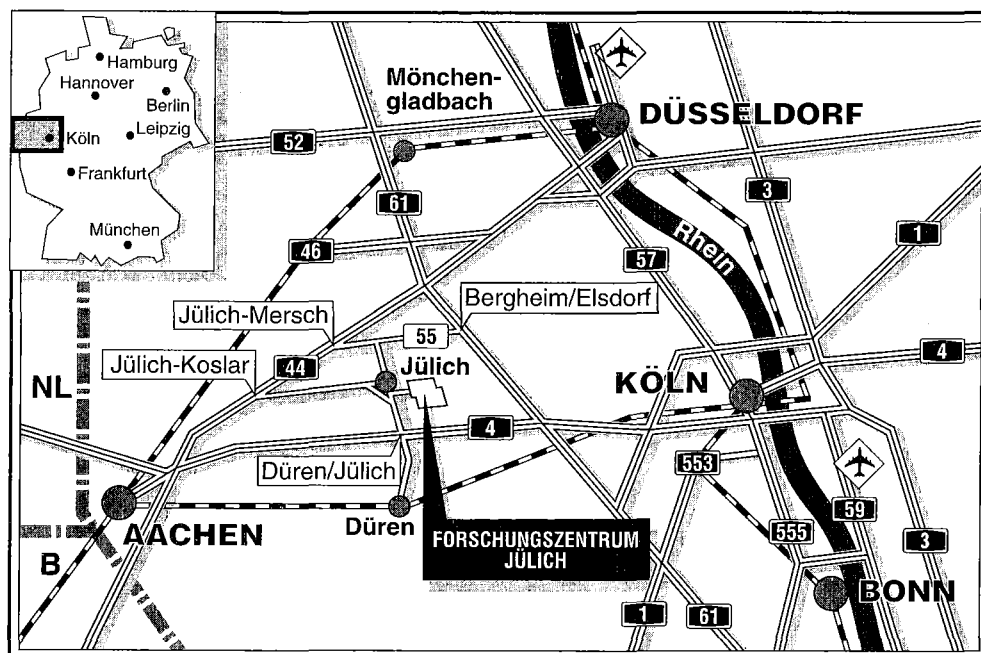


Institut für Festkörperforschung

**Elektronische Struktur von Silizium-
karbid-Polytypen untersucht mit
Weichröntgenspektroskopie**

Christoph Ellmers



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3204

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3204

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Elektronische Struktur von Silizium- karbid-Polytypen untersucht mit Weichröntgenspektroskopie

Christoph Ellmers

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	3
2 THEORETISCHE BESCHREIBUNG	7
2.1 ABSORPTION UND EMISSION	7
2.2 INELASTISCHE STREUUNG	12
3 EXPERIMENTELLER AUFBAU	19
3.1 ABSORPTIONSMESSUNG	20
3.2 EMISSIONSMESSUNG	22
4 SILIZIUMKARBID	25
4.1 POLYTYP	26
5 WEICHRÖNTGENSPEKTROSKOPIE: ERGEBNISSE UND DISKUSSION	29
5.1 WEICHRÖNTGENABSORPTION	29
5.1.1 Vergleich mit Literatur	32
5.2 WEICHRÖNTGENEMISSION	34
5.2.1 SXE-Spektren an der Kohlenstoffkante	34
5.2.2 SXE-Spektren an der Siliziumkante	40
5.2.3 Vergleich mit Literatur	46
5.3 RESONANTE INELASTISCHE STREUUNG AN 3C-SiC	48
5.3.1 X RIS an der Kohlenstoffkante	49
5.3.2 X RIS an der Siliziumkante	55
5.4 RESONANTE INELASTISCHE STREUUNG AN 6H- UND 4H-SiC	63
6 ZUSAMMENFASSUNG	69
7 REFERENZEN	71
8 DANKSAGUNG	75

1 Einleitung

Seit ihrer Entdeckung vor einhundert Jahren spielt die Röntgenstrahlung eine wichtige Rolle in der modernen Physik. Aus den Ergebnissen von Experimenten mit Röntgenstrahlung konnte die Quantenphysik entwickelt und das Periodensystem aufgestellt werden. Auch heute noch wird Röntgenstrahlung vielfältig zur Untersuchung von Materie eingesetzt, z. B. können durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie die Energieniveaus der Elektronen in Atomen und Molekülen untersucht werden.

Die meisten physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers werden durch die Verteilung der Elektronen besonders im Bereich von Valenz- und Leitungsband bestimmt. Diese Energiebänder entstehen, weil bei einem Festkörper, der aus einer Vielzahl von Atomen besteht, die schwach gebundenen Elektronenniveaus so dicht beieinander liegen, daß sich quasi ein Kontinuum ergibt. Die Valenzelektronen der einzelnen Atome werden dabei delokalisiert und bilden kontinuierliche Bänder. Das oberste Band, das besetzte Zustände enthält, wird Valenzband genannt. In Halbleitern und Isolatoren ist dieses Valenzband vollständig gefüllt. Das niedrigste Band, das unbesetzte Zustände aufweist, heißt Leitungsband. Zwischen Valenz- und Leitungsband befindet sich bei Halbleitern und Isolatoren ein Energiebereich in dem keine Zustände liegen. Dies ist die sog. Bandlücke.

Die Zustände der Rumpfelektronen bleiben dagegen auch im Festkörper lokalisiert und behalten ihren atomaren Charakter. Sie zeigen nur geringe Veränderungen ihrer energetischen Position gegenüber dem freien Atom.

Zur Ermittlung der elektronischen Struktur auch von Festkörpern ist die Röntgenspektroskopie ein nützliches Hilfsmittel. So können die besetzten Zustände spektroskopiert werden, indem man Übergänge aus dem Valenzband in Rumpfniveaus durch Emissionsexperimente untersucht. Zur Spektroskopie der unbesetzten Zustände untersucht man Übergänge aus einem Rumpfniveau in das Leitungsband. Die Bindungsenergien von Rumpfelektronen liegen im Bereich von etwa 10 eV bis 100 keV und bilden damit den Energiebereich von Röntgenstrahlen. Bei hohen Energien können allerdings die Strukturen der Bänder nicht mehr aufgelöst werden, weil die Lebensdauerverbreiterung auf Grund von größeren Zerfallsraten der angeregten Zustände groß wird. Deshalb beschränkt man sich meistens auf den Bereich der weichen Röntgenstrahlung. Diese wird gewöhnlich als der Energiebereich verstanden, in dem Röntgenstrahlung von Luft unter

atmosphärischem Druck absorbiert wird, die Bezeichnung ist in der Literatur aber nicht einheitlich.¹

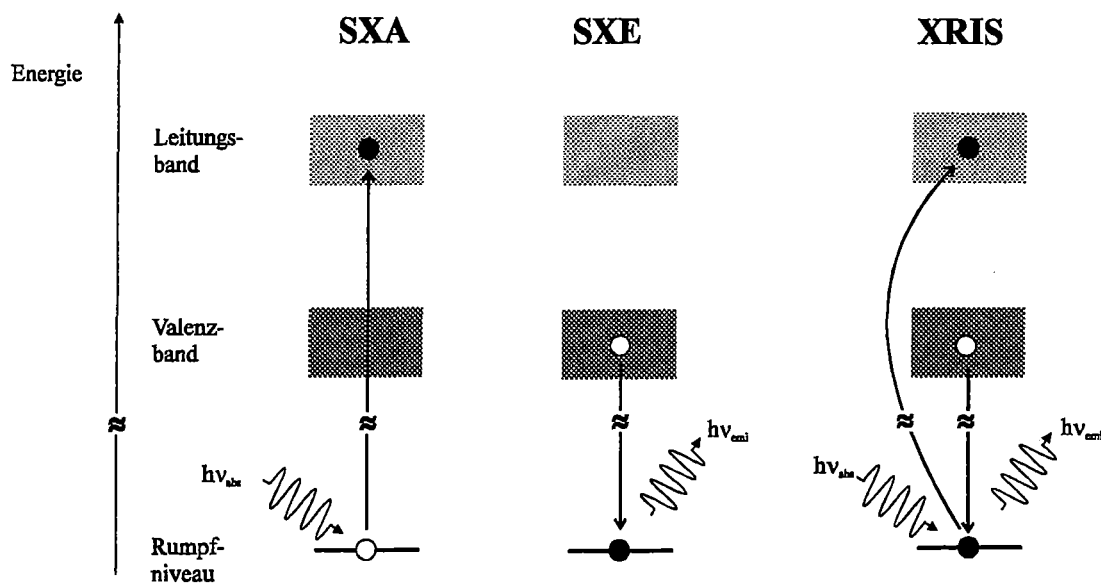


Abbildung 1.1 Vergleich der Weichröntgenabsorption mit der -emission und der resonanten inelastischen Streuung in schematischer Darstellung der Energieniveaus

Eine weitere Unterteilung des Röntgenspektralbereichs ergibt sich aus experimentellen Gründen, denn unterhalb von 1000 eV ist keine Bragg-Reflexion mehr möglich, da die Wellenlängen größer werden als die Abstände der Gitterebenen der meisten natürlichen Materialien. Für Energien von 30 bis 1000 eV werden deshalb Reflexionsgitter benutzt, die mit streifendem Einfall betrieben werden. Diese Geometrie ist notwendig, da oberhalb von 30 eV alle Materialien stark absorbieren und die Reflektivität nur noch für Einfallswinkel nahe 90° ausreichend groß ist.

Im Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung ist mit 99,9 % der Auger-Prozeß der dominierende Zerfallskanal eines Rumpflochs, dabei füllt ein Elektron das Rumpfloch auf und die freiwerdende Energiedifferenz wird an ein weiteres Elektron abgegeben, das den Festkörper damit verlassen kann. Obwohl nur in 0,1 % der Zerfälle die Emission eines Röntgenquants stattfindet, bietet die Weichröntgenemissionspektroskopie (SXE, von engl. soft x-ray emission spectroscopy) einige Vorteile: Sie ist nicht oberflächenempfindlich, da weiche Röntgenstrahlen eine Eindringtiefe in der Größenordnung von 1000 Å aufweisen, und sie ist elementspezifisch, da die Bindungsenergien der Rumpfniveaus für jedes Element verschieden sind. Außerdem ergeben sich

¹ Auf Grund dieser Absorption an Luft muß Weichröntgenspektroskopie unter Vakuumbedingungen betrieben werden.

keine Aufladungsprobleme. Die gleichen Vorteile gelten auch für die Weichröntgenabsorptionsspektroskopie (SXA, von engl. soft x-ray absorption spectroscopy).

Um die SXA als Funktion der Energie des einfallenden Photons messen zu können, benötigt man monochromatisierte Röntgenstrahlung, deren Photonenenergie kontinuierlich verstellt werden kann. Auch für die SXE ist eine solche Strahlung nützlich, da das für den Emissionsprozeß notwendige Rumpfloch hiermit selektiv, durch Anpassen der Photonenenergie an die Bindungsenergie des Rumpfloches angeregt werden kann. Die Synchrotronstrahlung stellt im Röntgenbereich eine Strahlung dar, die über einen weiten kontinuierlichen Energiebereich hohe Intensität aufweist. Mit Hilfe von geeigneten Monochromatoren bietet sie ein hervorragendes Hilfsmittel für die Weichröntgenspektroskopie.

Bei solchen Synchrotronexperimenten wurde in den letzten Jahren erkannt, daß Absorption und Emission nicht völlig unabhängig voneinander ablaufen, sondern als resonanter inelastischer Streuprozess (XRIS, von engl. (soft) x-ray resonant inelastic scattering). Dies zeigt sich in einer Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Anregungsenergie und ist besonders deutlich in der Nähe von Absorptionskanten. Dabei spielt die Erhaltung des Kristallimpulses k eine Rolle, so daß die Bandstruktur untersucht werden kann. XRIS-Spektren wurden bisher von kristallinem Silizium [13, 15, 61], Diamant [14] und Graphit [17] veröffentlicht. Daß die langreichweitige Ordnung und damit ein definierter Kristallimpuls eine Voraussetzung für XRIS ist, konnte gezeigt werden, da Emissionsspektren von amorphem Si keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufweisen [15].

Nachdem also Silizium und Kohlenstoff bereits untersucht worden sind, lag es nahe, auch die Verbindung dieser Materialien mit XRIS zu spektroskopieren. Dies wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit neben SXA- und SXE-Messungen durchgeführt. Es handelt sich dabei um eines der ersten² XRIS-Experimente an einer Verbindung, wobei die elementspezifische Eigenschaft der XRIS ausgenutzt werden konnte. Siliziumkarbid tritt in einer großen Anzahl von verschiedenen Modifikationen auf, die sich nur in ihrer langreichweitigen Ordnung unterscheiden, und deshalb auch in den XRIS-Spektren Unterschiede zeigen. Von diesen Modifikationen wurden 3C-, 6H- und 4H-SiC untersucht.

² Erst vor kurzem wurde XRIS von BN veröffentlicht [18].

Die Experimente wurden am Strahlrohr BW3 des HASYLAB am DESY in Hamburg durchgeführt.

2 Theoretische Beschreibung

2.1 Absorption und Emission

In diesem Abschnitt soll die theoretische Beschreibung der SXA und SXE Prozesse dargestellt werden. Zunächst wird dies in einem „Zwei-Stufen-Bild“ geschehen, in dem Absorption und Emission als zwei voneinander unabhängige Vorgänge betrachtet werden. Die Anwendbarkeit dieses Bildes wird in Abschnitt 2.2 diskutiert.

In Abbildung 2.1 sind die zwei Stufen skizziert: Im ersten Schritt wird das System von einem Grundzustand durch Absorption eines Photons in einen Zwischenzustand angeregt; die Energie des Zwischenzustands ist um die Energie des absorbierten Photons $h\nu_{\text{abs}}$ größer als die des Grundzustands. Im zweiten Schritt geht das System von diesem Zwischenzustand in einen Endzustand über, der bei niedrigerer Energie liegt. Dabei wird ein Photon mit der Differenzenergie $h\nu_{\text{emi}}$ der Zustände emittiert.

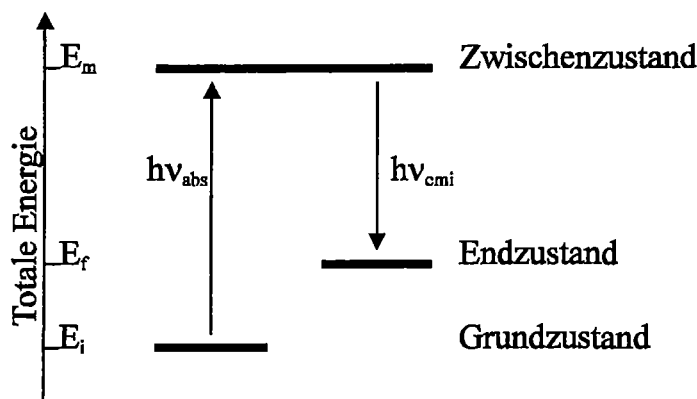


Abbildung 2.1: Absorption und Emission im Zwei-Stufen-Bild auf der Skala der totalen Energie. Die Photonenenergien ergeben sich zu $h\nu_{\text{abs}} = E_m - E_i$ und $h\nu_{\text{emi}} = E_m - E_f$.

Die betrachteten Zustände beinhalten im allgemeinen mehr als ein Elektron, so daß Coulomb-Wechselwirkung und quantenmechanische Korrelationen zwischen diesen nicht auszuschließen sind. In Materialien mit breiten Bändern sind diese Korrelationseffekte im allgemeinen vernachlässigbar, da die Wechselwirkungsenergie kleiner ist als die Unterschiede in der kinetischen Energie der Bandzustände. Deshalb kann die Ein-Elektron-Näherung für die folgende Betrachtung benutzt werden.

Die theoretische Größe, welche die Absorption beschreibt, ist der totale Wirkungsquerschnitt $\sigma(h\nu)$. Im Bereich der weichen Röntgenstrahlung wird σ fast vollständig durch elektronische Anregung bestimmt (s. Abbildung 2.2).

Mit der Anzahl der Atome pro Volumeneinheit N_V definiert man den Extinktions- oder linearen Absorptionskoeffizienten μ :

$$\mu(h\nu) = N_V \cdot \sigma(h\nu). \quad (2.1)$$

Hiermit erhält man für die Intensität I von Röntgenstrahlung nach einer Durchdringungslänge x in einer Probe

$$I(h\nu, x) = I_0 \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot x}, \quad (2.2)$$

wobei I_0 die Anfangsintensität des einfallenden Strahls ist.

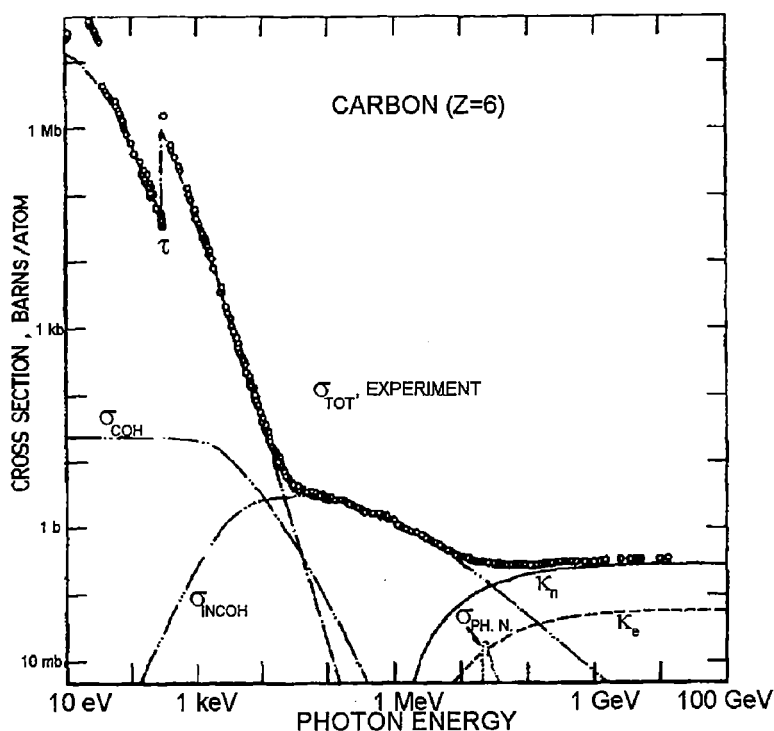


Abbildung 2.2: Totaler Wirkungsquerschnitt für Photonen in Kohlenstoff. τ ist der Anteil, der durch elektronische Anregung bestimmt wird. Für weitere Details sei auf die Literatur verwiesen [7].

Wir wollen die theoretische Beschreibung der SXA- und SXE-Prozesse mit Fermis Goldener Regel beginnen, die die Übergangsrate $\omega_{i \rightarrow f}$ von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ beschreibt:

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - h\nu). \quad (2.3)$$

Der Operator $\hat{V}$ beschreibt dabei die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron. Eine exakte Betrachtung dieses Operators ist für unsere Zwecke nicht notwendig, da im Bereich weicher Röntgenstrahlung die Dipolnäherung anwendbar ist. Dies liegt daran, daß die atomaren Dimensionen, und damit auch die Ausdehnung der Wellenfunktionen der Rumpfelektronen, klein ist gegenüber den Wellenlängen der weichen Röntgenphotonen. In guter Näherung gilt daher $\hat{V} \propto \underline{\varepsilon} \cdot \underline{r}$, wobei $\underline{\varepsilon}$ die Polarisationsrichtung beschreibt.

Fermis Goldene Regel bezieht sich in der Form von Gleichung (2.3) auf Übergänge zwischen diskreten Zuständen. Betrachtet man bei SXE und SXA Übergänge zwischen diskreten (Rumpf-) Niveaus und einem Kontinuum von Zuständen (Valenz- bzw. Leitungsband), so muß Fermis Goldene Regel über dieses Kontinuum integriert werden, so daß sich mit der Zustandsdichte ρ die Übergangsrate zu

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle f | \hat{r} | i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \quad (2.4)$$

ergibt.

Die Übergangsrate ist also sowohl vom Matrixelement als auch von der Zustandsdichte DOS (von engl. density of states) abhängig.

Aus der Winkelintegration über das Matrixelement erhält man durch den Dipoloperator $\hat{r}$ die Dipolauswahlregeln

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = \pm 1, 0 \quad \Delta s = 0 \quad (2.5)$$

mit dem Bahndrehimpuls l , dessen z -Komponente m und dem Spin des Elektrons s .

Zunächst erscheinen diese Auswahlregeln überraschend, weil ein Drehimpuls für Zustände mit Translationssymmetrie nicht wohldefiniert ist. Im Festkörper haben die Valenz- und Leitungsbandzustände Translationssymmetrie. Es ist allerdings möglich, diese Zustände lokal nach atomaren Zuständen, die einen definierten Drehimpuls besitzen, zu entwickeln [8,9]. Die Auswahlregeln haben damit zur Folge, daß das Elektron bei der SXA nur in solche Zustände des

Leitungsbands übergeht – und bei der SXE nur aus den entsprechenden Zuständen des Valenzbandes stammt, deren Entwicklung Wellenfunktionen mit entsprechendem l enthält. Also trägt nur die partielle Zustandsdichte, das bedeutet die Projektion der Zustandsdichte auf Zustände mit wohldefiniertem Drehimpuls, zum SXA- und SXE-Prozeß bei.

Folgende Relationen lassen sich damit aus (2.4) herleiten [8]:

Für die SXA-Spektroskopie läßt sich der Wirkungsquerschnitt σ für Rumpfniveaustände mit s-Symmetrie als

$$\sigma_s(E_{abs}) \propto N_p(E) M_{s,p}^2(E) \quad (2.6)$$

und für Zustände mit p- Symmetrie als

$$\sigma_p(E_{abs}) \propto \left[N_s(E) M_{p,s}^2(E) + \frac{2}{5} N_d(E) M_{d,p}^2(E) \right] \quad (2.7)$$

angeben. N_l ist dabei die DOS der unbesetzten Zustände mit l -Symmetrie und E_{abs} die Energie des absorbierten Photons. Als gemeinsame Referenz für die Endzustandsenergie E und die Energie des Rumpfelektrons E_c wird meistens das Fermi-Niveau gewählt und es gilt $E = E_{abs} - E_c$. M_{l_1,l_2} ist das nach der Winkelintegration übrigbleibende radiale Matricelement.

Im Prinzip ist das Matricelement energieabhängig. Rechnungen zeigen aber, daß in den meisten Fällen die Variationen nur sehr klein sind. Jedenfalls sind sie in dem schmalen Energiebereich, den wir betrachten, so gering, daß sie gegenüber den Änderungen in der DOS vernachlässigt werden können. Damit wird die Energieabhängigkeit von SXE und SXA allein von der Zustandsdichte der besetzten bzw. unbesetzten Zustände bestimmt.

Das bedeutet, daß mit Hilfe der SXA die auf p-Symmetrie projizierte DOS des CB betrachtet werden kann, wenn das involvierte Rumpfniveau s-Symmetrie besitzt. Im Falle eines Rumpflochs mit p-Symmetrie erhält man eine Superposition der DOS des CB in s- und d-Symmetrie.

Für die SXE kommt man zu ähnlichen Ergebnissen, wobei hier die Symmetrie des Rumpflochs bestimmt, welche Projektion der DOS des VB betrachtet wird. Man erhält damit für Rumpfniveaus mit s-Symmetrie

$$I_s(E_{emi}) \propto E_{emi}^3 N_p(E) M_{s,p}^2(E) \quad (2.8)$$

und für solche mit p-Symmetrie

$$I_p(E_{emi}) \propto E_{emi}^3 \left[N_s(E) M_{p,s}^2(E) + \frac{2}{5} N_d(E) M_{p,d}^2(E) \right]. \quad (2.9)$$

E_{emi} steht für die Energie des emittierten Photons und E für die Energie des VB-Zustands, wobei gilt $E = E_{emi} - E_c$. Wiederum beziehen sich E und E_c auf das Fermi-Niveau.

In Analogie zur SXA gilt also für die SXE, daß die Projektion der DOS auf Zustände mit p-Symmetrie betrachtet wird, falls für das Rumpfloch s-Symmetrie vorliegt. Liegt hierfür hingegen p-Symmetrie vor, so erreicht man eine Superposition der DOS von s- und d-Symmetrie.

Der auffällige Unterschied in den Formeln der SXE zu denen der SXA ist der zusätzliche Faktor E^3 in (2.8) und (2.9). Dieser ist auf die Anzahl von Freiheitsgraden der emittierten Photonen zurückzuführen, die ein Teil des Endzustands der SXE sind³.

Es verbleibt noch das radiale Matricelement $M_{1,1,2}$, dessen Integration zu einer weiteren Auswahl führt. Es kann nur dann einen Faktor verschieden von Null ergeben, wenn die darin enthaltenen Bandzustände mit den Rumpfniveauständen überlappen. Da letztere aber stark lokalisiert sind, können auch nur solche Bandzustände beitragen, die eine nicht verschwindende Amplitude in der Umgebung um das beteiligte Atom besitzen. Der sich hiermit ergebende Informationsradius für SXA und SXE wird also durch die Ausdehnung der Rumpfelektronenwellenfunktion bestimmt [10].

Man kann also zusammenfassen: *SXA und SXE spektroskopieren die lokale partielle Zustandsdichte des Leitungs- bzw Valenzbands (LPDOS)*, oder mit anderen Worten: In der SXS wird die DOS nach dem Drehmoment aufgelöst und in der lokalen Umgebung einer Atomsorte untersucht. Das bedeutet, SXS ist elementspezifisch.

Bisher ist vernachlässigt worden, welchen Einfluß das Entstehen des Rumpflochs bei der SXA bzw. das Auffüllen desselben bei der SXE auf die Spektren hat. Ein Rumpfloch führt zu starken Veränderungen des Potentialverlaufs im Atom und damit auch der Energieniveaus der Elektronen. Damit ergeben sich für die Anfangs- und Endzustände der beiden Prozesse unterschiedliche LPDOS, und es ist nicht ohne weiteres klar, ob man bei SXA und SXE die Zustandsdichte des Anfangs-, End- oder eines Zwischenzustands spektroskopiert. Man ist zur Zeit allgemein der Auffassung, daß die DOS der Endzustände der jeweiligen Prozesse die Spektren bestimmen. Diese sog. „final state rule“ ist allerdings nicht theoretisch bewiesen worden, sondern stützt sich auf

³ Aus demselben physikalischen Grund gibt dieser Faktor auch das Verhältnis der Einstein-Koeffizienten von Absorption und spontaner Emission an.

Plausibilitätsbeweise, die von Barth und Grossman [12] veröffentlicht haben, und viele experimentelle Hinweise.

2.2 Inelastische Streuung

Moderne Synchrotronquellen mit kontinuierlich einstellbarer Wellenlänge ermöglichen es, Ausgangszustände für den SXE-Prozeß mit Hilfe des SXA-Prozesses selektiv anzuregen. Für den gesamten Prozeß bedeutet das, daß ein Photon absorbiert und eines emittiert wird. Besteht nun eine Phasenbeziehung zwischen Absorption und Emission, das heißt, besteht Kohärenz, so kann der gesamte Ablauf nicht mehr als Abfolge einzelner Prozesse beschrieben werden [22], sondern als Streuvorgang. Absorption und Emission eines Photons sind hierbei nicht mehr voneinander unabhängig.

Nach ersten Beobachtungen von Sparks im Jahr 1974 [23] ist die Theorie der inelastischen Röntgenstreuung für einzelne Atome in den letzten Jahren bestätigt worden, z. B. [19,20]. Für breitbandige Festkörpern ist in der letzten Zeit eine Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Anregungsenergie in der Nähe der Absorptionskante gefunden worden [13 - 17]. Ma hat 1994 [21] eine theoretische Arbeit über die resonante inelastische Streuung von Röntgenstrahlung (XRIS von engl.: x-ray resonant inelastic scattering) an solchen Materialien veröffentlicht. Der bedeutende Aspekt ist hierbei, daß die Erhaltung des Kristallimpulses $\mathbf{k}$ für den Streuprozess wichtig ist. Dies erscheint zunächst überraschend, wenn man den Prozeß im Zwei-Stufen-Bild betrachtet, weil dort jeder Übergang ein lokalisiertes Rumpfloch beinhaltet, das die Translationssymmetrie des Kristalls zerstört. Betrachtet man aber den Streuprozess als einen einzigen Vorgang, so besteht zwischen der Besetzung der Rumpfniveaus im Grund- und im Endzustand kein Unterschied, nur die Besetzung der Valenz- und Leitungsbandzustände ändert sich. Damit bleibt die Translationssymmetrie erhalten, denn $\mathbf{k}$ ist für das Valenzbandloch und das Leitungsbandelektron wohldefiniert. Die Impulserhaltung ist dann durch die Erhaltungssätze gegeben.

Im folgenden soll nun Mas Argumentation [21] dargestellt werden und wir beginnen dazu mit dem Hamiltonoperator H_{ww} , der die Wechselwirkung von Photonen mit Materie beschreibt:

$$H_{ww} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}, \quad (2.10)$$

$\mathbf{p}$ ist der Impulsoperator eines Elektrons und $\mathbf{A}$ der Operator des elektromagnetischen Strahlungsfeldes. Man benutzt nun die Störungstheorie in zweiter Ordnung, da der erste Term zur

ersten Ordnung nicht beiträgt. Dies liegt daran, daß bei Streuprozessen die Anzahl der beteiligten Photonen erhalten bleibt, A die Anzahl der Photonen aber um eins verändert.

Es sollen nun Prozesse beschrieben werden, bei denen ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_1$ einfällt und ein gestreutes mit $\hbar\omega_2$ emittiert wird. Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann von der Kramers-Heisenberg-Relation abgeleitet werden [21,22].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_f \left| \left\langle f \left| \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_1 \right| i \right\rangle \right. \quad (2.11)$$

$$\left. + \frac{e}{mc} \sum_m \left[\frac{\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | m \rangle \langle m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m/2} + \frac{\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | m \rangle \langle m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | i \rangle}{E_i - E_m + \hbar\omega_2} \right] \right|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi}),$$

Γ_m ist die Lebensdauer des Zwischenzustands und $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$. Die Summationen laufen zum einen über alle Endzustände f und für jeden Endzustand wieder über alle möglichen Zwischenzustände m . Der erste Term von (2.11) beschreibt die normale inelastische Streuung, der zweite und dritte die anomale inelastische Streuung.

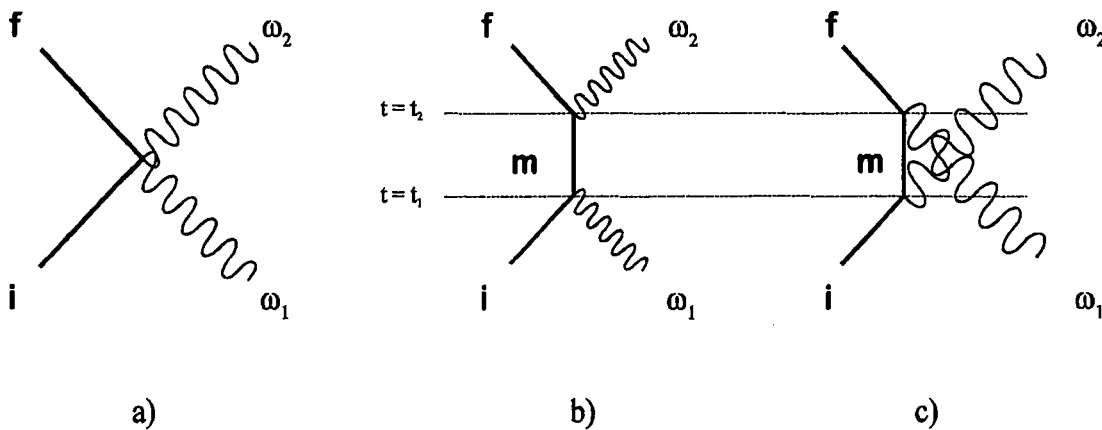


Abbildung 2.3: Darstellung der Streuprozesse aus (2.11) als Feynman-Graph. a) zeigt die normale inelastische, b) die resonante und c) die nichtresonante anomale inelastische Streuung [21,22].

Abbildung 2.3 stellt die drei Terme als Raum-Zeit-Diagramme (Feynman-Graphen) dar. Die Zeit verläuft hierbei von unten nach oben; die Photonen sind als Wellenlinien, die Zustände als gerade Linien gezeichnet. Der zweite Term beschreibt einen Prozeß, dargestellt in Abbildung 2.3b), bei dem der Grundzustand i bei $t = t_1$ das einfallende Photon absorbiert und in den Zwischenzustand m übergeht. Bei t_2 emittiert m das ausgehende Photon und geht in den Endzustand f über. Der dritte Term beschreibt dagegen einen Prozeß, dargestellt in Abbildung 2.3c), bei dem i durch Emission

eines Photons in einen Zwischenzustand m übergeht und dieser das bei t_2 einfallende Photon absorbiert. Dieser dritte Term resoniert also nie.

Der zweite Term zeigt Resonanz falls $\hbar\omega_1 = E_m - E_i$. In einem Festkörper mit einem Kontinuum von Zuständen ist diese Bedingung erfüllt, wenn $\hbar\omega_1$ eine Absorptionskante erreicht oder darüber liegt. Dieser Term dominiert dann gegenüber dem nichtresonanten in der Größenordnung von $(\hbar(\omega_1 - \omega_2) / \Gamma_m)^2$ [21]. Je kleiner also die Lebensdauer des Zwischenzustands ist, desto größer ist der resonante Anteil der Streuung. Im folgenden soll nur der resonante Prozeß diskutiert werden, bei dem das Elektron eines Rumpfniveaus durch Absorption des einfallenden Photons in einen unbesetzten Zustand angeregt wird. Anschließend füllt ein Valenzelektron unter Emission eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_2$ das Rumpfniveau auf. Dieser Prozeß ist im wesentlichen auch als resonante Ramanstreuung (RRS) bekannt [23], nur bezog man bisher die RRS bei Röntgenstrahlung nur auf Anregungen gerade unterhalb der Absorptionsschwelle, während allgemein angenommen wurde, daß der inelastische Streuprozess sich oberhalb der Schwelle in zwei unabhängige (Absorption gefolgt von Emission) Prozesse aufspaltet [24].

Im Ausgangszustand sind alle Zustände bis zum Fermi-Niveau bzw. bis zur Valenzbandkante besetzt. Der Endzustand besitzt ein delokalisiertes Elektron-Loch-Paar, d. h. ein Elektron mit Impuls k_1 in einem vorher unbesetzten Niveau und ein Loch im Valenzband mit k_2 . Im Zwischenzustand ist ein Rumpfniveau mit der Energie ϵ_c , beschrieben durch die Wellenfunktion $|c\rangle$, nicht besetzt und ein Photoelektron $|e^*\rangle$ mit ϵ_e tritt im Leitungsband auf. Das Rumpfloch zerfällt durch den Übergang eines Valenzelektrons aus dem Zustand $|h^*\rangle$ mit ϵ_h in das Rumpfniveau. Die Zustände in Gegenwart eines Rumpflochs sind hierbei mit * gekennzeichnet.

Betrachten wir nun den resonanten Term aus (2.11) und setzen diese Wellenfunktionen ein, so ergibt sich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left| \sum_{c, e, h} \frac{\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle \langle h^* | \mathbf{k}_2 \rangle \langle c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | h^* \rangle \langle e^* | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | c \rangle}{\epsilon_c - \epsilon_e - \hbar\omega_1 - i\Gamma_c/2} S^2 \right|^2 \cdot \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi}). \quad (2.12)$$

S ist das Überlapintegral der nicht an den Röntgenübergängen beteiligten Elektronen. S kann kleiner als eins sein, wenn Multi-Elektronenanregungen stattfinden. Dies ist in der Nähe einer Absorptionskante allerdings nicht der Fall, so daß hier $S = 1$ gilt [25]. Die Einteilchen-Wellenfunktionen der Valenz- und Leitungsbandzustände sind Blochfunktionen, die durch ihren $\mathbf{k}$ -

Vektor bestimmt sind, wenn der Einfluß des Rumpflochs vernachlässigt wird [21], z. B.:

$|e^*\rangle = e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}} u_{e,\mathbf{k}_e}(\mathbf{r})$. Aus der Orthogonalität der Wellenfunktionen folgt dann

$$\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_e} \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{k}_2 | h^* \rangle = \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_h} \quad (2.13)$$

wobei $\mathbf{k}_e$ der Impuls des angeregten Elektrons, und $\mathbf{k}_h$ der des Valenzbandlochs ist. Da die Wellenfunktion des Rumpflochs lokalisiert ist, schreibt man sie in der Form

$$|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}} \varphi_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.14)$$

φ_c ist dabei die atomare Rumpfungszustandswellenfunktion. Summiert wird laut Ma über die Gitterplätze $\mathbf{R}$. Diese Entwicklung ist sonst aus LCAO-Rechnungen bekannt [26]. Setzt man dies in (2.12) ein, verwendet Blochwellenfunktionen für die angeregten Zustände und die Photonenamplituden

$$\mathbf{A}_1 = A_1 \mathbf{e}_1 e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}} \quad \text{bzw} \quad \mathbf{A}_2 = A_2 \mathbf{e}_2 e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.15)$$

wobei $\mathbf{e}_j$ der Polarisationsvektor des Photons ist, dann erhält man

$$\begin{aligned} \langle e^* | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | c \rangle = \\ \int e^{-i\mathbf{k}_e(\mathbf{r}' + \mathbf{R})} u(\mathbf{r}' + \mathbf{R}) \mathbf{p} A_1 \mathbf{e}_1 e^{i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}' + \mathbf{R})} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}} \varphi_c(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \end{aligned}$$

und für $\langle c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | h^* \rangle$ analog. Da die Energie ε_c praktisch keine Dispersion zeigt, also von $\mathbf{R}$ und $\mathbf{k}_c$ unabhängig ist, kann die Summe über $\mathbf{k}_c$ in (2.12) durch die Summe über $\mathbf{R}$ ersetzt werden.

Dabei wird ausgenutzt, daß $\sum_{\mathbf{k}_c} e^{i\mathbf{k}_c(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} = N \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ ist.

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt von XRES ergibt sich dann in Dipolnäherung:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\mathbf{k}_h} \left| \sum_{\mathbf{k}_e} M_{c,h} \frac{M_{e,c}}{\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) - \varepsilon_c - \hbar\omega_1 - i\Gamma/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e)} \right|^2 \\ \cdot \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_f) \end{aligned} \quad (2.16)$$

mit den Matrixelementen

$$M_{e,c} = \int u_e \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_1 \varphi_c d^3\mathbf{r} \text{ bzw. } M_{c,h} = \int \varphi_c \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_2 u_h d^3\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Aus (2.17) folgen wiederum die Dipolauswahlregeln (2.5). Die ersten beiden Terme in (2.16) beschreiben die resonante Absorption und die anschließende Emission am selben Atom. Energie ε_e und Impuls $\mathbf{k}_e$ des angeregten Elektrons ergeben sich dann aus der Resonanzbedingung

$$\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) - \varepsilon_c = \hbar\omega_1. \quad (2.18)$$

Mit der Energieerhaltung des gesamten Streuprozesses

$$\varepsilon_e - \varepsilon_h = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 \quad (2.19)$$

folgt dann die Energie des emittierten Photons

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) - \varepsilon_c = \hbar\omega_2. \quad (2.20)$$

Man erhält also für die Photonenenergie das gleiche Ergebnis wie im Zwei-Stufen-Bild.

Die Summe über $\mathbf{R}$ in (2.16) ergibt allerdings zusätzlich noch eine Bedingung für den Impuls des angeregten Elektrons, des Valenzbandloches und der Photonen. Denn mit

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e)} = N \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e, \mathbf{G}} \quad (2.21)$$

findet man die Kristallimpulserhaltung für XRS wieder:

$$\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h + \mathbf{G}. \quad (2.22)$$

Im Bereich der Weichröntgenspektroskopie ist die Wellenvektoren der Photonen klein gegenüber den Elektronen-Wellenfunktionen an den Rändern der Brillouinzone. Deshalb ist die Impulsdifferenz der Photonen ($\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$) vernachlässigbar klein. Damit vereinfacht sich (2.22) zu $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h$. Mit anderen Worten heißt das:

Im Endzustand ist der Impuls des Leitungsbandselektrons gleich dem Impuls des Valenzbandlochs. Verdeutlicht man sich das in der üblichen Darstellung einer Bandstruktur, so erscheint ein inelastischer Streuvorgang als senkrechte Linie zwischen VB-Loch und CB-Elektron.

Ein Konsequenz aus (2.16) ist die Abhängigkeit der Emission von der Anregungsenergie. Bestimmt durch die Bandstruktur ist der Impuls des angeregten Elektrons $\mathbf{k}_e$ eine Funktion von $\hbar\omega_1$. Bei der Emission können dann nur Valenzbandzustände beitragen, für die gilt:

$$\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_e \text{ und } \varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = \varepsilon_e + \hbar\omega_2. \quad (2.23)$$

Dies führt zu Unterschieden der Emissionsspektren, nicht nur in der Gesamtintensität sondern auch in der Form, mit Beiträgen von einem oder mehreren Teilen der Brillouinzone, die durch die Energie- und Impulserhaltung bestimmt werden.

In Fluoreszenzmessungen zeigte sich z. B. an der C1s Absorptionskante von Diamant [14], daß nur ein Anteil von 30 - 50 % der Gesamtintensität tatsächlich von der Anregungsenergie abhängt. Offenbar ist nur für diesen Anteil die $\mathbf{k}$ -Information des Leitungsbandelektrons beim Streuprozess erhalten. Diesen Anteil nennt man auch den kohärenten Anteil. Im folgenden soll nun diskutiert werden, worauf die Zerstörung der $\mathbf{k}$ -Information bei dem inkohärenten Teil der Streuung zurückzuführen ist.

Als Voraussetzung ist in (2.16) eingegangen, daß im Zwischenzustand das Elektron im Leitungsband und das Valenzbandelektron, das das Rumpfloch auffüllt, einen definierten Impuls $\mathbf{k}$ besitzen und deshalb mit Hilfe von Blochfunktionen dargestellt werden können. Dies bedeutet eine vollständige Delokalisierung im Ortsraum. Also hat jeder Prozeß, der zu einer Lokalisierung dieser Zustände beiträgt, eine Zerstörung der $\mathbf{k}$ -Erhaltung zur Folge. Den größten Einfluß hat dabei das Coulombpotential des lokalisierten Rumpflochs. Dessen Auswirkung auf die Zustände des Leitungs- und Valenzbands wird in der Theorie der Exzitonen behandelt [27]. Das Photoelektron kann in Gegenwart eines Rumpflochs als Wellenpaket beschrieben werden. Die Wellenfunktionen kann man dann in Blochfunktionen entwickeln:

$$|e^*\rangle = \sum_{\mathbf{k}} A_e(\mathbf{k} - \mathbf{k}_e) \cdot |\mathbf{k}\rangle \quad (2.24)$$

In (2.12) müssen wir dann $\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle$ durch die allgemeinere Form $A(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_e)$ ersetzen. Auch das Valenzbandelektron wird nun nicht mehr durch eine einzelne Blochwelle sondern durch eine Superposition von mehreren mit der Amplitudenfunktion $A(\mathbf{k})$ beschrieben. Ist der Einfluß des Rumpflochs auf die CB- oder VB-Wellenfunktion klein, so ist $A(\mathbf{k}) \approx \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_e)$ und man erhält die ursprünglichen Ergebnisse. Wird dagegen das Photoelektron in ein lokalisiertes Orbital angeregt, oder stammt das Elektron beim Emissionsprozeß aus einem lokalisierten Zustand, so ist $\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle$ oder $\langle \mathbf{k}_2 | h^* \rangle \approx 1$. Dann trägt die gesamte Brillouinzone zum Emissionsspektrum bei,

und diese enthält keine Information über den Impuls k mehr. Im allgemeinen wird ein Zustand vorliegen, der zwischen diesen beiden Extremen liegt.

Außerdem hat auch die zeitliche Kohärenz, d. h. die Kohärenz zwischen Absorptions- und Emissionsprozeß, Einfluß auf die Größe des kohärenten Anteils der Streuung. Ist die Relaxationszeit des Systems sehr viel länger als die Lebensdauer des Zwischenzustands, dann kann man in (2.12) für die Matrixelemente der Absorption und der Emission die gleiche Zwischenzustandswellenfunktion benutzen. Findet dagegen eine Relaxation des Zwischenzustands statt, so sind Absorption und Emission als unabhängige Prozesse anzusehen. In die Lebensdauer des Zwischenzustands gehen die Lebensdauer des Rumpflochs $1/\Gamma_c$ und des Photoelektrons $1/\Gamma_e$ ein. Die Relaxationszeit wird in erster Linie durch die Phononenrelaxation bestimmt. Für SXE-Spektren wurden hierzu einige theoretische [28, 29] und experimentelle [30, 31] Arbeiten durchgeführt. Die Phononenrelaxationszeit ist bestimmt durch $1/\hbar\omega_D$, wobei ω_D die Debye-Frequenz ist. Für die zeitliche Kohärenz gilt nun, daß die Lebensdauer des Rumpflochs sowohl kleiner als die Lebensdauer des Photoelektrons sein muß, als auch kleiner als die Relaxationszeit der Phononen: $1/\Gamma_c \ll 1/\Gamma_e$, $1/\hbar\omega_D$. Allerdings findet für $1/\Gamma_c \sim 1/\hbar\omega_D$ nur eine unvollständige Relaxation statt [29]. Ma gibt deshalb mit $\Gamma_{1s} \approx \hbar\omega_D \approx 0,2$ eV für Diamant den resonanten Streuanteil mit ≈ 40 % an [21], der im Bereich des aus den experimentellen Daten ermittelten Wertes von 30 - 50 % liegt.

Als weitere Ursache für eine Verringerung des kohärenten Anteils sind Elektronen-Elektronen Stöße anzunehmen. Der Stoß eines angeregten Elektrons mit einem anderen kann nur dann statt finden, wenn die Endzustände des Stoßes vorher unbesetzt waren, wie es das Paulische Ausschließungsprinzip beschreibt. In der Nähe einer Absorptionskante bedeutet das: Je höher die Anregungsenergie über dem Leitungsbandminimum liegt, desto größer wird die Anzahl der erlaubten Endzustände und damit die Wahrscheinlichkeit eines Elektron-Elektron Stoßes [32]. Dies erklärt auch die Abnahme des kohärenten Anteils mit wachsender Anregungsenergie.

Auch durch andere Wechselwirkungen des Photoelektrons, z. B. mit Plasmonen, kann die Kohärenz zwischen Absorption und Emission zerstört werden. Diese werden ebenfalls von Ma [21] beschrieben.

3 Experimenteller Aufbau

Als Strahlungsquelle für die Experimente in dieser Diplomarbeit wurde das Strahlrohr BW3 [34] des HASYLAB am DESY benutzt. Der allgemeine Aufbau eines solchen Strahlrohrs ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Strahlung wird in einer magnetischen Struktur (dies kann ein Ablenkmagnet, ein Wiggler oder ein Undulator sein [33]) im Elektronenspeicherring erzeugt. Durch die optischen Elemente des Strahlrohrs kann die Strahlung monochromatisiert und auf die Probe fokussiert werden.

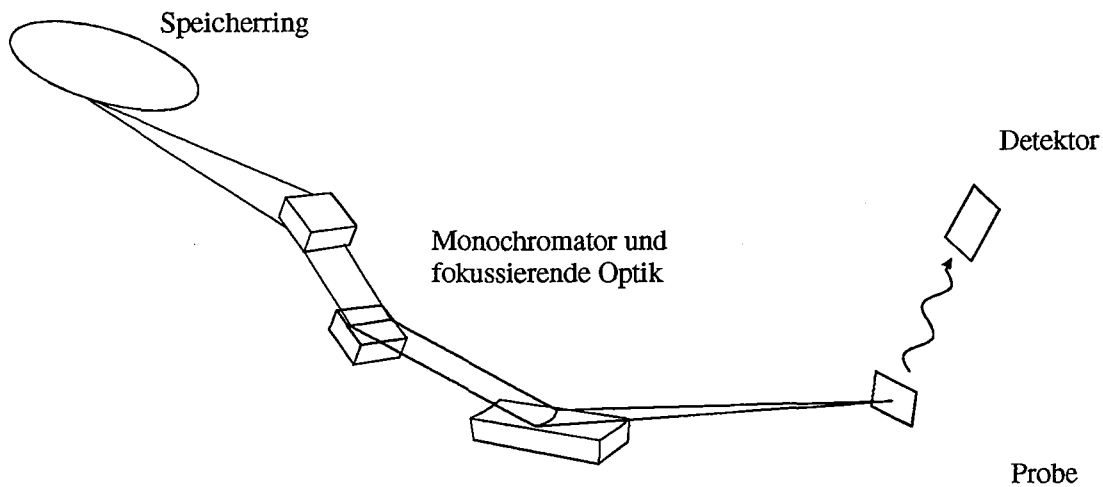


Abbildung 3.1: Skizze des Aufbaus eines Synchrotronstrahlrohrs.

Für eine detaillierte Beschreibung der Synchrotronstrahlung sei auf die Literatur verwiesen [z. B.: 33,35]

3.1 Absorptionsmessung

Die Absorptionsspektren in dieser Diplomarbeit wurden auf indirektem Weg ermittelt. Dazu wurde zum einen der Probenstrom gemessen, zum anderen die Fluoreszenzausbeute bestimmt.

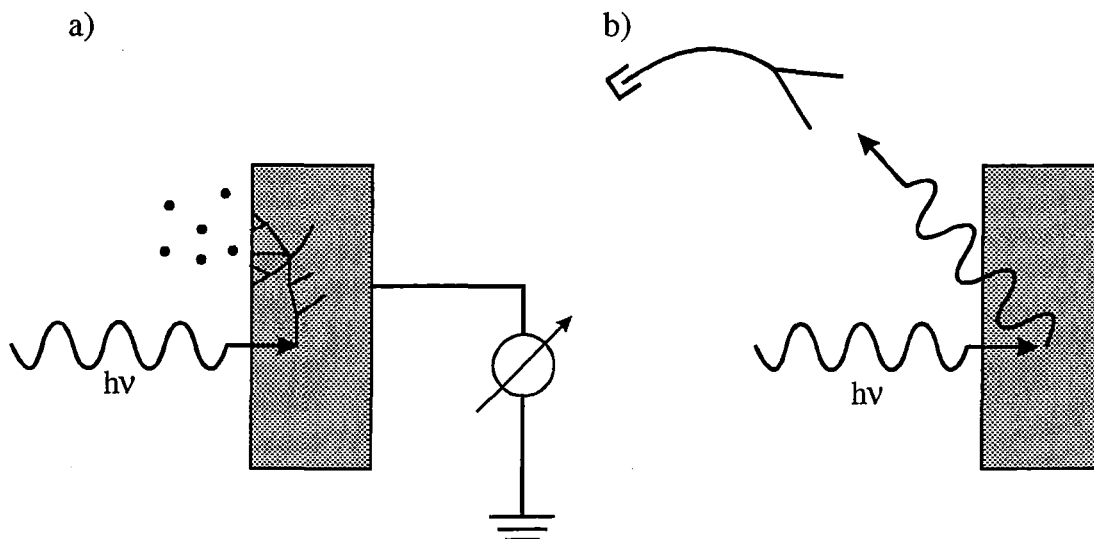


Abbildung 3.2: Skizze des Aufbaus zur Messung der Absorption a) durch totale Elektronenausbeute mit Hilfe des Probenstroms, b) durch Fluoreszenzausbeute.

Der Prozeß, der bei der Absorption von Photonen zu einem Probenstrom führt, ist in Abbildung 3.2a) skizziert und soll im folgenden erläutert werden. Durch die Absorption eines Photons entsteht ein Rumpffloch. Im Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung zerfallen diese Rumpfflöcher in den meisten Fällen strahlungslos durch Auger-Prozesse. Die dabei frei werdenden Augerelektronen bewegen sich durch den Festkörper und können durch Sekundärprozesse weitere Elektronen aus den Bändern herauslösen. Ein Teil dieser Elektronen kann den Festkörper verlassen. Dieser Anteil wird z. B. durch die Austrittsarbeit des Materials bestimmt. Wegen der geringen freien Weglänge der Elektronen in den meisten Materialien können nur Elektronen aus dem Festkörper herausgelöst werden, die in einer dünnen Schicht unter der Oberfläche angeregt werden. Es entsteht ein Potentialgefälle zwischen der isoliert aufgehängten Probe und der Probenkammer, das durch einen Strom ausgeglichen wird. Dieser Probenstrom ist proportional zur Anzahl der Absorptionsprozesse. Vorteile dieser Methode sind zum einen die hohe Sensitivität, da alle den Festkörper verlassenden Elektronen detektiert werden, zum anderen die Anwendbarkeit bei einer großen Anzahl von Materialien. Nur bei guten Isolatoren kann es zu Aufladungen kommen, die das Absorptionssignal beeinflussen. Der große Nachteil dieser Methode ist die geringe Tiefe unter der Oberfläche, die untersucht werden kann. Die freie Weglänge für Elektronen beträgt im Bereich der weichen Röntgenstrahlung nur etwa $40 - 100 \text{ \AA}$, so daß Oberflächeneffekte und Verunreinigungen eine Rolle spielen können.

Eine Meßmethode, die tiefsensitiv ist, stellt die Messung der Fluoreszenzausbeute dar. Der hierzu nötige Aufbau ist in Abbildung 3.2b) skizziert. Hierbei wird ausgenutzt, daß beim Zerfall der durch Absorption angeregten Rumpflöcher auch Photonen emittiert werden. Durch den Nachweis dieser Photonen erhält man ein zum Absorptionskoeffizienten proportionales Signal. In Festkörpern kommt es allerdings zu Selbstabsorptionseffekten, die je nach Versuchsgeometrie diese Proportionalität stören. Diese Effekte beruhen darauf, daß die freie Weglänge für das emittierte Photon eine Größenordnung größer ist als für das einfallende, wenn die Anregungsenergie gerade oberhalb der Absorptionsschwelle des Rumpfloches liegt. Dies ist von Eisebitt et al. [11] sehr ausführlich behandelt worden und soll deshalb hier nur kurz erläutert werden.



Abbildung 3.3: Grenzfälle der Versuchsgeometrie bei Fluoreszenzausbeutemessungen. a) streifender Einfall – senkrechter Austritt, b) senkrechter Einfall – streifender Austritt – Anordnung. α ist der Eintrittswinkel, β der Austrittswinkel.

Der Einfluß der Versuchsgeometrie wird deutlich, wenn man die beiden möglichen Grenzfälle betrachtet. Bei streifendem Einfall findet die Absorption aller Photonen in einer dünnen Schicht an der Oberfläche statt. Unabhängig von der Energie der einfallenden Photonen können alle sekundären Photonen den annähernd gleichen kurzen Weg zur Oberfläche zurücklegen und den Festkörper unter senkrechtem Austrittswinkel verlassen. Das detektierte Spektrum erscheint dann stark gesättigt und ist beinahe unabhängig vom Absorptionskoeffizienten. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn der Austrittswinkel streifend und der Eintrittswinkel senkrecht zur Oberfläche gewählt wird. Hierbei müssen die sekundären Photonen einen längeren Weg durch das Material zurücklegen als die einfallenden, und dieser ist auch von der Anregungsenergie abhängig. Bei einer Energie, für die die Absorption klein ist, dringt das Photon tief in das Material ein, und die Fluoreszenzstrahlung hat einen langen Weg zurückzulegen, auf dem sie ihrerseits wieder durch Absorption geschwächt wird. Bei größerem Absorptionskoeffizienten wird der Weg durch die Probe für die Fluoreszenzstrahlung kürzer, und diese darum intensiver. Die Selbstabsorption in der Probe führt also gerade dazu, daß das detektierte Spektrum bei streifendem Austritt und senkrechtem Eintrittswinkel mehr und mehr proportional zum Absorptionskoeffizienten wird. Allerdings ist diese Versuchsgeometrie im allgemeinen schwer zu realisieren. Eisebitt et al. [36]

haben aber gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient aus zwei Messungen mit unterschiedlicher Geometrie ermittelt werden kann.

3.2 Emissionsmessung

Die in dieser Diplomarbeit betrachteten SXE Spektren wurden mit einem Rowland-Spektrometer aufgenommen. Eine Schemazeichnung dieses Spektrometers zeigt in Abbildung 3.4 Eintrittspalt, sphärisches Gitter und positionssensitiven Detektor, die auf dem sogenannten Rowlandkreis liegen, dessen Durchmesser dem Krümmungsradius des Gitters entspricht. Mit dieser Anordnung wird erreicht, daß die einfallende Strahlung in Abhängigkeit von ihrer Wellenlänge an unterschiedlichen Punkten des Rowlandkreises fokussiert wird. Der positionssensitive Detektor kann mit Hilfe von einem x/y- und einem Rotationstisch auf diesem Kreis verfahren werden. Der Eintrittspalt definiert in diesem Spektrometer die Strahlungsquelle. Bei einer Breite, die von 0 bis 10 mm variabel ist, kann zwischen vier Spalten der Höhe 10, 30, 60 und 200 μm gewählt werden.

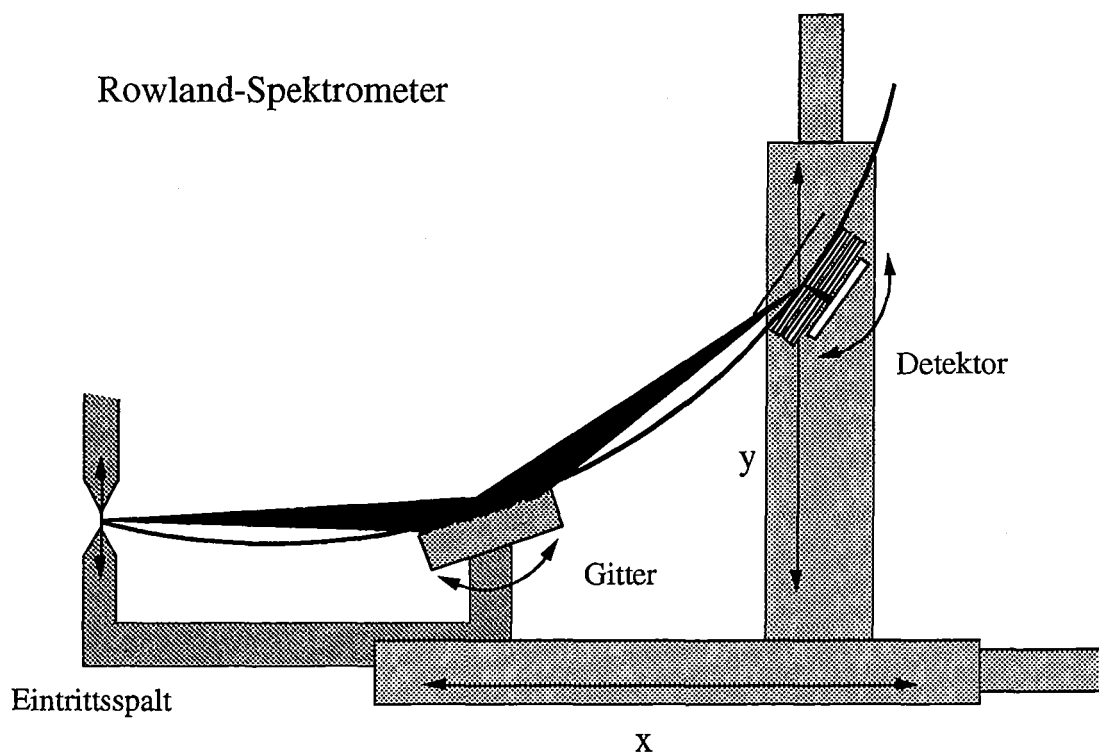


Abbildung 3.4: Skizzierter Aufbau des Rowland-Spektrometers. Auf dem sog. Rowlandkreis, dessen Durchmesser gleich dem Radius des sphärischen Gitters ist, liegen der Eintrittspalt, das Gitter und der Detektor.

Wenn das Spektrometer so eingestellt ist, daß der Spalt die Auflösung limitiert, dann gilt [37]:

$$\Delta\lambda = 1,1 \cdot \frac{h_s d}{mR} \quad (3.1)$$

wobei h_s die Höhe des Eintrittspalts, m die Beugungsordnung, d der Abstand der Gitterlinien und R der Radius des sphärischen Gitters ist. Allerdings gilt dieser Wert nur für ein ideales Gitter, bei realen sphärischen Gittern können Abbildungsfehler wie die sphärische Aberration, das bedeutet, daß achsferne Strahlen sich nicht genau im Brennpunkt treffen [38], die Auflösung verschlechtern. Dieser Effekt kann durch Ausblenden der Ränder des Gitters verringert werden, das verringert aber die Intensität des zu messenden Signals. Auch wenn der Detektor nicht genau tangential zum Rowlandkreis steht, verringert sich die Auflösung. Eine solche Einstellung ist aber gerade bei Proben mit breiten Bändern von Vorteil, weil dadurch der detektierte Energiebereich vergrößert wird, und z. B. das gesamte Valenzband spektroskopiert werden kann, ohne daß der Detektor verfahren werden muß.

Das Spektrometer ist so konstruiert, daß zwischen vier verschiedenen Gittern gewählt werden kann, die zusammen den Bereich der weichen Röntgenstrahlung abdecken. Die Parameter dieser Gitter sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Tabelle 3.1: Parameter der Gitter für vier Energiebereiche des von Rubensson et al. [39] aufgebauten Rowlandspektrometers.

Gitter	Radius [m]	Linien-dichte [mm ⁻¹]	Einfallswinkel [Grad]	Energiebereich [eV]
1	2	400	83,50	20-50
2	3,71	600	86,66	50-175
3	5	1200	87,52	175-400
4	7,5	1200	88,35	400-1000

Für die gemessenen Si L-Emissionsspektren, d. h. im Bereich von 100 eV, wurde das Gitter mit $R=3,71$ m und dem Gitterlinienabstand $d=1/600$ mm verwendet. In der Nähe der C-Emissionskante bei ca. 300 eV wurde das Gitter mit $R=5$ m und $d=1/1200$ mm genutzt. Aus (3.1) erhält man damit eine Auflösung von $\Delta\lambda_{\text{Si}} = 1,5 \cdot 10^{-11}$ m und $\Delta\lambda_{\text{C}} = 5,5 \cdot 10^{-12}$ m. Dies entspricht einer Energieauflösung ΔE von etwa 0,1 bzw. 0,4 eV bei 100 bzw. 300 eV.

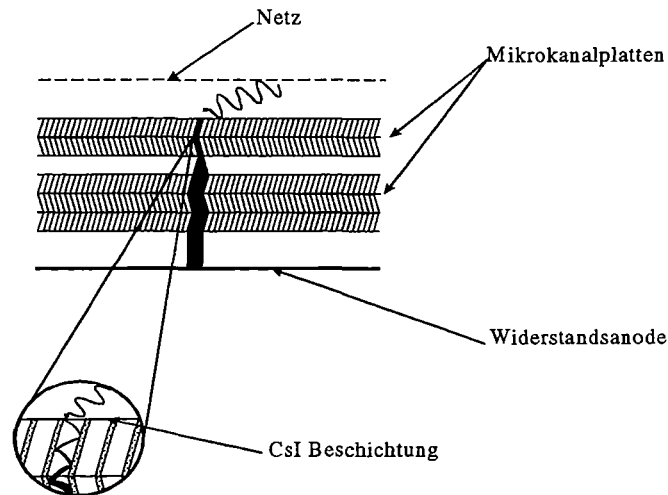


Abbildung 3.5 : Prinzipskizze des Detektors mit Mikrokanalplatten und Widerstandsanode zur positionssensitiven Datenauslese.

In diesem Spektrometer wird ein Mikrokanalplatten-Detektor verwendet. Er besteht aus insgesamt fünf Kanalplatten, die zu zwei Stapeln in V- beziehungsweise Z- Anordnung zusammengefaßt sind, und einer resistiven Anode, die eine zweidimensionale positionssensitive Datenauslese ermöglicht (Abbildung 3.5).

Die Widerstandsanode benötigt zur genauen Ortsbestimmung eine möglichst große Ladungsmenge, deshalb wird ein eintreffendes Photon mit Hilfe der fünf Channelplates in einen Elektronenpuls umgewandelt. Dies geschieht durch den Photoeffekt und anschließende Sekundärelektronenvervielfachung, wobei die Ortsinformation erhalten bleibt. Zur Erhöhung der Elektronenausbeute wurde die oberste Platte mit CsI bedampft, einem Material mit sehr kleiner Austrittsarbeit. Außerdem wurde über der obersten Platte ein Gitter befestigt, das gegenüber dieser obersten Platte auf negativem Potential liegt. Dadurch werden Elektronen, die in der CsI Schicht ausgelöst, aber von dem Detektor weggestreut werden, umgelenkt und wieder auf den Detektor zu beschleunigt. Auch dies dient der Erhöhung der Ausbeute. Die Aufteilung der Platten in zwei Stapel mit einem Zwischenraum von etwa 1 mm sowie eine hier angelegte Retardierspannung dienen der radialen Aufweitung des Ladungspulses. Dies ist notwendig, um bei höheren Zählraten auf eng begrenztem Gebiet in den unteren Platten Sättigungseffekte zu vermeiden.

Trifft nun ein solcher Ladungspuls auf die resistive Anode, so findet Ladungsdiffusion statt, die zur Ortsbestimmung genutzt wird. Aus dem Verhältnis der Ladungen an den vier Ecken der Anode zueinander läßt sich der Auftreffort des Ladungsschwerpunkts ermitteln [59]. Dies erfolgt durch eine signalverarbeitende Elektronik.

4 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid (SiC) ist die einzige chemische Verbindung von Silizium und Kohlenstoff. Die hohe Bindungsenergie zwischen den Silizium- und den Kohlenstoffatomen (≈ 5 eV) [2] macht es zu einem der härtesten Materialien nach Diamant. Durch diese hohe Bindungsenergie ist es widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen und starke Strahlung. Außerdem weist SiC eine große chemische Stabilität auf.

Der Vergleich einiger Eigenschaften von SiC mit anderen Halbleitermaterialien zeigt in Tabelle 4.1 einige Vorzüge von SiC, wobei besonders eine hohe Arbeitstemperatur und gute Wärmeleitfähigkeit SiC auszeichnen. Auch die Durchschlagsfestigkeit ist für SiC um etwa eine Größenordnung höher als bei Si und GaAs. Diese Eigenschaften ermöglichen einen Einsatz von SiC unter extremen Bedingungen, wie sie z. B. in Turbinen oder Reaktoren herrschen. Auch in Bauelementen für hohe elektrische Leistung und hohe Frequenz kann SiC zu Anwendung kommen.

Eigenschaften	Si	GaAs	GaP	3C-SiC	6H-SiC	Diamant
Bandlücke (eV)	1,1	1,4	2,3	2,3	3	5,4
Max. Arbeitstemperatur (K)	600	760	1250	1200	1580	–
Schmelzpunkt (K)	1690	1510	1740	2100 (Subl.)	2100 (Subl.)	3900
Elektronenbeweglichkeit ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1400	8500	350	1000	400	1800
Beweglichkeit d. Löcher ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	600	400	100	40	40	1200
Durchschlagfestigkeit (10^5 V cm^{-1})	3	4	7	–	40–60	60
Wärmeleitfähigkeit ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1,5	0,5	0,8	3	5	20
Sättigungsdriftgeschw. d. Elektronen (10^7 cm s^{-1})	1	2	–	2,5	2,5	2,7
Dielektrizitätskonstante	11,8	12,8	11,1	10,0	10,0	5,5

Tabelle 4.1: Eigenschaften einiger Halbleitermaterialien im Vergleich [1,2].

4.1 Polytypie

Von Siliziumkarbid sind bis heute mehr als 170 verschiedene Modifikationen bekannt. Die einzige Form mit kubischer Einheitszelle wird mit 3C- oder auch β -SiC bezeichnet. Sie besitzt Zinkblendestruktur. Alle übrigen Polytypen besitzen eine hexagonale oder rhomboedrische Einheitszelle und wurden früher unter der Bezeichnung α -SiC zusammengefaßt. Die einfachste Form besitzt hierbei das 2H-SiC, das in der Wurzitstruktur kristallisiert. Als Polytypie bezeichnet man Stapelfolgen mit langen Wiederholungsraten entlang der Stapelachse [40]. Bei Siliziumkarbid besteht eine Stapeleinheit aus einer hexagonalen Doppelschicht aus abwechselnd Silizium- und Kohlenstoff-Atomen (s. Abb. 4.2 a), die sich in tetragonaler Anordnung wie bei Diamant oder kristallinem Silizium befinden [41]. Je nach Orientierung dieser Doppelschichten zu einander entstehen unterschiedliche Stapelfolgen, wie in Abb. 4.1 und 4.2 b) gezeigt. Zur Bezeichnung der Polytypen werden wir im folgenden die Ramsdell-Notation [42] benutzen, die aus der Anzahl der Doppelschichten, welche die kürzeste Wiederholungsfolge bilden, und der Symmetrie der Einheitszelle, abgekürzt durch den Buchstaben C, H oder R, besteht. Einen Überblick über andere Notationen gibt Tabelle 4.1:

Stapelfolge	Ramsdell Notation	Wyckoff/Jagodziniski Notation	Hexagonalität [%]	Historische Notation
ABC	3C	c	0	β -SiC
AB	2H	h	100	
ABCB	4H	hc	50	α -SiC, Typ III
ABCACB	6H	hcc	33	α -SiC, Typ II
ABCACBABACABCB	15R	hcchc	40	α -SiC, Typ I

Tabelle 4.1: Verschiedene Notationen für SiC-Polytypen aus [43]

Wyckoff [44] und Jagodzinski [45] fanden ihre Bezeichnung durch den Vergleich der beiden Nachbarschichten einer Doppelschicht. Kubische Schichten (c) haben zwei verschiedene Nachbarn, hexagonale (h) zwei identische. Mit Hilfe dieser Notation wird die Hexagonalität eines Polytyps berechnet. Die Hexagonalität gibt den Anteil der hexagonalen Schichten an der Gesamtzahl an.

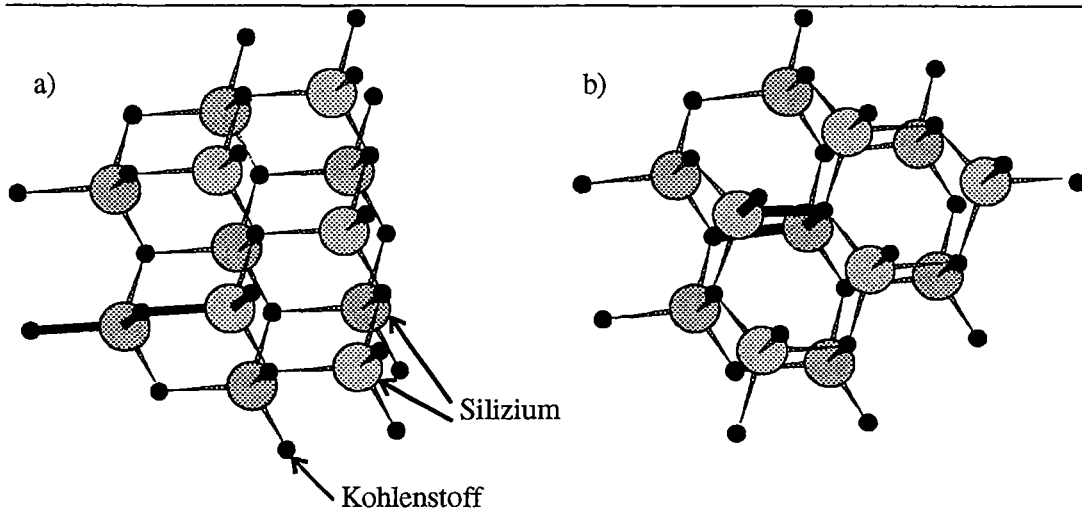


Abbildung 4.1: Dargestellt sind die beiden Möglichkeiten zwei Doppelschichten übereinander zu stapeln. In a) hat die obere Schicht (hier sind die Si-Atome etwas heller) die gleiche Orientierung wie die untere, in b) sind die Schichten um 60° zu einander verdreht. Die Stapelrichtung c verläuft senkrecht zur Zeichenebene.

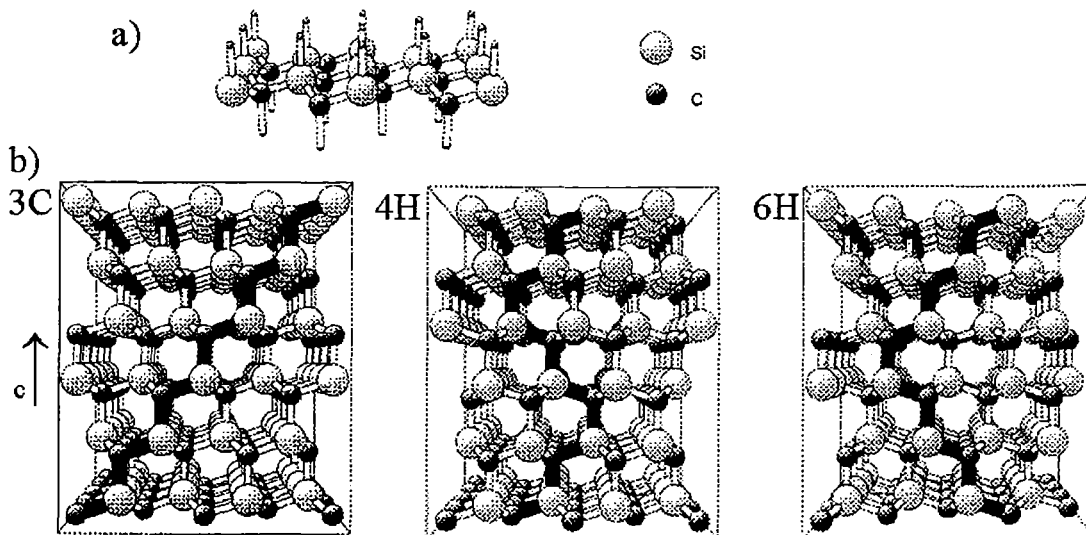


Abbildung 4.2 : Kristallstruktur von SiC. Gegenüber Abbildung 4.1 ist die Ansicht um 90° um eine horizontale Ansicht gedreht. a) zeigt eine einzelne Doppelschicht, b) zeigt die Struktur von 3C, 4H und 6H. [41]

Alle SiC Polytypen sind indirekte Halbleiter und zeigen eine große, von Polytyp zu Polytyp variierende Bandlücke. Deshalb sind undotierte SiC-Einkristalle bei Raumtemperatur Isolatoren. Allerdings ist durch Einbringen von Dotierungen eine gute Störstellenleitung möglich, so daß alle klassischen Typen von Halbleiterbauelementen, wie z. B. Gleichrichterioden und Feldeffekttransistoren aus SiC hergestellt werden können. Hervorgehoben sei hier noch die Möglichkeit, mit Hilfe von 6H-SiC blaue LEDs (Leuchtdioden) anzufertigen. Die Unterschiede in

der Bandlücke für die einzelnen Polytypen eröffnen eine interessante Perspektive für Halbleiter-Heterostrukturen, da es möglich erscheint, epitaxiale Schichten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften aufeinander aufzuwachsen, ohne daß sich Gitterfehlstellen ergeben [41]. Bisher kann der Wachstumsprozeß von SiC Schichten allerdings noch nicht genügend kontrolliert werden, um eine solche Abfolge aufeinander aufzuwachsen. Es sind aber gerade in den letzten Jahren einige Fortschritte auf diesem Gebiet gemacht worden, so daß es heute möglich ist, 3C-SiC auf einer Silizium (100) Oberfläche durch chemische Gasphasendeposition (CVD) [3, 4] oder durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) [5] aufzubringen. Mit Hilfe von CVD können einkristalline Filme von 6H-, 4H- und 21R-SiC auch auf Substraten des gleichen Polytyps aufwachsen [4, 6]. Allerdings wächst auf hexagonalen Oberflächen eines jeden Polytyps vorzugsweise die kubische Modifikation 3C [41, 1].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben von 3C-, 4H- und 6H-SiC stellen einkristalline Schichten auf Silizium, 4H- bzw. 6H-SiC dar und wurden von der Firma CREE hergestellt [46].

In Tabelle 4.2 sind einige Herstellerangaben zu diesen Proben zusammengefaßt:

Polytyp	3C (Einkristall)	6H (Einkristall)	4H (Einkristall)
Kristallstruktur	kubisch	hexagonal	hexagonal
Gitterparameter	$a = 4,360 \text{ \AA}$	$a = 3,081 \text{ \AA}$ $c = 15,117 \text{ \AA}$	$a = 3,073 \text{ \AA}$ $c = 10,053 \text{ \AA}$
Bandlücke	2,2 eV	3,03 eV	3,26 eV
Wärmeleitfähigkeit	4,9 W/cm·K	4,9 W/cm·K	4,9 W/cm·K
Härte (Moh)	~9	~9	~9
Leitfähigkeit	n-Typ	n-Typ	n-Typ
Dotierung	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff
Ladungsträgerdichte ($N_D - N_A$)	$1,8\text{-}2,5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$	$7 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$	$4 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$

Tabelle 4.2: Herstellerangaben der Firma CREE zu den untersuchten SiC-Proben

5 Weichröntgenspektroskopie: Ergebnisse und Diskussion

5.1 Weichröntgenabsorption

Die Diskussion unserer experimentellen Ergebnisse beginnen wir mit den Absorptionsspektren an der Si $L_{2,3}$ -Kante, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind. Bei der $L_{2,3}$ -Absorption wird ein Elektron aus einem 2p-Rumpfniveau in einen freien Leitungsbandzustand angeregt. Das 2p-Niveau ist durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in zwei Zustände aufgespalten, die einen Energieunterschied von 0,61 eV [47] aufweisen. In den Spektren findet man deshalb eine Verdopplung aller Strukturen. Die Strukturen bei niedrigerer Energie gehören zu Anregung aus dem Si $2p_{3/2}$ Niveau in das Leitungsband. Bei 0,61 eV höherer Energie findet ein Übergang vom Si $2p_{1/2}$ in das gleiche Leitungsbandniveau statt. Es handelt sich bei den gemessenen Spektren also um die Überlagerung zweier gleicher Spektren, die um den Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung gegeneinander verschoben sind.

In Abbildung 5.1 ebenfalls eingezeichnet sind Geraden, die an den Beginn der ansteigenden Flanke der Absorptionsspektren angefügt sind. Diese dienen der Bestimmung der L_3 Absorptionskante, indem der Schnittpunkt mit einer an die Meßpunkte unterhalb der Absorptionsschwelle angepaßten Geraden ermittelt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Auf Grund der Form der Spektren, insbesondere deren näherungsweise linearer Anstieg an der Absorptionskante, ist diese Methode bei SiC zur Bestimmung der L_3 -Kanten geeignet. Wir werden auch bei der Bestimmung der Emissionskanten in den folgenden Abschnitten in gleicher Weise vorgehen.

		3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
L_3 -Kante [eV]:	Probenstrom	100,56 ($\pm 0,08$)	101,15 ($\pm 0,08$)	101,46 ($\pm 0,08$)
	Fluoreszenzausbeute	100,57 ($\pm 0,1$)	101,18 ($\pm 0,1$)	101,46 ($\pm 0,13$)

Tabelle 5.3: Aus den Messungen ermittelte Werte der L_3 -Absorptionskante von allen drei SiC-Proben.

Die SXA-Spektren wurden durch Messung des Probenstroms und der Fluoreszenzausbeute ermittelt. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei der Fluoreszenzausbeute schlechter. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Auger-Prozeß den fluoreszierenden Zerfall sehr stark überwiegt, und deshalb das Fluoreszenzsignal sehr viel kleiner ist als das Probenstromsignal. Die Absorptionskanten sind im Fluoreszenzspektrum etwas steiler. Die Ursache für diesen Unterschied ist nicht vollständig verstanden. Eine Erklärung stellen Aufladungseffekte bei der Probenstrommessung dar, die dazu führen, daß der Probenstrom nicht vollständig linear mit der

Absorption verläuft. Allerdings stimmen der weitere Verlauf der Spektren und die Lage der Absorptionskante gut überein.

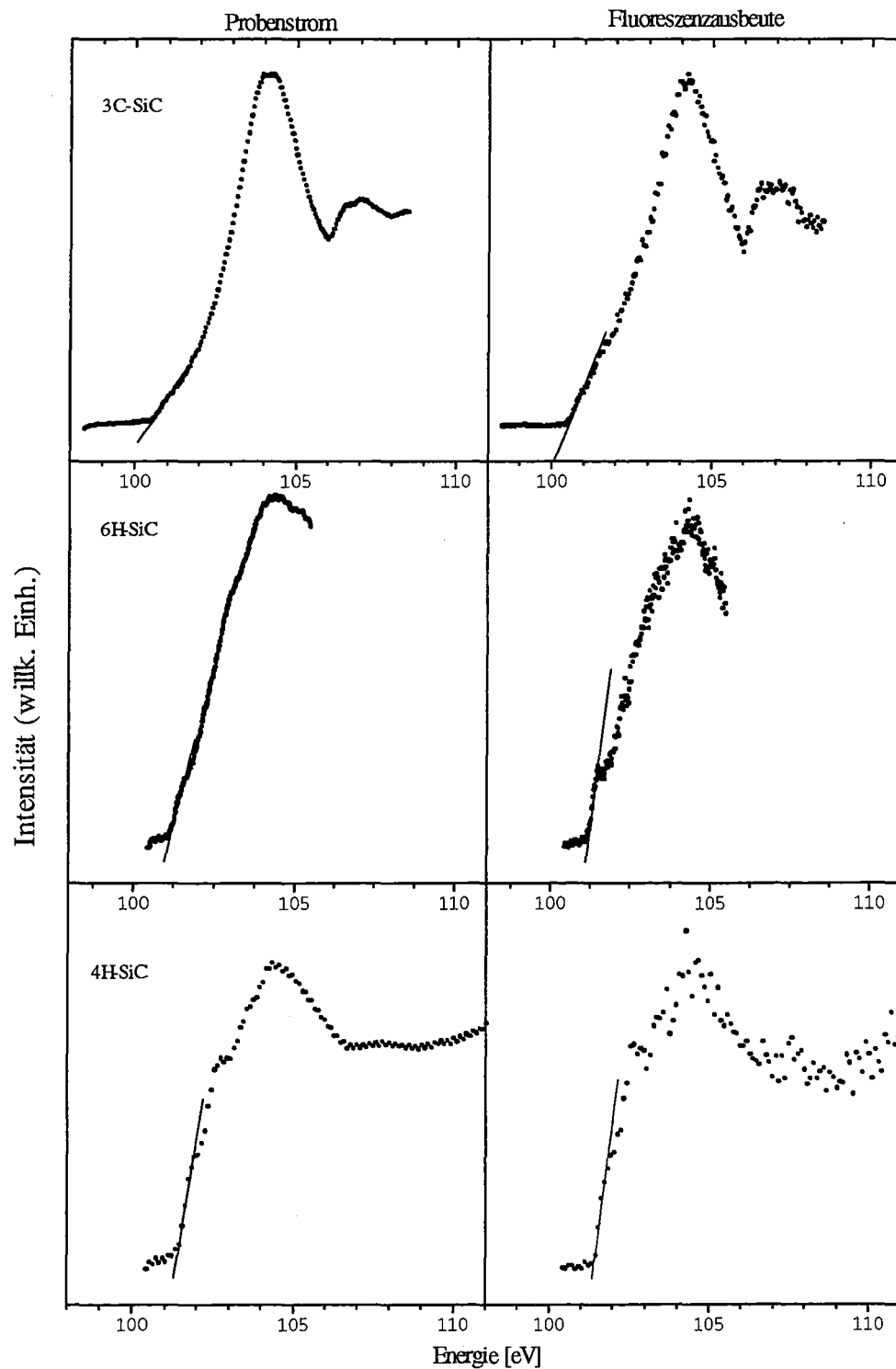


Abbildung 5.1: Si $L_{2,3}$ -Absorptionsspektren von SiC gemessen mit Hilfe des Probenstromes und der Fluoreszenzausbeute.

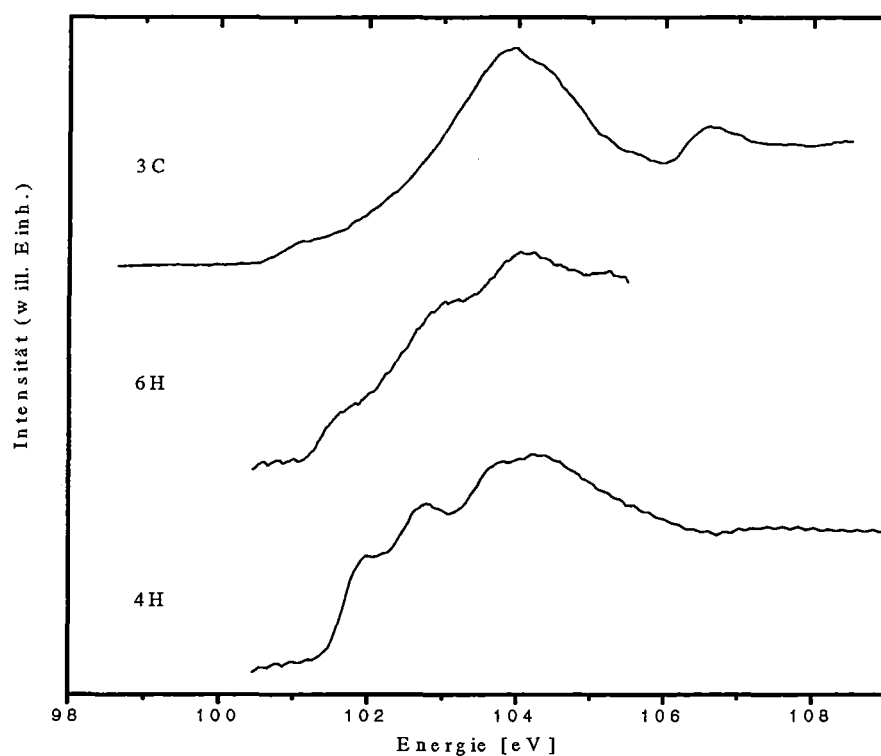


Abbildung 5.2: L_3 -Absorptionsspektren, die rekursiv aus den Probenstromspektren aus Abbildung 5.1 berechnet wurden.

In Abbildung 5.2 sind L_3 -Absorptionsspektren dargestellt, die mit Hilfe einer Rekursionsformel aus den Messungen ermittelt wurden.⁴ Dies dient dem besseren Vergleich der Ergebnisse für die drei Proben mit berechneten Zustandsdichten.

Vergleicht man die L_3 -Absorptionsspektren der drei Proben untereinander, so erkennt man, daß sie jeweils bei ca. 104 eV ein Maximum besitzen, das sich mit wachsender Hexagonalität geringfügig zu höheren Energien verschiebt und breiter wird: Für 3C liegt es bei 103,9 eV, für 6H bei 104,1 eV und für 4H bei 104,2 eV. Die Absorptionskante verschiebt sich dabei deutlich zu höheren Energien (siehe auch Tabelle 5.3), was einen Unterschied von 0,9 eV zwischen 3C und 4H bedeutet. Die Absorptionskante der Spektren wird ebenfalls mit wachsender Hexagonalität steiler. Außerdem treten bei 6H und 4H zusätzliche Strukturen auf. Bei 6H sieht man zwei Schultern bei 101,9 und 103,1 eV und bei 4H einen weiteren Peak bei 102,8 eV sowie zwei Schultern bei 102,1

⁴ Diese Rechnungen wurden von Herrn Müller-Lerwe durchgeführt [60].

und 103,8 eV. Bei ca. 106,5 eV liegt bei 3C noch ein weiterer Peak vor, der kleiner ist als der bei 104 eV.

Die regelmäßigen kleinen Strukturen in den Spektren sind ein Artefakt, der auf die Messung zurückzuführen ist.

5.1.1 Vergleich mit Literatur

Messungen der Fluoreszenzausbeute wurden bereits 1968 von Zhukova et al. [48] an α - und β -SiC durchgeführt. Für 3C- (β -) SiC erhält Zhukova ebenfalls zwei Peaks im Nahkantenbereich, von denen der niederenergetische auch größere Intensität zeigt. Die Peakpositionen sind allerdings verschoben und liegen mit 103,7 und 105,1 eV dichter bei einander, als die von uns gemessenen. Das Spektrum der hexagonalen Probe von Zhukova zeigt zwei Schultern bei 104,1 und 105,8 eV und einen dominierenden Peak bei 108 eV. Dies stimmt mit unserer Messung weder für 6H noch für 4H überein.

Die totale Zustandsdichte von 3C-SiC wurde bereits häufiger theoretisch ermittelt [50,51,52], wobei die neuesten Ergebnisse aus dem Jahr 1994 von Park et al. [53] stammen. Außerdem ermittelte Park gleichzeitig auch die totale Zustandsdichte von 4H und 6H, die Abbildung 5.3 zeigt. Der Energienullpunkt ist hier als die Energie des Valenzbandmaximums definiert. Wir werden im folgenden allerdings das Leitungsbandminimum als Referenzenergie sowohl für die gemessenen als auch für die theoretischen Daten wählen, weil die Rechnung die Bandlücke zu klein wiedergibt.⁵ Gegenüber der in Abbildung 5.3 dargestellten Energieskala wurde deshalb jeweils der von Park angegebene Wert für die Bandlücke abgezogen, das heißt für 3C 1,24 eV, für 4H 2,14 eV und für 6H 1,98 eV.

Für 3C zeigt die Rechnung einen Peak bei ca. 3,45 eV oberhalb des Leitungsbandminimums, was sehr gut mit dem gemessenen Wert von 3,4 eV übereinstimmt. Die Rechnung zeigt weiter keine Struktur für diese Probe, was bis auf eine kleine Schulter bei 0,6 eV von der Messung bestätigt wird.

⁵ Dies ist ein bekanntes Problem der von Park et al. benutzten Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung (DFT-LDA), [53,54].

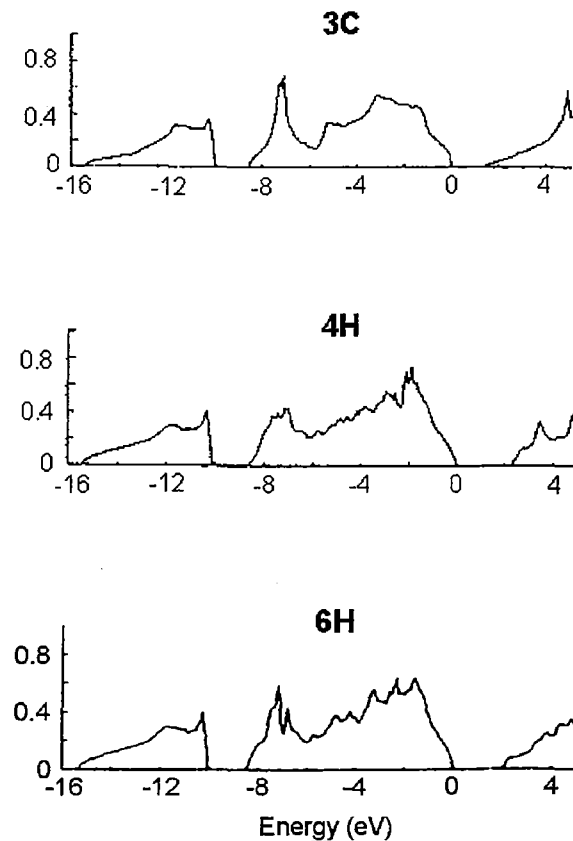


Abbildung 5.3: Totale Zustandsdichte von 3C, 4H und 6H nach Park [53].

Die Rechnung für 6H zeigt neben mehreren kleinen Strukturen ein Maximum bei 2,8 eV, das mit dem gemessenen Werte von 2,95 eV noch gut übereinstimmt. Ein weiterer Peak der Zustandsdichte bei 2 eV stimmt in der Position mit der Schulter bei 2 eV überein. In der Nähe der Absorptionskante ist noch eine Schulter in der Rechnung zu erkennen. Da die Form des Spektrums auch von der Lebensdauer verbreiterung der Zustände bestimmt wird, erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung.

Für 4H zeigt die Zustandsdichte zwei deutliche Peaks bei ca. 1,2 und 2,6 eV, Die in ihrer energetischen Lage gut mit den gemessenen Peaks bei 1,3 und 2,83 eV übereinstimmen. Die Form dieser Peaks wird in der Messung offensichtlich wieder von der Lebensdauer verbreiterung beeinflusst. Deshalb ist das Minimum zwischen diesen Peaks auch in der Messung nicht so deutlich ausgeprägt.

Im Vergleich der drei Polytypen untereinander findet man sowohl in der Rechnung als auch in der Messung ein stärkere Steigung an der Kante für größere Hexagonalität.

Auf Grund der guten Übereinstimmung der Messung mit der totalen Zustandsdichte kann man annehmen, daß im unteren Bereich des Leitungsbands s- oder d-artige Zustände dominieren, die zur Si s- bzw. d-LPDOS beitragen. Dies stützt die Aussage, daß das unterste Leitungsband Si 3s- und C 2s-Charakter hat, die Lubinsky et al. [51] in ihrer Bandstrukturberechnung machten.

5.2 Weichröntgenemission

5.2.1 SXE-Spektren an der Kohlenstoffkante

Von allen drei Proben wurde jeweils eine Serie von Emissionsspektren mit unterschiedlicher Anregungsenergie aufgenommen, wobei diese von dem Wert für die Absorptionskante von Kohlenstoff bis etwa 20 eV darüber variiert wurde. In Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse dargestellt.

Wie bei den Absorptionsspektren die Absorptionskante wurde in den Emissionsspektren die Emissionskante durch Anfitten einer Gerade ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Dieser Wert unterscheidet sich nur wenig für die einzelnen Polytypen.

	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
C-K Emissionskante	$281,23 \pm 0,1 \text{ eV}$	$281,29 \pm 0,1 \text{ eV}$	$281,36 \pm 0,1 \text{ eV}$

Tabelle 5.4: Energetische Lage der C-K Emissionskante von 3C-, 6H- und 4H-SiC

In den mit niedriger Energie angeregten Spektren erkennt man rechts der senkrechten Linie einen kleinen mehr oder weniger deutlichen Peak, der bei der jeweiligen Anregungsenergie liegt. Dieser ist auf Reflexion der einfallenden Synchrotronstrahlung zurückzuführen. Hiermit war es möglich, die Auflösung des Spektrometers direkt zu bestimmen. Die Halbwertsbreite dieser Peaks beträgt $0,55 \pm 0,15 \text{ eV}$. Berücksichtigt man die Breite der Monochromatorfunktion von $0,26 \pm 0,04 \text{ eV}$ so erhält man für die Auflösung des Spektrometers etwa $0,48 \pm 0,15 \text{ eV}$. Das ist etwa 20 % schlechter als der theoretische Wert aus Gleichung 3.1 was darauf zurückgeführt werden kann, daß der Detektor nicht genau tangential zum Rowlandkreis stand, und daß Abbildungsfehler eine Rolle spielen.

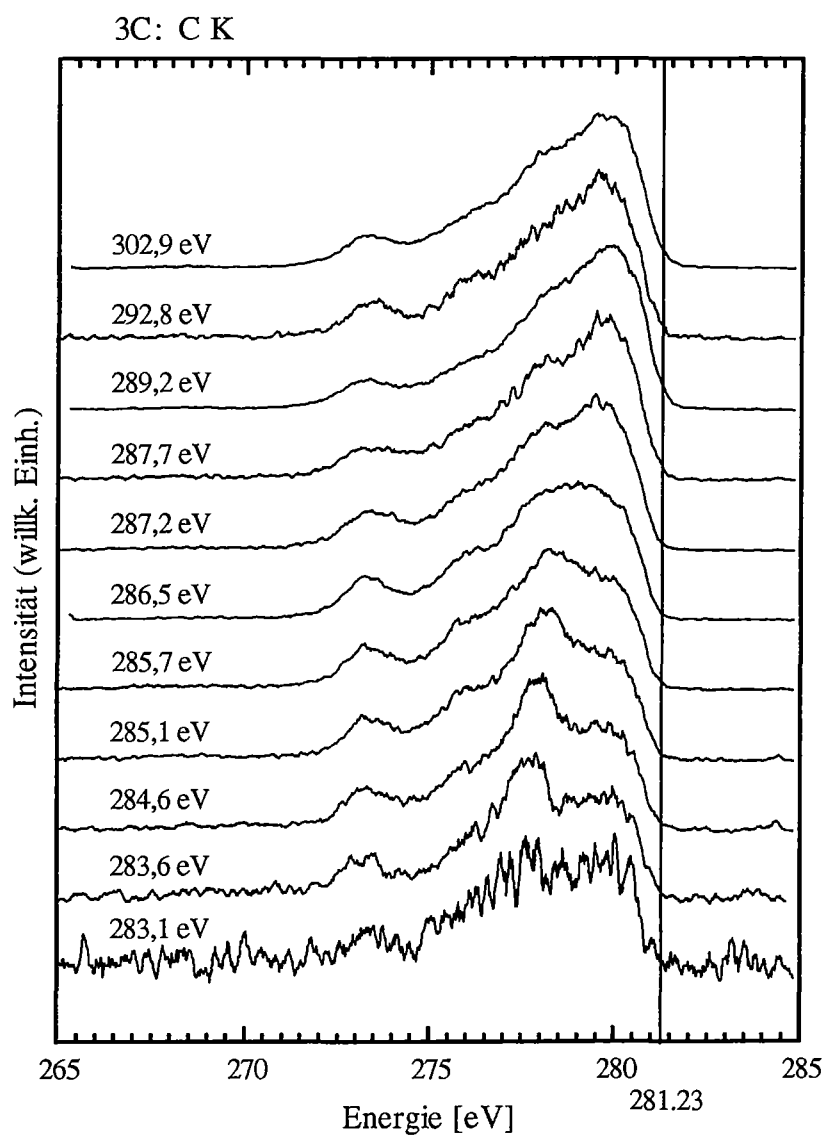


Abbildung 5.4: Emissionsspektren des 3C-SiC bei verschiedenen Anregungsenergien. Das Valenzbandmaximum, das aus den Spektren ermittelt wurde, ist als senkrechte Linie eingezeichnet.

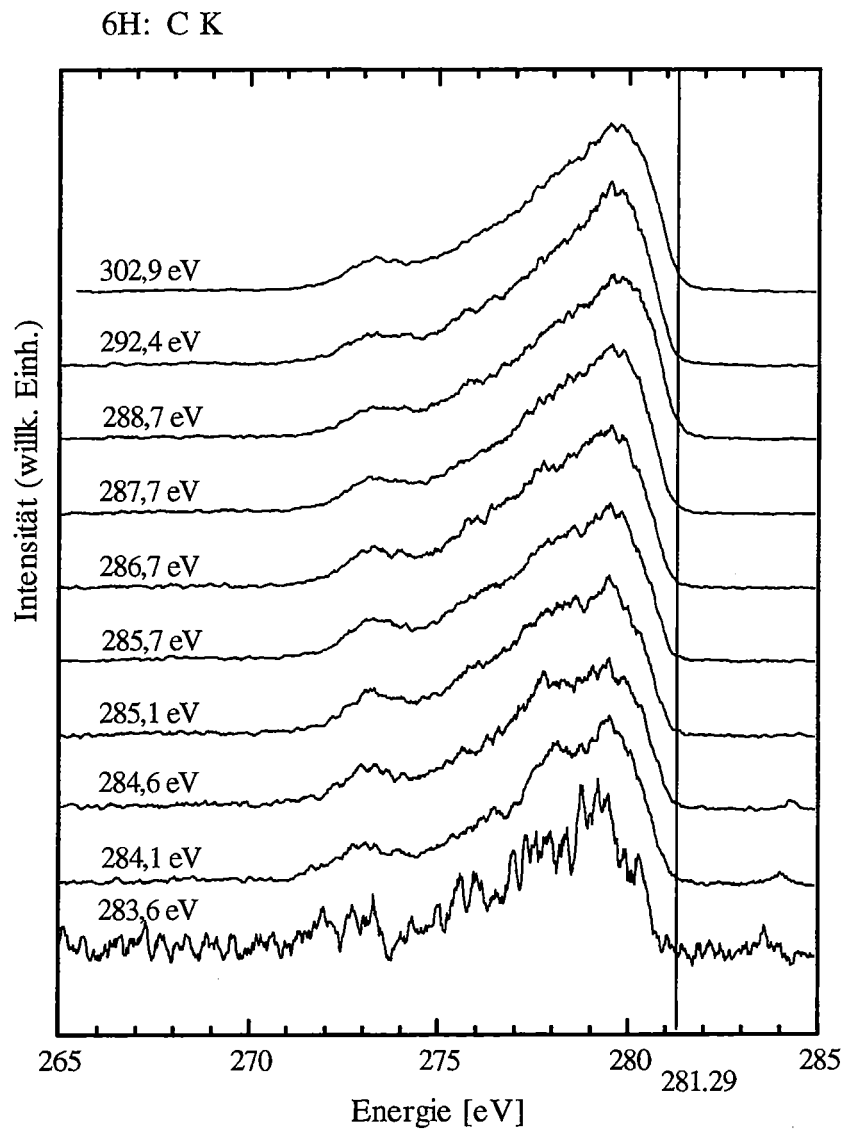


Abbildung 5.5: Emissionsspektren des 6H-SiC bei verschiedenen Anregungsenergien. Das Valenzbandmaximum, das aus den Spektren ermittelt wurde, ist als senkrechte Linie eingezeichnet.

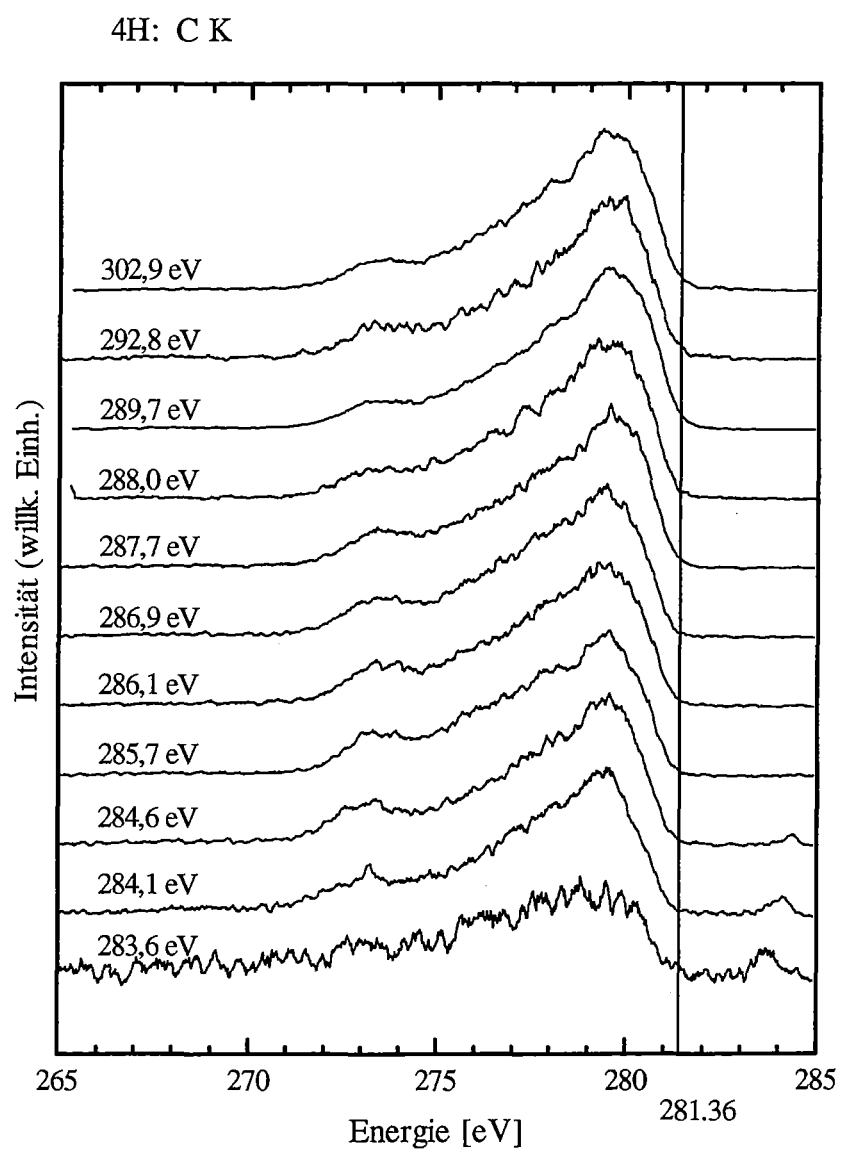


Abbildung 5.6: Emissionsspektren des 4H-SiC bei verschiedenen Anregungsenergien. Das Valenzbandmaximum, das aus den Spektren ermittelt wurde, ist als senkrechte Linie eingezeichnet.

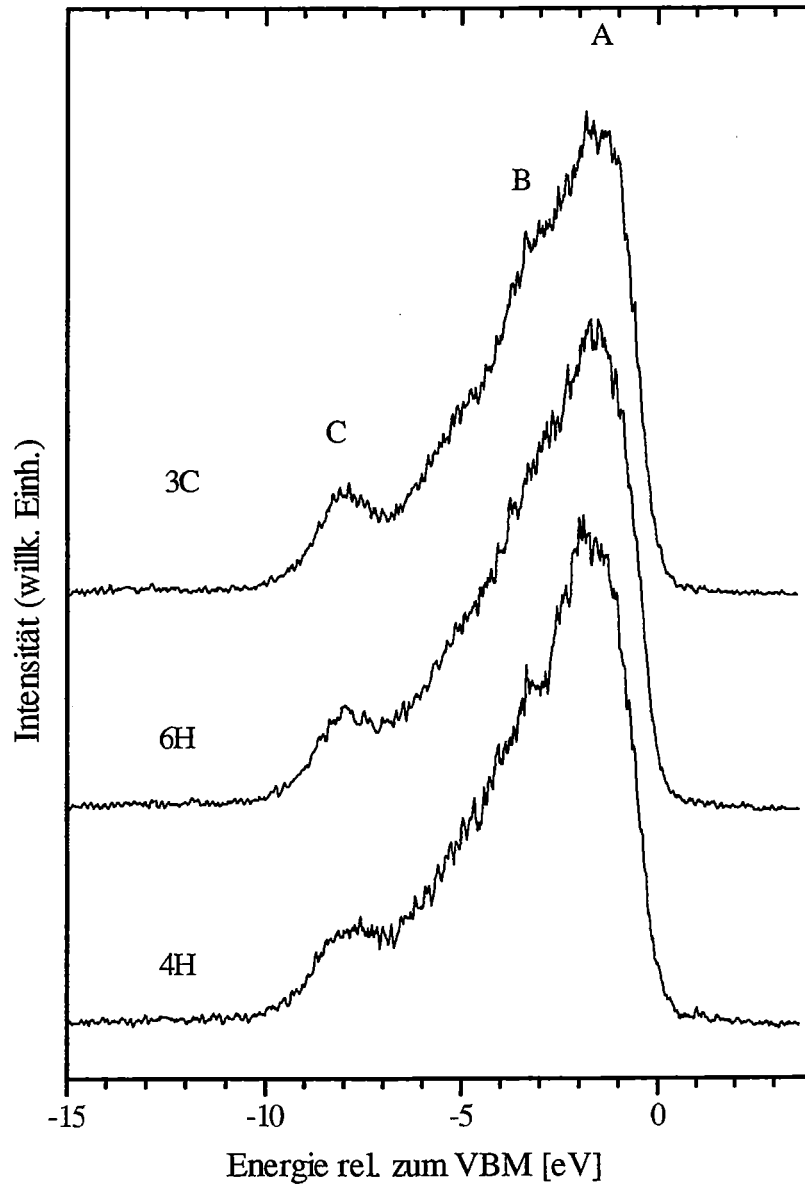


Abbildung 5.7: Mit 302,9 eV angeregte Spektren der Polytypen 3C, 4H und 6H.

Besonders für die 3C Probe ist in der Nähe der Kante die Abhängigkeit der Spektren von der Anregungsenergie deutlich zu erkennen, was auf die inelastische Streuung zurückzuführen ist. Bevor dies aber ausführlich diskutiert wird, soll zunächst auf die mit höherer Energie angeregten Spektren eingegangen werden. Wie in Kapitel 2.2 dargestellt nimmt der Anteil der resonanten Streuung an den SXE-Spektren unter anderem auf Grund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit steigender Anregungsenergie ab. Deshalb werden die Spektren, deren Anregungsenergie etwa 19 eV oberhalb der Absorptionsschwelle liegt, nur gering von der resonanten Streuung beeinflusst und können deshalb als Abbild der LPDOS aufgefaßt werden.

In Abbildung 5.7 sind die energetisch hochangeregten Spektren der drei Polytypen gezeigt, wobei die C-K Emissionskante als Energienullpunkt gewählt wurde. Dies erleichtert den Vergleich mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus der Literatur.

Alle drei Spektren zeigen einen fast gleichen Verlauf. Sie beginnen auf der niederenergetischen Seite mit einem kleinen Peak (C) bei -7,9 eV für 3C und 6H bzw. bei -7,7 eV für 4H. Nach einem schwach ausgeprägten Minimum bei etwa -7 eV, zeigen die Spektren einen weiter ansteigenden Verlauf, bis sie bei -1,7 eV (3C), -1,5 eV (6H) bzw. -1,9 eV (4H) das dominierende Maximum (A) erreichen. Bis auf eine Schulter (B) bei -3,3 eV für 3C, -3,0 eV für 6H und -3,1 eV für 4H sind in Laufe dieses Anstiegs keine weiteren Strukturen zu erkennen. Die Emissionskante etwas oberhalb von Peak (A) ist als steiler Abfall deutlich ausgebildet. Unterschiede zwischen den drei Spektren ergeben sich damit für die Schulter (B), die in 4H deutlicher in Erscheinung tritt als bei den übrigen Proben. Das Peakhöhenverhältnis von (A) zu (C) steigt mit der Hexagonalität von 4,6 bei 3C über 4,7 bei 6H bis zu 5,3 bei 4H an.

5.2.2 SXE-Spektren an der Siliziumkante

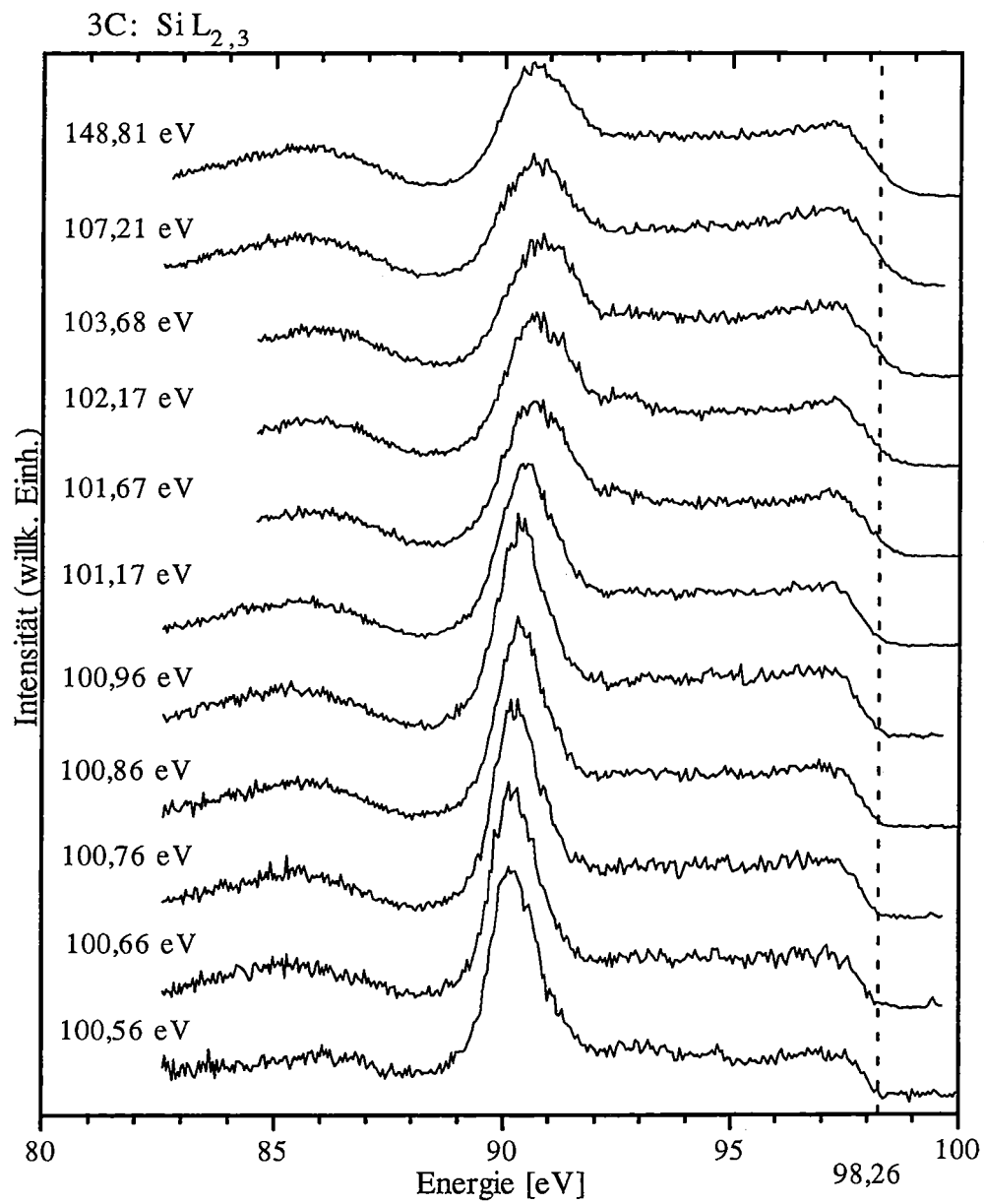


Abbildung 5.8: SXE-Spektren von 3C-SiC in der Nähe der Si L_{2,3}-Kante. Die senkrechte Linie zeigt die Lage der L₃-Emmissionskante an.

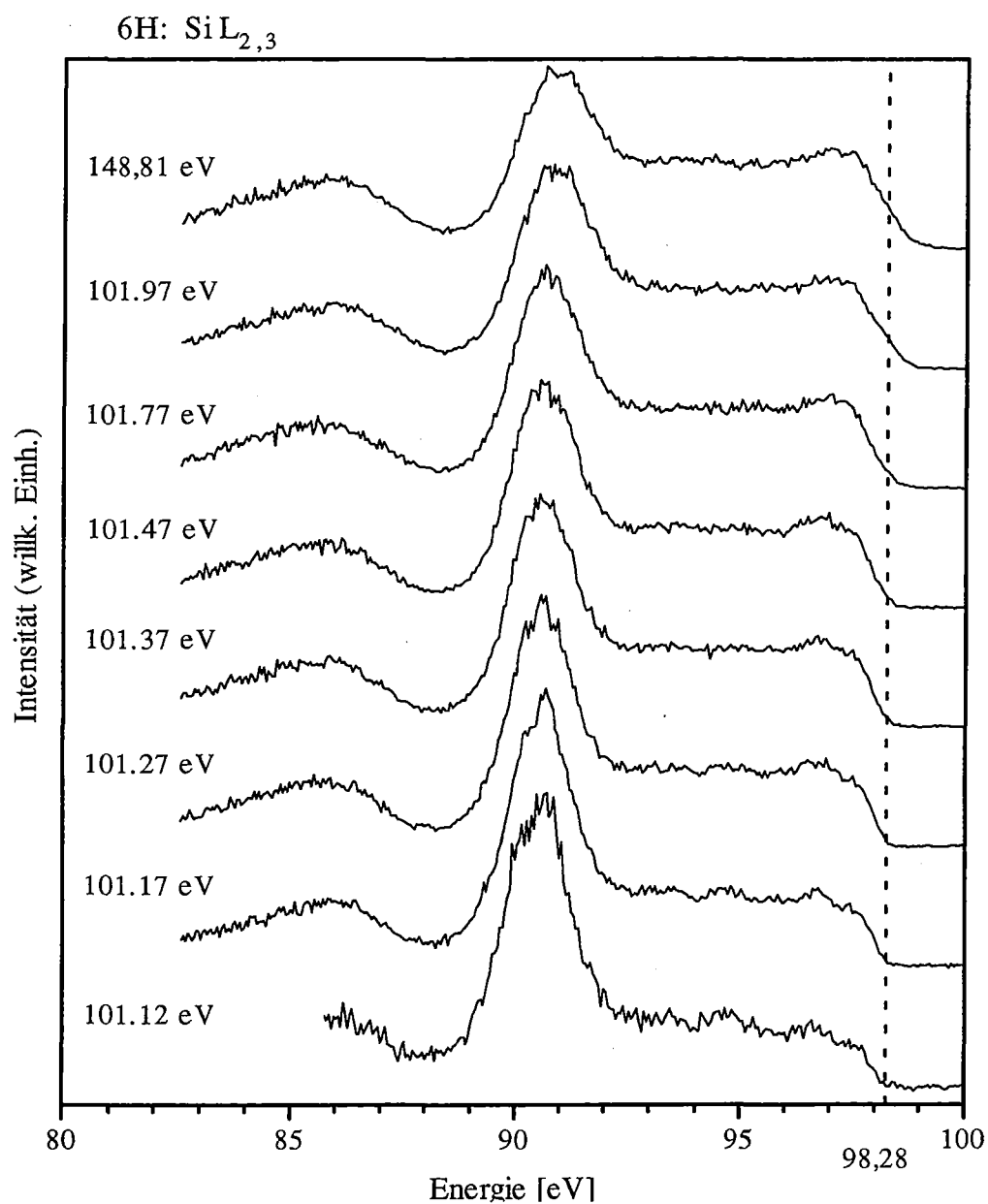


Abbildung 5.9: SXE-Spektren von 6H-SiC in der Nähe der Si L_{2,3}-Kante. Die senkrechte Linie zeigt die Lage der L₃-Emissionskante an.

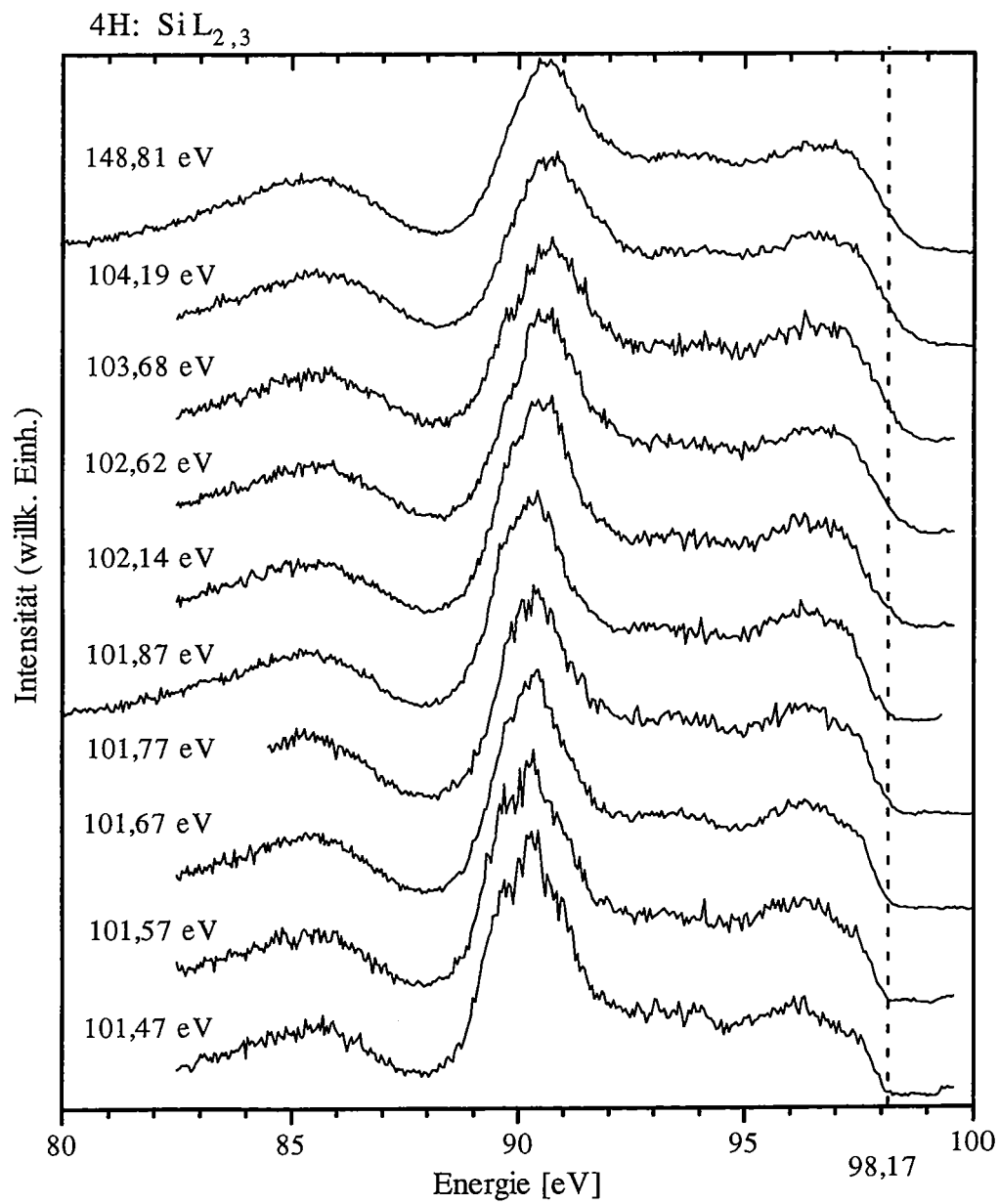


Abbildung 5.10: SXE-Spektren von 4H-SiC in der Nähe der Si L_{2,3}-Kante. Die senkrechte Linie zeigt die Lage der L₃-Emissionskante an.

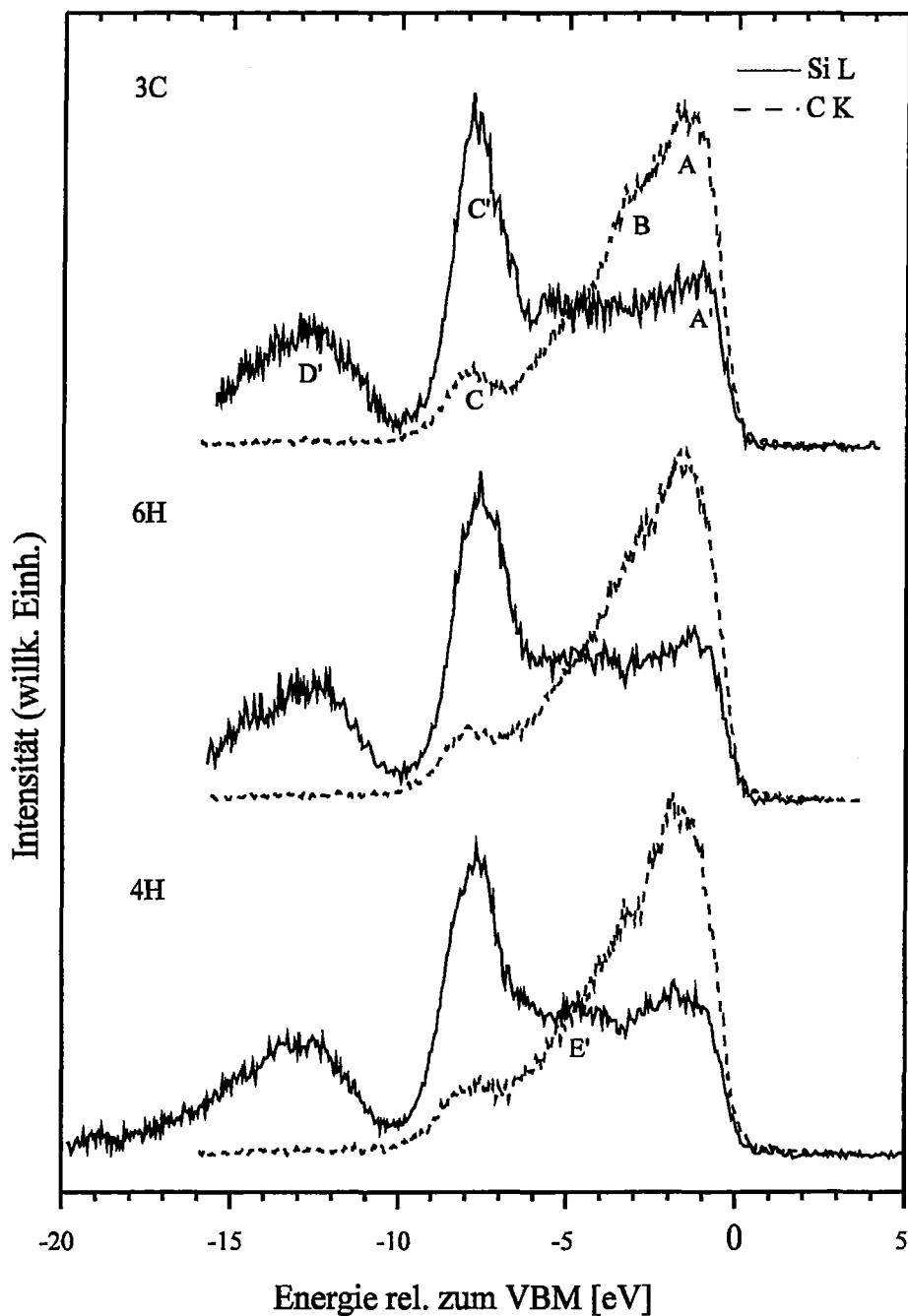


Abbildung 5.11: Die rekursiv aus den mit 148,81 eV angeregten Daten berechneten Si L_3 -Spektren für alle drei Proben. Gestrichelt sind zum Vergleich die C K-Spektren aus Abbildung 5.7 dargestellt. Als Energienullpunkt dient für beide Spektren das Valenzbandmaximum.

In den Abbildung 5.8 bis Abbildung 5.10 sind die Spektren der drei Proben dargestellt, die mit Energien im Bereich der Si L_2 - und L_3 -Kante angeregt wurden. Aus der Messung der Breite der Reflexion konnte die Auflösung des Spektrometers zu $\Delta E = 0,20 \pm 0,02$ eV bestimmt werden,

wobei die Breite der Monochromatorfunktion von 0,05 eV bereits berücksichtigt ist. Dies ist eine leichte Verschlechterung gegenüber dem Wert von (3.1), die auf die Verkipfung des Detektors gegenüber dem Rowland-Kreis zurückzuführen ist.

Da die Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen dem $2p_{1/2}$ - und dem $2p_{3/2}$ -Niveau bei Silizium 0,61 eV [47] beträgt, liegen auch die Emissionskanten um diesen Wert auseinander. Dies spiegelt sich auch in den von uns gemessenen Spektren wieder. So setzt die L_2 -Emission erst bei Anregungsenergien ein, die eben um 0,61 eV höher liegen als für das Einsetzen der L_3 -Emission, was an einer Verschiebung der Emissionskante zu höheren Energien und an der Verbreiterung des Peaks bei ca. 90,5 eV zu erkennen ist. Experimentell lassen sich diese beiden Anteile nicht von einander trennen. In den mit niedrigen Energien angeregten Spektren läßt sich die Lage der L_3 -Emissionskante bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt.

Der Unterschied zwischen der Energie, mit der ein Rumpfelektron in das niedrigste Leitungsbandniveau angeregt werden kann, und der Energie, die beim Übergang eines Elektrons aus dem höchsten Valenzbandzustand in ein Rumpfloch frei wird, entspricht der Größe der Bandlücke. Man kann sie also aus der Differenz zwischen der Si L_3 -Absorptions- und Emissionskante ermitteln. In Tabelle 5.5 sind die so gemessenen Bandlücken angegeben. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den in der Literatur veröffentlichten überein, nur für 6H ergibt sich gegenüber [58] eine etwas größere Abweichung. Die Messungen von [58] sind allerdings bei 4K durchgeführt worden, wogegen unserer Ergebnisse und die Werte von [24] sich auf 300K beziehen, was den Unterschied erklären kann.

	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
Si L_3 -Emissionskante	98,26 $\pm$ 0,04 eV	98,28 $\pm$ 0,04 eV	98,17 $\pm$ 0,04 eV
Si L_3 -Absorptionskante (Probenstrom)	100,56 $\pm$ 0,08 eV	101,15 $\pm$ 0,08 eV	101,46 $\pm$ 0,08 eV
gemessene Bandlücke	2,30 $\pm$ 0,1 eV	2,87 $\pm$ 0,1 eV	3,29 $\pm$ 0,1 eV
Bandlücke lt. [58]	2,39 eV	3,02 eV	3,26 eV
Bandlücke lt. [43]	2,20 eV	2,86 eV	

Tabelle 5.5: Emissionskante und Bandlücke der drei Polytypen

Rechnerisch lassen sich die energetisch hochangeregten Spektren in den L_2 und L_3 Anteil trennen, da man hier annehmen kann, daß beide Spektren kaum noch von der inelastischen Streuung

beeinflusst werden, sondern ein Abbild der LPDOS sind und deshalb die gleiche Form besitzen. Nimmt man an, daß die Intensitäten der L_3 - zu den L_2 -Spektren sich wie 2 : 1 verhalten, wie es sich bei Atomen aus den unterschiedlichen Besetzungszahlen des $2p_{3/2}$ und des $2p_{1/2}$ -Niveaus ergibt, können diese rekursiv berechnet werden [60]. In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der Rekursionsrechnungen dargestellt. Gleichzeitig sind auch die C-K Emissionsspektren abgebildet, um einen direkten Vergleich der C p- mit der Si s- und d- LPDOS zu ermöglichen.

Zunächst fällt auf, daß die Si L-Spektren bis zu tieferen Energien herunterreichen. Dort, wo die C K-Emission bei ca. -10 eV zu Null wird, zeigen die Si L-Spektren ein deutliches Minimum, um dann bei -12,5 bis -13 eV ein sehr breites Maximum (D') zu bilden. Zu niedrigen Energien hin fällt die Kurve dann flach ab. Im Spektrum von 4H-SiC ist das Ende des Spektrums bei ca. -17 eV zu sehen. Da die Spektren der drei Proben sich in dem unteren Valenzband weitgehend gleichen, kann man annehmen, daß dieser Wert auch für 3C- und 6H-SiC zutrifft.

Das obere Valenzband wird von einem Peak (C') bei ca. -7,5 eV dominiert. Gegenüber Peak (C) in den C K-Spektren bedeutet dies eine Verschiebung um etwa 0,3 eV zu höheren Energien. Die Breite (FWHM) des Peaks nimmt mit größerer Hexagonalität von $2,25 \pm 0,3$ eV (3C) über $2,5 \pm 0,3$ eV (6H) auf $2,9 \pm 0,3$ eV (4H) leicht zu, die relative Höhe dagegen nimmt ab. Die Verbreiterungen finden sich besonders auf der höherenergetischen Seite, so daß der Peak (C') asymmetrisch wird.

Unterhalb der Valenzbandkante befindet sich ebenfalls ein Peak (A'), der bei -1,1 eV (3C), -1,3 eV (6H) bzw. -1.8 eV (4H) sein Maximum hat. Die Position von (A') stimmt also ebenfalls recht gut mit der von (A) im C K-Spektrum überein. Die Intensität dieses Peaks (A') nimmt mit wachsender Hexagonalität ab, so daß das Peakhöhenverhältnis A' zu C' für alle Proben mit $0,54 \pm 0,05$ gleichbleibt. Im Bereich von -4 bis -5 eV (D') findet sich 4H und 6H noch ein sehr schwaches Maximum, bei 3C sind hier keine weiteren Strukturen zu erkennen.

Wie bereits erwähnt, findet man die dominanten Strukturen (A) und (C) sowohl in den Si L-, als auch in den C K-Spektren wieder. Die Intensitäten dieser Peaks zeigen dabei deutliche Unterschiede. So ist das Peakhöhenverhältnis (A) zu (C) in den C K-Spektren etwa 5 : 1 (s. Seite 39), während das Verhältnis von (A') zu (C') in den Si L-Spektren etwa 1 : 2 beträgt (s. o.). Mit anderen Worten, was im Si L-Spektrum groß ist, ist im C K-Spektrum klein und umgekehrt. Dies läßt sich gut verstehen, wenn man sich erinnert, daß beide Spektren Projektionen der gleichen DOS auf unterschiedliche lokale partielle Zustände sind. Das untere Valenzband besitzt demnach Anteile von Si 3s Zuständen, aber nicht von C 2p. Diese sind auf die obere Hälfte des Valenzbandes beschränkt.

5.2.3 Vergleich mit Literatur

C K-Weichröntgenemission von Siliziumkarbid ist nur von M. L. Shek et al. [49] für 3C veröffentlicht. Neben Photoemissionsspektren wurde hier ein Röntgenemissionsspektrum gemessen, wobei die Anregung durch Elektronenbeschuss mit einer Energie von 3 keV stattfand. Beim Vergleich erkennt man einen steileren Anstieg an der Valenzbandkante in dem von uns gemessenen Spektrum. Hieran erkennt man, daß bei unsrer Messung die Auflösung deutlich besser war. Der Unterschied in der Auflösung und die deshalb flacher verlaufende Valenzbandkante erklären auch, warum Shek für das VBM einen Wert von 282,1 eV angibt, der etwa 0,8 eV höherliegt, als der von uns ermittelte. Im Rahmen dieser Auflösung stimmen die Spektren aber sonst gut überein.

Für 6H- und 4H-SiC sind bisher keine Messungen der C-K Emission veröffentlicht.

Si $L_{2,3}$ -Emission von 3C-SiC wurde bisher viermal veröffentlicht. Von O'Bryan und Skinner [56] und von Wiech [57] wurden Emissionsspektren gemessen, die mit Elektronen einer Energie von 2,5 – 3,5 keV angeregt wurden. Zhukova et al. [48] führten Emissionsmessungen durch, wobei Röntgenstrahlen zur Anregung der Emission dienten. Shek et al. [49] veröffentlichten ebenfalls ein Si $L_{2,3}$ -Emissionsspektrum, daß mit Photonen einer Energie von 130 eV angeregt wurde. Vergleicht man diese Spektren mit den von uns gemessenen, so findet man sehr gute Übereinstimmung, nur die Messung von Zhukova zeigt bei 94,5 eV einen zusätzlichen Peak, der bei den übrigen nicht auftaucht. Dieser kann auf C K-Emission in der dritten Ordnung zurückgeführt werden.

Wiech berichtet außerdem von Messungen an 6H-SiC, die allerdings nicht die von uns beobachteten Unterschiede zeigen. Dies kann an einer schlechteren Auflösung liegen, die Wiech zu $\Delta\lambda = 0,33 \text{ \AA}$, das entspricht einer Energieauflösung von 0,266 eV bei 100 eV, berechnet. Im Rahmen dieser Auflösungsgrenzen stimmen die von uns mit einer Anregungsenergie von 148,81 eV gemessenen Emissionsspektren überein.

Von 4H-SiC sind bisher auch keine Si L-Emissionsspektren gemessen worden.

Zu dem Vergleich mit den veröffentlichten Spektren ist also eine Verbesserung in der Auflösung und die erstmaligen Messungen von Si L-Emission an 4H-SiC und C K-Emission an 4H- und 6H-SiC festzustellen. Dies ist unter anderem eine Folge der Fortschritte auf dem Gebiet der Herstellung und Charakterisierung von SiC-Polytypen, insbesondere der hexagonalen Modifikationen, die erst seit kurzer Zeit die Produktion von reinen Proben ermöglichen.

Für 3C-SiC wurden 1987 von Li und Lin-Chung [52] lokale partielle Zustandsdichten veröffentlicht, die aus einer halbempirischen LCAO-Bandstrukturrechnung ermittelt wurde (s. Abbildung 5.12). In Übereinstimmung mit der von uns vorgestellten Messung erstreckt sich die C p-LPDOS über die ersten 10 eV unterhalb der Valenzbandkante. Es treten ebenfalls zwei Peaks auf, ein kleinerer bei ca. -8,3 eV und ein größerer bei ca. -2,9 eV. Während der kleinere Peak also noch mit (C) übereinstimmen mag, liegt der größere eher in der Gegend der Schulter (B), als daß er mit (A) übereinstimmen könnte. Außerdem beträgt das Peakhöhenverhältnis von kleinem zu großem Peak bei Li nur etwa 2 und ist damit weniger als halb so groß wie das von uns gemessene.

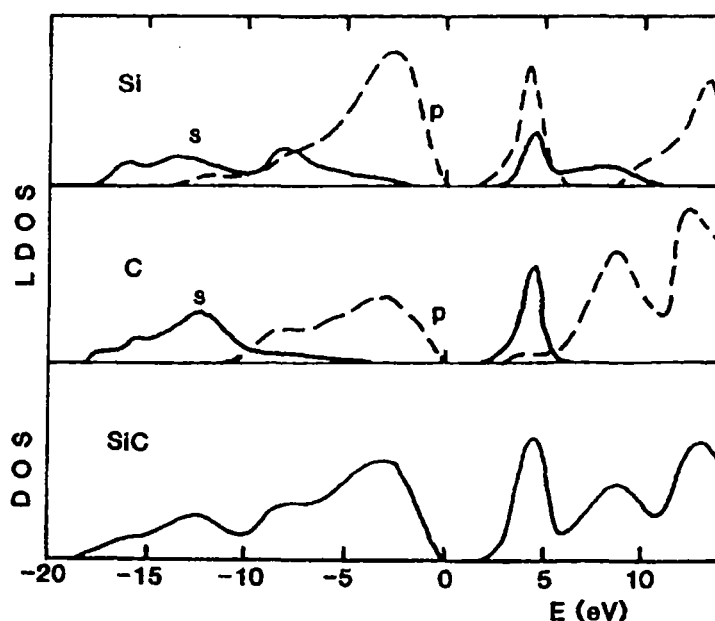


Abbildung 5.12: Lokale partielle und totale Zustandsdichte nach Li et al. [52].

Auch für die Si s-LPDOS ergeben sich größere Unterschiede. So ist die Zustandsdichte im Bereich von 0 bis -1,7 eV Null und steigt dann langsam an, während die Messung bei -1 eV einen Peak und daran anschließend bis -6 eV ein Plateau zeigt. Dieser Unterschied wurde bereits von Shek [49] erkannt und auf Zustände mit d-artigem Symmetrieanteil zurückgeführt, was auch aus PES-Messungen von Parrill und Bermudez [55] gefolgert werden kann.

In der Lage des Maximums bei ca. -8 eV und des Minimums bei ca. -10 eV stimmt die Rechnung mit der Messung überein, allerdings ergeben sich Unterschiede in den Intensitäten.

Die Einzelheiten der Spektren werden von Lis Rechnung also nur unbefriedigend wiedergegeben. Allerdings zeigt sich, daß nur der obere Teil des Valenzbands C 2p Charakter besitzt. Dies stimmt mit den Angaben von Lubinsky et al. [51] überein, der der oberen Hälfte des Valenzbands C 2p-,

Si 3s- und Si 3p-Charakter zuordnet, und wurde bereits von Parrill und Bermudez [55] bei PES-Messungen bestätigt. Dagegen wird der untere Teil des Valenzbandes von s-artigen Zuständen gebildet.

Park et al. [53] veröffentlichten 1994 eine totale DOS-Berechnung von 3C, 4H und 6H (s. Abbildung 5.3). Diese Zustandsdichten wurden aus einer LDA-Bandstrukturrechnung ermittelt. Beim Vergleich mit unseren Ergebnissen müssen wir natürlich beachten, daß die von uns ermittelte C p- und Si s-LPDOS jeweils nur einen Teil der totalen DOS darstellen. Außerdem müssen wir berücksichtigen, daß in den gemessenen Spektren Lebensdauer verbreiterungen auftreten.

Das Valenzband in den Rechnungen zeigt für die drei Polytypen jeweils im Bereich von -7 bis -8 eV einen Peak. Für die hexagonalen Proben stimmt dieser Peak mit dem bei der Si L-Emission gemessenen Peak (C') im Rahmen der Verbreiterungen überein. Bei 3C-SiC ist dieser Peak allerdings in der Rechnung sehr viel schmaler, als wir gemessen haben.

Der obere Teil des Valenzbandes von ca. -6 eV bis zur Valenzbandkante zeigt für 6H und 4H gute Übereinstimmung mit den C K-Messungen. Es ergeben sich Peaks bei ca. -1,7 eV (6H) bzw. -2 eV (4H), die gut mit (A) in den Messungen übereinstimmen. Weitere Strukturen bei ca. -3 eV liegen im Bereich der Schulter (B). Allerdings zeigt die DOS von 6H zwischen -6 eV und -2 eV einige zusätzliche Peaks, die in der Messung auf Grund von Verbreiterungen nicht zu erkennen sind.

Es bestätigt sich hiermit, daß p-artige Zustände oberhalb von -6 eV im Valenzband dominieren.

Das obere Valenzband von 3C zeigt dagegen deutliche Unterschiede. Die Rechnung zeigt ein Maximum bei ca. -3,5 eV, das in der Messung so nur mit deutlich geringerer relativer Intensität als Schulter (B) zu erkennen ist. Andererseits zeigt die Struktur bei ca. -1,5 eV klar geringere Intensität als Peak (A) in der Messung. Auch der Abfall zur Valenzbandkante erfolgt in der Rechnung in zwei Stufen, die wir ebenfalls nicht beobachtet haben.

Die Zunahme der relativen Intensität des Peaks bei ca. -2 eV mit der Hexagonalität, die Park aus seinen Rechnungen erhalten hat, konnte in unseren Messungen bestätigt werden.

Die von Park berechneten Zustandsdichten für 4H und 6H lassen sich also durch die Messungen bestätigen. Für 3C- ergeben sich allerdings deutliche Unterschiede.

5.3 Resonante inelastische Streuung an 3C-SiC

In Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.6 sowie in Abbildung 5.8 bis Abbildung 5.10 sind die Spektren von den drei Proben gezeigt, die mit Photonenenergien in der Nähe der C K- bzw. Si L-Absorptionskante angeregt wurden. Wie bereits erwähnt, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit

von der Anregungsenergie. Für 3C- und 6H- ist dies im Bereich von etwa 276 – 279 eV der C K-Emissionsspektren gut zu erkennen, wo ein zusätzlicher Peak bzw. eine Schulter mit steigender Anregungsenergie an Intensität verliert. Für alle drei Proben ist auffällig, daß das C K-Spektrum, das mit ca. 289 eV angeregt wurde, jeweils bei ca. 280,5 eV etwas erhöhte Intensität aufweist, was zu einer Verschiebung der Kante um etwa 0,2 eV führt. Wie wir im folgenden Abschnitt zeigen werden, ist auch diese erhöhte Intensität eine Folge von XRIS. Da die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren für 3C am deutlichsten sind, diskutieren wir zunächst die Messungen an dieser Probe und beginnen dabei mit den C K-Streuspektren.

5.3.1 XRIS an der Kohlenstoffkante

Die gemessenen Spektren bestehen nach der Theorie von Kapitel 2.2 aus einem kohärenten Anteil, der durch die XRIS entsteht, und einem inkohärenten Anteil. Dieser inkohärente Anteil hat bei allen Anregungsenergie die gleiche durch die LPDOS bestimmte Form, weil die **k**-Information des angeregten Elektrons im Zwischenzustand zerstört ist. Dies ist unter anderem auf Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückzuführen, weshalb der inkohärente Anteil um so mehr zunimmt, je weiter die Anregungsenergie von der Absorptionskante entfernt ist. Um den kohärenten Anteil zu bestimmen benötigt man also ein inkohärentes Referenzspektrum. Da wir durch den Vergleich der Spektren untereinander feststellen konnten, daß auch bei der höchsten von uns verwendeten Anregungsenergie von 302,9 eV noch ein geringer kohärenter Anteil vorhanden ist, haben wir das arithmetische Mittel der mit 302,9 und 292,8 eV angeregten Spektren gebildet, um ein Referenzspektrum zu erhalten. Durch diese Mittelung werden die noch vorhandenen kohärenten Beiträge gegen über dem inkohärenten Spektrum reduziert. Zur Bestimmung des kohärenten Anteils wurde nun ein so großer Anteil des Referenzspektrums abgezogen, daß das Ergebnis gerade keine negativen Bereiche aufweist. Bei der Variation der Größe des Referenzanteils zeigte sich, daß eine Änderung gegenüber dem gefundenen Wert um mehr als 5 % des Gesamtspektrums zu deutlichen Unterschieden im Ergebnis führte.

In Abbildung 5.13 sind die so erhaltenen kohärenten Anteile der XRIS-Spektren dargestellt. Das Spektrum mit der niedrigsten Anregungsenergie (283,1 eV) weist nur sehr geringe Intensität auf, so daß das Signal-Rausch-Verhältnis schlecht ist. In diesem Rauschen lassen sich gerade noch Strukturen bei ca. -3,5 eV (b) und -0.8 eV (a) erkennen.

Die Spektren mit Anregungsenergien von 283,6 eV bis 285,7 eV werden durch einen Peak bei etwa -3,5 eV (b) dominiert, der mit zunehmender Anregungsenergie zu höheren Energien verschoben ist. Bei 283,6 eV und 284,6 eV hat dieser Peak eine Breite von ca. $1,5 \pm 0,2$ eV, während er mit steigender Anregungsenergie breiter wird. Der Bereich von -4 eV bis -7 eV (d) zeigt mit steigender

Anregungsenergie zunehmende Intensität. Weiter erkennt man in den vier Spektren zwei relativ kleine Peaks bei -0.8 eV (a) und -8 eV (c), die sich in ihrer Position und Größe nur unwesentlich ändern. Aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung des kohärenten Anteils ist nicht geklärt, ob diese Peaks durch XRIS entstehen oder auf inkohärenten Anteile, die in bei der Differenzbildung nicht genügend berücksichtigt wurden, zurückzuführen sind. Daß sie keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen, weist eher auf inkohärente Anteile hin. Wir werden deshalb diese Peaks nicht weiter diskutieren.

Wenden wir uns nun den Spektren mit Anregungsenergien von $286,5$ bis $289,2$ eV zu. Es ist weiterhin eine Struktur bei ca. $-3,3$ eV (b^*) zu erkennen, die aber in ihrer Intensität mit zunehmender Anregungsenergie abnimmt. Im $286,5$ eV Spektrum erkennt man mit der gleichen Intensität eine weitere Struktur bei $-2,2$ eV (b), die eine Dispersion zu höheren Energien zeigt. Bei $289,2$ eV Anregungsenergie dominiert dieser Peak das Spektrum und liegt bei ca. $-0,9$ eV. Im dem letztgenannten Spektrum zeigt sich auch eine zusätzliche Schulter (e) direkt am Valenzbandmaximum. Das $302,9$ eV Spektrum zeigt Ähnlichkeit zu dem mit $289,2$ eV Anregungsenergie. Es wird ebenfalls von einem Peak bei $-0,9$ eV dominiert und weist auch eine Schulter direkt an der Valenzbandkante auf.

Die Theorie in Kapitel 2.2 besagt, daß die Unterschiede in den XRIS-Spektren Aufschluß über den Verlauf der Elektronenbänder im $\mathbf{k}$ -Raum geben. Dies soll im folgenden mit der Bandstruktur verglichen werden. Für 3C-SiC sind einige Bandstrukturechnungen durchgeführt worden [z. B.:50,51,52,53]. Wir werden uns hier auf die neuesten Ergebnisse von Käckell et al. [54] beschränken. Diese Rechnungen verwenden die Dichtefunktionaltheorie basierend auf einer lokalen Dichtenäherung (DFT-LDA).

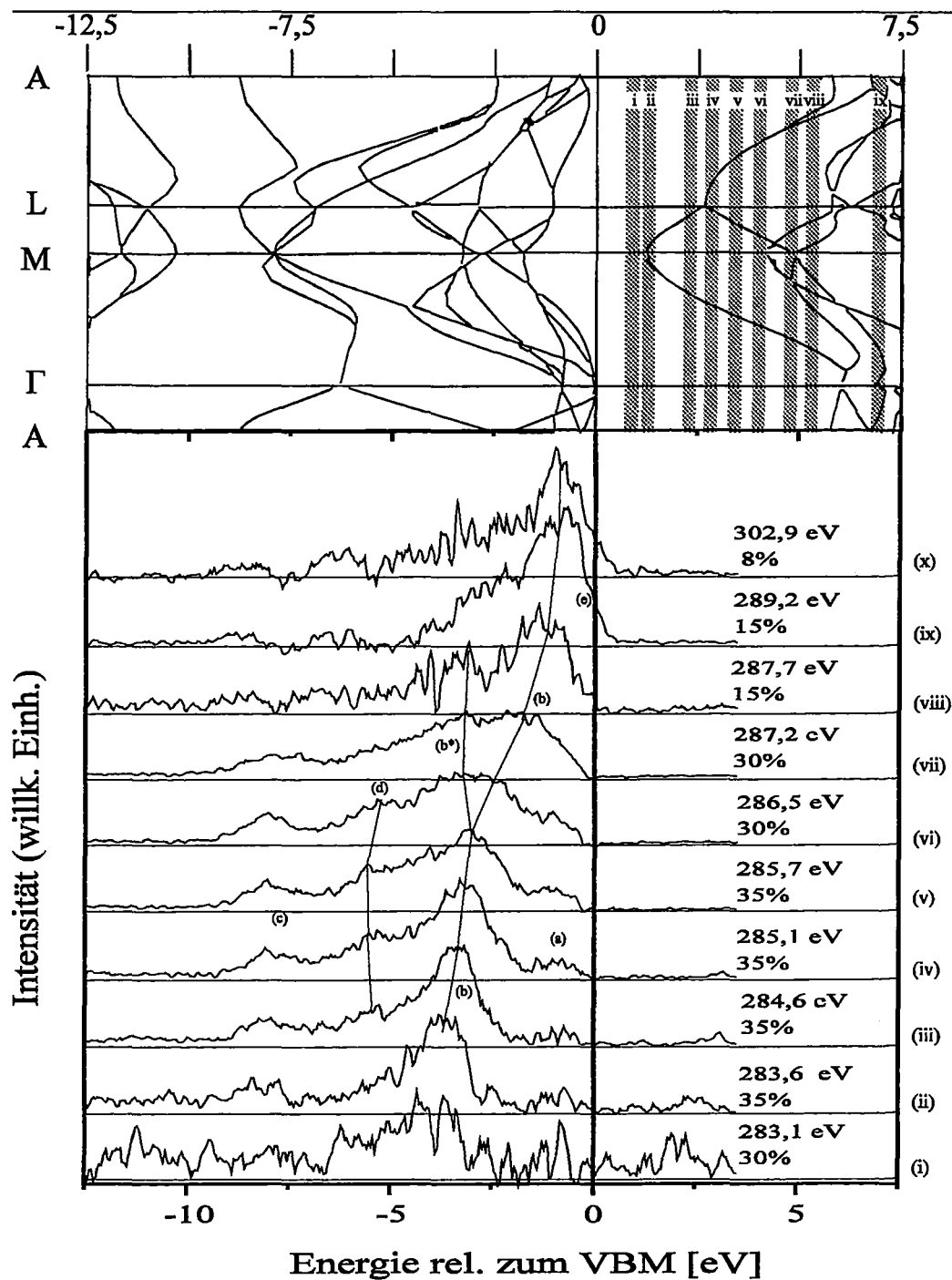


Abbildung 5.13: XRIS-Spektren der C K-Emission von 3C-SiC. Gezeigt wird der kohärente Streuanteil, dessen relativer Anteil am Gesamtspektrum für verschiedene Anregungsenergien ist in Prozent angegeben. Um statistisches Rauschen zu verringern wurde jeweils über drei benachbarte Meßpunkte gemittelt. Auf der gleichen Energieskala ist einem Ausschnitt aus der 3C-SiC Bandstruktur von [54] abgebildet. Im Leitungsband sind grau unterlegt die Zustände, die bei den Anregungsenergien bevölkert werden, mit der im Text beschriebenen Verbreiterung eingezeichnet.

Abbildung 5.13 zeigt neben den XRIS-Spektren einen Ausschnitt der Bandstruktur von Käckell [54]. Er stellt die Bandstruktur etwas ungewöhnlich in einer Projektion der kubischen Brillouinzone auf die hexagonale dar, um bessere Vergleichbarkeit mit den hexagonalen Polytypen 6H und 4H zu ermöglichen.

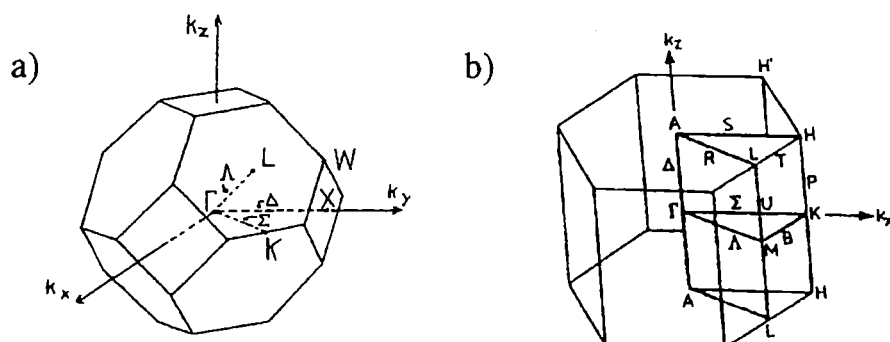


Abbildung 5.14: Brillouinzone und Symmetriepunkte a) des kubisch-flächenzentrierte, b) des hexagonalen Gitters [26] bzw. [54].

Die Bandlücke ist im Vergleich zu experimentellen Werten zu klein [z. B.: 58], was ein allgemein bekanntes Problem bei DFT-LDA Rechnungen ist [54]. Käckell gibt einen Korrekturwert von 1.13 eV an, der im folgenden berücksichtigt ist. Der Ausschnitt A-L-M- Γ -A wurde zur besseren Übersicht gewählt, da die resonante Streuung für Anregungsenergien unterhalb 286 eV auf diesen Teil der Bandstruktur beschränkt ist. Erst für Anregungsenergien oberhalb von 286 eV werden auch Zustände in der Nähe des K-Punktes der Brillouinzone erreicht.

Die Leitungsbandzustände die bei den einzelnen Anregungsenergien bevölkert werden sind grau unterlegt eingezeichnet worden. Die Breite dieser Anregungen ΔE ergibt sich aus der Lebensdauer verbreiterung der Rumpflochzustände Γ_{1s} und der Breite der Monochromatorfunktion für die einfallenden Photonen $\Delta \hbar \omega_{in}$. Bei der Untersuchung des C-1s Rumpfeciton in Diamant ist $\Gamma_{1s} = 0,17$ eV gemessen worden [63], und wir nehmen an, daß dieser Wert für SiC etwa gleich groß ist. $\Delta \hbar \omega_{in}$ betrug bei unseren Messungen $0,26 \pm 0,04$ eV, so daß sich eine Unschärfe ΔE von etwa 0,3 eV ergibt. Hierdurch ergeben sich Bereiche von k -Werten, bei denen Beiträge zum XRIS-Spektrum möglich sind. Die Größe dieser Bereiche wird durch die Steigung des Leitungsbandes in dem durch die Unschärfe gegebenen Energiebereich bestimmt. Je flacher das Band verläuft, desto mehr k -Werte sind erlaubt.

Zunächst ist zu erkennen, daß das Spektrum mit der Anregungsenergie von 283,1 eV ein wenig unterhalb der Leitungsbandkante angeregt wurde. Da die Lebensdauer verbreiterung der Zustände aber eine Lorentzverteilung aufweist, kann ein Teil der Zustände des Leitungsbandminimums noch

mit dieser niedrigen Energie bevölkert werden. Da dieser Teil sehr klein ist, erklärt sich auch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis in diesem Spektrum.

In Abbildung 5.15 ist das Valenzband der Bandstruktur gezeigt. Als Kreise sind die Strukturen (b), (b*) und (d) aus den XRIS-Spektren eingezeichnet. Der k -Wert für jeden Meßpunkt ergibt sich dabei wie oben beschrieben aus den Werten, bei denen ein Leitungsband mit der entsprechenden Anregungsenergie bevölkert werden kann. Für fast alle Anregungsenergien ergeben sich auf diese Weise zwei oder mehr dieser k -Bereiche, so daß nicht von vornherein klar ist, zu welchem der Meßpunkt gehört. Beim Eintragen der gemessenen Werte in Abbildung 5.15 wurde deshalb wie folgt vorgegangen: Der Wert wurde bei allen erlaubten k -Punkten der Brillouinzone eingetragen, wenn er bei allen oder bei keinem dieser Punkte Übereinstimmung mit einem der Bänder im Rahmen der Fehlergrenzen zeigte. Ergaben sich nur bei einem Teil der k -Werte Abweichungen, die deutlich größer als die Fehlergrenzen sind, so wurden die Meßwerte an diesen Stellen nicht eingetragen. In diesem Fall kann man annehmen, daß der Meßwert nicht zu diesem k -Bereich gehört, sondern zu dem, wo sich eine Übereinstimmung mit einem Band ergibt. Die Fehler in k -Richtung ergeben sich aus dem Impulsbereich, der durch die Unschärfe der Anregungsenergie bestimmt wird. Die Fehler auf der Energieachse wurden als die Unsicherheit bei der Bestimmung der Peakposition abgeschätzt.

An Hand von Abbildung 5.15 ist nun ein Vergleich der theoretischen Bandstruktur mit den Meßergebnissen möglich. Für den Peak (b) ergibt sich eine Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen mit einem Band, das bei ca. -3,3 eV durch den M-Punkt verläuft. Die Verschiebung dieses Peaks zu höheren Energien wird zwischen M und Γ durch die Dispersion dieses Bandes ebenfalls wiedergegeben. Die Struktur (b*), die in den Spektren mit Anregungsenergien größer als 286 eV zu erkennen ist, ergibt gute Übereinstimmung zwischen L- und M-Punkt bei ca. -3,3 eV. Bei etwa -5 eV zwischen A und L erhält man für die Struktur (d) ebenfalls gute Übereinstimmung mit einem Band.

Peak (b) in dem mit 289,2 eV angeregten Spektrum findet am Γ -Punkt seine Entsprechung in Zuständen bei -0,9 eV. Ebenfalls am Γ -Punkt ergibt sich eine Übereinstimmung für die Schulter (e) mit den Zuständen am Valenzbandmaximum. Aufgrund der Verbreiterungen dieser Zustände erklärt sich auch die leichte Verschiebung der Emissionskante in dem zugehörigen Emissionsspektrum.

Das XRIS-Spektrum bei einer Anregungsenergie von 302,9 eV zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das bei 289,2 eV. Wir nehmen deshalb an, daß es ebenfalls auf inelastische Streuung am Γ -Punkt zurückzuführen ist.

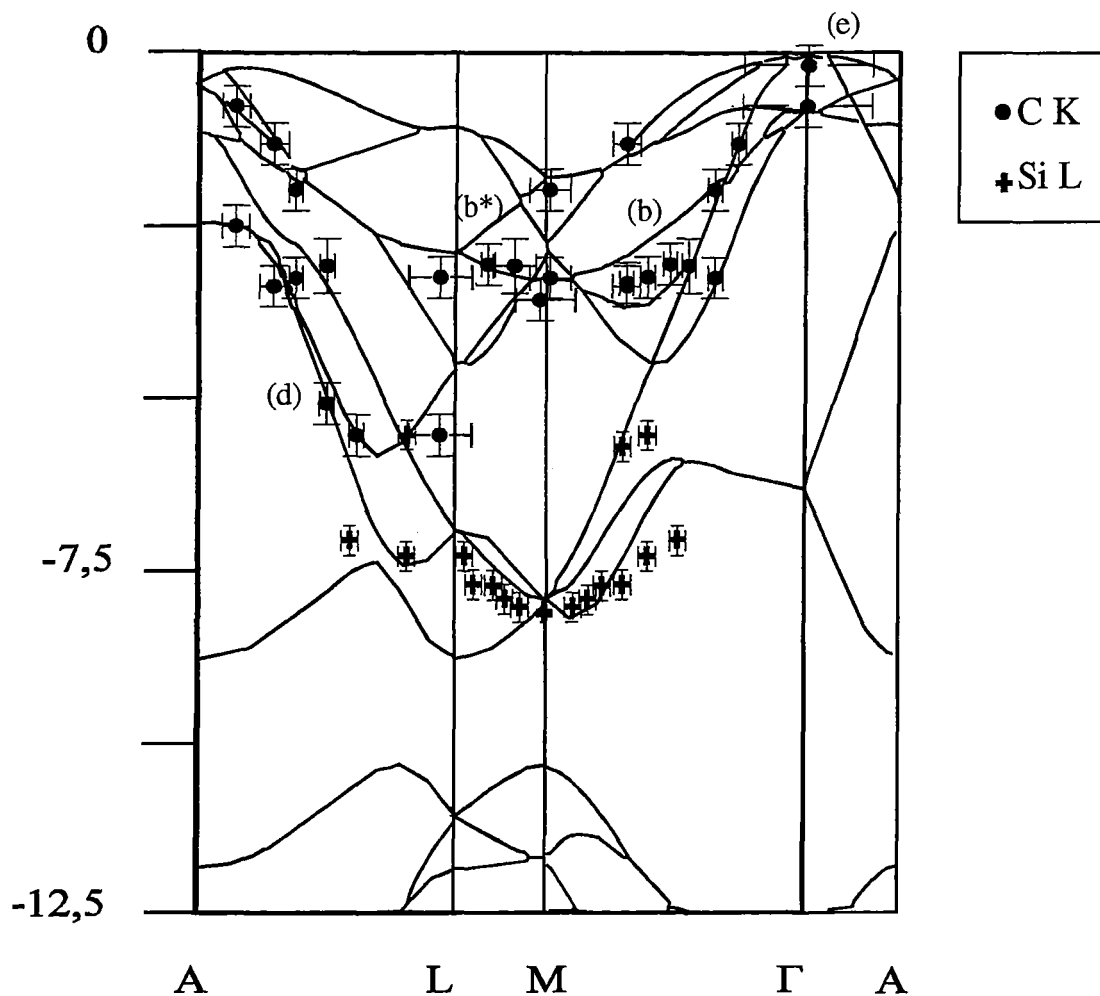


Abbildung 5.15: Darstellung der Peaks (b), (b*) und (d) aus den XRIS-Spektren an der C K-Kante von 3C-SiC im Vergleich mit der Bandstruktur von [54]. Ebenfalls eingezeichnet sind die Peakpositionen aus den XRIS-Spektren an der Si $L_{2,3}$ -Kante.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß sich durch die XRIS-Spektren einige der errechneten Bändern bestätigen lassen. Die größten Beiträge zu den C K-Spektren kommen dabei von einem Band, das am M-Punkt bei ca. -3,3 eV liegt. Dieses Band kann im Bereich L-M- Γ der Brillouinzone verfolgt werden. Auch zwischen dem A- und dem L-Punkt kann ein Band bei etwa -5 eV nachgewiesen werden. Bei der Anregungsenergie von 289,2 eV können Zustände am Γ -Punkt, insbesondere das Valenzbandmaximum, untersucht werden. Auch für eine Anregungsenergie von 302,9 eV liegt noch ein geringer kohärenter Anteil vor, der ebenfalls durch XRIS am Γ -Punkt hervorgerufen wird. Weiter wollen wir noch festhalten, daß diese so bestimmten Bänder C p-Charakter besitzen.

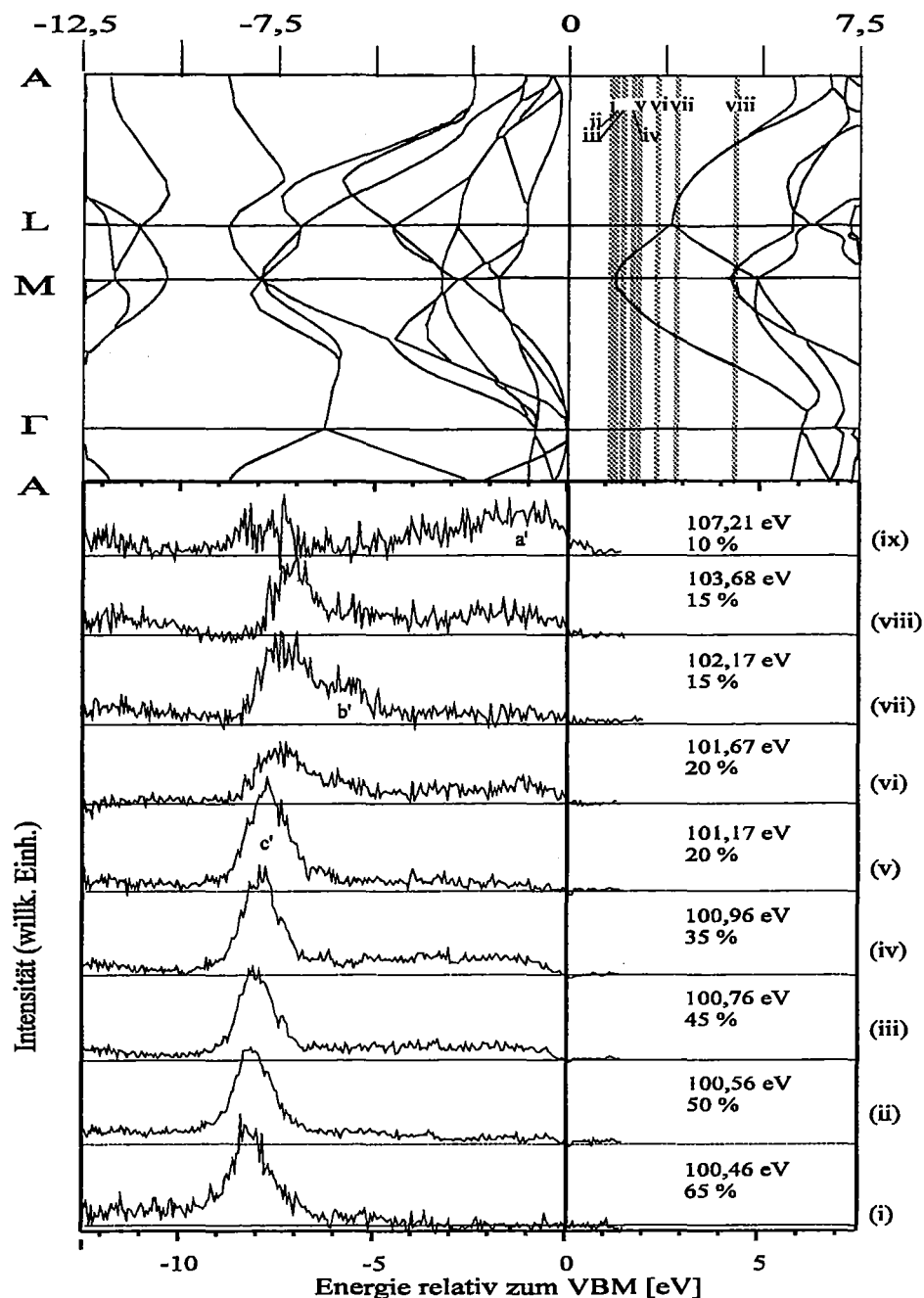


Abbildung 5.16: XRIS-Spektren der Si $L_{2,3}$ -Emission von 3C-SiC. Angegeben ist in Prozent der kohärente Anteil. Zusätzlich ist wieder die Bandstruktur von [54] dargestellt, wobei die einzelnen Anregungsenergien eingezeichnet wurden.

5.3.2 XRIS an der Siliziumkante

In Abbildung 5.16 sind die kohärenten Anteile der Emissionsspektren aus Abbildung 5.8 dargestellt. Als Referenz diente für die Spektren mit Anregungsenergien bis zu 101,17 eV das

rekursiv berechnete L_3 -Spektrum aus Abbildung 5.11. Für höhere Anregungsenergien ist das Einsetzen der L_2 -Emission zu berücksichtigen. Deshalb dient hier eine Überlagerung des L_3 - und des L_2 -Spektrums als Referenz. Nun kann man in der Nähe der Absorptionskante nicht annehmen, daß das Verhältnis dieser Anteile 2 zu 1 beträgt. Es ist vielmehr abhängig von dem Verlauf der Absorption im unteren Leitungsband. Je größer die L_3 - gegenüber der L_2 -Absorption bei der gleichen Anregungsenergie ist, desto mehr trägt auch die L_3 - gegenüber der L_2 -Emission bei. Aus den rekursiv berechneten L_2 - und L_3 - Absorptionsspektren (s. Kapitel 5.1) wurden für die jeweiligen Anregungsenergien dieses Verhältnis ermittelt und daraus das Referenzspektrum bestimmt [60].

In den Spektren dominiert ein Peak (c') deutlich bei ca. -8 eV. In dem mit 100,46 eV angeregten Spektrum liegt dieser Peak bei -8,17 eV. Das ist etwa 0,5 eV niedriger als der Peak in dem inkohärenten Spektrum (s. Kapitel 5.2.2). Mit steigender Anregungsenergie bis einschließlich 101,17 eV verschiebt (c') sich zu höheren Energien, dabei variiert die Breite zwischen 0,96 und 1,46 eV. Für höhere Anregungsenergien wird (c') deutlich breiter und es kommen zusätzliche Strukturen (b') bei -5 bis -6 eV hinzu. Diese sind besonders deutlich bei einer Anregungsenergie von 102,17 eV. Bei der Anregungsenergie von 107,21 eV sind die Beiträge nur noch sehr gering und treten als breites, flaches Maximum (a') knapp unterhalb der Valenzbandkante auf. Auch bei einigen Spektren mit niedrigerer Anregungsenergie treten in diesem Bereich geringe zusätzliche Intensitäten auf. Unterhalb von -10 eV konnten keine deutlichen Strukturen nachgewiesen werden.

Wir wollen nun wieder die in Abbildung 5.16 ebenfalls dargestellte Bandstruktur von 3C-SiC [54] mit den XRIS-Spektren interpretieren. Zu jedem Spektrum können dabei wieder nur die Bereiche der Brillouinzone beitragen, bei deren k -Werten ein Leitungsband mit der entsprechenden Anregungsenergie bevölkert werden kann. Die Unschärfe dieser Anregung wurde zu 0,1 eV abgeschätzt. Dies ergibt sich aus der Lebensdauerverbreiterung des Si 2p Rumpfniveaus, die in [62] mit 0,09 eV angegeben ist, und der Breite der Monochromatorfunktion von 0,05 eV. Diese Unschärfe führt wie im vorigen Kapitel bereits dargestellt zu einer Vergrößerung der erlaubten Bereiche im k -Raum. Wir konzentrieren uns dabei wieder auf den Ausschnitt A-L-M- Γ -A der Bandstruktur, da erst für Anregungsenergien größer als etwa 103 eV k -Werte in der Nähe von H und K erlaubt sind.

Die niedrigste Anregungsenergie bevölkert das Leitungsband nur im Bereich des Minimums am M-Punkt. Bei -7,9 eV findet man nun in der Bandstrukturechnung am M-Punkt einen Kreuzungspunkt von drei Bändern. Diese Bänder werden mit einer Dispersion dargestellt, die mit der Verschiebung von Peak (c') zu höheren Energien gut übereinstimmt. In Abbildung 5.15 sind diese Peakpositionen als Kreuze dargestellt. Zwischen M- und Γ -Punkt der Brillouinzone erhält

man die beste Übereinstimmung für das unterste Band, zwischen M- und L-Punkt liegt das mittlere dieser drei Bänder etwas oberhalb der gemessenen Werten. Offenbar ist hier der Abstand dieser Bänder vom Valenzbandmaximum in der Rechnung etwas unterschätzt.

Die Spektren oberhalb der L_2 -Absorptionskante sind etwas schwieriger zu interpretieren, da hier berücksichtigt werden muß, daß neben der L_3 - auch L_2 -Streuung auftreten kann. Bei gleicher Anregungsenergie werden im Leitungsband auch Zustände bevölkert, die relativ zum Valenzbandmaximum um 0,61 eV tiefer liegen. Hierdurch kann sich die Menge der k-Werte, bei denen Beiträge zum XGIS-Spektrum möglich sind, vergrößern. So ist die deutliche Verbreiterung von (c') für Anregungsenergien von 101,67 eV und größer auf diese größere Menge von k-Werten zurückzuführen.

Die Strukturen (b') im 102,17 eV-Spektrum können nur auf Bänder, die bei etwa $\frac{1}{4}$ L-A liegen und sich bei ca. -5,5 eV schneiden, zurückgeführt werden. Über k-Werte, die zu Leitungsbandzuständen mit 0,6 eV niedrigerer Energie gehören, wird zwischen M und Γ ein Valenzband erreicht, das ebenfalls bei -5,5 eV liegt und demnach auch zu (b') beitragen kann. Bei einer Anregungsenergie von 101,67 eV werden k-Werte zwischen L und A nicht mehr erreicht, so daß (b') hier nur von dem Valenzband zwischen M und Γ stammen kann.

Intensitäten direkt unter dem Valenzbandmaximum können nur von Bereichen der Brillouinzone in der Nähe von Γ und A stammen. Die Rechnung weist hier eine (direkte) Bandlücke von etwa 6 eV aus, ein Wert, der auch von anderen Rechnungen [50,53] und experimentellen Ergebnissen [43] bestätigt wird. Deshalb sind erst für Anregungsenergien größer als ca. 104,3 eV Übergänge in diesem Bereich der Brillouinzone möglich. Der breite Peak (a') kann damit also nur im 107,21 eV-Spektrum erklärt werden. Ähnliche Intensitäten zeigen aber auch einige Spektren mit niedrigeren Anregungsenergien z. B.: 100,96 eV. Da diese aber kaum Struktur zeigen, nehmen wir an, daß sie auf den inkohärenten Anteil zurückzuführen sind und bei der Differenzbildung nicht ausreichend berücksichtigt wurden.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß auch die inelastischen Si L_{23} -Streuspektren gute Übereinstimmung mit der Bandstruktur zeigen. Im wesentlichen trägt zu den Streuspektren ein Band bei, das am M-Punkt bei ca. -7,9 eV liegt. Dieses Band hat offenbar Si s-Charakter.

Aus dem Vergleich der LPDOS konnten wir schließen, daß die obere Hälfte des Valenzbands C p-Charakter besitzt, während das untere Valenzband und besonders der Bereich um -8 eV Si 3s-Charakter aufweist. Mit der XGIS beschränken wir die spektroskopierte lokal partielle Zustandsdichte auf einen kleinen Bereich des k-Raumes, wie bereits beschrieben. Dadurch erhalten wir eine dritte Auswahlregel und die Möglichkeit, Bänder einzeln zu betrachten. Vergleichen wir

nun die Ergebnisse der C K- mit der Si L-Streuung, so erkennen wir das beide im Bereich um den M-Punkt jeweils ein Band spektroskopieren und ihren Charakter bestimmen.

Es bleibt die Frage, warum andere Bänder am M-Punkt, z. B. unterhalb von -10 eV oder bei -1,7 eV, keine bzw. kleine Beiträge liefern. Eine Ursache hierfür liegt darin, daß sie Si p- oder C s-Charakter tragen. Durch inelastische Si K-Streuung könnte man die Si p-artigen Zustände spektroskopieren. Da es von Kohlenstoff keine p-Rumpfniveaus gibt, können die C s-artigen Zustände nicht mit XRIS untersucht werden.

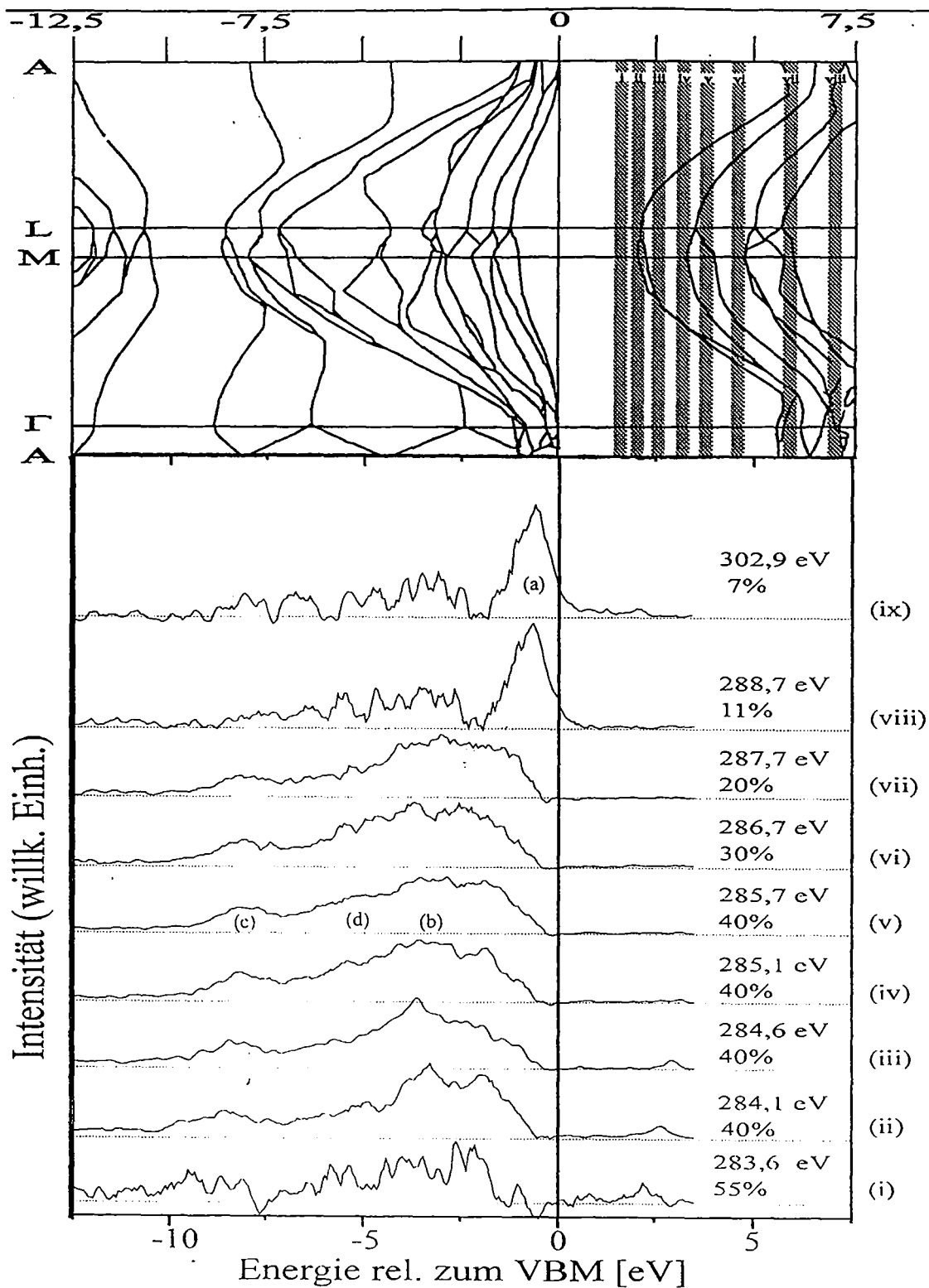


Abbildung 5.17: XRIS-Spektren der C K-Emission und die Bandstruktur [54] von 6H-SiC. In Prozent ist die Größe des kohärenten Anteils angegeben. Außerdem ist die Lage der Anregungsenergien eingezeichnet.

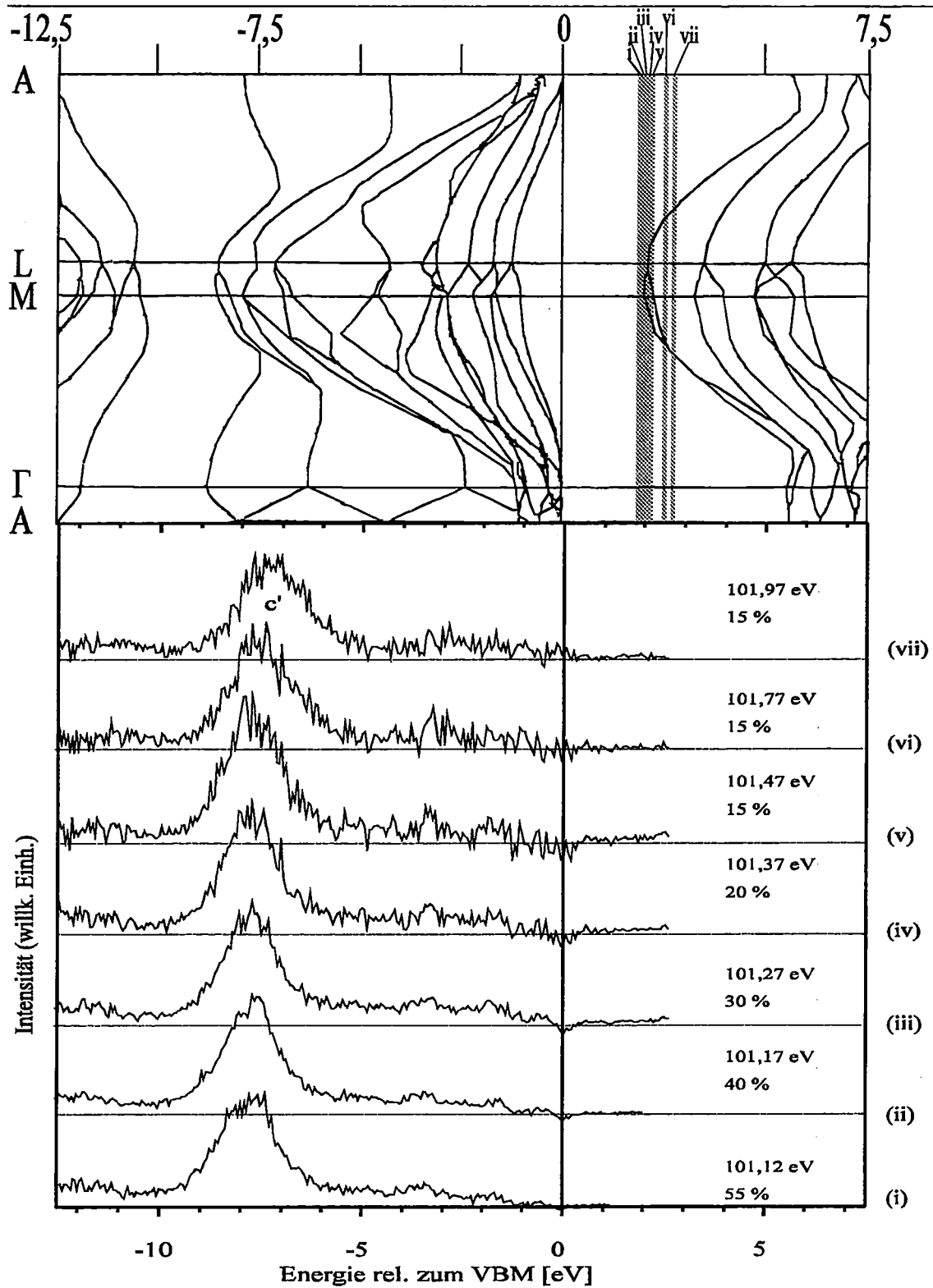


Abbildung 5.18: XPS-Spektren der Si $L_{2,3}$ -Emission und die Bandstruktur [54] von 6H-SiC. In Prozent ist die Größe des kohärenten Anteils angegeben. Außerdem ist die Lage der Anregungsenergien eingezeichnet.

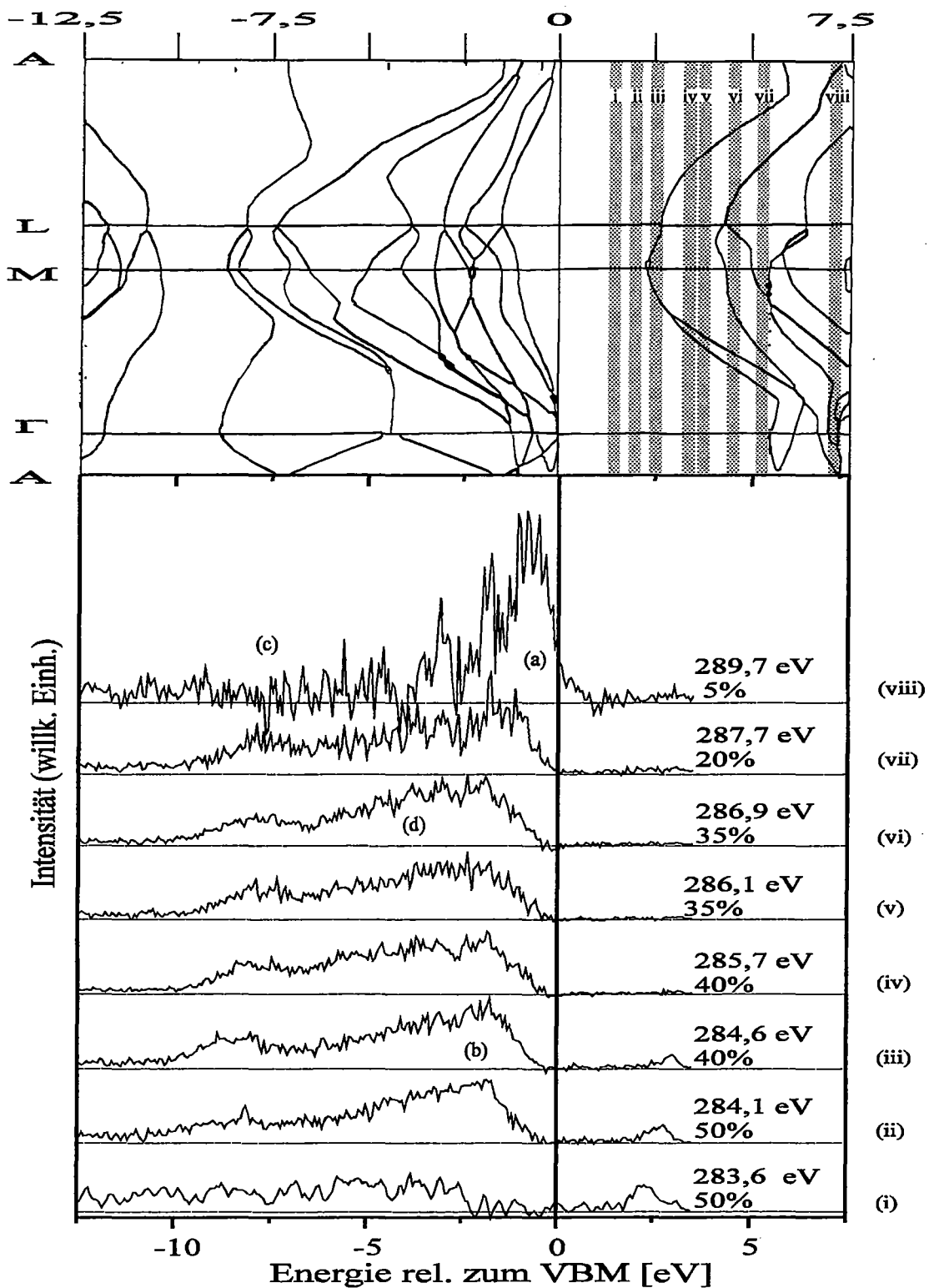


Abbildung 5.19 XPS-Spektren der C K-Emission und die Bandstruktur [54] von 4H-SiC. In Prozent ist die Größe des kohärenten Anteils angegeben. Außerdem ist die Lage der Anregungsenergien eingezeichnet.

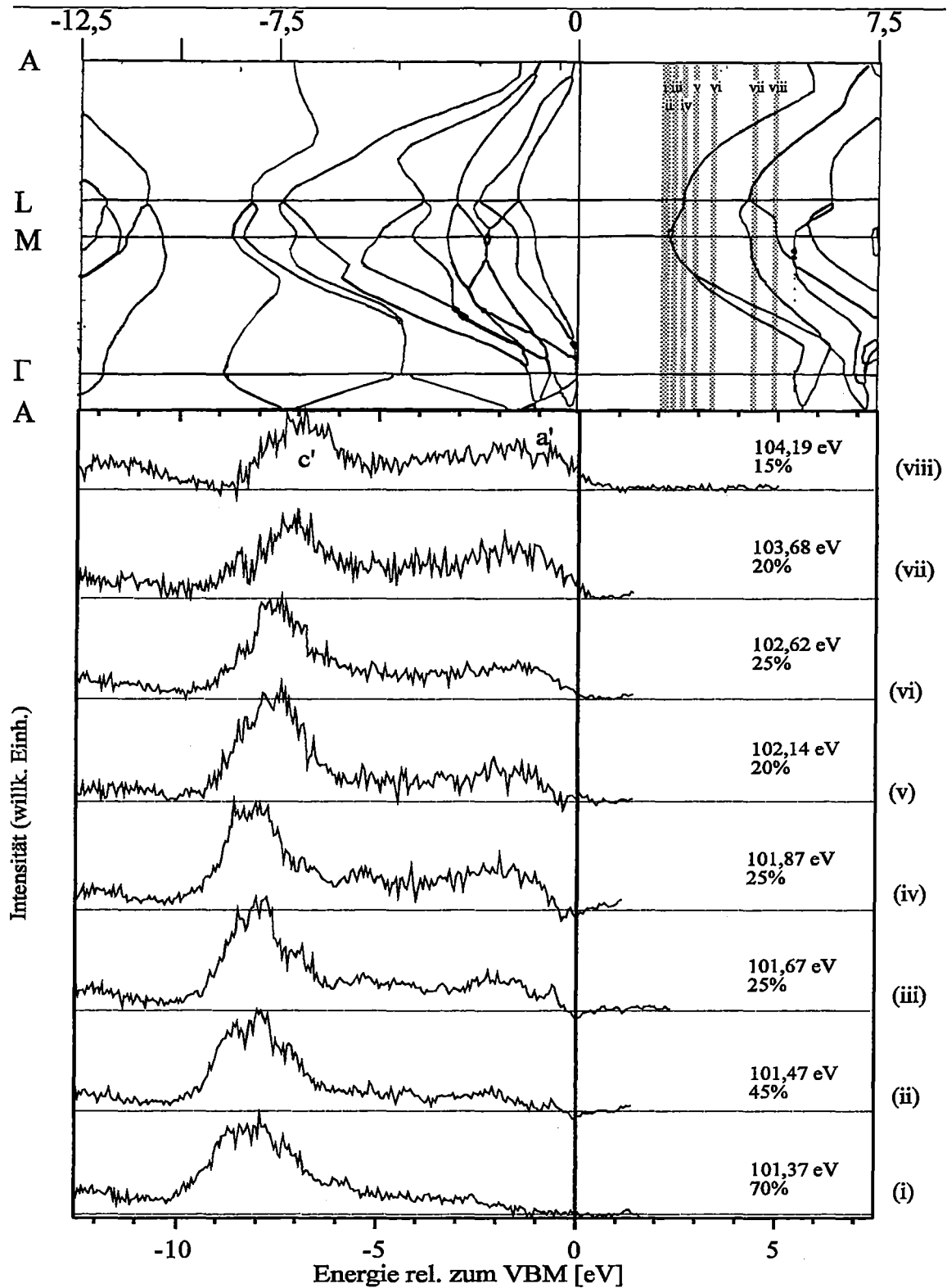


Abbildung 5.20 XRIS-Spektren der Si L_{2,3}-Emission und die Bandstruktur [54] von 4H-SiC. In Prozent ist die Größe des kohärenten Anteils angegeben. Außerdem ist die Lage der Anregungsenergien eingezeichnet.

5.4 Resonante inelastische Streuung an 6H- und 4H-SiC

In Abbildung 5.17 bis Abbildung 5.20 sind die kohärenten Streuanteile für 6H- und 4H-SiC dargestellt. Da die Einheitszellen dieser Polytypen auf Grund längerer Stapelfolgen größer sind als bei 3C-SiC, sind ihre Brillouinzonen kleiner. Durch die Faltung der Bänder in die erste Brillouinzone zeigen die Bandstrukturen von 4H- und 6H-SiC mehr Bänder als 3C. Außerdem verlaufen die Bänder flacher, z. B. am Leitungsbandminimum. Beide Effekte sind für 6H, das die größte Einheitszelle der drei Proben aufweist, am stärksten und in den ebenfalls in Abbildung 5.17 bis Abbildung 5.20 gezeigten Bandstrukturen von 6H- und 4H-SiC gut zu erkennen. Für die XRES-Spektren ergibt sich daraus, daß mehr Beiträge zum Spektrum möglich sind. Denn zum einen können mehr Bänder in der Brillouinzone beitragen, zum anderen sind durch flachere Leitungsbänder bei gleicher Unschärfe der Anregungsenergie mehr k -Werte erreichbar.

Bei 6H-SiC sind in den XRES-Spektren an der C K-Kante deutlich mehr Peaks zu erkennen als bei 3C. Unterhalb von 288,7 eV Anregungsenergie besitzt ein Peak (b) bei ca. -3,3 eV die größte Intensität. Daneben treten zusätzliche Peaks bei ca. -2 eV (a), zwischen -4 und -6 eV (d) und bei -8 eV (c) auf. Dieser Peak (c) zeigt allerdings im Gegensatz zu den anderen nur geringe Änderungen in seiner Form und einer energetischen Position bei steigender Anregungsenergie.

Bei der Anregungsenergie von 288,7 eV wird das XRES-Spektrum von einem Peak (a) bei -0,6 eV dominiert und zeigt außerdem direkt an der Valenzbandkante noch Intensität.

An der Si L-Kante zeigen die XRES-Spektren ähnlich wie bei 3C einen Peak bei ca. -7,7 eV (c'), der aber deutlich breiter ist. Sonst sind die Spektren weitgehend strukturlos.

Betrachtet man nun die Bandstruktur von Käckell [54] für 6H in Abbildung 5.21 und trägt die Peakpositionen ein, wie es schon für 3C vorgenommen wurde, so erkennt man, daß bei etwa -3,2 eV am M-Punkt mehrere Bänder dicht beieinander liegen. Dies stimmt gut mit dem Peak (b) in den C K-Spektren überein. Ebenfalls gute Übereinstimmung findet man bei ca. -2 und -4,5 eV in der Bandstruktur mit (a) bzw. (d) in den C K-Spektren. Diese Strukturen treten sowohl in der Rechnung als auch in den Messungen bei 6H auf, während sie bei 3C fehlen. Im unteren Teil des oberen Valenzbands von 6H findet man am M-Punkt keinen Kreuzungspunkt wie in 3C sondern eine Gruppe von Bändern zwischen -6,8 und -8,6 eV. Der Peak (c') in den Si L-Spektren liegt in diesem Bereich. Die energetische Lage von (c') ergibt die beste Übereinstimmung mit dem mittleren Band dieser Gruppe, allerdings muß man beachten, daß LDA-Rechnungen die Bandbreite unterschätzen. Deshalb können auch die von der Rechnung bei etwas höheren Energien angegebenen Bänder dieser Gruppe zu (c') beitragen. Diese Bändergruppe besitzt offenbar größere

Anteile mit Si s-Charakter, während alle übrigen angesprochenen Bänder größere Anteile mit C p-Charakter aufweisen. Peak (c) in den C K-Spektren liegt energetisch etwas unterhalb der untersten Bänder der Rechnung. Dies ist offenbar ebenfalls ein Hinweis darauf, daß die Rechnung die Bandbreite unterschätzt. Da man aber in diesem unteren Bereich des oberen Valenzbands kaum noch C p-artige Zustände erwartet und wir bereits Si s-Charakter für diese Bändergruppe feststellen konnten, kann dieser Peak auf off-side Beiträge durch Überlapp von s-artigen Zuständen der benachbarten Si-Atome zurückgeführt werden.

Für die Bänder in der Umgebung des Γ - und des A-Punktes findet man gute Übereinstimmung mit dem Peak (a) im 288,7 eV Spektrum.

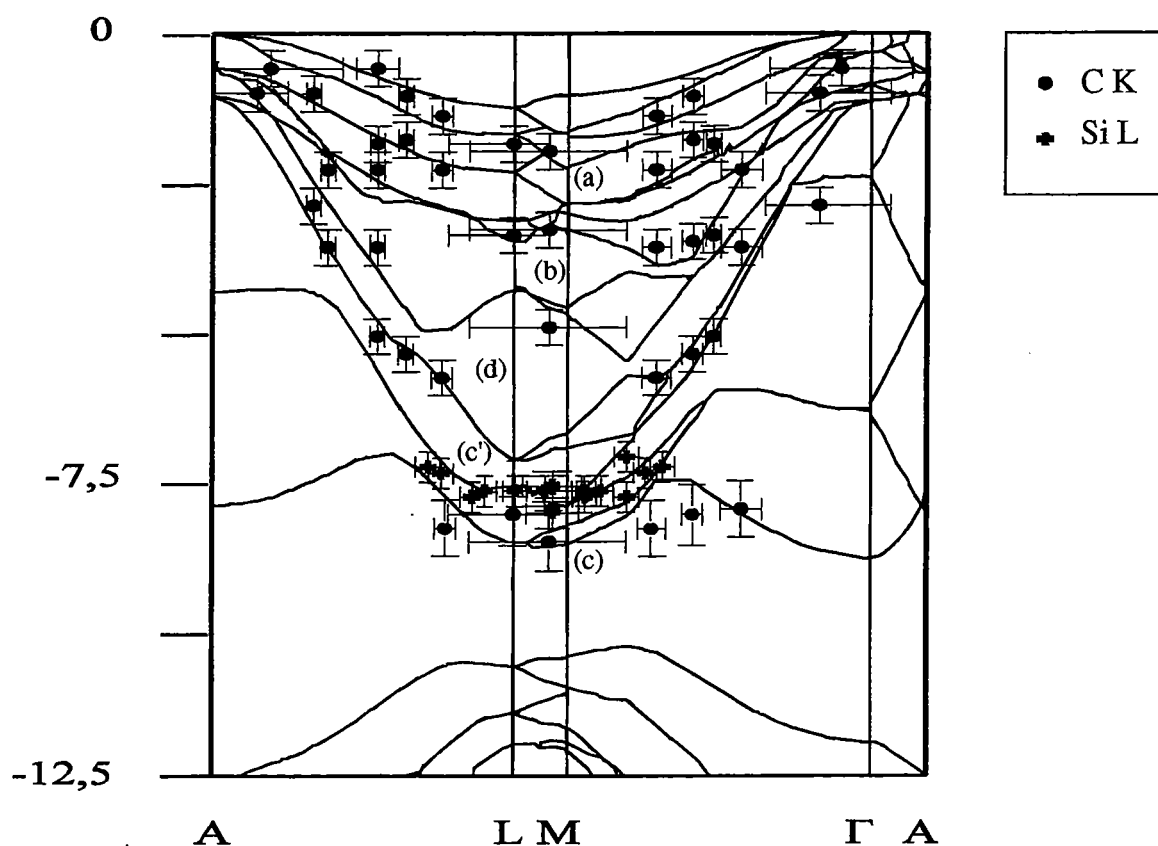


Abbildung 5.21: In die Bandstruktur von 6H-SiC[54] wurden die Peakpositionen der C K- und Si L-Streuspektren eingezeichnet.

Man kann hier also zusammenfassen, daß auch für 6H die Rechnung von Käckell gut mit unseren Messungen übereinstimmt. Dabei können wieder einzelne Bänder verfolgt werden. Die Unterschiede in den XGIS-Spektren gegenüber 3C können von der berechneten Bandstruktur ebenfalls wiedergegeben werden. Mit einer Anregungsenergie von 288,7 eV werden Zustände etwas unterhalb des Valenzbandmaximums am Γ -Punkt spektroskopiert.

Bei 4H werden die XRIS-Spektren der C K-Emission von sehr breiten Strukturen bestimmt. Einzelne Peaks sind kaum noch zu erkennen. Für Anregungsenergien unterhalb von 287,7 eV liegt das Maximum der Spektren bei ca. -2 eV (a), bei -3,8 eV (b) ist eine Schulter zu erkennen. Im Bereich von -8 eV (c) ist ein kleiner, breiter Peak zu sehen. Bei einer Anregungsenergie von 289,7 eV wird das Spektrum von einem Peak bei -0,6 eV dominiert.

Die XRIS-Spektren der Si L-Emission werden von einem Peak bei ca. -8 eV dominiert, der ebenfalls breiter ist als bei 3C und 6H. Mit wachsender Anregungsenergie wandert dieser Peak zu höheren Energien.

Beim Vergleich mit der Bandstruktur für 4H-SiC [54] können auf Grund der Breite der Strukturen in den Spektren keine einzelnen Bänder identifiziert werden, wie es uns bei 3C und 6H gelungen ist. Allerdings zeigt die Bandstruktur am M-Punkt zwischen -2 und -5 eV Bänder, die offenbar größere Anteile von C p-Charakter tragen und hauptsächlich zum XRIS-Spektrum der C K-Emission beitragen. Zwischen -6,6 und -8,7 eV erkennt man eine Gruppe von vier Bändern mit ähnlicher Dispersion, von denen zumindest die unteren drei zum Si L-Spektrum beitragen und deshalb offenbar Si s-Charakter besitzen. Dem Γ -Punkt lassen sich wie bei den anderen Polytypen wieder die Strukturen des 289,7 eV Spektrums zuordnen. Das Band bei -0,6 eV zeigt hierbei die größten Anteile an C p-Charakter. Der wesentlichen Verlauf der Bandstruktur wird also auch hier durch die Messungen bestätigt.

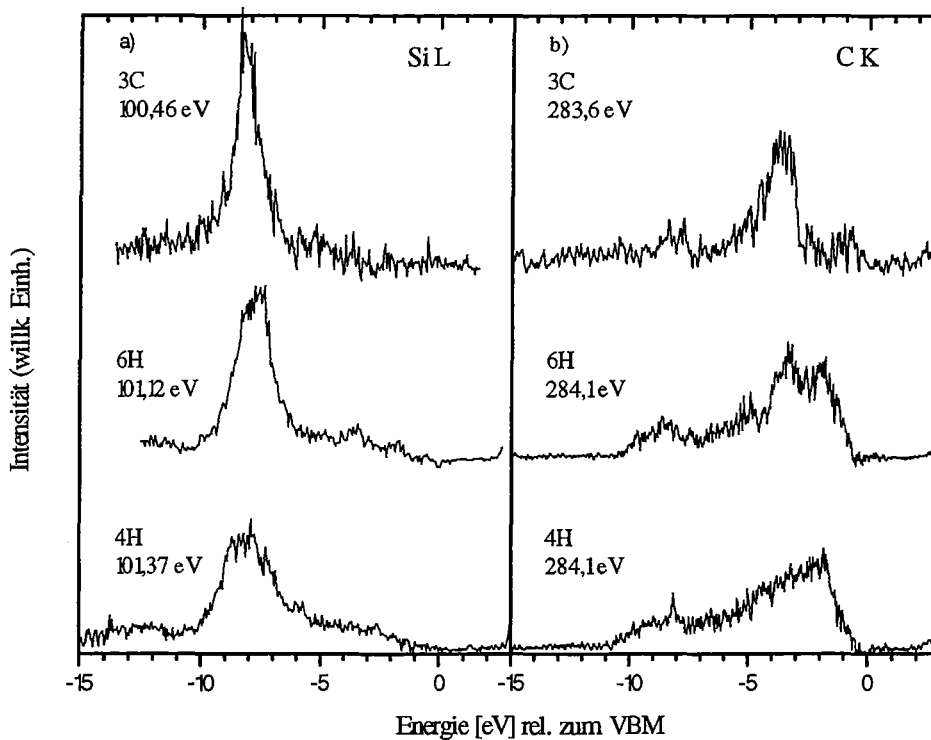


Abbildung 5.22: Vergleich der XRIS-Spektren, die an der Absorptionsschwelle angeregt wurden, für die drei untersuchten Polytypen. a) Zeigt die Spektren an der Si L-Kante, b) an der C K-Kante.

In Abbildung 5.22 sind die XRIS-Spektren der drei Proben dargestellt, deren Anregungsenergie das Leitungsbandminimum bevölkert. Wir können hier die Dichte von Zuständen mit Si s- und C p-Charakter am M-Punkt vergleichen. Anders als beim Vergleich der LPDOS in Abbildung 5.11 sind die Unterschiede zwischen den Polytypen viel größer. Der Peak bei ca. -8 eV in den Si L-Spektren wird mit wachsender Hexagonalität breiter, und zwar treten bei 6H auf der höherenergetischen Seite zusätzliche Intensitäten auf, bei 4H auch auf der niederenergetischen Seite. Bei den C K-Spektren sind die Unterschiede noch deutlicher. Hier tritt bei den hexagonalen Proben ein Peak bei ca. -2 eV auf, der im Spektrum der kubischen Probe vollständig fehlt. Dagegen nimmt die Intensität des Peaks bei ca. -3,5 eV mit steigender Hexagonalität ab und wandert bei 6H zu höheren Energien. Bei 4H ist er nicht mehr als einzelner Peak zu erkennen. Unterhalb von -4 eV zeigt sich eine geringe Zunahme der Intensität, wobei die Differenz zwischen dem Minimum bei -7 eV und dem Peak bei -8 eV geringer wird.

Alle diese beobachteten Unterschiede zeigen eine deutliche Tendenz mit zunehmender Hexagonalität der Polytypen. Daß diese Größe einen entscheidenden Einfluß auf die elektronische Struktur hat, wurde bereits von Choyke et al. [58] erkannt, die durch Absorptions- und

Lumineszenzmessungen eine Abhängigkeit der Bandlücke von der Hexagonalität zeigen konnten. Offenbar führen Änderungen der langreichweitigen Ordnung zu Verlagerungen von Zuständen an einzelnen Punkten des k -Raumes. Diese können mit der k -sensitiven XRIS beobachtet werden. In der Zustandsdichte dagegen, die über alle k Werte integriert, ergeben sich nur geringe Unterschiede.

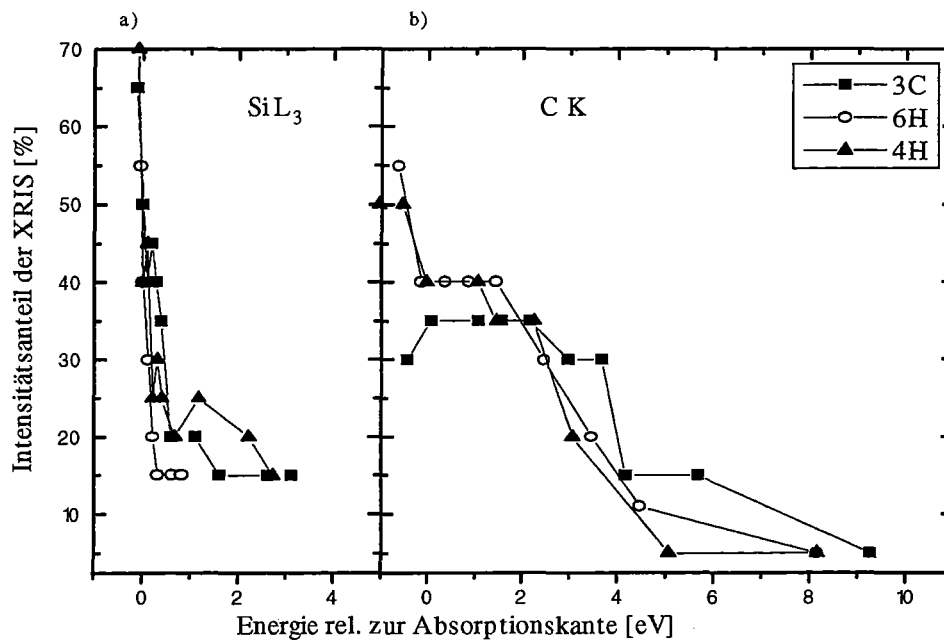


Abbildung 5.23: Dargestellt wird der kohärente Anteil an den Emissionsspektren für a) Si L- und b) C K-Emission.

In Abbildung 5.23 sind die Anteile der XRIS- an den Emissionsspektren für die jeweilige Anregungsenergie relativ zur Absorptionskante dargestellt. Da an der C K-Kante keine Absorptionsmessungen möglich waren, wurde hier die Absorptionskante aus dem Wert für die Emissionskante und der aus den Si L-Spektren ermittelten Bandlücke bestimmt. Die Werte sind vergleichbar mit dem kohärenten Anteil von 30-70% bei XRIS-Messungen an Silizium [61] und von 30-40% bei Messungen an Diamant [14].

Es fällt auf, daß der kohärente Anteil bei der C K-Emission mit wachsender Anregungsenergie langsamer zurückgeht als bei der Si L-Emission. Offenbar haben Relaxationseffekte einen größeren Einfluß auf Si-Rumpflochzustände als auf C-Rumpflochzustände. Dies kann seine Ursache in unterschiedlichen Lebensdauern haben. Bei einer kürzeren Lebensdauer des C-

Rumpflochs findet eine geringere Phononenrelaxation statt als während der längeren Lebensdauer des Si-Rumpflochs. Eine längere Lebensdauer und damit eine geringere Lebensdauer verbreiterung für das Si 2p-Rumpfloch wurde bereits an Silizium und Diamant gemessen. Die Lebensdauer verbreiterung des C 1s-Rumpflochs wurde in Diamant zu 170 meV bestimmt [63], die des Si 2p-Rumpflochs in Silizium zu 90 meV [62].

6 Zusammenfassung

Wir haben mit Hilfe von Weichröntgenspektroskopie die elektronische Struktur von drei Siliziumkarbidpolytypen 3C, 6H und 4H untersucht. Um die unbesetzten Zustände zu spektroskopieren, haben wir Weichröntgenabsorptionsmessungen an der Si $L_{2,3}$ -Absorptionskante durchgeführt. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Polytypen. Auch die Energiewerte der Absorptionskanten wichen voneinander ab. Wir haben das Ergebnis mit jüngsten Berechnungen der totalen DOS für die drei Polytypen verglichen und gute Übereinstimmung festgestellt.

Um die besetzten Zustände zu untersuchen, haben wir SXE-Spektren sowohl von der C K- als auch von der Si $L_{2,3}$ -Emission aufgenommen. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der Spektren von der Anregungsenergie. Die energetisch hochangeregten Spektren ergaben ein Abbild der C p- bzw. der Si s- und d-LPDOS des Valenzbandes. Im Unterschied zu den Leitungsbandzuständen ergaben sich in beiden Fällen nur kleine Unterschiede zwischen den Polytypen. Da gut definierte einkristalline Proben der einzelnen SiC-Polytypen, wie wir sie verwenden konnten, erst seit kurzer Zeit zur Verfügung stehen, waren diese Unterschiede in der Literatur vorher nicht beobachtet worden. Aus den Meßwerten der L_3 -Absorptions- und -Emissionskante konnte die Bandlücke ermittelt werden, die mit einem Fehler von $\pm 0,1$ eV für 3C 2,2 eV, für 6H 2,87 eV und für 4H 3,29 eV ergibt. Dies stimmt gut mit der Literatur überein.

Die Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Anregungsenergie ist auf einen kohärenten Anteil von resonanter inelastischer Streuung (XRIS) in den Spektren zurückzuführen. Bei dieser Streuung ist der Impuls k erhalten. Im Weichröntgenbereich besitzen deswegen im Endzustand das Leitungselektron und das Valenzbandloch den gleichen k -Wert. Damit ist die Untersuchung der Bänder in Abhängigkeit von k möglich. Nachdem bereits Silizium sowie Diamant und Graphit mit XRIS spektroskopiert worden sind, lag es nahe auch Siliziumkarbid auf diese Weise zu untersuchen.

Mit Hilfe der energetisch hochangeregten Spektren konnte der kohärente Anteil als XRIS-Spektrum bestimmt werden. Dieser Anteil nahm mit anwachsender Anregungsenergie ab, wobei diese Abnahme bei Si L-Streuung deutlich stärker war. Für die drei Polytypen ergaben sich sehr unterschiedliche Spektren. Für Anregungsenergien an der C K-Absorptionskante konnte für 3C-SiC ein einzelner Peak im oberen Valenzband beobachtet werden, bei 6H und 4H kamen weitere Peaks und Strukturen hinzu. Für Anregungsenergien an der Si L_3 -Absorptionskante konnte in allen

drei Proben ein Peak im unteren Teil des oberen Valenzbandes festgestellt werden, dessen Breite mit ansteigender Hexagonalität der Probe zu nimmt.

Beim Vergleich der Messung mit der Bandstruktur von Käckell konnten bei 3C und 6H einzelne Bänder zwischen dem M- und dem Γ -Punkt der Bandstruktur verfolgt werden. Si s-artige Bänder konnten im unteren Teil des oberen Valenzbands nachgewiesen werden, während im oberen Teil Bänder mit C p-Charakter bestimmt werden konnten. Für 4H-SiC konnten einzelne Bänder nicht identifiziert werden, da die Strukturen in den Spektren zu breit waren. Generelle Tendenzen im Verlauf der Bandstruktur konnten allerdings bestätigt werden.

Mit diesen Messungen konnte gezeigt werden, daß es möglich ist mit Hilfe von XRIS Informationen über die Bandstruktur eines Materials zu erhalten. Da es sich hierbei um Weichröntgenspektroskopie handelt, ermöglicht diese Methode also auch für solche Materialien Bandstrukturuntersuchungen, für die die konventionellen elektronenspektroskopischen Methoden nicht geeignet sind, z. B. für Isolatoren oder vergrabene Schichten.

Für eine genauere Untersuchung ist es sinnvoll und wünschenswert, aus einer Bandstruktur die XRIS-Spektren zu errechnen, um diese direkt mit der Messung vergleichen zu können. Hierdurch können auch kleinere Details geklärt werden. Diese Berechnungen sollten für untersuchten SiC-Polytypen noch durchgeführt werden.

Interessant wäre es, als weitere experimentelle Arbeit an Siliziumkarbid XRIS-Spektroskopie im Energiebereich der Si K-Kante durchzuführen, um weitere Bänder in der Bandstruktur zu identifizieren.

7 Referenzen

- [1] G. Pensl and R. Helbig, „*Silicon carbide (SiC) - recent results in physics and in technology*“, in Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics, Vol. 30, Ed. U.Rössler (Vieweg, Braunschweig, 1990) S. 133.
- [2] P. A. Ivanov and V. E. Chelnokov, Semicond. Sci. Technol. **7**, 863 (1992).
- [3] F. Bozso, J. T. Yates, W. J. Choyke, and Muehlhoff, J. Appl. Phys. **57**, 2771 (1985).
- [4] H. Matsunami, Physica B **185**, 65 (1993).
- [5] V. M. Airaksinen, J. Kaitila, H. Niemi, J. Lahtinen, and J. Saarilahti, Physica Scripta T **54**, 205 (1994).
- [6] S. Karmann, C. Haberstroh, F. Engelbrecht, W. Suttrop, A. Schöner, M. Schadt, R. Helbig, G. Pensl, R. A. Stein, and S. Leibenzeder, Physica B **185**, 75 (1993).
- [7] J. H. Hubbell, H. A. Grimm, and I. Øverbø, J. Phys. Chem. Ref. Data **9**, 1023 (1980).
- [8] D. A. Goodings and R. Harris, J. Phys. C **2**, 1808 (1969).
- [9] T. Jarlborg and P. O. Nilsson, J. Phys. C **12**, 265 (1978).
- [10] J.-E. Rubensson: „*Electronic structure determined by soft x-ray Emission spectroscopy*“ in: 23. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1992).
- [11] S. Eisebitt, „*Electronic and Geometric Structure of Buried CoSi₂ Layers investigated with Photon-in Photon-out Spectroscopys*“, Diplomarbeit, Universität zu Köln, erschienen in: Berichte des Forschungszentrum Jülich, Jül 2715 (1993).
- [12] U. von Barth and G. Grossmann, Phys. Rev. B **25**, 5150 (1982)
- [13] J.-E. Rubensson, D. Mueller, R. Shuker, D. L. Ederer, C. H. Zhang, J. Jia, and T. A. Callcott, Phys. Rev. Lett. **64**, 1047 (1990).
- [14] Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P. D. Johnson, J.-E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt, and S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **69**, 2598 (1992).
- [15] K. E. Miyano, D. L. Ederer, T. A. Callcott, W. L. O'Brien, J. J. Jia, L. Zhou, Q.-Y. Dong, Y. Ma, J. C. Woicik, and D. R. Mueller, Phys. Rev. B **48**, 1918 (1993).
- [16] P. D. Johnson and Y. Ma, Phys. Rev. B **49**, 5024 (1994).

-
- [17] J. A. Carlisle, Eric L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1234 (1995).
- [18] S. Shin, A. Agui, M. Watanabe, M. Fujisawa, Y. Tezuka, and T. Ishii, The 11th Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokio, 1995.
- [19] M. A. MacDonald, S. H. Southworth, J. C. Levin, A. Henins, R. D. Deslattes, T. LeBrun, P. L. Cowan, and B. A. Karlin, *Phys. Rev. A* **51**, 3598 (1995) und darin enthaltene Referenzen.
- [20] T. Åberg and B. Crasemann in: „*Resonant Anomalous X-Ray Scattering*“, G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1994, und darin enthaltene Referenzen.
- [21] Y. Ma, *Phys. Rev. B* **49**, 5799 (1994).
- [22] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics* (Adison Wesley, London, 1967).
- [23] C. J. Sparks, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 262 (1974).
- [24] P. Eisenberger, P. M. Platzman, and H. Winick, *Phys. Rev. B* **13**, 2377 (1976).
- [25] E. A. Stern and S. M. Heald in: „*Handbook on Synchrotron Radiation*“, Band 1B, E.-E. Koch (Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983.
- [26] Ch. Kittel: „*Einführung in die Festkörperphysik*“, 9.Auflage, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, Wien, 1991, Seite 274.
- [27] F. Bassini and M. Altarelli in: „*Handbook on Synchrotron Radiation*“, Band 1A, E.-E. Koch (Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983.
- [28] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **15**, 4587 (1977).
- [29] C.-O. Almbladh, *Phys. Rev. B* **16**, 4343 (1977).
- [30] W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, K. E. Miyano, D. L. Ederer, D. R. Mueller, and C.-C. Kao, *Phys. Rev. B* **47**, 140 (1993).
- [31] K. E. Miyano, D. L. Ederer, T. A. Callcott, Q.-Y. Dong, J. J. Jia, L. Zhou, and D. R. Mueller, *Phys. Rev. B* **49**, 5929 (1994).
- [32] Ch. Kittel: „*Einführung in die Festkörperphysik*“, 9.Auflage, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, Wien, 1991, Seite 327.
- [33] V. Saile, „*Properties of Synchrotron Radiation*“ in: 23. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.), Jülich, 1992.

-
- [34] R. Reininger and V. Saile, Nucl. Instr. and Meth. A288, 343 (1990).
- [35] E. E. Koch (Hrsg.), „*Handbook on Synchrotron Radiation*“, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- [36] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt, Phys. Rev. B 47, 14103 (1993).
- [37] J. Nordgren, H. Ågren, C. Nordling, and K. Siegbahn, Ann. Acad. Reg. Sci. Ups. 21, 21 (1978).
- [38] Chr. Gerthsen, H. O. Vogel, H. Vogel, „*Physik: ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*“, 16. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989, Seite 463.
- [39] J.-E. Rubensson, H. Feilbach, T. Böske, S.Eisebitt, J. Lauer, J. Lüning und W. Eberhardt, nicht publiziert.
- [40] Ch. Kittel: „*Einführung in die Festkörperphysik*“, 9.Auflage, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, Wien, 1991, Seite 41.
- [41] J. Schardt, Ch. Bram, S. Müller, U. Starke, K. Heinz, and K. Müller, Surf. Sci. 337, 232 (1995).
- [42] L. S. Ramsdell, Am. Mineral. 32, 64 (1947).
- [43] W. von Münch in: Landolt-Börnstein, herausgegeben von O. Mandelung, M. Schulz und H. Weiss, Neue Serie, Band 17, Teilband a, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982, Seite 133.
- [44] R. W. G. Wyckoff, „*Crystal Structures*“, Second Edition, Vol. 1, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1982, Seite 113ff.
- [45] H. Jagodzinski, Acta Cryst. 2, 201 (1949).
- [46] CREE Research Inc., 2810 Meridian Parkway, Durham, N. C. 27713, USA.
- [47] W. Eberhardt, G. Kalkhoffen, C.Kunz, D. Aspnes, and M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b) 88, 135 (1978).
- [48] I. I. Zhukova, V. A. Fomichev, A. S. Vinogradov, and T. M. Zimkina, Sov. Phys.-Solid State 10, 1097 (1968).
- [49] M. L. Shek, K. E. Miyano, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, and D. L. Ederer, J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), 1079 (1994).

-
- [50] L. A. Hemstreet, Jr. Fong and C.Y. Fong, Solid State Comm. **9**, 643 (1971).
- [51] A. R. Lubinsky, D. E. Ellis, and G. S. Painter, Phys. Rev. B **11**, 1537 (1975).
- [52] Y. Li and P. J. Lin-Chung, Phys. Rev. B **36**, 1130 (1987).
- [53] C. H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, and K. J. Chang, Phys. Rev. B **49**, 4485 (1994).
- [54] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50**, 10761 (1994).
- [55] T. M. Parrill and V. M. Bermudez, Sol. State Commun. **63**, 231 (1987).
- [56] H. M. O'Bryan and H. W. Skinner, Proc. Roy. Soc. Lond. **176**, 229 (1940).
- [57] G. Wiech, Z. f. Phys **207**, 428 (1967).
- [58] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, and L. Patrick, Phys. Rev. **133**, 1163 (1964).
- [59] H. Hagedorn, „*Inbetriebnahme und Test eines orts- und zeitauflösenden Photodetektors für hochaufgelöste Lumineszenzspektroskopie*“, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Interner Bericht DESY F41, HASYLAB 89-10 (1989).
- [60] A. Müller-Lerwe, „*Weichröntgenspektroskopie und resonante Streuung an Siliziumkarbid*“, Dissertation, Universität zu Köln 1995.
- [61] S. Eisebitt, „*Electronic and Structural Properties of Interfaces and Semiconductor Nanostructures*“, Dissertation, Universität zu Köln, 1995.
- [62] G. K. Wertheim, D. M. Riffe, J. E. Rowe, and P. H. Citrin, Phys. Rev. Lett. **67**, 120 (1991).
- [63] J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, G. Hughes, and J. L. Jordan, Phys. Rev. Lett. **54**, 1960 (1985).

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei dem gesamten Team des IEE für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. W. Eberhardt, da er mich in seine Gruppe aufgenommen und mir die Gelegenheit zu dieser Diplomarbeit gegeben hat. Außerdem möchte ich ihm für die Förderung dieser Arbeit und sein immer vorhandenes Interesse danken.

Prof. G. Dietz möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Herzlich danken möchte ich J.-E. Rubensson für seine Einführung in die Welt der Weichröntgenspektroskopie. Ohne seine Betreuung, seine Ratschläge und Hinweise wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Seine freundliche Art habe ich besonders während der gemeinsamen Strahlzeiten schätzen gelernt.

Auch bei J. Lüning möchte ich mich bedanken. Er hat mich von seinen Erfahrungen mit dem Experiment profitieren lassen und immer ein offenes Ohr für meine Fragen gehabt. Es war für mich eine Freude mit ihm zusammenzuarbeiten. Außerdem verdanke ich seiner Reaktion auf der A1 die unbeschadete Rückkehr von der letzten Strahlzeit.

Für die Unterstützung bei den Messungen und die Rekursionsrechnung danke ich A. Müller-Lerwe. S. Eisebitt danke ich für die Vermittlung beim Einkauf der SiC-Proben.

Ich möchte B. Küpper für seine Hilfe in Rat und Tat bei vielen Konstruktionsproblemen und die freundlichen Gespräche danken. Vielen Dank auch an J. Lauer für die Lösungen der Softwareprobleme.

Für ihre Unterstützung am Strahlrohr möchte ich O. Björnholm, S. Kakar, O. Löffler und T. Möller vom BW3/HASYLAB danken.

Meiner Verlobten S. Zeuke möchte ich danken, daß sie mich während dieser Arbeit unterstützt und mein Leben auf wunderbare Weise reich gemacht hat.

Zu guter Letzt möchte ich hier meinen Eltern danken, daß sie mich stets gefördert und mir durch ihre Unterstützung das Studium der Physik erst ermöglicht haben.

Jül-3204
März 1996
ISSN 0944-2952