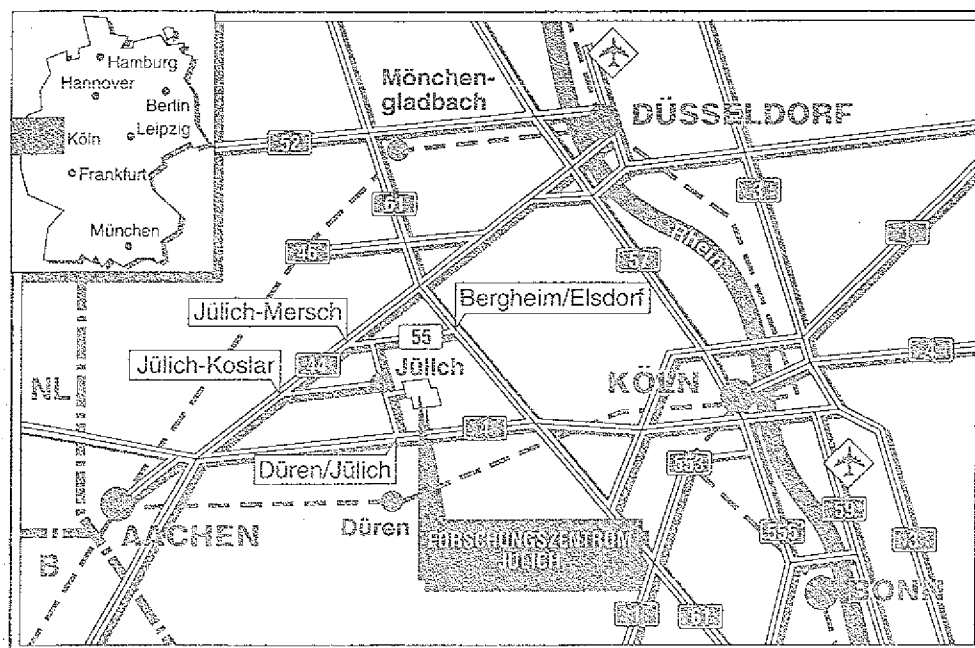


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Untersuchung von dünnen
Silizidschichten auf Silizium
mittels Elektronen-
spektroskopiemethoden**

Srdjan Popović



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2516

ISSN 0366-0885

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2516

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchung von dünnen Silizidschichten auf Silizium mittels Elektronen- spektroskopiemethoden

Srdjan Popović

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Theorie der Elektronenstreuung	5
2.1 Kinematik der Elektronenstreuung	6
2.2 Dielektrische Theorie	8
2.3 Dielektrische Funktion	10
2.4 Dielektrische Funktion für Vielschichtsysteme	13
2.5 Quantenmechanische Behandlung	14
3 Aufbau und Meßmethoden	17
3.1 Ultrahochvakuumapparatur	18
3.2 Elektronenspektrometer	19
3.3 Auger-Spektroskopie	22
3.4 Beugung langsamer Elektronen (LEED)	24
3.5 Elektronenstrahlverdampfer	25
3.6 Probenpräparation	28
4 Übergangsmetallsilizide	29
4.1 Depositionsmethoden	29
4.2 Silizidbildung	30
4.3 Reaktionskinetik	32
4.3.1 <i>Metallreiche Silizide</i>	34
4.3.2 <i>Monosilizide</i>	35
4.3.3 <i>Disilizide</i>	35
4.4 Epitaktisches Wachstum	36
4.5 Kristallstrukturen	41
4.5.1 <i>FeSi</i>	41
4.5.2 <i>FeSi₂</i>	42
4.5.3 <i>CrSi₂</i>	45
5 Eisensilizide	47
5.1 AES/EELS-Untersuchung	48
5.1.1 <i>Auger-Spektren</i>	48
5.1.2 <i>EEL-Spektren</i>	50
5.1.3 <i>Analyse und Diskussion</i>	53

5.2	HREELS-Untersuchung	55
5.2.1	<i>HREEL-Spektren</i>	55
5.2.2	<i>Analyse und Diskussion</i>	57
6	Chromsilizide	63
6.1	EELS-Untersuchungen	63
6.1.1	<i>Reaktion bei Zimmertemperatur</i>	64
6.1.2	<i>Phasenuntersuchung</i>	67
6.1.3	<i>Analyse und Diskussion</i>	69
6.2	HREELS-Untersuchung	74
6.2.1	<i>Analyse und Diskussion</i>	74
	Literaturverzeichnis	77
	Danksagung	83

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Inelastische Streuung des Elektrons an einer Kristalloberfläche . . .	7
2.2	Feldlinienverlauf eines langreichweitigen optischen Oberflächenplasmons oder -phonons	11
2.3	Dielektrische Funktion des harmonischen Oszillators	12
2.4	Mehrschichtsystem	13
Abb. 3.1	Schematische Darstellung des HREEL-Spektrometers	20
3.2	Auger Si L _{2,3} VV Übergang	23
3.3	Ausdringtiefe der Elektronen als Funktion der Energie	24
3.4	Elektronenstrahlverdampfer	26
3.5	Augerintensitäten als Funktion der Verdampfungszeit	27
Abb. 4.1	Ablauf der Silizidbildung	31
4.2	Übersicht der Übergangsmetallsilizide mit geringer Gitterfehlانpassung	38
4.3	Wachstumsmodelle	40
4.4	Tetragonale Kristallstruktur B20 von FeSi	41
4.5	Orthorhombische Kristallstruktur von β -FeSi ₂	43
4.6	β -FeSi ₂ -Gitterfehlانpassung	44
4.7	Hexagonale Kristallstruktur C40 von CrSi ₂	45
4.8	CrSi ₂ Gitterfehlانpassung	46
Abb. 5.1	Auger-Phasenuntersuchung	49
5.2	EEL-Spektren des Fe/Si(111)-Systems Reaktionsverlauf nach erfolgten Temperschritten	51
5.3	HREEL-Spektren von β -FeSi ₂	56
5.4	Reflexion/Transmission-Messungen an FeSi ₂	58
5.5	Effektive dielektrische Funktion des β -FeSi ₂ /Si-Systems	58
5.6	Oberflächenverlustfunktion des β -FeSi ₂ /Si-Schichtsystems	59
5.7	Vergleich der berechneten mit den gemessenen HREEL- Spektren der β -FeSi ₂ -Oberfläche	60
Abb. 6.1	EEL-Spektren der dünnen Chromschichten auf Si(111) Reaktion bei Zimmertemperatur	65

6.2	EEL-Spektren der dicken Chromschicht auf Si(111)	66
6.3	EEL-Spektren des Cr/Si(111)-Systems Reaktionsverlauf nach erfolgten Temperschritten	68
6.4	EEL-Spektren der CrSi ₂ -Verluststrukturen	69
6.5	HREEL-Spektrum von Si(111)(7x7)	75
6.6	HREEL-Spektrum von CrSi ₂	75

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse der Untersuchungen an dünnen Eisen- und Chromsilizidschichten (<100 Å) vorgestellt. Zur Charakterisierung der entstandenen Phasen werden folgende oberflächenempfindlichen Meßmethoden *in situ* angewendet: hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS), Auger-Spektroskopie (AES), Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) sowie die Beugung langsamer Elektronen (LEED). Mit ihrer Hilfe werden der Ablauf der Silizidbildung nach den Temper schritten im Bereich 380 - 760 °C verfolgt und die elektronischen und vibronischen Eigenschaften der auftretenden Silizidphasen analysiert.

Nach der Reaktion von 30 Å Fe mit Si(111) bilden sich im untersuchten Temperaturbereich zwei gut definierte, stabile Phasen aus. Zwischen 400 und 500 °C existiert das metallische FeSi.

Als nächste Phase entsteht das siliziumreichere β -FeSi₂, welches zwischen 550 und 680 °C stabil bleibt. Deutliche Hinweise auf seinen halbleitenden Charakter stammen von den HREELS-Messungen. Das Auftreten von gut ausgeprägten Ein- und Mehrfachverlusten sowie -gewinnen im fernen Infrarot-Energiebereich als Vielfaches von 50 meV wird der Anregung von Fuchs-Kliwer Oberflächenphononen zugeschrieben. Die Berechnung der HREEL-Verlustspektren erfolgt im Rahmen der dielektrischen Theorie der Oberflächenstreuung nach einem Mehrschichtmodell. Sie zeigen sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Sowohl der geringe $q_{||}$ -Übertrag als auch die festgestellte breite Verluststruktur mit dem Einsatzzpunkt bei 0.8 eV geben klare Argumente für die Existenz eines direkten Interbandübergangs im halbleitenden β -FeSi₂ bei 0.8 eV (1.55 µm).

Oberhalb von 680 °C bricht die geschlossene Eisensilizidschicht auf, so daß größere Bereiche des Si(111)-Substrats sichtbar werden.

Aus den dünnen Chromschichten (25 Å) auf Si(111) geht nach der Temperung als einzige stabile Phase CrSi₂ hervor. Sie bleibt in dem Temperaturbereich zwischen 440 und 600 °C stabil. HREELS-Messungen zeigen keine charakteristischen Strukturen im Energiebereich unterhalb von 1 eV sondern nur ein deutliches Kontinuum von Verlusten, welches auf ein metallisches Verhalten der dünnen CrSi₂-Schichten hindeutet. Chromdisilizid ist aus der Literatur als ein indirekter Halbleiter mit der Bandlücke von 0.3 eV bekannt. Strukturelle Abweichungen von der idealen hexagonalen Kristallstruktur, wie

sie z.B. bei Stapelfehlern auftreten, beeinflussen jedoch die elektronischen Eigenschaften des Schichtsystems auf kritische Weise.

Bei den aufgetragenen Chromschichten zeigt sich die große Vermischungstendenz mit Si schon bei Zimmertemperatur. EELS-Messungen weisen auf einen reagierten Bereich, der sich bis zu 25 Å erstreckt.

Ab 640 °C kommt es zu einer Anreicherung der Probenoberfläche mit Si. Analog zu dem Eisensilizid brechen dünne Chromsilizidfilme auf, wodurch wieder größere Bereiche des Si(111)-Substrats zum Vorschein kommen. Eine Segregation der Si-Atome an der Oberfläche kann ausgeschlossen werden, weil Volumenananregungen des Si-Substrats (Plasmonen) auftreten.

1 Einleitung

Metallische Silizide haben sich schon seit Mitte der sechziger Jahre in der Halbleiterindustrie als elektrische Verbindungen und Kontakte bewährt. Sie werden in der Herstellung von Schottky-Barrieren und Ohm'schen Kontakten eingesetzt. Zu den wichtigsten Forderungen, die an ein Kontaktmaterial gestellt werden, gehört neben dem niedrigen spezifischen Widerstand und Temperaturstabilität die Möglichkeit der Bildung von elektrisch isolierenden, thermisch stabilen Oxiden. Als eine Alternative zu dem polykristallinen Silizium bieten sich hierzu einige Übergangsmetallsilizide (z.B. CoSi_2 , NiSi_2) an, deren spezifischer Widerstand um eine Größenordnung niedriger ist als der vom hochdotierten poly-Si [1].

Das große Interesse gilt insbesondere den Siliziden mit definierter Ausrichtung und geringer Gitterfehlانpassung in Bezug auf das Si-Substrat – *epitaktische Silizide*. Sie zeigen einige wichtige Eigenschaften, die sie von den polykristallinen Silizidproben unterscheiden und zum Einsatz in der VLSI (Very Large Scale Integration) Technologie empfehlen. Hierzu gehört vor allem die niedrige Defektdichte, die eine Verbesserung der Leitfähigkeit sowie der Stabilität und Zuverlässigkeit der Schottky- und Ohm'schen Kontakte bewirkt. Ein anderer Vorteil der gut definierten, geordneten Struktur auf atomarer Skala besteht in der Möglichkeit interfacebezogene elektronische Eigenschaften (wie z.B. die Schottkybarrierenhöhe) genauer zu studieren.

Zahlreiche Forschungsaktivitäten widmen sich den epitaktisch gewachsenen Silizid/Silizium-Heterostrukturen, da die Prozeßintegration in die bewährte Technologie der Si-Bauelemente kostengünstig ohne große Umgestaltungen realisiert werden kann. So ist z.B. das epi-Si/epi- CoSi_2 /Si – Schichtsystem ein wichtiger Bestandteil von *metal-base* und *permeable-base* Transistoren [2].

Einer anderen Klasse von Übergangsmetallsiliziden gehören *die Silizide mit halbleitenden Charakter* wie z.B. $\beta\text{-FeSi}_2$, ReSi_2 , $\text{MnSi}_{1.7}$, CrSi_2 an [3]. Bei diesen Siliziden zeichnen sich neue Anwendungsbereiche in der Optoelektronik ab. Das $\beta\text{-FeSi}_2$ besitzt einen direkten Interbandübergang bei 0.8 eV [4], so daß der entsprechende Wert für die Wellenlänge von 1.55 μm dem Dispersionsminimum bei Glasfaserleitungen sehr nahekommt. Ob dieser direkte Übergang die absolute Bandlücke ist, steht zur Zeit noch zur Diskussion. Interessante Anwendungen als lichtemittierende Diode oder Laser auf der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Basis wären damit denkbar.

Obwohl den genannten halbleitenden Siliziden große technologische Bedeutung beigemessen werden kann, sind nur verhältnismäßig wenig Forschungsarbeiten an β -FeSi₂ und CrSi₂ vorhanden.

Die durchgeführten Untersuchungen mittels Elektronenspektroskopiemethoden sollten daher zusätzliche Erkenntnisse auf diesem Themengebiet liefern. Neben der Erforschung vom Bildungsverhalten dünner Eisen- und Chromschichten auf dem Si(111)-Substrat wurde der Klärung von elektronischen und vibronischen Eigenschaften entstandener Silizide nachgegangen.

In diesem Zusammenhang wurde die hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS) zur Analyse der niederenergetischen Anregungen in den getemperten Proben angewendet. Die theoretischen Grundlagen der inelastischen Streuprozesse, die zum wesentlichen Verständnis von HREEL-Spektren erforderlich sind, werden im Kapitel 2 erläutert.

Danach folgt die Beschreibung des apparativen Aufbaus und weiterer experimenteller Details, bevor im Kapitel 4 auf die allgemeinen Eigenschaften der Übergangsmetallsilizide eingegangen wird. Anschließend erfolgt die Darstellung der Meßergebnisse sowie deren Deutung und Diskussion.

2 Theorie der Elektronenstreuung

Zur Charakterisierung der Silizidschichten wurde in dieser Arbeit als wichtigste Untersuchungsmethode die hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie – HREELS angewendet. In diesem Abschnitt sollen die wesentliche Merkmale der theoretischen Behandlung des Streuprozesses erläutert werden. Am Ende des zweiten Kapitels wird ein Modell von Lambin und Vigneron zur Berechnung der Verlustspektren vorgestellt. Es bildet die theoretische Grundlage, die in Kombination mit experimentellen Ergebnissen zum größeren Verständnis des untersuchten Systems beiträgt.

Für die Beschreibung der inelastischen Streuung von Elektronen bei der Reflexion an einer Oberfläche werden 2 charakteristische Streumechanismen benötigt.

Erfolgt die Wechselwirkung mit den langreichweitigen Dipolfeldern der Oberflächenanregungen (Phononen, Plasmonen), so bezeichnet man diesen Vorgang als *Dipolstreuung*. Ihre Ursache ist die Wechselwirkung mit den dynamischen Dipolen der Ladungsdichtefluktuations sowie der adsorbierten Moleküle. Maximaler Streuquerschnitt ist bei niedrigen Einfallsenergien von 2 – 20 eV vorhanden. Aufgrund des geringen $q_{\parallel}$ – Übertrags konzentriert sich die Streuung in einen engen Raumwinkel um den Spiegelreflex.

Die Berechnung des Streuquerschnitts kann auf semiklassische Weise innerhalb der dielektrischen Theorie erfolgen [5]. Eine vollständige quantenmechanische Theorie für den Streuprozess wurde von Evans und Mills entwickelt [6]. In dem besonderen Fall von langwelligen Oberflächenanregungen ist der Streuquerschnitt für einzelne Streuprozesse identisch mit dem in [5].

Der andere charakteristische Streuprozess nennt sich *Stoßstreuung*. Diese beruht auf der Wechselwirkung des Elektrons mit den lokalisierten atomaren Potentialen der Oberflächenatome. Genaue Kenntnis der kurzreichweitigen Felder ist daher für weitere Aussagen unerlässlich. Im Vergleich zur Dipolstreuung erfolgt die Stoßstreuung insbesondere bei höheren Elektronenprimärenergien ($E_p > 100$ eV). Die gestreuten Elektronen verteilen sich in einen großen Raumwinkelbereich, d.h. die Streuung weist keine scharfe Winkellokalisierung auf.

Die theoretische Behandlung des Streuprozesses wird im folgenden im Rahmen der Dipolstreuung fortgesetzt, weil die HREELS-Messungen ausschließlich in Reflexionsgeometrie mit engem Empfangswinkel für rückgestreute Elektronen durchgeführt wurden.

2.1 Kinematik der Elektronenstreuung

Betrachtet wird ein Elektron, das an der Oberfläche eines halbumendlichen Kristalls reflektiert wird. Bei der inelastischen Wechselwirkung mit dem Festkörper erfolgt ein Energie- und Wellenvektorübertrag $q_{||}$ an kollektive Anregungen wie z.B. Phononen oder Plasmonen. Andere Wechselwirkungen können mit den Leitungsbandelektronen stattfinden (Intrabandstreuung) oder als Anregung der Valenzbandelektronen in die unbesetzten Zustände im Leitungsband (Interbandstreuung).

Das Elektron wird beschrieben durch seine Energie $E(k_0)$ und den Wellenvektor $\underline{k}_0$, bzw. nach der Streuung mit $E(k)$ und $\underline{k}$. Als Folge der 2-dim. Periodizität der Oberfläche ergeben sich Energie- und Wellenvektorerhaltung:

$$\hbar\omega_s = E(k) - E(k_0) \quad (1)$$

$$\underline{q}_{||} = \underline{k}_{||} - \underline{k}_{0||} \quad (2)$$

Geht man zum 3-dimensionalen Fall über, so wird Δk_z als freier Parameter benötigt, um die Bilanz der Erhaltungssätze zu ermöglichen. Δk_z steht nicht im Zusammenhang mit der Anregung, sondern wird nur von der Streugeometrie und der Energieerhaltung bestimmt.

Unter der Annahme, daß die Anregungsenergie $\hbar\omega_s$ wesentlich kleiner ist als die kinetische Energie des Elektrons findet folgende Näherung Anwendung [7]:

$$\begin{pmatrix} q_{||x} \\ q_{||y} \\ \Delta k_z \end{pmatrix} = k_0 \begin{pmatrix} \psi_E \sin\theta + \psi \cos\theta \cos\phi \\ -\psi \sin\phi \\ \psi_E \cos\theta - \psi \sin\theta \cos\phi \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\psi_E = \frac{\hbar\omega_s}{2E_0} \quad (4)$$

Die Winkel ψ , ϕ geben die Abweichung des Wellenvektors $\underline{k}$ von dem spiegelnd reflektierten $\underline{k}_s$ an. Ihre Definition ist aus Abb. 2.1 ersichtlich.

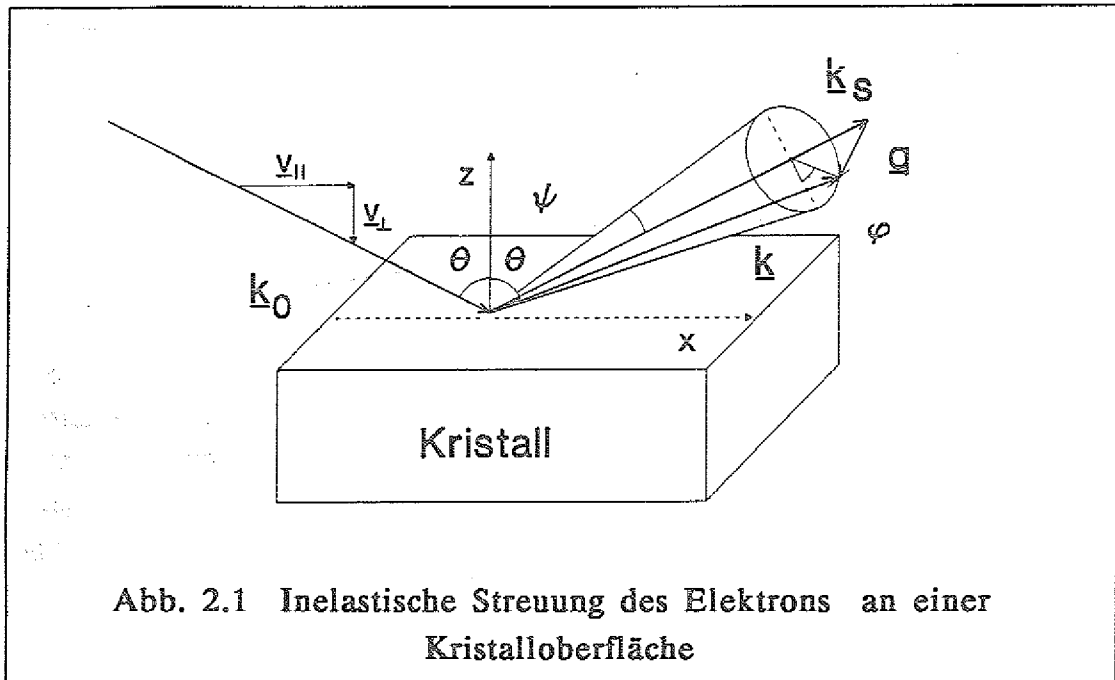


Abb. 2.1 Inelastische Streuung des Elektrons an einer Kristalloberfläche

Damit ergibt sich für die Komponente des Wellenvektorübertrags parallel zur Oberfläche:

$$q_{||} = k_0 \left[\sin\theta + \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega_s}{E_0}} \left(\sin\psi\cos\theta - \cos\psi\sin\theta \right) \right] \quad (5)$$

Als ein Beispiel der betreffenden Größenordnung seien an dieser Stelle einige Werte für die Streuung in der verwendeten Spektrometergeometrie aufgeführt.

Bei einem Einfallswinkel $\theta = 60^\circ$, $\psi = 1.8^\circ$, Primärenergie $E_0 = 5$ eV und der Verlustenergie von 50 meV beträgt der Wellenvektorübertrag ca. $0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Das Elektron wechselwirkt demzufolge nur mit den langwelligen kollektiven Anregungen mit $q_{||}$ im Zentrum der Brillouin-Zone.

Für einen solchen Fall niederenergetischer Anregungsprozesse ($\hbar\omega_s \ll E_0$) ergibt sich nach der Taylorentwicklung der Wurzel in Gl. (5) für den Impulsübertrag folgende vereinfachte Formel:

$$q_{||} = k_0 \left(\psi\cos\theta + \frac{\hbar\omega_s}{2E_0} \sin\theta \right) \quad (6)$$

Die Wechselwirkung des Elektrons mit den Oberflächenmoden (Plasmonen, Phononen) innerhalb der dielektrischen Streuung erstreckt sich über große Entfernungen von der Oberfläche hinweg. Ihre Reichweite verhält sich umgekehrt proportional zum geringen $q_{\parallel}$ -Übertrag. Ein *makroskopischer Beschreibungsansatz* im Rahmen der dielektrischen Theorie findet daher seine Berechtigung.

2.2 Dielektrische Theorie

Eine einfache und übersichtliche Deutung des Streuprozesses ermöglicht die klassische Behandlung im Rahmen der dielektrischen Theorie. Man betrachtet ein Elektron, das an der Oberfläche des halbumendlichen Festkörpers im Spiegelreflex gestreut wird. In dieser Beschreibung ist der Festkörper als ein Kontinuum mit der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ aufzufassen.

Der bei der inelastischen Streuung des Elektrons erfolgte Energieübertrag wird der Dämpfung seines Coulombfeldes im Innern des Festkörpers zugeschrieben. In diesem Bereich erfährt das Feld eine Abschirmung um den Faktor $2/(\varepsilon + 1)$ [8].

Der vollständige Energietransfer wird in der klassischen Elektrodynamik gemäß der folgenden Formel ausgedrückt [9]:

$$W = \int dt \int d\mathbf{r} \, \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \frac{d}{dt} \mathbf{D}_i(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

Mit $\mathbf{E}_i$, $\mathbf{D}_i$ werden elektrische Felder im Innern des Dielektrikums bezeichnet. Darin ist als Abschirmfaktor $2/(\varepsilon(\omega, q) + 1)$ die dielektrische Funktion des Mediums enthalten.

Unter Berücksichtigung der Fouriertransformierten von den Feldgrößen $\mathbf{E}_i$, $\mathbf{D}_i$ und der Entwicklung nach Oberflächenwellen entsteht ein neuer Ausdruck für den Energieübertrag vom Elektron zum Festkörper [10,11] :

$$W = \int_0^{\infty} d\omega \, \hbar \omega P_{cl}(\omega) \quad (8)$$

Der Term $P_{cl}(\omega)$ ist die klassische Verlustwahrscheinlichkeit. Sie beschreibt das Verlustspektrum nach der Einfachstreuung des Elektrons bei $T = 0$.

$$P_{cl}(\omega) = \frac{e^2}{\pi^3 \hbar \epsilon_0} \int_D d^2 q_{\parallel} \frac{q_{\parallel} v_{\perp}^2}{[q_{\parallel}^2 v_{\perp}^2 + (\omega - q_{\parallel} v_{\parallel})^2]^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, q_{\parallel}) + 1} \quad (9)$$

Die Integration erfolgt über den Bereich D der Wellenvektorüberträge, die nach der Energie- und Impulserhaltung parallel zur Oberfläche erlaubt sind, und von dem HREELS-Analysatorwinkel empfangen werden. Dies ist im allgemeinen Fall eine Ellipse, die in der Ebene senkrecht zum elastisch gestreuten $\underline{k}_s$ liegt. Sie wird durch die folgende Gleichung definiert [11]:

$$(q_x v_{\parallel} - \omega)^2 + [q_x^2 + (\Phi_A/\Phi_B)^2 q_y^2] v_{\perp}^2 = \omega^2 \cos^2 \omega \left[1 + \left(\frac{2E_0 \Phi_A}{\hbar \omega} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Φ_A , Φ_B sind halbe Achsen des Analysator-Empfangsraumwinkels, die in den Ebenen parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene liegen.

Dem kinematischen Faktor in der klassischen Verlustwahrscheinlichkeit der Gleichung (9) kann entnommen werden, daß die größte Wechselwirkung des Elektrons mit der Anregung in diesem einfachen Modell beim streifendem Einfall gelingt. Dann ist nämlich erfüllt:

$$v_{\parallel} = \frac{\omega}{q_{\parallel}} \quad (11)$$

d.h. die Komponente der Elektrongeschwindigkeit in Laufrichtung der Oberflächenwelle stimmt mit ihrer Phasengeschwindigkeit überein. Man sagt dazu auch, das Elektron "reitet" auf der angeregten Welle.

In diesem Fall vereinfacht sich der kinematische Faktor in Gl. (9) auf den Ausdruck $1/(q_{\parallel}^3 v_{\perp}^2)$, so daß größte Beiträge zur Verlustwahrscheinlichkeit von den kleinen $q_{\parallel}$ -Werten zu erwarten sind. Damit bestätigt sich erneut die Annahme, daß die Dipolstreuung in den Bereich geringer Wellenvektorüberträge um den Spiegelreflex erfolgt.

Aus der Gleichung (9) ist ersichtlich, daß wesentliche Strukturen des Verlustspektrums von der Oberflächenverlustfunktion $\text{Im} - \frac{1}{\varepsilon(\omega, q) + 1}$ geprägt werden. Sie besitzt eine Polstelle bei $\varepsilon_1(\omega) = -1$ und kleinem ε_2 , die der Anregung von Oberflächenpolarisationswellen entspricht, deren Feldlinien weit ins Vakuum reichen (siehe Abb. 2.2).

2.3 Dielektrische Funktion

Die dielektrische Funktion des Halbraums wird durch freie Ladungsträger, Interbandübergänge und optisch aktive Phononen bestimmt. Ihre Beiträge setzen sich auf folgende Weise zusammen [12]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \chi_{\text{El}}(\omega) + \chi_{\text{Ph}}(\omega) \quad (12)$$

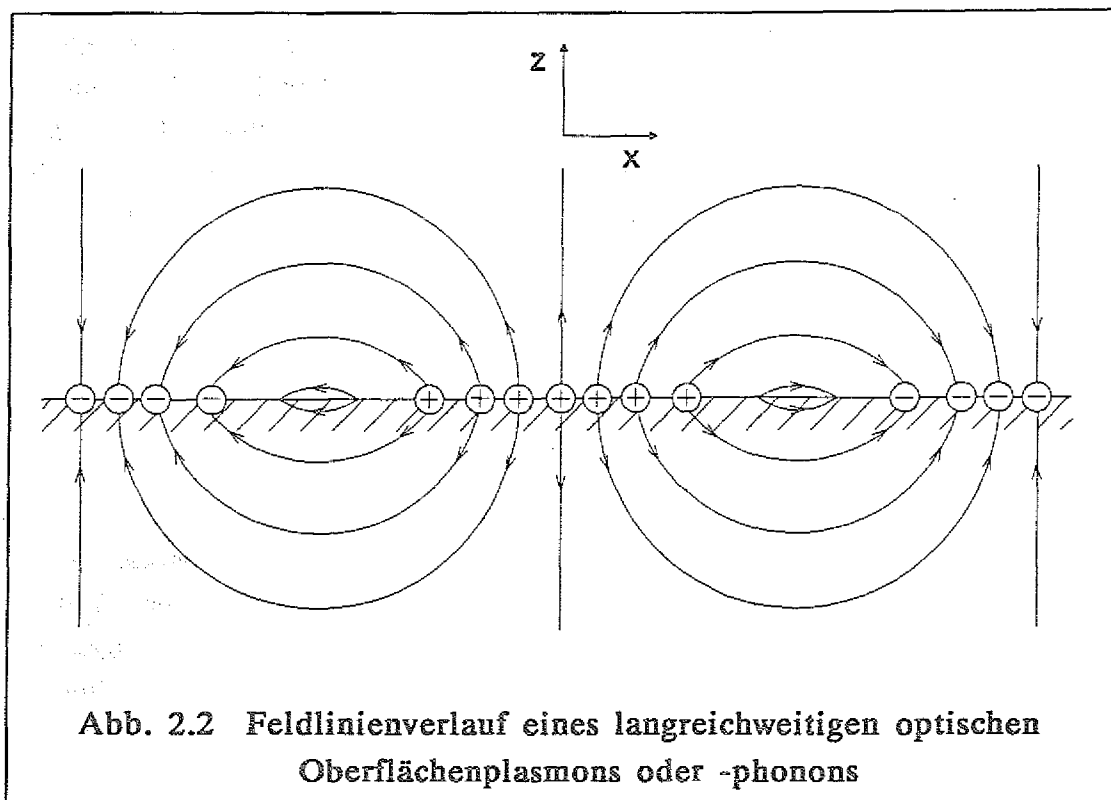
Innerhalb dieser Gleichung sind neben dem hochfrequenten Teil $\varepsilon(\infty)$ die Suszeptibilitäten der *freien Leitungsbandelektronen* $\chi_{\text{El}}(\omega)$ und der *Phononen* $\chi_{\text{Ph}}(\omega)$ berücksichtigt worden. Im folgenden wird auf die einzelnen Beiträge ausführlicher eingegangen.

Der Einfluß von *Plasmonen* wird in der Theorie von Drude behandelt. In diesem Modell beschreibt man das Verhalten von Metallen oder Halbleitern mit hoher Konzentration an freien Ladungsträgern, wie z.B. dotierte Halbleiter. Ausgehend von der Verschiebung des Elektronengases mit einer Ohm'schen Dämpfung γ wird die Bewegungsgleichung der Elektronen aufgestellt.

Nach dem Ersetzen der Elektronenverschiebung durch die Polarisation ergibt sich der Ausdruck für die dielektrische Funktion vom freien Elektronengas [13]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{i\omega_p^2\varepsilon_0}{\sigma(\omega)}\omega} \quad (13)$$

$$\text{mit } \omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \quad (14)$$



ω_p ist die Frequenz der longitudinalen Eigenschwingung des freien Elektronengases (Plasmonfrequenz). Die entsprechenden Energien der Eigenschwingungen von den Leitungsbandelektronen liegen zwischen 3 und 20 eV.

In die Berechnung der Plasmonenergie $\hbar\omega_p$ geht neben den oben aufgeführten Konstanten nur noch die Elektronenkonzentration n hinein. Das Drude-Modell schließt nicht die Wechselwirkung der Plasmonen mit den Interbandübergängen ein. In der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ müssen deswegen auch Beiträge von den *Volumeninterbandübergängen* sowie von den Oberflächenzuständen induzierte Übergänge der Elektronen berücksichtigt werden. Bei den d-Metallen liefern Volumeninterbandübergänge der Elektronen aus den d-Bändern oberhalb des Fermi-niveaus zusätzliche Beiträge zur dielektrischen Funktion. Dies führt dazu, daß der Nulldurchgang von $\epsilon_1(\omega)$ und somit auch die Plasmafrequenz stark verschoben wird.

Einen weiteren Einfluß auf die dielektrische Funktion üben *transversal optische Phononen* aus. Ihre Beschreibung basiert auf der Annahme harmonischer Oszillatoren, die nach gegenläufiger Verschiebung unterschiedlich geladener Kristalluntergitter entstehen. Die Auslenkung der Moleküle mit dem Dipolmoment $\underline{p}$ führt zu der benötigten Bewegungsgleichung. Über die Polarisation des Mediums gelangt man schließlich zur dielektrischen Funktion des harmonischen Oszillators [13]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \omega_{\text{TO}}^2 \quad (15)$$

In der statischen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(0)$ ist die Polarisierbarkeit α und die Dipolanzahldichte N/V enthalten. Der Verlauf der komplexen Funktion ist in der Abb. 2.3 separat für Real- und Imaginärteil $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ angegeben.

ε_2 spiegelt die Dämpfung des Systems wieder, wobei γ ihrer Halbwertsbreite entspricht. Wesentliche Strukturen in der Oberflächenverlustfunktion $\text{Im}(\varepsilon(\omega)+1)^{-1}$ tauchen auf, wenn $\varepsilon_1 = -1$ und Imaginärteil ε_2 kleinen Wert annimmt.

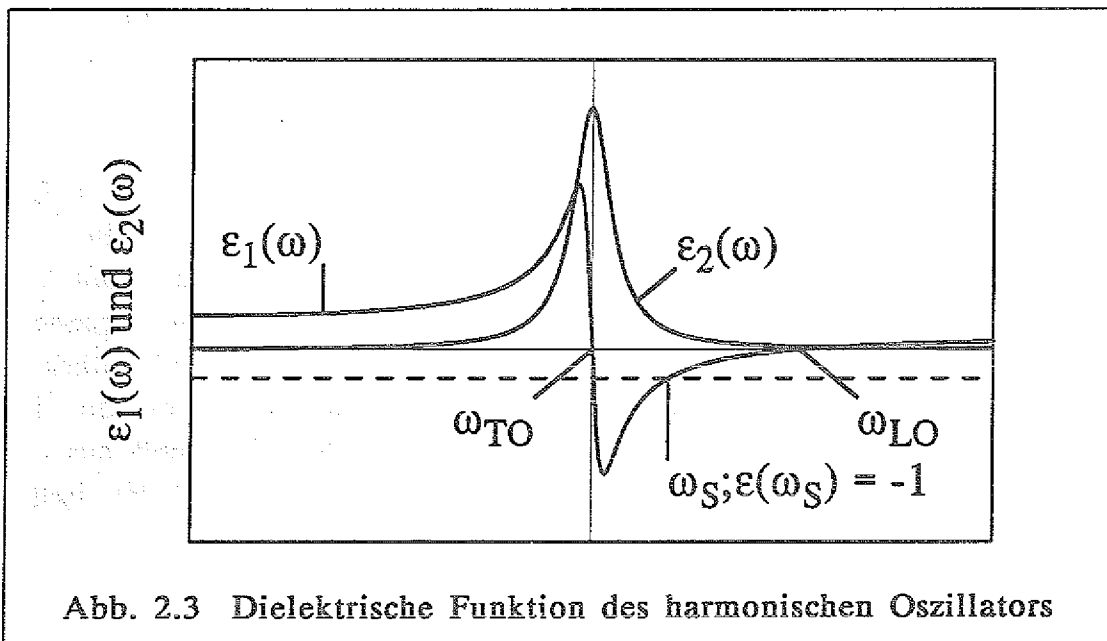


Abb. 2.3 Dielektrische Funktion des harmonischen Oszillators

Solche Strukturen stellen die Anregung von Oberflächenplasmonen dar, die unter dem Namen *Fuchs - Kliever Phononen* bekannt sind [14,15]. Wie aus der Abb. 2.2 zu entnehmen ist, zeigen solche Phononen weder longitudinalen noch transversalen Charakter. Sie sind eine neue Lösung der Maxwell'schen Gleichungen in Anwesenheit einer Oberfläche.

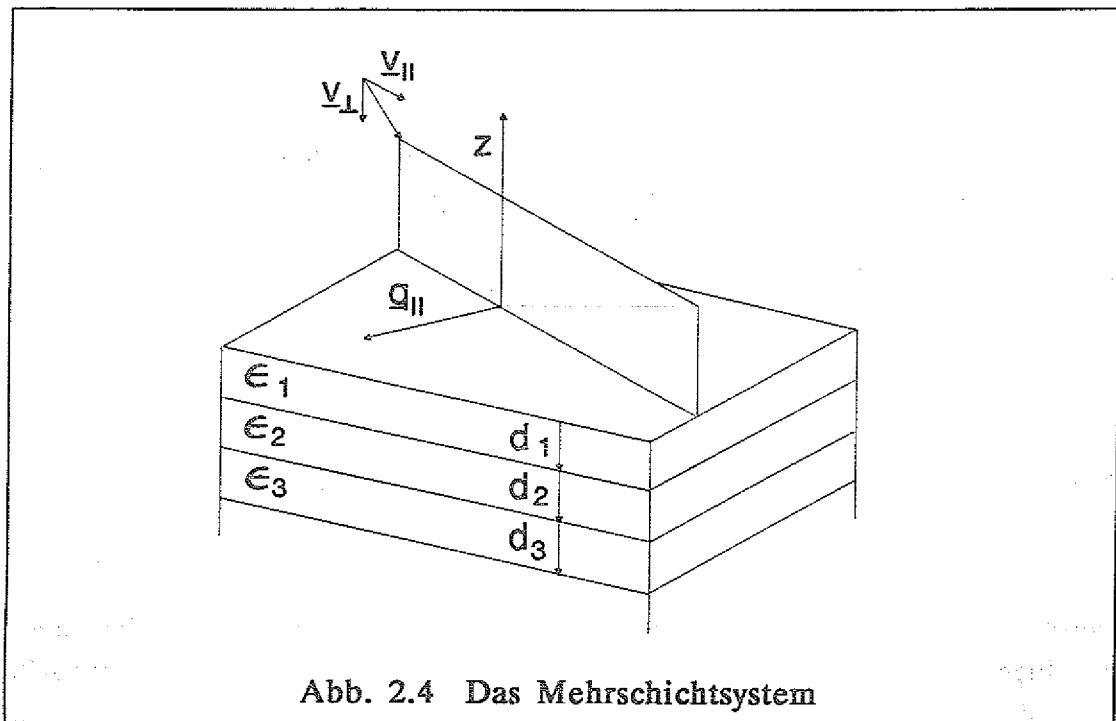


Abb. 2.4 Das Mehrschichtsystem

2.4 Dielektrische Funktion für Vielschichtsysteme

Die bisher erläuterte Behandlung der dielektrischen Funktion beschränkte sich auf die einfache Geometrie einer halbumendlichen Schicht. Führt man ein anderes System ein, bestehend aus mehreren homogenen Schichten, so werden diese jeweils durch ihre eigene dielektrische Funktionen $\epsilon_i(\omega)$ repräsentiert.

Das Mehrschichtsystem kann auf ein Einschichtsystem reduziert werden, welches mit einer effektiven dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ beschrieben wird. Für ein aus n Schichten bestehendes Mehrschichtsystem auf dem als halbumendlich angenommenen Substrat wird die effektive dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ nach einem Modell von Lambin et al. berechnet [10,11]. Der unendliche Bruch in der Gleichung wird beendet, indem für b_{n+1} Null eingesetzt wird.

$$\tilde{\epsilon}(\omega, q_{||}) = a_1(\omega) - \frac{b_1^2(\omega)}{a_1(\omega) + a_2(\omega) - \frac{b_2^2(\omega)}{a_2(\omega) + a_3(\omega) - \frac{b_3^2(\omega)}{a_3(\omega) + a_4(\omega) - \dots}}} \quad (16)$$

mit

$$a_j(\omega) = \frac{\epsilon_j(\omega)}{\tanh(q_{||} d_j)} \quad b_j(\omega) = \frac{\epsilon_j(\omega)}{\sinh(q_{||} d_j)} \quad (17,18)$$

Bei einer Schicht auf dem Substrat ergibt sich nach der obengenannten Formel:

$$\tilde{\epsilon}(\omega, q_{\parallel}) = \frac{1 + \Delta \exp(-q_{\parallel} d)}{1 - \Delta \exp(-q_{\parallel} d)} \quad \Delta = \frac{\epsilon_b - \epsilon_s}{\epsilon_b + \epsilon_s} \quad (19,20)$$

Mit Hilfe dieses Modells werden epitaktisch aufgewachsene dünne Schichten, sowie die Anreicherungs- und Verarmungsrandschichten charakterisiert.

2.5 Quantenmechanische Behandlung

Durch Mehrfachstreuung verursachte Gewinne sowie Verluste, die bei einer beliebigen Substrattemperatur entstehen, erfordern die quantenmechanische Behandlung des Streuvorganges. Erste Ansätze hierzu wurden im Rahmen einer semiklassischen Theorie von Lucas und Šunjić entwickelt [5]. In erster Näherung wird das Elektron als ein klassisches Teilchen betrachtet, das sich entlang einer geradlinigen Bahn bewegt. Die kollektiven Anregungen (wie z.B. optische Phononen oder Plasmonen) hingegen werden quantenmechanisch beschrieben. Auf sie wirkt das Elektron wie eine lineare zeitabhängige Störung.

Innerhalb dieser Theorie konnten zum ersten Mal die HREEL-Spektren von ZnO erfolgreich interpretiert werden [16]. Die späteren vollständigen quantenmechanischen Berechnungen von Evans und Mills [6] bestätigten diese Ergebnisse.

Die zur Deutung der gemessenen HREEL-Spektren angewendete Theorie von Lambin et al. [17] stützt sich auf die erwähnte semiklassische Betrachtungsweise der Oberflächenstreuung. Dabei gibt $P(\omega, T)$ die Wahrscheinlichkeit mit der das Elektron einen Energietransfer zu der Anregung erfährt. Hierzu sind entweder Emissions- ($\omega > 0$) oder Absorptionsprozesse ($\omega < 0$) notwendig. Es wird desweiteren angenommen, daß die Anregungen als unabhängige Bosonen aufgefaßt werden können, die bei $t = -\infty$ im thermischen Gleichgewicht sind. In diesem Fall gilt:

$$P(\omega, T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} P(t, T) \quad (21)$$

$$\text{mit } P(t, T) = \exp \left\{ - \int_0^\infty d\omega' \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) P_{cl}(\omega') (1 - \cos \omega' t) \right. \\ \left. - i \int_0^\infty d\omega \sin(\omega' t) P_{cl}(\omega') \right\} \quad (22)$$

Eine anschauliche Deutung des Berechnungsformalismus ermöglicht die Betrachtung von nur einem Oszillator mit der Frequenz ω_s , der z.B. als ein ungedämpftes Fuchs-Kliwer-Oberflächenphonon interpretiert werden kann, wobei $\varepsilon(\omega_s) = -1$ gilt. Damit ergibt sich für die klassische Verlustwahrscheinlichkeit:

$$P_{cl}(\omega) = A \delta(\omega - \omega_s) \quad (23)$$

A – positive Konstante

Daraus folgt eine Reduzierung von $P(\omega, T)$ auf eine Reihe von ganzzahligen vielfachen Deltapeaks von ω_s .

$$P(\omega, T) = \sum_n C_n \delta(\omega - n\omega_s) \quad (24)$$

mit

$$C_n = \exp \left(-A \coth \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \right) I_n \left(A / \sinh \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \right) \exp \frac{n\hbar\omega_s}{2kT} \quad (25)$$

I_n – modifizierte Besselfunktion erster Art

Bei sehr niedrigen Temperaturen ($kT \ll \hbar\omega_s$) unterliegen die Intensitäten der Verluststrukturen in der Gl. (25) einer Poissonverteilung:

$$C_n = e^{-A} \frac{A^n}{n!} \quad n \geq 0 \quad (26)$$

Das Verhältnis des n -fachen Gewinns zum n -fachen Verlust wird für eine beliebige Temperatur durch den Boltzmannfaktor gegeben:

$$\frac{C_{-n}}{C_n} = e^{-\frac{n\hbar\omega_s}{kT}} \quad (27)$$

Der bisher erläuterte Fall läßt sich auf eine diskrete Reihe von ungedämpften Oszillatoren erweitern, so daß $P(\omega, T)$ noch analytisch bestimmt werden kann. Für den allgemeinen Fall des kontinuierlichen Anregungsspektrums muß die Verlustwahrscheinlichkeit jedoch numerisch nach der Formel in der Gl. (21) berechnet werden.

3 Aufbau und Meßmethoden

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden folgende Meßmethoden angewendet:

- inelastische Elektronenstreuung (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy – HREELS),
- Elektronen – Energie – Verlust – Spektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS),
- Auger-Spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy – AES), sowie die
- Beugung langsamer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction – LEED).

Wegen der hohen Oberflächenempfindlichkeit dieser Untersuchungsmethoden müssen besondere Maßnahmen ergriffen werden, um die Oberfläche der Probe vor unerwünschten Kontaminationen zu schützen. So wird z.B. die Probenoberfläche bei einem Restgasdruck von 10^{-4} Pa (ca. 10^{-6} Torr) innerhalb von einer Sekunde mit einer Molekülschicht bedeckt [18]. Aus diesem Grunde wurden alle Messungen in einer Ultrahochvakuumapparatur durchgeführt. Ihre Beschreibung ist im nächsten Kapitel gegeben.

In den darauffolgenden Abschnitten wird auf die obengenannten Meßverfahren eingegangen. Darin sind Angaben über wesentliche Merkmale, Einsatzgebiete sowie experimentelle Daten enthalten.

3.1 Ultrahochvakuumapparatur

Die Versuchsapparatur besteht aus einem großen Edelstahlrezipienten und einer Schleusenkammer. In der großen Kammer befinden sich die Oberflächenanalysegeräte. Sie sind in zwei übereinander liegenden Arbeitsebenen angeordnet.

- In der oberen Ebene ist ein 4-Gitter LEED-Optik-System, ein Zylinder-
spiegelanalysator (CMA) mit integrierter Elektronenquelle für AES und
EELS und ein Elektronenstrahlverdampfer für die Deposition von Fe
und Cr-Atomen auf einem 2 3/4"-Flansch angebracht. Der LEED-
Schirm kann von der gegenüberliegenden Seite durch ein 8"-UHV-
Fenster direkt eingesehen werden. In dieselbe Ebene führt der Weg
einer Transferstange, mit der die Probe von der Schleusenkammer in
die Analysenkammer transferiert wird. Beide Kammern sind durch ein
Plattenventil voneinander getrennt.
- In der unteren Ebene befindet sich das Spektrometer für hoch-
auflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie. Um den störenden
Einfluß des Erdmagnetfeldes auf die Bewegung der Elektronen zu
minimieren, ist die Kammer von innen mit hochpermeablen Conetic-
Blechzylindern ausgekleidet. Auf diese Weise gelingt es, das Erdmagnet-
feld im Innern der Kammer auf 15 – 30 mG zu begrenzen.

Das Abpumpen des Rezipienten übernimmt eine 300 l/s Ionenpumpe mit einem
Titansublimator. Weitere Erhöhung der Pumpleistung wird mit Hilfe eines
Kryoschildes verwirklicht. Zur Abkühlung verwendet man flüssigen Stickstoff.
Der auf diese Weise erreichte Enddruck beträgt 9×10^{-9} Pa (7×10^{-11} Torr).

Zum Evakuieren der Schleusenkammer wird eine Turbomolekularpumpe ver-
wendet. Für die Erzeugung des Vordrucks dient ein Pumpstand von Balzers,
bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschieberpumpe als
Vorpumpe. Damit wird der Restgasdruck in der Schleuse auf ca. 10^{-5} Pa
reduziert.

3.2 Elektronenspektrometer

Das Elektronenspektrometer setzt sich aus einer Elektronenquelle, dem Monochromator und dem Analysator sowie einem abbildenden Linsensystem zusammen. Die Elektronen werden von der direkt beheizten Wolfram-Kathode emittiert. Dabei entsteht ein breites Elektronenenergiespektrum, dessen Energieverteilung der Maxwell-Verteilung entspricht. Die Halbwertsbreite dieses Spektrums wird von der Kathodentemperatur T_k bestimmt [19]:

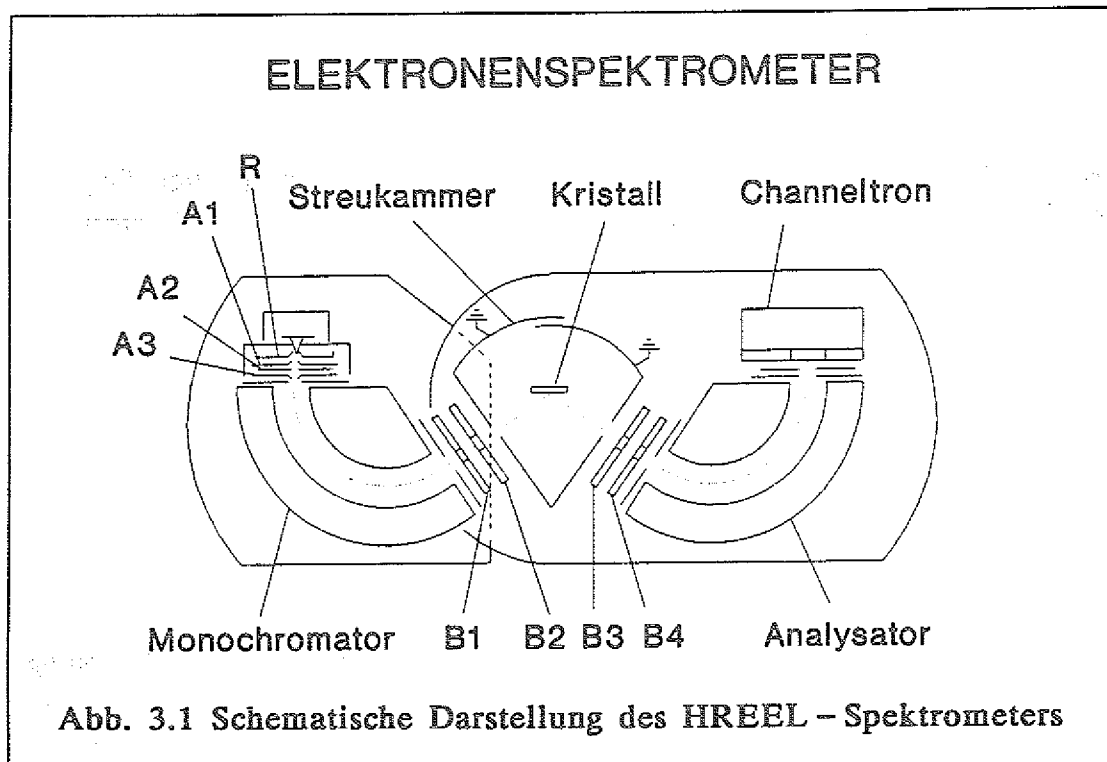
$$\Delta E_k = 2.54 k_B T_k \quad (28)$$

Gemessene Werte liegen zwischen 0.3 und 0.5 eV. Um kollektive Anregungsmoden in der Probe untersuchen zu können (z.B. Phononen ca. 50 meV, Leitungsbandplasmonen einige hundert meV), wird wegen der niedrigen Quantenenergien und der geringen Linienbreiten von einigen meV eine Spektrometerraufösung von wenigen meV benötigt.

Die notwendige Monochromatisierung sowie die Fokussierung der Elektronen wird in einem elektrostatischen Linsensystem verwirklicht, welches aus zwei 127°-Segmenten eines Zylinderkondensators aufgebaut ist. Die Steuerung des Elektronenstroms im Spektrometer erfolgt durch die Variation der Potentiale des Blendensystems (in Abb. 3.1 als Repeller R, A_1 - A_3 und B_1 - B_4 gekennzeichnet).

Mit Hilfe der Potentiale an den Blenden B_1 und B_2 werden die monochromatisierten Elektronen auf die gewünschte Primärenergie beschleunigt. Die Blenden B_3 und B_4 bewirken das Abbremsen der Elektronen nach der Reflexion am Kristall. Sie sind symmetrisch angeordnet, um Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 5-20 eV analysieren zu können, die geringe Energie- und Wellenvektorüberträge erfahren haben. Im Elektronenvervielfacher (Channeltron) werden die gestreuten Elektronen in Form von Spannungspulsen registriert.

Eine schematische Darstellung des Spektrometers zeigt die Abb. 3.1.



127°-Zylinderkondensatoren benutzt man wegen ihrer guten Fokussierungseigenschaften. Zugleich ist die Energieselektion der Elektronen gegeben. Sie wird durch das Anlegen einer Potentialdifferenz ΔU zwischen den Segmentplatten des Zylinderkondensators realisiert. Das Zylinderfeld können nur die Elektronen verlassen, deren Zentrifugalkraft mit der Feldkraft übereinstimmt. In die Bestimmung der benötigten Durchlaßenergie E_0 gehen neben der Potentialdifferenz ΔU noch die Radien der inneren und äußeren Elektrode r_I und r_A ein [20].

$$E_0 = \frac{e \Delta U}{2 \ln \frac{r_A}{r_I}} \quad (29)$$

Eine umfassende Beschreibung der geometrischen Größen und weiterer Aufbau-details ist in [21] gegeben. Für das verwendete Spektrometer ergibt sich aus dieser Quelle:

$$E_0 = 1.7 e \Delta U \quad (30)$$

Die relative energetische Auflösung $\Delta E_{1/2}/E_0$ wird von den Breiten des Eintritts- und Austrittsspalt b_1 und b_2 , dem Sollbahnradius r_0 und der Winkeldivergenz des Elektronenstrahls am Eingangspalt α bestimmt [22]:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{E_0} = \frac{b_1 + b_2}{2 r_0} + \frac{4}{3} \alpha^2 \quad (31)$$

$\Delta E_{1/2}$ – Halbwertsbreite des Energiespektrums am Detektor
(Absolute Auflösung)

E_0 – Sollbahnenergie (Durchlaßenergie)

Aus der Formel (31) ist ersichtlich, daß eine Verringerung der Durchlaßenergie zur Verbesserung der absoluten Auflösung beiträgt. In der Praxis wird E_0 unterhalb von 1 eV gehalten. Die Elektronen werden erst von den Linsen B_1 und B_2 auf die gewünschte Primärenergie (5 – 20 eV) beschleunigt. Wegen der unvermeidlichen Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit des Zylindermaterials existiert eine Untergrenze für die Sollbahnenergie.

Im direkten Durchschuß der Elektronen vom Monochromator zum Analysator (ohne Probe) erreicht man einen Strom von ca. 10 pA, wobei die energetische Auflösung 7 meV beträgt. Diese Größen zeigen eine gegenläufige Tendenz:

$$j \approx (\Delta E_{1/2})^{5/2} \quad (32)$$

Daher muß ein Kompromiß zwischen dem Strahlstrom und der Auflösung akzeptiert werden. Äußere Felder können sich störend auf die Funktionsweise des Spektrometers auswirken. Zu den vorbeugenden Maßnahmen gehört das Erden der Probe, damit das Innere der Streukammer feldfrei bleibt. Außerdem sind alle Oberflächen des Spektrometers mit Graphit bestrichen. Dies bewirkt die Nivellierung der Austrittsarbeiten sowie die Verhinderung lokaler Raumladungseffekte.

Zusammenfassend sind in den nächsten Zeilen wesentliche Forderungen an ein HREEL – Spektrometer aufgelistet. Von ihm ist zu erwarten:

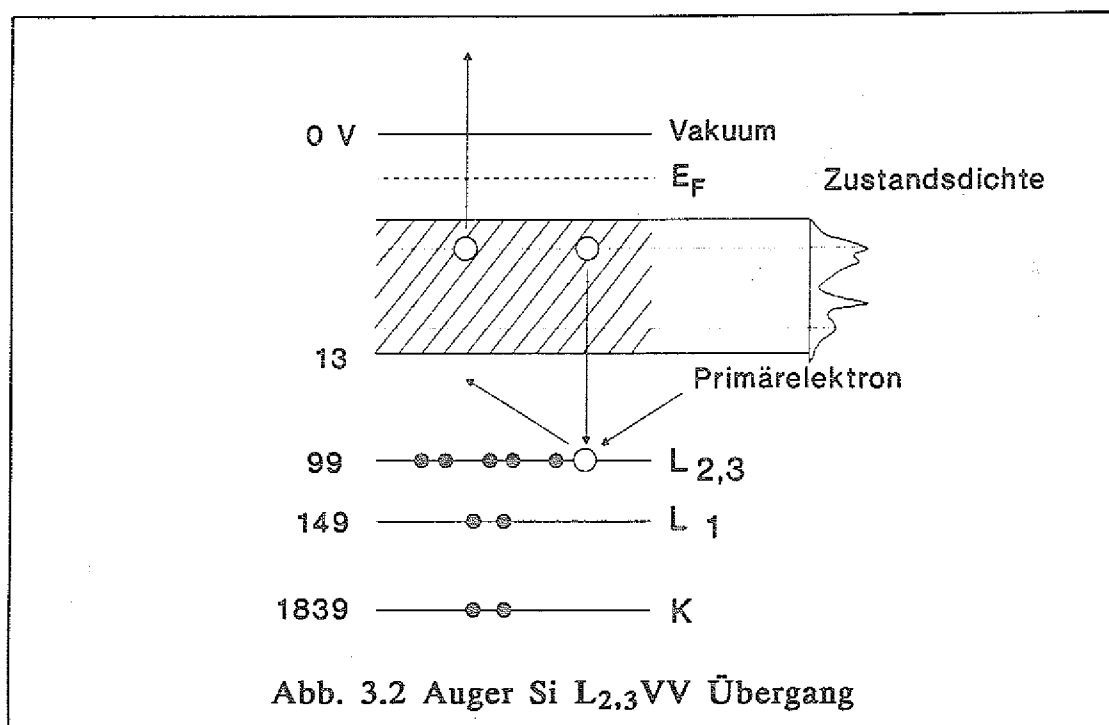
- – *gute Auflösung* (unterhalb von 10 meV im Direktstrahl ohne Probe)
- – *geringer Untergrund* im Energieverlustbereich bei gleichzeitig möglichst großem Elektronenstrom im nA bis pA Bereich
- – *gute Winkelauflösung* von $1 - 3^\circ$
- – *variable Verstellung* der *Primärenergie* der Elektronen sowie des *Streuwinkels*

Alle gemessenen HREEL – Spektren sind in Reflexionsgeometrie bei einem Einfallswinkel von 60° zur Probennormalen aufgenommen worden. Die verwendeten Primärenergien der Elektronen lagen zwischen 5-20 eV. Auf den atomar sauberen Si(111) Oberflächen wurden Halbwertsbreiten des elastisch gestreuten Peaks von 13 meV erreicht.

3.3 Auger – Spektroskopie

Diese Meßmethode wird für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche verwendet. Ein anderes Einsatzgebiet besteht in der Untersuchung von Wachstumsprozessen an Oberflächen.

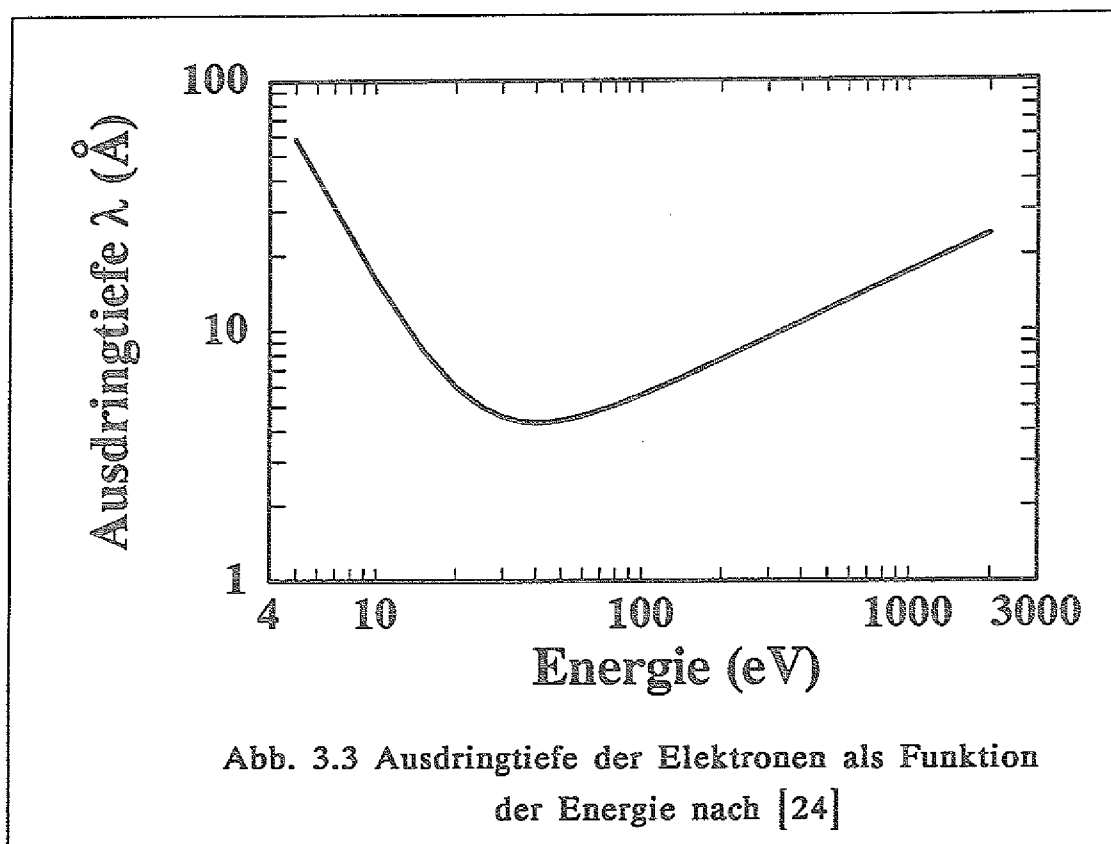
Dem Meßprinzip liegt der *Auger – Effekt* zugrunde. Während der Messung werden Elektronen mit Primärenergien von 1 – 3 keV auf den Festkörper geschossen. Eine Folge davon ist die Ionisation der Kristallatome. Dadurch entsteht in der inneren Schale des Atoms eine Lücke, die mit einem Elektron aus den energetisch höherliegenden Rumpfniveaus oder aus dem Valenzband aufgefüllt wird. Die freiwerdende Energie wird an ein Elektron vom äußeren Rumpfniveau (oder Valenzband) strahlungslos abgegeben. Seine Energie reicht aus, um den Festkörper zu verlassen. In dem Nachweisprozeß werden diese Elektronen auf ihre kinetische Energie analysiert.



Das Augerelektron besitzt eine elementspezifische kinetische Energie. Damit ist die chemische Identifikation der Oberflächenatome möglich. Ein Beispiel des Si $L_{2,3}VV$ Auger-Übergangs ist in Abb. 3.2 gegeben.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Auger-Spektroskopie beruht auf der niedrigen Ausdringtiefe der angeregten Augerelektronen. In Abb. 3.3 ist die Abhängigkeit der Ausdringtiefe von der kinetischen Energie der Elektronen aufgezeichnet. Für Augerelektronen betragen die Ausdringtiefen 5 – 15 Å [23]. AES ermöglicht demnach Aussagen über die chemische Sauberkeit der obersten Atomlagen im Festkörper. Kontaminationen vom hundertstel einer Monolage liegen noch innerhalb der Nachweisgrenze.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auger-Spektroskopie zur Untersuchung der Probenoberfläche auf Verunreinigungen (Kohlenstoff, Sauerstoff) sowie zur Kontrolle der gebildeten Silizidphasen verwendet. Die Auger-Spektren wurden als erste Ableitung des Analysatorsignals aufgenommen. Die Primärenergie der Elektronen betrug 2 keV.



Die Elektronen-Energie-Verlust-Spektren sind als zweite negative Ableitung des Analysatorsignals gemessen worden bei Primärenergien zwischen 100 und 300 eV. Für beide Meßverfahren wurde eine Modulationsspannung von 1 eV (peak-to-peak) benutzt. Die Energieauflösung betrug etwa 1 eV.

3.4 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Periodizität der obersten Atomlagenstruktur der Probenoberfläche wurde mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen verifiziert. Wegen ihrer einfachen Handhabung ist diese Prüfmethode ein Standardbestandteil vieler UHV - Apparaturen.

Die Elektronen mit einer Primärenergie zwischen 10 und 200 eV werden dabei senkrecht auf die Probe geschossen. Wegen ihrer geringen Energie haben solche Elektronen nur eine Eindringtiefe von 4-5 Å. Damit ist die Annahme gültig, daß die Beugung an der zweidimensionalen Struktur der Oberfläche stattfindet.

Die Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit dem periodisch angeordneten Kristallgitter wird im Rahmen der dynamischen LEED-Theorie beschrieben [25]. Das durch die Interferenz der gestreuten Elektronen erzeugte Beugungsbild des reziproken Gitters wird auf dem Phosphorschirm abgebildet. Beiträge hierzu liefern nur geordnete Bereiche der Kristalloberfläche, deren Ausdehnung größer ist als die entsprechende Kohärenzlänge der Elektronen. Sie wird bestimmt von der Wellenlänge λ , Energieunschärfe $\Delta E/E$ und Divergenz β der einfallenden Elektronen.

Die Kohärenzlänge L kann nach folgender Formel genähert werden [26]:

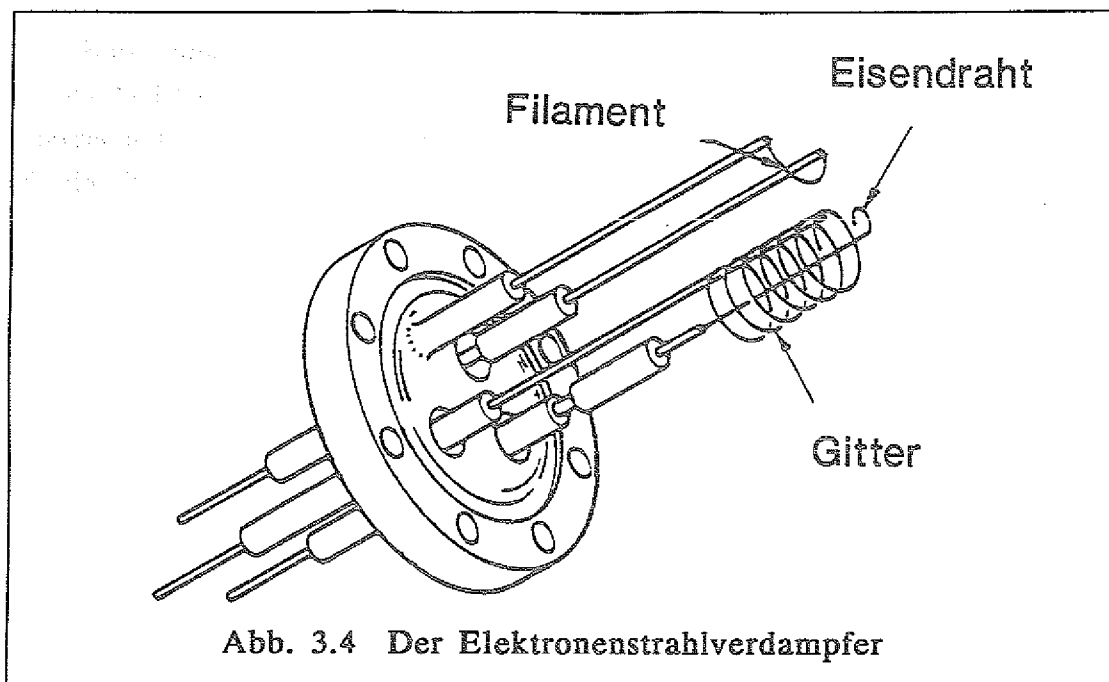
$$L \approx \frac{\lambda}{2\beta \sqrt{1 + (\Delta E/E)^2}} \quad (33)$$

Für $\Delta E = 0.5$ eV (thermische Breite der Elektronen) und $2\beta = 0.01$ rad wird die Kohärenzlänge für Elektronen mit der Energie von 80 eV etwa 100 Å.

3.5 Elektronenstrahlverdampfer

Für eine definierte Deposition von Fe- bzw. Cr-Atomen auf das Si-Substrat wurde ein selbstgebauter Elektronenstrahlverdampfer benutzt. In der Konstruktion ist eine Idee von Waldrop und Grant weiterverfolgt worden, die sehr niedrige und stabile Verdampfungsraten ermöglicht [27].

Das Erhitzen der obengenannten Quellen geschieht mit thermisch emittierten Elektronen, die von einem Wolfram-Filament stammen. Infolge des gezielten Elektronenbeschusses wird nur ein kleiner Teil des Quellmaterials (im Idealfall nur die Spitze des Verdampferguts) heiß, wodurch der Verdampfer für UHV-Anwendungen Vorteile aufweist gegenüber den direkt beheizten Verdampfern und Knudsenzellen.



Das *Filament*, bestehend aus 0.1 mm dicken W-Draht wird direkt beheizt. In der Mitte des spiralförmigen Gitters aus 0.8 mm starken W-Draht befindet sich als Verdampferquelle der hochreine *Fe-Draht* (Reinheitsgrad 99.99%). Dieser ist gegenüber der *Elektronenquelle* (Massepotential) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV vorgespannt. Das Gitter liegt auf negativem Potential, um den unteren Teil der Quelle von den ankommenden Elektronen abzuschirmen. Anhand der Variation sowohl der Gitterspannung als auch der Filamentspannung läßt sich die erforderliche Verdampfungsrate einstellen.

Beim Verdampfen von Cr mußte eine Korrektur des Aufbaus vorgenommen werden, weil kein hochreiner Cr-Draht, sondern nur Cr-Kristallite am Markt erhältlich sind. Ein etwa 5 mm großer Cr-Kristallit mit der 99.99% Reinheit wurde in ein nach unten konisch zulaufendes Wolframdrahtkörbchen mit 6 Windungen gelegt.

Mit der veränderten Verdampfungsgeometrie ergab sich ein etwas höherer Quellstrom von 1.3 mA im Gegensatz von 0.8 mA beim Eisen. Die Verdampfungsraten lagen zwischen 1 und 10 Å pro Minute.

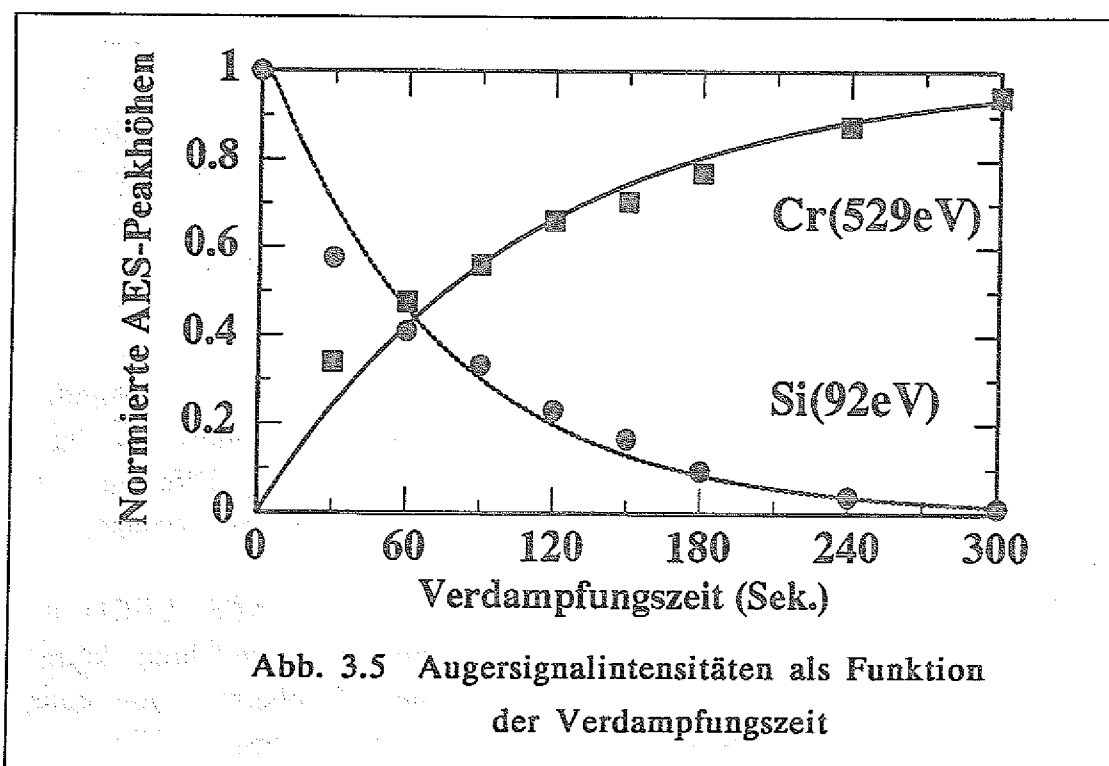
Zur Kontrolle der Cr-Verdampfungsrate wurde eine Quartzwaage verwendet. Ihre Eichung stützte sich auf die Ergebnisse der durchgeführten AES-Messungen an dünnen Metallschichten unterschiedlicher Dicke, die mit gleicher Verdampfungsrate aufgetragen wurden. Das festgestellte lineare Schichtwachstum ermöglichte die Bestimmung der Verdampfungsrate aus der Steigung der logarithmierten normierten Augerintensitäten gemäß der Formel von Gallon et al. [28]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (34)$$

λ – Austrittstiefe des Augerelektrons

(13 Å für Cr-MVV 529 eV Augerelektronen aus [29])

d – Schichtdicke



Während der Aufdampfungsprozedur wurde ein Arbeitsdruck von etwa 7×10^{-8} bis 3×10^{-7} Pa (5×10^{-10} bis 2×10^{-9} Torr) in Abhängigkeit von der Verdampfungsrate erreicht.

3.6 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial dienten *n-dotierte Si(111) Wafer* mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10 \Omega\text{cm}$. Aus ihnen wurden rechteckige Stücke mit den Abmessungen $5 \times 10 \text{ mm}$ geschnitten.

Sie wurden nach einem modifizierten Verfahren von Ishizaka und Shiraki [30] naßchemisch behandelt. Diese Methode besteht aus mehrmaligem Ätzen der zuvor entfetteten Proben mit Salpetersäure und einer Ammoniumfluoridätzlösung. Zwischendurch werden die Proben in deionisiertem Wasser gespült. Das Ziel der Behandlung ist es, organische und anorganische Verunreinigungen sowie vor allem Kohlenstoffreste von der Si-Oberfläche zu entfernen. Im letzten Verfahrensschritt erfolgt die Oxidation der Schichten durch eine verdünnte Mischung von Salzsäure und Wasserstoffperoxid. Damit wird die Si(111)-Oberfläche passiviert, so daß sie von der Umgebungsluft isoliert ist.

Nach dem Einschleusen in die Analysenkammer wird die Probe etwa 16 Stunden lang unter UHV-Bedingungen bei 500°C ausgeheizt. Diese schonende Behandlung soll vor allem schwach adsorbierte Verunreinigungen von der Oberfläche entfernen, aber ohne die schützende SiO_2 -Deckschicht zu beschädigen. Das Abheizen der etwa $5 \text{ \AA}$ dicken Oxidschicht erfolgt ebenfalls im Ultrahochvakuum bei einer Temperatur von 820°C . Diese wird 5 bis 10 Minuten beibehalten, wobei der gemessene Druck $3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-9} \text{ Torr}$) nicht übersteigt.

Es bestehen wesentliche Vorteile gegenüber vergleichbaren Reinigungsverfahren, die höhere Abheiztemperaturen verlangen. Die sonst benötigten Temperaturen um 1200°C begünstigen außerdem die Diffusion der Verunreinigungen und die Tendenz zum Anhäufen von Mißorientierungen und Stapelfehlern im Si-Kristall [31].

Die Sauberkeit der Si(111)(7x7)-Oberfläche wird mit AES, LEED und HREELS geprüft. Mit dem erstgenannten Untersuchungsverfahren können Verunreinigungen wie z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff oberhalb von einem Prozent einer Monolage detektiert werden. Die Beugung langsamer Elektronen dient zur Kontrolle der Oberflächenperiodizität. Die empfindlichste Meßmethode ist die HREEL-Spektroskopie. Sie liefert den Nachweis von adsorbatinduzierten Schwingungen in dem Verlustspektrum. Erscheinen die genannten Strukturen nicht in der Messung kann man von einer atomar sauberen Si(111)-Oberfläche für weiteres Aufwachsen der Metallschichten ausgehen.

4 Übergangsmetallsilizide

Intermetallische Phasen mit fester Stöchiometrie Übergangsmetall:Silizium werden Übergangsmetallsilizide genannt. Schon seit Mitte der sechziger Jahre finden *Silizide mit metallischem Charakter* Anwendung in der Halbleiterherstellung als Kontakte und elektrische Verbindungen in integrierten Schaltungen. Neben großer Stabilität bei hohen Temperaturen zeigen sie niedrige spezifische Widerstände [32]. In dem Herstellungsprozeß wird ausgenutzt, daß viele Übergangsmetalle durch eine Festkörperreaktion mit dem Si-Substrat gleichförmige Silizidschichten bilden. Der Reaktionsverlauf läßt sich einfach kontrollieren und liefert reproduzierbare Ergebnisse. In den folgenden Abschnitten werden der Prozeß der Silizidbildung und die dabei ablaufende Reaktionskinetik ausführlicher erläutert.

In den letzten Jahren ist ein wachsendes Interesse an der Erforschung *halbleitender Silizide* zu verzeichnen. Mögliche Anwendungen sind in der planaren Siliziumtechnologie als optoelektronische Bauelemente denkbar. Zu diesem Zweck müssen Silizide in dünnen Schichten mit hoher Kristallperfektion und guter Anpassung an das Si-Substrat hergestellt werden können. Die Bedingungen unter denen ein derartiges epitaktisches Wachstum erfolgen kann, sind in vielen Gitteranpassungstheorien behandelt worden. Im Unterkapitel 4.4 wird ein kurzer Einblick in diese Thematik gegeben.

4.1 Depositionsmethoden

In der Erzeugung von Siliziden stehen viele Möglichkeiten zur Verfügung. Für metallurgische Untersuchungen zum Zwecke der Erstellung von Metall/Silizium - Phasendiagrammen zieht man Kristalle aus der Schmelze, wobei die Zusammensetzung der Konstituenten variiert wird. Auf diese Weise entstandene Silizide haben in den meisten Fällen Schichtdicken, die etwa um den Faktor 10^3 größer sind als die in der Mikroelektronik benötigten. Sie werden deswegen Volumenproben genannt. Mit gesinterten Pulverproben, die einer Wärmebehandlung unterzogen wurden, sind zusätzliche Erfahrungen auf diesem Gebiet gesammelt worden.

Andere Depositionsmethoden haben sich bei der Herstellung von dünnen Silizidschichten etabliert. Hierzu gehören Verdampfungsarten mittels direkt oder auf andere Weise beheizten Materialien, dann Sputterverfahren oder auch die chemische Abscheidung aus der Gasphase – CVD (chemical vapour deposition).

In dieser Aufzählung nimmt das *Elektronenstrahlverdampfen* aufgrund seiner weiten Verbreitung in der Herstellung von epitaktischen Siliziden eine besondere Stellung ein. Diese Depositionsmethode garantiert stabile Verdampfungsraten, die sich je nach Bedarf einstellen lassen. Außerdem entstehen im Gegensatz zu anders beheizten Verdampfungsquellen keine Verunreinigungen wegen der Reaktion mit dem Schmelztiegel. Das Abscheiden der Metallatome geschieht während das Si-Substrat bei Zimmertemperatur ist.

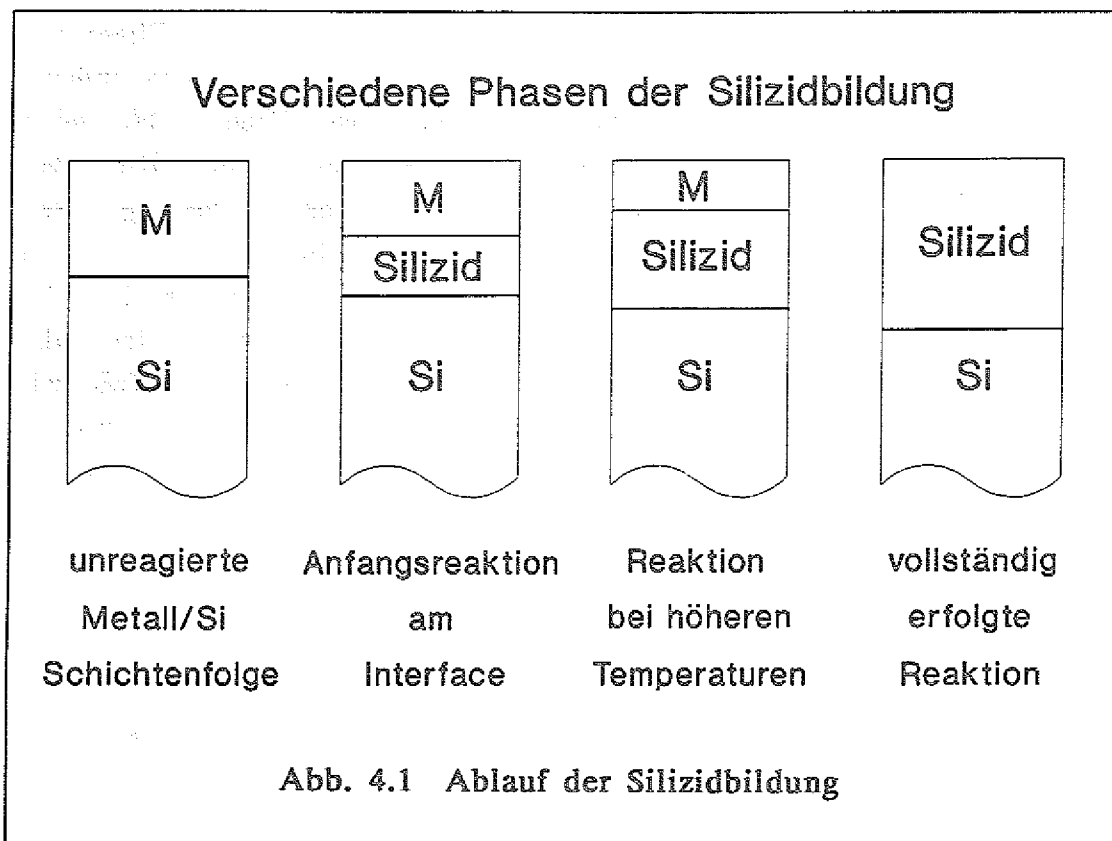
Anschließend erfolgen ein oder mehrere Heizschritte, um definitives Silizid zu produzieren. In diesem Fall spricht man von einer *Festkörperreaktion-SPE* (*Solid Phase Epitaxy*).

4.2 Silizidbildung

Vom besonderen Interesse bei der Untersuchung der Silizide sind die Fragen bezüglich des Bildungsmechanismus und der Charakterisierung stabiler Phasen. Hierzu gehört unter anderem die Bestimmung der Bildungstemperatur, der ersten stabilen Phase sowie die Klärung der Reihenfolge in der Bildung nächster Phasen.

Der Prozeßverlauf in der Silizidbildung wird bei Übergangsmetallen gemäß einer Kontaktreaktion am Interface beschrieben. Dabei geht man von der gleichmäßigen Bewegung der Wachstumsfronten aus, die sich von der reagierten Metall/Si – Schicht entfernen. Am Anfang entsteht zunächst eine wenige Monolagen dicke vermischte Phase.

Erst die Behandlung bei höheren Temperaturen ermöglicht die vollständige Durchmischung der beiden Konstituenten. Die Metallatome in der obersten Schicht sind dann verbraucht, d.h. in die Silizidschicht eingebaut worden.



Diese einfache Modellvorstellung gibt das Idealverhalten am Interface wieder. Neben einer solchen interface-induzierten Silizidbildung spielen Diffusionsprozesse entlang der Korngrenzen oder an der Oberfläche ebenfalls eine große Rolle. Der Wettlauf der verschiedenen Reaktionen bedingt lokale Unterschiede im Wachstumsverhalten.

Bei der *Vorhersage der zuerst entstehenden Silizidphase* hat sich die Regel von Bené und Walser [33] als sehr wertvoll erwiesen. Ihr liegt die Vorstellung zugrunde, daß die deponierten Metallatome mit dem Si zunächst eine amorphe glasartige Übergangsphase an der Grenzfläche bilden, aus der das Silizid mit der ähnlichsten stöchiometrischen Zusammensetzung hervorgeht. Die Nukleation erfolgt in der stabilsten kongruent schmelzenden Phase, die an das tiefste Eutektikum im Phasendiagramm angrenzt.

Für das Eisen/Silizium-System wird die FeSi-Phase vorausgesagt und beim Chrom/Silizium-System ist es das Disilizid CrSi_2 .

Nachdem die Metallschicht für die Bildung der ersten stabilen Phase aufgebraucht ist, kann eine neue siliziumreichere Phase mit veränderter Stöchiometrie bei höheren Temperaturen oder (und) nach längeren Heizzeiten entstehen. Zur weiteren *Vorhersage folgender stabilen Phase* ist eine Regel von Tsaur [34] ausgearbeitet worden. Aus ihr geht hervor, daß die nächstgebildete Phase eine kongruent schmelzende siliziumreichere Verbindung definiert, die sich im Phasendiagramm in der Nähe der ersten Nukleationsphase befindet. Wenn zwischen der ersten Gleichgewichtsphase und dem verbleibenden Element nur nicht-kongruent schmelzende Verbindungen existieren (wie z.B. peritektische oder peritektische Phasen), wird als nächste Phase eine mit der niedrigsten Temperaturdifferenz zwischen dem peritektischen Punkt und der darüberliegenden Liquiduskurve gebildet.

Für das Eisen/Silizium-System wird gemäß dieser Regel nach der FeSi-Phase das Disilizid FeSi_2 erwartet.

Zum Zwecke der *Bestimmung stabiler Endphasen* sind umfangreiche Untersuchungen von Lepselter und Andrews an zahlreichen Siliziden durchgeführt worden. Die Zusammenfassung der Studien ist in [35] gegeben.

Sowohl für das Eisen/Silizium-System als auch für das Chrom/Silizium-System sind Disilizide Endphasen im Reaktionsprozeß.

4.3 Reaktionskinetik

Die Phasendiagramme für binäre Übergangsmetall/Silizium-Systeme weisen viele Gleichgewichtsphasen auf. Während des gleichförmigen Heizprozesses entstehen jedoch nur einige von den erwarteten Verbindungen. Zudem hat sich herausgestellt, daß aus den sauberen aufgedampften Metallschichten nicht mehrere stabile Phasen gleichzeitig hervorgehen. Daraus läßt sich folgern, daß der Wachstumsprozeß von der Kinetik bestimmt wird. Das System befindet sich demnach nicht unter Gleichgewichtsbedingungen, weil sonst mehrere stabile Phasen mit unterschiedlichen Anteilen im System auftreten könnten.

Für den Ablauf der Festkörperreaktion während der Silizidbildung sind zwei Beschreibungsansätze entwickelt worden [36]. Dementsprechend werden die Silizide in zwei Kategorien eingeteilt. Man unterscheidet dann zwischen den Systemen, die:

(a) – *lateral gleichmässiges Wachstum* zeigen,

und denen mit kritischer Abhängigkeit von der Temperatur, wobei

(b) – *ungleichförmiges Wachstum* vorherrscht.

(a) In der ersten Kategorie wird die Reaktion thermisch aktiviert und verläuft in einem relativ breiten Temperaturbereich, der meistens weit unterhalb des Schmelzpunktes des untersuchten Silizids liegt.

Die Grenzfläche zwischen dem entstandenen Silizid und Si-Substrat ist relativ scharf. Die Wachstumskinetik wird im wesentlichen durch zwei Begrenzungsfaktoren bestimmt:

Bei einer *diffusionskontrollierten Reaktion* spielt der Transport der beteiligten Spezies durch die sich bildende Schicht die entscheidende Rolle. Offenbar ist die Diffusionszeit der geschwindigkeitsbestimmende Faktor beim Bildungsprozeß. Das Schichtwachstum mit der Schichtdicke d unterliegt der parabolischen Abhängigkeit von der Heizzeit t_h :

$$d \approx \sqrt{t_h} \quad (32)$$

Der *reaktionskontrollierte Bildungsprozeß* wird durch stattfindende Vorgänge der Grenzfläche Silizium/Silizid begrenzt. Ein lineares Wachstum der Silizidschicht tritt auf:

$$d \approx t_h \quad (33)$$

- (b) Der zweiten Kategorie gehören die Silizide an, die in einem engen Temperaturbereich (gewöhnlich 10-30 °C) gebildet werden. In diesem Fall entsteht das Silizid an ausgewählten Stellen der Oberfläche wie z.B. an Korngrenzen. Wegen des ungleichmäßigen Wachstums kommt es dann in der Regel zu Schichtdickenvariationen.

In der Literatur wird dieser Reaktionsprozeß als *nukleationskontrolliert* bezeichnet.

Aus der Festkörperreaktion einer dünnen Metallschicht auf dem Si-Substrat können Silizide unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung entstehen. Aufgrund ihrer charakteristischen Unterscheidungsmerkmale werden sie in drei große Klassen eingeteilt:

- - metallreiche Silizide M_2Si ,
- - Monosilizide MSi
- - Disilizide MSi_2

In den nächsten Zeilen soll ein kurzer Umriß der grundlegenden Eigenschaften dieser drei Silizidklassen gegeben werden, die zum tieferen Verständnis der durchgeführten Messungen an ausgewählten Übergangsmetallsiliziden beitragen. Zu diesem Zweck werden der Bildungsmechanismus und die Diffusionsvorgänge in den erwähnten Silizidklassen erläutert.

4.3.1 Metallreiche Silizide

Sie werden schon bei niedrigen Temperaturen im Bereich um 200 °C gebildet. Der Wachstumsprozeß wird entscheidend durch den erforderlichen Nachschub von herausgelösten Si-Atomen aus der Oberfläche geprägt [36]. Bei den relativ geringen Temperaturen können die Gitterschwingungen nicht genügend Energie aufbringen, um große Beiträge zur Dissoziation kovalenter Si-Si-Bindungen zu liefern. Ein anderer Mechanismus ist für das Aufbrechen dieser Bindungen verantwortlich.

Es ist bekannt, daß Metallatome die hauptsächlich diffundierende Spezies bei der Bildung der metallreichen Silizide sind. Ihre Bewegung erfolgt entlang der Zwischengitterplätze im Kristall. Diese Diffusion ermöglicht die Erhöhung der Anzahl von nächsten Nachbarn um ein Si-Atom und damit eine Abschwächung der Si-Si-Bindungen aufgrund der Ladungsverschiebung. Der Charakter der Bindung hat sich vom kovalenten zum metallischen verschoben. Damit ist eine einleuchtende Erklärung für die Reaktivität bei niedrigen Temperaturen gegeben. Vor allem Halbedelmetallsilizide bilden metallreiche Silizide, die diffusionskontrolliert aufwachsen.

Bei dem untersuchten Eisen/Silizium- sowie Chrom/Silizium-System sind keine Silizide aus dieser Klasse aufgetreten.

4.3.2 Monosilizide

Diese Silizide entstehen bei Heiztemperaturen um 400 °C. Wenn sie aus einer metallreichen Silizidphase hervorgehen, kann ihre Bildung als eine Dissoziation der vorherigen Phase aufgefaßt werden. In dem Fall, daß das Monosilizid als erste stabile Phase entsteht, ist der Wachstumsvorgang nicht ganz geklärt. Sowohl die Diffusion entlang der Zwischengitterplätze als auch Phononbeiträge zur Schwächung der Si-Si-Bindungen werden in die Beschreibung einbezogen [37].

Die Reaktion verläuft meistens diffusionskontrolliert. Markerexperimente zeigen, daß die Si-Atome die dominierende Rolle bei der Diffusion haben.

4.3.3 Disilizide

Im Gegensatz zu den vorgestellten Silizidklassen benötigen die Disilizide höhere Bildungstemperaturen in der Größenordnung um 600 °C. Während des thermisch aktivierten gleichförmigen Wachstums diffundieren hauptsächlich Si-Atome durch die entstehende Schicht. Bei den Disiliziden, die als erste stabile Phase gebildet wurden, sind im Anfangsstadium lineare Wachstumsraten zu beobachten [36]. Der reaktionskontrollierte Prozeß ist auf einer Seite der Silizidschicht lokalisiert.

Im weiteren Verlauf des Reaktionsmechanismus wirken sich Veränderungen in der Grenzflächenstruktur aus, so daß sowohl diffusionskontrolliertes oder durch Reaktionen am Si-Silizid-Interface begrenztes Wachstum erfolgen kann [36].

Erschwerend kommt noch der Einfluß von Verunreinigungen (wie z.B. Oxidschichten) hinzu, die als Diffusionsbarrieren hemmenden Einfluß auf die Reaktionskinetik ausüben.

4.4 Epitaktisches Wachstum

Das Auftreten der Epitaxie in dünnen Schichten auf dem Substrat war der Gegenstand zahlreicher theoretischer Studien. An Hand der vorgenommenen Berechnungen können zwei Vorgehensweisen bei der Behandlung des Problems unterschieden werden:

- Bei der ersten von beiden geht es um rein geometrische Untersuchungen der Anpassung von unterschiedlichen Kristallstrukturen aneinander. Viele Kristallgitter-Anpassungstheorien sind unter diesem Aspekt entwickelt worden. Eine historische Übersicht ist in [38] gegeben. Ihnen zugrundeliegende Kriterien in der Beurteilung der Faktoren, die die Epitaxie begünstigen, sind darin vorgestellt.

Speziell mit der Gitteranpassung der Übergangsmetallsilizide auf den Si(100)- und Si(111)-Oberflächen beschäftigen sich Theorien, die Zur und McGill bzw. Ishiwara et al. entworfen haben [39,40]. Sie werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

- Der zweiten Gruppe der Theorien zur Erklärung der Epitaxie gehören die Beschreibungsansätze, die sich mit den Nukleations- und Wachstumsprozessen befassen. Darin sind im besonderen Vorhersagen über das Bildungsverhalten der Nukleationskeime, ihre Größe und Verteilung enthalten. Vom Standpunkt der Epitaxie ist es wichtig zu erfahren, wodurch die Orientierung des Anfangskeimes beeinflusst wird.

- (1) Zur und Mc Gill haben ein Kriterium zur Beurteilung der Epitaxie vorgelegt. Es sollte auch die Fälle einschließen, in denen die epitaktische Schicht in Bezug auf das Substrat deutlich anders ausgerichtet ist oder keine ähnliche Kristallstruktur aufweist.

Der Schwerpunkt in ihrer Theorie liegt auf der Betrachtung der Verschiebungsgeometrie an der Grenzfläche zwischen den verschiedenen Kristallgittern. Zwei Ebenen passen zueinander, wenn die Translations-symmetrie am Interface in ausreichendem Maß kompatibel ist zu der Symmetrie auf beiden Seiten der Grenzfläche.

Die Gitteranpassung wird durch die Größe der Einheitszelle und den "mismatch" ε bestimmt, der auf folgende Weise definiert ist [39]:

$$\varepsilon = \max \left(\left| \frac{a_1 - a_2}{a_1} \right|, \left| \frac{b_1 - b_2}{b_1} \right|, \left| \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1} \right| \right) \quad (35)$$

a_1, b_1 – Längen der 2-dim Einheitszelle des Substrats
parallel zur Grenzfläche in der Translationsgeometrie
 α_1 – Winkel zwischen den Seiten der 2-dim Einheitszelle
vom Substrat
 a_2, b_2, α_2 – entsprechende Größen für die epitaktische Schicht

Im allgemeinen Fall hat die Einheitszelle die Form eines Parallelogramms mit dem Inhalt:

$$A = ab \sin \alpha \quad (36)$$

Gute Epitaxiemöglichkeiten zeichnen sich sowohl durch kleine mismatch-Werte als auch durch geringe Einheitszellengrößen aus. Die Angaben über mögliche epitaktisch angepaßte Silizide mit einem mismatch bis zu 3% und Einheitszellengrößen bis $150 \text{ \AA}^2$ sind in [41] enthalten. Auf der nächsten Seite ist die graphische Übersicht einer Auswahl aus dieser Publikation gegeben.

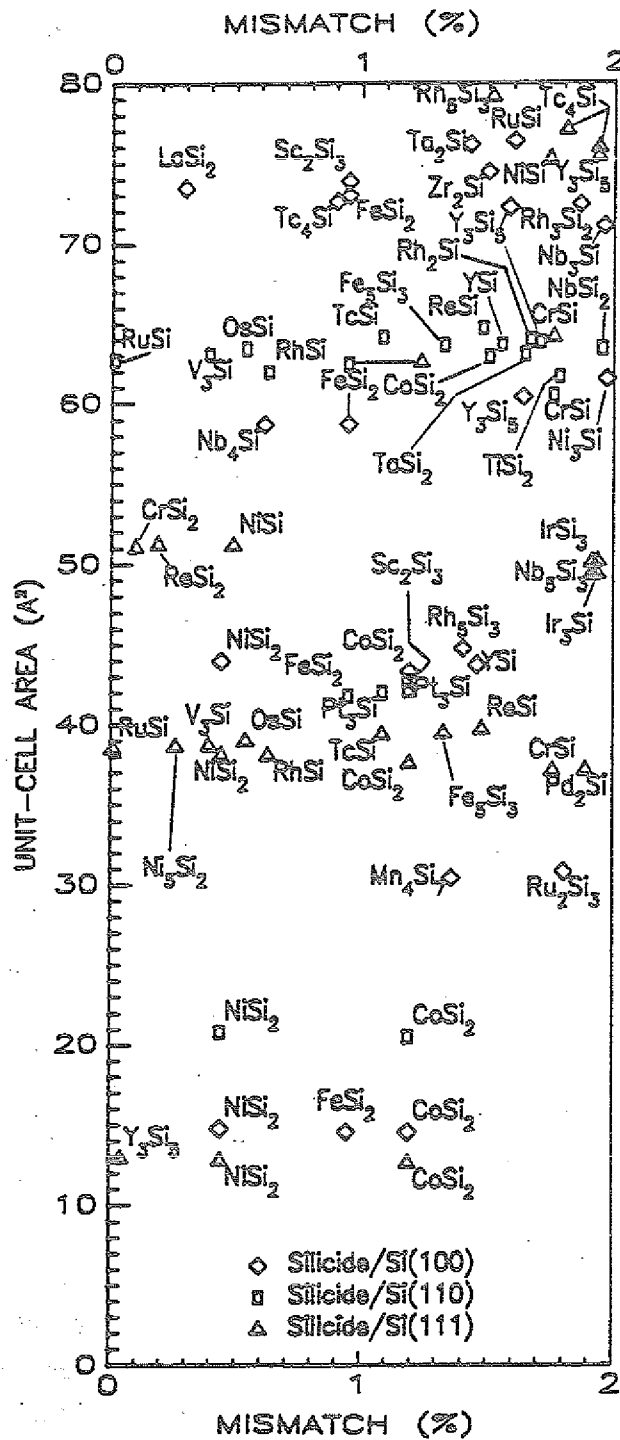


Abb. 4.2 Übersicht der Übergangsmetallsilizide
mit geringer Gitterfehlانpassung aus [41]

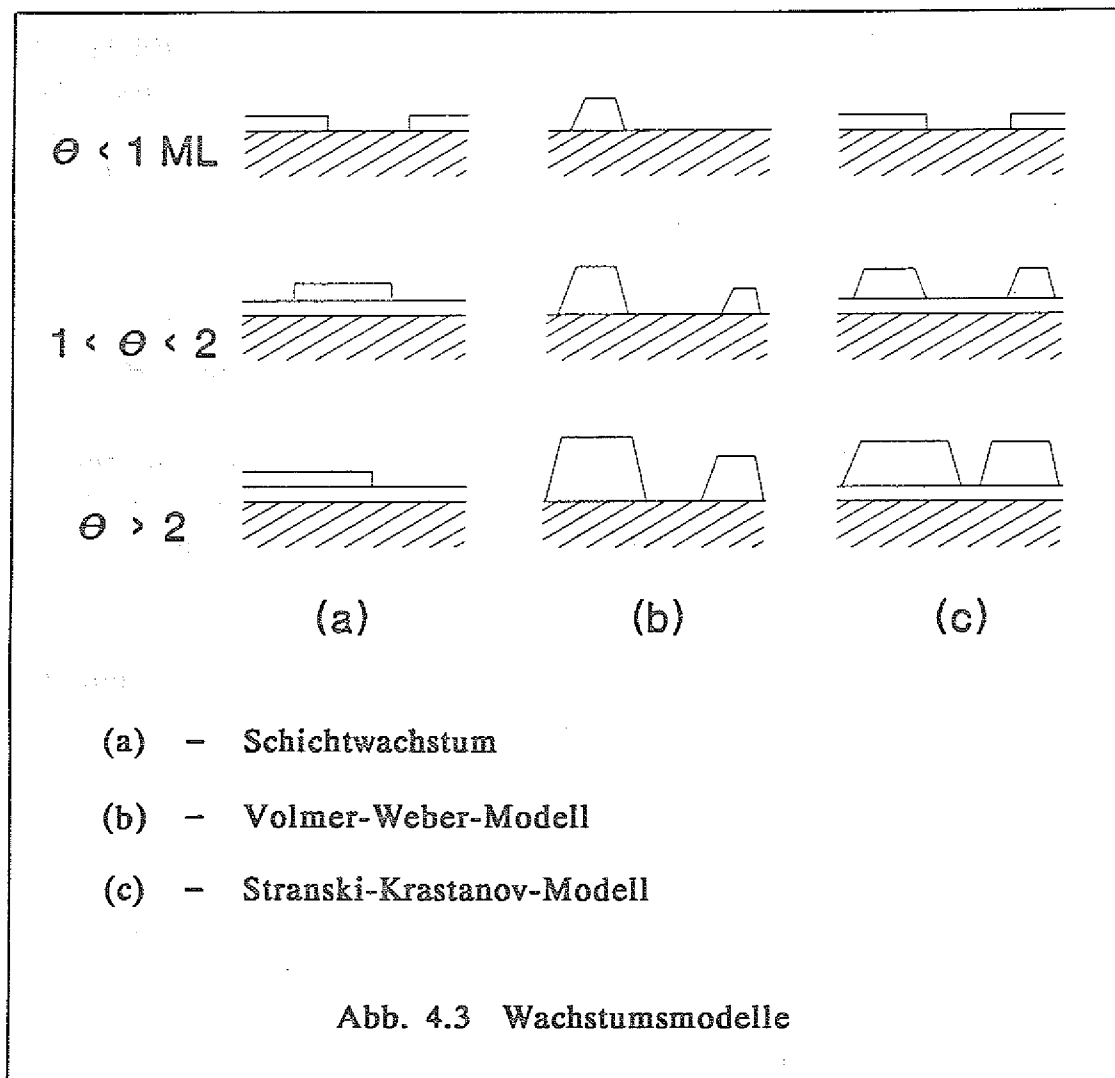
In der Arbeit von Ishiwara et al. [40] wird der "Channeling-Effekt" der Ionen als Grundlage zur Beurteilung der Güte der heteroepitaktischen Strukturen verwendet. Darin sind 4 Ursachen genannt, die sich auf die Verschlechterung der Kristallinität in der epitaktischen Schicht auswirken können:

- Dünne Übergangsschichten an der Grenzfläche, in denen die atomare Anordnung oder die stöchiometrische Zusammensetzung gestört sind.
- Kristallimperfectionen, wie z.B. durch den Mismatch der Gitterparameter zwischen der Aufwachsschicht und Substrat verursachte Zwillingsbildung oder Korngrenzenbildung. Sie wirken sich insbesondere bei Heterostrukturen mit großer Gitterfehlانpassung (z.B. PtSi auf Si) aus.
- Diskontinuität der Atomreihen aufgrund unterschiedlicher Anordnung der atomaren Positionen in den Einheitszellen der epitaktischen Schicht und dem Substrat. Dieser Fall tritt ein, wenn die Gitterkonstanten der angepaßten Schichten sehr ähnliche Werte, aber wesentlich andere Kristallstruktur haben (z.B. CrSi₂ auf der Si(111)-Oberfläche).
- Deformation der Potentialverteilung im Channel aufgrund der Veränderung der atomaren Abstände oder der Atomsorte.

Die Betrachtung der Gitteranpassungswerte liefert als beste Kandidaten des epitaktischen Wachstums auf dem Si(111)-Substrat: CrSi₂, NiSi₂, FeSi₂, CoSi₂, MnSi₂ und IrSi₃.

(2) Die Beschreibung der Nukleationsvorgänge stützt sich im wesentlichen auf drei grundlegende Theorien:

- (a) Bei der ersten von ihnen geht man davon aus, daß das Aufwachsen in der Form von aufgetragenen monolagengroßen Inseln stattfindet, die beim Zusammenwachsen eine abgeschlossene Schicht bilden. Der weitere Nukleationsverlauf setzt sich aus solchen sukzessive erfolgenden Schritten zusammen. Das Wachstum kommt dementsprechend schichtweise voran. Man bezeichnet es als *Monolagenwachstum*.



(b) Im zweiten Modell bilden 3-dimensionale Keime die Ausgangsbasis für weiterführende Reaktion. Diese Nukleationszellen gewinnen solange an Größe, bis die Sättigungsdichte einzelner Keime erreicht ist. Erst dann wird die Phase eingeleitet, in der das Zusammenwachsen verschiedener Keime und die Schichtenbildung Vorrang gewinnen. Der Name dieses Wachstumsmodells ist *Volmer-Weber-Modell*.

(c) Eine Kombination der vorher erwähnten Ansätze bietet die Beschreibung im Rahmen des *Stranski-Krastanov-Modells*. Die ersten Phasen im Nukleationsprozeß stützen sich auf die Annahme des Schichtwachstums. Ab einer bestimmten Schichtdicke wandelt sich der Reaktionsmechanismus zugunsten von 3-dim. Nukleationskeimen.

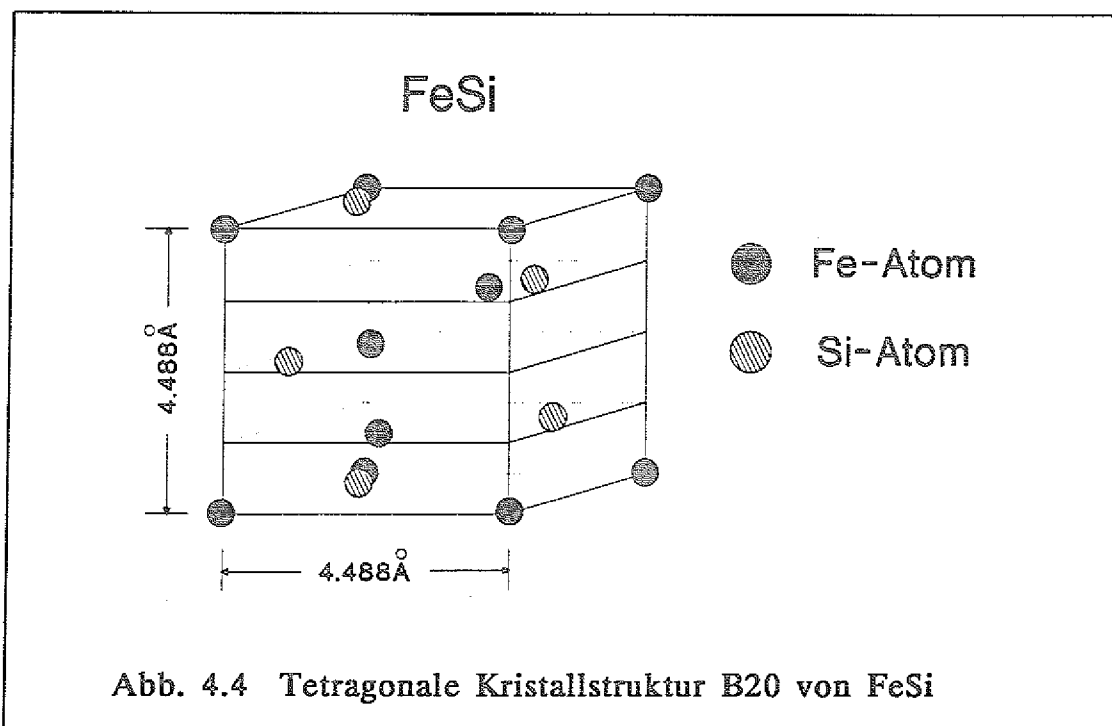
4.5 Kristallstrukturen

Aus der Klasse der Übergangsmetallsilizide sind in dieser Arbeit Eisen- und Chromsilizide untersucht worden. Die Kristallstruktur der dabei aufgetretenen Silizidphasen sowie deren Anpassung auf das Si(111)-Substrat werden in diesem Abschnitt eingehender behandelt. Am Ende des Kapitels sind die Silizid-Ebenenorientierungen angegeben, die günstige Voraussetzungen zum epitaktischen Wachstum schaffen.

4.5.1 FeSi

Dieses kongruent schmelzende Eisensilizid existiert im Fe/Si-Phasendiagramm in einem engen Zusammensetzungsbereich um 50%Si als homogene Phase. Ihre Kristallstruktur ist kubisch und trägt die Bezeichnung B20 [42]. Die Anordnung der Atome in der tetragonalen Einheitszelle kann der Abb. 4.4 entnommen werden. In der schematischen Zeichnung ist die Gitterkonstante $a = 4.488 \text{ \AA}$ angegeben.

Für die Epitaxie auf dem Si(111)-Substrat bietet sich die FeSi(111)-Ebene an. Der entsprechende mismatch-Wert beträgt 5%.



4.5.2 FeSi₂

Das Silizid kommt in der Form von zwei verschiedenen Strukturen vor, die in unterschiedlichen Temperaturbereichen stabil bleiben.

- (a) Oberhalb von 980 °C ist die metallische Hochtemperaturphase vorhanden. In der Literatur wird sie als α -FeSi₂ bezeichnet [42]. Ihre Struktur ist tetragonal mit 13% Eisen-Fehlstellenanteil. Die Maße der Einheitszelle sind $a=5.396$ Å und $b=5.141$ Å.

Wegen der hohen Bildungstemperatur ist diese Phase bei durchgeführten Untersuchungen an Eisensiliziden nicht aufgetreten. Das Interesse beruhte vielmehr auf der anderen stabilen Disilizidphase.

- (b) Die zweite stabile Phase mit der Bezeichnung β -FeSi₂ existiert bei Temperaturen unterhalb von 980 °C. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Struktur und hat eine genaue stöchiometrische Zusammensetzung. In der Einheitszelle mit den Maßen $a=9.863$ Å, $b=7.791$ Å und $c=7.833$ Å sind 48 Atome enthalten. Ihre Positionen sind in Abb. 4.6 aufgetragen. Im Gegensatz zu der Hochtemperaturphase weist β -FeSi₂ einen halbleitenden Charakter auf.

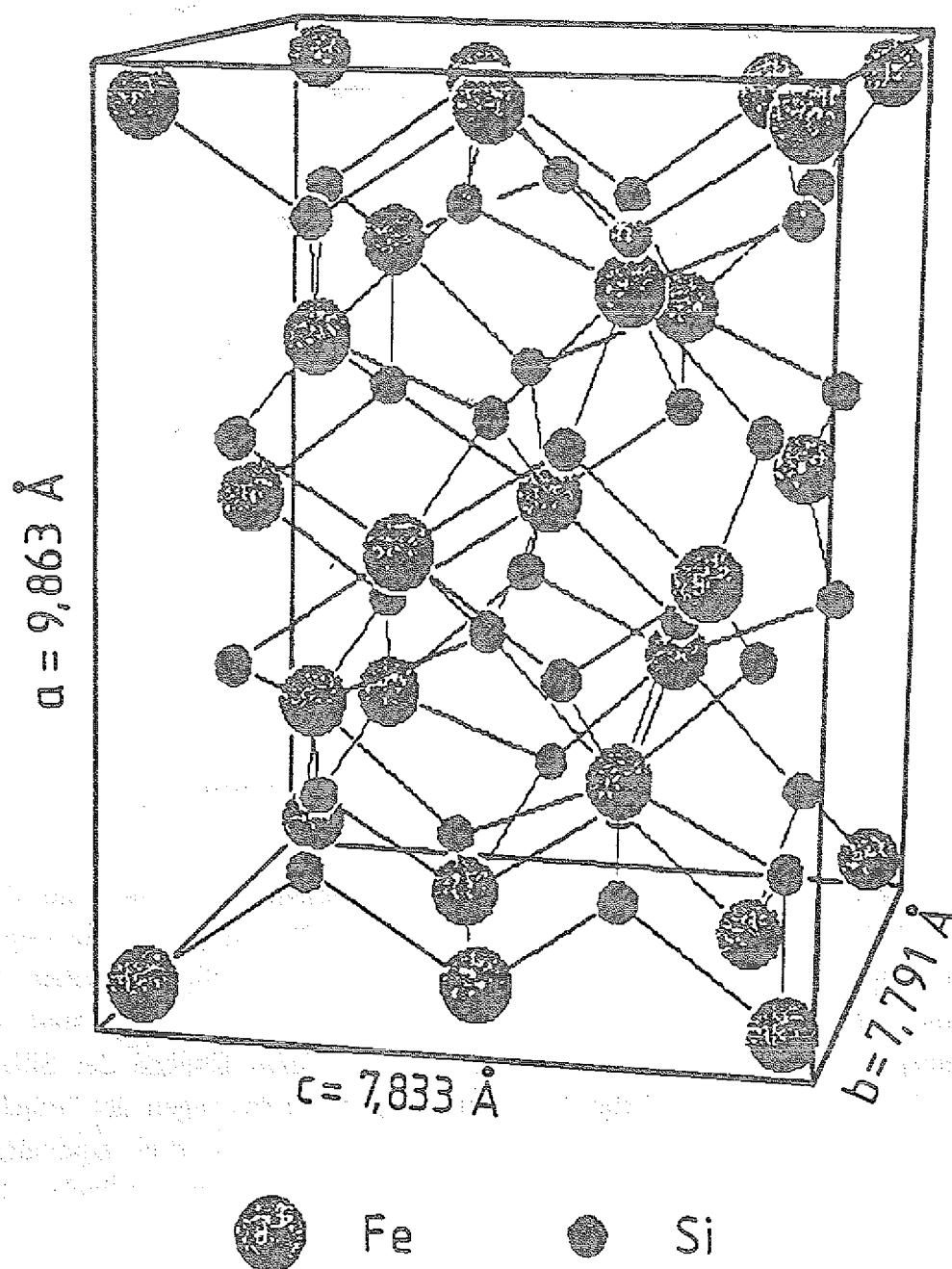
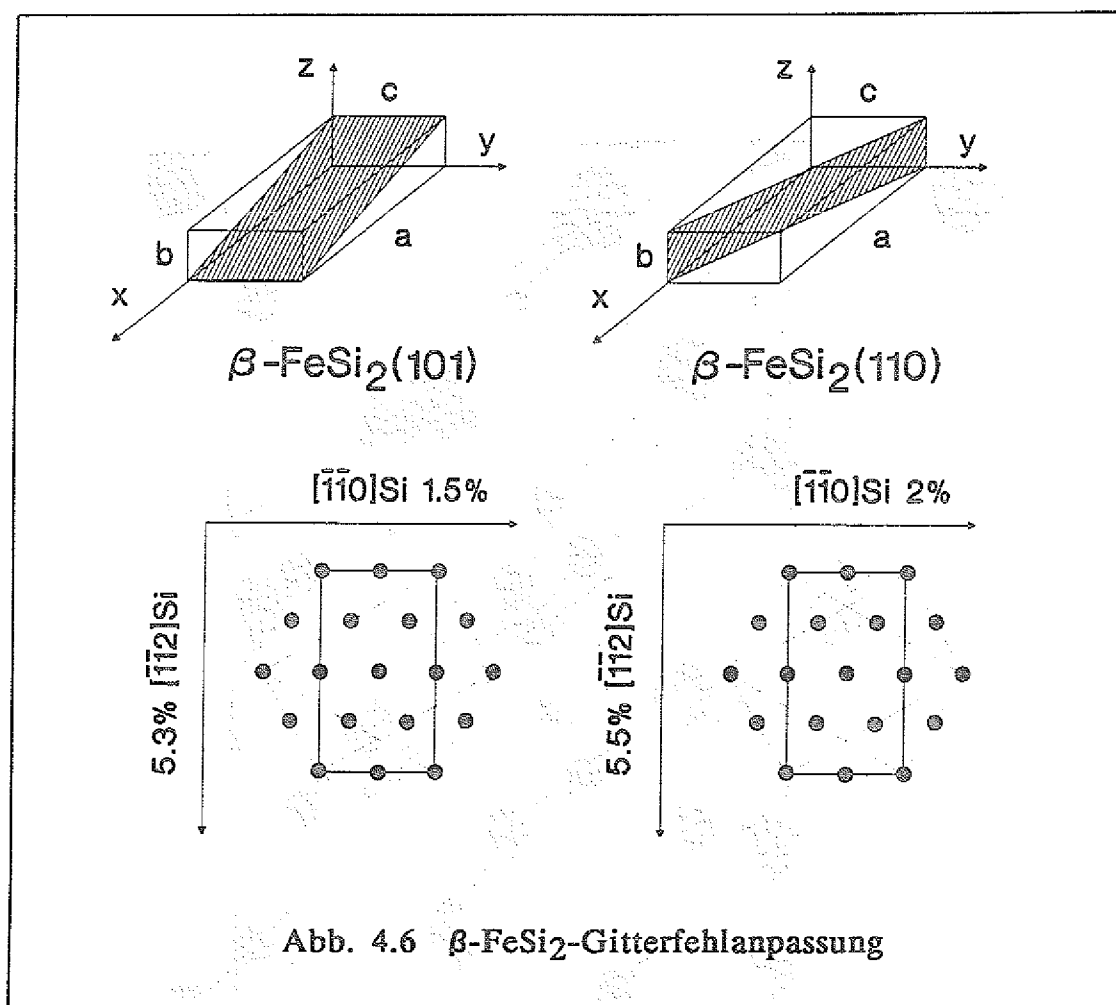


Abb. 4.5 Orthorhombische Kristallstruktur von β -FeSi₂

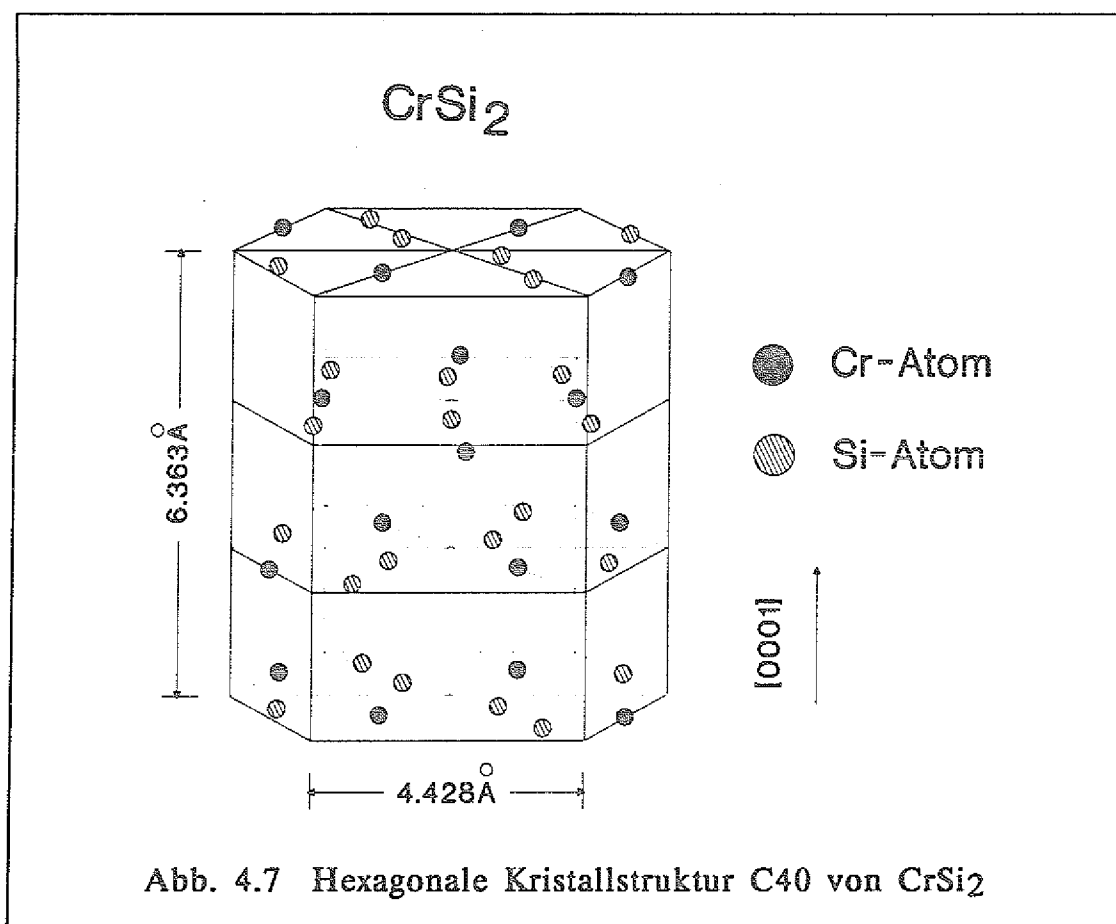


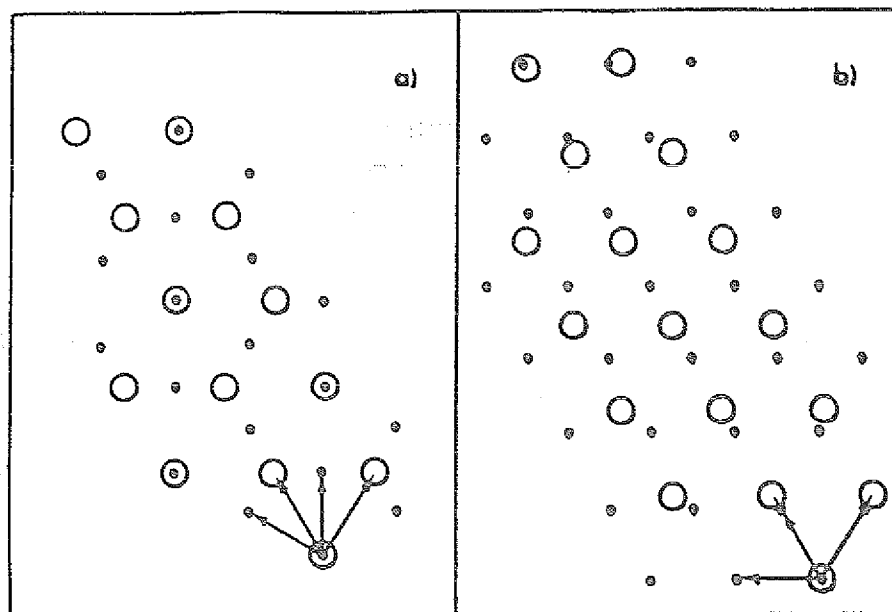
Als aussichtsreichste Kandidaten des epitaktischen Wachstums auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat gelten die $\beta\text{-FeSi}_2$ -Ebenen (110) und (101). Die Gitterfehlانpassung ist für die (110)-Ebene entlang der $\text{Si}[\bar{1}\bar{1}0]$ -Achse 2% und bei der (101)-Ebene 1.5%. Für die $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung sind die entsprechenden Werte 5.5% bzw. 5.3%. Bei diesen Ebenen der Silizideinheitszelle (mit zweifacher Symmetrie) ergeben sich wegen der 3-fachen Symmetrie der 2-dim Si-Einheitszelle entlang $[111]$ drei äquivalente Flächenorientierungen in Bezug auf die (111)-Substratoberfläche. Die Orientierungen gehen nach jeweiliger Drehung um 120° auseinander hervor.

4.5.3 CrSi₂

Dem Phasendiagramm Cr/Si kann entnommen werden, daß CrSi₂ eine kongruent schmelzende Phase mit genauer stöchiometrischer Zusammensetzung ist. Dieses Silizid hat eine hexagonale Kristallstruktur mit den Abmessungen der Einheitszelle $a=4.428 \text{ \AA}$ und $c=6.363 \text{ \AA}$ [43].

Für das epitaktische Wachstum auf der Si(111)-Oberfläche bietet sich die Chromdisilizidebene (0001) an. In diesem Fall liegt die CrSi₂[10 $\bar{1}$ 0] Achse parallel zu Si[10 $\bar{1}$] und der daraus entstandene mismatch beträgt nur 0.13% [44]. Nach der Drehung der Aufwachsebene um 30° ist diesmal die CrSi₂[11 $\bar{2}$ 0] Achse parallel zu Si[10 $\bar{1}$]. Bei dieser Geometrie ergibt sich eine Gitterfehlانpassung von 14%. Beide Fälle sind zum Vergleich in Abb. 4.8 aus [44] dargestellt. Mit Hilfe unterschiedlicher Symbole wird die Anpassung aufeinanderliegender Kristallebenen verdeutlicht.





○ $\text{CrSi}_2(0001)$

● $\text{Si}(111)$

(a) $\text{CrSi}_2[11\bar{2}0] \parallel \text{Si} [11\bar{2}]$

(b) $\text{CrSi}_2[11\bar{2}0] \parallel \text{Si} [10\bar{1}]$

Abb. 4.8 CrSi_2 -Gitterfehlانpassung aus [44]

5 Eisansilizide

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Untersuchungen an sehr dünnen (≤ 100 Å) Eisansilizidschichten auf dem Si(111)-Substrat vorgestellt. Dabei angewendete Charakterisierungsmethoden waren die hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie, die Auger-Spektroskopie, die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie und die Beugung langsamer Elektronen. Mit diesen Meßverfahren wurden die elektronischen und vibronischen Eigenschaften von entstandenen Phasen analysiert und somit die Reaktionsschritte während der Silizidbildung verfolgt.

Mit *AES* und *EELS* wurde der Ablauf der Festkörperreaktion studiert, die nach dem Bedampfen dünner Eisanschichten auf das Si-Substrat bei der Temperbehandlung erfolgte. Zu diesem Zweck wurden die Proben 5 Minuten dauernden aufeinanderfolgenden Heizprozeduren unterworfen, wobei die Temperaturen zwischen 380 und 740 °C lagen. Das Ziel dieser Untersuchungsreihe war die Bestimmung der auftretenden Silizidphasen sowie des Temperaturbereichs in dem sie stabil bleiben.

Mit der *EEL-Spektroskopie* wurden Anregungsmoden der gebildeten Silizidschichten im Energiebereich 3 – 30 eV studiert. Die gemessenen Verlustspektren sind im nächsten Unterkapitel enthalten. Auf ihre Analyse und Diskussion wird im anschließenden Abschnitt eingegangen.

Die *HREEL-Spektroskopie* ist zur Erforschung der niederenergetischen Anregungen (< 1 eV) in den entstandenen dünnen Eisansilizidschichten benutzt worden. Daraus sind neue Erkenntnisse hervorgegangen, die deutliche Argumente zur Klärung des elektronischen Charakters der β -FeSi₂-Struktur (halbleitend oder metallisch) liefern.

Zusätzliche Messungen wurden *ex-situ* an der β -FeSi₂-Probe durchgeführt. Die Mittel-Energie-Ionen-Streuung (*MEIS*) ermöglichte weitere Informationen über die stöchiometrische Zusammensetzung und Morphologie der gebildeten Silizidschicht.

5.1 AES/EELS-Untersuchung

Das hochreine Eisen wurde mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers auf das Si-Substrat bei Zimmertemperatur aufgetragen. Währenddessen blieb die Verdampfungsrate stabil (etwa 2 Å/Minute) bei einem Druck unterhalb von 1×10^{-9} Torr. Nach dem Bedampfungsschritt hatte sich eine ca. 20 Å dicke Fe-Schicht auf der Si(111)-Oberfläche gebildet.

Anschließend wurde die Probe einer Wärmebehandlung ausgesetzt. Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur wurde diese 5 Minuten konstant gehalten. Zur Kontrolle der Temperatur diente ein Infrarotpyrometer. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Für die Charakterisierung dünner Eisenschichten nach den erfolgten Temper-schritten zwischen 380 und 740 °C ist die Auger-Spektroskopie, die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie und die Beugung langsamer Elektronen benutzt worden. Sie lieferten sich ergänzende Angaben über den Reaktionsmechanismus der Eisensilizidschichten.

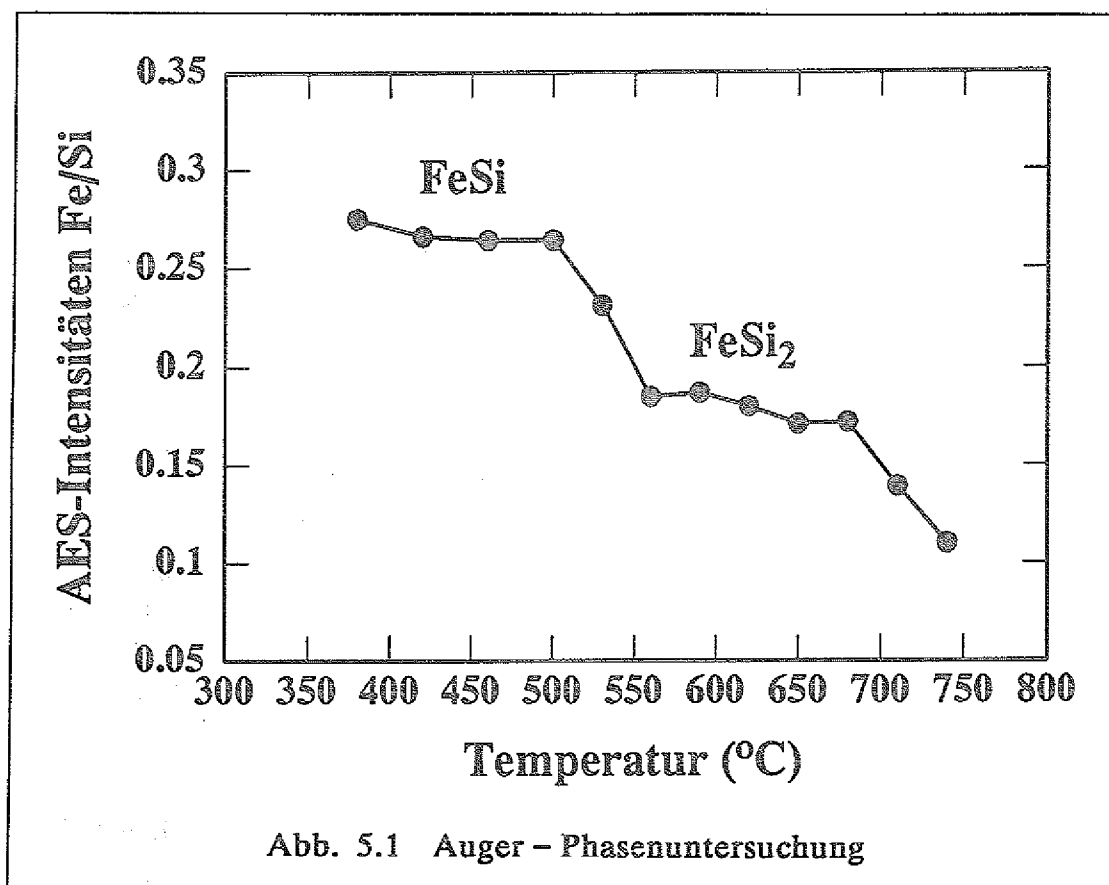
5.1.1 Auger-Spektren

Bei dieser Meßmethode ist die Oberflächenempfindlichkeit durch kleine Ausdringtiefen der angeregten Augerelektronen gegeben. Für den Fe-MVV Augerübergang bei 47 eV beträgt diese 4.3 Å, während Si-LVV Augerelektronen, die einen Peak bei 92 eV verursachen, ebenfalls niedrige Ausdringtiefe von 5.3 Å haben [29]. Das Verhältnis der genannten Augerintensitäten ermöglicht demzufolge Aussagen über die Zusammensetzung der oberflächennahen Silizidschichten, wobei die detektierten Augerelektronen aus dem gleichen räumlichen Schichtenbereich stammen.

In Abb. 5.1 ist das Verhältnis der Fe-MVV(47 eV)/Si-LVV(92 eV) Augerintensitäten nach den erfolgten Heizschritten aufgezeichnet.

Die "peak-to-peak"-Intensitäten wurden in der ersten Ableitung des Spektrums gemessen. Dabei ist anzumerken, daß sich die Gestalt der Fe-MVV(47 eV) und Si-LVV(92 eV) Augerpeaks während des gesamten Reaktionsprozesses nicht wesentlich verändert hat.

Deutlich zu erkennen sind zwei Plateaus, in denen sich das Verhältnis der Augerintensitäten nur geringfügig ändert. Daraus läßt sich auf ein Zustandekommen von Eisansilizidphasen schließen, die jeweils im entsprechenden Temperaturbereich stabil bleiben. Jedoch wies keine der festgestellten temperaturbeständigen Strukturen ein LEED-Bild auf.



Das erste Plateau umfaßt den Bereich zwischen 400 und 500 °C mit einem AES-Intensitätsverhältnis von 0.27. Danach findet ein Phasenübergang statt, der sich als eine deutliche Veränderung des Augersignalverhältnisses in einem engen Temperaturbereich äußert.

Das zweite Plateau befindet sich in dem Temperaturbereich von 550 bis 680 °C, wobei das Augersignalverhältnis etwa 0.17 beträgt. Entstanden ist eine neue Silizidphase, deren Zusammensetzung Si-reicher ist. Sie bleibt in dem genannten Temperaturbereich stabil.

Bei Temperaturen oberhalb von 680 °C ist eine kontinuierliche Abnahme des Fe/Si-Verhältnisses der Augerintensitäten eingetreten. Demzufolge kommt es zu einer Anreicherung der obersten Schichten mit Si-Atomen. Ab 710 °C ist ein (1x1)-LEED-Bild zu sehen, wobei die (7x7)-Überstruktur mit größerer Temperatur schärfer wird.

5.1.2 EEL-Spektren

Der Ablauf des Reaktionsprozesses bei der Silizidbildung wurde auch mit EELS untersucht. Nach jedem durchgeführten Tempersschritt ist ein Spektrum mit der Primärenergie von 100 eV aufgenommen worden. Ausgewählte Messungen sind auf der nächsten Seite vorgestellt.

- Der Ausgangspunkt ist *das Spektrum der reinen Oberfläche* in Abb. 5.2 unten. Von der atomar sauberen Si(111)-Oberfläche in der (7x7)-Struktur (die ein scharfes LEED-Bild zeigte) stammen 5 deutlich ausgeprägte Verlustbanden bei 5, 8, 10.5, 15 und 18 eV. Es sind gemäß [45] Übergänge s_2 und s_3 von den Oberflächenzuständen der Si(111)-Oberfläche bei 8 und 15 eV, der Volumeninterbandübergang E_2 (5 eV) sowie das Oberflächen- (10.5 eV) und Volumenplasmon (18 eV).
- Die zweite Kurve ist nach dem Auftragen einer 22 Å dicken Eisenschicht entstanden. Sie zeigt Verluststrukturen bei 5, 7, 15.5 und 23 eV. Während die niederenergetischen Banden starke Intensitäten aufweisen, sind höherliegende Peaks merklich schwächer ausgeprägt. Aufgrund des Vergleichs dieses Spektrums mit den, von Colavita et al. stammenden EELS-Daten polykristalliner Eisenproben [46], kann der Verlust bei 23 eV dem Volumenplasmon zugeordnet werden. Andere Verluststrukturen im zweiten Spektrum sind mit Hilfe der Ref. [46] und optischen Daten und Berechnungen in [47] als Einzelteilcheninterbandübergänge vom d-Band in leere Zustände über dem Fermi-niveau identifiziert worden.

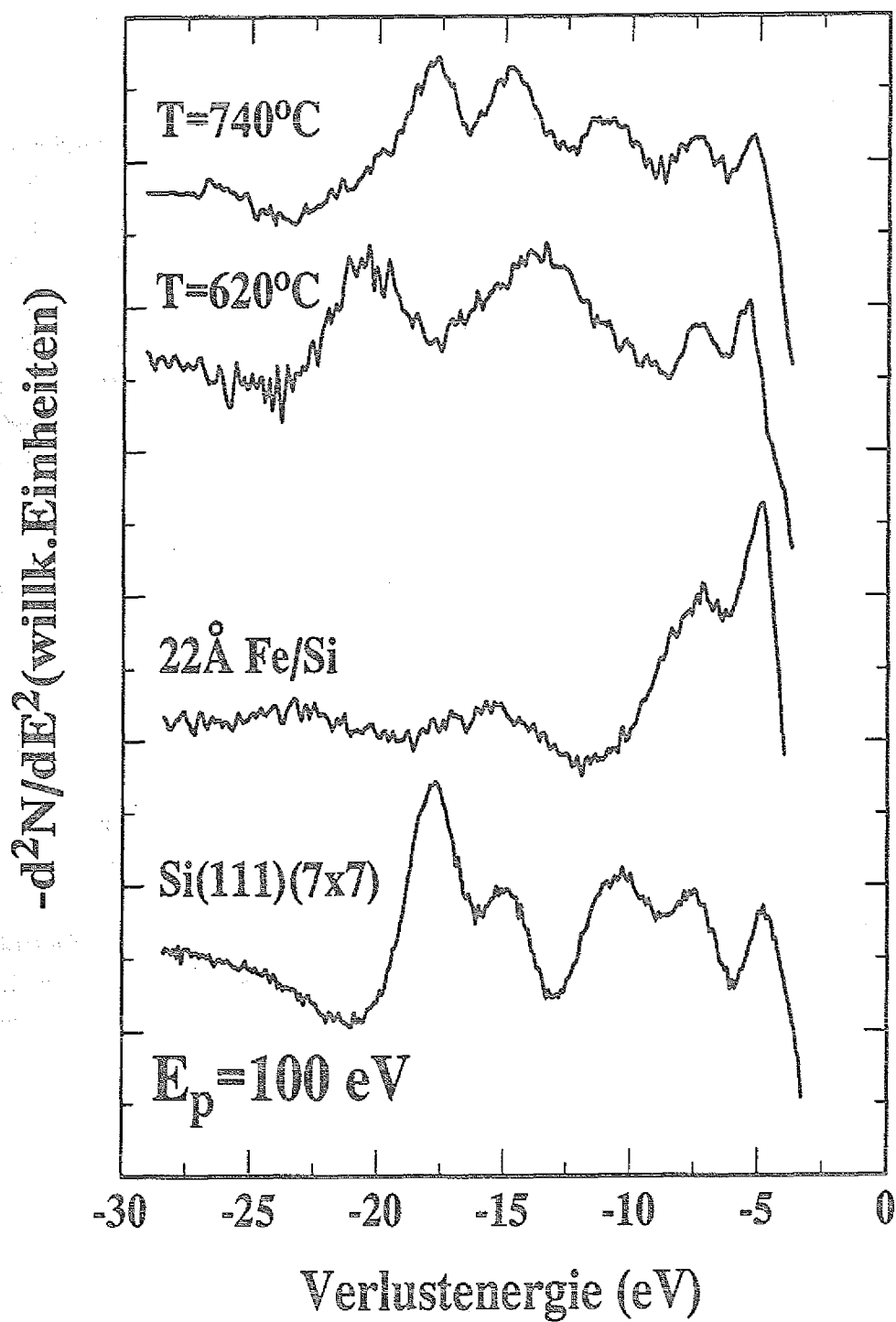


Abb. 5.2 EEL-Spektren des Fe/Si(111)-Systems
Reaktionsverlauf nach erfolgten Temperschritten

Konsequenterweise ist in Übereinstimmung mit [46] der Verlust bei 7 eV einer Oberflächenverunreinigung mit Sauerstoff zuzuschreiben. Aus den AES-Ergebnissen kann man auf eine entsprechende Schichtdicke von 0.1 Monolagen schließen.

- *Das dritte Spektrum* ist nach einem 5 Minuten dauernden Heizschritt bei 620 °C aufgenommen worden. Es enthält vollständig ausgebildete charakteristische Verluststrukturen, die erstmals nach dem 550 °C Tempersschritt erschienen sind. Gemäß den durchgeführten AES-Messungen wird die Entstehung einer stabilen siliziumreichen Eisansilizidphase nach der Wärmebehandlung in diesem Temperaturbereich erwartet. Ihre Peaks bilden sich bei 5.5, 7.5, 13.8 und 20.5 eV aus. Auffallend ist die deutliche Struktur und starke Intensität der beiden letztgenannten Verluste. Auch die niederenergetischen Verlustbanden sind deutlich aufgelöst. Im Vergleich mit den ähnlichen Strukturen im zweiten Spektrum nehmen sie etwas höhere Energiewerte ein. Die Identifizierung des Verlustpeaks bei 20.5 eV als ein Volumenplasmon stützt sich auf EELS-Messungen, die von Egert und Panzner [48] an polykristallinen α -FeSi₂-Volumenproben gemacht wurden.
- *In der obersten Kurve* sind 5 Peaks erkennbar. Die untersuchte Schicht ist nach der Wärmebehandlung bei 740 °C entstanden. Ausgeprägte Strukturen existieren im höherenergetischen Bereich bei 15 und 18 eV. Desweiteren sind mit kleineren Verlustenergien Peaks bei 5.5, 7.8 und 11.5 eV aufgelöst.

Nach einem Vergleich des Spektrums der reinen Substratoberfläche mit dem dritten Spektrum in Abb. 5.2 ist eine Überlagerung ihrer Verlustbanden in der obersten Meßkurve zu erkennen. Die Vermischung der Silizidstrukturen mit denen der Substratoberfläche zeichnet sich klar ab.

5.1.3 Analyse und Diskussion

AES-Messungen an den schrittweise getemperten Eisenschichten auf Si ergaben, daß in dem untersuchten Bereich von 380 bis 740 °C 2 stabile Phasen vorhanden sind. Die Identifizierung der ersten Silizidphase, die zwischen 400 und 500 °C stabil ist, stützt sich auf eine Studie der Bildungskinetik von dünnen Eisensilizidfilmen auf den Si(100) und Si(111)-Substraten. Lau et al. [49] haben Ionenstreuexperimente (RBS) durchgeführt, aus denen hervorgeht, daß das erstgebildete Eisensilizid bei 450 °C entsteht und reaktionskontrolliert aufwächst. Die stöchiometrische Zusammensetzung wurde an Hand der gemessenen Rückstreupektren als $FeSi$ bestimmt. Damit bestätigt sich die Vorhersage der ersten Nukleationsphase, die gemäß der Bené-Walser-Regel (s. Kapitel 4.1) erwartet wird.

Das zweite Plateau in Abb. 5.1 zwischen 550 und 680 °C entspricht der Bildung der siliziumreicheren β - $FeSi_2$ -Phase. Die Hochtemperaturstruktur α - $FeSi_2$ kann in diesem Temperaturbereich nicht entstehen. Zur Überprüfung der Stöchiometrie dieser Phase sind ex-situ MEIS-Messungen gemacht worden. Eine Fitprozedur der gemessenen Kurve durch eine 70 Å dicke β - $FeSi_2$ -Schicht ergab beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Damit ist aus der anfangs 22 Å dicken Eisenschicht nach dem Heizschritt bei 580 °C eine etwa dreimal so dicke Disilizidschicht entstanden.

Der Wachstumsmechanismus, der den Übergang von der $FeSi$ -Phase in das Disilizid β - $FeSi_2$ bestimmt, ist noch nicht hinreichend geklärt worden. Im Gegensatz zu dem gut dokumentierten Wachstumsprozeß der $FeSi$ -Phase [49,50] ist über die Bildungskinetik der folgenden siliziumreicheren Phase relativ wenig bekannt. Eine veröffentlichte Studie von Dimitriadis und Werner [51] beschäftigt sich mit der Morphologie und dem Wachstumsmechanismus der 150 nm dicken, getemperten Eisenschichten auf dem Si(100)-Substrat. Dabei wurden die Metallatome bei einem Druck von 10^{-6} Torr mit einer Verdampfungsrate von 0.5 nm/Sekunde auf das Substrat bedampft. Die optischen Messungen nach der Nomarski Methode ergaben symmetrische ringförmige Oberflächenstrukturen in dem gebildeten β - $FeSi_2$, die bei höheren Heiztemperaturen größer wurden. Die Transformation von der $FeSi$ -Phase in das Disilizid vollzieht sich an einzelnen Stellen der Oberfläche, von denen ausgehend das β - $FeSi_2$ säulenartig durch das $FeSi$ aufwächst. Für einen nukleationskontrollierten Verlauf der β - $FeSi_2$ -Bildung spricht ebenfalls die

relativ große Rauigkeit der bei 850 °C gewachsenen Silizidfilme von ca. 10 bis 15 nm.

Oberhalb von 680 °C beobachtet man eine Abnahme des Fe/Si-Auger-signalverhältnisses. Dies deutet auf eine Anreicherung der Probenoberfläche mit Si hin. Aus den scharfen (7x7)-LEED-Beugungsbildern können Rückschlüsse auf die Morphologie der Oberfläche gezogen werden. Die geschlossene Silizidschicht bricht auf, so daß größere Bereiche des Si-Substrats zum Vorschein kommen.

Die Bestätigung der gemessenen Phasen erfolgte auch mit Hilfe der *EELS-Untersuchung*. Ein Vergleich mit der Literatur ergibt gute Übereinstimmung der veröffentlichten EELS-Volumenplasmonangaben für reines Eisen und Eisansilizide [48] mit den gemessenen Daten. Angegebene Literaturwerte liegen bei 22.5 eV (Fe), 21.1 eV (FeSi) und 20.8 eV (FeSi₂). Der letztgenannte Wert erleichterte die Identifizierung der β -FeSi₂-Verluststrukturen im dritten Spektrum in Abb. 5.2, das nach der Wärmebehandlung bei 580 °C aufgenommen wurde.

Nach der Bildung des Disilizids ist eine Verlagerung der ersten zwei Verlustpeaks in den höheren energetischen Bereich erfolgt. Eine einleuchtende Erklärung ergibt sich aus dem Verhalten, welches bei vielen Siliziden beobachtet wurde. Während der Silizidbildung kommt es zu einer Veränderung der Valenzbandstruktur, die sich auch in der Verschiebung des Schwerpunktes vom d-Band zu größeren Bindungsenergien äußert [52]. Die entsprechenden EELS-Strukturen zeigen ähnliche Tendenz zur Verschiebung zu höheren Verlustenergien [53,54].

Das oberste Spektrum in Abb. 6.2 wurde nach einem Heizschritt bei 740 °C aufgenommen. Es verdeutlicht die Fortsetzung eines Trends, welcher nach dem Tempersschritt bei 680 °C erstmals aufgetreten ist. Die Überlagerung der Silizidstrukturen mit den Verlustpeaks der Si(111)(7x7)-Oberfläche gibt noch einen starken Hinweis für das Aufbrechen der Silizidschicht mit dem folgenden Auftreten der reinen Si-Substratoberfläche. Ein solches Verhalten ist ebenfalls in den Arbeiten von Zhu et al. [55] sowie Gallego und Miranda [56] festgestellt worden. Diese Aussage ist in Übereinstimmung mit den vorgenommenen AES- und EELS-Messungen. In den EEL-Spektren sind Volumen Anregungen aufgetreten, so daß eine Segregation der Si-Atome an die Oberfläche auszuschließen sei.

5.2 HREELS-Untersuchung

Auf einer β -FeSi₂/Si(111)-Probe wurden HREELS-Messungen durchgeführt, die in diesem Unterkapitel vorgestellt werden. Aus der MEIS-Untersuchung ist die stöchiometrische Zusammensetzung und die Morphologie der Probe bekannt. Es handelt sich um ein Schichtsystem bestehend aus 70 Å β -FeSi₂ auf dem Si(111)-Substrat. Alle folgenden Messungen beziehen sich auf dieses Schichtsystem.

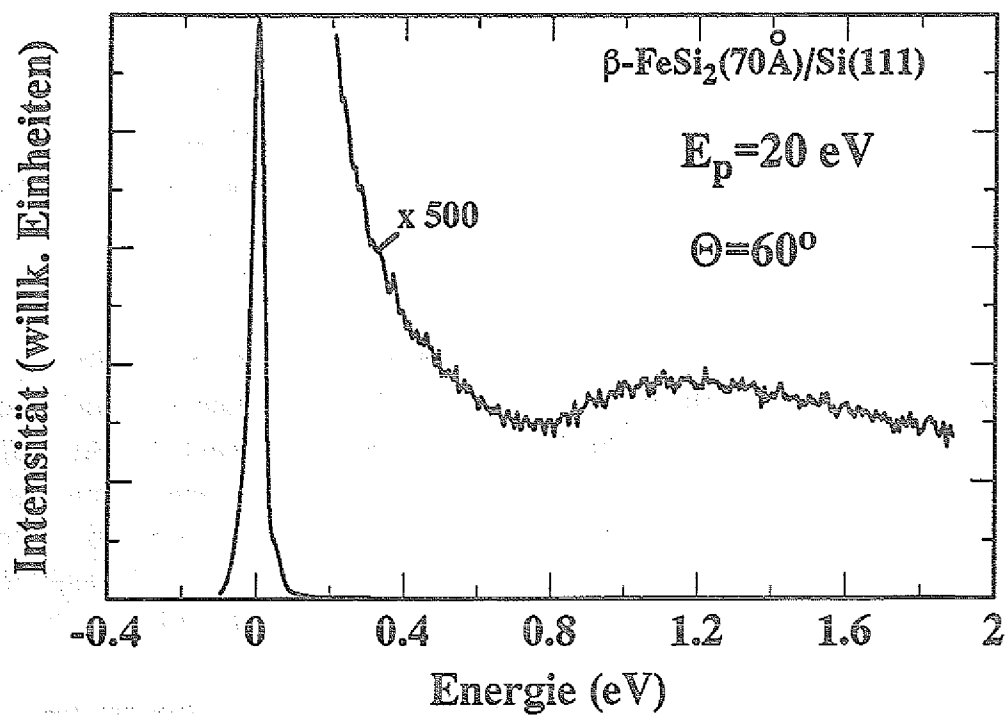
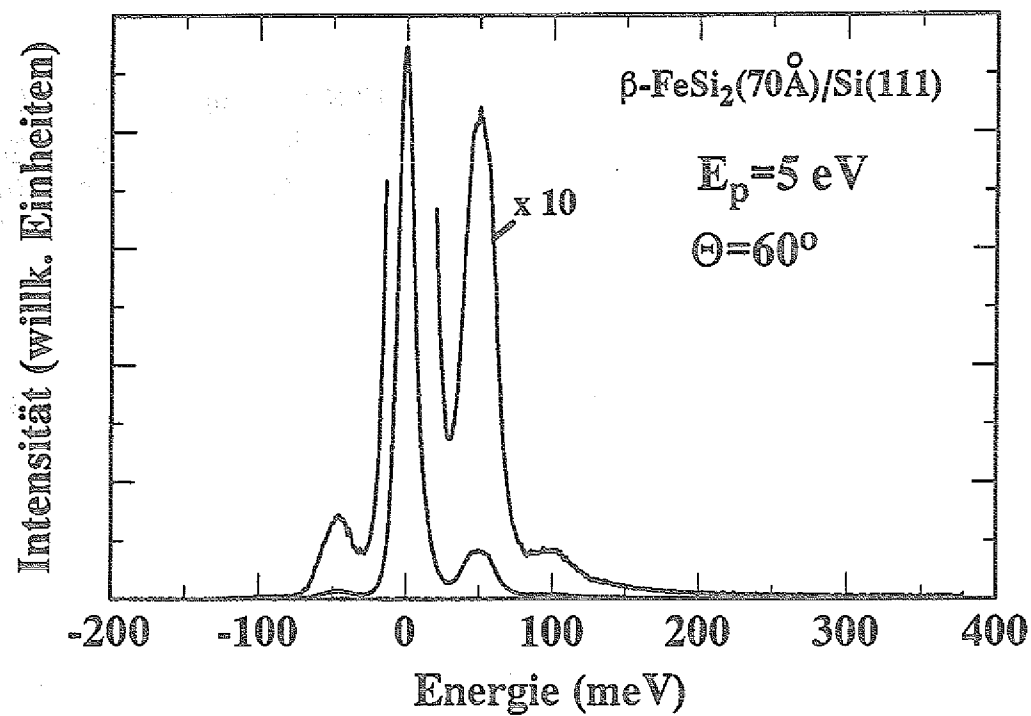
Die aufgenommenen HREEL-Spektren zeigen neue interessante elektronische und vibronische Eigenschaften, die auf den halbleitenden Charakter solcher Schichten hindeuten. In den Verlustspektren kommen deutliche Verlustpeaks in zwei verschiedenen Energiebereichen zum Vorschein.

5.2.1 HREEL-Spektren

Das obere Spektrum in Abb. 5.3 ist in der Reflexionsgeometrie unter dem Einfallswinkel $\theta = 60^\circ$ und einer Primärenergie von 5 eV aufgenommen worden. Es zeigt die Verluststrukturen, die im fernen Infrarot gemessen wurden. Eine Reihe von äquidistanten Gewinn- und Verlustpeaks treten auf, die auf Mehrfachstreuung an der gleichen kollektiven Anregung bei 50 meV hinweisen. Ihre hohe Intensität und energetische Lage sprechen für die Identifikation dieser Verluststrukturen als Fuchs-Kliwer-Oberflächenphononen.

Das Spektrum in Abb. 5.4 umfaßt einen größeren Verlustenergiebereich von 0 bis 2 eV. In diesem Fall wurde eine höhere Primärenergie der Elektronen angewendet ($E_p = 20$ eV), um durch das langsamere exponentielle Abklingen des Polarisationsfeldes bessere Empfindlichkeit für Volumenanstörungen zu erreichen. Zugleich ist die Auflösung auf 40 meV reduziert worden, so daß das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wurde. Das Oberflächenphonon erscheint hierbei nur als eine schwache Schulter auf der Verlustseite des elastischen Peaks.

Neu entstanden ist eine breite Verluststruktur, deren Einsatzpunkt bei etwa 0.8 eV liegt. Sie wird der Anregung von Interbandübergängen zugeschrieben.

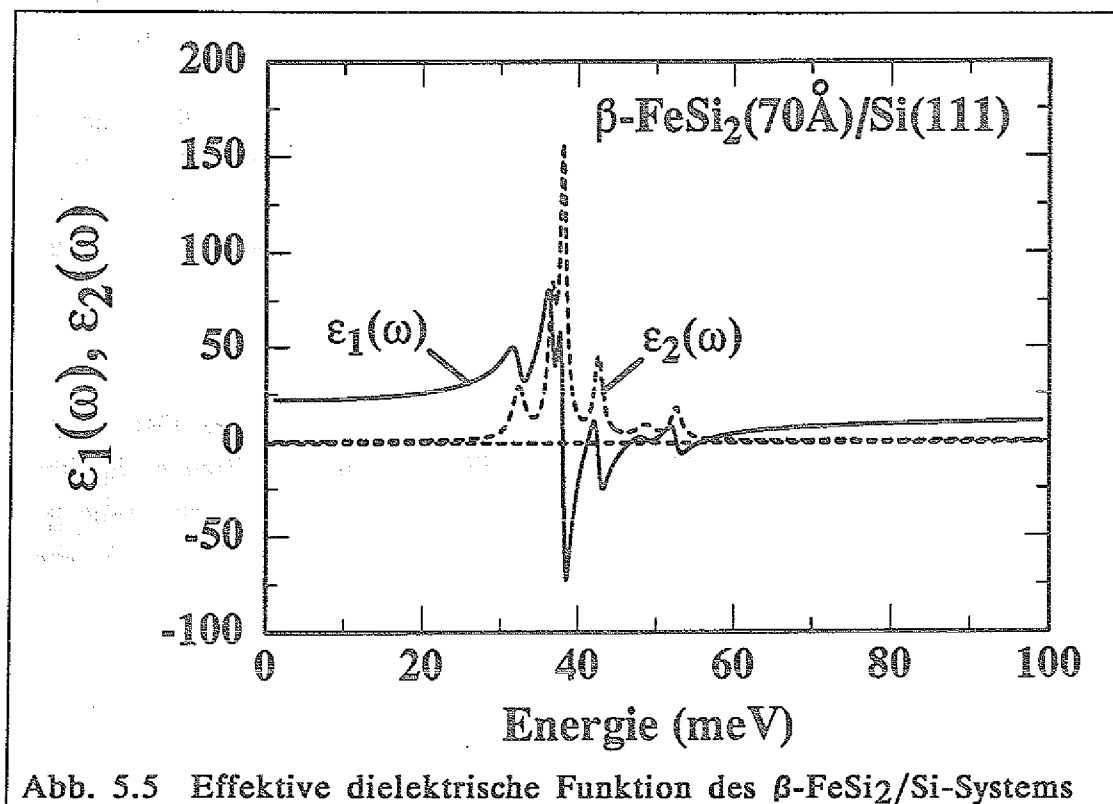
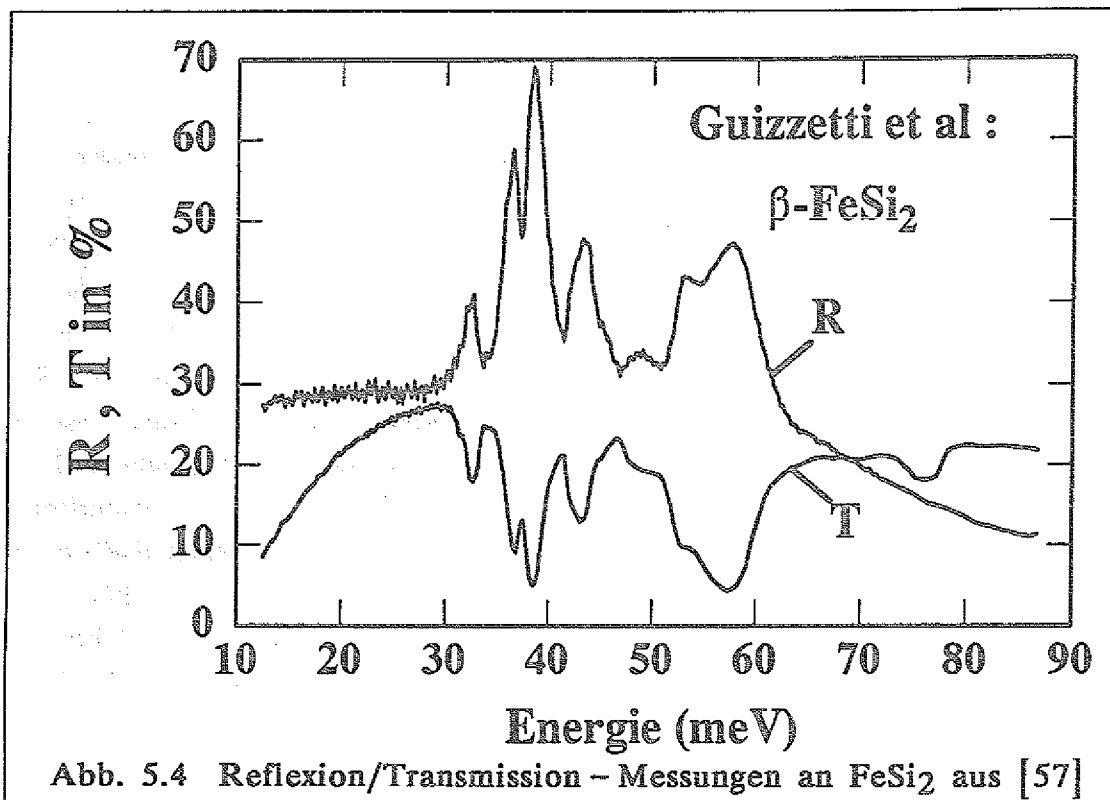
Abb. 5.3 HREEL-Spektren von $\beta\text{-FeSi}_2$

5.2.2 Analyse und Diskussion

Sowohl die starke Intensität als auch die energetische Lage der aufgetretenen Verluststrukturen im oberen HREEL-Spektrum der Abb. 5.3 legen die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Peaks um *langreichweitige optische Fuchs-Kliwer-Oberflächenphononen* handelt. Um diese Vermutung überprüfen zu können, werden optische Konstanten der β -FeSi₂-Schichtstruktur benötigt. Sie stammen aus den Messungen im fernen Infrarot an dünnen, polykristallinen β -FeSi₂-Schichten. In Abb. 5.4 ist der Verlauf der Reflexions- und Transmissionsmessungen von Guizzetti et al. [57] an diesem System wiedergegeben. Sechs Strukturen werden dem β -FeSi₂ zugeschrieben. Eine Fitprozedur experimenteller Daten ergibt die *Phononoszillatorparameter*, die zu der gemessenen Reflexions- sowie Transmissionskurve passen. Ihre Resonanzfrequenzen liegen bei 32.4, 36.6, 38.1, 42.5, 48.6 und 52.6 meV, wobei die hochfrequente dielektrische Konstante des Si-Substrats $\epsilon(\infty)$ gleich 12 ist. Die Struktur mit der höchsten Energie stammt von der SiO₂-Schicht, die sich zwischen dem Substrat und dem dünnen β -FeSi₂ Film befand. Mit Hilfe dieser Daten konnten die *effektive dielektrische Funktion* und die *Oberflächenverlustfunktion* für das β -FeSi₂(70 Å)/Si(111)-Zweischichtsystem berechnet werden. Diese sind in Abb. 5.5 und 5.6 aufgetragen.

Die vollständige Berechnung der HREEL-Verlustspektren verläuft im Rahmen der dielektrischen Theorie der Oberflächenstreuung an Mehrschichtsystemen. In die Berechnung gehen die Angaben über die Zusammensetzung der Schichtstruktur, die Kinematik des Streuexperimentes und die dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten ein. Weitere Details zu den theoretischen Grundlagen der Berechnung sind im Kapitel 2 enthalten.

Zum Vergleich des Experiments mit der Berechnung sind beide Datenkurven in Abb. 5.7 aufgezeichnet. Der Verlauf dieser unterschiedlichen Spektren (Theorie-durchgezogene Linie/Experiment-gepunktete Linie) spiegelt sehr gute Übereinstimmung wieder. Es ist offenbar, daß die gemessenen Verluststrukturen durch die angenommenen Phononoszillatoren gut wiedergegeben werden.



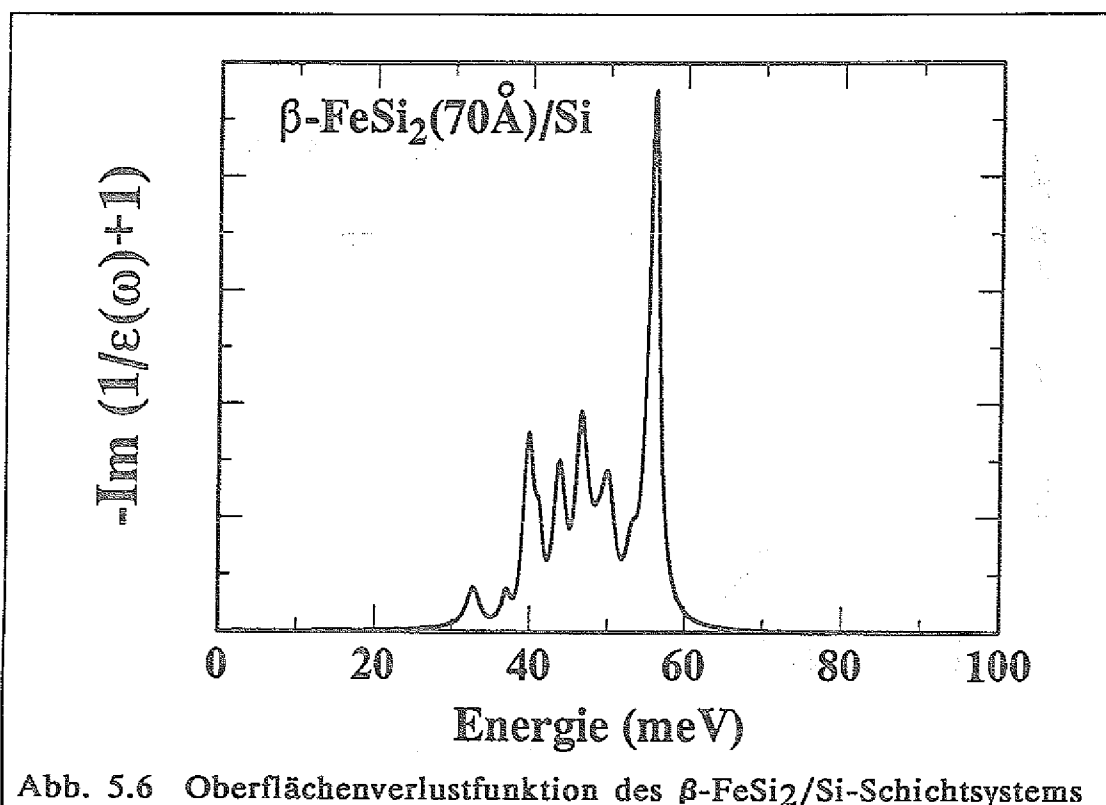


Abb. 5.6 Oberflächenverlustfunktion des $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ -Schichtsystems

Wegen der energetischen Auflösung des Spektrometers (ca. 13 meV Halbwertsbreite des elastischen Peaks in der Messung an $\beta\text{-FeSi}_2$) können die einzelnen Phononen nicht aufgelöst werden. Sie erscheinen vielmehr unter demselben Peak bei 50 meV. Die aufgenommenen und berechneten Intensitäten von Ein- und Mehrfachverlusten sowie -gewinnen unterscheiden sich etwa um einen Faktor 2, der nach den vielen Schritten, die zu dieser Berechnung notwendig waren keine tiefe Bedeutung haben muß.

Die Existenz des Oberflächenphonons liefert ein überzeugendes Argument zugunsten des *halbleitenden Charakters der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht*. Im Fall einer metallischen Schicht auf dem Si-Substrat wäre das Dipolfeld des Phonons durch freie Elektronen so weit abgeschirmt, daß nur sehr schwache Signale zu erwarten wären. Ein solches Verhalten wurde z.B. bei metallischen NiSi_2 -Schichten beobachtet [58].

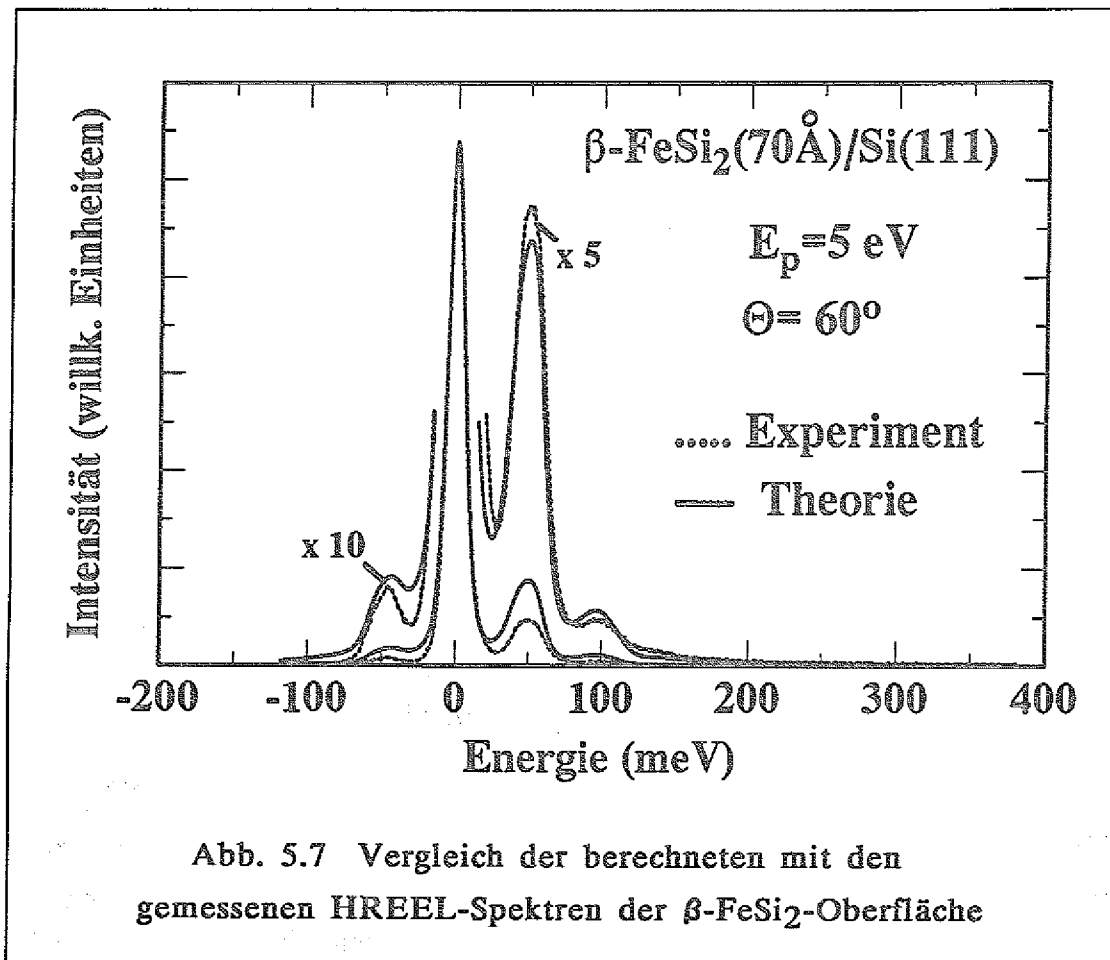


Abb. 5.7 Vergleich der berechneten mit den gemessenen HREEL-Spektren der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Oberfläche

Im höheren Energiebereich zeigt das untere Verlustspektrum der Abb. 5.3 eine breite Struktur mit dem Einsatzpunkt bei 0.8 eV. Sowohl die starke Intensität von inelastisch gestreuten Elektronen als auch der geringe $q_{\parallel}$ -Übertrag (ca. $0.02 \text{ \AA}^{-1}$) geben weitere Argumente für die Existenz eines direkten Interbandübergangs in der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht. Ein Vergleich des genannten HREEL-Spektrums mit einem auf der InSb(111)-Probe gemessenen [8] (mit $E_g = 0.18 \text{ eV}$) bestätigt diese Interpretation. Am Einsatzpunkt der Verluststruktur kann man die Energie des Interbandübergangs ablesen.

Eine direkte Bandlücke im $\beta\text{-FeSi}_2$ -System wird in den Arbeiten von Bost und Mahan [59] sowie Dimitriadis et al. [60] bestätigt. Von ihnen angegebene Werte für die Bandlücke betragen 0.87 bzw. 0.85 eV. Die Disilizidschicht zeigt als Ergebnis der Hall-Effekt Messungen bei Zimmertemperatur p-leitenden Charakter mit einer Löcherkonzentration von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer Hallbeweglichkeit von $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [59].

Die Bandberechnungen von Christensen [61] und Eppenga [62] zeigen jedoch eine indirekte absolute Bandlücke entlang der $[111]$ -Richtung, die energetisch sehr nahe an einer direkten Bandlücke liegt. Die Oszillatorstärke für diesen direkten Übergang ist nach der durchgeführten Berechnung sehr klein ($<10^{-5}$ im Vergleich zu dem Wert von 15.5-19 beim GaAs). Starke Elektron-Phonon-Streuung wird in den "bandedge"-Zuständen nachgewiesen. Dies kann die Ursache für die geringe gemessene Beweglichkeit sein. Damit wird der Einsatz der β -FeSi₂-Schichtstruktur als Lasermaterial fraglich, jedoch sollte die mögliche Anwendung z.B. als ein Infrarotdetektor nicht ausgeschlossen werden.

6 Chromsilizide

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung von dünnen (<100 Å) Chromsilizidschichten auf Si(111). Dabei galt es festzustellen, welche wohldefinierten Chromsilizidphasen aus den dünnen Chromschichten hervorgehen sowie in welchem Temperaturbereich diese stabil bleiben. In diesem Rahmen wurden auch die elektronischen und vibronischen Eigenschaften der gebildeten Phasen analysiert. Die angewendeten Charakterisierungsmethoden waren die hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS), die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) sowie die Beugung langsamer Elektronen (LEED).

6.1 EELS-Untersuchungen

Dieses Unterkapitel gliedert sich in drei Teile. *In dem ersten Teil* wird auf die Reaktion sehr dünner (1-30 Å) Chromschichten mit dem Si-Substrat bei Zimmertemperatur eingegangen. Hierbei geht es darum herauszufinden, in welchem Maß eine Vermischung der beiden Schichtsysteme stattfindet. Um dieser Frage nachzugehen wurde eine niedrige und stabile Cr-Verdampfungsrate von ca. 2 Å/Minute gewählt, damit reproduzierbare Verdampfungsergebnisse beibehalten werden können.

Zum Vergleich der entstandenen Verluststrukturen mit denen der Cr-Volumenproben sind Messungen an einer dicken (300 Å) Cr-Schicht auf dem Si(111)-Substrat vorgenommen worden.

Im zweiten Teil des Unterkapitels 6.1 wird die Phasenbestimmung behandelt. Auf die saubere Si(111)-Oberfläche ist eine 25 Å dicke Chromschicht deponiert worden. Bei den darauffolgenden 5 Minuten dauernden Heizschritten wurde die Probe hohen Temperaturen zwischen 400 und 760 °C ausgesetzt. Nach jedem Tempersschritt wurde ein EEL-Spektrum der Probenoberfläche bei Zimmertemperatur aufgenommen. Zur Analyse der Oberflächenperiodizität wurde zusätzlich die Beugung langsamer Elektronen benutzt.

Im dritten Teil des Unterkapitels 6.1 ist die Diskussion der Meßergebnisse von den beiden erstgenannten Teilen zusammengefaßt.

6.1.1 Reaktion bei Zimmertemperatur

Zum Studium der Vermischungstendenz der Cr-Atome mit Si wurden Cr-Schichten von 1-30 Å Dicke auf die Si(111)-Substratoberfläche aufgetragen. In Abb. 6.1 ist eine Auswahl der EELS-Messungen gegeben, die innerhalb dieser Meßreihe aufgenommen wurden.

- *Das unterste Spektrum in Abb. 6.1 zeigt die Verlustbanden der reinen Si(111) Oberfläche in der (7x7) Struktur. Ihre einzelnen Peaks liegen bei 5, 7.5, 10.5, 14.5 und 17.5 eV und zeigen damit gute Übereinstimmung mit der EELS-Untersuchung, die von Rowe und Ibach [45] an einer sauberen Si-Oberfläche durchgeführt wurde.*
- *In dem zweiten Spektrum ist eine EELS-Messung dargestellt, die nach dem Auftragen von 1 Å Cr aufgenommen wurde. Nur ein deutlicher Verlust bei 17.5 eV ist zu erkennen.*
- *Nach dem Aufdampfen von 3 Å Cr tauchen im dritten Spektrum zwei neue Verluststrukturen bei 5.5 und 13.5 eV auf. Der Verlustpeak bei 17.5 eV ist an der gleichen Position geblieben aber etwas kleiner geworden. Zu seiner Verbreiterung trägt der anliegende Verlust bei.*
- *Die vierte Kurve enthält drei Verlustbanden, die nach dem Auftragen von 13 Å Cr gemessen wurden. Sie liegen bei 5-6, 13.5 und 20 eV. Der Peak mit der höchsten Verlustenergie ist diesmal relativ breit und am schwächsten ausgeprägt. Im Vergleich zum vorliegenden (3 Å) Spektrum hat die niederenergetische Struktur bei 5-6 eV zusätzlich an Intensität gewonnen und tritt stark verbreitert auf. Der Peak bei 13.5 eV weist keine große Änderung auf.*
- *Im obersten Spektrum der Abb. 6.1 sind nach dem Aufdampfen von 25 Å Cr drei Peaks und eine schwache Schulter bei 5, 9 und 21 eV bzw. bei 13 eV zu erkennen. Der Trend zur Verlagerung der energetisch höchsten Struktur zu höheren Verlustenergien wird fortgesetzt. Neu entstanden ist eine klar ausgeprägte Struktur bei 9 eV.*

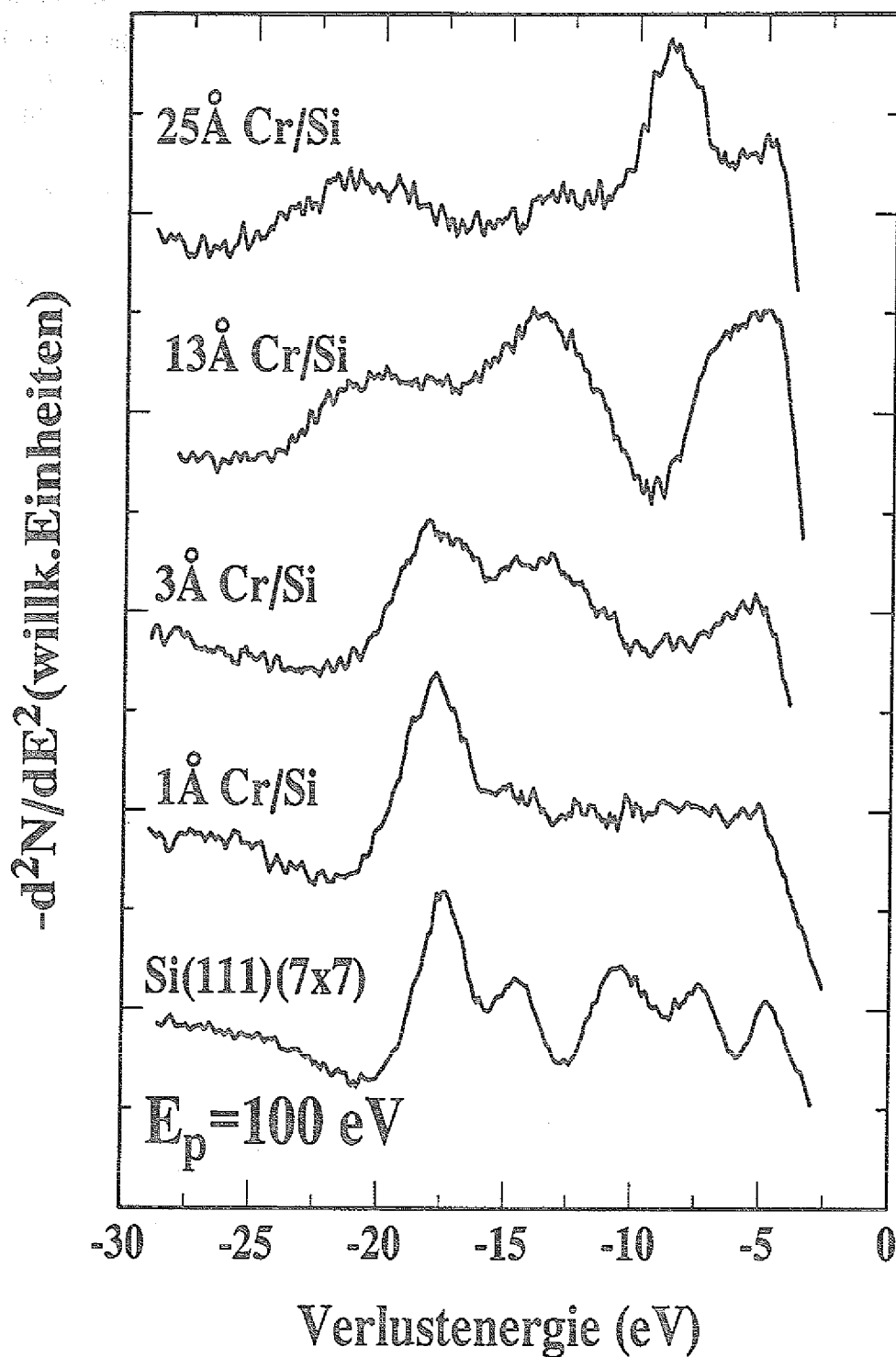


Abb. 6.1 EEL-Spektren der dünnen Chromschichten auf Si(111)
Reaktion bei Zimmertemperatur

An sehr dicken (ca. 300 Å) Chromschichten vorgenommene Messungen sind in Abb. 6.2 enthalten. Die EEL-Spektren wurden mit unterschiedlichen Primärenergien (100-300 eV) aufgenommen, um oberflächenbezogene Verlustbanden von den volumeninduzierten Strukturen unterscheiden zu können. Aufgrund der größeren Eindringtiefen der Elektronen wird eine bessere Volumenempfindlichkeit mit höheren Primärenergien erreicht.

In den Spektren in Abb. 6.2 sind 4 Verluststrukturen bei 5, 9, 15.5 und 24 eV vorhanden. Mit zunehmender Energie nimmt der Peak bei 9 eV deutlich zu während der Verlust bei 5 eV in seiner Intensität nur ein wenig reduziert ist. Die Struktur mit der höchsten Verlustenergie bei 24 eV wird bei zunehmender Elektronenprimärenergie deutlicher während keine große Intensitätsänderung an dem 15.5 eV Peak zu merken ist.

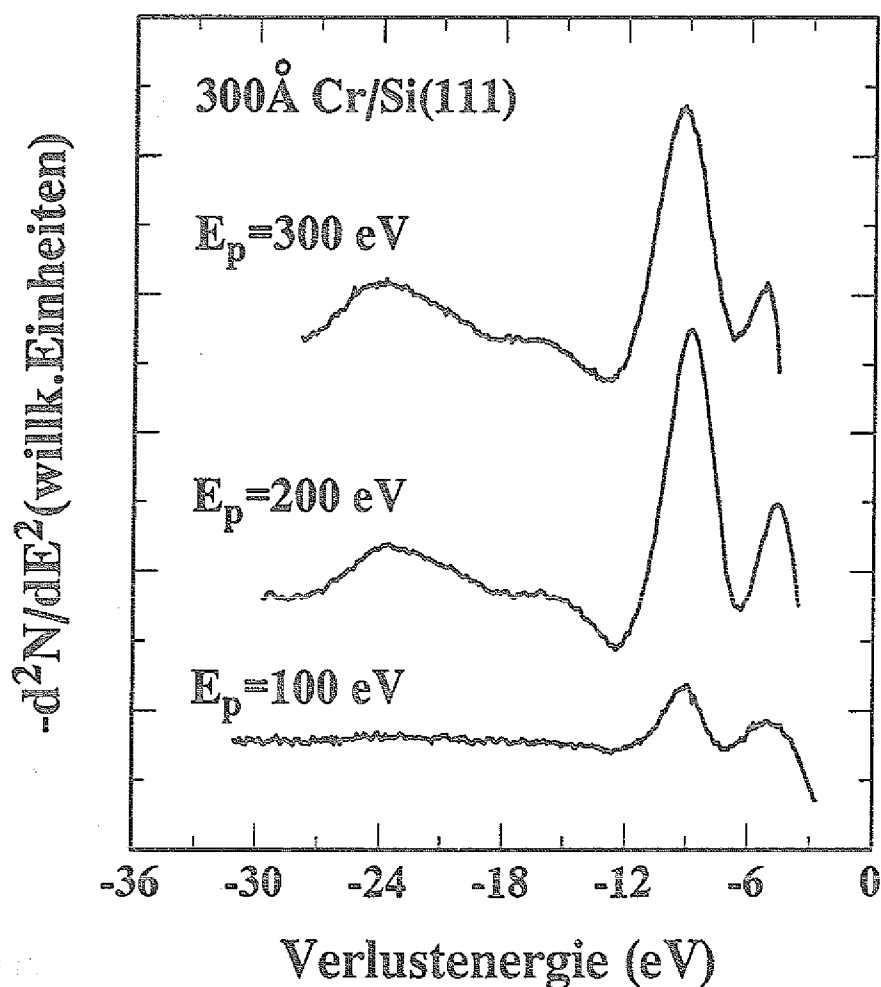


Abb. 6.2 EEL-Spektren der dicken Cr-Schicht auf Si(111)

6.1.2 Phasenuntersuchung

Für die Untersuchung von stabilen Chromsilizidphasen, die aus dünnen getemperten Chromschichten auf Silizium entstehen können, wurden auf ein Si(111)-Substrat 25 Å Cr aufgedampft. Danach folgten 40 °C Heizschritte von 5 Minuten Dauer im Temperaturbereich 400-760 °C. Zur Charakterisierung der entstandenen elektronischen Oberflächenstruktur wurde die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie angewendet. In Abb. 6.3 ist eine Auswahl der aufgenommenen Spektren aus dieser Meßreihe dargestellt.

- Die ersten beiden Spektren in Abb. 6.3 geben EELS-Messungen wieder, die jeweils auf einer reinen Si(111)(7x7)-Oberfläche bzw. auf einer nach dem Auftragen von 25 Å Cr entstandenen Probenoberfläche aufgenommen wurden. Die Beschreibung dieser Verluststrukturen ist bereits im Unterkapitel 6.1.1 erfolgt.
- Das dritte Spektrum in Abb. 6.3 ist nach einem Heizschritt bei 440 °C entstanden. Es enthält 3 deutliche Verlustbanden, die nach diesem Tempersschritt zum ersten Mal aufgetreten sind. Sie liegen bei 5.5, 13.5 und 20 eV. Zur Klärung ihrer Natur sind bei zusätzlichen EELS-Messungen die Primärenergien zwischen 50 und 150 eV variiert worden. Die Abb. 6.4 zeigt die aufgenommenen Spektren dieser Struktur. Darin ist deutlich zu erkennen, daß der Peak bei 20 eV mit wachsender Primärenergie relativ zu den anderen beiden Verlusten an Intensität gewinnt, während diese kleiner werden.
- Nach dem Tempersschritt bei 640 °C zeigt das vierte Spektrum stark verbreiterte Banden in den Energiebereichen 4-7 und 17-20 eV. Der mittlere Peak (13.8 eV) ist leicht verschoben und deutlich größer geworden. Eine Überlagerung der 3 vormals gut ausgeprägten Verluste bei 5.5, 13.5 und 20 eV mit neuen Strukturen gibt Anlaß zu deren Verbreiterung.
- Im obersten Spektrum sind Verluststrukturen bei 5, 7, 11, 14 und 17.5 eV sowie eine leichte Schulter bei 20 eV vorhanden. Die Tendenz in den letzten beiden Spektren wird deutlich. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man eine Überlagerung des 440 °C Spektrums mit den Verluststrukturen der reinen Si(111)(7x7)-Oberfläche.

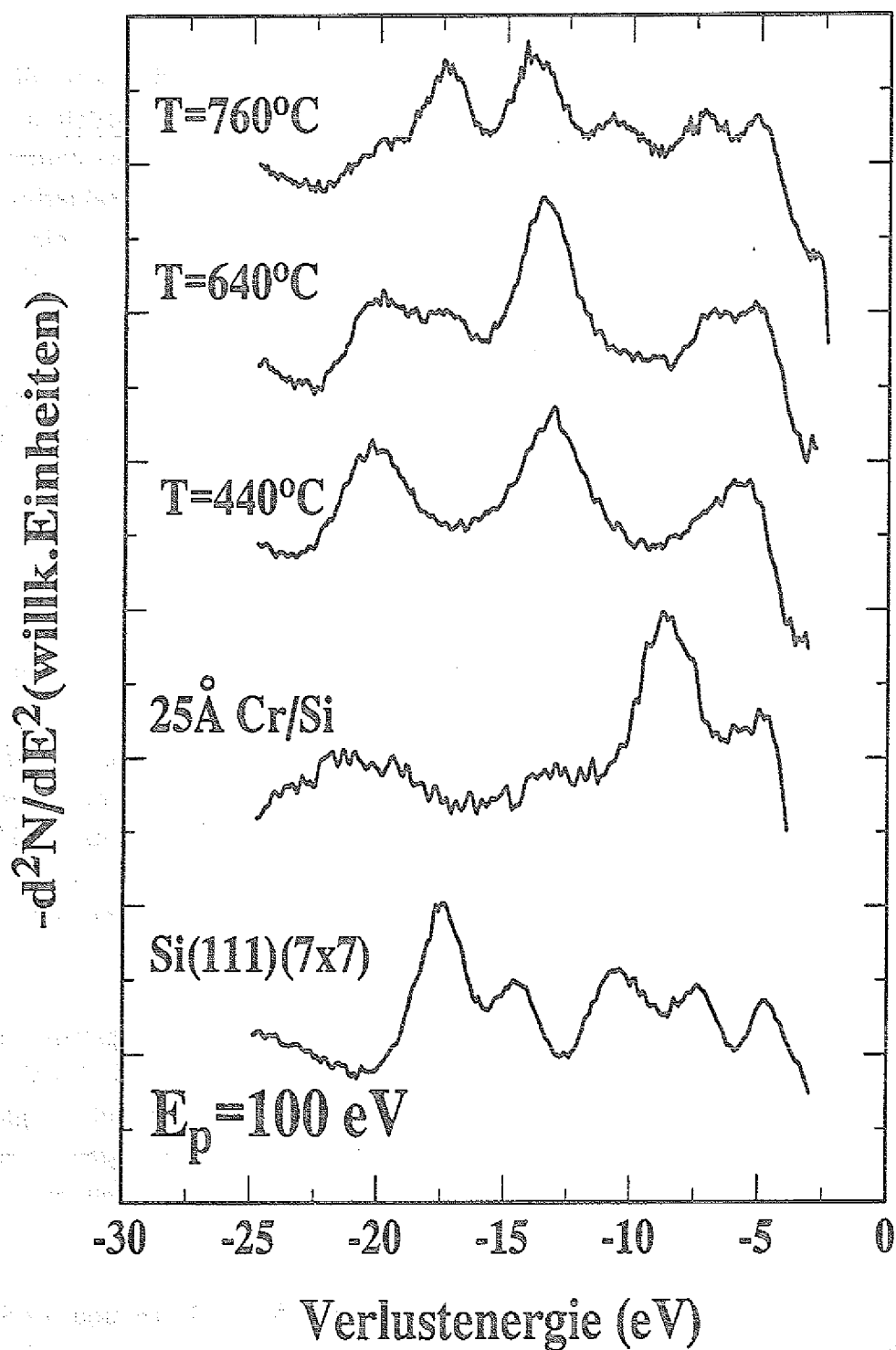


Abb. 6.3 EEL-Spektren des Cr/Si(111)-Systems

Reaktionsverlauf nach erfolgten Temperschritten

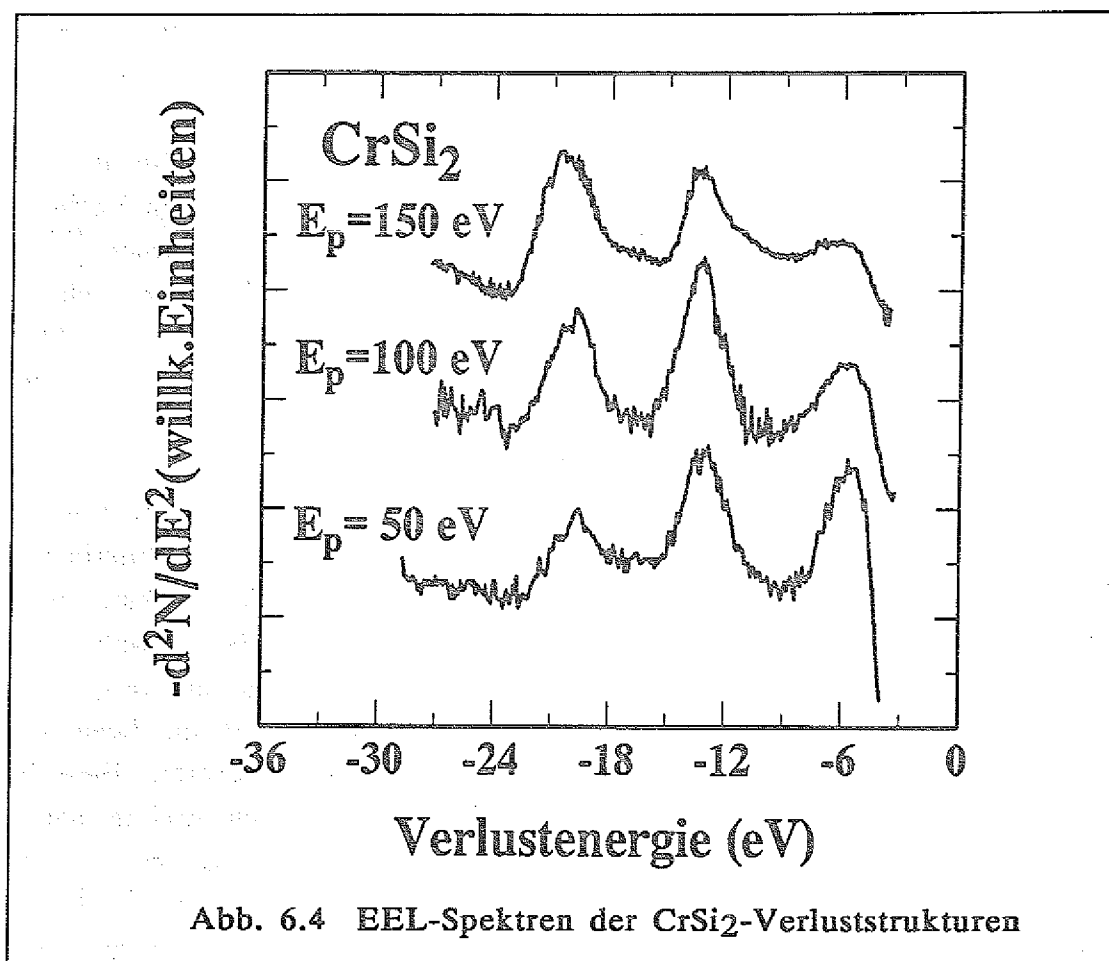


Abb. 6.4 EEL-Spektren der CrSi₂-Verluststrukturen

6.1.3 Analyse und Diskussion

Im Rahmen dieser Diskussion werden als erste die *EEL-Spektren der 300 Å dicken Chromschicht auf Si(111)* behandelt, deren Verlauf in Abb. 6.2 gegeben ist. Die vier gemessenen Strukturen zeigen große Analogie mit den an anderen d-Metall-Proben gemessenen EEL-Spektren. Dies wird z.B. aus der Arbeit von Bensaoula et al. an Co [63] sowie aus den Messungen in der vorliegenden Arbeit an Fe-Proben deutlich. Den Berechnungen der Zustandsdichte von Cr [64] kann man entnehmen, daß die auftretenden Verluste im Energiebereich 4-10 eV von Interbandübergängen von den d-Zuständen in leere Zustände oberhalb des Fermi-niveaus verursacht werden.

Die stärkere Struktur bei 9 eV hat offenbar Volumencharakter, während der Peak bei 5 eV einer Überlagerung der Oberflächen- sowie Volumeninterbandübergängen zuzuordnen ist. Desweiteren können die restlichen beiden Strukturen bei 24 und 15.5 eV als ein Volumen- bzw. Oberflächenplasmon identifiziert werden.

Im folgenden wird auf das *temperaturabhängige* *Bildungsverhalten* einer 25 Å dicken Chromschicht eingegangen. Die entsprechenden EELS-Messungen zeigt die Abb. 6.3.

Das unterste Spektrum ist an einer sauberen Si(111)-Oberfläche in der (7x7)-Struktur aufgenommen worden. Die Zuordnung der gemessenen Verluststrukturen erfolgt gemäß einer Veröffentlichung von Ibach und Rowe [45]. Bei 5 eV liegt der Volumeninterbandübergang E_2 . Die von den Oberflächenzuständen induzierten Übergänge s_2 und s_3 liegen bei 7.5 bzw. 14.5 eV. Die verbleibenden Strukturen bei 17.5 und 10.5 eV werden auf die Anregung eines Volumen- bzw. Oberflächenplasmons zurückgeführt.

Das Spektrum der nicht getemperten Probe mit 25 Å Cr auf Si(111) weist keinen komplett ausgebildeten metallischen Charakter auf. Die Interbandübergänge unterhalb von 10 eV sind ausgeprägt, das Volumenplasmon befindet sich jedoch bei einer etwas niedrigeren Energie. Sowohl die Ergebnisse der Photoemissionsexperimente von Franciosi et al. [65] und Wetzell et al. [66] als auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Studie über die Cr/Si-Grenzflächenbildung zeigen einen reagierten Bereich, der sich schon bei Zimmertemperatur bildet. Es ist jedoch wichtig anzumerken, daß die angegebenen Photoemission-Valenzbandmessungen dieser Struktur keiner wohldefinierten Chromdisilizidphase entsprechen [67]. In diesem Artikel wird auf eine Dicke der vermischten Übergangsphase von etwa 25 Å verwiesen. Das entsprechende EEL-Spektrum kann durch eine Mischung der reagierten Phase mit einem dünnen Metallfilm erklärt werden. Es wird daher angenommen, daß gerade ab dieser Cr-Filmdicke reines Cr auf der reagierten Schicht aufzuwachsen beginnt.

Nach dem Heizschritt bei 440 °C kommen 3 gut ausgebildete Verluststrukturen zum Vorschein. An Hand der durchgeführten Messungen mit unterschiedlichen Elektronenprimärenergien (50-150 eV) können Oberflächenanregungen von den volumeninduzierten Peaks unterschieden werden. Die aufgezeichneten EEL-Spektren sind in Abb. 6.4 enthalten. Daraus läßt sich der Volumencharakter des energetisch höchsten Peaks bei 20 eV ableiten. Offenbar handelt sich hierbei um ein Volumenplasmon. Der nächste Verlust mit der um einen Faktor $\sqrt{2}$ geringeren Energie ist ein Oberflächenplasmon bei 15.5 eV. Die verbleibende Struktur bei 5 eV kann als eine Überlagerung der Oberflächen- und Volumeninterbandübergänge aufgefaßt werden.

Nach einem Tempersschritt bei 640 °C sind im vierten Spektrum der Abb. 6.3 klare Veränderungen eingetreten, die sich als deutlich verbreiterte Verluststrukturen bei 4-7 und 17-20 eV äußern. Dieser Trend, der bei höheren Temperaturen immer ausgeprägter zum Vorschein kommt, ist auf eine Überlagerung der Silizidstrukturen mit denen der Si-Substratoberfläche zurückzuführen.

Die Wärmebehandlung bei 760 °C erzeugt Oberflächenstrukturen, die ein weit fortgeschrittenes Aufbrechen der Silizidschichten aufweisen. Ein LEED (7x7)-Bild, welches nach dem Tempersschritt bei 760 °C gesehen wurde, unterstützt diese Annahme. Wie in dem Fall dünner Eisendisilizidschichten auf Si(111) ist bei dem untersuchten Chromdisilizid eine starke Anreicherung der Probenoberfläche mit Si eingetreten. Eine Segregation der Si-Atome an die Oberfläche kann auch diesmal ausgeschlossen werden, weil die Volumen- Anregungen von der Si-Oberfläche (Plasmon - 17 eV sowie Interbandübergang - 5 eV) klar ausgeprägt sind.

In Abb. 6.1 sind *EEL-Spektren der dünnen Chromschichten auf Si(111)(7x7)* aufgetragen, die keiner Temperbehandlung unterworfen wurden. Ausgehend von einer sauberen Si(111)-Oberfläche, deren Verlustpeaks schon an anderer Stelle in diesem Unterkapitel beschrieben worden sind, können neuentstandene Strukturen analysiert werden.

Nach dem Auftragen von 1 Å Cr werden die oberflächenbezogenen Strukturen der sauberen Oberfläche unterdrückt während das Volumenplasmon immer noch klar zu sehen ist. Ein solches Verhalten weist auf eine stattgefundene Reaktion im Monolagenbereich zwischen den Cr-Atomen und dem Si-Substrat hin.

Die deponierten 3 Å Cr resultieren in einer nicht wohldefinierten aber eindeutig reagierten Phase, wobei das Silizium-Volumenplasmon noch vorhanden ist. Eine Erklärung dieser Beobachtung könnten neuentstandene reagierte Inseln auf dem noch teilweise sichtbaren Si-Substrat liefern.

Nach dem Aufbringen von 13 Å Cr bemerkt man silizidähnliche Strukturen, deren Gestalt aber von dem Disilizidspektrum ($T=440\text{ °C}$ in Abb. 6.3) abweicht. Das Volumenplasmon bei 18.5 eV besitzt eine etwas niedrigere Energie als sein Pendant beim Chromdisilizid und tritt stark verbreitert auf.

Ein Grund für eine solche Erscheinung kann die noch nicht vollständig abgeschlossene reagierte Übergangsphase sein. Die Anwesenheit von Inseln vermindert die Lebensdauer des Plasmons und trägt dadurch zu seiner Verbreiterung bei. Hingegen zeigt das Oberflächenplasmon große Intensität und eine besser ausgebildete Struktur.

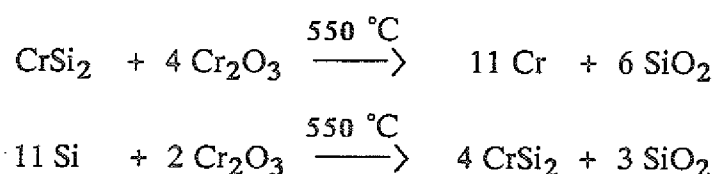
Nach dem Auftragen von 25 Å Cr tauchen erste Anzeichen einer nicht reagierten Cr-Schicht, die auf dem vermischten Bereich weiter aufwächst. Hierzu gehört neben dem gut ausgeprägten Volumeninterbandübergang bei 9 eV die schon früher erwähnte Überlagerung eines Volumen- mit dem Oberflächeninterbandübergang, die einen Peak bei 5 eV verursachen. Wegen des noch vorhandenen Einflusses der darunterliegenden reagierten Schicht besitzt das Volumenplasmon nicht den erwarteten Wert für reines Cr von 24 eV sondern liegt bei 21 eV.

Die meisten Erkenntnisse bezüglich der Stabilität und Reihenfolge im Auftreten der möglichen Chromsilizidphasen, die in der veröffentlichten Literatur vorhanden sind, stammen von den hochenergetischen Ionenstreuexperimenten mit $^4\text{He}^+$ [68-72]. Sowohl die Wachstumskinetik als auch die stöchiometrische Zusammensetzung der jeweils entstandenen Phase konnten auf diese Weise vielfach geprüft werden. Aus ihnen geht hervor, daß als erste stabile Phase das Disilizid CrSi_2 entsteht. Sein Wachstum erfolgt reaktionskontrolliert bei einer Bildungstemperatur von 450 °C. Die Aktivierungsenergie von nur 1.7 eV gehört zu den niedrigsten bei Übergangsmetallsiliziden. Aus den Markerexperimenten stammt die Erfahrung, daß Si-Atome zu den am schnellsten diffundierenden Spezies bei der Silizidbildung gehören [73,74].

Hinsichtlich der Stabilität von anderen möglichen Chromsiliziden, die aus dünnen Chromschichten hergestellt werden können, gibt es unterschiedliche Ansichten. In den Übersichtsartikeln [68,69] wird CrSi_2 als einzige stabile Phase angegeben, die nach der Festkörperreaktion entsteht. Abweichend von dieser weitverbreiteten Ansicht ist es Wetzal et al. dennoch gelungen, die CrSi -Struktur epitaktisch aus dünnen Cr-Schichten herzustellen [75]. Die Stabilität dieses Silizids hängt jedoch empfindlich von den Präparationsbedingungen ab. Eine große Rolle spielen dabei sowohl die genaue Einhaltung der Schichtdicke von nur einigen Monolagen Cr als auch der eng begrenzte Temperaturbereich, in dem der Heizschritt erfolgen soll. Erschwerend kommt

hinzu, daß diese Phase auf die genaue stöchiometrische Zusammensetzung angewiesen ist, weil sonst die nicht kongruent schmelzende CrSi-Phase bei der Silizidbildung zugunsten der Cr-reicheren Struktur Cr_5Si_3 übersprungen wird [71]. Die Forderung der Selbstjustierung bezüglich der Stöchiometrie kann also in diesem Fall nicht mehr erfüllt werden. Vielmehr bedarf es weiterer Forschungsaktivitäten, um das Verständnis des Zustandekommens der CrSi-Phase zu erweitern.

Das Chromdisilizid gehört der Klasse von Siliziden an, deren Bildungskinetik vom Sauerstoffgehalt empfindlich beeinflußt wird. Zahlreiche Studien sind zur Klärung dieses Sachgehalts unternommen worden. Detaillierte RBS-Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Chromoxid und Chromsilizid wurden von Cros et al. durchgeführt [76]. Sie ergaben folgendes Bild. Das thermisch stabilste Chromoxid Cr_2O_3 baut sich aus den im Cr beinhaltenden Verunreinigungen auf. Es wird nach einer exothermen Reaktion zugunsten von SiO_2 und CrSi_2 zerlegt. Dabei ist die stark negative Bildungsenthalpie von SiO_2 (-68.5 kcal/g Atom) als antreibende Kraft für die folgenden Reaktionen aufzufassen:



Sobald die CrSi_2 Wachstumsfront Cr_2O_3 erreicht, wird SiO_2 an der Oberfläche abgeschieden. Es ist interessant anzumerken, daß die schon bei Zimmertemperatur vermischte Cr/Si-Übergangsphase 10-mal so große Tendenz zur Sauerstoffanlagerung zeigt wie sie bei einer sauberen Si(111)- oder auch bei einer gut definierten CrSi_2 -Oberfläche beobachtet wird [66]. Ein solches Verhalten erklärt die Notwendigkeit Cr von einer möglichst sauberen Quelle zu verdampfen. Hierzu erwiesen sich stundenlange Ausheizprozeduren des Elektronenstrahlverdampfers als ein absolutes Muß. Die Proben, die nach dem Cr-Bedampfen einen Tag ohne den schützenden Temperschnitt im UHV gehalten wurden, erwiesen sich als besonders anfällig für die Sauerstoffanlagerung. In den HREEL-Spektren erschien dann der Verlust aufgrund der asymmetrischen O-Si-O Streckschwingung.

6.2 HREELS-Untersuchung

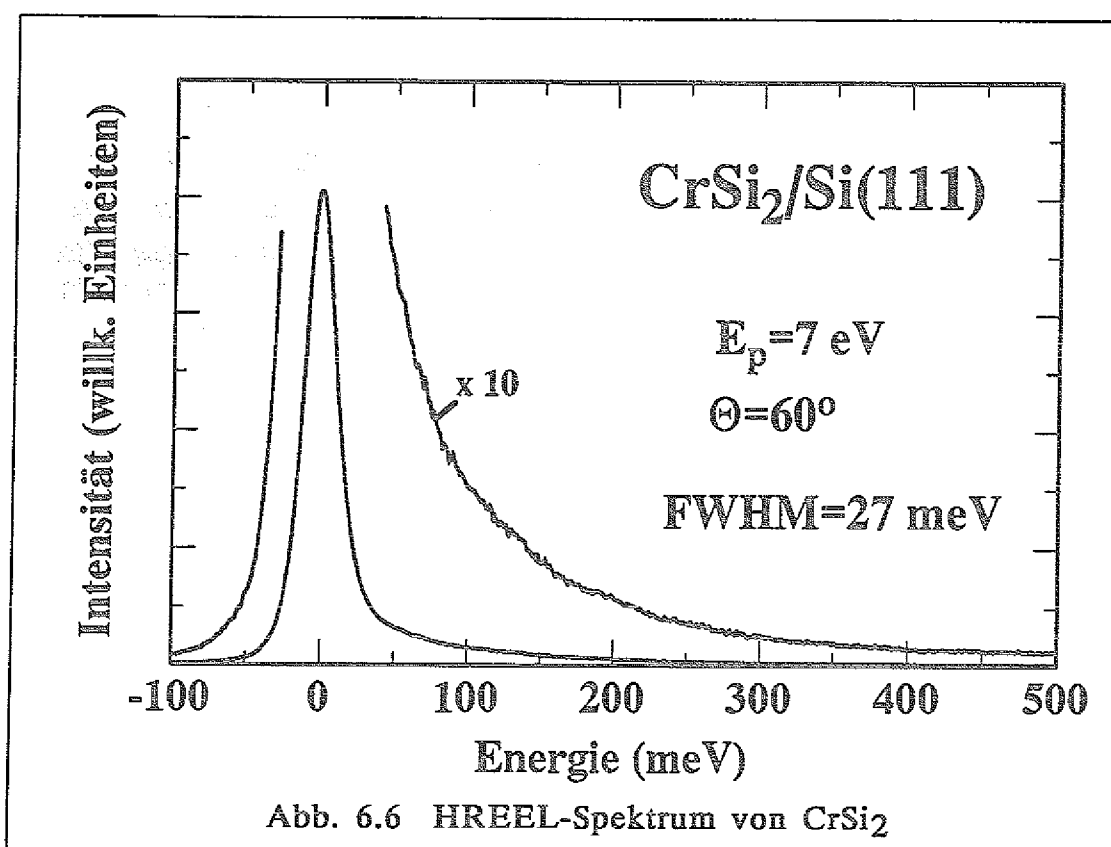
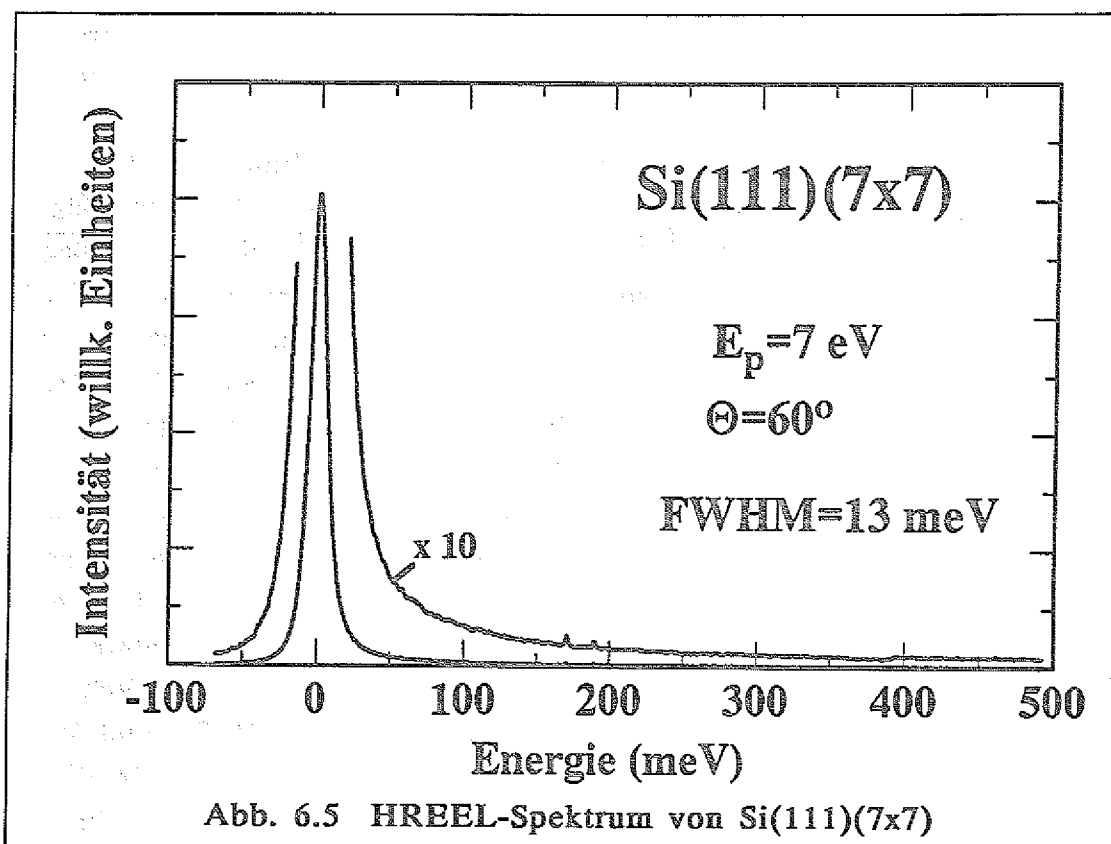
Zur Charakterisierung der wohldefinierten CrSi_2 -Schichten wurde die hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie angewendet. Mit dieser Meßmethode werden analog zu dem $\beta\text{-FeSi}_2$ niederenergetische Anregungsmoden (<1 eV) studiert. Während der Messung betrug die Primärenergie 7 eV bei einem Einfallswinkel von 60° . In Abb. 6.5 sind die Verluststrukturen der reinen $\text{Si}(111)(7\times 7)$ -Oberfläche sowie der gebildeten CrSi_2 -Phase auf derselben Oberfläche dargestellt.

In dem ersten Spektrum von der $\text{Si}(111)(7\times 7)$ -Oberfläche wurde eine Halbwertsbreite des elastischen Peaks von 13 meV gemessen. Ein langsam abfallender Untergrund auf der Verlustseite der energetischen Skala macht sich bemerkbar. Es sind keine anderen Verluststrukturen vorhanden.

Beim zweiten Spektrum, welches an der CrSi_2 -Oberfläche aufgenommen wurde, ist ein ähnlicher Verlauf wie im erstgenannten Fall festzustellen. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks beträgt diesmal 27 eV. Ansonsten sind auch hier keine Verluststrukturen zu erkennen.

6.2.1 Analyse und Diskussion

Vor kurzer Zeit sind Bandstrukturberechnungen des CrSi_2 veröffentlicht worden [77,78]. Bei diesen Berechnungen wurde die LAPW (Linear Augmented-Plane-Wave) Methode benutzt. Aus ihnen geht hervor, daß CrSi_2 ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 0.3 eV ist. Zusätzliche Argumente zugunsten dieser Theorie stammen aus den optischen Messungen von Bost und Mahan [79], die eine Bandlücke von 0.35 eV aufweisen. Aufgrund des geringen Streuquerschnitts für die inelastische Streuung der Elektronen ist die HREELS-Messung nicht in der Lage eine klare Evidenz für eine indirekte Bandlücke zu geben. Die notwendige Beteiligung von Phononen an dem Streuprozess vermindert die Wahrscheinlichkeit solcher Interbandübergänge gegenüber einem direkten Übergang derart, daß sie unter der Nachweisgrenze dieser experimentellen Methode liegt. Der halbleitende Charakter müßte sich jedoch wie in dem Fall von $\beta\text{-FeSi}_2$ in Form von intensiven Oberflächenphononen äußern, die aus den optischen Messungen



von Borghesi et al. [80] zu erwarten sind. Mehrere Ursachen werden berücksichtigt, die zur Unterdrückung des erwarteten Verhaltens beitragen können.

Aus einer theoretischen Simulation störender Einflüsse auf die hexagonale C40-Kristallstruktur [77] wird deutlich, daß sich schon geringfügige Veränderungen der Bindungsabstände zwischen den einzelnen Atomlagen dieser Struktur, wie sie infolge von Stapelfehlern auftreten, kritisch auf die elektronischen Eigenschaften auswirken können. Vereinzelte Stapelfehler, die bei der Umwandlung der Gitterstruktur in die C11_b oder C54-Gestalt auftreten, führen zur Überlappung der Valenz- und Leitungsbänder an ausgewählten Stellen der Brillouin-Zone. Dadurch entsteht ein Übergang zum semimetallischen Verhalten. Es ist interessant zu erwähnen, daß alle drei genannten Kristallstrukturen Gesamtenergien haben, die sehr nahe beieinander liegen, nämlich nur 0.01 eV/Formeleinheit bei C11_b bzw. 0.1 eV/Formeleinheit bei der C54-Struktur von der C40-Gestalt abweichen. Offensichtlich kann die untersuchte C40-Struktur sehr empfindlich auf Stapelfehler reagieren. Analoge Instabilitäten sind noch bei MoSi₂ und WSi₂ festgestellt worden, die auch in der C40-Form kristallisieren [77]. In diesen Schichtsystemen ist die eindeutige Klärung des elektronischen Verhaltens (halbleitend oder metallisch) selbst nach vorgenommenen Hall-Effekt- sowie optischen Messungen noch nicht erfolgt obwohl schon Bandstruktur-berechnungen vorhanden sind.

Eine andere Ursache, die zur Behinderung der halbleitenden Eigenschaften in der CrSi₂-Schicht führen kann, ist die Existenz von Defekten, die Zustände in der Bandlücke induzieren und somit zum kontinuierlichen Anregungsspektrum wie z.B. bei der reinen Si(111)(7x7)-Oberfläche beitragen. HREELS-Messungen bei tiefen Temperaturen könnten weitere Einblicke in diese Problematik liefern.

Literaturverzeichnis:

- [1] M. Bartur – Thin Solid Films 107, 55 (1983)
- [2] A. Schüppen, S. Mantl, L. Vescan, H. Lüth – Proceedings of ESSDERC 90 (Nottingham 1990)
- [3] M.C. Bost und J.E. Mahan – J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985)
- [4] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothedis, M. Stutzmann, J. Weber und R. Nesper – J. Appl. Phys 68, 1726 (1990)
- [5] A.A. Lucas und M. Šunjić – Phys. Rev. Lett. 26, 229 (1971)
- [6] E. Evans, D.L. Mills – Phys. Rev. B 5, 4126 (1972)
- [7] H. Lüth – Festkörperprobleme XXI, 117 (1981)
- [8] H. Lüth – Surf. Sci. 126, 126 (1983) North-Holland Amsterdam
- [9] L.D. Landau und E.M. Lifschitz – Lehrbuch der theoretischen Physik Bd. VIII Akademie-Verlag Berlin (1974)
- [10] Ph. Lambin und J.-P. Vigneron – Computation of the Electron-Energy-Loss-Spectrum of an arbitrary multilayered target made of isotropy materials
- [11] Ph. Lambin, J.-P. Vigneron und A.A. Lucas – Computer Physics Communications 60, 351 (1990) North-Holland
- [12] H. Lüth – Vacuum Vol. 38, 223 (1988) Pergamon Press
- [13] H. Ibach und H. Lüth – Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen Springer Verlag (1988)
- [14] R. Fuchs und K.L. Kliewer – Phys. Rev. 140, A 2076 (1965)
- [15] K.L. Kliewer und R. Fuchs – Adv. Chem. Phys. 27, 355 (1974)
- [16] H. Ibach – Phys. Rev. Lett. 27, 253 (1971)
- [17] Ph. Lambin, J.P. Vigneron und A.A. Lucas – J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 39, 59 (1986)

- [18] G. Ertl, J. Küppers – Low Energy Electrons and Surface Chemistry VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1985
- [19] J.A. Simpson – Methods of experimental Physics Vol. 4A Ed. V.W. Hughes und H.L. Schultz Academic Press New York, London (1967) S. 124
- [20] H. Froitzheim, H. Ibach und S. Lehwald – Rev. Sci. Instr. 46, 1325 (1975)
- [21] A. Förster – Diplomarbeit (Aachen 1985)
- [22] H. Wollnik – Nuclear. Instr. and Methods 52, 250 (1967)
- [23] L. Dobrzynski – Handbook of Surfaces and Interfaces Vol. 2 Garland STPM Press New York, London (1978)
- [24] M.P. Seah und W.A. Dench – Surface and Interface Analysis 1, 2 (1979)
- [25] J.B. Pendry – Low Energy Electron Diffraction Academic Press London (1974)
- [26] M. Prutton – Surface Physics Clarendon Press Oxford (1975)
- [27] J.R. Waldrop und R.W. Grant – J. Vac. Sci. Technol. A 1 (3), 1553 (1983)
- [28] D.C. Jackson, T.E. Gallon und A. Chambers – Surf. Sci. 36, 381 (1973)
- [29] K. Nishimori, H. Tokutaka und K. Takashima – Surf. Sci. 100, 665 (1980)
- [30] A. Ishizaka und Y. Shiraki – J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986)
- [31] R.M. Feenstra und M.A. Lutz – Surf. Sci. 243, 151 (1991)
- [32] S.P. Murarka – J. Vac. Sci. Technol. 17, (4) Jul/Aug (1980)
- [33] R.W. Bené, R.M. Walser – Appl. Phys. Lett. 28(10), 624 (1976)
- [34] B.Y. Tsaur, S.S. Lau, J.W. Mayer und M. Nicolet – Appl. Phys. Lett. 38(11), 922 (1981)
- [35] M.P. Lepselter und J.M. Andrews – Ohmic Contact to Semiconductors Ed. B. Schwartz The Electrochemical Society, New York (1969) S. 159

-
- [36] M.A. Nicolet und S.S. Lau – VLSI Electronics Microstructure Science Vol. 6 Academic Press (1983)
 - [37] K.N. Tu und J.W. Mayer – Thin Films Interdiffusion and Reactions Wiley New York (1978)
 - [38] L.J. Chen und K.N. Tu – Materials Science Reports 6, 53 (1991) North-Holland
 - [39] A. Zur, T.C. McGill und M-A. Nicolet – J. Appl. Phys. 57(2), 600 (1985)
 - [40] H. Ishiwara, S. Saitoh und K. Hikosaka – Jap. J. of Appl. Phys. 20(5), 843 (1981)
 - [41] A. Zur, T.C. McGill und M-A. Nicolet – Tables of Lattice Matches between Transition-Metal Silicides and Silicon, Phys. Aux. Publ. Service
 - [42] O. Kubaschewski – Binary Phase Diagrams Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1982
 - [43] A.B. Gokhale und G.J. Abbaschian – Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 8(5), 474 (1987)
 - [44] P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont und G. Gewinner – Sol. St. Comm. 65(10), 1217 (1988)
 - [45] J.E. Rowe und H. Ibach – Phys. Rev. Lett. 31, 102 (1973)
 - [46] E. Colavita, M. De Crescenzi, L. Papagno, R. Scarmazzino, L.S. Caputi, R. Rosei und E. Tosatti – Phys. Rev. B 25, 2490 (1982)
 - [47] J. Callaway und C.S. Wang – Phys. Rev. B 16, 2095 (1977)
 - [48] B. Egert und G. Panzner – Phys. Rev. B 29, 2091 (1984)
 - [49] S.S. Lau, J.S. Feng, J.O. Olowolafe und M.A. Nicolet – Thin Solid Films 25, 415 (1975)
 - [50] H.C. Cheng, T.R. Yew und L.J. Chen – J. Appl. Phys. 57 (12), 5246 (1985)
 - [51] C.A. Dimitriadis und J.H. Werner – J. Appl. Phys. 68 (1), 93 (1990)
 - [52] C. Calandra, O. Bisi und G. Ottaviani – Surf. Sci. Reports 4, 271 (1985)

- [53] V. Kisinger, I. Dézsi, P. Steiner, G. Langouche – J. Phys. Condens. Mat. 2, 4955 (1990)
- [54] B. Li, M. Ji, J. Wu und C. Hsu – J. Appl. Phys. 68, 1099 (1990)
- [55] Q.G. Zhu, H. Iwasaki, E.D. Williams und R.L. Park – J. Appl. Phys. 60,(7) 2629 (1986)
- [56] J.M. Gallego, R. Miranda – J. Appl. Phys. 69(3), 1377 (1991)
- [57] A. Borghesi, A. Piaggi, A. Stella, G. Guizzetti, F. Nava und G. Santoro Proc 20th International Conference on the Physics of Semiconductors Thessaloniki Greece (1990)
- [58] L.H. Dubois und J.E. Rowe – J. Vac. Sci. Technol. A 1, 1232 (1983)
- [59] M.C. Bost und J.E. Mahan – J. Vac. Sci. Technol. B 4 (6), 1336 (1986)
- [60] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logotheddis, M. Stutzmann, J. Weber und R. Nesper – J. Appl. Phys 68, 1726 (1990)
- [61] N.E. Christensen – Phys. Rev. B 42, 7148 (1990)
- [62] R. Eppenga – J. Appl. Phys. 68, 3027 (1990)
- [63] A. Bensoula, J.Y. Veuillen, T.A. Nguyen Tan, J. Derrien und M. De Crescenzi – Surf. Sci. 241, 425 (1991)
- [64] J. Barth, F. Gerken, K.L. Kobayashi, J. H. Weaver und B. Sonntag J. Phys. C Sol. St. Phys. 13, 1369 (1980)
- [65] A. Franciosi, D.J. Peterman und J.H. Weaver – J. Vac. Sci. Technol. 19, 657 (1981)
- [66] P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont und G. Gewinner J. Vac. Sci. Technol. A 5 (6), 3359 (1987)
- [67] A. Franciosi, J.H. Weaver, D.G. O'Neill, F.A. Schmidt, O. Bisi und C. Calandra – Phys. Rev. B 28 (12), 7000 (1983)
- [68] R.W. Bower und J.W. Mayer – Appl. Phys. Lett. 20, 359 (1972)
- [69] J.O. Olowolafe, M-A. Nicolet und J.W. Mayer – J. Appl. Phys. 47, 5182 (1976)

-
- [70] G. Ottaviani, K.N Tu, J.W. Mayer und B.Y. Tsaur – Appl. Phys. Lett. 36, (4), 331 (1980)
 - [71] E.G. Colgan, B.Y. Tsaur und J.W. Mayer – Appl. Phys. Lett. 37 (10), 938 (1980)
 - [72] C.J. Palmström, J. Gyulai und J.W. Mayer – J. Vac. Sci. Technol. A 1 (2), 452 (1983)
 - [73] A.P. Botha und R. Pretorius – Appl. Phys. Lett. 40 (5), 412 (1982)
 - [74] K. Affolter, X.-A. Zhao und M.-A. Nicolet – J. Appl. Phys. 58 (8), 3087 (1985)
 - [75] P. Wetzol, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont und G. Gewinner Sol. St. Comm. 65 (10), 1217 (1988)
 - [76] A. Cros, R.A. Pollak und K.N. Tu – J. Appl. Phys. 54 (1), 258 (1983)
 - [77] L.F. Mattheiss – Phys. Rev. B 43 (2), 1863 (1991)
 - [78] L.F. Mattheiss – Phys. Rev. B 43 (15), 12549 (1991)
 - [79] M.C. Bost und J.E. Mahan – J. Appl. Phys. 63 (3), 839 (1988)
 - [80] A. Borghesi, A. Piaggi, A. Franchini, G. Guizzetti, F. Nava und G. Santoro – Europhys. Lett. 11 (1), 61 (1990)

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Lüth für die Vergabe der Diplomarbeit und die Möglichkeit diese im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich anzufertigen,

Frau Dr. A. Rizzi für die vielen wertvollen Hinweise und stete Bereitschaft zu gründlichen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen,

Herrn Dipl. Phys. H. Moritz, der mit unermüdlichem Engagement bei der Lösung interessanter physikalischer Probleme mithalf und die schnelle Einarbeitung in das Textverarbeitungsprogramm Wi-TeX ermöglichte,

Herrn Dipl. Phys. C. Lohe, dessen aufschlußreiche Hinweise bei der Erstellung des Computerprogramms für die Berechnung der dielektrischen Funktion des β -FeSi₂/Si-Schichtsystems ein zügigeres Vorankommen bewirkten,

Herrn Dipl. Phys. K. Radermacher für die durchgeführten Messungen an einer β -FeSi₂-Probe und die konstruktive Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Eisensilizide,

den Herren J. Appenzeller, M. Kubon, B. Rösen und Dipl. Phys. T. Schäpers für die interessanten Gespräche und angeregten Diskussionen

und schließlich allen Mitarbeitern im Institut, die bei Fragen und Problemen jederzeit hilfreich zur Seite standen.

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

1900-1901

Handwritten text at the top of the page, possibly a header or title.

Vertical text on the right margin, likely a page number or reference.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding remarks.

JUL-2516
August 1991
ISSN 0366-0885