zu den Beobachtungen bei der Allotaxie sind vermutlich auf die Größenverteilung der $CoSi_2$-Ausscheidungen zurückzuführen. Die kleineren Inseln, die zu Anfang der rampenförmigen Aufdampfrate bei der Allotaxie entstehen, beeinflussen wahrscheinlich das Wachstum der darüberliegenden durch Kristallfehler in der Siliziummatrix. Daher konnten bei der Probenherstellung nicht alle Allotaxiebedingungen erfüllt werden. Allerdings können diese Experimente dazu beitragen, den Einfluß der kleineren Ausscheidungen auf das Wachstum der nachfolgenden zu untersuchen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von $FeSi_2$ bzw. $CoSi_2$-Clustern auf Si(111) bzw. Si(100)-Oberflächen unter Allotaxiebedingungen haben vor allem für das System Eisen / Silizium mit der Bestimmung der Aktivierungsenergie und der kritischen Clustergröße wichtige Ergebnisse geliefert, die für eine systematischere Anwendung der Allotaxie von Nutzen sein werden.

10 Literaturverzeichnis

[1] A. Rizzi, H. Moritz, H. Lüth, J. Vac. Sci. Techn. A9 (3), 912 (1991)

[2] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Auflage, Wiley New York (1981)

[3] S. Mantl, Mater. Sci. Rep. 8, 1 (1992)

[4] S. Mantl und H.L. Bay, Appl. Phys. Lett. 61 (3), 267 (1992)

[5] W. Ostwald, Z. Physik. Chem. 34, 495 (1900)

[6] C. Wagner, Zeitschr. f. Elektrochemie 65 (7/8), 581 (1961)

[7] J. Chevrier, J.Y. Natoli, I. Berbezier, A.Ronda, J. Derrien, Solid State Phenomena 32-33, 39 (1993)

[8] T.E Crumbacker, J.Y. Natoli, I. Berbezier, J. Derrien, J. Christ. Growth 127, 158 (1993)

[9] L.T. Vinh, J. Chevrier, J. Derrien, Phys. Rev. B46 (24), 15946 (1992)

[10] D. Freundt, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1994)

[11] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes , J.P. Garno und J.M. Gibson, MRS Symp. Proc. 74, 481 (1987)

[12] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes , J.P. Garno und J.M. Gibson, Appl. Phys. Lett. 50, 95 (1987)

[13] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes , J.P. Garno und R. Hull, MRS Symp. Proc 100, 3 (1988)

[14] R. Jebasinski, *Dissertation*, Universität zu Köln (1993), Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-2738 (März 1993)

[15] K. Radermacher, *Dissertation*, RWTH Aachen (1993), Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-2792 (Juli 1993)

[16] K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker und H. Lüth, Appl Phys. Lett. 59, 2145 (1991)

[17] K.J. Reeson, Nucl. Instr. und Meth B19/20, 269 (1987)

[18] A. Schüppen, *Dissertation*, RWTH Aachen (1993)

[19] O. Skeide, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994), Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-2869 (Januar 1993)

[20] K.H. Näser, *Physikalische Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1960)

[21] D.A Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 115 (1981)

[22] I.M. Lifschitz und V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 34, 35 (1961)

[23] L.C. Brown, Scripta Metall. 21, 693 (1987)

[24] Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 21 (1984)

[25] F.A. Sidorenko, P.V. Gel'd, L.B. Dubrovskaya, *Physics of metals and metallurgy*, New York, 8, 456 (1959)

[26] J. Chevrier, P. Stocker, Le Than Vinh, J.M. Gay, J. Derrien, Europhys. Lett. 22 (6), 449 (1993)

[27] X.W. Lin., M. Behar, L. Desimoni, H. Bernas, Z. Liliental-Weber und J. Washburn, Appl. Phys. Lett. 63, 105 (1993)

[28] G. Crecelius, K. Radermacher und Ch. Dieker, J. Appl. Phys. 73, 4848 (1993)

[29] A. Waldhauer, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin und R. Pinchaux, Proc. of the 4th Int. Conf. on the Formation of Semiconductor Interfaces, Jülich (1993)

[30] N. Abrikosov, Ivz. Akad. Nauk SSSR 20, 137 (1956)

[31] P.Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques, Acta. Cryst. B27, 1209 (1971)

[32] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh und J.E. Mahan, Appl. Surf. Sci. 56-58, 382 (1992)

[33] N. Cherief, R.C. Cinti, M De Crescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan und J.Y. Veuillen, Appl. Surf. Sci. 41/42, 241 (1989)

[34] N. Cherief, C. D'Anterroches, R.C. Cinti, T.A. Nguyen Tan und J. Derrien, Appl. Phys. Lett. 55, 1671(1989)

[35] Ch. Stuhlmann J.Schmidt, und H. Ibach, J. Appl. Phys. 72, 5905 (1992)

[36] S. Lagomarsino, F. Scarinci, G. Savelli, C. Giannini, P. Castrucci, und M.G. Grimaldi, J. Appl. Phys. 71, 1224 (1992)

[37] S. Lagomarsino, F. Scarinci, C. Giannini, P. Castrucci, G. Savelli, J. Derrien, J. Chevrier, V. LeThan und M.G. Grimaldi, J. Vac. Sci. Technol. B9, 2433 (1991)

[38] 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)

[39] D. Gerthsen, K. Radermacher, Ch. Dieker und S. Mantl., J. Appl. Phys. 71, 3788 (1992)

[40] H. Sirringhaus, N. Onda, E. Müller, P. Müller, R. Stadler und H. von Känel, Phys. Rev. B 47, 10567 (1993)

[41] H. Ch. Schäfer, B. Rösen, H. Moritz, A.Rizzi, B. Lengeler, H. Lüth und D. Gerthsen Appl. Phys. Lett. 62, 2271 (1993)

[42] 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)

[43] S. Kennou, N. Cherief, R.C. Cinti und T.A. Nguyen Tan, Surf. Sci. 211/212, 685 (1989)

[44] 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)

[45] N. Cherief, J.Y. Veuillen, T.A. Nguyen Tan, R. Cinti und J. Derrien, Vacuum 41, 1350 (1990)

[46] K.M. Geib, J.E. Mahan, R.G. Long, M. Nathan und G. Bai, J. Appl. Phys. 70 (3), 1730 (1991)

[47] N.E. Christensen, Phys. Rev. B42, 7148 (1990)

[48] L. Martinage, A. Pasturel, D. Papaconstantopoulos und F. Cyrot-Lackmann, Physica Scripta 42, 363 (1990)

[49] H. Moritz, B. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi und H. Lüth, J. Vac. Sci. Technol. B10, 1704 (1992)

[50] A.L. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal und R. Miranda, Ultramicroscopy 42-44, 845 (1992)

[51] J. Chevrier, V. Le Thanh, S. Nietsche und J. Derrien, Appl. Surf. Sci. 56-58, 438 (1992)

[52] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder, H. von Känel Appl. Surf. Sci. 56-58, 421-426 (1990)

[53] N. Onda, J. Henz, E. Müller, H. von Känel, C. Schwarz und R.E. Pixley, Helv. Phys. Acta 64, 363 (1990)

[54] Le Thanh Vinh, J. Chevrier und J. Derrien, Phys. Rev. B46, 15946 (1992)

[55] M.G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella und S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. 60, 1132 (1992)

[56] J. Desimoni, X.W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, H. Bernas, und M. Behar, Nucl. Instr. and Meth. B80/81, 755 (1993)

[57] H. von Känel, K.A. Mäder, E. Müller, N. Onda und H. Stirringhaus, Phys. Rev. B45, 13807 (1992)

[58] 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)

[59] G.W. Rubloff, Surf. Sci. 132, 268 (1983)

[60] C. Calandra, O. Bisi und G. Ottaviana, Surf. Sci. Rep. 4 (1984)

[61] 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)

[62] J.H. Weaver, A. Franciosi und V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B29, 3293 (1984)

[63] B. Rösen, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1991)

[64] E. Fawcet, Adv. Phys. 13, 139 (1964)

[65] K. Radermacher, S. Mantl, D. Gerthsen, Ch. Dieker, und H. Lüth, Nucl. Instr. and Meth. B80/81, 831 (1993)

[66] 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)

[67] T. Hirano und M. Kaise, J. Appl. Phys. 68, 627 (1990)

[68] U. Birkholz und A. Frühauf, Phys. Stat. Solidi 34, K181 (1969)

[69] U. Birkholz und J. Schelm, Phys. Stat. Solidi 27, 413 (1968)

[70] D. Adler und H. Brooks, Phys. Rev. 155, 826 (1967)

[71 A.V. de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, Europhys. Lett. 68 (4), 585 (1992)

[72] M. de Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti, und J. Derrien Phys. Rev. B42, 5871 (1990)

[73] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro, und R. Miranda, Phys. Rev. B45, 14042 (1992)

[74] K. Radermacher, R. Carius und S. Mantl, Nucl. Instr. and Meth. B (1993)

[75] M.C Bost und J.E. Mahan, J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985)

[76] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber und N. Nesper, J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990)

[77] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci und P. Castrucci, Phys. Rev. B45, 8822 (1992)

[78] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief, und R:C. Cinti, J. Appl. Phys. 69, 352 (1991)

[79] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier und Y. Shapira, Appl, Phys. Lett. 60, 956 (1992)

[80] K. Maex, A. Lauwers, M. Van Hove, W. Vandervorst und M. Van Rossum Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 279, 869 (1992)

[81] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagramms*, American Society for Metals, Metals Park (1986)

[82] I. Michel, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1993)

[83] C.W.T Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, J. Hornstra und C.N.A.M. Aussems, J. Appl. Phys. 71, 5 (1992)

[84] D. Cherns, J.C.H. Spence, G.R. Anstis und J.L. Hutchinson, Phil. Mag.A46 (1), 849 (1982)

[85] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 60 (4), 313 (1988)

[86] C.W.T Bulle-Lieuwma, *Transmission Electron Microscopy of Epitaxial Cobaltdisilicide*, Philips Research Laboratories (1991)

[87] D. Cherns, C.J.D. Hethrington und C.J. Humphreys, Phil. Mag A64 (2), 255 (1991)

[88] D. Loretto, J.M. Gibson und S.M. Yalisove, Phys.. Rev. Lett. 63 (3), 298 (1989)

[89] J.A. Venables, G.D.T. Spiller und M. Hanrücken, Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984)

[90] J.A. Venables, Phys. Rev. B36 (8), 4153 (1987)

[91] J.A. Venables, Surf. Sci. 299/300, 798 (1994)

[92] J.A. Venables, Vacuum 33 (10-12), 701 (1983)

[93] J.A. Venables, Philosophical Magazine 27 (3), 697 (1972)

[94] P. A. Bennett and S. A. Parikh, J. Vac Sci. Technol. A11 (4), 1680 (1993)

[95] W.K. Chu, J.W. Mayer und M.A. Nicolet, *Backscattering Spektrometry*, North Holland Publishing Company, New York (1978)

[96] N. Bohr, Phil. Mag. 30, 581 (1915)

[97] J.F. van der Veen, Surf. Sci. Rep. 5 (5/6), 1 (1985)

[98] G. Ertl., J. Küppers eds., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985)

[99] M. Prutton eds., *Surface Physics*, Clarendon Press, Oxford (1975)

[100] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London (1974)

[101] H. Raether, *Solid State Excitations by Electrons*, Springer Tracts in Modern Physics 38, 68 (1965)

[102] C. Dudda, *persönliche Mitteilung*

[103] S. Popovic, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1991), Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-2516 (August 1991)

[104] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow, Surf. Sci. Rep. 16, 377 (1992)

[105] B. Holländer, *Dissertation*, Universität zu Köln (1991) Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-2498 (Juli 1991)

[106] High Voltage Engineering Europa B.V., Amersfoort, Niederlande, *Toroidal Electrostatic Analyzer, Set up Instructions*

[107] H. Kersten, Micro Channel Plate Report, Technische Informatie Post, AMOLF Nr. 89/82, FOM Nr. 54.246a, FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica, Amsterdam-Watergraafsmeer (1982)

[108] H. Kersten, Micro Channel Plate Report, Technische Informatie Post, AMOLF Nr. 71/83, FOM Nr. 54.246-2, FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica, Amsterdam-Watergraafsmeer (1983)

[109] R.M. Tromp, M. Copel, M.C. Reuter, M. Horn von Hoegen, J. Speidell und R. Kondijs Rev. Sci. Instr. 62, 2679, 1991

[110] Quantar Technology Inc. Santa Cruz, CA, USA, *Model 2401 Position analyzer - installation and maintenance manual* (1991)

[111] A. Ishizaka und Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986)

[112] U. Gassig, *persönliche Mitteilung zu noch nicht abgeschlossenen Experimenten im Rahmen der Dissertation*, ISI, KFA Jülich (1994)

[113] J.F. Ziegler, *Helium, Stopping Powers and Ranges in All Elements*, Pergamon, New York (1977)

[114] L.R. Doolittle, Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B9, 344 (1985)

[115] K. Schmidt und B. Holländer, *persönliche Mitteilung*

[116] A. Climent-Font, U. Wätjen und H. Bax, Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B71, 81 (1992)

[117] G.V. Samsonov und I.M. Vinitskie, *Handbook of refractory compounds*, IFI Plenum Press, New York (1980)

[118] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb und M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 66, 1998 (1991); Surf. Sci. 268, 275 (1992)

[119] B. Voigtländer und A. Zinner, Surf. Sci. Lett. 292, L775 (1993)

11 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit durch ihre Mithilfe, Beratung oder ihr Interesse beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

Herrn Dr. habil. S. Mantl für die Möglichkeit, diese Diplomarbeit im Institut für Schicht- und Ionentechnik der KFA Jülich durchführen zu können,

Herrn Dr. B. Holländer als meinem Betreuer, der entscheidend am Aufbau des zweidimensionalen Detektors beteiligt war, und mir stets mit seiner Kompetenz, vor allem auf dem Gebiet von RBS und MEIS, zur Seite stand,

Frau S. Mesters für die unermüdliche Produktion von TEM-Aufnahmen und Beugungsbildern, die entscheidend zum Erfolg dieser Untersuchungen beigetragen haben,

Frau C. Dieker für die hochaufgelösten TEM-Bilder,

Herrn Dr. G. Crecelius für die EELS-Untersuchungen und die ausführlichen Erklärungen zu dieser Analysemethode,

Herrn W. Michelsen für die stets zuverlässige Betreuung des 500 kV - Beschleunigers und seine Hilfe bei allerlei technischen Schwierigkeiten mit der Aufdampfanlage,

Frau L. Schätzler für die Entwicklung der zum Betrieb der MEIS-Anlage notwendigen Software,

der "Tandetron-Mannschaft" für einen guten Strahl an der RBS-Anlage,

Herrn Dr. K. Radermacher für die Tips rund um das System Eisensilizid,

Herrn Dr. B. Voigtländer und Herrn Dr. R. Butz für die freundliche Beratung bei Diffusionsproblemen,

Herrn Dr. W. Jäger für die Deutung der $CoSi_2$-Beugungsbilder,

Herrn M. Gebauer für den Einsatz aller Beziehungen bei der schnellen Beschaffung diverser Ersatzteile,

den "Computerfreaks" Herrn W. Janssen, Herrn A. Dahmen, Herrn DP. F. Rüders und Herrn L. Beckers für die geduldige Hilfe bei vielen Problemen mit den Rechnern und Programmen,

allen "Korrekturlesern",

und vor allem Frau C. Dudda für die freundliche Einarbeitung und die kurzweiligen ersten drei Monate meiner Arbeit

und der besonders netten Arbeitsgruppe "Ionentechnik", in der es kein Problem war, vorübergehende Frustrationen und Motivationsprobleme schnell zu überwinden.

Ich erkläre, daß ich diese Arbeit selbständig und ohne andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfaßt habe.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2962
September 1994
ISSN 0944-2952