



Institut für Schichten und Grenzflächen

***Strukturelle und optische Charakterisierung
von β -FeSi₂ - Si - Heterostrukturen***

Bernd Thomas Schuller

***Strukturelle und optische Charakterisierung
von β -FeSi₂ - Si - Heterostrukturen***

Bernd Thomas Schuller

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3986
ISSN 0944-2952
Institut für Schichten und Grenzflächen Jül-3986
D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Halbleitendes Eisendisilizid β -FeSi₂ ist ein vielversprechendes Material für mögliche Anwendungen in der siliziumbasierenden Optoelektronik. Die Bandlücke des Eisendisilizids liegt mit etwa 0.8 eV ($1.5\mu\text{m}$) in einem Bereich, der für die Telekommunikation über Glasfasern von enormem Interesse ist. In jüngster Zeit werden verstärkt β -FeSi₂ -Präzipitate in einer Silizium-Matrix untersucht, weil in solchen Strukturen intensive Lumineszenz bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. Jedoch ist unklar, ob die Lichtemission in diesen Strukturen dem β -FeSi₂ zuzuschreiben ist, oder ob Defekte in der Silizium-Matrix hierfür verantwortlich sind. Desweiteren ist ungeklärt, ob die Silizid-Bandlücke in solchen Präzipitaten direkt oder indirekt ist.

In dieser Arbeit wurden durch Ionenimplantation und anschließende Temperung β -FeSi₂ -Silizium-Heterostrukturen hergestellt. Es handelt sich dabei um Silizid-Präzipitate mit linearen Dimensionen von 50-100 nm in einer Silizium-Matrix. Diese wurden strukturell mit Transmissionselektronenmikroskopie, Ramanspektroskopie und Rutherford-Rückstreuung sowie optisch mittels Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) charakterisiert.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen zeigen, dass die β -FeSi₂ -Präzipitate einkristallin und im wesentlichen unverspannt sind. Die Gitterfehlانpassung zwischen dem Silizid und der Silizium-Matrix wird durch Misfit-Versetzungen im Silizium ausgeglichen.

Bei tiefen Temperaturen zeigen die Proben recht gute Lumineszenz, die Effizienz wurde zu 0.1% abgeschätzt. Die PL-Intensität nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab, so dass bei Raumtemperatur nur noch schwer eine Lumineszenz nachzuweisen ist. Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen an der Hauptlinie bei 0.8 eV ergaben eine Lebensdauer von $4\mu\text{s}$ bei einer Temperatur von 10K.

Die Ergebnisse der Lumineszenzmessungen lassen sich entweder durch Rekombination an Silizium-Defekten oder durch einen indirekten Übergang im Silizid erklären. Angesichts der langen Lebensdauer und der niedrigen Effizienz der PL kann ein direkter Übergang im Silizid ausgeschlossen werden.

Abstract

Semiconducting iron disilicide β -FeSi₂ is a promising material for possible applications in silicon-based optoelectronics. The bandgap of iron disilicide has a value of about 0.8 eV (1.5 μ m), which is of enormous interest for fibre-based communications. Recently, iron disilicide precipitates in a silicon matrix have been investigated intensively, since these structures show good luminescence at low temperatures. However, it is still a matter of debate whether the emission is due to recombination in the silicide, or whether it originates in silicon defects. Furthermore, an interesting question is the nature of the silicide bandgap in these precipitates.

In this work, iron disilicide precipitates have been fabricated by ion implantation and subsequent annealing. This resulted in precipitates having linear dimensions of 50-100 nm in a silicon matrix. These were characterised structurally by transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and Rutherford backscattering. Optical characterisation was done by photoluminescence spectroscopy (PL).

The results of the structural investigations show that the iron disilicide precipitates are single crystal, and basically unstrained. The lattice mismatch between silicide and the silicon matrix is compensated by misfit dislocations in the silicon.

At low temperatures, the samples show good luminescence, the efficiency has been estimated at 0.1%. The PL intensity decreases rapidly with increasing temperature, at room temperature the PL is hard to detect. Time resolved luminescence measurements at the wavelength of the main peak (1.5 μ m) show a decay time of 4 μ s at a temperature of 10K.

The results of the luminescence measurements can be explained either by recombination at silicon defects or by an indirect transition within the silicide. In view of the long lifetime and low efficiency of the luminescence, a direct transition within the silicide can be ruled out.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Siliziumbasierende Optoelektronik	1
1.2	Halbleitende Silizide	3
1.3	Alternative Ansätze	5
1.3.1	Erbium	5
1.3.2	Silizium-Nanostrukturen	6
1.3.3	Silizium-Germanium	7
1.3.4	Zusammenfassung	8
1.4	Aufbau der Arbeit	8
2	Eigenschaften von Eisendisilizid	9
2.1	Struktur von β -FeSi ₂	9
2.2	Elektronische und optische Eigenschaften von β -FeSi ₂	10
2.2.1	Optische Absorption	10
2.2.2	Experimentelle Bestimmung der Bandlücke von β -FeSi ₂ . . .	11
2.2.3	Theoretische Resultate zur β -FeSi ₂ -Bandstruktur	13
2.3	Epitaktische β -FeSi ₂ -Schichten und Präzipitate auf und in Silizium	15
2.3.1	Bandstruktur von verspanntem β -FeSi ₂	16
2.3.2	Der β -FeSi ₂ -Si-Heteroübergang	20
2.3.3	Lumineszenz von β -FeSi ₂ -Si-Systemen	21
3	Experimentelle Methoden	23
3.1	Probenherstellung	23
3.2	Rutherford-Rückstreuung	25
3.3	Ramanspektroskopie	26
3.4	Lumineszenz	29
3.4.1	Nicht-strahlende Rekombination und Quanteneffizienz . . .	30

3.4.2	Experimentelles zur Lumineszenz	32
3.4.3	Elektrolumineszenz	36
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Hochdosisimplantationen	37
4.2	β -FeSi ₂ -Präzipitate in Silizium	44
4.2.1	Strukturelle Charakterisierung	44
4.2.2	Photolumineszenz	47
4.2.3	Zeitabhängige Lumineszenzmessungen	53
4.2.4	Elektrolumineszenz	59
4.2.5	Temperung und PL-Intensität	64
4.2.6	Wasserstoff-Koimplantation	69
4.2.7	β -FeSi ₂ in Silizium/Germanium Schichtsystemen	77
5	Zusammenfassung und Ausblick	83
	Literaturverzeichnis	87
	Danksagungen	91

Abbildungsverzeichnis

1.1	Indirekte Rekombination in Si	3
1.2	Rekombination in Si-Nanostrukturen	7
2.1	Kristallstruktur von β -FeSi ₂ in [100] -Richtung	10
2.2	Optische Absorption einer β -FeSi ₂ -Schicht in Si	12
2.3	Theoretische Bandstruktur von β -FeSi ₂	15
2.4	Bandstruktur von verspanntem β -FeSi ₂	19
2.5	Bänderschema des β -FeSi ₂ -Si(111)-Heteroübergangs	20
3.1	Simulation des RBS-Spektrums einer β -FeSi ₂ -Schicht auf Si	26
3.2	Messplatz zur zeitaufgelösten Photolumineszenz	35
3.3	Photon counting: Darstellung der elektrischen Signale	35
4.1	RBS-Spektren der bei 830°C und 900°C getemperten Schichten	38
4.2	RBS-Eisenpeak der bei 830°C getemperten Schichten	39
4.3	TEM von β -FeSi ₂ in Si	40
4.4	TEM von β -FeSi ₂ in Si	41
4.5	TEM von β -FeSi ₂ in Si	41
4.6	Raman-Referenzspektrum für β -FeSi ₂	42
4.7	PL-Spektren der Hochdosis-Proben	43
4.8	TEM einer β -FeSi ₂ -Präzipitatschicht	45
4.9	Raman-Spektrum einer β -FeSi ₂ -Präzipitatschicht	46
4.10	PL einer β -FeSi ₂ -Präzipitatschicht	48
4.11	Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität	49
4.12	PL als Funktion der cw-Laserleistung	51
4.13	Vergleich der PL bei 1.5 und 20mW/mm ²	52
4.14	Zeitaufgelöste PL bei 0.8 eV	54
4.15	Zeitaufgelöste PL bei 1.1eV	54
4.16	Spektren für verschiedene Zeitfenster	55

4.17 PL bei 1543nm als Funktion der Pulsenergie	57
4.18 Schematische Darstellung der Surrey-LED	60
4.19 Zeitabhängige EL der Surrey-LED	61
4.20 Querschnitts-TEM-Aufnahme der Surrey-Diode	62
4.21 PL für verschiedene T_{ann}	64
4.22 PL für verschiedene T_{ann}	65
4.23 PL für verschiedene RTA-Prozesse(1)	66
4.24 PL für verschiedene RTA-Prozesse(2)	67
4.25 PL für verschiedene RTA-Prozesse(3)	67
4.26 Voids im Querschnitts-TEM	70
4.27 Präzipitate in einer H-behandelten Probe	70
4.28 Vergleich der PL für Proben a-h	72
4.29 β -FeSi ₂ - Raman-Spektren für Proben a-h	73
4.30 Si-Raman-Spektren für Proben a - h	74
4.31 PL in Abhängigkeit der H-Implantationstiefe	76
4.32 SiGe/Si/SiGe Probenstruktur	77
4.33 RBS-Spektren von Fe-impl. SiGe/Si	78
4.34 Querschnitts-TEM von Fe-impl. SiGe/Si nach der Temperung	79
4.35 Raman-Spektren von Fe-impl. SiGe/Si nach der Temperung .	80
4.36 PL-Spektren von Fe-impl. SiGe/Si nach der Temperung	81

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Siliziumbasierende Optoelektronik

Silizium ist der dominierende Halbleiter in der modernen Mikroelektronik. Zu den Eigenschaften des Siliziums, die es zum Grundstoff des Informationszeitalters machen, gehört die Möglichkeit, defektarme Einkristalle sehr hoher Reinheit zu wachsen, die gute Wärmeleitfähigkeit, und die Möglichkeit, durch Einbringen einer Dotierung die elektrischen Eigenschaften in weitem Maße zu verändern. Vor allem ist jedoch die Existenz eines Oxids (SiO_2) von hervorragender Qualität zu erwähnen, das als Isolator und als Schutz vor äußeren Einflüssen dient. Aufgrund der ausgereiften Technologie und der Möglichkeit, viele Chips gleichzeitig auf derselben Siliziumscheibe von zur Zeit bis zu 30 cm Durchmesser herzustellen, sind Mikroelektronik-Komponenten aus Silizium auch ausgesprochen kostengünstig.

Gleichzeitig steigt ständig der Bedarf an Komponenten und Bauelementen für die Datenübertragung, Kommunikation und Netzwerktechnik. Für diese Zwecke wird zunehmend die optische Signalübertragung benutzt, da hier die möglichen Kapazitäten und Übertragungsraten viel höher als bei elektrischen Verbindungen sind.

- *Telekommunikation über Glasfasern:* Hierfür werden Lichtemitter mit hoher Effizienz und Modulationsgeschwindigkeit benötigt. Optimal sind die Emissionswellenlängen um $1.5\ \mu\text{m}$ und $1.3\ \mu\text{m}$, da hier die Verluste in den Glasfasern minimal sind.
- *Lokale Kommunikation auf und zwischen Chips:* Mit zunehmenden Taktfrequenzen werden mehr und mehr die Verbindungen zwischen den

Chips (etwa zwischen Prozessor und Hauptspeicher in einem PC) zu den Faktoren, die die Systemleistung beschränken. Eine konsequente Verwendung von optischen Verbindungen könnte dieses Problem beheben. Noch ambitionierter ist der Versuch, einen Teil der elektrischen Verbindungen zwischen den einzelnen Bauelementen in einem Chip, die sogenannten *interconnects*, die zur Zeit aus Kupfer realisiert werden, durch optoelektronische Signalwege zu ersetzen.

Für diese Anwendungen spielt die Wellenlänge nicht direkt eine Rolle, jedoch sind die Anforderungen an die Leistungsaufnahme und damit an die Effizienz der Emitter besonders hoch, will man mit den elektrischen *interconnects* konkurrieren.

Um die Vorteile der optischen Signalübertragung für die Mikroelektronik in möglichst vollem Umfang nutzen zu können, müssen die Elemente der Optoelektronik (u. a. Lichtquelle, Lichtleiter, Verstärker, Modulator, Schalter und Empfänger) möglichst *monolithisch integriert* werden, also auf demselben Chip und sogar auf demselben Substrat wie die restliche Elektronik gefertigt werden. Einige der opto - elektronischen Funktionen lassen sich bereits in Siliziumtechnologie realisieren, etwa Detektoren und Lichtleiter. Bisher ist es jedoch nicht in zufriedenstellender Weise gelungen, ein *lichtemittierendes Bauteil* auf Siliziumbasis herzustellen. Dieses wäre das Schlüsselement einer integrierten, siliziumbasierenden Optoelektronik. Als Lichtemitter werden aufgrund ihrer günstigen optischen Eigenschaften, insbesondere ihrer direkten Bandlücke, Verbindungshalbleiter (III-V oder II-VI) eingesetzt. Diese haben den Nachteil, daß sie sehr teuer sind, und nur schwer und mit hohen Kosten mit der Silizium-Technologie zu integrieren sind.

Kristallines Silizium eignet sich schlecht zur Lichterzeugung, weil Silizium eine indirekte Bandlücke hat (Abb. 1.1). Daher ist bei Raumtemperatur die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination von Elektronen und Löchern unter Lichtemission um einige Größenordnungen geringer als in Halbleitern mit direkter Bandlücke.

Dies heißt nicht, dass aus Silizium gar keine lichtemittierenden Bauteile hergestellt werden können. Kürzlich wurde eine Leuchtdiode aus kristallinem Silizium vorgestellt [12], diese emittiert Licht bei $1.1\ \mu\text{m}$, entsprechend der Si-Bandlücke. Unter Ausnutzung vieler technischen Möglichkeiten und Tricks, wie sie aus dem Design von Silizium-Solarzellen mit sehr hohem Wirkungsgrad (bis zu 24%) bekannt sind, konnte eine hohe Effizienz erreicht werden,

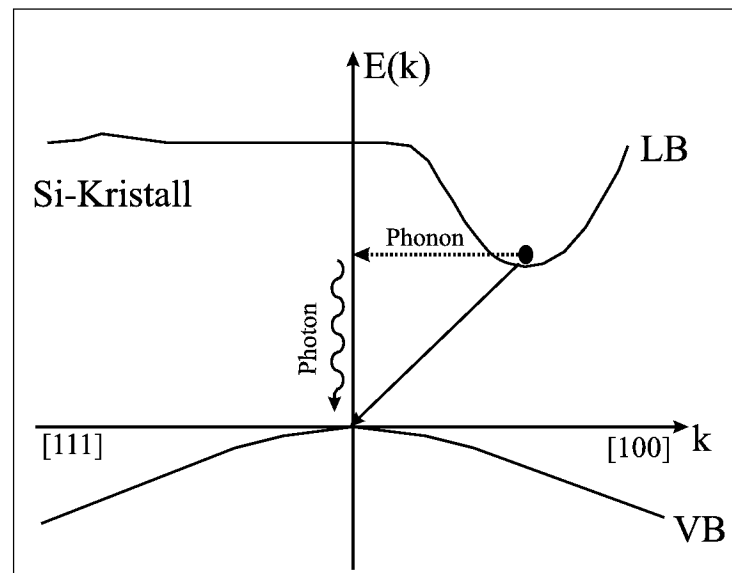


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Silizium. Strahlende Rekombination ist sehr unwahrscheinlich, da aus Gründen der Impulserhaltung ein Phonon benötigt wird.

angegeben wurde ein Wert von 1% bei Raumtemperatur. Dies ist für einen indirekten Halbleiter ein hervorragender Wert, der kaum noch zu verbessern sein dürfte. Ein solches Bauelement erreicht jedoch notwendigerweise nur kleine Modulationsgeschwindigkeiten, da diese von der Lebensdauer der Ladungsträger bestimmt wird. Diese ist hier vergleichbar mit der strahlenden Lebensdauer, die in indirekten Halbleitern sehr lang ist (siehe auch Abschnitt 3.4). Somit ist nicht klar, für welche Einsatzgebiete sich eine solche Silizium-LED eignet. Abzuwarten bleibt zudem, ob eine Laserdiode realisiert werden kann.

Es werden eine Reihe von Ansätzen für einen siliziumbasierenden Lichtemitter verfolgt, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

1.2 Halbleitende Silizide

Metallische Silizide spielen seit langem eine wichtige Rolle in der Mikroelektronik. Zur Zeit werden Titansilizid (TiSi_2) und Kobaltsilizid (CoSi_2) in kommerziell erhältlichen Mikrochips als Metallisierungen in der CMOS-

Technologie verwendet. Neben den metallischen gibt es eine Reihe von *halb-leitenden* Siliziden, einen aktuellen Überblick über diese interessante Materialklasse geben Lange und Borisenko [5, 6].

Die halbleitenden Silizide sind prinzipiell integrierbar mit der Silizium-Technologie, und die Bandlücken liegen für eine Reihe der Verbindungen im für Telekommunikationsanwendungen interessanten Bereich um $1.5\ \mu\text{m}$.

- Eisendisilizid $\beta\text{-FeSi}_2$

Dies ist das seit den Arbeiten von Bost und Mahan [4] am meisten untersuchte halbleitende Silizid. Seine Eigenschaften werden in Kapitel 2 ausführlich vorgestellt.

- Rutheniumsilizid Ru_2Si_3

Diese Verbindung besitzt nach theoretischen Untersuchungen eine direkte Bandlücke. Untersuchungen an epitaktischen Ru_2Si_3 -Schichten auf Silizium [29] und Ru_2Si_3 -Einkristallen finden eine Bandlücke von etwa 0.8 eV, jedoch scheint die Zustandsdichte an der Fermikante gering zu sein. Es ist bisher nicht gelungen, Lumineszenz von Ru_2Si_3 nachzuweisen, vor allem, weil es schwierig ist, das Material in ausreichender Reinheit herzustellen. Die von D. Lenssen [29] mit der Molekularstrahlepitaxie hergestellten Schichten weisen Verunreinigungen mit Konzentrationen um 0.1 at.% auf, was auf die geringe Reinheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist. Eine Herstellung des Ru_2Si_3 mit Ionenstrahltechniken, die prinzipiell eine sehr hohe Reinheit versprechen, wird durch die chemische Aggressivität des Rutheniums erschwert. Dennoch sind hier bereits erste Schritte gemacht worden [30].

- Mangansilizid $\text{MnSi}_{1.7}$

Die komplexe Struktur dieser Verbindung hat theoretische Untersuchungen bisher unmöglich gemacht, experimentelle Arbeiten zeigen eine Bandlücke von 0.7 eV, die womöglich direkt ist [6].

Hingewiesen werden soll noch auf die Möglichkeiten ternärer Systeme, wo zwei Metalle verwendet werden, etwa $\text{Fe}(\text{Os})\text{Si}_2$ oder $\text{Ru}(\text{Fe})_2\text{Si}_3$. Die Erforschung dieser Systeme steckt noch weitgehend in den Kinderschuhen.

1.3 Alternative Ansätze

Im folgenden soll auf eine Reihe von weiteren Ansätzen eingegangen werden, eine siliziumbasierende Lichtquelle zu entwickeln. Natürlich kann in diesem Rahmen nicht auf alle Details eingegangen werden, hierzu sei auf die Literatur verwiesen [2].

1.3.1 Erbium

Ein sehr vielversprechender Ansatz ist die Inkorporation von Seltenen Erden wie Erbium oder Terbium in siliziumbasierende Strukturen. Die Fremdatome besitzen interne, strahlende Übergänge, die durch Wechselwirkung mit der Si-Matrix angeregt werden können.

Im Fall des dreifach positiv geladenen Erbium-Ions (Er^{3+}) ist dies ein Übergang innerhalb der 4f-Schale bei der technisch sehr interessanten Wellenlänge von $1.54 \mu\text{m}$. Dieser ist im freien Ion dipol-verboten, durch die Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix wird diese Auswahlregel jedoch aufgehoben. Die Emissionswellenlänge ist nahezu unabhängig vom umgebenden Material und von der Temperatur. Die Linienbreite ist mit 0.01nm sehr scharf, die Lebensdauer des angeregten Zustandes entsprechend lang.

Bei einer Reihe typischer Probleme einer Erbium/Silizium-Leuchtdiode konnten inzwischen Fortschritte gemacht werden.

- Durch zusätzliche Implantation von Sauerstoff bildet sich ein Er-O-Komplex. Dieser hat eine um mehr als eine Größenordnung höhere Löslichkeit in Silizium als das Erbium (diese ist $< 10^{18}\text{cm}^{-3}$). Somit kann mehr optisch aktives Material inkorporiert werden, was die Ausbeute erhöht.
- Ein prinzipielles Problem ist die effektive Anregung der Erbium-Ionen durch Stromfluß im Silizium-Wirtsmaterial. Hier wirkt sich die Implantation von Sauerstoff ein weiteres Mal positiv aus: der Er-O-Komplex führt zu einem elektronischen Zustand etwa 0.15 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Über diesen Zwischenzustand können angeregte Ladungsträger im Silizium sehr effektiv rekombinieren, und so das Erbium anregen.
- Eine typische Erbium-LED besteht aus einer Silizium-pn-Diode, in deren Rekombinationszone Erbium implantiert wurde. Wird die Diode

in Vorwärtsrichtung betrieben, wird durch die hohen Ladungsträgerkonzentrationen die nicht-strahlende Rekombination über den Auger-Prozess wichtig, was die Effizienz herabsetzt. Ein weiteres Problem ist der sogenannte *back-transfer*, durch den Ladungsträger aus dem Er-O-Zwischenzustand wieder in das Leitungsband angeregt werden.

- Betreibt man die Diode in Sperrrichtung, wird der Auger-Prozeß vollständig ausgeschlossen. Die Anregung erfolgt dann durch Stoßionisation von durch die Diode tunnelnden Ladungsträgern. Dies ist unabhängig von dem 0.15 eV - Zwischenzustand. Diese in Sperrrichtung betriebenen Dioden zeigen die bisher höchsten erzielten Effizienzen von bis zu 5×10^{-4} bei Raumtemperatur.

1.3.2 Silizium-Nanostrukturen

Das Haupthindernis für effektive Lichtemission aus Silizium ist die indirekte Bandlücke. In Strukturen, die Dimensionen von wenigen Nanometern aufweisen, kommt es durch die Lokalisierung der Ladungsträger zu einer Aufweichung der entsprechenden Zustände im k -Raum. Durch dieses *quantum confinement* wird die strahlende Rekombination somit wahrscheinlicher (Abb. 1.2). In einer Reihe von Systemen könnte dieser Effekt zu einer effizienten Lichtemission führen.

- Poröses Silizium

Durch elektrochemisches Ätzen von Silizium-Wafern in Ethanol-gepufferter Flußsäure können Poren in variabler Konzentration und Größe auf einfache Weise hergestellt werden. Diese zeigen Photolumineszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Herstellung effizienter, praxisrelevanter Leuchtdioden wird durch eine Reihe von Effekten erschwert. Poröses Silizium leitet schlecht, was eine effektive Injektion von Ladungsträgern verhindert. Ferner ist die Langzeitstabilität des Materials unter Lufteinfluß oder im Dauerbetrieb noch nicht zufriedenstellend, wie auch die mechanische Stabilität.

- Si-Nanopartikel und Si-Isolator-Übergitter

Durch Ionenimplantation können Si-Nanopartikel in verschiedenen Materialien, etwa in SiO_2 , hergestellt werden. Auch hier liegen die Emissi-

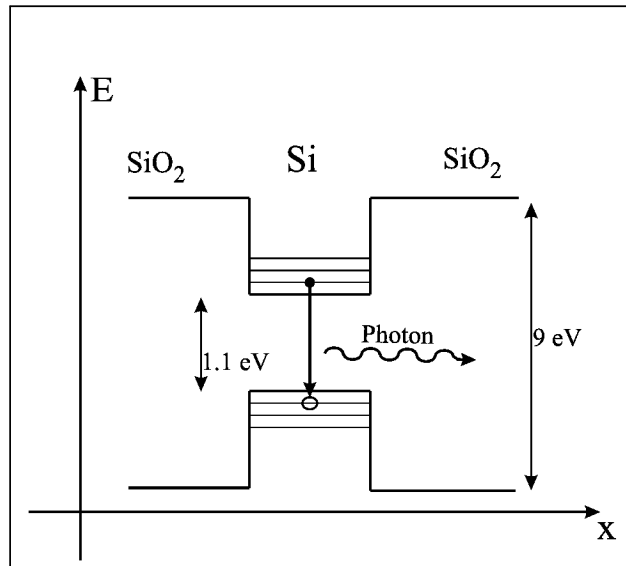


Abb. 1.2: In Nanostrukturen, also Poren oder Nanopartikeln, werden die elektronischen Zustände durch die endliche Größe der Quantentöpfe lokalisiert. Dadurch werden zum einen direkte Übergänge möglich, was die Ausbeute erhöht. Zum anderen führt die Quantisierung der Niveaus zu einer Blauverschiebung der Übergänge, die von der Größe der Quantentöpfe abhängt.

onswellenlängen im Sichtbaren, sie skalieren zudem mit der Größe der Partikel, wie aufgrund des quantum confinement auch zu erwarten ist.

Durch Verwendung von Si-Isolator-Übergittern wird ein eindimensionales confinement erreicht. Verwendet werden Si/CaF₂ und Si/SiO₂ Mehrfachschichten. Leider ist in solchen Strukturen eine effektive Anregung durch elektrischen Strom aufgrund der verwendeten Isolatoren schwierig.

1.3.3 Silizium-Germanium

Silizium-Germanium Si_{1-x}Ge_x bildet einen weiteren, möglichen Zugang zu siliziumbasierenden, optischen Emittern. Die Kompatibilität zur Silizium-Technologie steht außer Frage, und es ist möglich, mit gängigen Wachstumsverfahren kristalline Strukturen hoher Qualität herzustellen. Die Bandlücke des Silizium-Germanium läßt sich durch Variation des Germanium-Gehalts

x zwischen 0.66 und 1.12 eV einstellen, allerdings ist sie wie die des Siliziums indirekt.

Prinzipiell ist die Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ etwas höher, da die k -Erhaltung durch die fehlende langreichweitige Ordnung in der SiGe - Legierung nicht mehr streng gültig ist. Dies ist jedoch nicht hinreichend für effiziente Bauelemente. Auch hier wird durch Verwendung von Quantenstrukturen versucht, die indirekte Bandlücke zu kompensieren. Sehr vielversprechend scheint die Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Inseln, die eine Lösung einer Reihe von Problemen des $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ versprechen. Interne Quanteneffizienzen von 10^{-4} bei Raumtemperatur wurden bisher erreicht[3].

1.3.4 Zusammenfassung

Die verschiedenen Ansätze für siliziumbasierende Bauelemente unterscheiden sich nur unwesentlich im Bezug auf die erreichten Quanteneffizienzen, erreicht wurden bisher Werte im Bereich von 10^{-4} , die noch weit von jeder Anwendungsrelevanz entfernt sind. Eine Ausnahme bildet bisher die Siliziumdiode von Green et al. [12], für die eine Quanteneffizienz von 1% angegeben wurde. Diese hat jedoch den Nachteil, prinzipbedingt nur geringe Modulationsgeschwindigkeiten erreichen zu können.

Die halbleitenden Silizide erscheinen somit als sehr attraktive Materialien, da sie den fundamentalen Nachteil des Siliziums, die indirekte Bandlücke, ausgleichen könnten.

1.4 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: im folgenden Kapitel soll ein möglichst umfassender Überblick über die Eigenschaften von halbleitendem Eisendisilicid gegeben werden, die für dessen Eignung als Lichtemitter wichtig sind. Im 3. Kapitel werden die Verfahren zur Probenherstellung sowie die verschiedenen Methoden zur Charakterisierung erläutert. Anschliessend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse der strukturellen und optischen Charakterisierung vorgestellt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Kapitel 2

Eigenschaften von Eisendisilizid

In diesem Kapitel werden die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von Eisendisilizid vorgestellt. Ferner werden die verfügbaren Informationen über die Silizid/Silizium-Heterostruktur dargelegt, insbesondere der Einfluß der Spannungen durch die Gitterfehlانpassung auf die elektronische Struktur des Silizids.

2.1 Struktur von β -FeSi₂

Das Eisen-Silizium-Phasendiagramm wurde bereits in den 50er Jahren intensiv untersucht. Man fand bei Raumtemperatur die stabilen Phasen Fe₃Si, Fe₅Si₃, FeSi und FeSi₂. Dabei gibt es zwei Disilizide: das α -FeSi₂ enthält Si im Überschuss (dies ist auf Fehlstellen im Eisen-Subgitter zurückzuführen), und existiert im Bereich von 68.6-72.1 at.% Si. Die Kristallstruktur ist tetragonal ($a=b=2.695\text{\AA}$, $c=5.09\text{\AA}$). Diese Phase ist oberhalb von etwa 950°C thermodynamisch stabil, und verhält sich elektrisch wie ein Metall.

Das β -FeSi₂ hingegen ist halbleitend, dies wurde zuerst von Abrikosov erkannt [9]. Es ist eine stöchiometrische Verbindung, die in einer orthorhombisch-basiszentrierten Struktur kristallisiert. Die Gitterparameter sind $a=9.863\text{\AA}$, $b=7.791\text{\AA}$, $c=7.833\text{\AA}$ [10]. Die Einheitszelle besteht aus 48 Atomen, die Dichte der Verbindung beträgt 4.94g/cm³. Die Raumgruppe ist *Cmca* (Nr. 64), was insbesondere bedeutet, dass es vier unabhängige Gitterplätze gibt, Fe_I, Fe_{II}, Si_I und Si_{II}. Bild 2.1 zeigt die β -FeSi₂-Kristallstruktur in [100]-Richtung. Diese recht komplizierte Struktur kann man sich entstanden

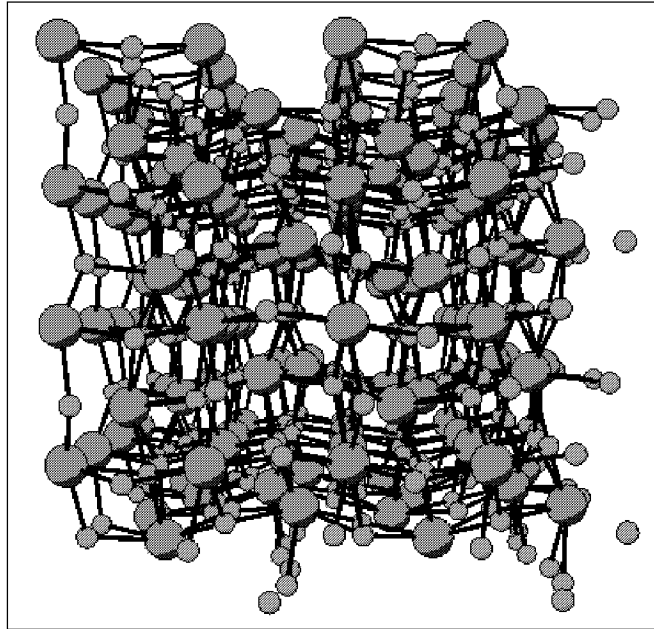


Abb. 2.1: Kristallstruktur von β -FeSi₂ in [100] -Richtung. Die großen Kugeln sind Eisen- die kleinen sind Siliziumatome.

denken durch eine leichte Deformation einer CaF₂-Struktur (wie sie etwa das CoSi₂ besitzt.)

2.2 Elektronische und optische Eigenschaften von β -FeSi₂

2.2.1 Optische Absorption

Für die Anwendung des β -FeSi₂ als Lichtemitter in der Optoelektronik ist der Charakter der Bandlücke von entscheidender Bedeutung. Nur in einem *direkten* Halbleiter können Elektronen und Löcher mit genügend großer Effizienz strahlend rekombinieren. Die Natur der Bandlücke kann für Volumenkristalle und dünne Schichten auf einfache Weise aus der Energieabhängigkeit des optischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ bestimmt werden. Der Absorptionskoeffizient α lässt sich mittels Fermi's Goldener Regel in erster Ordnung

quantenmechanischer Störungstheorie bestimmen, man erhält [11]

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar}{3m^2 c n_r \epsilon_0} \frac{|p_{cv}|^2}{\hbar\omega} N_{cv}(\hbar\omega) \quad (2.1)$$

Hierin bedeuten e die Elementarladung, m die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, $\hbar$ das Planck'sche Wirkungsquantum und n_r den Brechungsindex. Neben den Naturkonstanten und dem Brechungsindex gehen zwei Materialparameter ein: das Übergangsmatrixelement p_{cv} und die kombinierte Zustandsdichte $N_{cv}(\hbar\omega)$. Das Übergangsmatrixelement p_{cv} ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs zwischen Leitungs- und Valenzband. In diesem Zusammenhang wird auch oft die dimensionslose Oszillatorstärke

$$f_{cv} = \frac{2|p_{cv}|^2}{m\hbar\omega}$$

verwendet. Ein Zahlenbeispiel für den direkten Halbleiter Galliumarsenid [11] zeigt, daß die Oszillatorstärke an der GaAs-Bandkante $f_{cv}^{GaAs} \approx 16$ beträgt.

Zum anderen geht in den Absorptionskoeffizienten Gl.(2.1) die kombinierte Zustandsdichte $N_{cv}(\hbar\omega)$ ein, die ein Maß für die Zahl der möglichen Übergänge ist. Der Unterschied zwischen einem direkten und einem indirekten Halbleiter zeigt sich in der unterschiedlichen Energieabhängigkeit der kombinierten Zustandsdichte und damit des Absorptionskoeffizienten. Man erhält für direkte Halbleiter

$$\alpha_{\text{direkt}} \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (2.2)$$

im Falle einer indirekten Bandlücke findet man

$$\alpha_{\text{indirekt}} \propto \frac{(\hbar\omega - E_g \pm E_{ph})^2}{\hbar\omega}. \quad (2.3)$$

In die letzte Gleichung geht noch die Energie E_{ph} des am Übergang beteiligten Phonons ein.

2.2.2 Experimentelle Bestimmung der Bandlücke von β -FeSi₂

Die experimentellen Ergebnisse zur optischen Absorption von β -FeSi₂ zeigen übereinstimmend eine sehr hohe Absorption oberhalb der Bandkante, die in der Größenordnung 10^5cm^{-1} liegt. Nachdem zunächst die Existenz einer

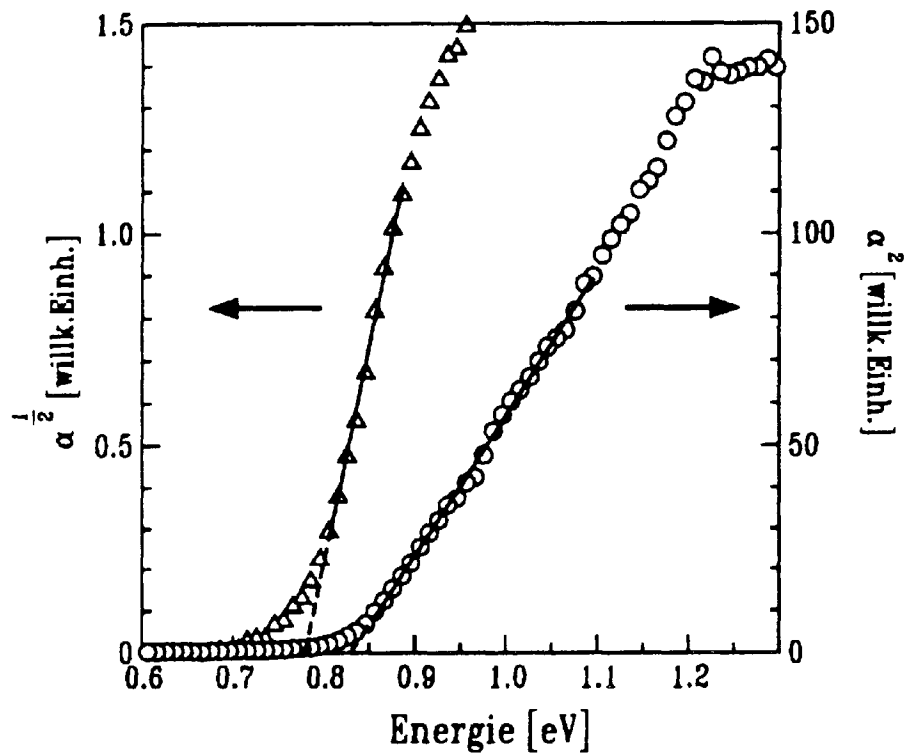


Abb. 2.2: Optische Absorption einer 100nm dicken, vergrabenen β -FeSi₂ - Schicht in Si(111) (Radermacher et al.[16]), die mit der Ionenstrahlsynthese hergestellt wurde. Die Daten zeigen die Existenz einer indirekten Bandlücke von etwa 0.78 eV, sowie einer direkten, die mit 0.83 eV energetisch etwas höher liegt. Die scheinbare Sättigung der Absorption bei ca. 1.2 eV ist durch die verwendeten Messmethode bedingt.

direkten Bandlücke von etwa 0.85eV angenommen wurde [4], fanden spätere Experimente eine indirekte Bandlücke. In Bild 2.2, das der Arbeit von K. Radermacher et. al.[16, 28] entnommen wurde, ist der Absorptionskoeffizient einer 100 nm dicken, vergrabenen, epitaktischen β -FeSi₂-Schicht von guter Kristallqualität gezeigt, wobei einmal die Auftragung von α^2 und einmal die Auftragung der Wurzel von α als Funktion der Photonenenergie erfolgte. Beide Kurven besitzen einen linearen Teil, was die Interpretation nahelegt, dass hier ein direkter Übergang energetisch dicht oberhalb eines indirekten beteiligt ist. Die Auswertung der Daten ergibt für die indirekte und direkte Bandlücke

$$E_g^{ind} + E_{ph} = 0.78\text{eV},$$

$$E_g^{dir} = 0.83\text{eV}.$$

Der Absolutwert der Absorption bei $E \approx 1.2\text{eV}$ lässt sich zu $\alpha \approx 2 \times 10^5\text{cm}^{-1}$ abschätzen. Dieser sehr hohe Wert ist mit denen in den direkten III-V-Halbleitern zu vergleichen, was auch auf eine hohe Oszillatorstärke des beteiligten Übergangs hindeutet.

2.2.3 Theoretische Resultate zur β -FeSi₂-Bandstruktur

Die anfängliche Unsicherheit bezüglich der experimentellen Bestimmung der Bandlücke des β -FeSi₂ regte eine Reihe von theoretischen Untersuchungen an. In diesem Abschnitt möchte ich die Resultate dieser Rechnungen kurz vorstellen.

Die elektronische Struktur des β -FeSi₂ ist zuerst von Eppenga[17] und Christensen[18] berechnet worden. Diese, wie auch spätere Studien wie die von Eisebitt et al. [19] wurden im Rahmen der Lokaldichteapproximation durchgeführt und bestätigten das im letzten Abschnitt skizzierte Bild. Die Bandlücke ist indirekt, und es befindet sich einige 10 meV höher eine direkte Bandlücke. Es gibt jedoch Unterschiede sowohl in der Größe der berechneten Bandlücke als auch in der Position der Bandmaxima und -minima in der Brillouinzone. Für die indirekte Bandlücke wurden Werte zwischen 0.44 eV und 0.8 eV gefunden, und die korrespondierende direkte Bandlücke liegt zwischen 0.46 eV und 0.82 eV. Diese großen Schwankungen in den theoretischen Werten lassen sich zum Teil auf Details der verwendeten Rechenmethoden zurückführen, etwa die (Nicht-) Berücksichtigung des *combined correction*-Terms in der *linear muffin tin orbitals*(LMTO)-Näherung.

Schwerer wiegt jedoch, dass in den LMTO-Studien die Bandlücken vom Verhältnis $r \equiv r_{Fe}/r_{Si}$ der benutzen Atomradien abhängen. Um dies zu verstehen, muss man auf einige Details der muffin-tin-Näherung eingehen. In der *muffin tin*-Näherung wird das Kristallpotential $U(\mathbf{r})$ um ein Gitteratom, das sich am Ort $\mathbf{R}$ befindet, in zwei Regionen unterteilt wird[1]. Man führt einen Parameter r_0 ein, den Atomradius, und setzt für $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0$, d. h. in der *core*-Region in der Nähe des Atoms

$$U(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|),$$

wobei für $V(x)$ zum Beispiel die Potentiale eines isolierten Atoms benutzt werden. Für $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0$ jedoch, also in der *interstitial*-Region zwischen den Atomrümpfen, setzt man einfach

$$U(\mathbf{r}) = 0$$

In der Arbeit von Moroni et. al. wird die mithilfe einer anderen Methode berechnete Ladungsverteilung der Zustände an der Bandkante im Detail untersucht. Es zeigt sich, dass der Zustand an der Valenzbandkante extrem delokalisiert ist, mit 54% der Ladung im interstitial-Bereich. Anschaulich ist dann klar, daß die muffin-tin-Näherung solche Zustände nur sehr schlecht wiedergeben kann, und die LMTO-Resultate etwas mit Vorsicht zu genießen sind. Für die zuverlässige Berechnung der Bandstruktur des β -FeSi₂ sind somit Methoden nötig, die das volle Kristallpotential berücksichtigen.

Bild 2.3 zeigt das Ergebnis einer solchen Rechnung von Migas et al. [22]. Das Valenzbandmaximum liegt am Y-Punkt der Brillouinzone. Dieser Zustand ist, wie oben erwähnt, stark delocalisiert und trägt hauptsächlich *p*-Charakter. Das Leitungsbandminimum liegt auf der Verbindungslinie $\Gamma - Z$, die Bandlücke von 0.62 eV ist somit indirekt. Ein zweites Leitungsbandminimum am Y-Punkt ergibt einen direkten Übergang von 0.66 eV. Die Bandlücken sind etwa 30% zu klein, es ist jedoch bekannt, dass die Rechnungen in der Lokaldichteapproximation die Bandlücken meist deutlich unterschätzen. Beide Leitungsbandminima haben eher *d*-Charakter, daher sind die Übergänge nicht dipol-verboten, quantitative Aussagen über die Oszillatorstärken der Übergänge werden von Migas et al. jedoch nicht gemacht.

Eine weitere Besonderheit in der elektronischen Struktur des β -FeSi₂ zeigt sich in der starken Abhängigkeit der Bandlücken von den kristallographischen Strukturparametern. Clark et al. [23] finden mit ähnlichen Methoden wie Migas et al. eine Bandlücke von 0.73eV. Die Ursache ist in den geringfügig

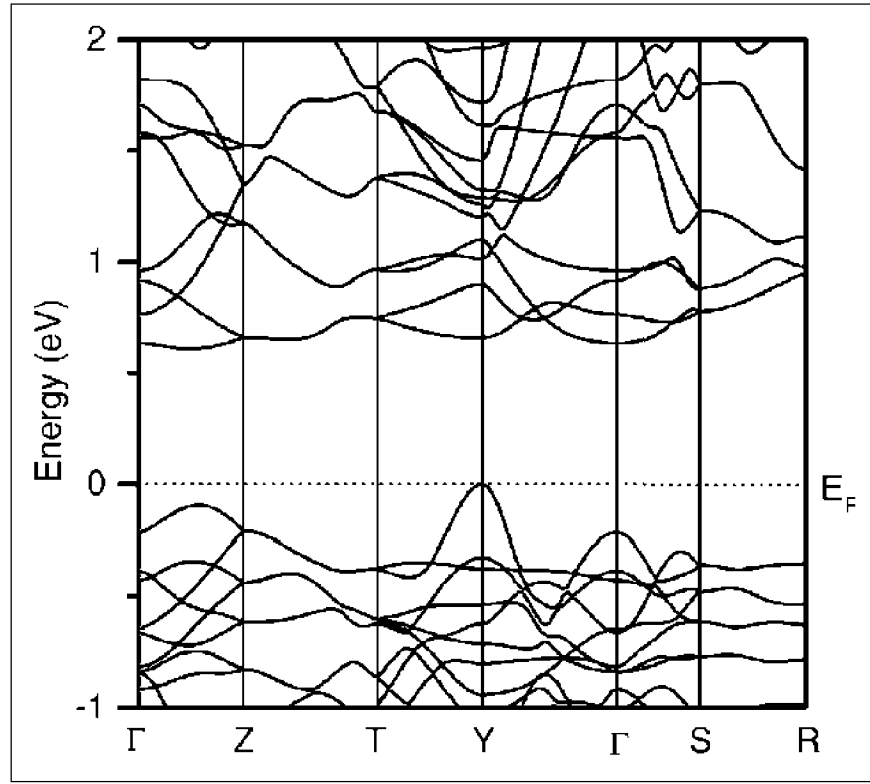


Abb. 2.3: Theoretische Bandstruktur von β -FeSi₂ (nach Miglio et al. [22])

anderen Gitterparametern zu suchen, die bei den Rechnungen verwendet wurden. Eine ausführliche Diskussion dieser Abhängigkeiten wird im Abschnitt 2.3.1 über die elektronische Struktur von β -FeSi₂ in Silizium gegeben.

2.3 Epitaktische β -FeSi₂ -Schichten und Präzipitate auf und in Silizium

Die Herstellung von dünnen β -FeSi₂ -Schichten auf Silizium-Substraten ist mit vielen Herstellungsverfahren gelungen. Dabei konnten teilweise hervorragende Ergebnisse bezüglich Kristallqualität des β -FeSi₂ erzielt werden.

In diesem Abschnitt sollen die β -FeSi₂ -Si-Heterostrukturen im Hinblick auf ihre mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften betrachtet werden, die für optoelektronische Anwendungen relevant sein könnten. Hier sind es insbesondere die theoretischen Ergebnisse zur Bandstruktur von ver-

spanntem β -FeSi₂ zu erwähnen. Ferner wurde gute Photolumineszenz nur bei β -FeSi₂ -Präzipitaten in Silizium gefunden, nicht jedoch bei β -FeSi₂ -Enkristallen oder Schichten auf Silizium.

2.3.1 Bandstruktur von verspanntem β -FeSi₂

Trotz der unterschiedlichen Kristallstruktur von β -FeSi₂ (Abschnitt 2.1) und Silizium (kubisch mit Gitterkonstante $a=5.431 \text{ \AA}$) konnten gute epitaktische Schichten auf Si(100) und Si(111) gewachsen werden, wobei das gesamte Spektrum an Herstellungsmethoden zum Einsatz kam[6]. Angesichts der grossen Gitterfehlانpassung ist es jedoch nicht möglich, pseudomorphe β -FeSi₂ -Schichten herzustellen, es bilden sich Defekte und Misfit-Versetzungen. Die Hoffnungen, verspanntes β -FeSi₂ zu erhalten, beruhen daher auf Präzipitaten mit Dimensionen von einigen 10 nm. Diese können etwa mit der Ionenstrahlsynthese (wie auch im Rahmen dieser Arbeit) oder der RDE (reactive deposition epitaxy, [44]) hergestellt werden.

Einen Überblick über die experimentell gefundenen Epitaxiebeziehungen für β -FeSi₂ -Schichten und Präzipitate gibt Tabelle 2.1. Die experimentell am häufigsten auftretenden Epitaxiebeziehungen sind

- A-Typ: β -FeSi₂(101)//Si(111)
- B-Typ: β -FeSi₂(110)//Si(111)

Angesichts der annähernd gleichen b- und c-Achsen des β -FeSi₂ sind diese recht schwierig zu unterscheiden. Die Gitterfehlانpassungen sind sehr hoch, dabei liegt die A-Typ-Epitaxie mit 5.3% längs der Si[112]-Richtung etwas unter der B-Typ-Epitaxie, wo dieser Wert 5.5% beträgt. Die c- bzw. b-Achse des Silizids wird hierbei um 1.4% bzw. 2% gestaucht.

Die an Nr.9 genannte Konfiguration β -FeSi₂(100)//Si(111) ist in einer Arbeit von Spinella et al. [53] beobachtet worden, und zwar in der Form von Sphären mit einem Durchmesser von einigen Nanometern. Die β -FeSi₂ -Sphären sind dabei pseudomorph, was Gitterparametern von $a=10.36 \text{ \AA}$, $b=7.36 \text{ \AA}$ und $c=7.40 \text{ \AA}$ entspricht. Die Gitterfehlانpassung ist -4.8% für die a-, sowie +5.5% für die b- und c-Achsen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, hängt

Nr.	EPITAXIEBEZIEHUNG	SCHICHT	PRÄZIP.
1	β -FeSi ₂ (101)//Si(111), β -FeSi ₂ [010]//Si< $\bar{1}10$ >	ja	ja
2	β -FeSi ₂ (110)//Si(111), β -FeSi ₂ [001]//Si< $\bar{1}10$ >	ja	ja
3	β -FeSi ₂ (010)//Si(111), β -FeSi ₂ [001]//Si< $\bar{1}10$ >		ja
4	β -FeSi ₂ (010)//Si(111), β -FeSi ₂ [100]//Si< $\bar{1}10$ >		ja
5	β -FeSi ₂ (001)//Si(111), β -FeSi ₂ [100]//Si<112>	ja	
6	β -FeSi ₂ (100)//Si(111), β -FeSi ₂ [001]//Si< $\bar{1}10$ >	ja	
7	β -FeSi ₂ (100)//Si(111), β -FeSi ₂ [010]//Si< $\bar{1}10$ >	ja	
8	β -FeSi ₂ (100)//Si(111), β -FeSi ₂ [011]//Si< $\bar{1}10$ >	ja	
9	β -FeSi ₂ (100)//Si(111), β -FeSi ₂ [012]//Si< $\bar{1}10$ >		ja
10	β -FeSi ₂ (100)//Si(100), β -FeSi ₂ [010]//Si<110>	ja	
11	β -FeSi ₂ (100)//Si(100), β -FeSi ₂ [001]//Si<110>	ja	
12	β -FeSi ₂ (100)//Si(100), β -FeSi ₂ [010]//Si<100>	ja	
13	β -FeSi ₂ (100)//Si(100), β -FeSi ₂ [001]//Si<100>	ja	

Tabelle 2.1: Überblick über die Epitaxiebeziehungen für β -FeSi₂ -Schichten und Präzipitate [22, 28]

die Bandstruktur des β -FeSi₂ empfindlich von den Gitterparametern ab. Es ist natürlich von großem Interesse, die obigen β -FeSi₂ -Konfigurationen auf das Auftreten einer direkten Bandlücke zu überprüfen.

Die Konfigurationen mit β -FeSi₂(100)//Si(100) wurden von Clark et al. [23] im Rahmen einer Pseudopotentialmethode untersucht. Sie fanden zwar eine starke Abhängigkeit der Bandstruktur von den Gitterparametern, jedoch keinen wirklichen Hinweis auf eine Änderung des Bandlückencharakters.

Die in β -FeSi₂ -Präzipitaten in Silizium bevorzugten Epitaxiebeziehungen Nr. 1 bis 4 wurden im Rahmen der LMTO-Näherung von Miglio et al. [21] untersucht. Sie fanden, daß die A-Typ und B-Typ-Epitaxie sich trotz des recht kleinen Unterschieds in den Gitterkonstanten deutlich unterscheiden. Die B-Typ-Konfiguration wurde als direkt erkannt, wobei sich die Bandlücke am Y-Punkt der Brillouinzone zwischen Bändern verschiedenen Charakters ($p \rightarrow d$) ausbildet. Dies wäre für die Oszillatorstärke sehr günstig. In Studien dieser Art wird die orthorhombische Struktur des β -FeSi₂ beibehalten und die Gitterparameter werden fest vorgegeben. Eine eventuelle Strukturänderung oder auch nur eine Relaxation der Atompositionen in der orthor-

hombischen β -FeSi₂ -Struktur wird nicht berücksichtigt. Eine neuere Arbeit von Migas und Miglio [22] behebt diesen Mangel teilweise. Bevor die elektronische Struktur der Konfigurationen 1 bis 9 aus Tabelle 2.1 bestimmt wurde, wurden diese bezüglich Gitterkonstanten und Atompositionen optimiert. Es bestätigte sich, dass für die B-Typ-Epitaxie β -FeSi₂(110)//Si(111) die Bandlücke des β -FeSi₂ direkt ist, während für alle anderen Konfigurationen eine indirekte Bandlücke auftrat. Wie Migas und Miglio ebenfalls zeigen konnten, scheint aufgrund der niedrigeren elastischen Energie die A-Typ-gegenüber der B-Typ-Epitaxie etwas bevorzugt zu sein. Dennoch berechneten diese Ergebnisse zu der Hoffnung, durch genaue Einstellung günstiger Herstellungsbedingungen β -FeSi₂ mit direkter Bandlücke zu erhalten.

Eine weitere Feinheit wird von Yamaguchi et al. [24] für ihre Untersuchung des A- und B-Typ- β -FeSi₂ in's Spiel gebracht. Während Migas und Miglio die *Cmca*-Symmetrie festhielten, um einen Vergleich mit dem Volumenmaterial zu ermöglichen, ließen Yamaguchi et al. auch Strukturänderungen zu. Durch die Relaxation der Atompositionen in der Richtung senkrecht zur Si(111)-Ebene ergab sich eine monokline Symmetrie, und zwar etwas unterschiedlich bei A- und B-Typ. Die Resultate zur elektronischen Struktur sind jedoch dieselben: das B-Typ- β -FeSi₂ ist direkt. Die Oszillatorstärke an der Bandkante wurde zu $f_{cv} = 0.7$ bestimmt. Dies ist im Vergleich zum GaAs ($f_{cv}^{\text{GaAs}} \approx 16$) etwa eine Größenordnung schlechter.

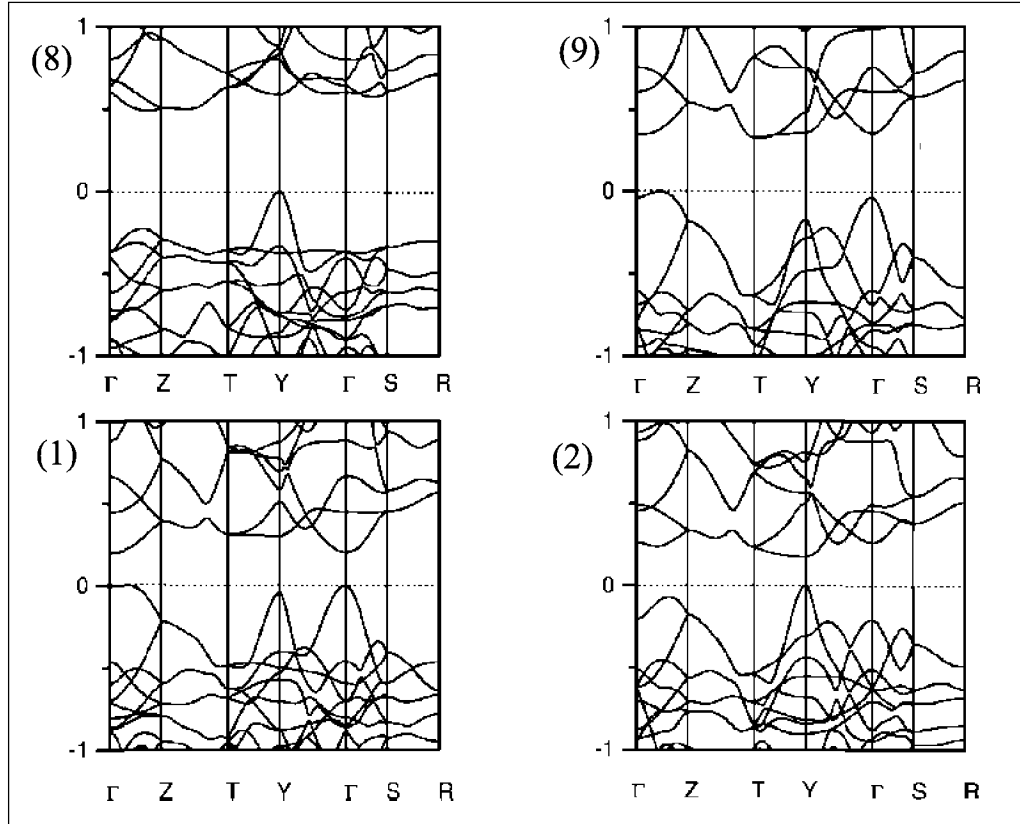


Abb. 2.4: Banddiagramme nach Migas et al. [22] für einige der Epitaxiebeziehungen aus Tabelle 2.1. In der B-Typ-Epitaxie β -FeSi₂(110)//Si(111) mit β -FeSi₂[001]//Si< $\bar{1}10$ > ergibt sich für das β -FeSi₂ eine direkte Bandlücke (rechts unten)

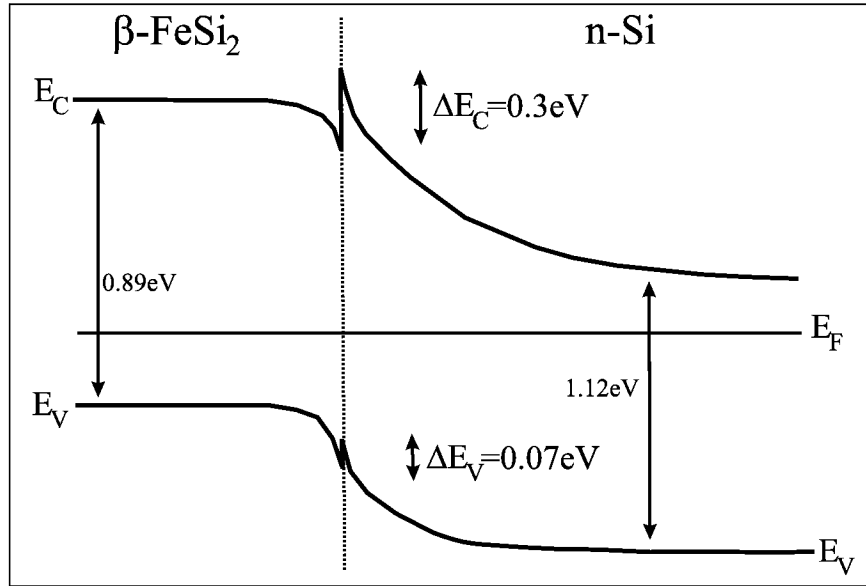


Abb. 2.5: Bänderschema des $\beta\text{-FeSi}_2$ -Si(111)-Heteroübergangs, nach Lefki und Muret [25]

2.3.2 Der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Si-Heteroübergang

Die elektrische Leitfähigkeit von $\beta\text{-FeSi}_2$ ist in den meisten Fällen vom p-Typ, mit Ladungsträgerkonzentrationen der Größenordnung 10^{18} cm^{-3} . Das Fermi-Niveau wäre dann nahe an der Valenzbandkante. Die Bandoffsets des $\beta\text{-FeSi}_2$ -Si-Heteroübergangs sind nicht gut bekannt. Lefki und Muret [25] haben für p-Typ $\beta\text{-FeSi}_2$ auf n-Si(111) das in Abbildung 2.5 wiedergegebene Banddiagramm vorgeschlagen. Der Valenzbandoffset ist mit 0.07 V recht klein, der Hauptanteil des Unterschiedes in den Bandlücken geht in den Leitungsbandoffset. Wenn dieses Banddiagramm zutrifft, wäre das Silizid in einer $\beta\text{-FeSi}_2$ -Si-Struktur ein Quantentopf für Elektronen.

Jedoch ist anzunehmen, dass sich die Bandoffsets für unterschiedliche Epitaxiebeziehungen unterscheiden. Ein Hinweis hierzu kommt von einer theoretischen Arbeit von Al-Allak et al. [26]. Ihre Untersuchung der $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) / Si(100)-Konfiguration ergibt einen Valenzbandoffset von 0.39 V . Hier besteht also noch eine beträchtliche Unsicherheit.

2.3.3 Lumineszenz von β -FeSi₂ -Si-Systemen

Die intrinsischen Lumineszenzeigenschaften von β -FeSi₂ konnten bisher nicht untersucht werden. Von Behr et al. [31] wurden β -FeSi₂ -Einkristalle hergestellt, diese zeigen jedoch keine Lumineszenz, was auf die ungenügende Reinheit dieser Kristalle zurückzuführen ist.

Lumineszenz von β -FeSi₂ wurde bisher ausschließlich in β -FeSi₂ -Si-Heterosystemen beobachtet. Dimitriadis et al. [32] berichten von sehr schwacher Lumineszenz von dünnen polykristallinen β -FeSi₂ -Schichten auf Si (111), die Emissionsenergien lagen im Bereich 0.79 bis 0.85 eV und hingen von der Wachstumstemperatur der Schichten ab. Leider scheiterten die Versuche, eine nennenswerte Lichtemission in epitaktischen Schichten guter Qualität zu finden [5].

Lichtemission wird jedoch sehr häufig in β -FeSi₂ -Si-Heterosystemen gefunden, die mit der Ionenstrahlsynthese (IBS) ([27], siehe auch Abschnitt 3.1) hergestellt wurden. Hierbei handelt es sich um β -FeSi₂ -Präzipitate [7, 42] oder geschlossene Schichten [16] in Silizium. Es wurde 1997 eine bei Raumtemperatur arbeitende LED mit einer Emissionswellenlänge von 1.5 μ m vorgestellt [7]. Hier wurden mit der Ionenstrahlsynthese β -FeSi₂ -Präzipitate in der Verarmungszone einer Silizium-pn-Diode hergestellt.

Ein anderer Ansatz wird von Suemasu et al. [44, 45] verfolgt, die mit der Molekularstrahlepitaxie β -FeSi₂ -Präzipitate in Silizium herstellten. Sie fanden ebenfalls Photolumineszenz und konnten auch eine LED herstellen [46], die Resultate sind vergleichbar mit denen für IBS-Proben.

Die PL-Spektren der β -FeSi₂ -Präzipitatschichten in Silizium zeigen bei tiefen Temperaturen einen Peak bei 0.8 eV, weitere, schwächere Emissionslinien liegen bei 0.87 eV und 0.93 eV.

Hierbei tritt allerdings das grundsätzliche Problem auf, dass auch Defekte im Silizium PL-Emission im Bereich von 0.8 eV bis ca. 1 eV zeigen. Dies können etwa Versetzungen in Silizium sein [35, 36, 38, 34], oder andere strukturelle Defekte wie etwa Stapelfehler. Insbesondere die Versetzungslinien (D-Linien) liegen mit Emissionsenergien von 0.81 (D1), 0.875 (D2), 0.93 (D3) und 1 eV (D4) genau in dem Bereich, in dem die β -FeSi₂ -Lumineszenz vermutet wird. Die D1-Lumineszenz ist gut untersucht, da sie aufgrund ihrer Wellenlänge von 1.5 μ m sehr interessant ist. Es wurde auch eine bei Raumtemperatur funktionierende LED realisiert [38], mit einer externen Effizienz von 10^{-6} .

Somit stellt sich die Frage, ob die beobachtete PL tatsächlich ein intrinsischer Effekt des β -FeSi₂ ist.

Hunt et al. [40] haben die Beobachtung gemacht, daß es in Proben, die bei Temperaturen oberhalb der $\beta - \alpha$ Phasenübergangstemperatur von $\approx 930^\circ\text{C}$ getempert wurden, keine PL bei 0.8 eV gibt. Dies wurde als Beweis dafür gewertet, dass die PL von der Rekombination im halbleitenden Silizid stammt, und bei Übergang zu metallischem α -FeSi₂ verschwindet.

Eine zweite Beobachtung von Leong et al. [41] ist, dass auch mit Licht unterhalb der Silizium-Bandkante eine Anregung der 0.8 eV-PL möglich ist. Dieses Argument ist jedoch nicht hinreichend. Erstens tragen Defekte im Silizium auch zur Absorption bei. Zweitens besteht die Möglichkeit, dass die im Silizid generierten Ladungsträger entweder in das Silizium emittiert werden, oder an den Grenzflächen rekombinieren.

Spinella et al. [53] konnten die 0.8 eV-PL in ihren mit Ionenstrahlsynthese hergestellten Proben anhand von Abätzexperimenten eindeutig der Region zuordnen, in der große, unverspannte Präzipitate liegen. Anhand von TEM-Aufnahmen fanden sie keine Defekte in dieser Region, so dass sie die PL dem β -FeSi₂ zuschrieben. Desweiteren konnten sie die Lebensdauer der PL messen, und fanden 60 μs bei $T=17\text{K}$, die mit steigender Temperatur abnahm. Diese lange Lebensdauer werteten sie als Indikation für einen indirekten Übergang.

Die Faktenlage ist somit zur eindeutigen Klärung des Ursprungs der Lumineszenz in β -FeSi₂-Si-Heterosystemen nicht ausreichend.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird die Probenherstellung mittels Ionenstrahlsynthese von β -FeSi₂ in Silizium beschrieben.

Ferner werden die zur Charakterisierung verwendeten Methoden und Experimente vorgestellt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der optischen Charakterisierung der Eisensilizid/Silizium-Heterostruktur mittels Lumineszenzspektroskopie. Wichtige Informationen über die Mikrostruktur konnten durch Transmissionselektronenmikroskopie, Ramanspektroskopie und Rutherford-Rückstreuung gewonnen werden.

3.1 Probenherstellung

Ionenstrahlsynthese von Eisensilizid

Die Proben in dieser Arbeit wurden mittels Ionenstrahlsynthese (engl. *ion beam synthesis*, *IBS*) hergestellt, einer etablierten Technik zur Präparation epitaktischer Silizide [27]. Besonders gute Resultate wurden bei der Herstellung von vergrabenen, epitaktischen Kobaltdisilizidschichten erzielt. Die Ionenstrahlsynthese bedient sich der Ionenimplantation, die im Gegensatz zu den Depositionstechniken wie der MBE oder der Festkörperepitaxie eine sehr hohe Reinheit des eingebrachten Metalls garantiert, da der verwendete Ionenbeschleuniger eine Massentrennung der Ionen vornimmt. Der Hauptnachteil der Implantation, insbesondere bei den hohen Dosen, die bei der IBS verwendet werden, liegt in der Schädigung des Wirtsgitters, die durch Temperung nur zum Teil wieder ausgeheilt werden kann.

Die Ionenstrahlsynthese ist ein zweistufiger Prozess. Im ersten Schritt werden

hochenergetische Metall-Ionen mit Energien von typischerweise 200 keV in ein Siliziumsubstrat implantiert. Dabei wird das Substrat auf Temperaturen von einigen hundert Grad erhitzt, um eine Amorphisierung des Siliziums durch die eingeschossenen Ionen zu vermeiden. Während der Implantation der Fe-Ionen bilden sich bereits Silizidausscheidungen, deren Grösse und Verteilung von den Implantationsparametern, insbesondere Strom und Substrattemperatur abhängt. Im zweiten Prozessschritt wird die Probe getempert. Hierbei werden Kristallschäden, die durch die Implantation entstehen, zum Teil wieder ausgeheilt. Die Verteilung der Silizidausscheidungen wird während des Temperns stark modifiziert. Durch Ostwaldreifung wachsen die grossen Ausscheidungen auf Kosten der kleinen. Unter bestimmten Bedingungen kann sich während dieses Vorgangs eine geschlossene Silizidschicht bilden. Die implantierte Dosis muss zum einen eine kritische Dosis überschreiten, die zur Bildung einer stöchiometrischen Silizidschicht ausreicht. Zum anderen müssen die Temperbedingungen geeignet gewählt werden, so dass ein Auseinanderlaufen der Silizidschicht vermieden wird. Als sehr gut geeignet hat sich ein Schnellheizofen (*rapid thermal annealing, RTA*) erwiesen, da hier die kritische Aufheizrate sehr gut kontrolliert werden kann.

Die Synthese von Eisensilizid wurde von K. Radermacher im Detail untersucht [28]. Es zeigte sich, dass die Bildung geschlossener β -FeSi₂-Schichten nur in einem engen Prozessfenster möglich ist. Im Unterschied zum Kobaltsilizid kommt im Fall des Eisensilizens erschwerend hinzu, dass eine Temperung oberhalb von ca. 930°C zur Bildung der metallischen α -Phase führt, und somit die Vorteile des RTA, nämlich gut definierte, hohe Temperaturen, nicht genutzt werden können. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, indem eine α -FeSi₂-Schicht hoher Qualität durch eine lange Temperung bei 820°C zu β -FeSi₂ umgewandelt wurde. Die Arbeiten insbesondere der Surrey-Gruppe (Homewood et al., [39, 40]) haben gezeigt, dass für die Ionenstrahlsynthese von β -FeSi₂ sehr lange Temperzeiten von bis zu 20h am günstigsten sind.

Herstellungsdetails

Als Ausgangsmaterial dienten meist hochohmige ($\rho \approx 1\text{k}\Omega$) n-typ Siliziumwafer, die nach dem *float zone* Verfahren hergestellt wurden. Die Eisenimplantationen wurden an einem EATON 200keV Implanter vorgenommen. Die Implantationsenergie war in den meisten Fällen 200keV, die Substrattemperatur während der Implantation wurde zu 350°C oder 450°C gewählt.

Die Temperungen wurden in einem Vakuumrohröfen durchgeführt, die Temperatur betrug 18 Stunden, bei Temperaturen von 760°C bis 900°C. Vor der Temperung wurden die Proben mit einer Schutzschicht von 50nm SiO₂ abgedeckt. Dies sollte einerseits eine Verunreinigung der Probe verhindern und andererseits die Probenoberfläche vor thermischem Ätzen schützen.

Teilweise wurden die Proben zusätzlich in einem ADDAX-Schnellheizofen einer thermischen Behandlung unterzogen, meist in Argon als Schutzgas.

3.2 Rutherford-Rückstreuung

Zur Analyse dünner Schichten hat sich die Rutherford-Rückstreuung (*Rutherford backscattering, RBS*) [50] als fast unerlässlich herausgestellt. Bei RBS untersucht man die Streuung leichter, hochenergetischer Ionen (z.B. He⁺ mit 1,4MeV) an der Probe, und misst energieaufgelöst die Rückstreurate unter einem festen Winkel (meist 170°) zur Einfallsrichtung des He⁺-Ionenstrahls. Dies lässt sich am besten an einem Beispielspektrum verdeutlichen. Bild 3.1 zeigt ein RBS-Spektrum, das man von einer Eisendisilizidschicht auf einem Silizium-Substrat erwarten würde.

Analyse des RBS-Spektrums liefert Informationen über

- die Zusammensetzung der Probe: Da die Energie der rückgestreuten Ionen gemäß der Rutherford'schen Streuformel von der Ladungszahl des Streuers abhängt, lässt sich aus der Lage der Peaks auf die Elemente schließen, die in der Probe vorkommen. Im obigen Beispielspektrum sind zwei Peaks vorhanden, der eine gehört zu Silizium (beginnend bei Kanal 530), der andere zu Eisen.
- Schichtdicken: Die Heliumionen werden auf ihrem Weg durch die Probe durch hauptsächlich elektronische Prozesse abgebremst, so dass die Peaks verbreitert werden. Somit können aus der Breite der Peaks die Schichtdicken bestimmt werden. Das Beispielspektrum zeigt dies im Eisenpeak (Kanal 650-720).
- Stöchiometrie: Die Höhen der Peaks stehen in Beziehung zur Flächenbelegung (Atome/cm²) und somit bei bekannter Schichtdicke zur Volumenkonzentration. So lässt sich die Stöchiometrie bestimmen.

Auch komplizierte RBS-Spektren lassen sich mit Simulationsprogrammen (z.B. *RUMP* [51]) verstehen.

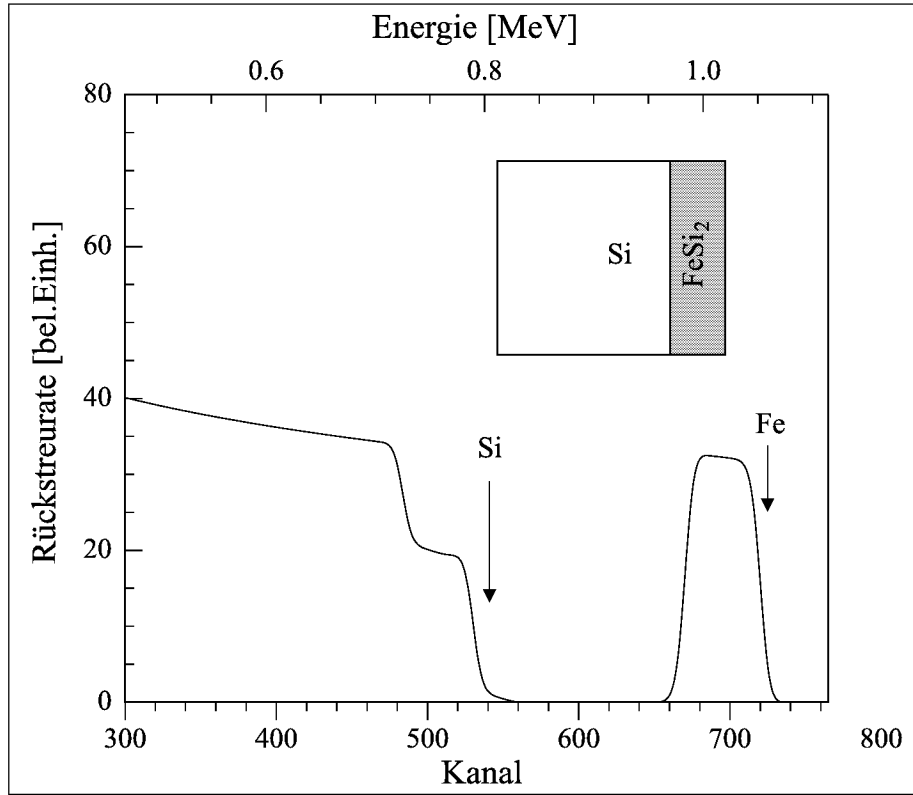


Abb. 3.1: Simulation des RBS-Spektrums einer 100nm dicken Eisendisilizidschicht auf einem Silizium-Substrat.

3.3 Ramanspektroskopie

Wenn Licht auf die Oberfläche eines Festkörpers trifft, wird der größte Teil absorbiert oder ohne Änderung der Photonenenergie reflektiert oder transmittiert. Ein kleiner Teil der Photonen jedoch wechselwirkt inelastisch mit dem Kristallgitter, d.h. mit den Phononen im Festkörper. Sind dies optische Phononen, spricht man von *Ramanstreuung*, sonst von Brillouinstreuung. Die Photonen können sowohl Energie dazugewinnen, indem sie ein Phonon absorbieren (anti-Stokes-Verschiebung) als auch durch Emission eines Phonons Energie verlieren (Stokes-Verschiebung). Energie- und Impulserhaltung erfordert, dass

$$\hbar\omega_{aus} = \hbar\omega_{ein} \pm E_{phonon} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{k}_{aus} = \mathbf{k}_{ein} \pm \mathbf{q}_{phonon} \pm \mathbf{G}, \quad (3.2)$$

wobei ω und $\mathbf{k}$ Frequenz und Wellenvektor der ein- bzw auslaufenden Photonen, $\mathbf{q}_{\text{phonon}}$ den Phononenwellenvektor und $\mathbf{G}$ einen reziproken Gittervektor bezeichnen. Da für sichtbares Licht $|\mathbf{k}| = \omega/c$ klein ist, folgt aus Gl. (3.2), dass an der Ramanstreuung nur Phononen mit $|\mathbf{q}_{\text{phonon}}| \approx 0$ teilnehmen, also Phononen aus dem Zentrum der Brillouinzone.

Die Stokes-Bande mit $\hbar\omega_{\text{aus}} = \hbar\omega_{\text{ein}} - E_{\text{phonon}}$ ist aufgrund der Besetzungszahlen der Phononmoden bei Raumtemperatur deutlich intensiver, daher beschränkt man sich bei der Spektroskopie auf den Energiebereich unterhalb der Anregungsenergie $\hbar\omega_{\text{ein}}$. Jedoch sind nicht alle Phononenmoden mittels Ramanstreuung zu spektroskopieren. In Kristallen mit Inversionszentrum (z.B. Silizium und auch β -FeSi₂) sind die Hälfte aller Phononen nicht Ramanaktiv. Um das ganze Phononspektrum zu erhalten, muss man zusätzlich noch die Infrarotabsorption untersuchen.

Mittels Ramanspektroskopie kann man viele Informationen über das Kristallgitter erhalten [52].

- Kristallstruktur: Da in das Phononspektrum eines Festkörpers die Kristallstruktur eingeht, bietet die Ramanspektroskopie eine einfache Möglichkeit, etwa ein System, das in mehreren Phasen vorkommen kann (beispielsweise TiSi₂), zu untersuchen.
- Kristallqualität: Unordnung führt zu einer *Verbreiterung* der Ramanpeaks
- Verspannungen: Verspannungen führen zu einer *Verschiebung* der Peakposition. Insbesondere im Fall des Eisensilizids ist eine Möglichkeit, Verspannungen zu bestimmen, von sehr hohem Interesse.

Experimentelle Details

Für die Ramanspektroskopie wurde ein SPEX 1404 Doppelmonochromator verwendet, wobei eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera als Detektor fungierte.

Im Falle des Eisensilizids ist der Wellenzahlbereich von ca. 150 - 300 cm⁻¹ interessant [54]. In diesem Fall wurde aus messtechnischen Gründen mit der 647 nm-Linie des Kryptonlasers angeregt. Die Silizium-Ramanlinie bei 520 cm⁻¹ wurde hingegen mit der 488 nm-Linie des Argonlasers angeregt. In kristallinem Silizium ist die Eindringtiefe des 488 nm-Lichts mit etwa 250 nm deutlich geringer ist als die der 647 nm-Linie (etwa 1 μm). Die

Verwendung der 488 nm-Linie stellt so sicher, dass nur das oberflächennahe Silizium untersucht wird.

Die Auflösung der Spektren wird durch die Pixel des CCD-Arrays bestimmt und beträgt etwa eine halbe Wellenzahl, der genaue Wert hängt von der Anregungswellenlänge ab.

3.4 Lumineszenz

Lumineszenz ist die Rekombination von Elektronen und Löchern unter Emission eines Photons. Das System befindet sich fern vom thermischen Gleichgewicht, da durch einen externen Prozess Elektronen und Löcher erzeugt werden. Geschieht die Generation elektrisch, also durch Injektion von Ladungsträgern durch einen Strom, spricht man von Elektrolumineszenz. Werden die Elektron-Loch-Paare durch Absorption von Licht erzeugt, handelt es sich um Photolumineszenz. In idealen, defektfreien Materialien muß dazu die Anregungsenergie größer als die Bandlücke sein, $\hbar\omega > E_g$, in realen Kristallen sind jedoch immer Zustände in der Bandlücke vorhanden, die eine Absorption ermöglichen.

Es sind eine Reihe von verschiedenen strahlenden Rekombinationskanälen möglich. Bei tiefen Temperaturen und für hinreichend hohe Reinheit und Qualität des Probenmaterials dominieren Exzitonen im Lumineszenzspektrum. Exzitonen sind gebundene Zustände aus Elektron und Loch, die eine Weile durch den Kristall diffundieren, oder sich an Fremdatomen (etwa Dotierstoffen) binden, bevor sie schließlich rekombinieren. In sehr guten Proben und bei hinreichend tiefen Proben zeigt Exzitonrekombination scharfe Linien, da die Energie eines Exzitons ähnlich wie etwa im Wasserstoffatom diskrete Werte annimmt. Ist die Temperatur so hoch, dass die Exziton-Bindungsenergie kleiner als die thermische Energie $k_B T$ ist, dominiert die fundamentale Band-Band-Rekombination.

Strahlende Rekombination ist der umgekehrte Prozess zur optischen Absorption. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit wird also von den gleichen Materialgrößen wie die Absorption bestimmt, nämlich der kombinierten Zustandsdichte und der Oszillatorstärke.

Im thermischen Gleichgewicht erlaubt es die van Roosbroek-Shockley-Relation[14], die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit und Volumen $R(\omega)$ für die Emission eines Photons der Frequenz ω durch den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ ausdrücken:

$$R(\omega)d\omega = \frac{\alpha(\omega)n_r^2 2\omega^2}{c^2\pi[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]}d\omega \quad (3.3)$$

Dieser Ausdruck folgt aus der Anwendung des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts auf die optische Generation und Rekombination, also aus der Tatsache, dass im thermischen Gleichgewicht genauso viele Elektron-Loch-Paare strahlend rekombinieren wie optisch generiert werden. Die gesamt-

te strahlende Rekombinationsrate ergibt sich durch Integration von Gl.(3.3) über alle Photonfrequenzen

$$R = \int_0^\infty R(\omega) d\omega.$$

Fügt man zu diesem Bild noch das Vorhandensein von Elektronen und Löchern (genauer: freie Zustände unterhalb des Fermi-niveaus) mit Dichten n und p , erhält man als Rekombinationsrate

$$R_c = \frac{np}{n_i^2} R,$$

da die Rate proportional zu den Konzentrationen sein muss, und sich im intrinsischen Fall wieder R ergeben muss. Die letzte Gleichung erlaubt nun eine Berechnung der Abklingzeit τ_r für kleine Abweichungen δn und δp der Elektronen- und Lochkonzentrationen vom Gleichgewicht. Man findet unter der Voraussetzung $\delta n = \delta p$ die einfache Form

$$\tau_r = \frac{1}{R} \frac{np}{n + p}. \quad (3.4)$$

Die so berechnete Lebenszeit für strahlende Rekombination bei Raumtemperatur ist in Silizium (bei 10^{17} Ladungsträgern/cm³) von der Größenordnung 1 ms, in direkten Halbleitern liegt sie im ns-Bereich.

3.4.1 Nicht-strahlende Rekombination und Quanteneffizienz

Zusätzlich zur strahlenden Rekombination können Elektronen und Löcher auch rekombinieren, ohne dass ein Photon beteiligt ist. In vielen Halbleitern, insbesondere in den indirekten wie Si oder Ge, ist dies der dominante Prozess. Beispiele für nicht-strahlende Prozesse werden weiter unten besprochen, hier sollen zunächst die Auswirkungen der nicht-strahlenden Rekombination auf die Effizienz und Lebensdauer der Lumineszenz besprochen werden.

Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für nichtstrahlende Rekombination mit W_{nr} , so lässt sich auch hier eine Lebenszeit definieren als

$$\tau_{nr} = 1/W_{nr}$$

Da sich die gesamte Rekombinationswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit W die Summe der Wahrscheinlichkeiten für strahlende (W_r) und nichtstrahlende (W_{nr}) Rekombination ist

$$W = W_r + W_{nr}$$

läßt sich die Quantenausbeute (die *interne* Quanteneffizienz) η definieren als

$$\eta = \frac{W_r}{W} = \frac{1}{1 + W_{nr}/W_r}.$$

Ausgedrückt durch die entsprechenden Lebenszeiten erhält man

$$\eta = \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_{nr}}$$

Um eine möglichst hohe Quantenausbeute zu erhalten, muss also die strahlende Lebensdauer viel kürzer sein als die nicht-strahlende. Die partiellen Lebenszeiten sind nicht ohne weiteres direkt experimentell zugänglich. Mißt man etwa die Photolumineszenz-Intensität $I(t)$ als Funktion der Zeit nach einer pulsförmigen Anregung, so erhält man im einfachsten Fall eine exponentielle Abhängigkeit

$$I(t) = I(0) \exp(-t/\tau)$$

Dabei tritt die Gesamt-Lebenszeit

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \quad (3.5)$$

auf. Diese wird jedoch im wesentlichen von der *kürzeren* der beiden Lebenszeiten bestimmt.

Beispiele für nicht-strahlende Rekombinationskanäle: Der Auger-Effekt

Typische nichtstrahlende Prozesse sind die Rekombination an tiefen Störstellen, etwa an Oberflächen oder Grenzflächen.

Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen spielt jedoch der Augereffekt die Hauptrolle. Dies ist ein Stoßprozess zwischen drei Teilchen, bei dem die Energie des rekombinierenden Elektron-Loch-Paares an einen dritten Ladungsträger (ein Elektron im Leitungsband, beziehungsweise ein Loch im Valenzband) abgegeben wird. Die entsprechende Rekombinationsrate ist proportional zu den Konzentrationen der beteiligten Ladungsträger und hat somit die Form[15]

$$R_{Auger} = \gamma_n n^2 p + \gamma_p n p^2$$

Die Auger-Koeffizienten γ_n und γ_p hängen dabei von den fundamentalen Eigenschaften des Halbleiters wie den effektiven Massen und der Bandlücke

ab, sowie von der Temperatur. Da die Rekombinationsrate nichtlinear von den Ladungsträgerkonzentrationen abhängt, ist die Auger-Lebensdauer im allgemeinen eine Funktion der Konzentrationen. Nimmt man an, daß *nur* Auger-Rekombination stattfindet, kann man eine Bilanzgleichung für die Zahl $n(t)$ der vorhandenen Elektronen aufstellen:

$$\frac{dn}{dt} = G + (\beta_n n - \gamma_n n^2 p) + (\beta_p p - \gamma_p p^2 n). \quad (3.6)$$

Dabei ist G die Rate, mit der $e - h$ -Paare erzeugt werden. Die Koeffizienten β_p und β_n charakterisieren die Stoßionisation, den Umkehrprozess zum Augereffekt. Diese lassen sich auf γ_n und γ_p zurückführen. Im thermischen Gleichgewicht $np = n_i^2$ müssen wegen der detaillierten Bilanz die Klammern in Gl.(3.6) einzeln verschwinden, somit folgt

$$\beta_n = \gamma_n n_i^2, \quad \beta_p = \gamma_p n_i^2$$

Diese Beziehungen erlauben es, die Lebensdauer für Auger-Rekombination zu bestimmen. Für schwache Anregung (in diesem Fall sind δn und δp klein gegen n_i und $\delta n = \delta p$) ist die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger etwa für p-dotierte Halbleiter gegeben durch

$$\tau = \frac{1}{\gamma_p p^2}.$$

Experimentelle Daten zur Auger-Rekombination in Silizium [15] zeigen, daß Lebensdauern im Nanosekundenbereich durchaus erreicht werden können, falls die Konzentration der Majoritätsladungsträger im Bereich 10^{19} cm^{-3} liegt.

3.4.2 Experimentelles zur Lumineszenz

Für die Photolumineszenzmessungen wurden zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Zum einen kam bei den Messungen mit konstanter Anregung (cw) ein Fourierspektrometer vom Typ Bruker IFS66v zum Einsatz, wobei die Spektren von einem N_2 -gekühlten Germaniumdetektor aufgenommen wurden. Die Proben befanden sich in einem Oxford-Kroystaten, der den Temperaturbereich von 4.3K bis Raumtemperatur zugänglich macht. Die Vorteile dieses Aufbaus liegen in einer hohen Auflösung bei gleichzeitig sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis. Als Lichtquelle dienten ein Argon- und

ein Krypton-Ionenlaser, meist wurde die 488nm-Linie des Argon-Lasers verwendet. Die Anregungsdichte war eher niedrig, sie betrug typischerweise $10\text{mW}/\text{mm}^2$. Die gezeigten Spektren sind nicht auf die spektrale Empfindlichkeit des Systems hin korrigiert worden.

Für die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen wurde ein gänzlich anderer Aufbau verwendet. Dieser basiert auf einem konventionellen 0.22m-Gitterspektrometer vom Typ Spex 1681.

Die Lumineszenz wurde von einem gepulsten Laser angeregt. Hierbei handelt es sich um einen Farbstofflaser, der von einem Stickstofflaser gepumpt wird. Die Länge der Pulse betrug ca. 5ns. Es konnten bei 10Hz Repetitionsrate recht hohe Pulsenergien von bis zu $100\mu\text{J}$ erzeugt werden, die auf eine Probenfläche von ca. 1mm^2 fokussiert wurden. Die Anregungswellenlänge ist variabel, gearbeitet wurde mit 504nm.

Als Detektor wurde ein Photomultiplier von Hamamatsu (R5509-72) mit einer Zeitauflösung von wenigen Nanosekunden verwendet. Die InGaAs/InP Photokathode ist bis zu Wellenlängen von ca. 1700 nm empfindlich, wobei die Effizienz jenseits von 1600 nm stark abfällt. Der Detektor wird durch ein Flüssigstickstoff-System auf -80°C gekühlt, um den recht hohen Dunkelstrom zu reduzieren, der zum größten Teil auf thermische Emission aus der Photokathode zurückzuführen ist. Das Ausgangssignal wird von einem Verstärker mit 1 GHz Bandbreite verstärkt, so daß eine Signalhöhe von einigen 100mV pro Einzelphoton-Puls erreicht wird. Die hohe Bandbreite des Verstärkers sorgt dafür, dass die Pulsbreiten von etwa 5ns erhalten bleiben, und keine Zeitauflösung verloren geht.

Die weitere Signalverarbeitung kann auf zwei verschiedene Arten geschehen. Steht genügend Signal zur Verfügung, kann man mit einem digitalen Speicheroszilloskop direkt das verstärkte Ausgangssignal des Detektors über viele Zykeln mitteln, um so die Zeitabhängigkeit zu erhalten. Diese bequeme Methode versagt jedoch, wenn sich Signal und Rauschen nicht mehr wesentlich unterscheiden.

Für schwächere Signale (wie etwa die $\beta\text{-FeSi}_2$ -Lumineszenz) verwendet man daher Photonen-Zählen mit einem Zeitfenster (engl. *gated photon counting*), der Messaufbau hierzu ist in Bild 3.2 schematisch dargestellt. In Bild 3.3 werden der Zeitverlauf des PL-Signals und der benötigten elektrischen Signale dargestellt. Ein Triggerpuls, der am N_2 -Laser von einer schnellen Si-Photodiode erzeugt wird, gibt den Zeitnullpunkt vor. Relativ zu diesem wird von einem Wavetek 859 Pulsgenerator das Gate-Signal erzeugt, das da-

zu dient, einen Zähler aktiv zu schalten. Somit werden nur Pulse gezählt, die in das vom Gate-Signal definierte Zeitfenster $t \in [\Delta, \Delta + w]$ fallen. Durch Variation der Verzögerungszeit Δ zwischen Trigger und Gatesignal läßt sich nun das PL-Signal abtasten.

Der verwendete Zähler erlaubt es, eine Diskriminatorschwelle zu setzen, so daß nur Pulse, die höher sind als diese Schwelle gezählt werden. Hierdurch wird ein Großteil des Detektordunkelstromes abgeschnitten: Der verbleibende Dunkelstrom ergibt dann eine Zählrate von weniger als 300000 Counts/s (dies hängt von der Höhe der gesetzten Schwelle ab). Dies ist immer noch recht hoch, jedoch bleibt dann bei einer typischen Gatebreite von $1 \mu\text{s}$ weniger als ein Count pro Zyklus übrig. Die Photonenzählmethode ist damit besonders geeignet für sehr schwache Signale, da durch das *gating* ein hervorragendes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird.

Bei hoher PL-Intensität können die Einzelpulse eventuell nicht mehr einzeln erkannt werden. Im Fall des verwendeten Zählers bedeutet diese Beschränkung, dass die maximale Zählrate etwa 200 MHz und die Doppelpulsauflösung 5 ns beträgt.

Der gesamte Aufbau wird per PC kontrolliert, wobei zwei verschiedene Betriebsarten möglich sind. Neben dem oben beschriebenen zeitaufgelösten Modus, der bei einer festen Wellenlänge die Lumineszenz als Funktion der Zeit misst, können auch Spektren aufgenommen werden, wobei das Zeitfenster gewählt werden kann. Dies erlaubt es, zeitliche Veränderungen (etwa Variationen in den Peakpositionen) der Lumineszenzspektren zu messen.

Anregungsaspekte

Die PL-Messungen am Fourierspektrometer und die zeitaufgelösten Messungen unterscheiden sich stark hinsichtlich der Anregungsdichten. Um eine Vorstellung von der Zahl der erzeugten $e - h$ -Paare in den Experimenten zu haben, möchte ich nun hierzu einige Abschätzungen vornehmen.

Beim Argon-Ionenlaser wurde typischerweise eine Leistung $10\text{mW}/\text{mm}^2$ im Dauerbetrieb (cw) genutzt. Bei einer Wellenlänge von 488nm beträgt der Absorptionskoeffizient von kristallinem Silizium ca. $5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. Damit läßt sich eine Eindringtiefe von $1/\alpha \approx 200 \text{nm}$ abschätzen. Das bedeutet, dass die Anregungsdichte etwa

$$P_{\text{Argon}} = 50\text{kW}/\text{cm}^3 \approx 3 \times 10^{23} \frac{\text{eV}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \approx 10^{23} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3}$$

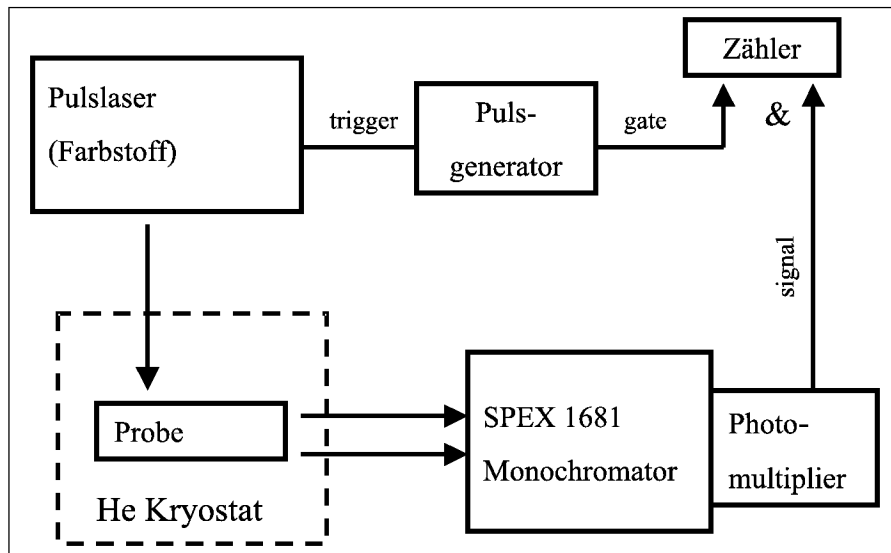


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Messplatzes zur zeitaufgelösten Photolumineszenz

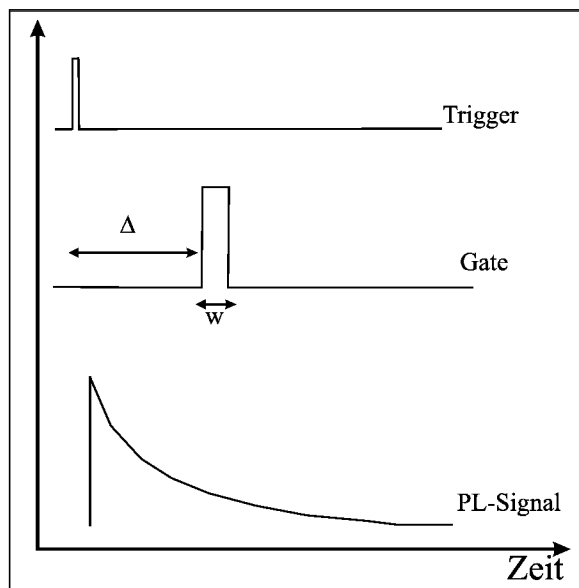


Abb. 3.3: Gated photon counting: Darstellung der elektrischen Signale

beträgt. Die Generationsrate G , also die Dichte der erzeugten $e - h$ -Paare pro Sekunde, ist somit von der Größenordnung $10^{23}/\text{s cm}^3$. Die mittlere Ladungsträgerdichte n hängt von der Lebensdauer τ der Ladungsträger ab, im einfachsten Fall gilt $n = G\tau$. Nimmt man eine Lebensdauer von $1\mu\text{s}$ an, erhält man eine Dichte von 10^{17}cm^{-3} .

Im anderen Fall liefert der gepulste Laser Pulsenergien von $100\mu\text{J}$ bei Pulsbreiten von 5 ns . Dies entspricht einer Zahl von $\approx 2 \times 10^{14}$ Photonen pro Puls. Das Anregungsvolumen ist auch hier $2 \times 10^{-7}\text{cm}^3$, so dass ein Laserpuls kurzzeitig eine Dichte von $10^{21}/\text{cm}^3$ $e - h$ -Paaren erzeugt. Verglichen mit dem cw-Betrieb ist man hier in einem Bereich sehr hoher Anregung.

3.4.3 Elektrolumineszenz

Der Aufbau zur Messung der zeitaufgelösten PL kann auch für Elektrolumineszenzmessungen verwendet werden. Als Stromquelle dient dann entweder der Wavetek-Pulsgenerator, oder ein Standard-Funktionsgenerator. Die EL-Messungen wurden meist ohne Monochromator durchgeführt. In diesem Fall wurde das emittierte Licht mit einer Glasfaseroptik direkt zum Photomultiplier geführt. Zum Schutz des Detektors vor Umgebungslicht und zur Einschränkung des gemessenen Spektralbereichs wurden optische Filter in den Strahlengang gebracht.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hochdosisimplantationen

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen an Proben vorgestellt, die mit einer hohen Eisendosis von $3 \times 10^{17} \text{Fe}^+ \text{cm}^{-2}$ bei einer Energie von 200keV und einer Substrattemperatur von 450°C vorgenommen wurden. Die Proben wurden unterschiedlichen thermischen Behandlungen unterworfen, um eine möglichst homogene β -FeSi₂-Schicht von hoher Kristallqualität zu erhalten. Wenn auch der Schwerpunkt der Arbeit auf der Herstellung und Untersuchung von β -FeSi₂-Präzipitaten in Silizium lag, war es dennoch von Interesse, auch möglichst geschlossene Silizidschichten herzustellen. Diese sollten hauptsächlich als Vergleichsproben bezüglich Raman- und Photolumineszenzspektroskopie dienen. Es standen zwar auch β -FeSi₂-Einkristalle (hergestellt von L. Ivanenko, G. Behr et al. [31]) zur Verfügung, jedoch zeigen diese keine Photolumineszenz, was vermutlich auf die geringe Reinheit dieser Kristalle zurückzuführen ist. Ferner ist es aufgrund der Morphologie der Kristalle (sie liegen in Form dünner Nadeln vor) nicht ohne weiteres möglich, etwa Ramanspektroskopie vorzunehmen. Somit blieben als Referenz nur die im folgenden beschriebenen, mit der Ionenstrahlsynthese hergestellten Proben.

In Tabelle 4.1 ist ein Überblick über die Prozessierung der hier diskutierten Proben gegeben. Der Einfachheit halber sind diese mit (a) bis (d) bezeichnet. Ich möchte zunächst auf die Struktur der β -FeSi₂-Schicht eingehen. Wie das RBS-Spektrum in Abb. 4.1 bereits zeigt, haben die Schichten (a) und (b) schlechte Grenzflächen zum Silizium. Die Höhe des Eisenpeaks erreicht auch bei der bei 830°C getemperten Probe nicht den für eine geschlosse-

$3 \times 10^{17} \text{Fe}^+ \text{cm}^{-2}$, $E=200 \text{ keV}$, $T_{\text{imp}}=450^\circ\text{C}$ Substrat n-Si (100), FZ, $\rho = 1 \text{k}\Omega\text{cm}$		
Nr.	RTA	Ofen-Temperung
(a)	—	830°C/18h
(b)	—	900°C/18h
(c)	900°C/10min	—
(d)	900°C/10min	830°C/18h

Tabelle 4.1: Überblick über die thermische Behandlung der Hochdosis-Proben

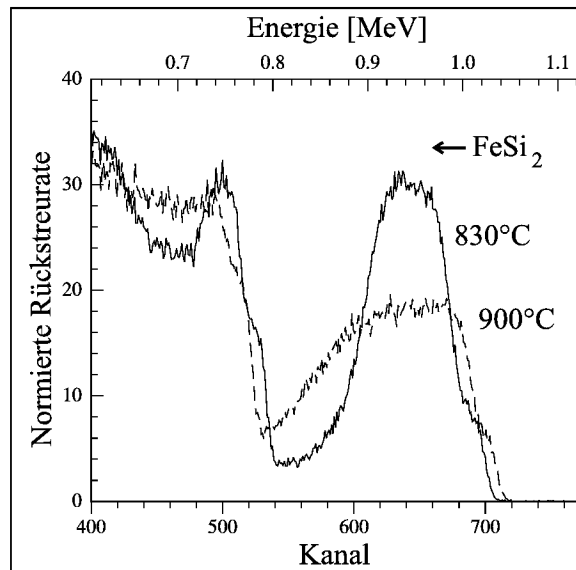


Abb. 4.1: RBS-Spektren der bei 830°C und 900°C getemperten Schichten. Der Pfeil gibt die theoretische Höhe des Eisenpeaks für eine stöchiometrische, geschlossene β -FeSi₂-Schicht an.

ne, stöchiometrische β -FeSi₂-Schicht erwarteten Wert, Die Temperung bei 900°C bewirkt zudem bereits ein weiteres Zerlaufen der Eisensilizidverteilung.

Das β -FeSi₂ liegt in Form großer Präzipitate vor, wie die TEM-Aufnahmen zeigen. In Abb. 4.3 ist zu sehen, dass die Präzipitate sich teilweise bis an die Oberfläche erstrecken. Die bei 900°C getemperten Proben sind von sehr schlechter Qualität (Abb. 4.4)

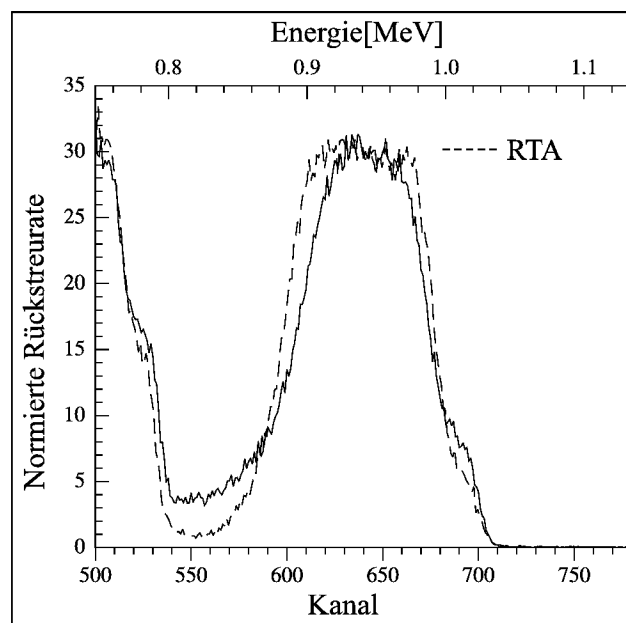


Abb. 4.2: RBS-Eisenpeak der bei 830°C getemperten Schichten. Ein zusätzlicher RTA-Schritt (10min 900°C, Argon) verbessert die Homogenität der β -FeSi₂-Schicht.

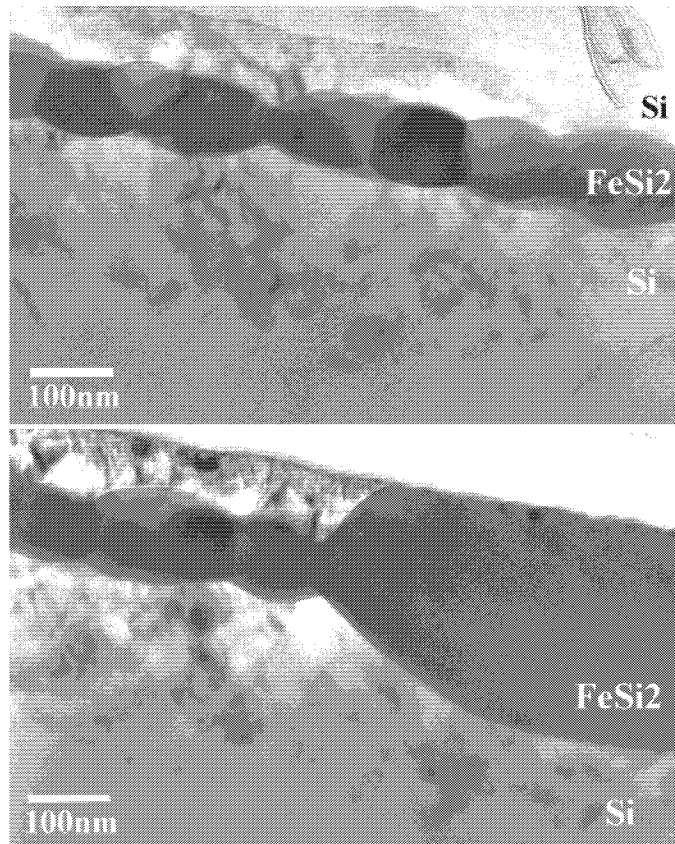


Abb. 4.3: TEM-Aufnahme von Probe (a), getempert bei 830°C.

Um die Schichten zu planarisieren, wurde ein RTA-Schritt (10min. 900°C in Argon-Atmosphäre) vor der Ofentemperung durchgeführt. Abb. 4.2 zeigt die mit RBS gemessene Eisenverteilung der Proben (a) und (d). Die im RTA getemperten Proben zeigen viel bessere Grenzflächen zum Silizium. Jedoch handelt es sich auch in diesem Fall nicht um geschlossene Schichten. Das TEM-Bild 4.5 zeigt, dass die laterale Ausdehnung der Präzipitate zwar mit einigen Mikrometern recht groß ist, die Schichten jedoch immer noch Löcher aufweisen.

Bereits in der Arbeit von K. Radermacher [28] wurde festgestellt, dass die β -FeSi₂-Schichtbildung in Si(100) viel schwieriger ist als in Si(111). Das Prozessfenster für Schichtbildung war schon in Si(111) sehr klein.

Das Ramanspektrum der RTA-vorbehandelten Proben (d) zeigt Abb. 4.6.

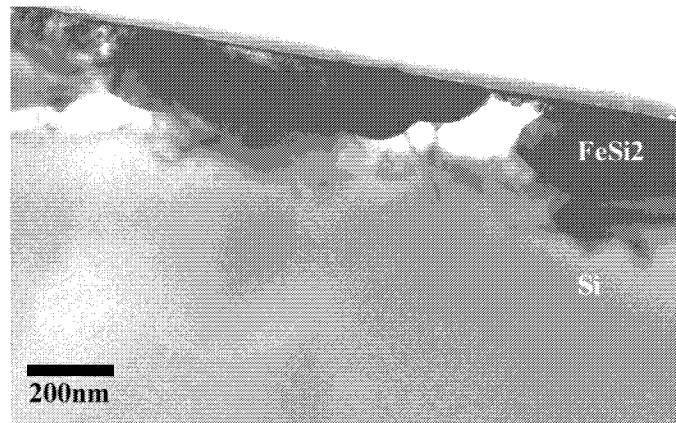


Abb. 4.4: TEM-Aufnahme von Probe (b), getempert bei 900°C.

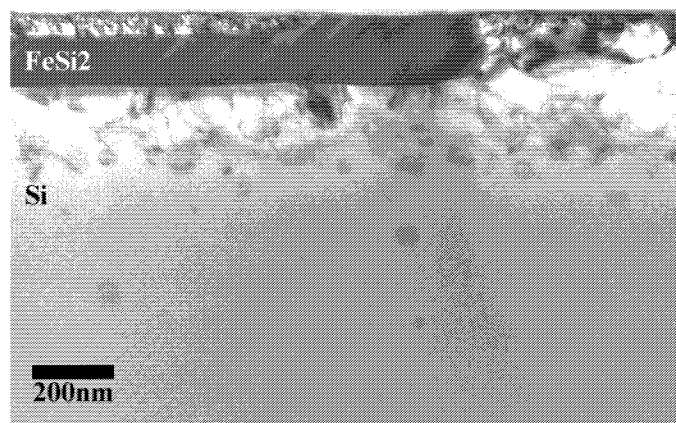


Abb. 4.5: Querschnitts-TEM-Aufnahme, Probe (d), getempert bei 830°C. Verglichen mit Probe (a) (Abb. 4.3) wurde nach der Implantation ein zusätzlicher RTA-Schritt (10min bei 900°C) durchgeführt

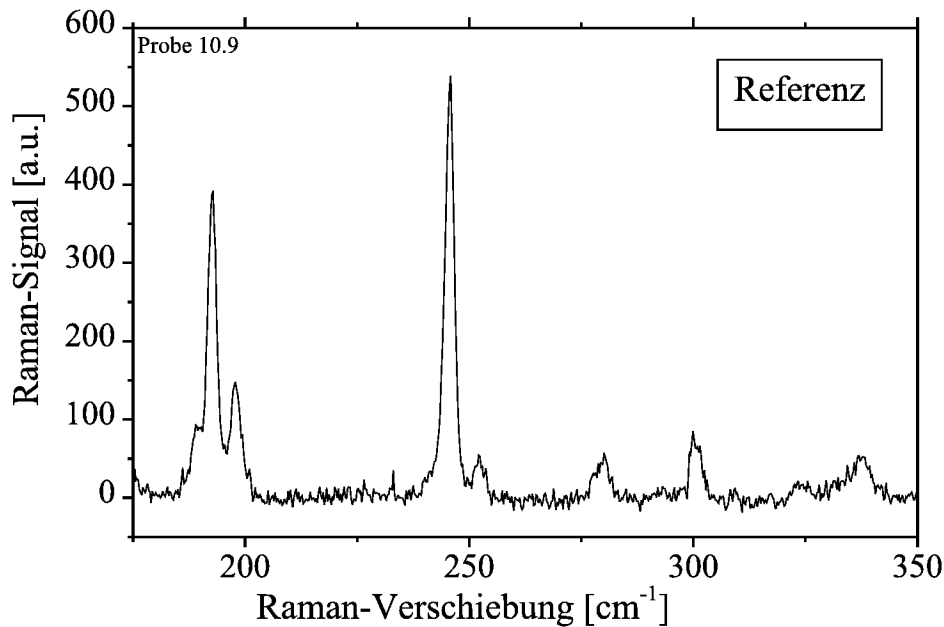


Abb. 4.6: Das Raman-Spektrum der strukturell besten Probe (d) zeigt die exzellente Kristallqualität des β -FeSi₂. Die Halbwertsbreite des Hauptpeaks bei 246 cm⁻¹ beträgt nur 2.5 cm⁻¹

Die Halbwertsbreite des Hauptpeaks bei 246 cm⁻¹ ist mit 2.5 cm⁻¹ sehr klein. Dies bedeutet, daß die Kristallqualität des β -FeSi₂ sehr hoch ist. Ein Vergleich mit den Literaturdaten [54, 55] zeigt, dass die Linienbreiten der β -FeSi₂-Ramanpeaks mit den an Volumenmaterial gemessenen vergleichbar sind.

Sämtliche Proben zeigen schwache Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen (Abb. 4.7). Neben dem Silizium-Exziton (FE-TO bei 1.097 eV) ist ein recht breiter Peak bei 0.8 eV vorhanden. Die Intensität des 0.8 eV-Peaks ist im wesentlichen unabhängig von der thermischen Behandlung, obwohl die Mikrostruktur des β -FeSi₂ sehr unterschiedlich ist.

Bereits nach der reinen RTA-Behandlung (Probe (c), Abb. 4.7c) ist bereits der 0.8 eV-Peak vorhanden, der in der Intensität durch die Temperung nicht mehr wesentlich verbessert wird. Der Silizium-Anteil ist hier auch bereits sichtbar, in Form eines breiten Peaks mit Maximum bei 0.98 eV, der in der Form an das PL-Spektrum von amorphem Silizium erinnert. Dieser ver-

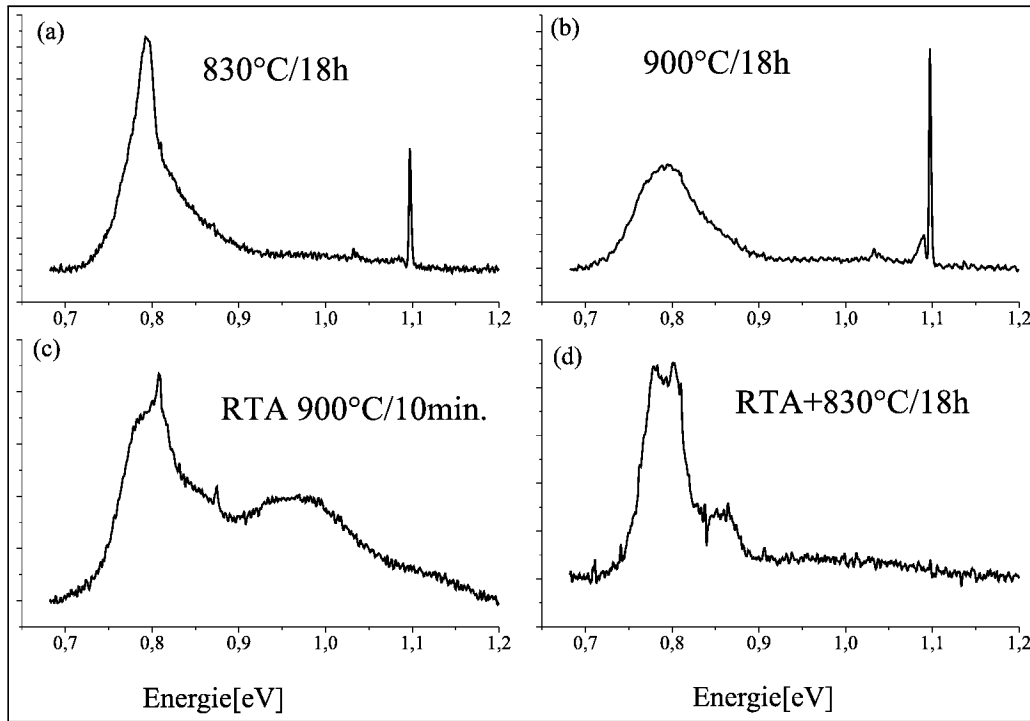


Abb. 4.7: PL-Spektren (bei $T=4\text{K}$) der mit $3 \times 10^{17} \text{Fe}^+ \text{cm}^{-2}$ implantierten Schichten.

schwindet nach der Ofentemperung, stattdessen treten dann die typischen Peaks des kristallinen Siliziums auf.

Bei Probe (d), deren $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht beinahe geschlossen ist, tritt das Si-Exziton nicht auf, da das anregende Laserlicht zum größten Teil in der Silizid-Schicht absorbiert wird, und das Decksilizium oberhalb der Silizid-Schicht offenbar stark gestört ist.

Diese PL-Spektren machen bereits deutlich, dass eine einfache Zuordnung des 0.8 eV-Peaks zu einer Komponente des $\beta\text{-FeSi}_2$ -Si-Systems nicht ohne weiteres möglich ist.

Zeitabhängige PL-Messungen an diesen Proben wurden aufgrund der niedrigen PL-Intensität nicht durchgeführt.

4.2 β -FeSi₂ -Präzipitate in Silizium

Die im folgenden Teil dieser Arbeit untersuchten Proben wurden durch Implantation von Eisen im Dosisbereich $1\text{-}5.5 \times 10^{16} \text{Fe}^+ \text{cm}^{-2}$ und anschließende Temperung hergestellt. Die implantierte Dosis reicht nicht für eine Schichtbildung aus, es bilden sich Silizid-Präzipitate

Die Temperatur und Länge der Temperung wurde aufgrund der Arbeiten der Surrey-Gruppe [39, 40] gewählt. Diese fanden, dass eine lange Temperung (bis zu 18 Stunden) bei 900°C in einer Stickstoffatmosphäre die größte Photolumineszenzintensität ergibt. In dieser Arbeit wurde daher im allgemeinen eine Temperzeit von 18 Stunden verwendet, mit Temperaturen im Bereich von $760\text{-}900^\circ\text{C}$.

Ich möchte zunächst eine strukturelle und optische Charakterisierung einer typischen β -FeSi₂ -Präzipitatschicht in Silizium (100) anhand von Querschnitts-TEM, Raman-Spektroskopie sowie Photolumineszenzspektroskopie geben. In diesem und in den nächsten Abschnitten wird dies exemplarisch anhand einer Probe geschehen, die mit einer Fe-Dosis von $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ bei 200keV und 450°C implantiert und bei 830°C für 18 Stunden getempert wurde.

4.2.1 Strukturelle Charakterisierung

Relativ unabhängig von der thermischen Behandlung erhält man eine typische Verteilung der Präzipitate, wie in der Querschnitts-TEM-Aufnahme in Abb. 4.8 zu erkennen ist.

Die Präzipitate befinden sich im wesentlichen etwa 150 nm unterhalb der Probenoberfläche, dies korrespondiert mit der mittleren Reichweite der implantierten Ionen. Es gibt eine Reihe von verschiedenen Präzipitattypen, die unterschiedliche Größen und Orientierungen haben. Die am häufigsten auftretenden Präzipitate sind Plättchen, die entlang der Si(111)-Ebenen ausgerichtet sind. Die Tatsache, daß das Verhältnis von Länge zu Breite dieser Präzipitate recht groß ist, deutet auf anisotropes Wachstum hin. In dieser Probe beträgt die Länge etwa 50-80 nm, in anderen Proben waren auch Längen von etwa 100 nm zu finden. Der zweithäufigste Typ sind große, unregelmäßig geformte Präzipitate, deren Flächen unter einem kleinen Winkel zur Si(100)-Ebene liegen, was auf eine komplizierte Epitaxiebeziehung hindeutet. Schließlich treten noch kleinere, fast sphärische Präzipitate auf, die einen Durchmesser von etwa 10 nm haben.

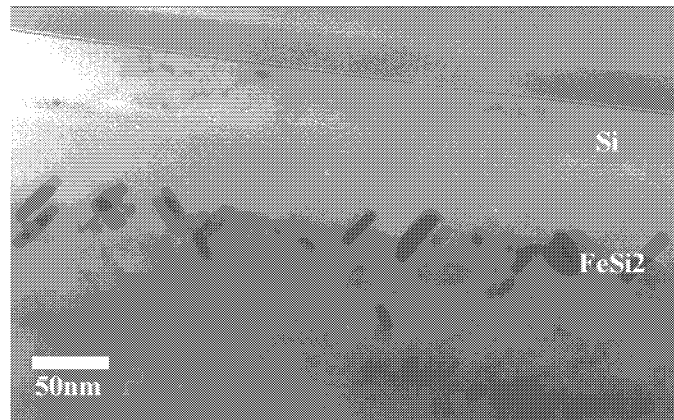


Abb. 4.8: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer mit 200 keV Fe⁺-Ionen (Dosis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei 450°C implantierten Si(100)-Probe. Getempert wurde 18h bei 830°C

Das Silizium selbst weist eine große Zahl von Defekten auf. In der Region, in der sich die meisten Präzipitate befinden, gibt es eine große Zahl von Versetzungen. Diese treten auch als Implantationsschäden (*end-of-range damage*) in Tiefen über 250 nm auf. Auch das oberflächennahe Silizium ist nicht defektfrei.

Die Kristallqualität des β -FeSi₂ läßt sich anhand des Raman-Spektrums Abb. 4.9 diskutieren. Verglichen mit der Referenz (Abb. 4.6) ist festzustellen, daß der Hauptpeak bei 246 cm^{-1} und die Struktur bei 190 cm^{-1} in beiden Fällen ähnliche Halbwertsbreiten aufweisen. Im Fall der 246 cm^{-1} -Linie beträgt die Halbwertsbreite 2.7 cm^{-1} verglichen mit 2.5 der Referenzprobe. Ein deutlicher Unterschied ist im Fall der Struktur bei 300 cm^{-1} zu sehen. Hier gibt es zwei Beiträge: zum einen gibt es einige Linien von β -FeSi₂ in diesem Bereich, die nahe beieinander liegen[55]. Andererseits liegt hier auch ein akustisches Phonon der Silizium-Matrix, die im Fall der Präzipitatschicht natürlich beiträgt, während sie bei der Referenzprobe kaum zu sehen ist.

Aus den Ramanspektren läßt sich der Schluss ziehen, daß die Kristallqualität in der Präzipitatschicht sich nicht wesentlich von der in der Referenzprobe unterscheidet. Insbesondere scheint der Großteil der Präzipitate nicht verspannt, sondern relaxiert zu sein, da im Rahmen der Messgenauigkeit keine Verschiebungen in den Positionen der Ramanpeaks zu sehen sind.

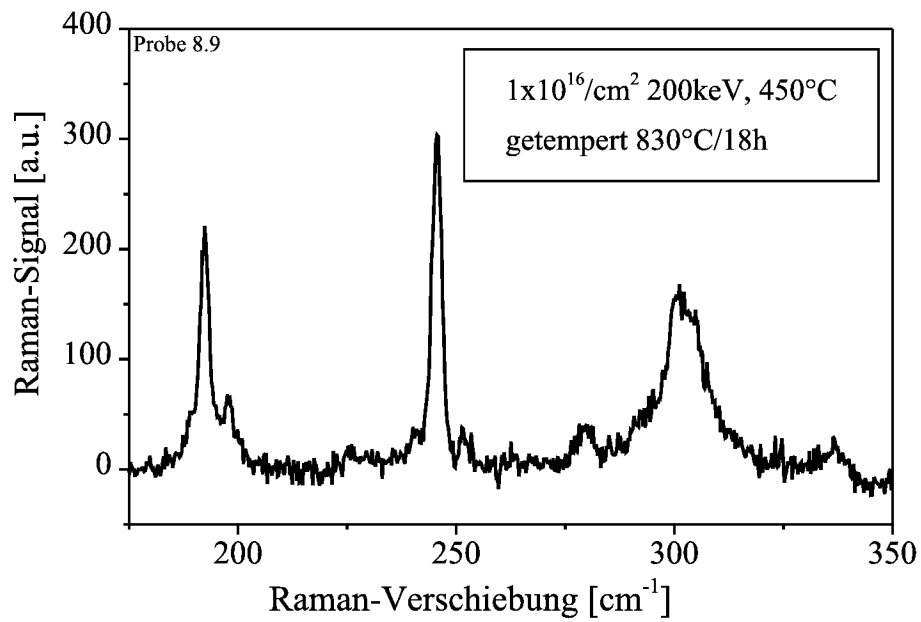


Abb. 4.9: Raman-Spektrum einer mit 200 keV Fe⁺-Ionen (Dosis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei 450°C implantierten Si(100)-Probe. Getempert wurde 18h bei 830°C

4.2.2 Photolumineszenz

Ich komme nun zu den Lumineszenzeigenschaften der β -FeSi₂ -Präzipitat-schichten. Die spektralen Eigenschaften, sowie die Temperatur- und Laserleistungsabhängigkeit der β -FeSi₂ -Lumineszenz sollen diskutiert und mit der Literatur verglichen werden. Angesichts der Tatsache, daß im Spektralbereich, in dem β -FeSi₂ - Lumineszenz erwartet wird, auch Beträge von Silizium-Defekten liegen, ist ein Vergleich der beobachteten Eigenschaften der PL mit denen der Versetzungslumineszenz in Silizium von großem Interesse. Bei tiefer Temperatur findet man intensive PL, wie Abb. 4.10 zeigt. „Intensiv“ heißt hier, dass die Intensität verglichen mit der β -FeSi₂ -Referenzprobe zwei Größenordnungen stärker ist. Verglichen mit einem wirklich guten Emittor allerdings (etwa amorphem, wasserstoffbehandeltem Silizium (a-Si:H) bei tiefen Temperaturen) ist die PL dennoch schwach, selbst wenn man annimmt, dass das effektiv leuchtende Volumen klein ist. Messungen der Quanteneffizienz wurden nicht durchgeführt, ein Vergleich mit einer a-Si:H-Probe liefert jedoch 0.1% bei tiefen Temperaturen als grobe Abschätzung.

Der Hauptpeak liegt bei 0.8 eV (1540nm), weitere Peaks finden sich bei 0.875 und 0.93eV. In dieser Probe hat der Hauptpeak noch eine niederenergetische Schulter. Die Peakpositionen stimmen grob mit denen der D1, D2, und D3-Linien in versetzungsreichem Silizium überein, was nahelegt, dass die Silizium-Matrix hier zumindest ebenfalls zur PL beiträgt. Zwei Unterschiede zur Versetzungs-PL in Silizium seien genannt: die D1-Linie liegt bei 0.81 eV, während der Hauptpeak in unseren Proben etwas tiefer liegt. Ferner tritt die D3-Linie bei 0.93 eV zusammen mit der D4-Linie bei 1.0 eV auf, die D3-Linie gilt als TO-Phononreplik der D4-Linie. In unseren Proben gibt es keine D4-Linie.

Temperaturabhängigkeiten

Erhöht man die Temperatur, wird zum einen die Lumineszenz schwächer, zum anderen verschieben sich die Emissionspeaks zu niedrigerer Energie. Diese beiden Effekte zeigt Abbildung 4.11 anhand einer Probe, die mit einer Fe-Dosis von $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ bei 200keV und einer Substrattemperatur von 350°C implantiert und bei 830°C für 18 Stunden getempert wurde. Der obere Graph zeigt die integrale PL-Intensität des 0.8eV-Hauptpeaks als Funktion der inversen Temperatur. Oberhalb von 150K fällt die Intensität exponentiell

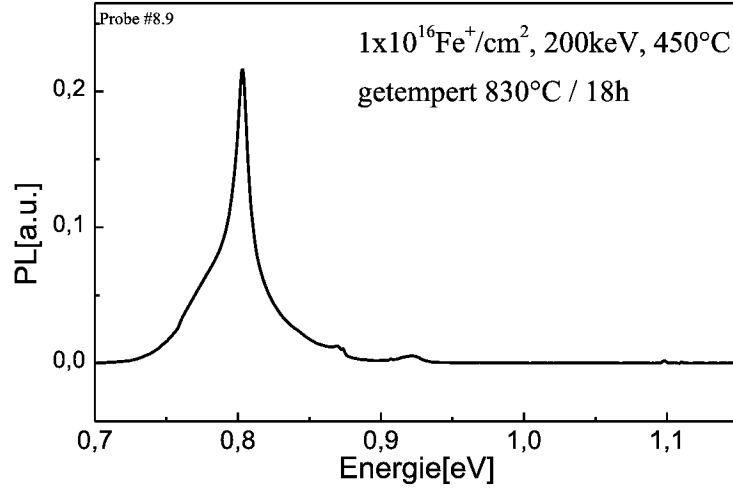


Abb. 4.10: Photolumineszenz bei $T=6K$ einer mit 200 keV Fe^+ -Ionen (Dosis $1 \times 10^{16} cm^{-2}$) bei $450^\circ C$ implantierten Si(100)-Probe. Getempert wurde 18h bei $830^\circ C$

mit der inversen Temperatur, $I \propto \exp(-E_A/kT)$, die Aktivierungsenergie E_A beträgt etwa 200meV.

Die Verschiebung der Emissionsenergien mit steigender Temperatur ist in Abbildung 4.11 unten dargestellt. Es ist natürlich interessant zu versuchen, den genauen Kurvenverlauf auf die Variation der Bandlücke des β -FeSi₂ zurückzuführen.

Die Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur lässt sich durch die semiempirische Gleichung

$$E_g(T) = E_g(0) - S \cdot E_{ph} \cdot \left[\coth \left(\frac{E_{ph}}{2kT} \right) - 1 \right] \quad (4.1)$$

beschreiben, in der S eine temperaturunabhängige Konstante und E_{ph} eine mittlere Phononenenergie bedeuten. Diese Gleichung wurde von O'Donnell und Chen [47] als verbesserter Ersatz für die bekannte Varshni-Beziehung vorgeschlagen. Sie erhielten damit exzellente Anpassungen an die Daten für die Halbleiter Si, GaAs, GaP und C.

Ein Fit der in Abb. 4.11 dargestellten Daten mit Gl. 4.1 liefert als beste Parameter $E_g(0) = 0.802eV$, $S = 4.10eV$ und $E_{ph} = 61 meV$. Als aus diesen Parametern berechnete Kenngröße kann man die Steigung $-dE_g/dT$

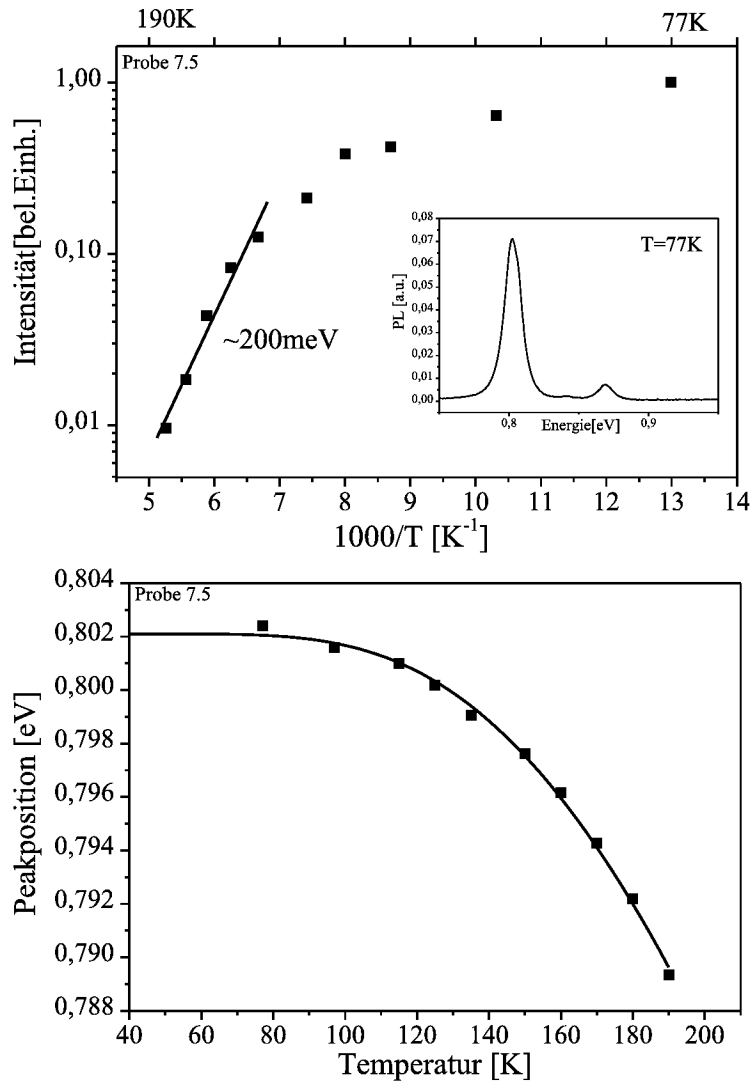


Abb. 4.11: Oben: PL-Intensität der 0.8eV-Linie als Funktion der inversen Temperatur im Bereich von 70 bis 190K. Das kleine Bild zeigt das PL-Spektrum bei T=77K.

Unten: Position des Hauptpeaks als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist die beste Anpassung an Gl. 4.1

extrapoliert zu Raumtemperatur heranziehen, es ergibt sich

$$-\frac{dE_g}{dT}(300K) = 4.5 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1} \quad (4.2)$$

ergibt. Jedoch ist dies ein recht unsicherer Wert, da auch numerisch schlechtere Fits die Daten gut beschreiben, und die experimentellen Unsicherheiten insbesondere der Temperatur groß sind. Im übrigen ist eine Extrapolation eines Fits in einen Bereich, für den keine Daten vorliegen, immer problematisch. Verwendet man etwa einen linearen Fit an die Daten im Bereich von 160-190K, ergibt sich eine deutlich kleinere Steigung von $2.5 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$. Wie vergleichen sich diese Ergebnisse nun mit den für Silizium und Eisensilizid bekannten Daten?

Für kristallines Silizium sind die Fit-Parameter für Gl. 4.1 laut [47] durch $S = 1.49$ und $E_{ph} = 25.5 \text{ meV}$ gegeben, die Steigung $-dE_g/dT$ bei Raumtemperatur beträgt [48] $2.5 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$.

Die Peakpositionen der Versetzungslumineszenz sollten sich wie die Si-Bandlücke verhalten; dies bestätigt eine Untersuchung von Fukatsu et al. über Versetzungs-PL in relaxierten SiGe/Si-Schichten[37], ebenso die Arbeiten über plastisch deformiertes Si[33, 34].

Für das $\beta\text{-FeSi}_2$ finden sich eine Reihe von Werten in der Literatur, die den Bereich von $1.5 - 4 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ abdecken (ein Überblick hierzu findet sich etwa in [49]).

Die von Yang, Homewood et al. [43] in einer Untersuchung der $\beta\text{-FeSi}_2$ - Absorptionskante als Funktion der Temperatur gefundenen Parameter sind $E_g(0) = 0.9 \text{ eV}$, $S = 2.15 \text{ eV}$ und $E_{ph} = 34 \text{ meV}$, und damit

$$-\frac{dE_g}{dT}(300K) = 3.06 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1} \quad . \quad (4.3)$$

Angesichts der unsicheren Faktenlage bezüglich der $E_g(T)$ Relation des $\beta\text{-FeSi}_2$ fällt eine Interpretation schwer. Die Energieabhängigkeit der Bandlücke wird laut O'Donnell und Chen im wesentlichen von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bestimmt, die Gitterausdehnung trägt mit einem Term proportional zu $T^{0.7}$ wesentlich schwächer bei. Somit ist zu erwarten, dass sich das $\beta\text{-FeSi}_2$ -Si System deutlich anders verhält als die jeweiligen Konstituenten dies für sich alleine tun. Die eindeutige Zuordnung der Peakverschiebungen zur Variation der Bandlücke des $\beta\text{-FeSi}_2$ oder des Si ist somit nicht möglich.

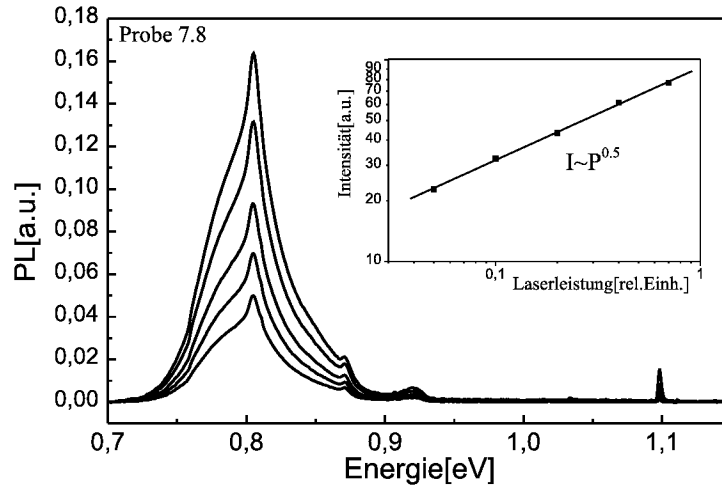


Abb. 4.12: Die PL-Intensität bei $T=7\text{K}$ als Funktion der Anregungsdichte im Bereich von etwa 1.5 bis $20\text{mW}/\text{mm}^2$. Kleines Bild: Doppeltlogarithmische Auftragung der integrierten Intensität I des Hauptpeaks als Funktion der Leistung P , der Verlauf ist in guter Näherung $I \propto P^{1/2}$

Abhängigkeit der PL von der Laserleistung

Um die Diskussion der cw-Photolumineszenzeigenschaften von β -FeSi₂ -Präzipitatschichten in Silizium abzuschließen, möchte ich noch auf die Abhängigkeit der PL-Intensität von der Laserleistung und damit der Generationsrate eingehen. Mit dem Argon-Ionenlaser bewegt man sich dabei in der Region niedriger Anregung, die maximal verwendete Leistung betrug etwa $20\text{mW}/\text{mm}^2$. Abbildung 4.12 zeigt die PL-Spektren bei $T=7\text{K}$. Die Probe wurde bei 200keV und $T=350^\circ\text{C}$ mit einer Fe-Dosis von $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ implantiert und bei 830°C für 18 Stunden getempert. Wie Abbildung 4.13 verdeutlicht, ist die Linienform des 0.8eV -Peaks von der Anregungsdichte unabhängig, dies ist hier von Interesse, da es sich nicht um einen einzelnen (etwa gaussförmigen) Peak handelt. Es sind mehrere Komponenten beteiligt, die sich jedoch gleich verhalten, sodaß von einem gemeinsamen Ursprung ausgegangen werden kann. Die aufintegrierte Intensität des 0.8 eV -Peaks folgt in guter Näherung einem Potenzgesetz $I \propto P^m$, die beste Anpassung der Daten ergibt für den Exponenten den Wert $m = 0.46$.

Diese wurzelförmige Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Pumpleistung wurde für β -FeSi₂ in Si bereits von Katsumata et al. beobachtet

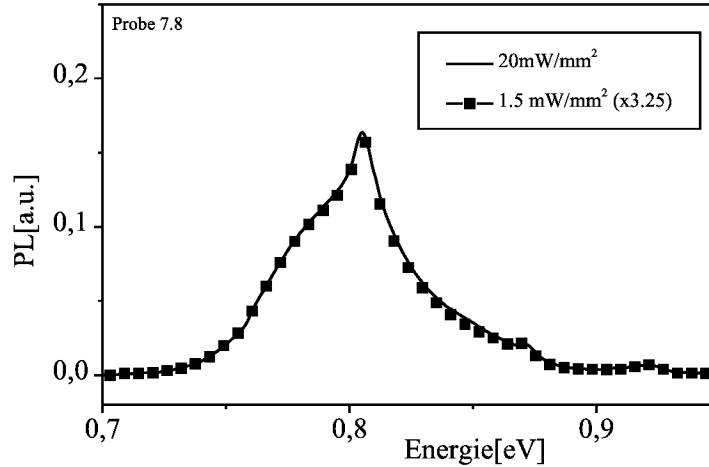


Abb. 4.13: Die PL-Intensität bei $T=7\text{K}$ bei $P = 20\text{mW/mm}^2$ (durchgezogene Linie) und 1.5mW/mm^2 (Quadrate). Die Spektren sind auf gleiche Maximalintensität normiert.

[42]. Interessant ist wieder der Vergleich mit der D1/D2-Lumineszenz in versetzungshaltigem Silizium. In Fukatsu et al. [37] wird für Versetzungen in relaxierten SiGe/Si-Schichten ein Exponent von ≈ 0.5 angegeben, mit einem „saturable trend“, einer Neigung zur Sättigung der PL-Intensität bei hoher Anregung. Weronek[34] zeigt in seiner Arbeit über Versetzungen in Silizium einen Plot der D2-Intensität über sieben (!) Größenordnungen der Anregungsdichte¹. Für sehr kleine Leistungen findet er einen Exponenten nahe bei 1, dieser wird jedoch mit Erhöhung der Leistung kleiner, so dass es auch einen Bereich mit $I \propto P^{1/2}$ gibt. Auch Weronek findet eine Sättigung der PL.

Die Leistungsabhängigkeit der 0.8 eV-Lumineszenz in meinen Proben ist somit dieselbe wie die der Silizium-Versetzungs-PL.

¹Dies wäre im Prinzip auch mit unserem Experiment möglich, da die 488 nm-Linie des Argon-Lasers bis zu einer Leistung von 10W genutzt werden kann. Natürlich muss dann geprüft werden, ob keine Aufheizung der Probe stattfindet, die die Messung verfälschen würde.

4.2.3 Zeitabhängige Lumineszenzmessungen

Wie die bisherige Diskussion der Lumineszenzeigenschaften von β -FeSi₂ - Schichten in Silizium gezeigt hat, ist es anhand von Experimenten mit zeitlich konstanter Anregung nicht möglich, die gefundene Lumineszenz eindeutig einer Rekombination im Silizid zuzuordnen. Insbesondere die Frage, ob es sich bei dem für die 0.8 eV-Linie verantwortlichen Prozess um einen direkten Übergang handelt, kann so nicht geklärt werden. Alle bisher gezeigten Daten können ebenso mit einer Rekombination an Defekten in der Silizium-Matrix oder an der Silizium/Silizid-Grenzfläche erklärt werden. Demnach sind weitere Informationen über die Details der Rekombinationsprozesse vonnöten. Dazu möchte ich mich nun den zeitabhängigen PL-Messungen zuwenden.

Da die Messungen recht zeitaufwendig sind, wurden für die zeitabhängigen Messungen einige wenige Proben ausgewählt. Hierbei handelt es sich um Proben, die sich durch vergleichsweise hohe cw-PL-Intensität auszeichnen. Die in diesem Abschnitt gezeigten Daten wurden an einer Probe gemessen, die mit 200 keV Fe⁺-Ionen (Dosis $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei 450°C implantiert wurde. Getempert wurde wiederum 18 Stunden bei 830°C. Die strukturelle Charakterisierung dieser Proben wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 vorgestellt, das cw-PL-Spektrum zeigt Abb. 4.10.

In Abbildung 4.14 ist die zeitaufgelöste Photolumineszenz am Maximum des 0.8 eV-Peaks bei einer Wellenlänge von 1540 nm dargestellt. Angeregt wurde mit 5 ns langen Pulsen bei einer Wellenlänge von 500 nm. Die Temperatur bei dieser Messung betrug 10K, die Anregungsenergie war mit 100 μJ pro Puls maximal. Für die Auswertung wurde der Untergrund subtrahiert. Die Abklingkurve ist in guter Näherung durch zwei Exponentialfunktionen beschreibbar, es gibt eine „schnelle“ Komponente mit einer Lebensdauer von $\approx 4 \mu\text{s}$ und eine „langsame“ mit $\approx 17 \mu\text{s}$. Bei Temperaturerhöhung werden die Lebensdauern kürzer. Die Silizium-Exziton-PL bei 1130 nm ist im Rahmen der Messgenauigkeit durch eine einzige Lebensdauer charakterisiert, diese beträgt bei 10K $\approx 1 \mu\text{s}$, wie Abbildung 4.15 zeigt. Hier ist nach etwa 5 μs nur noch der konstante Untergrund vorhanden.

Um zu überprüfen, ob sich die spektralen Eigenschaften des 0.8 eV-Peaks, etwa die Halbwertsbreite oder die Peakposition, im Lauf des PL-Zerfalls ändern, wurden einige Messungen bei verschiedenen Zeitfenstern relativ zum Anregungspuls durchgeführt. Abbildung 4.16 zeigt den interessanten Spektralbereich für Zeitfenster von 0-500ns und 500ns-10 μs , normiert auf gleiche

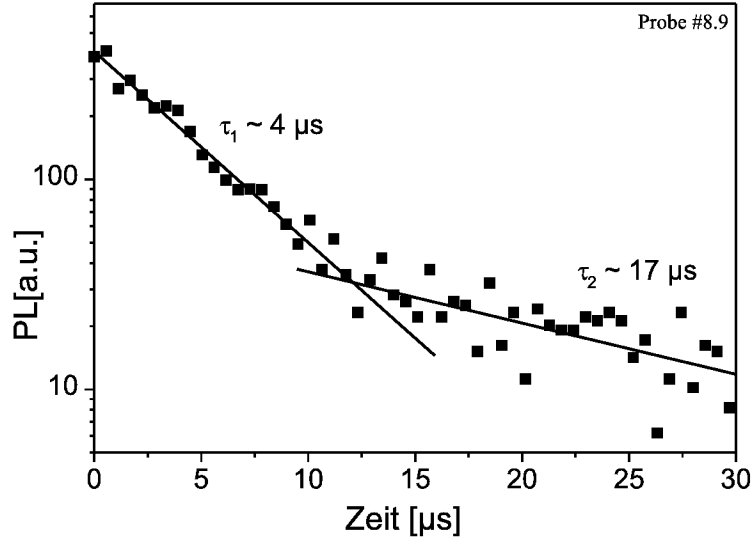


Abb. 4.14: Die PL-Intensität des 0.8 eV Hauptpeaks (bei einer Wellenlänge von 1540 nm) als Funktion der Zeit. Die Probentemperatur beträgt 10 K. Der Untergrund wurde subtrahiert.

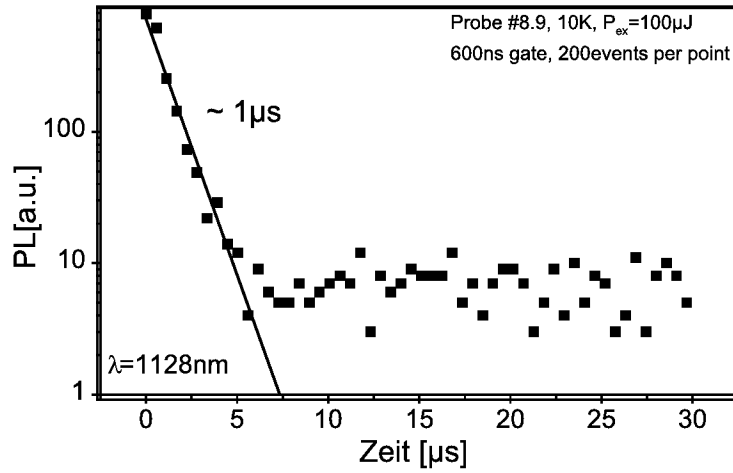


Abb. 4.15: Die PL-Intensität des Si-Exzitons bei 1.1 eV (Wellenlänge 1130 nm) als Funktion der Zeit. Nach etwa $5 \mu\text{s}$ ist nur noch der Untergrund vorhanden.

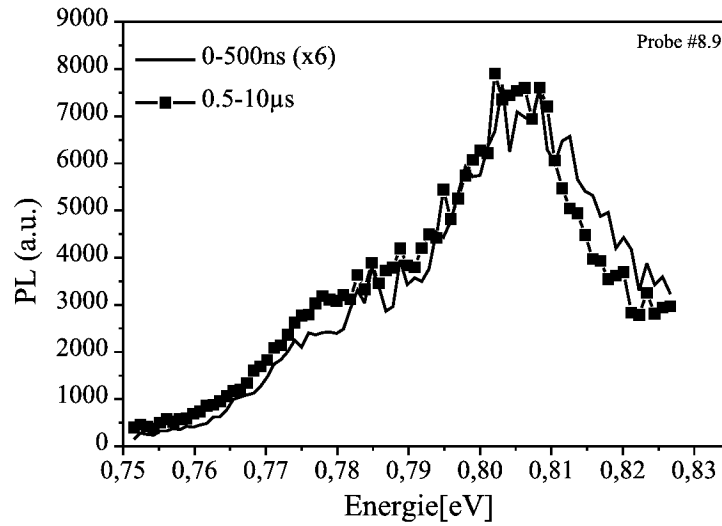


Abb. 4.16: Der 0.8 eV-Peak für zwei verschiedene Zeitfenster von 0-500ns und 500ns-10 μ s. Es sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen.

Maximalintensität. Die beiden Spektren stimmen sehr gut überein. Es lässt sich insbesondere keine Komponente in den Spektren finden, die schneller abfällt als die aus Bild 4.14 entnommenen 4 μ s.

Abhängigkeit von der Pulsenergie

Als Ergänzung zu der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Abhängigkeit der PL-Intensität von der cw-Laserleistung wurden auch mit dem gepulsten Laser ähnliche Messungen durchgeführt, wobei die Pulsenergie im Bereich von 0.1 bis 100 μ J pro Puls variiert werden konnte. Gemessen wurde die Anzahl Counts bei einer festen Wellenlänge für zwei verschiedene Zeitfenster, das Ergebnis $\bar{I}$ ist also ein Zeitintegral über die PL-Intensität $I(t)$,

$$\bar{I} = \int_0^T I(t) dt. \quad (4.4)$$

Diese Größe wurde in Abhängigkeit von der Pulsenergie bei fester Wellenlänge gemessen. Unter der Annahme zweier PL-Prozesse mit Lebensdauern τ_1 und τ_2 (es sei $\tau_2 > \tau_1$), die bei der selben Wellenlänge liegen, jedoch voneinander unabhängig sind, hat $I(t)$ die Form

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4.5)$$

Damit lässt sich Gl. (4.4) im Grenzfall $T \ll \tau_2$ in die einfache Form

$$\bar{I} = \frac{I_1}{\tau_1} (1 - \exp(-T/\tau_1)) \propto I_1 \quad (4.6)$$

bringen. In diesem Grenzfall wäre also die Leistungsabhängigkeit $\bar{I}$ durch die des „schnelleren“ der beiden Prozesse bestimmt.

Abbildung 4.17 zeigt die Leistungsabhängigkeit der PL bei einer Wellenlänge von 1543 nm in doppeltlogarithmischer Auftragung. Verwendet wurden die Zeitfenster 0-500 ns und 0-10 μ s. Man findet wieder eine etwa wurzelförmige Abhängigkeit $\bar{I} \propto P^{1/2}$ für beide Zeitfenster. Dies bestätigt das anhand der Leistungsabhängigkeit der cw-PL gefundene Ergebnis, dass hier nur ein Prozess beteiligt ist.

Des weiteren ist oberhalb einer Pulsenergie von 30 μ J pro Puls eine Sättigung zu erkennen. Dies ist konsistent mit den in Abschnitt 4.2.2 zitierten Arbeiten über die Versetzungs-PL, die ebenfalls eine Sättigung der PL beobachteten.

Diskussion

Die zeitabhängigen PL-Messungen geben keinen Hinweis auf einen schnellen, direkten Übergang, der an der 0.8 eV-Lumineszenz beteiligt ist. Die Spektren stimmen mit denen überein, die mit dem cw-Argon-Laser gemessen wurden, unabhängig vom betrachteten Zeitfenster relativ zum Laserpuls.

Die lange Lebensdauer von 4 μ s bei T=10K und die Tatsache, dass diese mit steigender Temperatur abnimmt, lässt sich zwanglos mit einem langlebigen, indirekten Übergang erklären. Die Abnahme der Lebensdauer wäre dann auf das vermehrte Einsetzen nichtstrahlender Prozesse zurückzuführen. Da sehr stark angeregt wurde und die Dichte der pro Puls erzeugten Ladungsträger bis zu 10^{21}cm^{-3} beträgt (Abschnitt 3.4.2), ist anzunehmen, dass nicht-strahlende Prozesse, etwa der Auger-Effekt, eine Rolle spielen. Somit wäre bereits in den 4 μ s ein signifikanter, nicht-strahlender Anteil enthalten, und die strahlende Lebensdauer wäre noch länger.

Um die Annahme einer direkten Rekombination im Eisensilizid aufrechtzuerhalten, müßte man annehmen, daß die Ladungsträger von tiefen Störstellen eingefangen werden, so dass die gemessenen Lebensdauern von der Emission der Ladungsträger aus diesen Störstellen bestimmt werden. Dies ist jedoch nicht konsistent mit der Tatsache, dass es keinen Anteil in den Spektren gibt, dessen Lebensdauer kürzer als 4 μ s ist. Insbesondere bei den hohen An-

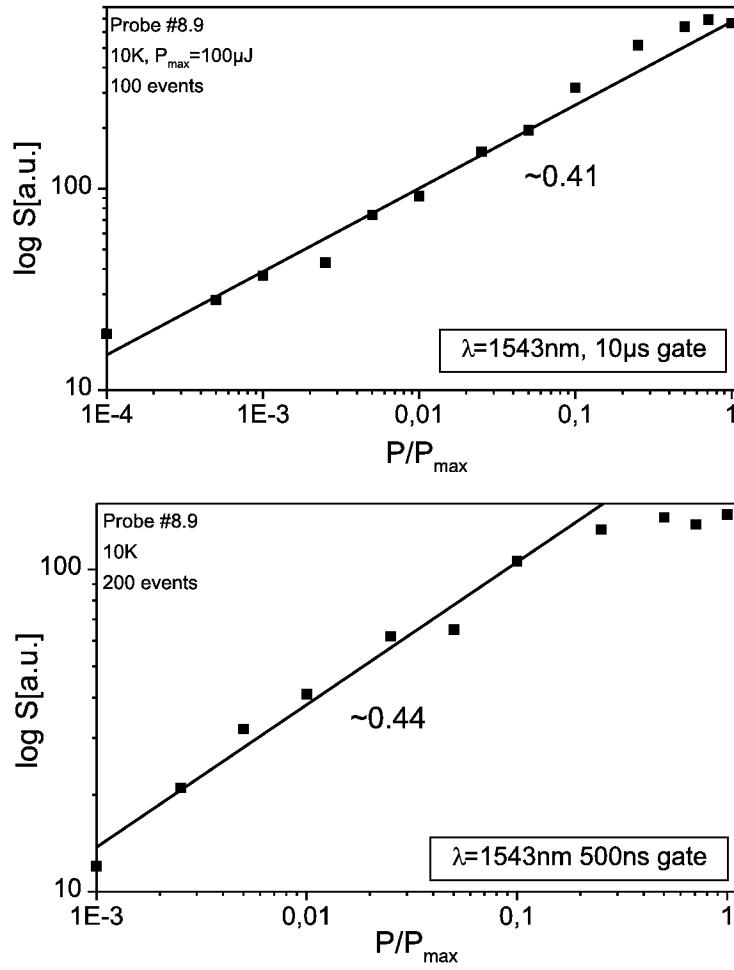


Abb. 4.17: Die Abhängigkeit der PL-Intensität (bei $\lambda=1543\text{ nm}$) als Funktion der Pulsenergie. Oben: Zeitfenster $0\text{--}10\mu\text{s}$, unten: Zeitfenster $0\text{--}500\text{ns}$. In beiden Fällen gilt näherungsweise $I \propto P^{1/2}$.

regungsdichten würde man erwarten, dass ein Teil der Ladungsträger direkt, ohne „Umweg“ über Störstellen rekombiniert.

Die Lebensdauern der Versetzungs-PL in SiGe/Si-Schichten wurden von Fukatsu et al. [37] bestimmt. Sie fanden für die D1-Lumineszenz bei 10K eine doppelt-exponentielle Abklingkurve mit Lebensdauern von $\approx 200\text{ns}$ und $\approx 1050\text{-}1520\text{ ns}$. Die Zeiten werden mit steigender Temperatur ebenfalls kürzer. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den hier beobachteten.

4.2.4 Elektrolumineszenz

Im Rahmen des SiLITE-Projektes hatten wir die Möglichkeit, die Elektrolumineszenzeigenschaften einer von Homewood et al. an der Universität Surrey hergestellten β -FeSi₂ / Si-Diode zu untersuchen. Die Herstellungsdetails und eine kurze, optische Charakterisierung finden sich in [7].

Bei dem Bauelement handelt es sich um eine konventionelle Silizium-pn-Diode, deren aktive Region mittels CVD (*chemical vapour deposition*) epitaktisch gewachsen wurde. Durch Ionenstrahlsynthese wurden β -FeSi₂ -Präzipitate in der aktiven Zone hergestellt. Die Präzipitate befinden sich in der Verarmungszone auf der p-Seite des pn-Übergangs, wie es anhand des Banddiagramms in Abschnitt 2.3.2 auch als optimal erkannt wurde. Es wurden Metallkontakte auf der Oberseite und Unterseite der Probe aufgedampft; das EL-Licht wird dabei an der Probenrückseite ausgekoppelt. Die Probenstruktur ist in Abbildung 4.18 schematisch dargestellt. Es handelt sich um eine pn⁺-Diode, die Präzipitate sollten somit in der Verarmungszone auf der p-Seite liegen. Die Diode wird in Vorwärtsrichtung betrieben. Da das β -FeSi₂ keine geschlossene Schicht bildet, ist nicht klar, welcher Bruchteil des treibenden Stromes durch die Präzipitate fließt. Die p-Silizium-Schicht ist mit $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ recht hoch dotiert, so dass man davon ausgehen muss, dass ein großer Anteil des Stromes an den Präzipitaten vorbeifließt.

Mit dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Photomultiplier konnten keine EL-Spektren gemessen werden, da die Intensität hierfür nicht ausreichte. Es gelang zwar, mit einem sehr empfindlichen Ge-PIN-Detektor Spektren bei 77K und darunter zu messen, dieser ist mit einer Zeitkonstante von 50 ms jedoch zu langsam für zeitaufgelöste Experimente. Die gemessenen Spektren stimmten mit dem in [7] gezeigten gut überein, es handelt sich um einen einzelnen Peak bei 1540 nm (0.8 eV). Für die Messungen der EL-Lebensdauer wurde das gesamte EL-Licht der Diode über eine Glasfaseroptik unter Umgehung des Monochromators zum Photomultiplier geführt. Dabei sorgte ein Filter aus kristallinem Silizium dafür, dass nur der Wellenlängenbereich 1100-1700 nm zur EL-Intensität beitrug.

In Abbildung 4.19 ist die Antwort der Diode auf Rechteckpulse gezeigt. Im oberen Bild wurde eine Pulsdauer von 1 μs bei einer Frequenz von 20kHz verwendet. Die Diode wird in Vorwärtsrichtung betrieben, wobei der Spitzenstrom 55mA betrug. Für die Lebensdauer lässt sich sowohl bei 77K als auch bei 20K nur eine obere Schranke angeben, die mit unserer Zeitauflösung

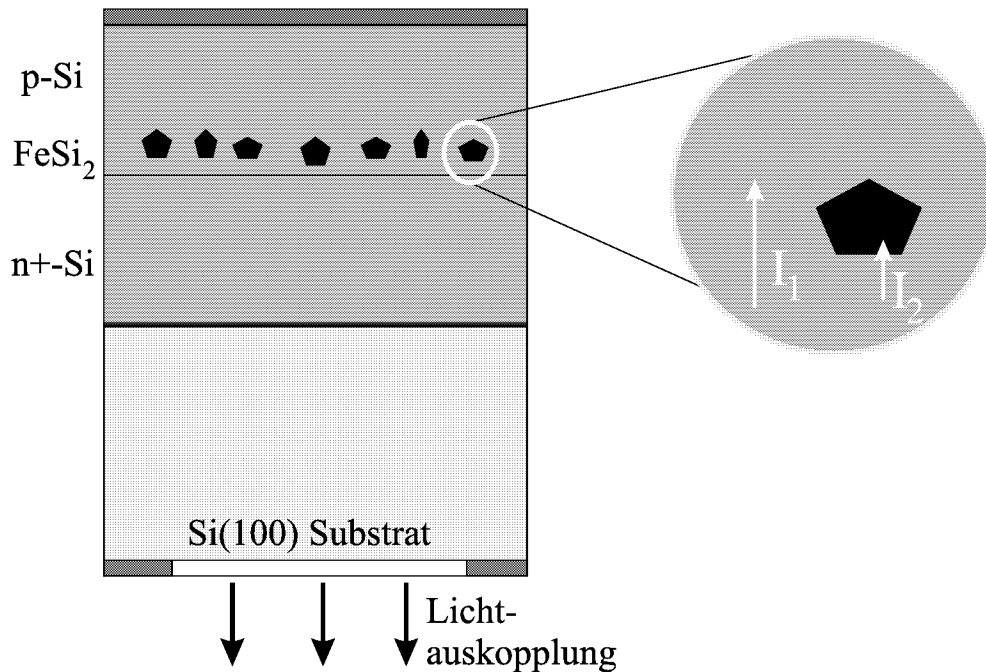


Abb. 4.18: Schematische Darstellung der Surrey-LED. Die Strombeiträge durch die β -FeSi₂-Präzipitate bzw. durch das Silizium sind angedeutet.

von etwa 20-30 ns übereinstimmt. Die EL-Intensität sinkt mit Erhöhung der Temperatur, wie in [7] gezeigt.

Im unteren Bild wurden etwas andere Parameter verwendet, die Pulslänge betrug hier $10\mu\text{s}$ bei einer Frequenz von 500Hz. Die Erhöhung des treibenden Stromes von 40 auf 80 mA zeigt keine Änderung der Lebensdauer. Die EL-Intensität ist etwa proportional zum Strom.

Ich möchte mich kurz der Mikrostruktur der β -FeSi₂-Präzipitate in der Diode zuwenden. Da uns zwei LED-Proben mit gleichen optischen Eigenschaften zur Verfügung standen, konnte eine für eine TEM-Untersuchung verwendet werden. Abbildung 4.20 zeigt einen Ausschnitt eines Querschnitts-TEM-Bildes. Vergleicht man dieses mit unseren Proben (Abbildung 4.8), erscheint die Verteilung und Form der Präzipitate durchaus vergleichbar. Insbesondere sind auch in der LED-Probe eine Reihe von Defekten (etwa Versetzungslinien) zu erkennen. Ein signifikanter Unterschied in der Mikrostruktur ist anhand der TEM-Aufnahmen nicht festzustellen.

Leider ist ein direkter Vergleich der PL und EL anhand dieser LED-Probe

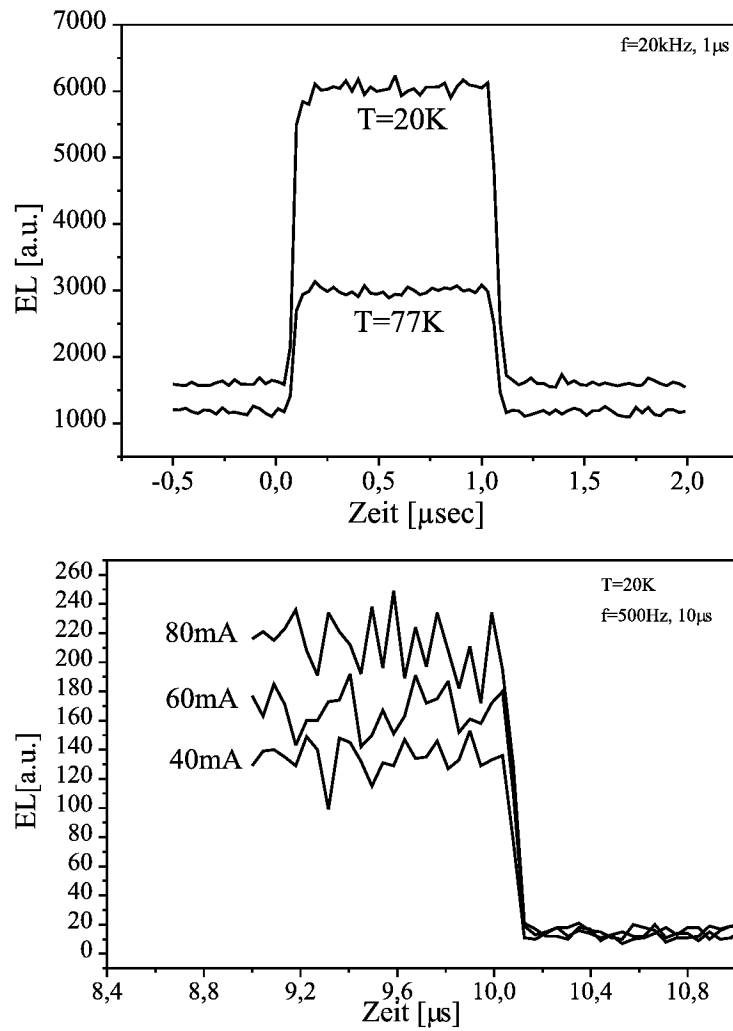


Abb. 4.19: Die zeitabhängige EL der Surrey-LED. Oben: Vergleich der EL für $T=20K$ und $T=77K$, der treibende Strom betrug hier 55 mA. Unten: die EL für verschiedene Ströme, bei einer Temperatur von 20K.

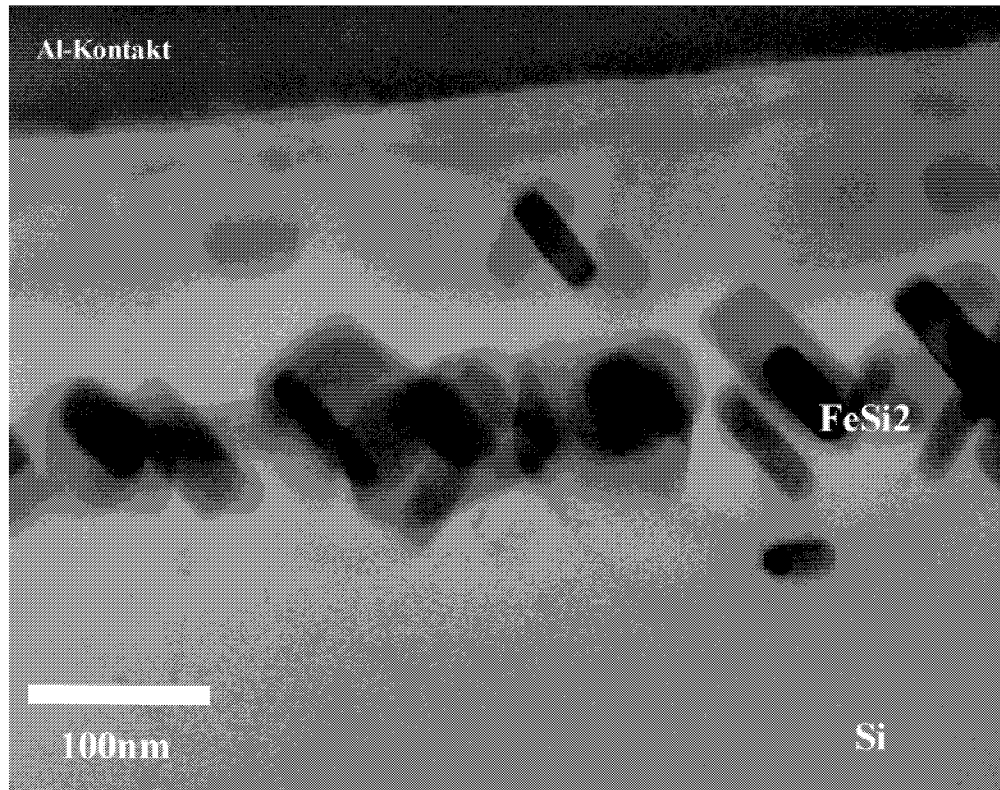


Abb. 4.20: Querschnitts-TEM-Aufnahme der Surrey-Diode

nicht zerstörungsfrei möglich, da der aufgedampfte Metallkontakt auf der Probenoberseite die Anregung durch einen Laser unmöglich macht. Aus demselben Grund ist auch keine Ramanspektroskopie möglich.

Die gefundene obere Schranke für die EL-Lebensdauer in der Surrey-LED liegt mit 30ns zwei bis drei Größenordnungen unter der in unseren Proben gefundenen PL-Lebensdauer. Die kurze EL-Lebensdauer in der Diode muss nicht unbedingt auf einen beteiligten direkten Übergang hindeuten, die niedrige Quantenausbeute der Probe und die starke Temperaturabhängigkeit der EL-Intensität lassen einen solchen sogar sehr unwahrscheinlich erscheinen. Vielmehr dürften durch die Dotierung in der Diode nicht-strahlende Prozesse eine größere Rolle spielen als in unseren PL-Proben.

Unklar ist die Rolle der Anregungsbedingungen. Da es sich nicht um eine geschlossene β -FeSi₂ - Schicht handelt, ist es nicht unmittelbar offensichtlich, welcher Bruchteil des Stroms überhaupt durch das β -FeSi₂ fließt. Versuche,

die niedrige EL - Effizienz der Probe alleine mit schlechter Anregung zu erklären, scheitern allerdings an der starken Temperaturabhängigkeit der EL. Ein direkter Übergang wäre weit weniger temperaturabhängig. Die Rolle der Anregungsbedingungen kann nur durch vergleichende PL- und EL-Messungen an derselben Probe geklärt werden.

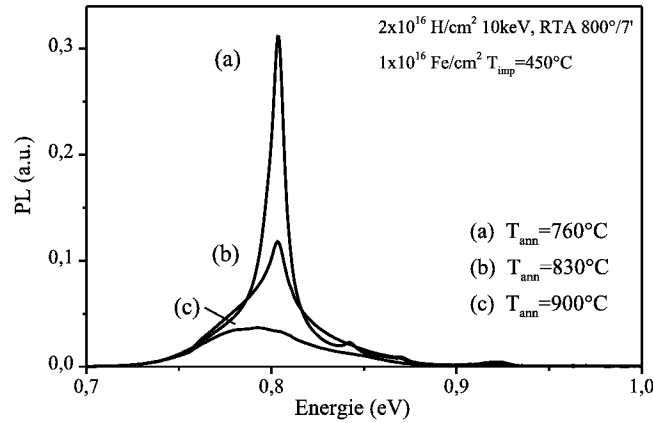


Abb. 4.21: Die PL-Intensität bei $T=5\text{K}$ von mit $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ bei 450°C implantierten Proben, für Temperaturn von 760°C , 830°C und 900°C .

4.2.5 Einfluß der thermischen Behandlung auf die PL-Intensität

Als Ergänzung zu der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten, ausführlichen Diskussion der Photolumineszenzeigenschaften der $\beta\text{-FeSi}_2$ - Präzipitate in Silizium möchte ich in diesem Abschnitt auf die Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften von den Prozessierungsbedingungen eingehen.

Die PL-Intensität und auch die spektralen Eigenschaften, etwa die Linienform des 0.8 eV-Peaks, oder das Vorhandensein zusätzlicher Peaks bei 0.93 eV und 0.87 eV sind im allgemeinen von den Bedingungen während der Eisenimplantation und von der weiteren thermischen Prozessierung abhängig. Die Implantationsbedingungen schließen neben der Eisendosis die Substrattemperatur und den Implantationsstrom ein. Die Substrattemperatur kann recht gut kontrolliert werden, der Strom jedoch weniger.

Dies führt dazu, dass die PL-Spektren sich im Detail deutlich unterscheiden, selbst bei nominell gleichen Herstellungsbedingungen.

Bei Proben, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, kann man gewisse Trends des Einflusses der thermischen Behandlung aufzeigen. Hier spielt die für die Temperung gewählte Temperatur die Hauptrolle.

Abbildung 4.21 zeigt dies anhand einer Probenserie, die mit $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ Fe bei 450°C implantiert und bei Temperaturen von 760, 830 und 900°C getempert wurden. Für diese Serie wurde ein durch eine Wasserstoff-Implantation

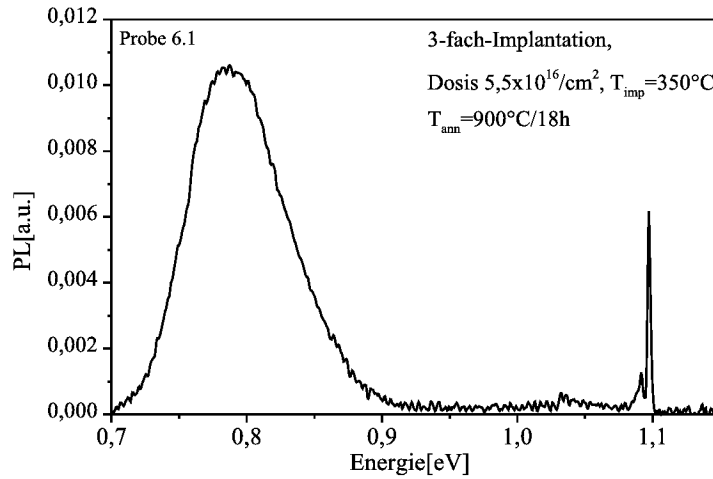


Abb. 4.22: Die PL-Intensität bei $T=5\text{K}$ einer von mit $5,5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ bei 350°C implantierten Probe, getempert wurde 18h bei 900°C .

(10 keV H-Ionen, Dosis $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ H bei Raumtemperatur) und RTA-Temperung (800°C , 7min) modifiziertes Si-Substrat verwendet, dies wird im nächsten Abschnitt genauer erläutert. Bei den niedrigen Temperaturen (760°C und 830°C) besteht das Spektrum aus den bekannten Peaks, die recht schmal und intensiv sind. Das Spektrum der bei 900°C getemperten Probe weist nur einen, recht breiten Peak bei 0.8 eV auf. Dieser scheint als Untergrund bereits in den anderen beiden Spektren vorhanden zu sein, somit kann man auch sagen, dass der schmale 0.8 eV-Peak und die Nebenpeaks bei Temperung bei 900°C verschwinden.

Andere Proben zeigen ähnliche Effekte. Abbildung 4.22 zeigt das PL-Spektrum einer mit $5,5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}\text{Fe}$ bei 350°C implantierten Probe, getempert wurde wiederum bei 900°C . Auch hier treten die Nebenpeaks nicht auf, sondern nur der Hauptpeak.

Durch Verwendung eines zusätzlichen RTA-Schritts vor der eigentlichen, langen Ofentemperung wurde versucht, zum einen reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, und zum anderen möglichst optimale Bedingungen im Sinne der PL-Intensität zu finden. Diese Hoffnung beruhte auf der besseren Kontrolle über Temperatur und Aufheizraten, die ein Schnellheizofen gegenüber einem Rohofen bietet. Verwendet wurden eine RTA-Temperung bei 800 oder

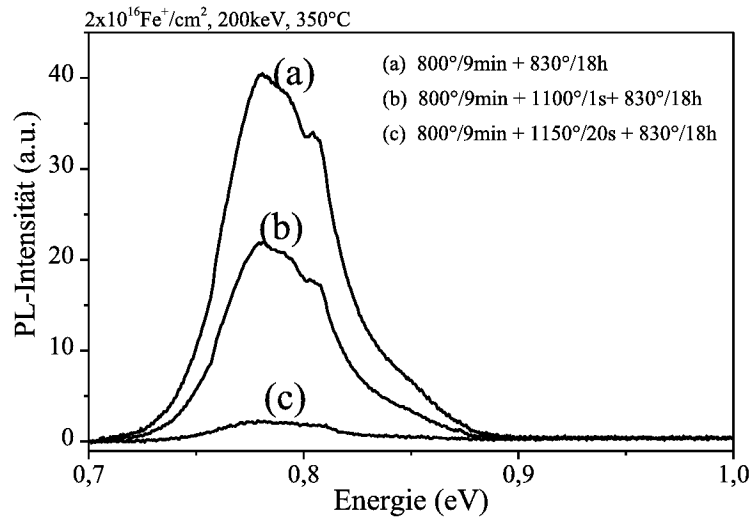


Abb. 4.23: Die PL-Intensität bei $T=5\text{K}$ von mit 200 keV Fe^+ -Ionen (Dosis $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$) bei 350°C implantierten Si(100)-Proben. Die jeweiligen Temperungsprozesse sind angegeben.

900°C mit einem zusätzlichen, kurzen Hochtemperaturschritt bei 1100 oder 1150°C .

Die in Abbildung 4.23 gezeigten Spektren stammen von Proben, die gleichzeitig implantiert wurden, um die oben erwähnten Einflüsse der Implantationsbedingungen auszuschließen. Getempert wurde zunächst im RTA bei $800^\circ\text{C}/7\text{min}$, dann bei 1100°C für 0, 1 und 20s, dann wiederum $800^\circ\text{C}/2\text{min}$. Anschließend folgte die Ofentemperung bei $830^\circ\text{C}/18\text{h}$. Es zeigt sich, dass die PL abnimmt, falls bei höherer Temperatur getempert wird. Interessanterweise bleibt jedoch die Form des Spektrums unverändert. Die Si-Exziton-PL bei 1.097eV nimmt ebenfalls ab, aber nicht in demselben Maß.

Der Trend, dass mehr Temperung zu weniger PL führt, zeigt sich auch in Abbildung 4.24, wenn auch in etwas anderer Form. Es handelt sich um Proben, die mit $5,5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ Fe bei 350°C implantiert wurden. Hier ist zu sehen, daß in das beim Übergang von (a) nach (b) (zusätzlich 1100°C , 1s) der scharfe 0.8eV -Peak schwächer wird, und schließlich bei (c) ($1150^\circ\text{C}/20\text{s}$) völlig verschwindet, und nur noch der breite Peak bei 0.8eV im Spektrum verbleibt.

Als letztes Beispiel sei ein Experiment erwähnt, bei dem die Länge des Hochtemperatur-RTA-Temperschritts bei 1100°C zu 5, 10 und 30 s gewählt

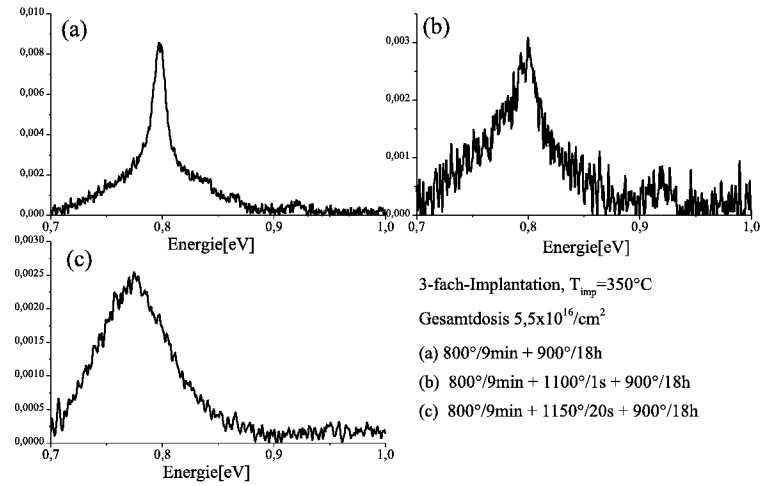


Abb. 4.24: Die PL-Intensität bei $T=5\text{K}$ von mit $5,5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ bei 350°C implantierten Proben. Die jeweiligen Temperungsprozesse sind angegeben.

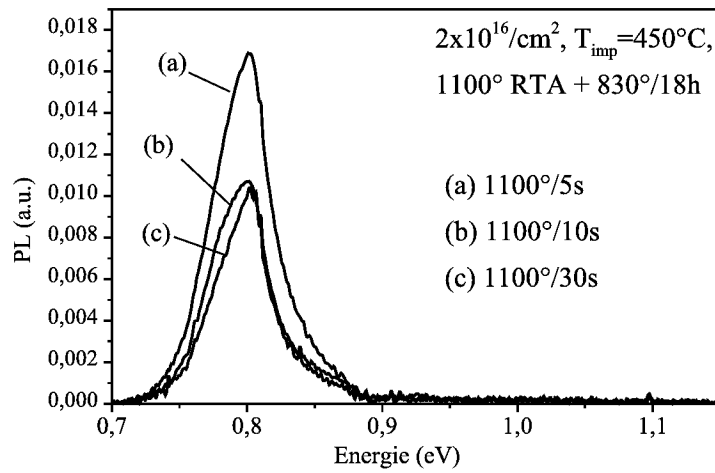


Abb. 4.25: Die PL-Intensität bei $T=6\text{K}$ von mit $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ bei $T=450^\circ\text{C}$ implantierten Proben. Getempert wurde im RTA bei $900^\circ\text{C}/10\text{min}$ und 1100°C , die Länge des letzten Schrittes wurde variiert.

wurde. Hier ist das Bild wieder etwas anders (Abbildung 4.25). Die Spektren der 10 bzw. 30 s getemperten Proben unterscheiden sich praktisch gar nicht, und sind gegenüber der nur 5 s getemperten Probe etwas schwächer und schmaler.

Diese Experimente geben leider kein klares Bild, so dass es schwer fällt, „optimale“ Bedingungen (im Sinne der PL-Intensität) für die Synthese von β -FeSi₂ anzugeben. Während zweifellos die Kristallqualität des β -FeSi₂ und der Si-Matrix mit steigendem thermischen Budget bei der Herstellung zunimmt, wird die Lumineszenz eher schwächer. Hinzukommt, dass die Bedingungen während der Implantation kritisch zu sein scheinen.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma könnte die Amorphisierung der Si/Fe-Schicht und anschließende Rekristallisation sein. Dies erscheint vielversprechend, da der Ausgangszustand gut definiert ist (amorph!). Die Rekristallisation könnte im RTA erfolgen, so dass auch hier mit guter Reproduzierbarkeit zu rechnen ist.

4.2.6 Wasserstoff-Koimplantation

In diesem Abschnitt stelle ich die Ergebnisse einer Reihe von Experimenten vor, die das Ziel verfolgten, β -FeSi₂ - Präzipitate mit unterschiedlicher Verspannung herzustellen, und wenn möglich eine Korrelation zwischen PL-Intensität oder spektralen Eigenschaften der PL und der Verspannung im β -FeSi₂ nachzuweisen.

Dazu wurde ein Siliziumwafer durch einen Prozess aus Wasserstoff - Implantation und RTA-Temperung dahingehend modifiziert, dass etwa 150 nm unter der Probenoberfläche eine Schicht gebildet wird, die eine Reihe von Hohlräumen enthält. Dieser Prozess wurde für die Spannungsrelaxation von SiGe-Schichten entwickelt [57, 58].

Das so modifizierte Silizium dient dann als Substrat für die Ionenstrahlsynthese der β -FeSi₂ - Präzipitate. Die Proben wurden dann mittels cw-PL und Ramanspektroskopie charakterisiert.

Probenpräparation

In Silizium(100)-Wafer (FZ, n-Typ, $\rho > 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$) wurde Wasserstoff mit einer Dosis von $2 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2}$ bei einer Energie von 10 keV implantiert. Die mit TRIM berechnete mittlere Reichweite beträgt 150 nm, was mit der Reichweite von 200 keV Fe⁺ - Ionen korrespondiert. Durch eine RTA - Temperung bei 800°C für 7 min in Argon-Atmosphäre wird der Wasserstoff aus den Proben ausgetrieben, und es bilden sich Hohlräume. In Abbildung 4.26 sind diese in einer Querschnitts - TEM- Aufnahme gut zu erkennen. Um die gebildeten Hohlräume bestehen starke Spannungsfelder. Es bestand daher die Hoffnung, dass in der nun folgenden Ionenstrahlsynthese von β -FeSi₂ - Präzipitaten die Silizidnukleation oder die Ostwaldreifung modifiziert ablaufen, und dass das β -FeSi₂ entsprechend andere Eigenschaften hat.

Es konnte jedoch anhand von Querschnitts - TEM - Aufnahmen kein signifikanter Unterschied in der Größenverteilung oder Form der Präzipitate festgestellt werden. Die Hohlräume verschwinden während der Ionenstrahlsynthese, vermutlich bereits während der Implantation. Eine Wasserstoff - behandelte Probe nach der Ionenstrahlsynthese von β -FeSi₂ zeigt Abbildung 4.27. Der optische Eindruck, daß die Tiefenverteilung der Präzipitate eine andere als ohne H-Präimplantation ist, konnte anhand von RBS-Messungen nicht bestätigt werden.

Die Prozessierung der in diesem Abschnitt diskutierten Proben ist in Tabelle

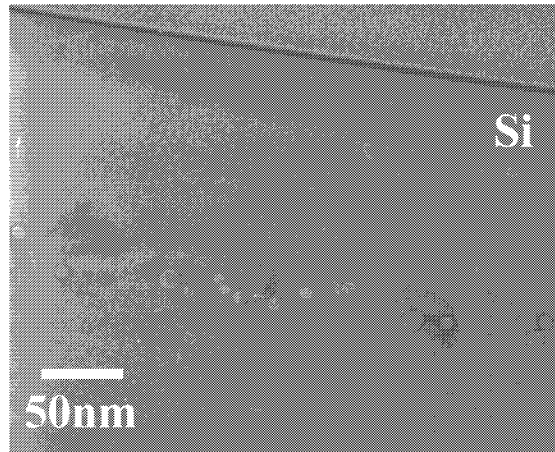


Abb. 4.26: Durch Implantation von $2 \times 10^{16} \text{H}/\text{cm}^2$ bei 10keV und $800^\circ\text{C}/7\text{min}$. RTA-Temperung bilden sich Hohlräume (sog. *voids*) im Silizium, die hier im Querschnitts-TEM gut zu erkennen sind.

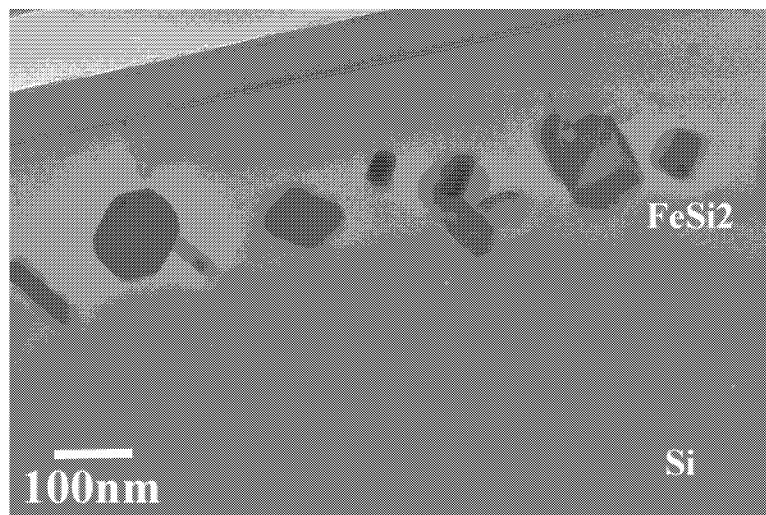


Abb. 4.27: Querschnitts-TEM einer Wasserstoff-behandelten Probe, nach Implantation von $2 \times 10^{16} \text{Fe}/\text{cm}^2$ und Temperung bei $830^\circ\text{C}/18\text{h}$.

Substrat: n-Typ FZ Si(100), $\rho > 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$ Implantationsenergie 200keV				
Nr.	Fe-Dosis	T _{imp}	T _{ann}	H-Beh.
(a)	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	350°C	830°C	Ja
(b)	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	350°C	830°C	Nein
(c)	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	450°C	830°C	Ja
(d)	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	450°C	830°C	Nein
(e)	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	450°C	760°C	Ja
(f)	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	450°C	830°C	Ja
(g)	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	450°C	830°C	Nein
(h)	$3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	450°C	830°C	Nein

Tabelle 4.2: Überblick über die Präparation der Proben (a) - (h). Angegeben sind Eisendosis, Implantationstemperatur T_{imp} und Temperungstemperatur T_{ann}. Bezüglich der Wasserstoffbehandlung siehe Text

4.2.6 zusammengefasst. Als β -FeSi₂ - Referenz wird eine Probe verwendet, die mit einer Dosis von $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantiert wurde und in einem zweistufigen Prozess getempert wurde, wie in Abschnitt 4.1 diskutiert.

Ergebnisse

In Abbildung 4.28 sind die Tieftemperatur - PL - Spektren der Proben zusammengestellt. Durchgängig tritt der für β -FeSi₂ - Präzipitatschichten charakteristische Peak bei etwa 0.8 eV auf, der jedoch in der Intensität über zwei Größenordnungen variiert. Die schwächste PL kommt dabei von der β -FeSi₂ - Referenz. Die intensivste PL in dieser Probenreihe stammt von Probe (e), die bei der recht niedrigen Temperatur von 760°C getempert wurde, was einen Hinweis darauf gibt, dass Defekte hier eine Rolle spielen. Vergleicht man die Probenpaare a/b sowie c/d, die sich nur in der Wasserstoff - Präimplantation unterscheiden, so ist im ersten Fall die PL der Wasserstoff-Probe stärker, im zweiten Fall ist es jedoch andersherum. Ein systematischer Einfluss ist nicht festzustellen.

Anhand der in Abbildung 4.29 und 4.30 wiedergegebenen Ramanspektren kann man Aussagen über Verspannung und Unordnung in den Proben machen. Erstere zeigt die charakteristischen β -FeSi₂ - Linien. Die Position des 246 cm^{-1} -Peaks variiert sehr wenig zwischen den Proben, die Unterschiede

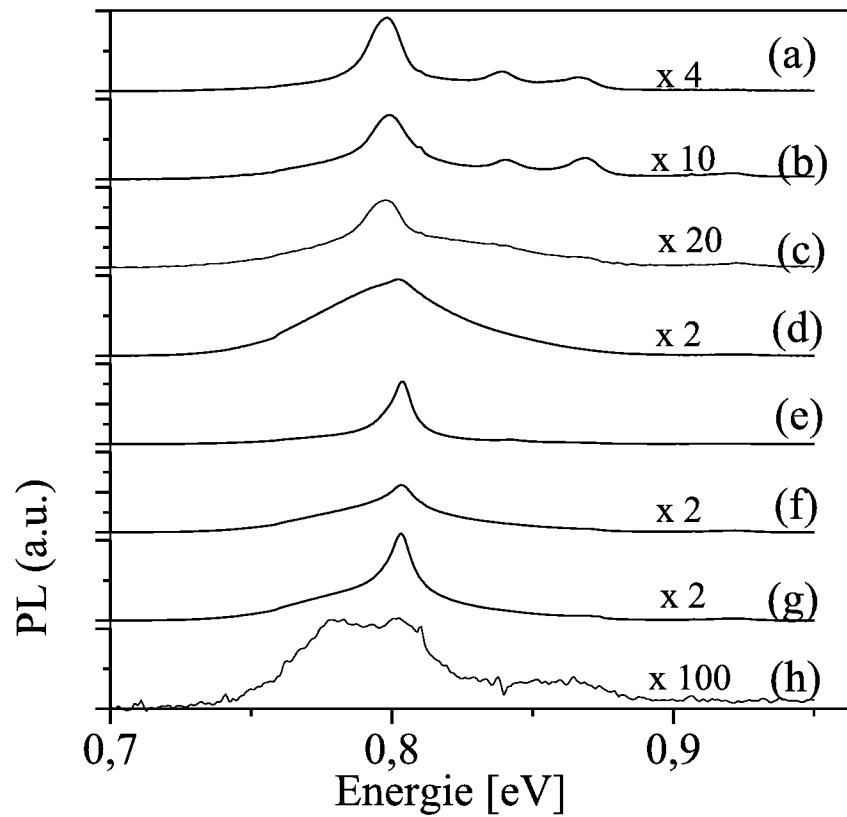


Abb. 4.28: Die PL-Intensität bei $T=6\text{K}$ der Proben (a) bis (h). Probe (h) ist die in Abschnitt 4.1 ausführlich beschriebene $\beta\text{-FeSi}_2$ - Referenzprobe. Die Spektren wurden um den angegebenen Faktor reskaliert.

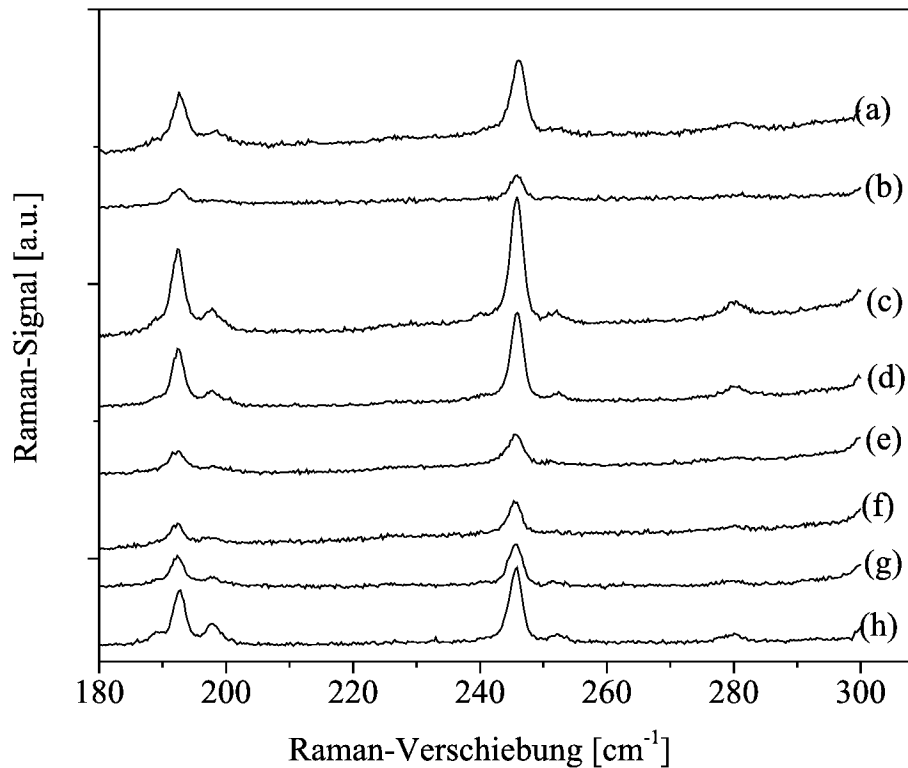


Abb. 4.29: Der β -FeSi₂ - Teil der Raman-Spektren für Proben (a) bis (h). Probe (h) ist die in Abschnitt 4.1 ausführlich beschriebene β -FeSi₂ - Referenzprobe. Die Spektren wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit vertikal verschoben

sind kleiner als 0.5 cm^{-1} . Die Linienbreiten sind ebenfalls im wesentlichen identisch. Daher läßt sich der Schluß ziehen, daß β -FeSi₂ - Kristallqualität und Verspannung sich in den Proben kaum unterscheiden. Insbesondere kann die Möglichkeit, dass ein grosser Teil der β -FeSi₂ - Präzipitate verspannt ist, ausgeschlossen werden.

Die Silizium-Ramanlinie bei 520 cm^{-1} ist in allen β -FeSi₂ - Präzipitatproben verglichen mit kristallinem Silizium etwas zu niedrigen Wellenzahlen hin verschoben, wie aus Abbildung 4.30 zu entnehmen ist. Des weiteren sind die Linienbreiten um etwa $0.5 - 1 \text{ cm}^{-1}$ größer. Dies deutet auf Spannungen und Defekte im Silizium hin, die durch die β -FeSi₂ - Präzipitate entstehen.

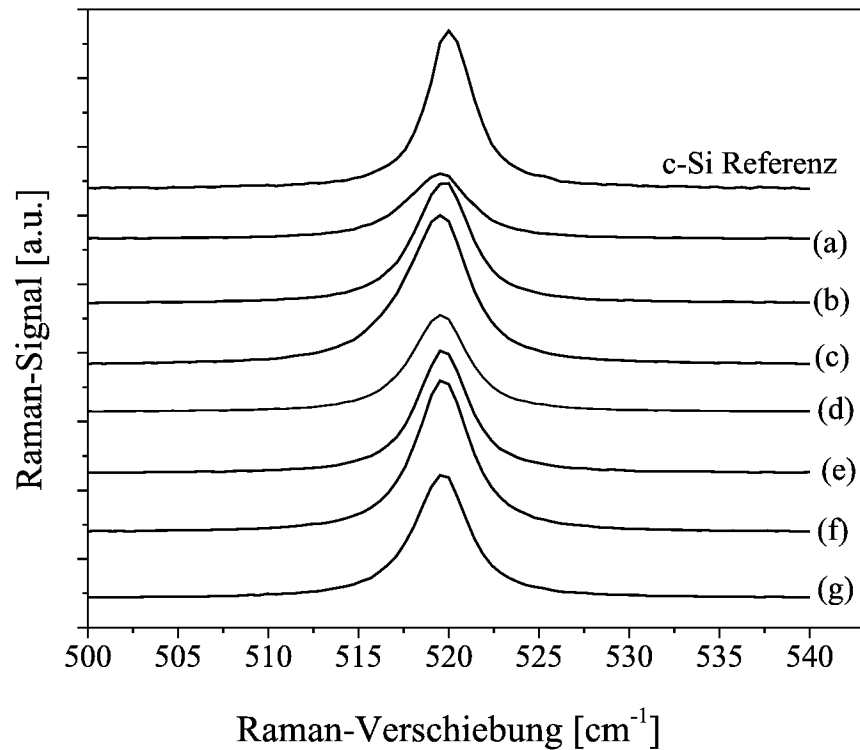


Abb. 4.30: Die Silizium-Ramanlinie bei 520 cm⁻¹ in den β -FeSi₂ - Proben (a) - (g), das oberste Spektrum zeigt als Referenz eine unimplantierte Si-Probe.

Diskussion

Die Verwendung eines durch Wasserstoff-Implantation und RTA- Temperung modifizierten Si - Substrates für die Herstellung von β -FeSi₂ - Präzipitat-schichten ist zur Modifikation der Mikrostruktur des β -FeSi₂ nicht geeignet. Das Experiment ergab jedoch einige interessante Ergebnisse. Obwohl die PL - Intensität der diversen Proben über zwei Größenordnungen schwankt, lassen sich anhand der Raman-Resultate keine quantifizierbaren Unterschiede in der β -FeSi₂ - Mikrostruktur finden. Die Kristallqualität der Präzipitate ist genauso gut wie die der Referenzprobe, die eine fast geschlossene β -FeSi₂ - Schicht enthält. Insbesondere gibt es keine Hinweise auf eine Verspannung der Präzipitate. Dies ist in Einklang mit einer Studie von Spinella et al. [53], die aus der Analyse von TEM-Aufnahmen den Schluss zogen, dass die typischen, „grossen“ Präzipitate nicht verspannt sind.

Das Silizium um die Präzipitate ist stark geschädigt, wie anhand der Ver-

Nr.	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM
	β -FeSi ₂		Si	
(a)	246.1	2.96	519.5	4.19
(b)	245.8	2.89	519.7	3.66
(c)	245.8	2.39	519.5	3.66
(d)	245.8	2.44	519.4	4.19
(e)	245.5	3.02	519.7	3.62
(f)	245.5	2.57	519.7	3.35
(g)	245.6	2.77	519.6	3.55
(h)	245.6	2.54	–	–
c-Si	–	–	520.07	2.97

Tabelle 4.3: Die Tabelle zeigt die Ergebnisse für Position und Breite der Raman-Peaks in den Abbildungen 4.30 und 4.29

breiterung der Raman-Linie zu erkennen ist. Da in sämtlichen Präzipitat-schichten die Linie um $\approx 0.5\text{cm}^{-1}$ zu niedrigen Wellenzahlen hin verschoben ist, könnte zumindest ein Teil der Gitterfehlpassung durch Spannungen im Silizium ausgeglichen werden.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung ist jedoch, dass keine Korrelation zwischen der starken Variation der PL-Intensität und einer Verspannung des β -FeSi₂ gefunden werden konnte. Unter der Annahme, dass ein wesentlicher Teil der Lumineszenz aus der Rekombination im Silizid stammt, wie dies etwa in den von Spinella et al. [53] untersuchten Proben der Fall zu sein scheint, bleibt völlig unverständlich, dass die PL in der β -FeSi₂ - Referenzprobe extrem schwach ist.

Nicht auszuschließen ist hingegen die Möglichkeit, dass nur ein kleiner Teil der β -FeSi₂ - Präzipitate zur PL beiträgt, der eventuell durch eine besondere Epitaxiebeziehung zum Silizium ausgezeichnet ist. Diese würden dann im Raman-Spektrum so wenig beitragen, dass Peakposition und Linienbreite sich nicht wesentlich von Proben mit schwacher PL unterscheiden. Diese Möglichkeit widerspricht jedoch den zeitabhängigen PL-Messungen, die keine Evidenz für einen schnellen, direkten Übergang geben. Somit erscheint die Deutung der PL als Defektlumineszenz im Silizium als die wahrscheinlichste. Neuere Ergebnisse zeigen, dass durch Implantation von Wasserstoff in größere Tiefen eine Relaxation des Siliziums erzielt werden kann. Diese macht sich

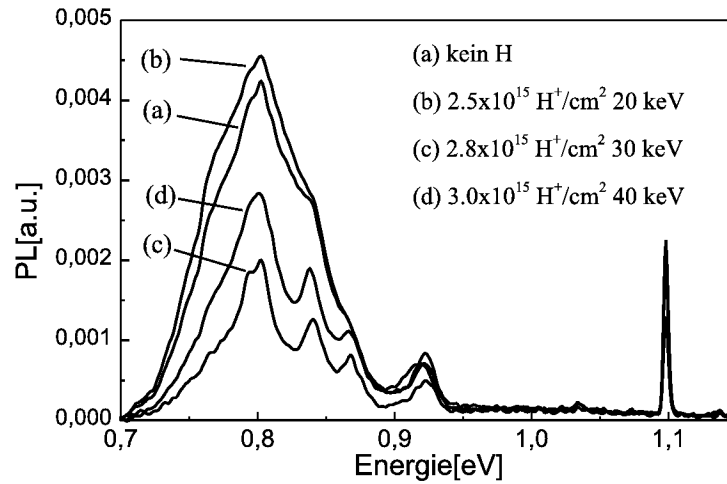


Abb. 4.31: Die PL-Intensität bei $T=10\text{K}$ von mit $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ Fe implantierten und $830^\circ\text{C}/18\text{h}$ getemperten Si-Schichten. Vor der Eisenimplantation wurde Wasserstoff mit 20, 30 und 40 keV implantiert.

in den PL-Spektren durch eine Verringerung der Linienbreite der D-Linien-Lumineszenz bemerkbar. Dies lässt sich anhand einer Probenserie zeigen, die mit Wasserstoff im Dosisbereich $2.5 - 3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ mit Energien von 20, 30 und 40 keV implantiert wurde. Dies entspricht etwa Reichweiten von 150, 225 und 300 nm. Ohne weiteren RTA-Schritt wurde 200 keV Eisen-Ionen mit einer Dosis von $1.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ bei einer Substrattemperatur von 450°C implantiert.

Die PL-Spektren bei $T=10\text{K}$ zeigt Abbildung 4.31. Ohne H-Implantation und bei Implantation mit 20keV sind die D-Linien so verbreitert, dass sie ineinanderlaufen, und der Eindruck eines einzelnen Peaks entsteht. Bei der 30 keV- und 40 keV-Implantation sind die Linien deutlich schmaler. Dies lässt sich so deuten, dass die Linien durch Spannungen im Silizium verbreitert werden, und durch die H-Behandlung bei 30 bzw. 40 keV diese Spannungen relaxieren. Diese Interpretation muss jedoch noch durch weitere Experimente (insbesondere TEM und Raman-Spektroskopie) erhärtet werden.



Abb. 4.32: Schematische Darstellung der SiGe/Si Mehrfachsicht.

4.2.7 β -FeSi₂ in Silizium/Germanium Schichtsystemen

Ternäre Systeme, wie Fe(Co)Si oder FeSi(Ge) sind von prinzipiellem Interesse, da üblicherweise in ternären Systemen durch Variation der Komposition die Eigenschaften der Verbindung, wie etwa die Bandlücke, eingestellt werden können. In diesem Abschnitt stelle ich einige Experimente zum System FeSi(Ge) vor. Zunächst ist überhaupt nicht klar, ob überhaupt eine ternäre Verbindung existiert, die isostrukturell zum β -FeSi₂ ist, in der Literatur (z.B. Borisenko [6]) ist hierzu keine Information zu finden.

Wir haben durch Implantation von Eisen in ein SiGe/Si/SiGe Schichtsystem und anschließende Temperung die Bildung einer möglichen ternären Verbindung untersucht.

Das Ausgangsmaterial war hier 4-Zoll CZ-Silizium, das n-dotiert war (Sb, $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$). Auf diesem Substrat wurden in einer MBE-Kammer 50 nm Si_{0,9}Ge_{0,1}, 20 nm Si und noch einmal 50 nm Si_{0,9}Ge_{0,1} (in dieser Reihenfolge) aufgewachsen. Alle diese Schichten waren mit 10^{17}cm^{-3} p-dotiert (Bor). Die Probenstruktur ist in Bild 4.32 verdeutlicht.

In dieses Schichtsystem wurde dann Eisen implantiert. Die Implantationsenergie war mit 115 keV so gewählt, dass das Maximum der Eisenverteilung nach der Implantation in der mittleren Si-Schicht lag. Verwendet wurden die Eisendosen $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ und $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, implantiert wurde bei einer Temperatur von 350°C.

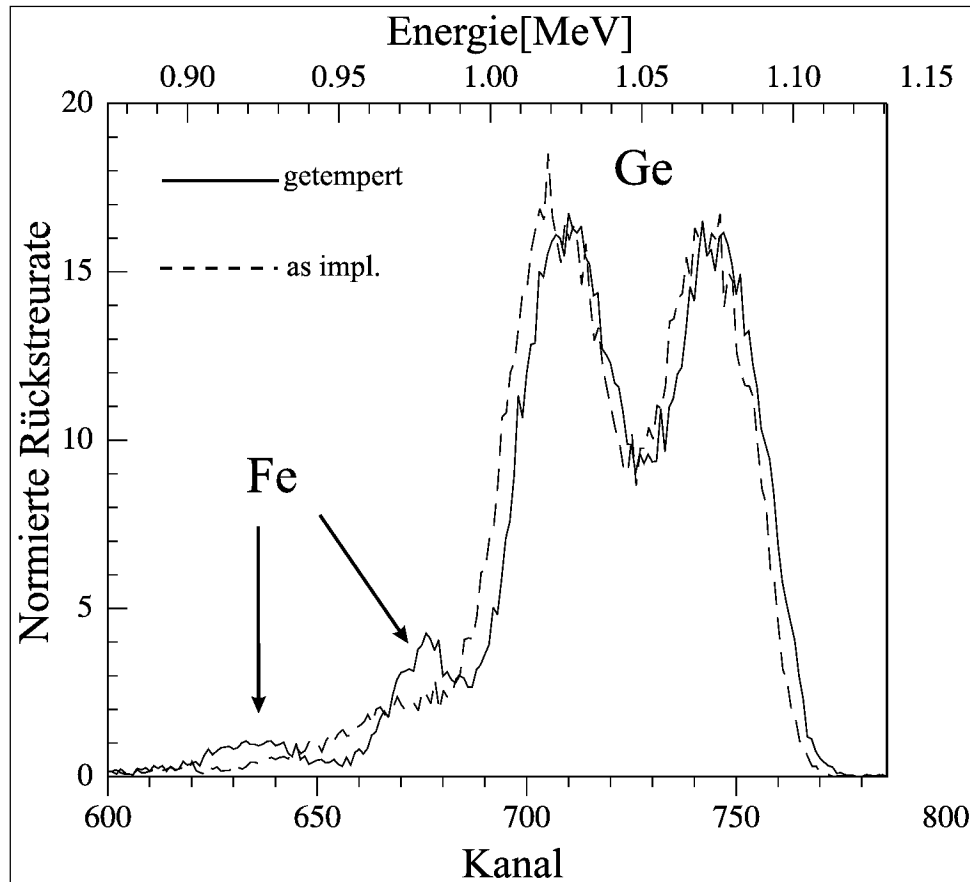


Abb. 4.33: RBS-Spektren von mit $1 \times 10^{16} \text{Fe/cm}^2$ implantierten SiGe/Si Mehrfachschichten. Das Eisensignal wird teilweise vom Ge-Signal überlagert. Das Spektrum der getemperten Probe (durchgezogene Linie) zeigt, daß sich das Eisen vor allem in den Silizium-Schichten befindet, und aus den SiGe-Schichten herausgedrängt wird.

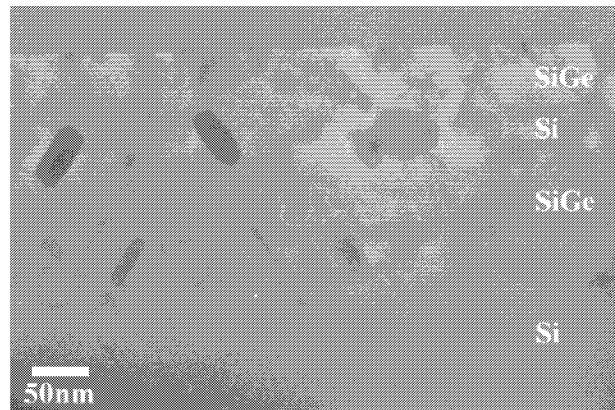


Abb. 4.34: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer mit $1 \times 10^{16} \text{ Fe cm}^{-2}$ implantierten SiGe/Si Mehrschichtstruktur nach Temperung bei $830^\circ\text{C}/18\text{h}$. Die Präzipitate bilden sich bevorzugt in der Si-Schicht und im Si - Substrat, nicht jedoch in den SiGe-Schichten.

Die Eisenverteilung unmittelbar nach der Implantation und nach der 18-stündigen Temperung bei 830°C wurde mit Rutherford-Rückstreuung untersucht. Abbildung 4.33 zeigt den Eisen- und Germaniumteil der RBS-Spektren für eine Probe, die mit $1 \times 10^{16} \text{ Fe cm}^{-2}$ implantiert wurde. Das Eisen- und das Germaniumsignal überlappen bei der verwendeten Energie von 1.4 MeV teilweise, was aber eine Auswertung nicht behindert. Wie deutlich zu erkennen ist, verändert sich die ursprünglich etwa gaußförmige Eisenverteilung, so dass nach der Temperung zwei Eisenpeaks zu sehen sind. Eine Simulation des Spektrums zeigt, dass sich das Eisen vor allem in der Si-Schicht zwischen den SiGe-Schichten und im Si-Substrat befindet. In den SiGe-Schichten ist nur noch ein kleiner Teil des Eisens.

Dies wird durch Querschnitts-TEM-Untersuchungen bestätigt. Abbildung 4.34 zeigt die Verteilung der Silizidpräzipitate. Die typischen (111)-facettierten Präzipitate erstrecken sich zwar zum Teil in die SiGe-Schichten, dies müssen sie allein aufgrund ihrer Größe, aber interessanterweise sind die SiGe-Schichten fast völlig frei von Präzipitaten. Offenbar wird bei der Temperung das Eisen aus den SiGe-Schichten herausgedrängt.

Um zu untersuchen, ob es sich bei den Präzipitaten um β -FeSi₂ handelt, oder ob Germanium in das Silizid eingebaut wird, wurden die Proben mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.35 zeigt die Spektren

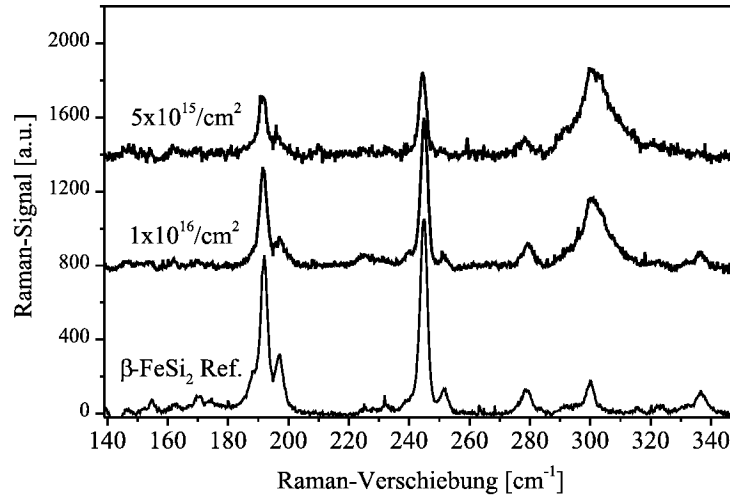


Abb. 4.35: Raman-Spektren von Fe-implantierten SiGe/Si Mehrfachschichten nach Temperung bei 830°C/18h. Oben: Eisendosis $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, Mitte: Eisendosis $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, unten $\beta\text{-FeSi}_2$ - Referenz. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit wegen vertikal verschoben.

für beide Eisendosen sowie das $\beta\text{-FeSi}_2$ - Referenzspektrum. Wie gut zu sehen ist, stimmen Linienposition und -breite der FeSi(Ge) - Proben hervorragend mit denen der $\beta\text{-FeSi}_2$ - Referenz überein, so dass man schließen kann, dass kein Germanium eingebaut wird, und es sich bei den Präzipitaten um $\beta\text{-FeSi}_2$ handelt. Die Peaks bei der Probe mit der kleineren Eisendosis ($5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) liegen dabei um 0.5 cm^{-1} niedriger als die der Referenz und der mit der höheren Dosis implantierten Probe. Dies ist im Rahmen der Messtoleranz.

Die cw-Photolumineszenzspektren der implantierten und getemperten Proben werden von einem Linienkomplex im Bereich 0.95 bis 1.15 eV dominiert, die dem SiGe zuzuordnen sind (Abbildung 4.36). Der Hauptpeak bei 1.077 eV entspricht in der energetischen Lage und Linienform dem no-phonon-Peak des SiGe [59]. Die Temperung erhöht die Intensität dieses Linienkomplexes, wie aus dem Vergleich mit dem Spektrum der as-grown Probe (kleines Bild in Abb. 4.36) zu entnehmen ist.

Im Bereich von 0.8 eV ist ein nur schwaches Signal vorhanden, das eventuell auf die Präsenz der $\beta\text{-FeSi}_2$ - Präzipitate zurückzuführen ist.

Somit zeigt unser Experiment, dass sich zumindest im untersuchten Konzen-

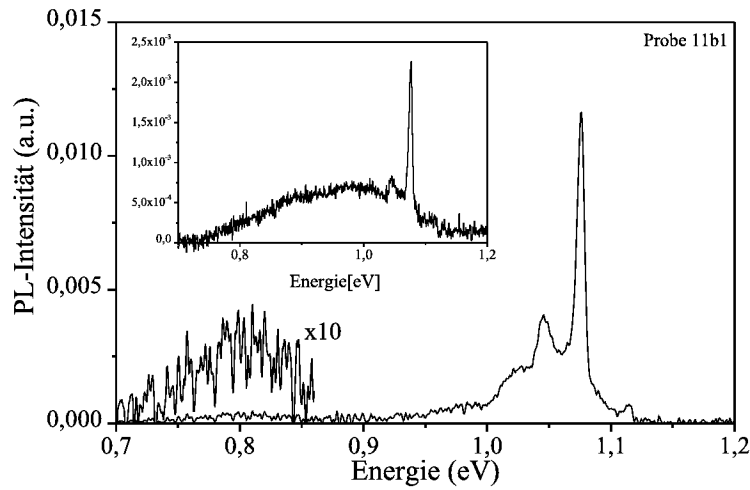


Abb. 4.36: Photolumineszenz-Spektrum bei $T=7\text{K}$ einer mit $1 \times 10^{16} \text{ Fe cm}^{-2}$ implantierten SiGe/Si Mehrschicht nach Temperung bei $830^\circ\text{C}/18\text{h}$. Kleines Bild: PL-Spektrum der SiGe/Si-Probe unmittelbar nach dem MBE-Schichtwachstum (ohne Fe-Implantation)

trationsbereich von bis zu 10 at.% Ge kein ternäres $\beta\text{-Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ bildet. Im Rahmen des SiLite-Projektes wurde an der Universität Surrey ein ähnliches Experiment durchgeführt [8], das zu demselben Schluß führte. Dies ermöglicht die Verwendung von SiGe-Schichten als Substrat für die Synthese von $\beta\text{-FeSi}_2$. Die Untersuchung von $\beta\text{-FeSi}_2$ in relaxierten SiGe-Schichten mit variabler Ge-Konzentration und somit unterschiedlicher Gitterkonstante könnte Hinweise darauf geben, ob der theoretisch vorhergesagte Übergang zu einem direkten Halbleiter bei Modifikation der Gitterparameter tatsächlich stattfindet. Als nachteilig bei solchen Experimenten könnte sich jedoch die hohe Defektdichte in relaxiertem SiGe herausstellen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden β -FeSi₂-Silizium-Heterostrukturen, nämlich Silizid-Präzipitate mit linearen Dimensionen von 50-100 nm in einer Silizium-Matrix, mit der Ionenstrahlsynthese hergestellt, und strukturell und optisch charakterisiert.

Die Proben wurden durch Implantation von Eisen-Ionen im Dosisbereich 1×10^{16} bis $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ in geheizte Si(100)-Substrate und anschließende Temperung bei Temperaturen von 760°C bis 900°C für 18 Stunden hergestellt. Neben Si-Wafern wurden als Substrate auch modifizierte Si-Wafer verwendet, in denen durch eine Wasserstoff-Implantation und RTA-Temperung Hohlräume in einer Tiefe von etwa 150 nm hergestellt wurden.

Desweiteren wurden das Wachstum von β -FeSi₂ in SiGe-Schichten mit 10% Ge-Gehalt untersucht.

Ergebnisse

Anhand der Ergebnisse der Raman-Spektroskopie wurde die Kristallqualität des Silizids als sehr gut erkannt, die Präzipitate sind einkristallin. Eventuelle Verschiebungen der Raman-Linien, die auf Verspannungen durch die Gitterfehlانpassung zurückzuführen wären, liegen unter 0.5 cm^{-1} , somit sollten die Präzipitate zum größten Teil unverspannt vorliegen. Die Silizium-Matrix um die Präzipitate hingegeben weist eine große Zahl an Defekten auf, wie anhand von Querschnitts-TEM-Aufnahmen und Raman-Spektroskopie zu erkennen ist.

Die β -FeSi₂-Präzipitate, die in wasserstoffbehandeltem Silizium hergestellt wurden, sind strukturell nicht von denen in kristallinem Silizium zu unter-

scheiden. Diese Methode führt also nicht zu einer Modifikation der β -FeSi₂ - Mikrostruktur.

Die Wachstumsstudien in Silizium-Germanium-Schichten mit 10% Ge-Anteil zeigen, dass im untersuchten Parameterbereich kein Ge in das Silizid eingebaut wird.

Die β -FeSi₂ -Präzipitatschichten in Silizium zeigen gute Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen, die Effizienz beträgt etwa 0.1%. Das Spektrum besteht aus einem Hauptpeak bei etwa 0.8 eV (1.55 μ m), sowie mehreren Seitenpeaks. Die energetischen Positionen der Peaks liegen mit 0.8, 0.84, 0.87 und 0.93 eV bei den Positionen der D-Linien, die in versetzungshaltigem Silizium auftreten. Die genaue Form der Spektren, etwa die Halbwertsbreiten der Peaks, oder das Vorhandensein ausgeprägter Nebenpeaks, hängt stark von der Probenprozessierung ab.

Um Beiträge des Silizids und der Silizium-Matrix zum Spektrum zu unterscheiden, wurden die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität und der Peakpositionen sowie die Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsdichte untersucht. Die PL-Intensität nimmt oberhalb von T=77K rapide ab, und ist bei Raumtemperatur nur noch schwierig nachzuweisen. Bei Temperaturen oberhalb 150K beträgt die Aktivierungsenergie etwa 200meV. Die Verschiebung der Peakposition mit der Temperatur lässt sich nicht eindeutig mit dem Verhalten der Silizium oder der Silizid-Bandlücke korrelieren, insbesondere, da die vorhandenen Literaturdaten zum Eisensilizid einen weiten Bereich überspannen.

Die Abhängigkeit der PL-Intensität I von der Laserleistung P folgt im untersuchten Bereich einem Potenzgesetz $I \propto P^{1/2}$. Dieses Verhalten ist analog zu dem der Versetzungslumineszenz von Silizium. Die Form der Spektren änderte sich nicht mit der Laserleistung, was darauf hindeutet, dass hier nur ein Rekombinationsprozess beteiligt ist, und keine Überlagerung von mehreren Rekombinationskanälen vorliegt.

Um zusätzliche Informationen über die Details der beteiligten Rekombinationsprozesse zu erhalten, wurden an einigen Proben, die sich durch hohe PL-Intensität auszeichneten, zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Hierfür wurde ein System mit hoher Empfindlichkeit und einer Zeitauflösung von 20 ns aufgebaut.

Der Hauptpeak bei 0.8 eV hatte eine zweifach-exponentielle Abklingkurve, die Lebensdauern betrugen 4 μ s und 17 μ s bei T=10 K. Die Lebensdauern werden mit Erhöhung der Temperatur kürzer. Des weiteren wurde unter-

sucht, ob sich das Spektrum im Verlauf des Abklingens der PL ändert. Dabei konnten jedoch keine Unterschiede in der spektralen Form des Hauptpeaks gefunden werden. Die Ergebnisse der zeitabhängigen Messungen geben keinen Hinweis auf eine Komponente in den PL-Spektren, die eindeutig dem β -FeSi₂ zuzuordnen ist.

Die Ergebnisse der PL-Messungen lassen sich entweder mit einer Rekombination an Siliziumdefekten erklären, oder mit einem indirekten Übergang im Silizid. Angesichts der langen Lebensdauer und der niedrigen Effizienz der 0.8 eV-Emission läßt sich das Vorhandensein eines direkten Übergangs in unseren Proben ausschließen.

Die Ergebnisse der Elektrolumineszenzmessungen an der β -FeSi₂-Siliziumdiode, die uns von der Universität Surrey zur Verfügung gestellt wurde, zeigen eine überraschend kurze Lebensdauer von unter 30 ns bei tiefen Temperaturen (20K). Dies zeigt, dass ein solches Bauelement sehr hohe Modulationsfrequenzen erreichen kann. Da die Effizienz jedoch sehr gering ist, und die EL-Intensität stark mit der Temperatur abnimmt, ist es unwahrscheinlich, dass dies mit einem direkten Übergang im Eisensilizid zusammenhängt. Es erscheint wahrscheinlicher, dass nichtstrahlende Prozesse dominieren und für die kurze Lebensdauer verantwortlich sind.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben keine Evidenz für einen effizienten, womöglich direkten, strahlenden Rekombinationspfad in β -FeSi₂-Präzipitaten in Silizium. Daher ist zur Zeit unklar, ob die Verwendung von β -FeSi₂-Präzipitaten in einer Si-pn-Diode zu einem praktikablen, siliziumbasierenden Lichtemitter bei 1.5 μ m führen kann. Dies kann nur gelingen, wenn das Silizid tatsächlich, wie von den theoretischen Rechnungen vorausgesagt, unter bestimmten Umständen einen direkten Bandübergang zeigt. Hierfür gibt es bisher keine experimentelle Evidenz.

Um Fortschritte zu erzielen, müssen zum einen die Bedingungen während der Synthese der Präzipitate besser kontrolliert werden, auch um möglichst wenig Defekte im umgebenden Silizium zu erhalten. Insbesondere wird eine Methode benötigt, verspannte Silizidpräzipitate herzustellen. Weiterer Fortschritt kann zum anderen durch die Untersuchung von epitaktischen Silizidfilmen und β -FeSi₂-Einkristallen erreicht werden, da über viele *intrinsische* Eigen-

schaften des Eisensilizids trotz viel Forschungsaufwand noch Unsicherheit besteht.

Literaturverzeichnis

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing (1976)
- [2] A. Polman, S. Coffa, R. Soref (eds.) Materials and Devices for Silicon-Based Optoelectronics, MRS Symposium Proceedings Vol. 486, Dezember 1997
J. Linnros, F. Priolo, L. Canham (eds.) Light Emission from Silicon: Progress towards Si-based Optoelectronics, Symp. B of the E-MRS Spring Conference 1998, Journal of Luminescence **80** (1998)
- [3] L. Vescan und T. Stoica, J. Luminescence **80**,485 (1998)
- [4] M. C. Bost und J. E. Mahan, J. Appl. Phys. **58**, 2696 (1985)
- [5] H. Lange, Phys. Stat. Sol. (b) **201**, 3 (1997)
- [6] V. Borisenko, Semiconducting Silicides, Springer (2000)
- [7] D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson und K. P. Homewood, Nature **387**, 686 (1997)
- [8] EU Projekt Nr. 28740 (SiLite), Report 2001
- [9] N. Abrikosov, Izv. Akad. Nauk SSSR **20**, 137 (1956)
- [10] V. Dusaurov, J. Protas, R. Wandji und R. Broques, Acta Cryst. B**27**, 1209 (1971)
- [11] J. Singh, Optoelectronics, an introduction to materials and devices, McGraw-Hill (1996)
- [12] M. A. Green et al. Nature **412**, 805 (2001)

-
- [13] J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover (1972)
 - [14] W. van Roosbroek und W. Shockley, Phys. Rev. **94**, 1558 (1954)
 - [15] V. N. Abakumov, V. I. Perel und I. N. Yassievich, Nonradiative recombination in semiconductors, Elsevier (1991)
 - [16] K. Radermacher, R. Carius und S. Mantl, Nucl. Instr. Meth. **B84**, 163 (1994)
 - [17] R. Eppenga, J. Appl. Phys. **68**, 3027 (1990)
 - [18] N. E. Christensen, Phys. Rev. **B42**, 7148 (1990)
 - [19] S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, M. Nicodemus, T. Böske, S. Blügel, W. Eberhardt, K. Radermacher, S. Mantl und G. Bihlmayer, Phys. Rev. **B50**, 18330 (1994)
 - [20] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner und R. Podloucky, Phys. Rev. **B59**, 12860 (1999)
 - [21] L. Miglio, V. Meregalli und O. Jepsen, Appl. Phys. Lett. **75**, 385 (1999)
 - [22] D. Migas, L. Miglio, Phys. Rev. **B62**, 11063 (2000)
 - [23] S. J. Clark, H. M. Al-Allak, S. Brand und R. A. Abram, Phys. Rev. **B58**, 10389 (1998)
 - [24] K. Yamaguchi und K. Mizushima, Phys. Stat. Sol.(b)**223**, 253(2001)
K. Yamaguchi und K. Mizushima, Phys. Rev. Lett. **86**, 6006 (2001)
 - [25] K. Lefki und P. Muret, Appl. Surf. Sci. 65/66, 772 (1993)
 - [26] H. M. Al-Allak, S. J. Clark, Phys. Rev. **B63**, 33311 (2001)
 - [27] S. Mantl, Mat. Sci. Rep. **8**, 1 (1992)
 - [28] K. Radermacher, Dissertation, Jülich 1992
 - [29] D. Lenssen, Dissertation, Jülich 2000
 - [30] G. Shao, Y. L. Chen, J. Sharpe, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood, K. Reeson-Kirkby und M. J. Goringe, Appl. Phys. Lett. **76**, 2529 (2000)

- [31] G. Behr, L. Ivanenko, H. Hinzberg und A. Heinrich, Thin Solid Films **381**, 276 (2001)
- [32] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothedis, M. Stutzmann, J. Weber und R. Nesper, J. Appl. Phys. **68**, 1726 (1990)
- [33] V. V. Kveder, E. A. Steinmann, S. A. Shevchenko und H. G. Grimmeis, Phys. Rev. B **51**, 10520 (1995)
- [34] K. Weronek, Dissertation, Univ. Stuttgart 1993
- [35] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K.-H. Küsters und H. Alexander, Appl. Phys. A **36**, 1 (1985)
- [36] E. A. Steinmann, V. V. Kveder, V. I. Vdovin und H. G. Grimmeiss, Sol.State Phen. **69-70**, 23 (1999)
- [37] S. Fukatsu, Y. Mera, M. Inoue, K. Maeda, H. Akiyama und H. Sakakai, Appl. Phys. Lett. **68**, 1889 (1996)
- [38] E. Ö. Sveinbjörnsson und J. Weber, Appl. Phys. Lett. **69**, 2686 (1996)
- [39] T. D. Hunt, K. J. Reeson, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood et al. , Nucl. Instr. Meth. B **80/81**, 781 (1993)
- [40] T. D. Hunt, K. J. Reeson, K. P. Homewood, S. W. Teon, R. M. Gwilliam und B. J. Sealy , Nucl. Instr. Meth. B **84**, 168 (1994)
- [41] D. N. Leong, M. A. Harry, K. J. Reeson und K. P. Homewood, Appl. Phys. Lett. **68**, 1649 (1996)
- [42] H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi et al. , J. Appl. Phys. **80**, 5955 (1996)
- [43] Z. Yang, K. P. Homewood, M. S. Finney, M. A. Harry und K. J. Reeson, J. Appl. Phys. **78**, 1958 (1995)
- [44] T. Suemasu, Y. Iikura, K. Takahura und F. Hasegawa, J. Lumin., **87-89**, 528 (2000)
- [45] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa und T. Chikyow, Appl. Phys. Lett. **79**, 1804 (2001)

- [46] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takahura und F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1013 (2000)
- [47] K. P. O'Donnell und X. Chen, Appl. Phys. Lett. **58**, 2924 (1991)
- [48] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69. Aufl. (1989)
- [49] M. Ozvold, V. Gasparik und M. Dubnicka, Thin Solid Films **295**, 147(1997)
- [50] W.-K. Chu, J.W. Mayer und M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, N.Y. (1978)
- [51] Website zu RUMP: <http://www.genplot.com>
- [52] S. Perkowitz, Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press (1993)
- [53] C. Spinella, S. Coffa, C. Bongiorno, S. Pannitteri und M. G. Grimaldi, Appl. Phys. Lett. **76**, 173 (2000)
- [54] K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret et.al., Solid State Commun. **80**, 791 (1991)
- [55] G. Guizzetti, F. Marabelli et al., Phys. Rev. B **55**, 14290(1997)
G. Guizzetti, F. Marabelli et al. in SSilicides, Germanides and their Interfaces", MRS Proceedings 1993
- [56] A. G. Birdwell, R. Glosser, D. N. Leong und K. P. Homewood, J. Appl. Phys. **89**, 965 (2001)
- [57] S. Mantl, B. Holländer, R. Liedke, S. Mesters, H. J. Herzog, H. Kibbel und T. Hackbarth, Nucl. Instr. Meth. B **147**, 29 (1999)
- [58] S. Rongen, Diplomarbeit Jülich 1999
- [59] S. Fukatsu, N. Usami und Y. Shiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1502 (1993)

Danksagung

„Verhaften Sie die üblichen Verdächtigen“

Herrn Prof. S. Mantl für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, und für viele Diskussionen,

Herrn Prof. H. Lüth für die Übernahme des Koreferats, und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik bzw. Institut für Schichten und Grenzflächen durchführen zu können,

Herrn Dr. R. Carius für viele Stunden im Labor, und die stete Bereitschaft, seine Einsichten in die Lebensgewohnheiten von Elektronen und Photonen weiterzuvermitteln,

Frau S. Lenk für die vielen schönen TEM-Aufnahmen,

Herrn M. Gebauer, Herrn A. Dahmen, Herrn W. Michelsen und Herrn H. Schwalbach für Ionen aller Massenzahlen, technische Expertise und die Erklärung des RBS-Vakuumsystems,

Herrn M. Hülsbeck für die Unterstützung im Labor, ohne die viele Dinge nicht funktioniert hätten,

Herrn Dr. Q.T. Zhao und Herrn Dipl.Phys. P. Kluth für die Unterstützung in allen Reinraumfragen,

Herrn Dr. L. Kappius und Herrn Dr. H. L. Bay für die SiGe-Schichten,

Herrn Dr. U. Littmark für die Simulationsrechnungen, Implantationen, Dioden und die Unterstützung im Kampf gegen „das Zeuch“,

Herrn J. Klomfaß für die PDS-Messungen und technische Expertise,

Herrn Dipl.Phys. T. Bronger für viele, amüsante Tage im PL-Labor und die *special edition* seiner Diplomarbeit,

ein großer Dank dem Rest der Mitarbeiter der Abt. Ionentechnik für die nette Atmosphäre, insbesondere sei *Herr Dr. J. Schubert* erwähnt,

und schließlich gilt mein Dank meiner Familie, die mich während des Studiums immer unterstützt hat.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-3986
Juni 2002
ISSN 0944-2952