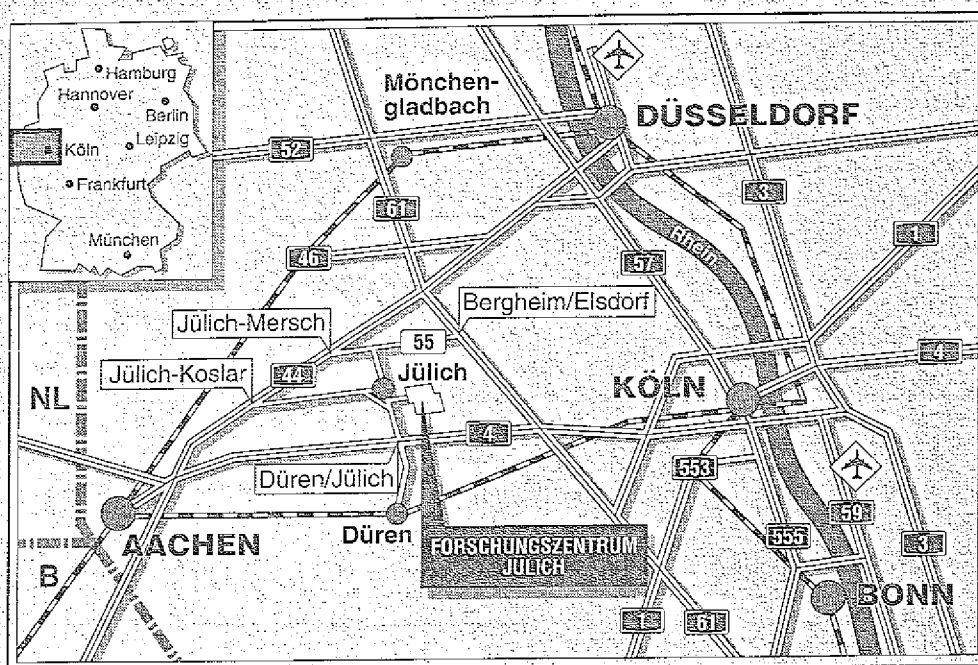


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Gas-Quellen-Molekularstrahl-
Epitaxie von β -Eisendisilizid
auf Si(1 1 1) mit Silan und
Eisenpentacarbonyl**

Heinz Christopher Schäfer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2814

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2814

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

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

Gas-Quellen-Molekularstrahl- Epitaxie von β -Eisendisilizid auf Si(1 1 1) mit Silan und Eisenpentacarbonyl

Heinz Christopher Schäfer

Inhalt

Zusammenfassung	3
1 Einleitung	5
2 Grundlagen	9
2.1 Das System Fe-Si	9
2.1.1 Phasen und Strukturen	9
2.1.2 Herstellungsverfahren	17
2.2 In-situ Meßmethoden	23
2.2.1 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS)	24
2.2.2 Photoemissions-Spektroskopie (UPS/XPS)	34
2.2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	42
2.3 Ex-situ Meßmethoden	45
2.3.1 Rutherford-Rückstreuung (RBS)	45
2.3.2 Photothermische-Deflektions-Spektroskopie (PDS)	47
2.4 Die Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE)	49
2.4.1 Prinzip der GSMBE	49
2.4.2 Auswahl der Gas-Quellen	49
2.4.3 Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4	53
3 Experimentelles	57
3.1 Experimenteller Aufbau	57
3.1.1 Ultrahochvakuumapparatur	57
3.1.2 Gas-Einlaßsystem	60
3.2 Proben	64
3.2.1 Probenvorbereitung	64
3.2.2 Probenpräparation	64
4 Grundlegende Ergebnisse der Festphasen-Epitaxie (SPE)	67
4.1 Chemische Analyse der Oberfläche mit AES und XPS	67
4.2 Valenzband-Untersuchungen mit UPS	71
4.3 Untersuchungen mit HREELS	75
4.4 Grundlagen der Simulation der HREEL-Spektren	80
4.5 Morphologie	84

5	Ergebnisse der Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE)	87
5.1	Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur	87
5.1.1	Temperaturbereich $T_{growth}=450-550^{\circ}\text{C}$	87
5.1.2	Temperaturbereich $T_{growth}=350-800^{\circ}\text{C}$	97
5.2	Variation der Schichtdicke - Sukzessive Schichtdeposition	122
5.2.1	Abscheidung auf einer $\beta\text{-FeSi}_2$ Template-Schicht	122
5.2.2	Abscheidung auf $\text{Si}(111)(7\times 7)$	125
5.2.3	Vergleichende Analyse	129
5.3	Variation des Partialdruckverhältnisses $p(\text{Fe}(\text{CO})_5):p(\text{SiH}_4)$	131
5.4	C- und O-Dotierung der Schichten	140
5.5	Wachstumsmodell	149
5.5.1	Wachstumsrate	149
5.5.2	Modellvorstellungen zum Schichtwachstum	153
6	Optische und elektrische Charakterisierung	157
6.1	Optische Messungen	157
6.2	Elektrische Messungen	164
7	Ausblick	165
	Literaturverzeichnis	167
	Danksagung	177

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE) unter Verwendung der Gase SiH_4 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur Herstellung von dicken, halbleitenden β -Eisendisilizid Schichten auf Si(111) eingesetzt. Dieses für die Materialklasse der Silizide neue Verfahren vermeidet den bei konventionellen Depositionsverfahren (SPE/RDE) unumgänglichen Massentransport durch die wachsende Schicht und erlaubt Austauschreaktionen mit der Gasphase.

Die elektronischen und morphologischen, ebenso wie die optischen und elektrischen Eigenschaften hängen stark von den Herstellungsparametern Substrattemperatur, Druckverhältnis der Gase und Grenzflächenbedingungen zu Wachstumsbeginn ab. Es gelang in bestimmten 'Fenstern' der Wachstumsparameter dicke, epitaktische β - FeSi_2 Schichten mit zum Teil hervorragender Kristallqualität auf Si(111) abzuscheiden. Neben der Ionenstrahlsynthese ist die GSMBE somit das bisher einzige Verfahren, um dicke, homogene, epitaktische β - FeSi_2 Schichten herzustellen. Die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) erwies sich in Kombination mit TEM, RBS, UPS und XPS als ausgezeichnete Untersuchungsmethode zur Analyse des Schichtwachstums.

Hinsichtlich der Morphologie und der elektronischen Eigenschaften gibt es zwei ausgezeichnete Temperaturbereiche für das Wachstum von β - FeSi_2 auf Si(111):

- Im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} = 500 - 550^\circ\text{C}$ wächst β - FeSi_2 in der ungewöhnlichen epitaktischen Orientierung β - FeSi_2 (100) $\parallel$ Si(111). Die Kristallinität bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ ist ausgezeichnet ('Minimum Yield': $\chi_{\text{min}} = 55\%$). Die Schichten weisen eine scharfe Grenzfläche zum Si-Substrat auf, an der eine 2-5ML dicke 'interface-stabilisierte' γ - FeSi_2 Schicht nachgewiesen wurde und zeigen nur eine leichte Rauigkeit. An der Oberfläche befindet sich eine p^{++} -Anreicherungsrand-schicht, die auf Oberflächenzustände, vermutlich aufgrund einer Rekonstruktion der β - FeSi_2 (100)-Oberfläche, zurückzuführen ist. Es wurde eine eindeutige Korrelation zwischen γ - FeSi_2 Zwischenschicht, epitaktischer Orientierung und Anreicherungsrand-schicht nachgewiesen.
- Bei $T_{\text{growth}} = 700 - 750^\circ\text{C}$ abgeschiedene Proben zeigen eine andere epitaktische Orientierung: β - FeSi_2 (101) $\parallel$ Si(111) wie SPE-Proben. Sie weisen im Unterschied keine γ - FeSi_2 Zwischenschicht und keine Anreicherung an der Oberfläche auf. Die Schichten bestehen aus großen, zusammengewachsenen Körnern und haben daher eine etwas rauhere Grenzfläche Schicht/Substrat.

Das optimale Druckverhältnis $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4)$ liegt bei 1 : 2.5 .. 1 : 5. Die Channeling-Messung an einer im Verhältnis von 1 : 5 bei $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ hergestellten Probe zeigt mit $\chi_{\text{min}} = 62\%$ einen für die epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) $\parallel$ Si(111) nie zuvor beobachteten 'Minimum-Yield' Wert. Ein zu kleines Druckverhältnis führt zu einer starken Schichtrauhigkeit und FeSi_2 -Ausscheidungen im Si-Substrat, ein zu großes führt zu Inselwachstum.

Ein Problem bei der Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist in allen Temperaturbereichen ein starker O-Einbau zu Wachstumsbeginn. Das mit XPS ermittelte, in HRTEM jedoch nicht nachweisbare, Grenzflächenoxid entsteht wahrscheinlich durch eine naßchemische Oxidation des Si-Substrats als Folge des bei der Fischer-Tropsch Reaktion: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ freigesetzten H_2O . Eine geschlossene FeSi_2 -Oberfläche stellt hingegen eine Barriere für einen weiteren O-Einbau dar. Mit SIMS wurde bei $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ ein C-Einbau im Promille Bereich festgestellt, O konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Das 'Template-Verfahren', die GSMBE auf einer dünnen, mit SPE vorabgeschiedenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht, führt bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ zum Wachstum von hochwertigem $\beta\text{-FeSi}_2$ in einer epitaktischen Orientierung, die durch die Template-Schicht vorgegeben ist: $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) $\parallel$ Si(111). Es wird weder eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht an der Grenzfläche, noch eine Anreicherungsschicht an der Oberfläche beobachtet. Da Grenzflächeneffekte auf Si(111) zu Beginn der GSMBE ausgeschaltet sind, könnte auch der O-Einbau im Grenzflächenbereich vermieden werden. Die niedrige Wachstumstemperatur, die gute Kristallinität und der Wegfall des Grenzflächenoxids machen dieses Verfahren zu einem vielversprechenden Weg zur Abscheidung dicker epitaktischer $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten.

Es konnten einige Modellvorstellungen zum Wachstumsmechanismus entwickelt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um eine echte Kodeposition von Si und Fe. Das 'quasi-selbstjustierende' Wachstum von $\beta\text{-FeSi}_2$ beruht wahrscheinlich auf einer sowohl thermisch als auch autokatalytischen Zerlegung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und einer durch Fe bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ katalysierten Zersetzung von SiH_4 . Die beobachtete niedrige Abscheiderate, der Verlauf der Wachstumsrate wie $\sqrt{t}$ und der vernachlässigbare Einbau von O bei geschlossenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten lassen auf starke Adsorbateffekte schließen.

Erste Hallmessungen an nicht optimierten Proben zeigen bei R.T. eine Löcherkonzentration im Bereich $p \simeq 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von $\mu_h \simeq 40 - 90 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Diese liegt um mehr als einen Faktor zehn über den Literaturdaten für SPE-, RDE- oder CVD-Proben. Eine Optimierung der Herstellungsparameter hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften läßt eine Löcherbeweglichkeit im Bereich $\mu_h > 100 \text{cm}^2/\text{Vs}$ erwarten wie bei $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten, die mittels Ionenstrahlsynthese hergestellt werden.

Der Verlauf der optischen Absorptionskonstanten und das Fehlen jeglicher PL-Signale im Bereich des direkten Bandübergangs bei morphologisch sehr guten $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten geben deutliche Hinweise auf eine indirekte Bandlücke. Der direkte Bandübergang liegt bei ca. 0.89eV, die indirekte Bandlücke ist bei etwa 0.71eV vorgelagert. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß sich $\beta\text{-FeSi}_2$ wahrscheinlich nicht für den Einsatz in aktiven, lichtemittierenden Bauelementen auf Si-Basis eignet. Eine Anwendung in Infrarot-Detektoren oder in Solarzellen ist aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten jedoch durchaus denkbar.

Kapitel 1

Einleitung

Dünne, oft nur wenige Atomlagen umfassende Schichten bzw. Schichtsysteme aus unterschiedlichen Materialien, sogenannte 'Heterostrukturen', spielen bei der Herstellung von Bauelementen für die Informationstechnik eine zentrale Rolle. Das Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften ist der Schlüssel zur weiteren Miniaturisierung in der Mikroelektronik und zur Realisierung neuartiger und schneller Bauelemente.

Kontinuierliche Bemühungen richten sich auf die Erforschung möglicher neuer Material-Kandidaten zur Entwicklung optoelektronischer Bauelemente, z.B. Infrarotdetektoren, Solarzellen und aktive lichtemittierende Bauelemente (LED und evtl. Laser) auf Silizium-Basis. Bisher sind in der Optoelektronik Heterostrukturen aus Verbindungshalbleitern der III. und V. bzw. II. und VI. Hauptgruppe, vor allem GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs-Heterostrukturen, unersetzlich. Zwar ist Silizium technologisch das am besten beherrschte und kostengünstigste Halbleitermaterial - der Anteil der III-V-Halbleiterelektronik am Gesamtmarkt elektronischer Bauelemente betrug z.B. 1990 nur etwa 7% [1] - dennoch sind die III-V Halbleiter in vielen Bereichen dem Silizium aufgrund ihrer Materialeigenschaften weit überlegen.

Der physikalische Grund dafür ist die indirekte Bandlücke des Siliziums. Eine indirekte Bandlücke bedeutet im Bänderschema, daß Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum nicht am Γ -Punkt im Zentrum der Brillouinzone gegenüberliegen. Die freien Elektronen im Leitungsband haben also einen Impuls, der sich von dem der Defektelektronen im Valenzband unterscheidet. Da Photonen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums quasi keinen Impuls tragen, müssen bei der Lichtausendung durch Rekombination die Elektronen ihren Impuls durch Anregung oder Absorption eines zusätzlichen Phonons ändern. Kohärente Lichtemission wie beim Laser ist unter diesen Umständen nicht möglich, die Wahrscheinlichkeit für Lichtaussendung ist signifikant verringert. In vielen Verbindungs-Halbleitern wie GaAs dagegen haben die angeregten Elektronen im Leitungsband den gleichen Impuls wie leere Zustände im Valenzband (direkte Bandlücke). Bei der Rekombination wird daher etwa 1000-mal mehr Lichtintensität ausgesendet als im Fall des Siliziums; kohärente Lichtemission ist möglich [1].

Um nun die Vorteile der gut beherrschten Silizium-Technologie mit optoelektronischen Anwendungen zu kombinieren, gibt es mehrere physikalische Ansätze:

- Zum einen gilt das Interesse dem Aufwachsen dünner Verbindungshalbleiterschichten - Heteroepitaxie -, vor allem von GaAs, auf Silizium. Das Schlüsselproblem dieser Heterostrukturen ist die große Gitterfehlانpassung von GaAs auf Si, die zu unerwünschten Gitterstörungen wie Versetzungen und Korngrenzen führt und damit die elektronischen Eigenschaften von GaAs verschlechtert.
- Ein anderer Weg zielt auf den Einsatz von porösem Silizium. Aufgrund seiner Morphologie und den damit verbundenen Quanteneffekten besitzt poröses Si eine im Vergleich zu kristallinem Si geänderte elektronische Struktur - 'quantum confinement' - und zeigt schon bei R.T. deutliche Lumineszenzsignale [2]. Einem technologischen Einsatz stehen bisher jedoch Kontaktierungsschwierigkeiten entgegen [3].
- Zunehmend an Bedeutung gewinnen $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ -Legierungen und Si/Ge Schichtstrukturen, sogenannte 'Übergitter'. Sie können epitaktisch auf Silizium abgeschieden werden und sind Gegenstand aktueller Forschung [4].
- Eine interessante Alternative basiert auf der Verwendung von halbleitenden, epitaktischen Übergangsmetall-Siliziden.

Silizide repräsentieren eine Materialklasse, der sowohl vom Standpunkt der Grundlagenforschung als auch im Hinblick auf mögliche technologische Anwendungen in der planaren Si-Technologie große Aufmerksamkeit gewidmet wird. Im Bereich der Anwendungen spielen einige metallische Silizide wegen ihrer hohen Schottkybarriere bzw. ihres geringen ohmschen Widerstands eine wichtige Rolle. Sie werden als Leiterbahnmaterialien oder ohmsche bzw. Schottkykontakte in integrierten Schaltkreisen zum Teil schon industriell eingesetzt. Weitere mögliche Anwendungen liegen in schnellen Mikrowellenbauelementen, z.B. als Gate-Elektroden im CoSi_2 -PBT bzw. MBT [5].

Epitaktische Silizide sind ebenfalls für Grundlagenuntersuchungen sehr interessant. Die metallischen CoSi_2 und NiSi_2 eignen sich aufgrund ihrer fluoridischen Struktur mit einer geringen Gitterfehlانpassung auf Si sehr gut, um strukturell fast perfekte Metall/Halbleiter Übergänge zu bilden. Sie sind sowohl theoretisch als auch experimentell die best-untersuchten Silizide [6, 7, u.v.a.].

Im Gegensatz zu den im Periodensystem benachbarten Elementen Co und Ni bildet Fe eine Disilizidphase, deren CaF_2 -Struktur theoretischen Berechnungen zufolge sehr instabil ist [8]. Eine kleine Verformung und Drehung der kubischen Gitterstruktur bewirkt einen Übergang in die komplexe, orthorhombische Gleichgewichtsphase β - FeSi_2 . Die Verformung des Kristallgitters verursacht die Öffnung einer Bandlücke in der elektronischen Struktur; β - FeSi_2 ist daher ein Halbleiter.

Viele experimentelle Arbeiten zeigen die Möglichkeit für ein epitaktisches Wachstum von FeSi_2 auf Si(111) [9-15]. Das meist verwendete Herstellungsverfahren, die Festphasen-Epitaxie (SPE), beruht auf der Abscheidung eines dünnen Fe-Films unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen auf ein Si-Substrat und einer nachfolgenden thermisch aktivierten Festkörperreaktion. Beide Disilizidphasen, das stabile halbleitende β - FeSi_2 und das metastabile metallische γ - FeSi_2 lassen sich auf diese Weise herstellen und sind in großem Umfang charakterisiert worden [9-13, 16, 17].

Von großem Interesse, vor allem als potentiell Material für neue Anwendungen in der Silizium-Mikroelektronik wie aktive optische Bauelemente oder Hetero-Bipolar-Transistoren in Si ist sicherlich das halbleitende β -FeSi₂. Seine Bandlücke wurde mit vielen verschiedenen Techniken gemessen und in guter Übereinstimmung findet man in der Literatur einen Wert von $E_{g,dir}=0.85\pm 0.05\text{eV}$ für einen direkten Interband-Übergang bei R.T. [12, 13, 17-29], der einer Wellenlänge von $\sim 1.45\mu\text{m}$ entspricht. Diese Wellenlänge liegt nahe dem Wert für das absolute Absorptionsminimum der Glasfaser für die optische Datenübertragung. Eine offene Frage ist, ob dieses Material ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke ist. Theoretische Berechnungen zeigen eine absolute indirekte Bandlücke ca. 35meV unterhalb des direkten Bandübergangs bei $T=0\text{K}$ [8]. Neuere optische Absorptionsuntersuchungen an polykristallinen Proben [17] und epitaktischen Schichten [29] stimmen mit den theoretischen Berechnungen überein und geben ebenfalls Hinweise auf eine indirekte Bandlücke.

β -FeSi₂ kann durch Einbau von Co/Pt/Ni bzw. Mn/Al/Cr/V im Prozentbereich n-respektive p-dotiert werden [20, 24, 30-33]. Dies wäre wichtig zum Bau von Dioden oder Hetero-Bipolar-Transistoren.

Unglücklicherweise macht die komplexe orthorhombische Kristallstruktur von β -FeSi₂ mit ihrer relativ großen Gitterfehlانpassung zu Silizium (-5.3% und +1.44% in der Si(111)-Ebene) das Wachstum guter epitaktischer Schichten zu einer schwierigen Aufgabe. Die Verbesserung der Schichtqualität ist daher die Richtung, in welche die Bemühungen zielen sollten, um unter Einbringung der erreichten großen Erfahrung im Wachstum von mehr Standard Halbleitern qualitativ hochwertiges Material herzustellen.

Herkömmliche Depositionsverfahren wie die Festphasen-Epitaxie (SPE) und das Reaktive Aufdampfen (RDE) liefern nur für Dicken $d \leq 300\text{\AA}$ epitaktische Schichten mit scharfen Grenzflächen. Eine Gemeinsamkeit dickerer Schichten ist eine uneinheitliche Morphologie (z.B. Löcher - 'pinholes') [9, 10, 34, 35] und eine signifikante Oberflächenrauigkeit wie Untersuchungen mit STM und TEM belegen [21, 35, 36]. Desweiteren wird bei größeren Schichtdicken eine Tendenz zur Inselbildung beobachtet [37-40]. Ko-evaporation aus zwei Feststoffquellen (MBE) würde die kinetischen Probleme aufgrund von Diffusions- bzw. Nukleationseffekten beseitigen, jedoch ist die exakte Stöchiometrie technisch nur schwer einzustellen. Kleine Abweichungen der Zusammensetzung im Bereich at% aber haben schon starke Änderungen der elektrischen Eigenschaften von β -FeSi₂ zur Folge [41].

Die Gas-Quellen-Molekular-Strahl-Epitaxie (GSMBE), die zuerst für die Epitaxie von Verbindungshalbleitern entwickelt wurde, kombiniert die Vorteile einer kontinuierlichen Verfügbarkeit mit der einer bei einigen Systemen selbstjustierenden Stöchiometrie, die von der Reaktion der Komponenten auf der heißen Probenoberfläche herrührt. Erst seit kurzem wird die Gas-Quellen-MBE auch für die Silizium und SiGe/Si Epitaxie verwendet, bestärkt durch die hohe Qualität der auf diese Weise gewachsenen Schichten [42-44]. In dieser Arbeit werden die Schichtmaterialien der Fe-Si Epitaxie als gasförmiges Hydrid (Silan: SiH₄) und als Carbonyl (Eisenpentacarbonyl: Fe(CO)₅ - eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck, deren Dampf als Gasquelle verwendet wird)

zugeführt. Die Toxizität der verwendeten Ausgangsmaterialien erfordert spezielle Sicherheitsmaßnahmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein entsprechend sicherheitsüberwachtes Gaseinlaßsystem für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 aufgebaut.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Abscheideverhalten dicker Eisensilizidschichten in der GSMBE unter einer breiten Variation der Abscheideparameter: Depositionstemperatur, Partialdruckverhältnis $\text{Fe}(\text{CO})_5 : \text{SiH}_4$ und Schichtdicke zu untersuchen.

Wegen der oben erwähnten intrinsischen Komplexität des FeSi_2 Materials, im speziellen aufgrund experimenteller Anhaltspunkte für eine Wechselwirkung zwischen den beiden Niedrig-Temperatur Phasen ($\beta\text{-FeSi}_2$ und $\gamma\text{-FeSi}_2$) [45, 46, 47], ist die Möglichkeit einer in-situ Analyse eine wichtige Forderung, um die besten Wachstumsbedingungen herauszufinden. Die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) mit ihrer Sensitivität auf elektronischen Eigenschaften von Heterostrukturen im Bereich mehrerer $100\text{\AA}$ unterhalb der Oberfläche repräsentiert eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung des Halbleiterwachstums [48, und Ref. darin].

In dieser Arbeit wird die Kombination aus HREELS mit der oberflächenempfindlichen Ultraviolett-Photoemissions-Spektroskopie (UPS) verwendet, um den Wachstumsprozeß bei der Fe-Si GSMBE anhand der elektronischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten näher zu untersuchen. Zusätzliche in-situ Untersuchungen mit Röntgen-Photoemissions- (XPS) und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) geben Aufschluß über die Zusammensetzung der Filme, insbesondere über eine Dotierung mit C und O.

Ergänzende ex-situ Messungen an selektiven Proben mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), Rutherford-Rückstreuung (RBS) und 'Channeling'-Messungen erlauben Aussagen über Morphologie, Dicke und Zusammensetzung der Schichten zu treffen. Optische Eigenschaften wurden mit einer modifizierten optischen Absorption (PDS) bestimmt, elektrische Eigenschaften wurden an charakteristischen Proben mittels Hall-Effekt Messungen untersucht.

Zu Beginn dieser Arbeit wird das System Fe-Si vorgestellt, und mit Hilfe des Phasendiagramms werden die Schwierigkeiten bei der Herstellung von $\beta\text{-FeSi}_2$ aufgezeigt. Anschließend werden die verwendeten Analysemethoden theoretisch beschrieben und ihre Anwendung anhand typischer Meßergebnisse an SPE-Proben erläutert. Diese Ergebnisse sind wichtig, um später die Messungen an Schichten, die mit der GSMBE abgeschieden werden, korrekt interpretieren zu können.

Es folgt eine kurze Diskussion zum Herstellungsverfahren GSMBE insbesondere im Hinblick auf die eingesetzten Gasquellen, bevor im weiteren die Resultate der elektronenspektroskopischen und morphologischen Untersuchungen in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen der GSMBE vorgelegt und analysiert werden.

Abschließend erfolgt ihre Diskussion im Hinblick auf Schichtfolge und Wachstumsmechanismus und die Analyse der elektrischen und optischen Messungen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Das System Fe - Si

Trotz eines großen technologischen Interesses ist es bisher noch nicht gelungen, β -FeSi₂ in für Anwendungszwecke ausreichender Kristallqualität in dicken Schichten herzustellen. Die Ursachen liegen zum einen in der komplexen orthorhombischen Kristallstruktur von β -FeSi₂, vor allem aber in seiner peritektoiden Bildung, die eine Herstellung großer Einkristalle aus der Schmelze unmöglich macht. Man muß daher auf andere aus der Halbleitertechnologie erprobte Herstellungsverfahren zurückgreifen.

2.1.1 Phasen und Strukturen

Überlegungen zum Phasendiagramm

Während Si als Element-Halbleiter und GaAs als kongruent schmelzende Verbindung als große Einkristalle aus der Schmelze gezogen werden können, ist die direkte Herstellung von einkristallinem β -FeSi₂ aus der Schmelze nicht möglich. Anhand des Phasendiagramms (Abb. 2.1) erkennt man, daß das halbleitende β -FeSi₂ nur bei Temperaturen unterhalb $T=982^\circ\text{C}$ stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur - markiert als (b) in Abb. 2.1 - erfolgt eine peritektoider Umwandlung in die metallische Hochtemperaturphase α -FeSi₂ und das Monosilizid FeSi. Das bedeutet: Es existiert kein Schmelzpunkt von β -FeSi₂; β -FeSi₂ wandelt sich bei 982°C in einer Festphasenreaktion in andere feste Phasen um, die erst bei höheren Temperaturen kongruent schmelzen.

Umgekehrt: Kühlt man eine Schmelze der Stöchiometrie Fe:Si = 1:2, dies entspricht zufällig einer eutektischen Konzentration, langsam ab, erfolgt bei der eutektischen Temperatur $T=1212^\circ\text{C}$ - markiert als (a) in Abb. 2.1 - die Erstarrung zu α -FeSi₂ und FeSi. Die bei weiterer Temperaturerniedrigung erfolgende peritektoider Gleichgewichtsumwandlung zu β -FeSi₂ bei $T=982^\circ\text{C}$ ist experimentell nur schwer nachzuweisen. Metallographische und elektrische Untersuchungen an gesinterten 'Volumen-Proben' der Zusammensetzung 1:2, bestehend aus α -FeSi₂ und FeSi, zeigen nach mehrstündigem Tempern [25, 51, 52]:

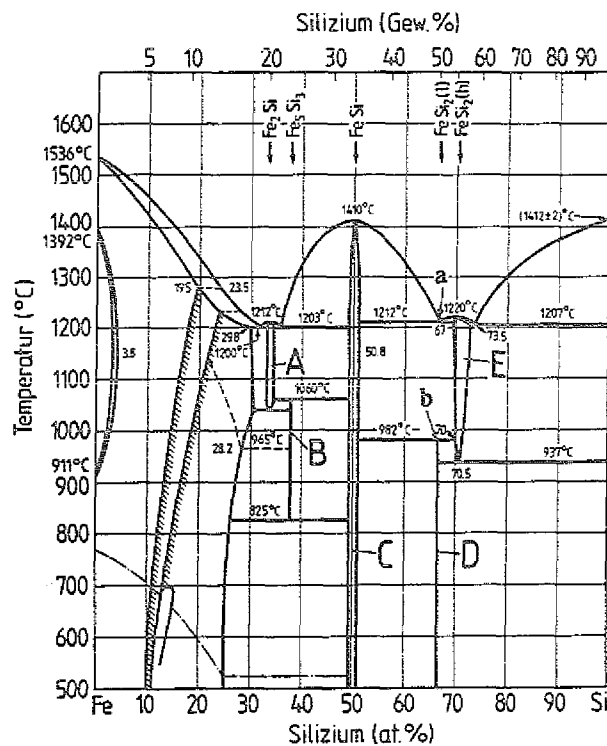


Abb. 2.1: Phasendiagramm des Fe-Si Systems (aus [49, 50]).

Die mit A-E markierten Phasen sind am oberen Rand des Diagramms bezeichnet. (a) markiert ein Eutektikum der Zusammensetzung Fe:Si=1:2, (b) markiert das β -FeSi₂ Peritektikum.

bei $T > 860^\circ\text{C}$ die Bildung von β -FeSi₂ in der Umgebung von FeSi-Kristalliten durch die peritektoide Reaktion: $\alpha\text{-FeSi}_2 + \text{FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$, wohingegen bei $T < 860^\circ\text{C}$ eine zwei-stufige Umwandlung erfolgt, hauptsächlich durch die Zersetzungsreaktion $\alpha\text{-FeSi}_2 \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2 + \text{Si}$, gefolgt von $\text{Si} + \text{FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$.

Diese Umwandlungen resultieren aufgrund der langen Diffusionswege jeweils in polykristallinem Material. Abkühlen einer Schmelze der Zusammensetzung 1:2 ist daher kein geeignetes Verfahren, um einkristallines β -FeSi₂ herzustellen.

Phasen und Kristallstrukturen

Dem Fe-Si Phasendiagramm in Abb. 2.1 entnimmt man folgende Gleichgewichtsphasen: Fe₂Si (A), Fe₅Si₃ (B), α -FeSi₂ (E), FeSi (C), β -FeSi₂ (D) und zusätzlich Fe mit bis zu 28at% gelöstem Si; die drei erstgenannten Phasen sind Hochtemperaturphasen. Relevant im Rahmen dieser Arbeit sind lediglich die Si-reichen Eisensilizide FeSi und β -FeSi₂, die bei Raumtemperatur stabil sind, und evtl. α -FeSi₂, das metastabil auch bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden kann [29].

Das Monosilizid

- **FeSi** ist ein Metall und kristallisiert in einer kubischen Struktur [B20] mit 4 Formeleinheiten/Elementarzelle bei einer Gitterkonstanten von $a=4.487\text{\AA}$ [53]. FeSi kann mit SPE bei niedrigen Temperaturen ($T \approx 350^\circ\text{C}$) hergestellt werden, wächst jedoch nicht epitaktisch auf und wandelt sich auf einem Si-Substrat bei Temperaturen oberhalb $T \geq 550^\circ\text{C}$ in $\beta\text{-FeSi}_2$ um. FeSi existiert im Konzentrationsbereich 49.0-50.8at% Si.

Eisendisilizid existiert in 3 verschiedenen kristallographischen bzw. elektronischen Modifikationen: einer halbleitenden und einer metallischen Gleichgewichtsphase (Abb. 2.1) und zusätzlich in einer metallischen, metastabilen Modifikation.

- Bei niedrigen Temperaturen $T \leq 982^\circ\text{C}$ ist die **halbleitende**, stöchiometrische $\beta\text{-FeSi}_2$ Phase stabil.

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-FeSi}_2$ ist orthorhombisch mit 48 Atomen/Einheitszelle [54] (Abb. 2.2: Gitterparameter $a=9.863\text{\AA}$, $b=7.791\text{\AA}$, $c=7.833\text{\AA}$). Man kann sich das Kristallgitter von $\beta\text{-FeSi}_2$ durch eine kleine Verlagerung der Atompositionen einer CaF_2 -Struktur entstanden denken; z.B. weicht die Struktur der $\beta\text{-FeSi}_2$ (100)-Ebene von der einer analogen CaF_2 (100)-Ebene mit gleicher Kantenlänge nur durch geringe Verrückungen ab (Abb. 2.3). Die Periodizität der letzteren in $[\bar{1}01]$ -Richtung ist exakt halb so groß wie die der ersten.

$\beta\text{-FeSi}_2$ wächst epitaktisch auf Si(111). Die Gitterfehlانpassung beträgt +1.44% entlang der Si $[\bar{1}10]$ - und -5.32% entlang der Si $[11\bar{2}]$ -Richtung. Die epitaktische Orientierung ist meist $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111). Die $\beta\text{-FeSi}_2$ (101)- und (110)-Ebenen sind aufgrund der fast gleich großen Gitterebenenabstände kaum zu unterscheiden. Zudem gibt es für die (101)- bzw. (110)-Grundfläche der $\beta\text{-FeSi}_2$ Einheitszelle drei äquivalente, gleichwahrscheinliche azimutale Orientierungen beim Aufwachsen auf die Si(111)-Oberfläche: $\beta\text{-FeSi}_2$ [010] oder [001] parallel zu einer der drei Si $[\bar{1}10]$ -Richtungen (Abb. 2.2) [10, 34, 40, 55, 56]. Ranau et.al. [21] zeigten mit STM- und Lagomorsino et.al. [38, 57] mit XRD-Messungen, daß wahrscheinlich nur die erste mögliche Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2(101) \parallel \text{Si}(111)$ bzw. azimutal $\beta\text{-FeSi}_2$ [010] $\parallel \text{Si}[\bar{1}10]$ realisiert ist. Diese Epitaxiebedingungen gelten für $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten, die mit SPE, RDE oder MBE abgeschieden werden. Bei Schichten, die in Si(111) mittels Ionenstrahlsynthese hergestellt werden, wächst $\beta\text{-FeSi}_2$ (010) oder (001) $\parallel \text{Si}(111)$ -Substrat. Zwei verschiedene azimutale Orientierungen werden gefunden: $\beta\text{-FeSi}_2$ [001] bzw. [100] parallel zu einer der Si $[\bar{1}10]$ -Richtungen [58, 59].

Auf Si(100) wächst $\beta\text{-FeSi}_2$ mit der (100)-Ebene $\parallel \text{Si}(100)$ -Substrat. Da die Si(100)-Oberfläche 4-fache Symmetrie besitzt, existieren zwei unterschiedliche aber äquivalente azimutale Orientierungen: $\beta\text{-FeSi}_2$ [010] $\parallel \text{Si}[110]$ oder $[\bar{1}10]$. Die Gitterfehlانpassung ist mit 1.6 bzw. 2.1% geringer als auf Si(111) [10, 9].

$\beta\text{-FeSi}_2$ hat bei Raumtemperatur (R.T.) einen direkten Interband-Übergang bei $E_g = 0.85 \pm 0.05\text{eV}$. Dies zeigen übereinstimmend sowohl optische Absorpti-

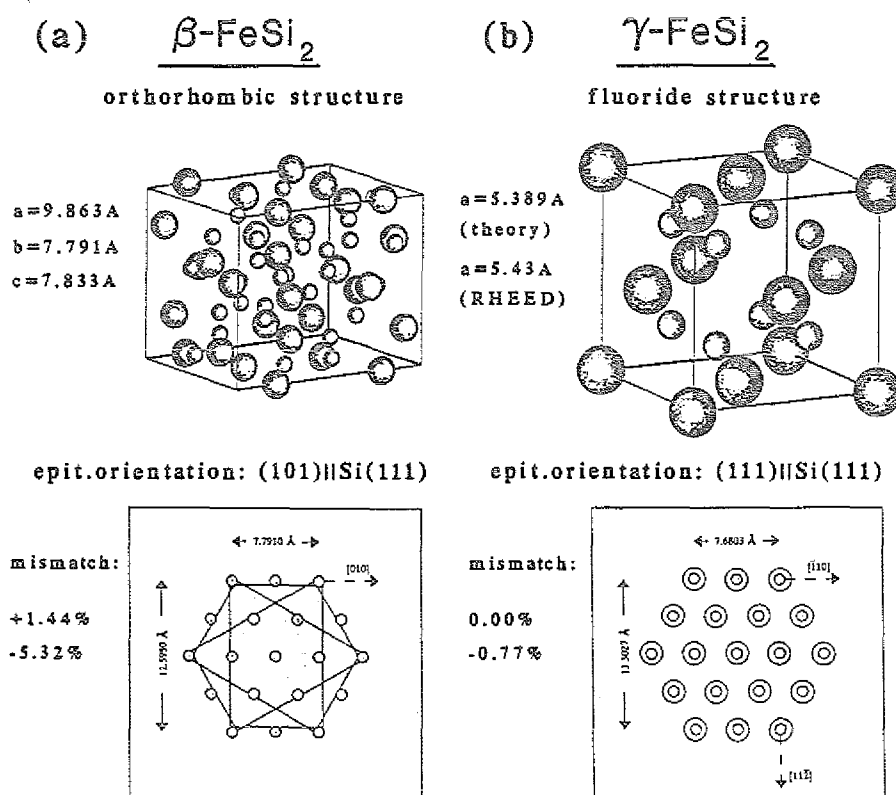


Abb. 2.2: Kristallstrukturen und Epitaxiebedingungen für β - und γ -FeSi₂ auf Si(111).

a) Oben abgebildet ist die orthorhombische Einheitszelle von β -FeSi₂. β -FeSi₂ wächst mit der (101)-Ebene $\parallel$ zur (111)-Ebene des Si-Substrat. Aufgrund der Symmetrie der Substratoberfläche besteht die Möglichkeit, in drei gleichwahrscheinlichen, um 120° versetzten azimuthalen Orientierungen aufzuwachsen. Die Gitterfehlانpassung beträgt +1.44% bzw. -5.32%.

b) zeigt die CaF₂-Struktur von γ -FeSi₂. γ -FeSi₂ wächst mit der (111)-Ebene $\parallel$ Si(111)-Oberfläche. Die Gitterfehlانpassung beträgt -0.77%.

onsstudien [17, 22-29] elektronenspektroskopische HREEL- [12, 13] und STS-Untersuchungen [21], sowie elektrische [25, 20] und magnetische Messungen [27]. Unklar ist, ob in Analogie zu theoretischen Berechnungen von Christensen [8] und Eppenga [60] ein indirekter Bandübergang, der nur um ca. -0.035 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben ist, dem direkten vorgelagert ist. Neuere temperaturabhängige Untersuchungen der optische Absorption an polykristallinen β -FeSi₂ Schichten deuten darauf hin [17].

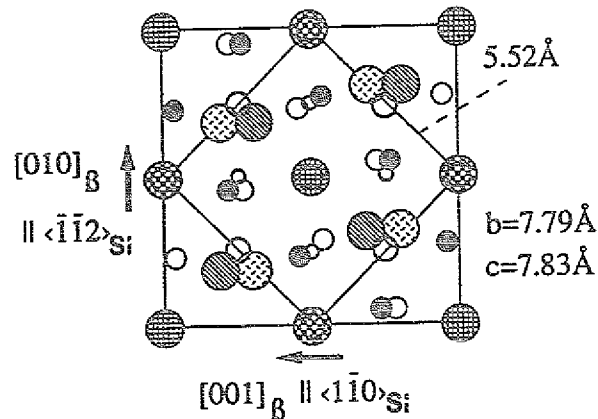


Abb. 2.3: Projektion der β -FeSi₂ Einheitszelle in (100)-Richtung (aus [67]). Die korrespondierenden Atompositionen in der Fluoridstruktur (γ -FeSi₂) sind mit durchgezogenen Linien verbunden.

Intrinsisch, d.h. ohne Fremddotierung, ist β -FeSi₂ hoch p-leitend. Die R.T.-Beweglichkeit liegt bei:

$\mu_h \simeq 0.4 - 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für polykristalline Schichten, die mit SPE oder RDE präpariert wurden und bei gesinterten Proben [26, 22, 25, 32, 61, 62],

$\mu_h \simeq 3 - 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei CVD-Proben [63]. In beiden Fällen ist die Beweglichkeit wahrscheinlich limitiert durch Störstellen-Streuung an Verunreinigungen und Defekten als Folge der uneinheitlichen Morphologie der Schichten.

Für Schichten, die mittels Ionenimplantation synthetisiert wurden, gilt:

$\mu_h \simeq 100 - 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [29, 59, 64]. Die hohe Beweglichkeit ist auf die bessere Kristallqualität und die damit verbundene geringere Dichte von Störstellen zurückzuführen [29].

Bei einer Löcherkonzentration von $p \simeq 2 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [26, 22, 25, 32, 29, 61, 62] erreicht die R.T.-Beweglichkeit bei Proben, die durch Ionenstrahlsynthese hergestellt werden, somit die Werte von gleich dotierten Si-Schichten. B-dotiertes p-Si weist bei einer Dotierung von $p \simeq 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ z.B. eine Beweglichkeit von etwa $65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf [29].

- Oberhalb $T = 982^\circ\text{C}$ beobachtet man einen Phasenübergang erster Ordnung der β -FeSi₂ Phase in die metallische, tetragonale α -FeSi₂ Phase [65] ($a = 5.396 \text{ \AA}$, $c = 5.141 \text{ \AA}$, 1 Formeleinheit/Elementarzelle [66]). Diese Phase ist nicht stöchiometrisch. Sie weist 8.5 - 23% Fe-Fehlstellen auf.
- Zusätzlich kann die metastabile γ -FeSi₂ Phase für dünne Schichten in einer gitterfehlangepaßten, heteroepitaktischen Struktur auf Si stabilisiert werden. γ -FeSi₂

kristallisiert in der CaF_2 -Struktur (Abb. 2.2: $a=5.389\text{\AA}$, 4 Formeleinheiten/Einheitszelle) und hat metallische und ferromagnetische Eigenschaften. Ihre Stabilität erhält diese Phase von der geringen Gitterfehlانpassung auf Si ($< 1\%$). Der Grund ist eine verringerte Grenzflächenenergie im Vergleich zur stabilen $\beta\text{-FeSi}_2$ Phase. In Analogie zu den isostrukturellen metallischen Siliziden NiSi_2 und CoSi_2 wächst $\gamma\text{-FeSi}_2$ epitaktisch auf Si(111) in einer Orientierung $\gamma\text{-FeSi}_2$ (111) $\parallel$ Si(111).

Diese Phase wurde als 'hypothetische' Struktur auf der Basis von Bandstrukturberechnungen von Christensen theoretisch [8] vorhergesagt und später von Onda et.al. mit MBE [15, 14, 68] und Moritz et.al. [13, 19], de Parga et.al. [69, 16] und Chevrier et.al. [11] mit SPE und RDE experimentell bestätigt. Für alle Abscheidungsverfahren ist das Wachstum jedoch limitiert auf geringe Schichtdicken und niedrige Temperaturen ($T < 600^\circ\text{C}$). Die maximale stabile Schichtdicke ist temperaturabhängig. Für $T=500^\circ\text{C}$ beträgt sie ca. $14\text{\AA}$, bei $T=200^\circ\text{C}$ liegt sie bei etwa $300\text{\AA}$ [15, 14]. Zusätzliches Heizen bei höheren Temperaturen oder eine Erhöhung der Schichtdicke führt zu einem irreversiblen Phasenübergang nach $\beta\text{-FeSi}_2$.

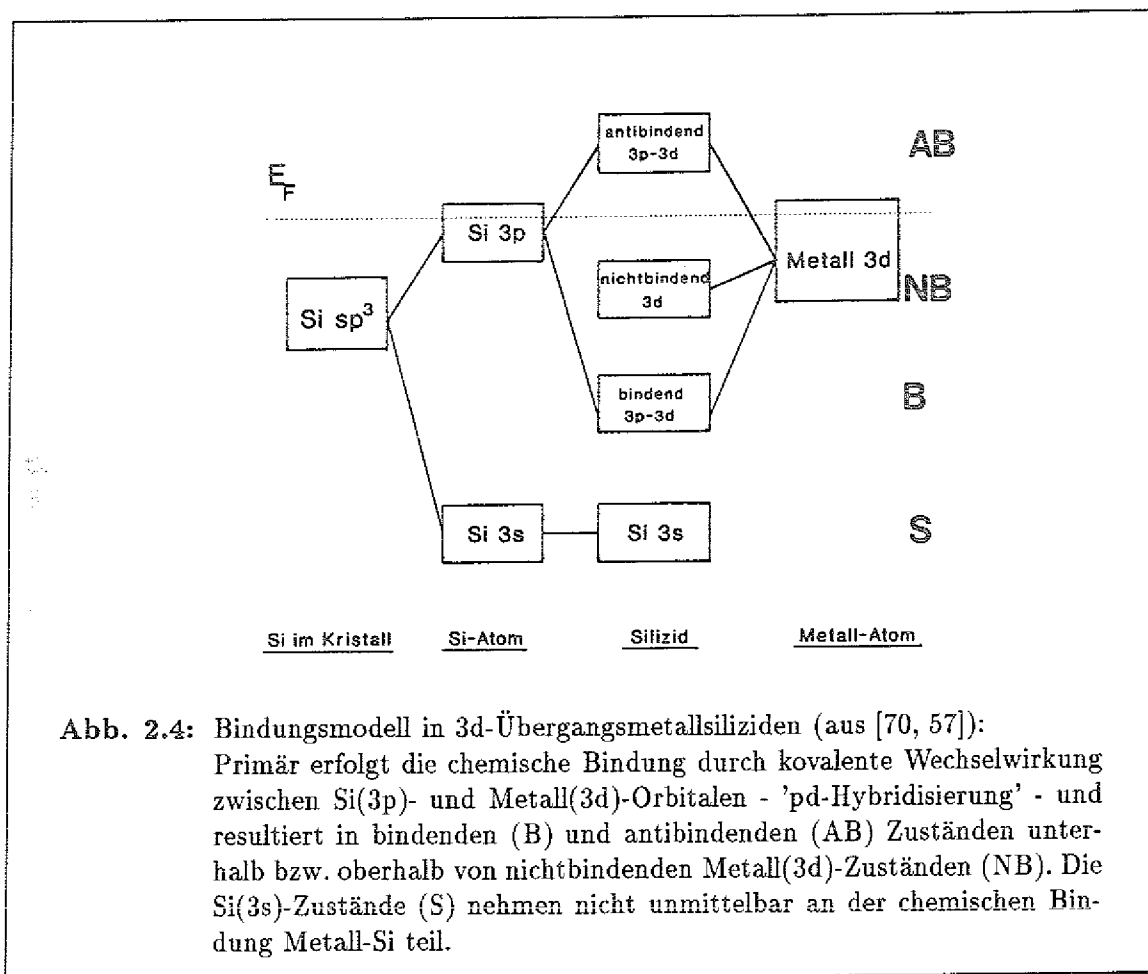
Allgemeines Bindungsmodell

Die Natur der chemischen Bindung in 3d-Übergangsmetallsiliziden ist heute durch eine Vielzahl von theoretischen Berechnungen und Photoemissions-Untersuchungen gut verstanden [70 - 74]. Es existiert ein einfaches, konsistentes Bindungsmodell. Die elektronische Struktur ist schematisch in Abb. 2.4 dargestellt und wird bezogen auf Eisensilizide im folgenden erläutert:

Die lokale Umgebung (erste Nächste-Nachbar-Schale) der Si-Atome in Übergangsmetallsiliziden wird nicht mehr von Si-Atomen dominiert. Die Si-Atome sind innerhalb eines verzerrten Tetraeders nunmehr von Fe-Atomen umgeben. Daher wird die für die kovalent gebundene Si-Diamantstruktur energetisch günstige sp^3 -Hybridisierung aufgehoben, und es bilden sich wieder Si(3s)- und Si(3p)-Zustände aus. Die Si(3s)-Zustände (S) liegen energetisch relativ tief im Valenzband und nehmen nicht unmittelbar an der chemischen Bindung teil.

Im Metallsystem bewirkt der Einbau von Si-Atomen eine Vergrößerung des Fe-Fe Abstands und daraus resultierend einen geringeren Überlapp der 3d-Wellenfunktionen. Das d-Band wird schmaler und verschiebt sich zu höheren Bindungsenergien. Dies reduziert die Stärke der d-Bindungen und führt zu einem Verlust von Kohäsionsenergie. Überkompensiert wird dieser Verlust durch den Energiegewinn bei der Kopplung von Si(2p)- mit Fe(3d)-Orbitalen. Die 'pd-Hybridisierung' zwischen den Si(3p)- und Fe(3d)-Zuständen führt zur Ausbildung von bindenden (B) und antibindenden (AB) Zuständen, separiert um einige eV. Die antibindenden Zustände sind in den Eisensiliziden oberhalb E_F gelegen und nicht besetzt.

Die Mehrzahl der Fe(3d)-Elektronen ist an metallischen Bindungen zwischen den Fe-Atomen wie im reinen Metall beteiligt und trägt nicht zur chemischen Bindung bei.



Sie bilden ein Band aus nichtbindenden (NB) Zuständen nahe E_F , lokalisiert zwischen bindenden (B) und antibindenden (AB) Zuständen. Die Besetzung der Bänder und ihre Lage zum Fermi-niveau bestimmen die elektronischen Eigenschaften der Silizide:

- Ist das Band der nichtbindenden Elektronen voll besetzt und liegt das Fermi-niveau im Bereich verschwindender Zustandsdichte wie in Abb. 2.4, handelt es sich um einen Halbleiter, z.B.: β -FeSi₂.

- Befindet sich das Fermi-niveau wie im Fall der anderen Eisensilizide innerhalb eines nur teilweise besetzten Bandes (nichtbindend oder antibindend), liegt ein Metall vor.

Nach Photoemissions-Messungen [66, 75, 73] und in Übereinstimmung mit den im folgenden diskutierten theoretischen Berechnungen [8, 66] liegen in β -FeSi₂ die nichtbindenden Fe(3d)-Zustände bei 0.7 - 1.7 eV unterhalb E_F . Zwischen 2.5 - 4.0 eV befinden sich die bindenden Si(3p)-Fe(3d) hybridisierten Zustände. Das Si(3s)-Band liegt bei etwa 9 - 10 eV Bindungsenergie.

Das metallische Verhalten von α -FeSi₂ wird verursacht durch ein mehr als halbgefülltes d-Band der Fe-Atome. Beim Übergang in die halbleitende β -Phase wird das Gitter verzerrt und die vorher delokalisierten d-Elektronen werden benötigt für eine

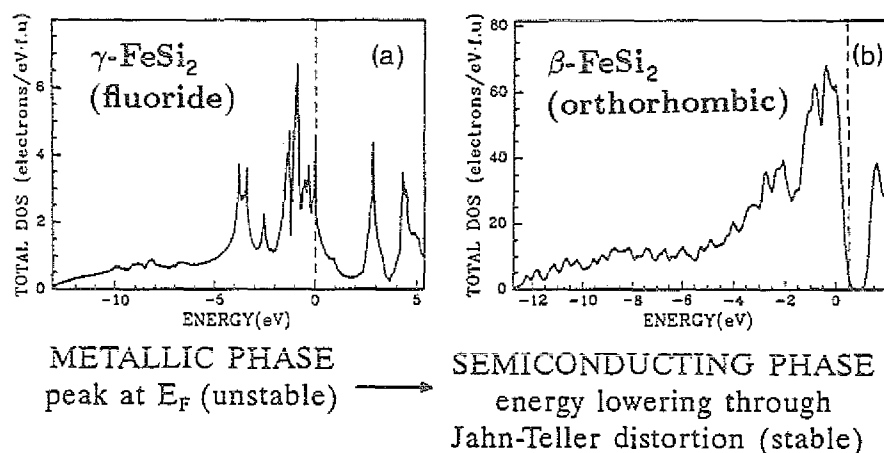


Abb. 2.5: Berechnete totale Zustandsdichte der metallischen γ -FeSi₂ Phase (a) und der halbleitenden β -FeSi₂ Phase (b) (aus [8]). Der hohe Peak in der DOS bei E_F für γ -FeSi₂ (a) zeigt, daß die Fluorid-Phase instabil ist. Eine Symmetrierniedrigung beim Übergang in die halbleitende orthorhombische Gleichgewichtsphase (b) führt zu einer Energieerniedrigung durch Aufspaltung des entsprechenden Zustandes ('Jahn-Teller-Effekt').

zusätzliche chemische Bindung zwischen Paaren von Fe-Atomen. Im Bindungsmodell entspricht dem, daß das mehr als halbvolle d-Band in ein vollständig besetztes und ein leeres d-Band aufgespalten wird, separiert um ca. 0.8eV [28, 76].

Elektronische Struktur von β -FeSi₂ und γ -FeSi₂

Im Unterschied zu den im Periodensystem benachbarten Übergangsmetall-Siliziden NiSi₂ und CoSi₂ ist β -FeSi₂ kein Metall mit kubischer Struktur, sondern ein Halbleiter mit einer orthorhombischen Struktur. Um den Ursprung des halbleitenden Charakters von β -FeSi₂ zu verstehen, führten Christensen [8] und Eppenga [60] unabhängig voneinander für FeSi₂ Bandstrukturberechnungen innerhalb einer Dichte-Funktional-Theorie in 'lokaler Dichtenäherung' durch. Abb. 2.5 zeigt die berechnete totale Zustandsdichte für die CaF₂- (γ -FeSi₂) und die orthorhombische Struktur (β -FeSi₂). Die gestrichelte Linie deutet die Lage des Fermineaus an.

An der hohen Zustandsdichte bei E_F ist deutlich zu erkennen, daß die für Christensen hypothetische kubische Fluorid-Struktur des FeSi₂ - γ -FeSi₂ - metallischen Charakter hat, vergleichbar mit den isostrukturellen NiSi₂ und CoSi₂. Die Tatsache jedoch, daß das Fermineau in einem Bereich sehr hoher Zustandsdichte lokalisiert ist - E_F liegt exakt in einem scharfen, hohen Peak der Fe-d Zustandsdichte - zeigt, daß die fluoridische Form des FeSi₂ instabil ist. Das System kann seine Gesamtener-

gie durch einen strukturellen wie auch elektronischen Übergang in die halbleitende orthorhombische β -FeSi₂ Phase erniedrigen. Die Umordnung der fluoridischen Kristallstruktur - durch kleine Drehungen und Verrückungen (Abb. 2.3) - in die komplexe orthorhombische β -FeSi₂ Gitterstruktur führt zu einer Symmetrierniedrigung, welche den oben erwähnten starken Peak der DOS in zwei Strukturen oberhalb und unterhalb E_F aufspaltet ('Festkörper-Jahn-Teller-Effekt' [24, 8]). Es öffnet sich eine Bandlücke; β -FeSi₂ ist demnach ein Halbleiter. Die Aufspaltung führt zusätzlich zu einer stärkeren Mischung der Si(3p)- und Fe(3d)-Zustände in der β -Phase. Die Strukturen in der Zustandsdichte zwischen 0.5-2eV unterhalb E_F sind breiter.

Diese theoretischen Betrachtungen zeigen, daß γ -FeSi₂ nicht als 'Volumen-Material' existieren kann, sondern, wenn überhaupt, nur als dünne Schicht auf Si, stabilisiert durch eine Erniedrigung der Grenzflächenenergie aufgrund der geringeren Gitterfehl-anpassung auf Si im Vergleich zu β -FeSi₂.

Die explizite Bandstruktur des β -FeSi₂ zeigt im reziproken Raum, siehe hierzu Christensen [8], eine absolute indirekte Bandlücke entlang der [111]-Richtung. Das Leitungsbandminimum liegt zwischen dem Γ - und dem R -Punkt der Brillouin-Zone. Ein direkter Interband-Übergang ist am Γ -Punkt mit $E_g \simeq 0.8\text{eV}$ möglich. Die Differenz zwischen dem berechneten direkten und indirekten Bandübergang ist sehr klein (ca. 35meV). Die Zustände beiderseits der Bandlücke besitzen hauptsächlich Fe(d)-Charakter mit geringen Anteilen beigemischter Fe(p)- und Si(p)-Zustände. Daraus resultiert eine relativ große effektive Masse in Γ : $m_h \simeq m_e \simeq 0.85 \cdot m_0$, die zu einer starken Elektron-Phonon Kopplung in den Bandkanten-Zuständen führt. Damit verknüpft ist eine geringe Beweglichkeit der Ladungsträger. Für mit SPE hergestellte Schichten z.B. ist die gemessene kleine Löcherbeweglichkeit von $\mu_h < 4\text{cm}^2/\text{Vs}$ damit in Übereinstimmung. Nicht im Einklang mit der theoretisch erwarteten starken Elektron-Phonon Kopplung sind jedoch die hohen R.T.-Beweglichkeiten der Löcher ($\mu_h \simeq 100\text{cm}^2/\text{Vs}$) in Proben, die mit Ionenstrahlsynthese hergestellt werden [29, 59, 64].

2.1.2 Herstellungsverfahren

Nach den Ausführungen zu Anfang dieses Kapitels besteht die Schwierigkeit bei der Herstellung von β -FeSi₂ in seiner peritektischen Bildung und daher der Unmöglichkeit, β -FeSi₂ direkt aus der Schmelze zu präparieren. Es müssen daher andere Herstellungsverfahren gewählt werden. Auf einige häufig verwendete Methoden zur Herstellung von dünnen Eisensilizidschichten auf Si wird im folgenden näher eingegangen.

a) Festphasen-Epitaxie (SPE)

Die Festphasen-Epitaxie bietet die Möglichkeit, im Labormaßstab dünne Silizid-Schichten relativ problemlos herzustellen. Verfahren:

- Deposition eines dünnen Fe-Films ($d=10^1 - 10^3\text{ML}$) bei R.T. auf einem sauberen Si-Wafer durch Elektronenstrahl-Verdampfen, thermisches Verdampfen oder sputtern.
- Nachfolgende Festkörperreaktion durch Heizen im UHV.

SPE führt abhängig von der Heiztemperatur und der aufgetragenen Fe-Schichtdicke zur Ausbildung unterschiedlicher Eisensilizidphasen. Es existiert eine kritische Schichtdicke der anfänglichen Fe-Bedeckung, die über Wachstum der γ - oder der Monosilizid und der β -Phase entscheidet. Sie liegt bei etwa $d_{Fe} \approx 4.5 \text{ \AA}$ [19]:

- Aufdampfen von 'ultradünnen' Fe-Schichten ($d_{Fe} \leq 4.5 \text{ \AA}$) führt nach thermischen Anlassen bei $T \geq 290^\circ \text{C}$ zur Bildung von $\gamma\text{-FeSi}_2$. Die Dicke der Schicht ist etwa 3.2 mal so groß wie die intrinsisch aufgetragene Fe-Schichtdicke [79, 80].

Die metallische $\gamma\text{-FeSi}_2$ Phase wurde z.B. in elektronenspektroskopischen Untersuchungen von Moritz et.al. mit HREELS und UPS [13, 19] nachgewiesen. Analoge Ergebnisse erzielen Chevrier et.al. mit RHEED- [11], de Parga et.al. [69, 16] und Ranau et.al. [21] mit STM- und LEED-Untersuchungen. Die kritische Schichtdicke von $d_{FeSi_2} \approx 15 \text{ \AA}$ ($= 3.19 \cdot d_{Fe}$) entspricht in etwa dem Bereich, über den sich das bei R.T. aufgedampfte Eisen ($d_{Fe} \approx 4.5 \text{ \AA}$) mit dem Si an der Grenzfläche typischerweise vermischt und die sich bildende Phase ' $\beta\text{-FeSi}_2$ -artig' ist. Dieses 'intermixing' wurde in Photoemissions-Messungen von Baoqi Li et.al. [81] und de Crescenzi et.al. [82], LEED-Untersuchungen von Urano et.al. [83] und Auger-Messungen von Moritz et.al. [13, 19] bei sukzessiver R.T.-Deposition von Fe auf Si(111) nachgewiesen. Die Silizidbildung kann daher bei ultradünnen Fe-Schichten quasi ohne Massentransport stattfinden, so daß sich die γ -Phase bereits bei sehr niedrigen Temperaturen bildet.

- Für höhere Bedeckungen bildet sich die orthorhombische, halbleitende β -Phase bei Temperaturen oberhalb $T = 550 - 600^\circ \text{C}$.

Nach Deposition eines 'dünnen' Fe-Films ($d_{Fe} \geq 5 \text{ \AA}$) bildet sich zuerst das Monosilizid FeSi bei einer Temperatur von $T = 300 - 450^\circ \text{C}$. Weiteres Heizen bei Temperaturen $T \geq 550 - 700^\circ \text{C}$ wandelt das Monosilizid in $\beta\text{-FeSi}_2$ um [13, 36, 84 - 88]. Die Umwandlungstemperatur steigt mit wachsender Dicke der ursprünglich aufgetragenen Fe-Schicht [89].

Anderen Untersuchungen zufolge, siehe z.B. RBS-Messungen von Lau et.al. [84], diffundiert schon bei niedrigeren Temperaturen ($T < 250^\circ \text{C}$) Si ins Fe bis bei einer Konzentration von 25 at% Si in Fe ein Unordnungs-Ordnungsübergang in die Fe_3Si Struktur erfolgt. Überschreitet die Si-Konzentration 25 at%, bildet sich FeSi [84, 87, 86, 36].

Die Bildung der Phasen mit steigender Temperatur erfolgt in Übereinstimmung mit den empirischen Regeln von Walser und Bené [90] und Tsaur [91]:

Die Regel von Walser u. Bené sagt die erste sich bei der SPE bildende Phase voraus. Sie ist die "stabilste, kongruent schmelzende Silizidphase nächst dem Eutektikum im Phasendiagramm mit der niedrigsten Bildungstemperatur". Im Eisen-Silizium-System ist es das Monosilizid FeSi. Die Bildung von FeSi erfolgt thermisch aktiviert durch 'diffusionskontrollierte Reaktion' ($d_{FeSi} \propto \sqrt{t_{Heiz}}$) [84]. Der Bildungsprozeß ist hauptsächlich durch den Transport der einzelnen Komponenten durch die entstehende Silizidschicht begrenzt. Das Wachstum ist lateral

gleichmäßig, die Grenzflächen zwischen Silizid und Substrat bzw. Silizid und Metall bleiben scharf. 'Markerexperimente' von Lau und Chu [84, 92] identifizieren Si als dominant diffundierendes Element.

Gemäß der weiterführenden Regel von Tsaur ist die zweite Phase, die bei höheren Temperaturen an der Grenzfläche der ersten Si-Verbindung zum Si-Substrat entsteht, "die nächstliegende kongruent schmelzende Si-reiche Verbindung im Phasendiagramm bzw. diejenige peritektische Phase mit der kleinsten Temperaturdifferenz zwischen peritektischen Punkt und Liquiduskurve", hier: β -FeSi₂. RBS-Messungen von Radermacher et al. [93] zeigen, daß β -FeSi₂ 'keimbildungskontrolliert' aufwächst. Zu Wachstumsbeginn gilt: $d_{\text{FeSi}_2} \propto t_{\text{Heiz}}$, charakteristisch für diese Art von Wachstum. Im weiteren dominiert der Diffusionsmechanismus das Wachstum, es gilt: $d_{\text{FeSi}} \propto \sqrt{t_{\text{Heiz}}}$ [93]. Dimitriadis et.al. untersuchten den Wachstumsmechanismus mit optischer Mikroskopie [61]. Aus der Beobachtung von ringförmigen Terrassen, die sich durch zirkular ausbreitende Wärmewellen um Nukleationskeime bilden, schlossen Dimitriadis et.al., daß das Wachstum explosionsartig, säulenförmig durch die ganze Schicht läuft. Die Bildung des Disilizids geht von statistisch verteilten Keimen an der FeSi-Si Grenzfläche aus, wahrscheinlich von Korngrenzen oder Fehlstellen [61].

b) Reaktive Deposition (RDE)

Bei der Reaktiven Deposition wird Fe direkt auf ein heißes Substrat aufgedampft. Die Phasenbildung setzt sofort bei der Deposition ein.

Le Thanh et.al. führten RHEED- und Photoemissions-Studien zur Reaktiven Deposition von Fe auf Si(111) durch [94, 95]. Bei Substrat-Temperaturen zwischen $T=300^\circ\text{C}$ und 350°C wächst zu Anfang analog zur SPE bis zu einer äquivalenten Dicke eines reinen Fe-Films von $d_{\text{Fe}} \approx 5\text{\AA}$ epitaktisches γ -FeSi₂ auf. Bei höheren Bedeckungen relaxiert die fluoridische Phase in das Monosilizid FeSi. Höhere Abscheidetemperaturen ($T \approx 400\text{--}450^\circ\text{C}$) resultieren zu Depositionsbeginn ebenfalls im Wachstum einer verzerrten FeSi₂-Struktur (γ -FeSi₂). Weitere Fe-Deposition bedingt einen graduellen Phasenübergang in die stabile, halbleitende β -FeSi₂ Phase. Oberhalb $T=550^\circ\text{C}$ wächst β -FeSi₂ von Beginn an unverzerrt auf. Aufgrund der von Le Tanh verwendeten rein oberflächensensitiven Meßmethoden können für $T \leq 550^\circ\text{C}$ keine Angaben über die Struktur des gesamten Films gemacht werden. Insbesondere ist nicht bekannt, ob γ -FeSi₂ an der Grenzfläche stabilisiert bleibt.

Morphologie, elektrische und optische Eigenschaften der mit RDE gewachsenen Schichten sind vergleichbar mit denen von SPE-Proben. Mit der RDE können jedoch dickere epitaktische Schichten abgeschieden werden. Die maximal erreichbare Dicke einer epitaktischen β -FeSi₂ Schicht liegt für die SPE bei $d_{\text{max}} \approx 300\text{\AA}$, für die RDE beträgt $d_{\text{max}} \approx 1000\text{\AA}$. Die mit RDE hergestellten Schichten bestehen aus epitaktischen Körnern im μm -Bereich und weisen analog zu solchen, die mit SPE hergestellt werden, auf einer Nanometerskala eine sehr scharfe Film-Substrat Grenzfläche auf. Auf einer Mikrometerskala hingegen zeigen die Filme eine große Schichtdickenvariation, eine

starke Tendenz zur Inselbildung und viele Löcher [9, 40, 94].

c) Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Für die oben dargestellten Herstellungsverfahren SPE und RDE gilt, daß die Si-Quelle für das Wachstum von β -FeSi₂ die Diffusion von Si-Atomen aus dem Substrat durch den wachsenden Film ist. Die Diffusion von Si über große Distanzen limitiert die maximal erreichbare epitaktische Filmdicke und ist zusammen mit der keimbildungskontrollierten Wachstumskinetik die Ursache für die beobachtete große Oberflächen- und Grenzflächen-Rauhigkeit bei dicken β -FeSi₂ Schichten. SPE und RDE sind daher nicht adequat, um β -FeSi₂ Filme in 'Halbleiterqualität' herzustellen.

Koevaporation aus zwei Feststoffquellen (MBE) würde die kinetischen Probleme aufgrund von Diffusions- bzw. Nukleationseffekten beseitigen. MBE ist bisher jedoch nur für Spezialfälle untersucht. Ein Grund dafür ist die begrenzte Kontrollierbarkeit der chemischen Zusammensetzung bei der Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfern im Vergleich zum engen Existenzbereich der *Linienverbindung* β -FeSi₂.

In einer Vorveröffentlichung beschreiben Chevrier et.al. [95] erste RHEED- und UPS-Messungen zur Herstellung von FeSi₂ auf Si(111) mittels MBE. Analog zur RDE führt die Kodeposition bei T=300°C für geringe Schichtdicken zum Wachstum einer verzerrten FeSi₂-Struktur (γ -FeSi₂). Weitere Fe-Deposition bedingt einen graduellen strukturellen Übergang, eine Relaxation in die halbleitende β -FeSi₂ Phase. Im Vergleich zu RDE-Experimenten ist die kritische Schichtdicke um einen Faktor fünf größer ($d_{\gamma\text{-FeSi}_2} \geq 80\text{\AA}$). Dies wird verständlich, da im Vergleich zur RDE die thermische Limitierung aufgrund langer Diffusionswege von Si durch den wachsenden Film entfällt. RHEED-, XRD- und TEM-Untersuchungen von Mahan et.al. [40] an dicken Filmen zeigen auf Si(100) ebenfalls für T=300-550°C das Aufwachsen von FeSi₂.

Onda und von Känel [14, 15, 68] stellen mittels eines zweistufigen Wachstumsprozeß nach dem 'Template-Verfahren' das metastabile Eisendisilizid γ -FeSi₂ in sehr dünnen Schichten ($d \leq 300\text{\AA}$) her:

1. Wachstum einer FeSi₂ 'Template-Schicht' (10Å) mit SPE bei T≤450°C.
2. Anschließende Kodeposition von Fe und Si (1:2) leicht oberhalb R.T. und Heizen bei T=200-450°C.

Die Dicke der abgeschiedenen γ -FeSi₂ Schichten ist limitiert auf ca. 14Å bei T=500°C und ca. 300 Å bei T=200°C. Heizen oder weitere Kodeposition führen zu einem irreversiblen strukturellen Phasenübergang nach β -FeSi₂.

d) Ionenstrahlsynthese(Mesotaxie)

Andere Verfahren sind weniger konventionell. Radermacher et.al. [58, 59, 29] und Maex et.al. [64] stellen erfolgreich mittels Implantation von Fe in ein vorgeheiztes Si-Substrat und einem anschließendem zwei-stufigen Temperungsprozeß bei sehr hohen Temperaturen dicke epitaktische Schichten β -FeSi₂ ($d_{\beta\text{-FeSi}_2} > 1000\text{\AA}$) mit extrem scharfen Grenzflächen her. Die Löcher-Beweglichkeit bei R.T. liegt bei $\mu_h \simeq 100\text{cm}^2/\text{Vs}$, die Löcherkonzentration bei $p \simeq 1 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$. Optische Absorptionsuntersuchungen zeigen

eine nur geringe Defektabsorption unterhalb der Bandlücke. Der gemessene direkte Bandübergang liegt bei $E_g=0.83\text{ eV}$. Ein indirekter Bandübergang ist bei ca. 0.78 eV vorgelagert [29]. Vorgehen [59, 64, 7, 96, 97]:

- Implantation von Fe (200 keV, $1.5-5\cdot 10^{17}\text{ Fe}^+\text{cm}^{-3}$, 350°C),
- Tempern im Quarzlampeofen ('Rapid Thermal Annealing (RTA)') bei 1150°C für 10 sec. Dieser Heizschritt resultiert in der Bildung einer kontinuierlichen, vergrabenen Schicht $\alpha\text{-FeSi}_2$ mit 18% Fe-Leerstellen. Die Schicht weist scharfe Grenzflächen auf und besteht aus großen, texturiert zusammengewachsenen Kristalliten.
- Im letzten Schritt erfolgt eine Rückumwandlung ('Rekristallisation') dieser Schicht zu stöchiometrischem $\beta\text{-FeSi}_2$ durch 17-stündiges Heizen bei $T=800^\circ\text{C}$.

Bem.: Bei mittels Mesotaxie hergestellten $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten sollten Verunreinigungseffekte z.B. durch C und O im Promille bzw. Prozent-Bereich, die bei Aufdampfverfahren nur schwer zu vermeiden sind, keine Rolle spielen. Da die Implantation massenselektiv erfolgt, zeigen die hergestellten einkristallinen Schichten eine sehr hohe Reinheit. Die hohe Löcherkonzentration der Schichten ist daher ein intrinsischer Effekt und wahrscheinlich auf strukturelle Defekte in der Schicht oder an der Grenzfläche zum Substrat zurückzuführen.

Eine verwandte Methode ist die Allotaxie, die schon zur Herstellung von vergrabenen CoSi_2 Schichten hoher Qualität in Si angewendet wird [98]. Dieses Verfahren kombiniert die Vorteile der Ionenstrahlsynthese mit denen der MBE. Nach der Abscheidung einer epitaktischen Si-Pufferschicht wird gleichzeitig mit dem Si die zweite Komponente (Fe) mit variabler Rate aufgedampft, so daß ein trapezförmiges Fe-Konzentrationsprofil in Si entsteht. Die Si-Matrix wächst während des ganzen Prozesses einkristallin auf und es bilden sich FeSi_2 Ausscheidungen. In einem zweiten Schritt erfolgt die planare Schichtbildung durch einem zweistufigen Temperungsprozeß bei hohen Temperaturen analog zur Ionenstrahlsynthese. Erste Ergebnisse von Müller [99] sind ähnlich vielversprechend wie die der Mesotaxie.

e) Gasphasen-Abscheidung

In der Literatur sind bisher nur wenige Arbeiten zur Gasphasen-Abscheidung von $\beta\text{-FeSi}_2$ dokumentiert:

Versuche von Dormans [100] mit den Quellen Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) und (Di-)Silan ($\text{Si}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$) Eisansilizide in einem CVD-Prozeß bei $T\geq 750^\circ\text{C}$ herzustellen, scheiterten am signifikanten Einbau von Kohlenstoff. Die deponierten Schichten weisen fast unabhängig von den Abscheidebedingungen folgende Zusammensetzung auf: 10at% Fe, 60at% Si, 30at% C.

Alaoui et.al. [101] verwenden die gleichen Prozeßgase in einem CVD-Prozeß bei Atmosphärendruck unter alternierendem Einlaß der Gase ('pulse-growth-method'). XRD-Messungen zeigen, daß bei Wachstumstemperaturen von $T=800-900^\circ\text{C}$ epitaktische Filme auf Si(111) bis zu einer Dicke von $1\mu\text{m}$ abgeschieden werden können.

Zur Herstellung von $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten verwenden Regolini et.al. die Gaskombination $\text{SiH}_4/\text{He}/\text{FeCl}_3/\text{Ar}$ in einem CVD-System bei Atmosphärendruck und Substrattemperaturen von $T=750-850^\circ\text{C}$ [102, 63]. Die abgeschiedenen Filme neigen bei

Schichtdicken von $d \approx 700 \text{ \AA}$ zur Inselbildung und zeigen eine extrem große Oberflächenrauigkeit. Der Abscheideprozeß ist keine reine Gasphasen-Abscheidung. Mehr als die Hälfte des verbrauchten Siliziums kommt aus dem Si-Substrat und resultiert nicht aus einer Zerlegung von Silan [103]. Die Ergebnisse können also eher als eine RDE mit einer gasförmigen Fe-Quelle interpretiert werden.

2.2 In-situ Meßmethoden

In dieser Arbeit werden überwiegend elektronenspektroskopische Untersuchungsmethoden eingesetzt. Sie ermöglichen eine zerstörungsfreie in-situ Analyse der elektronischen Eigenschaften der hergestellten Schichten. Die verschiedenen Eisensilizide können eindeutig anhand

- ihrer Stöchiometrie, bestimmt für oberflächennahe Bereiche mittels des Verhältnisses charakteristischer Rumpfniveaulinien in der XPS und der AES,
 - ihrer elektronischen Struktur, z.B. durch charakteristische Valenzbandstrukturen in UPS-Messungen
 - und ihres metallischen oder halbleitenden Verhaltens, nachgewiesen durch typische Verlust-Strukturen (Fuchs-Kliwer Phononen) in HREELS,
- eindeutig identifiziert werden.

Bei den erstgenannten Charakterisierungsmethoden ist die Informationstiefe gering. Sie wird durch die Austrittstiefe der spektroskopierten Elektronen bestimmt ($\leq 50\text{\AA}$). Aus Elektronen-Energieverlust-Messungen (HREELS) hingegen gewinnt man aufgrund der Möglichkeit, die dielektrischen Eigenschaften von Schichtstrukturen bis zu einer Tiefe von mehreren $100\text{\AA}$ zu sondieren, nicht nur Aussagen über die Oberflächeneigenschaften, sondern auch über Anregungen in tieferliegenden Schichten. Die Informationstiefe in HREELS ist durch den Anregungsmechanismus, die langreichweitige Dipolwechselwirkung bestimmt und richtet sich nach dem Wellenvektorübertrag, genauer, dem Abklingen des Dipolfeldes von der Oberfläche. In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Methoden zur in-situ Charakterisierung der hergestellten Proben kurz zusammengefaßt:

Methode	Primär-anregung durch	typische Primär-energie E_P [eV]	Wechselwirkung mit der Probe	Auswertung	Aussagen über	Informations-tiefe [$\text{\AA}$]	typischer Energiebereich der Anregungen [eV]
HREELS	Elektronen	7	Dipol-streuung	Energie-verlust der gestreuten Elektronen	Oberflächen-phononen und -plasmonen, Interband-übergänge, Adsorbat-schwingungen	1..1000	0.01..1.5
AES	Elektronen	2000	Auger-effekt ($Z \geq 3$)	Energie der Auger-elektronen,	Stöchiometrie, Phasen	10	$30 \cdot E_P$
XPS	Photonen	1486.6 (Al-K $_{\alpha 1,2}$ -Strahlung)	Photo-effekt	Energie emittierter Rumpf-elektronen	Stöchiometrie, Phasen	10..50	$20 \cdot E_P$
UPS	Photonen	21.21 (He-I-Licht)	Photo-effekt	Energie emittierter Valenz-elektronen	kombinierte Zustands-dichte (DOS)	10	0..5

2.2.1 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS)

Die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung niederenergetischer, monochromatisierter Elektronen an einer Festkörperoberfläche zur Analyse elementarer Anregungen im Bereich $\hbar\omega=0.01-1.5\text{eV}$. Mit ihr können sowohl kollektive Oberflächenanregungen wie optische Fuchs-Kliwer-Oberflächenphononen (charakteristisch für polare Halbleiter) und Plasmonmoden (kollektive Schwingungen quasifreier Elektronen) als auch Adsorbatschwingungen (Schwingungen angelagerter Moleküle) an Halbleiteroberflächen sowie Interbandübergänge untersucht werden.

Die im folgenden dargestellte Theorie der Elektronenstreuung ist Grundlage zur Berechnung von Verlust-Spektren. Weiter gehen in eine solche Berechnung Modellannahmen über das untersuchte System ein. Aus dem Vergleich der Messung mit der Rechnung können dann Aussagen über die in das Modell eingehende Physik des Systems gewonnen werden.

Kinematik der Elektronenstreuung

Bei der Energieverlust-Spektroskopie wird die Probenoberfläche unter einem definierten Winkel mit langsamen, monoenergetischen Elektronen bestrahlt. Die verwendeten Primärenergien E_0 liegen zwischen 3 und 20eV, die entsprechenden de Broglie-Wellenlängen $\{\lambda = h/\sqrt{2mE} \simeq 1.23/\sqrt{E_0[\text{eV}]} [\text{nm}]\}$ liegen mit 0.25-0.75nm im Bereich der Gitterkonstanten der Festkörperoberflächen.

Die einfallenden Elektronen können am Feld ihrer induzierten Bildladung elastisch in den Spiegelreflex (und die Bragg-Reflexe) gebeugt werden oder durch Erzeugung bzw. Vernichtung einer elementaren Anregung der Festkörperoberfläche Energie verlieren oder gewinnen. Die (in)elastisch gestreuten Elektronen werden in Spiegelgeometrie detektiert und nach ihrem Energieverlust analysiert.

Zwei Verlustmechanismen werden bei inelastischen Streuprozessen unterschieden:

- Im Fall der "Stoßstreuung" wechselwirkt das einfallende Elektron mit atomaren Potentialen der Oberflächenatome des Kristalls oder adsorbierter Moleküle. Die Ursache ist die Abstoßung durch die Valenz- und Rumpfelektronen der an der Oberfläche befindlichen Atome. Aufgrund der starken Lokalisierung dieser Potentiale ist die Ortsunschärfe der Wechselwirkung sehr klein, typischerweise 1Å. Dies bedingt eine große Impulsunschärfe und damit eine große Unschärfe des Wellenvektorübertrags parallel zur Oberfläche $q_{||}$. Da der Streuwinkel durch Änderung der Komponenten des Wellenvektors $q_{||}$ und q_z bestimmt ist, erhält man eine weitgehend homogene, breite Winkelverteilung über den gesamten Raum (Abb. 2.6).
- "Dipolstreuung", ursächlich für die inelastische Streuung von Elektronen nahe dem Spiegelreflex, erfahren die Elektronen infolge der Wechselwirkung ihres elektrischen Feldes mit langreichweitigen, zeitlich fluktuierenden Dipolfeldern von

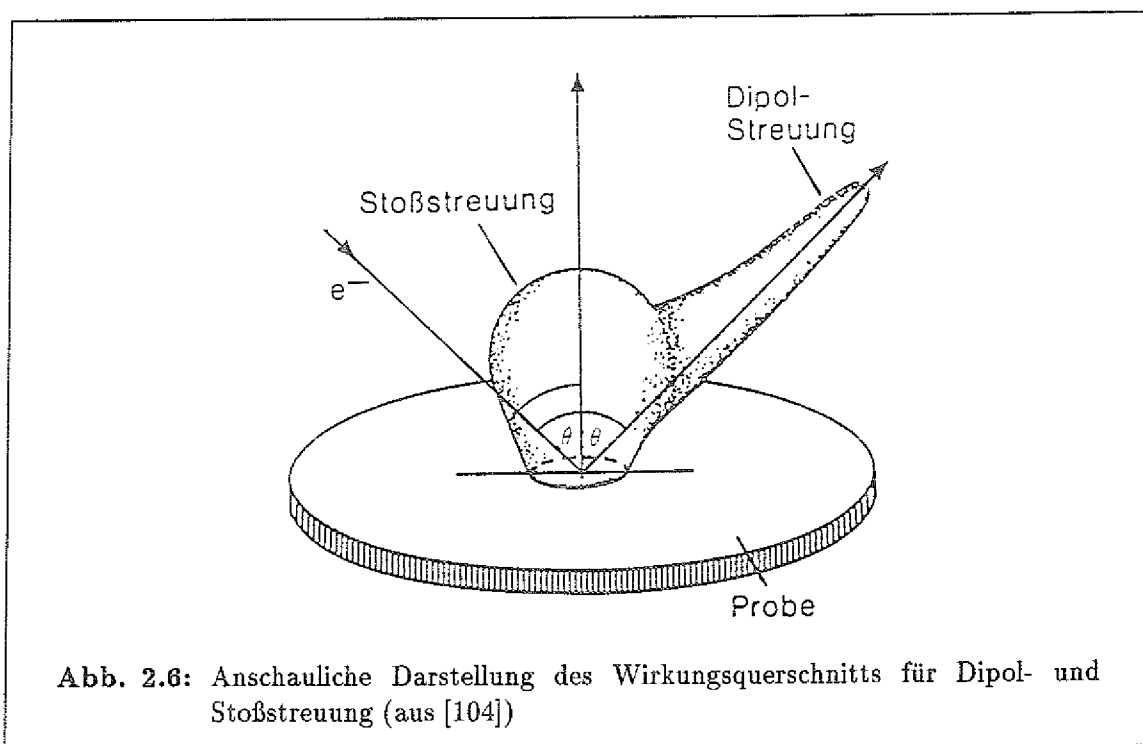


Abb. 2.6: Anschauliche Darstellung des Wirkungsquerschnitts für Dipol- und Stoßstreuung (aus [104])

Oberflächenanregungen. HREELS ist somit sensitiv für viele Arten von elementaren Anregungen, die mit einem dynamischen Dipolmoment verknüpft sind, insbesondere Oberflächenphononen und -plasmonen, Schwingungen adsorbierter Moleküle oder Interbandübergänge.

Anschaulich läßt sich die Dipolwechselwirkung wie folgt verstehen:

- Das langreichweitige Coulombfeld des sich relativ langsam bewegendes Elektrons (d.h. lange Wechselwirkungszeit) dringt bei Annäherung und nach Reflexion über typische Distanzen von mehreren 100 Å in den Festkörper ein.
- Die Abschirmung des eindringenden elektrischen Feldes bewirkt die Anregung von Oberflächenmoden und führt zu einem Energietransfer in das dielektrische Medium. Anders ausgedrückt: die Wechselwirkung erzeugt ein raum- und zeitabhängiges Polarisationsfeld im Festkörper, welches im Gegenzug die Bewegung des Elektrons (im Vakuum) dämpft.

Als Konsequenz der großen Reichweite des Streupotentials findet nur ein geringer Wellenvektorübertrag $q_{||}$ statt (s.u.), die Streuwahrscheinlichkeit ist also auf ein enges Raumwinkelgebiet um den Spiegelreflex konzentriert (Abb. 2.6). Der enge räumliche Akzeptanzwinkel des Detektors blendet bei der Aufnahme der HREEL-Spektren im Spiegelreflex die über einen großen Raumwinkel verteilte Intensität aufgrund der Stoßstreuung gegenüber der scharf um den Spiegelreflex gebündelten Dipolstreuung praktisch aus. Das Verhältnis von Stoß- zu Dipolstreuung kann nach Berechnungen von Froitzheim zu 10^{-2} - 10^{-3} abgeschätzt werden [105]. Im folgenden wird daher die Stoßstreuung vernachlässigt.

Löst man die Laplace-Gleichung $\hat{\Delta}\phi = 0$ für ein Elektron im Abstand z vom dielektrischen Medium unter den an der Oberfläche auftretenden Randbedingungen, erhält man als Lösung im Innen- und Außenraum exponentiell abklingende ebene Potentialwellen ('Oberflächenwellen') der Form [106]:

$$\phi = \phi_0 e^{-q_{||}|z|} e^{i(\mathbf{q}_{||}\mathbf{r}_{||} - \omega t)} \quad (2.1)$$

$\mathbf{q}_{||}$: Wellenvektor der Anregung parallel zur Oberfläche

ω : Frequenz der Anregung

Hierbei weist $\mathbf{r}_{||}$ in Ausbreitungsrichtung der Welle parallel zur Oberfläche, z in Richtung der Oberflächennormalen. Im Innern des Dielektrikums ist das Feld ($\mathbf{E} = -\nabla\phi$) mit einer Polarisierung verknüpft. Die Wellen klingen im Vakuum und im Kristall mit $e^{-q_{||}|z|}$ ab, die Tiefe der Wechselwirkung ist somit von der Größenordnung $1/q_{||}$.

Bem.: Die Oberfläche wird lediglich durch die Form der Randbedingungen einbezogen. Da die beteiligten Anregungen langwellig sind und somit eine große Eindringtiefe haben, sind die Eigenschaften der Oberflächenwellen hauptsächlich durch das dielektrische Verhalten des Volumenmaterials bestimmt.

In Abb. 2.7 ist der Feldlinienverlauf eines sich entlang der Oberfläche eines infrarotaktiven Kristalls ausbreitenden Oberflächenphonons mit seinen Oberflächenpolarisationsladungen an der Kristall/Vakuum Grenzfläche skizziert. Im Kristall stimmt die Richtung der Feldlinien mit der Verschiebung der Ladungen überein.

Zur Abschätzung der Informationstiefe und für die Berechnung der Verlust-Spektren muß der Wellenvektorübertrag bei einem inelastischen Streuprozeß bekannt sein. Der in der Anregung auftretende Impulsübertrag wird durch die Energie- und Impulserhaltung festgelegt. Dabei ist zu beachten, daß wegen des Periodizitätsabbruchs an der Festkörperoberfläche nur eine zwei-dimensionale Translationssymmetrie vorliegt. Die Impulserhaltung (bis auf reziproke Gittervektoren) gilt entsprechend nur für die Komponente parallel zur Oberfläche. Die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche ist keine Erhaltungsgröße mehr; sie nimmt den Wert an, der die Energie- und die zur Oberfläche parallele Impulsbilanz gleichzeitig ausgleicht. Für Streuung in der Einfallsebene ergibt sich $q_{||}$ zu [107, 108]:

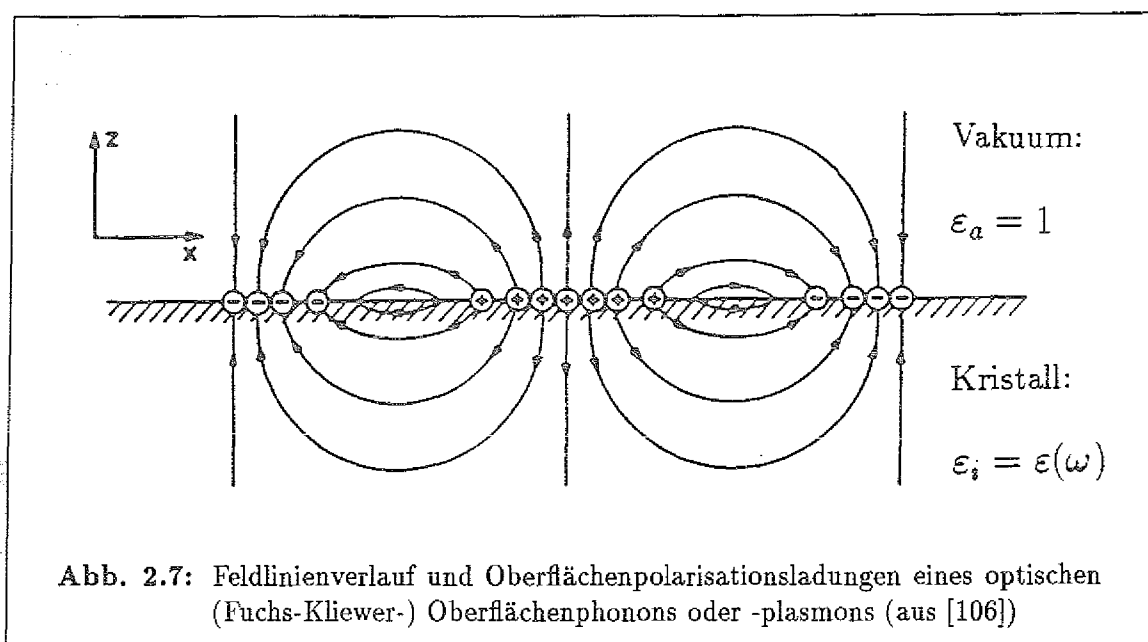
$$q_{||} = k_0 \cdot \left(\sin \Theta + \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}} (\sin \Psi \cos \Theta - \cos \Psi \sin \Theta) \right) \quad (2.2)$$

E_0, k_0 : Primärenergie und Wellenvektor des einfallenden Elektrons

Θ : Einfallswinkel gegen Oberflächennormale

Ψ : Winkelabweichung aus dem Spiegelreflex

$\hbar\omega$: Energieübertrag auf eine Festkörperanregung



Bei kleinem Energieübertrag $\hbar\omega \ll E_0$ und geringer Winkelabweichung $\Psi \ll 1$ (in einem typischen HREEL-Experiment ist dies erfüllt: $\hbar\omega \leq 100 \text{ meV}$, $E_0 \simeq 7 \text{ eV}$, $\Psi \hat{=}$ Akzeptanzwinkel des Elektronenspektrometers $\simeq 1^\circ$) läßt sich Gl.(2.2) nähern zu

$$q_{\parallel} = k_0 \cdot (\Psi \cos \Theta + \frac{\hbar\omega}{2E_0} \sin \Theta) \quad (2.3)$$

Für nicht zu kleine Energieverluste bei inelastischer Streuung nahe dem Spiegelreflex ($\hbar\omega/2E_0 \gg \Psi$) kann Gl.(2.3) weiter vereinfacht werden zu

$$q_{\parallel} \simeq \frac{k_0 \sin \Theta}{2E_0} \cdot \hbar\omega \quad \text{bzw.} \quad q_{\parallel} [\text{nm}^{-1}] \simeq 2.562 \cdot \frac{\sin \Theta}{\sqrt{E_0 [\text{eV}]} } \cdot (\hbar\omega [\text{eV}]) \quad (2.4)$$

Da der Wellenvektorübertrag bei inelastischer Streuung um den Spiegelreflex näherungsweise proportional zum Energieverlust $\hbar\omega$ ist, resultieren für unterschiedliche Verlust-Banden innerhalb eines Spektrums verschiedene Informationstiefen ($1/q_{\parallel}$): Kleine Energieüberträge haben ihren Ursprung in der Wechselwirkung über größere Tiefen und umgekehrt. Zusätzlich läßt sich die Informationstiefe bei konstantem Einfallswinkel durch Variation der Primärenergie signifikant verändern.

Beispiel:	$\Theta = 60^\circ$	E_0	$\simeq$	3eV	7eV	20eV
a) Fuchs-Kliewer Phonon	$\hbar\omega \simeq 50 \text{ meV}$	$1/q_{\parallel} [\text{nm}]$	$\simeq$	16nm	24nm	40nm
b) Oberflächenplasmon	$\hbar\omega \simeq 10 \text{ meV}$	$1/q_{\parallel} [\text{nm}]$	$\simeq$	78nm	120nm	200nm

Typische Werte des Wellenvektorübertrages liegen demnach in der Größenordnung $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Entsprechend haben angeregte Oberflächenschwingungen große Wellenlängen und Eindringtiefen $\lambda \sim 1/q_{\parallel}$; die Dipolstreuung erstreckt sich über einen Bereich von vielen Gitterkonstanten. Die mikroskopische Struktur des Kristalls spielt in diesen Betrachtungen daher keine Rolle. Eine phänomenologische Beschreibung des Streuquerschnitts kann daher quasiklassisch im Rahmen einer makroskopischen dielektrischen Theorie erfolgen.

Die klassische dielektrische Theorie

Die makroskopische Beschreibung der Dipolstreuung erfolgt im Rahmen der klassischen dielektrischen Theorie. Sie beschreibt als Quasikontinuumstheorie die Antwort des dielektrischen Festkörpers auf eine äußere Störung (anregende Felder oder Ladungen) durch die komplexwertige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_1(\omega, \mathbf{k}) + i \cdot \varepsilon_2(\omega, \mathbf{k})$, die sich aus der Mittelung atomarer Felder über den Bereich vieler Gitterkonstanten ergibt.

Der Energieübertrag des Elektrons auf den Festkörper wird aus der Dämpfung seines Coulombfeldes im Innern eines halbumendlichen, homogenen Dielektrikums unter Annahme quasistatischer Felder berechnet. Er ergibt sich aus der Maxwell'schen Theorie zu

$$W = \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \frac{d}{dt} \mathbf{D}_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.5)$$

$\mathbf{E}_i, \mathbf{D}_i$: Feldstärke und Verschiebungsdichte im Innern des Festkörpers.

Da in der Energieverlust-Spektroskopie Verlustwahrscheinlichkeiten gemessen werden, wird eine Darstellung von Gl.(2.5) der Gestalt

$$W = \iint d\mathbf{q} d(\hbar\omega) \hbar\omega P_{kl}(\mathbf{q}, \hbar\omega) \quad (2.6)$$

gesucht. $P_{kl}(\mathbf{q}, \hbar\omega)$ bezeichnet dabei die klassische Wahrscheinlichkeit für eine Anregung mit der Energie $\hbar\omega$ und dem Wellenvektor $\mathbf{q}$.

Um Gl.(2.5) mittels einer Fouriertransformation bezüglich t und $\mathbf{r}$ in Gl.(2.6) umzuformen, müssen die Felder $\mathbf{D}_i$ und $\mathbf{E}_i$ im Innern des dielektrischen Halbraums ermittelt werden. Im hier untersuchten Fall der Dipolstreuung an einer Oberfläche lassen sie sich mit Hilfe der 'Spiegelladungsmethode' berechnen. Die Einhaltung der Grenzflächenbedingungen des elektrischen Feldes

$$\varepsilon_i E_{\perp i} = \varepsilon_a E_{\perp a} \quad (2.7)$$

$$E_{\parallel i} = E_{\parallel a} \quad (2.8)$$

$E_{\perp i}, E_{\parallel i}$: Komponenten des elektrischen Feldes im Innern des Mediums
bzw. im Vakuum

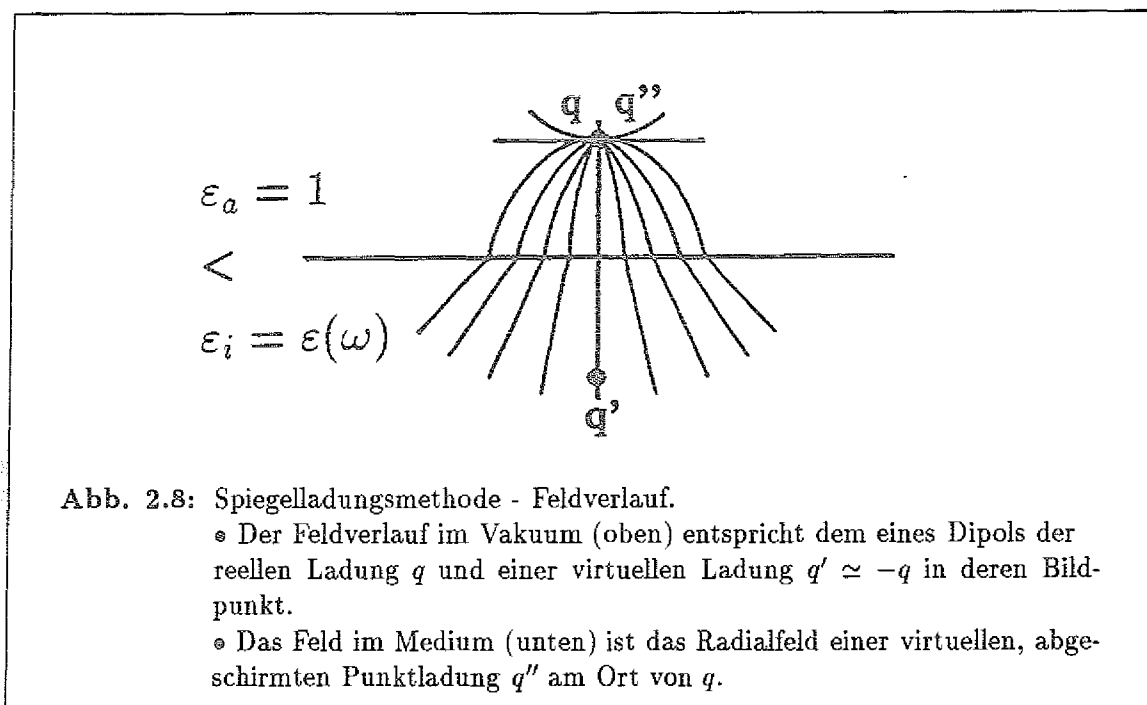


Abb. 2.8: Spiegelladungsmethode - Feldverlauf.

- Der Feldverlauf im Vakuum (oben) entspricht dem eines Dipols der reellen Ladung q und einer virtuellen Ladung $q' \simeq -q$ in deren Bildpunkt.
- Das Feld im Medium (unten) ist das Radialfeld einer virtuellen, abgeschirmten Punktladung q'' am Ort von q .

wird rechnerisch durch Einführung virtueller Bildladungen gewährleistet. Die Wirkung des Dielektrikums wird durch eine Bildladung q' spiegelbildlich zur Oberfläche des Festkörpers modelliert (Abb. 2.8). Das Feld im Außenraum E_a ist die Überlagerung des elektrischen Feldes der reellen Ladung q und einer virtuellen Ladung q' in deren Bildpunkt. Für Dielektrika gilt im Gegensatz zu Metallen eine unvollständige Abschirmung, $|q'| \neq |q|$. Im Festkörper sind demnach noch Anteile des Feldes der äußeren Punktladung zu spüren. Das Feld im Festkörper E_i entspricht dem Radialfeld einer virtuellen Ladung q'' am Ort der ursprünglichen reellen Ladung q . Abb. 2.8 zeigt schematisch den Feldverlauf in der Umgebung der Grenzfläche.

Aus den Stetigkeitsbedingungen für $E_{\parallel}$ Gl.(2.7) und $D_{\perp}$ Gl.(2.8) berechnet sich, mit $\epsilon_a = 1$ und $\epsilon_i = \epsilon(\omega)$, die Bildladung q' zu

$$q' = \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon} q \quad (-q < q' < 0) \quad (2.9)$$

und die für das Feld im Kristallinnern verantwortliche reduzierte Ladung q'' zu

$$q'' = \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon} q \quad (2.10)$$

Vergleicht man die Felder im Innern mit hypothetischen Felder E und D einer Punktladung q in Abwesenheit des Festkörpers, so werden elektrische Feldstärke und Ver-

schiebungsdichte im Dielektrikum gemäß

$$\mathbf{E}_i = \frac{2}{1+\varepsilon} \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \mathbf{D}_i = \frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon} \mathbf{D} \quad (2.11)$$

abgeschirmt. Das Coulombfeld eines reflektierten Elektrons wird demnach, im Gegensatz zu einer sich im dielektrischen Medium bewegenden Ladung, statt um den Faktor $1/\varepsilon$ um $2/(1+\varepsilon)$ abgeschirmt.

Geht man zu den Fouriertransformierten der Felder $\mathbf{E}_i$ und $\mathbf{D}_i$ über und entwickelt nach exponentiell in beide Halbräume abklingenden Oberflächenwellen der Form

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \iiint d\omega d^2q_{\parallel} e^{-q_{\parallel}|z|} e^{i(\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel} - \omega t)} \hat{\mathbf{E}}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \quad , \quad (2.12)$$

so erhält man als Energieübertrag bei der Oberflächenstreuung [109-112]

$$W = \int_0^{\infty} d(\hbar\omega) \hbar\omega P_{kl}(\hbar\omega) \quad (2.13)$$

mit der klass. Verlustwahrscheinlichkeit für eine Oberflächenanregung der Energie $\hbar\omega$:

$$P_{kl}(\hbar\omega) = \frac{e^2}{\pi^3 \hbar^2 \varepsilon_0} \iint_G d^2q_{\parallel} \underbrace{\frac{q_{\parallel}^2 v_{\perp}^2}{[q_{\parallel}^2 v_{\perp}^2 + (\omega - \mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{v}_{\parallel})^2]^2}}_I \underbrace{\operatorname{Im} \frac{-1}{[\varepsilon(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) + 1]}}_{II} \quad (2.14)$$

$\mathbf{v}_{\parallel}, v_{\perp}$: Geschwindigkeitskomponenten des einfallenden Elektrons.

Sie beschreibt das Verlust-Spektrum nach Einfachstreuung des Elektrons bei $T=0\text{K}$. Um die Verlustwahrscheinlichkeit nach Gl.(2.14) mit gemessenen HREEL-Spektren zu vergleichen, muß das Integrationsgebiet G alle vom Analysator erfaßten Wellenvektorüberträge $q_{\parallel}$ beinhalten.

Die Verlustwahrscheinlichkeit $P_{kl}(\omega)$ in Gl.(2.14) wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt, einen *resonanzartigen kinematischen Faktor (I)* und die *Oberflächenverlustfunktion (II)*. Auf diese Faktoren wird im folgenden näher eingegangen.

- I. Maximale Wechselwirkung zwischen Elektron und Oberflächenwelle ist dann gegeben, wenn die Parallelkomponente der Geschwindigkeit des Elektrons $v_{\parallel}$ mit der Phasengeschwindigkeit einer Anregung übereinstimmt (*surf rider condition*: $\omega = q_{\parallel} \cdot v_{\parallel}$). Setzt man Gl.(2.4) in die Resonanzbedingung $\omega/q_{\parallel} = v_{\parallel}$ ein, erhält man

$$\hbar\omega = 2 \Psi E_0 \tan \Theta \quad (2.15)$$

Aufgrund der endlichen Spaltbreite des Analysators werden alle Streuwinkel bis zu einem apparativ vorgegebenen Winkel Ψ_{max} erfaßt. Die Resonanzbedingungen Gl.(2.15) gilt nach Überlegungen von Lohe [109] daher für alle Energieverluste

$$\hbar\omega \leq 2 \Psi_{max} E_0 \tan\Theta \quad . \quad (2.16)$$

In einem typischen HREEL-Messung ($\Psi_{max} \leq 1^\circ$, $E_0 = 7\text{eV}$, $\Theta = 60^\circ$) gilt dies bis zu Verlustenergien von etwa 400meV, also fast im gesamten üblicherweise aufgenommenen Spektralbereich.

II. Der zweite Faktor, die Oberflächenverlustfunktion

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{q}_{||}, \omega) + 1} \right\} = \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 1)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.17)$$

bestimmt im wesentlichen die energetische Lage der auftretenden Verluste. Maxima der Verlustwahrscheinlichkeit liegen an den Polstellen der Verlustfunktion

$$\varepsilon(\mathbf{q}_{||}, \omega) = -1 \quad , \quad (2.18)$$

d.h. bei Frequenzen ω von Polarisationswellen des Dielektrikums, die an der Oberfläche lokalisiert sind. Betrachtet man die Stetigkeitsbedingungen der Normalkomponenten der dielektrischen Verschiebung für die durch Gl.(2.1) beschriebenen Oberflächenwellen

$$D_z(z=0) = -\varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \left. \frac{\delta\phi}{\delta z} \right|_{z \leq 0} = -\varepsilon_0 \left. \frac{\delta\phi}{\delta z} \right|_{z \geq 0} \quad , \quad (2.19)$$

folgt nämlich unmittelbar [106] $\varepsilon(\omega) = -1$.

Weitere Strukturen sind in den Verlust-Spektren zu beobachten, falls $\varepsilon_2(\omega)$ maximal wird und im betrachteten Energiebereich keine zusätzlichen Resonanzen (Phonon/Plasmon) auftreten. Da $\varepsilon_2(\omega)$ bis auf einen Vorfaktor der optischen Absorptionskonstanten entspricht, erhält man aus HREEL-Messungen ebenfalls den optischen Absorptionsmessungen äquivalente Aussagen über Interbandübergänge mit einer hohen Oberflächenempfindlichkeit.

Zum Verständnis aller in HREEL-Spektren auftretenden Strukturen, z.B. auch von Energiegewinnen und Mehrfachverlusten, muß auf eine *quantenmechanische Beschreibung* des Streuprozesses übergegangen werden, die dem Wellencharakter der Elektronen und dem Bosecharakter der Oberflächenanregungen Rechnung trägt. Sie ergibt für tiefe Temperaturen ($k_B T \ll \hbar\omega$) eine Poisson-Verteilung der Intensitäten von Mehrfachverlusten [113, 114]. Das Verhältnis von Verlust- zu Gewinnintensität wird, wie für die Anregung von Bosonen zu erwarten (vgl. Stokes- und Anti-Stokeslinien in der Ramanspektroskopie), durch den Boltzmannfaktor beschrieben [113, 115]. Die Streuwahrscheinlichkeit ist proportional zur Zeitdauer der Wechselwirkung zwischen dem

einfallenden Elektron und der Festkörperoberfläche [116], $P \sim \frac{1}{k_0 \cos \Theta}$.

Die Verlustintensität ist bei niedrigen Anregungsenergien E_0 höher, die Auflösung bei hohen Energien E_0 besser.

Quantenmechanisch berechnet sich die vollständige Verlustwahrscheinlichkeit $P(\omega, T)$ aus der klassischen Verlustwahrscheinlichkeit $P_{kl}(\omega)$ gemäß [111]

$$P(t, T) = \exp \left[\underbrace{- \int_0^\infty d\omega P_{kl}(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} (1 - \cos(\omega t))}_I - i \underbrace{\int_0^\infty d\omega P_{kl}(\omega) \sin(\omega t)}_{II} \right]$$

$$k_B : \text{Boltzmannkonstante} \quad (2.20)$$

mittels einer Fouriertransformation zu

$$P(\omega, T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} P(t, T) \cdot R(t) \quad (2.21)$$

In Gl.(2.20) beschreibt das Integral (I) die Energiegewinne, Integral (II) die -verluste. Das begrenzte Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers wird durch eine Faltung mit der Spektrometerauflösungsfunktion $R(t)$ in Gl.(2.21) berücksichtigt. $R(t)$ ist die Fouriertransformierte der Spektrometerfunktion $R(\omega)$, einer Mischung aus Gauß- und Lorenzfunktion, deren Breite der Halbwertsbreite der Spektrometerauflösung entspricht. Eine Berechnung der Verlust-Spektren im Rahmen der dielektrischen Theorie mit Gl.(2.21) zeigt eine gute Übereinstimmung mit gemessenen HREEL-Spektren.

Die dielektrische Funktion

Die Strukturen in den HREEL-Spektren werden hauptsächlich durch die Oberflächenverlustfunktion Gl.(2.17) bestimmt, in die über die dielektrische Funktion $\varepsilon(q_{||}, \omega)$ sowohl die Materialeigenschaften des untersuchten Systems als auch die Schichtstruktur eingeht. Betrachtet man die dielektrische Funktion eines homogenen, isotropen Mediums, kann aufgrund des geringen Wellenvektorübertrags bei der Oberflächenstreuung (siehe Gl.(2.4)) die $q_{||}$ -Abhängigkeit vernachlässigt werden [$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(q_{||} \approx 0, \omega)$], d.h. man betrachtet ε nur im Zentrum der Brillouinzone (langwelliger Grenzfall).

Adsorbatschwingungen und kollektive Gitterschwingungen lassen sich mittels eines einfachen Oszillatormodells als Summe von n gedämpften harmonischen Oszillatoren darstellen. Für eine Schicht mit n gedämpften harmonischen Oszillatoren ist [106, 117]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^n \frac{Q_k \omega_{TOk}^2}{\omega_{TOk}^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega} \quad (2.22)$$

- ε_∞ : hochfrequenter Grenzwert von $\varepsilon(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$
 Q_k : Oszillatorstärke
 ω_{TOk} : Frequenz einer transversal-optischen Schwingungsmode
 γ_k : Dämpfungskonstante

Handelt es sich um langwellige optische Oberflächenphononen eines infrarotaktiven Ionenkristalls (Fuchs-Kliwer Phononen), entspricht die Oszillatorstärke der Differenz zwischen statischen und hochfrequenten Grenzfall der dielektrischen Funktion [118, 119]

$$Q = \varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty \quad (2.23)$$

Eine Auswertung der Oberflächenverlustfunktion im Fall schwacher Dämpfung ergibt für einen einzelnen Oszillator folgende Frequenz der Oberflächenschwingung [106]:

$$\omega_{TOs} = \omega_{TO} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{st} + 1}{\varepsilon_\infty + 1}} \quad (2.24)$$

Sie liegt zwischen der Frequenz des longitudinal optischen ω_{LO} und des transversal optischen Phonons ω_{TO} .

Kollektive Eigenschwingungen freier Ladungsträger im Potential des Kristallgitters (Plasmonen), z.B. in dotierten Halbleitern, können in der dielektrischen Funktion Gl.(2.22) durch Addition eines Drude-Terms [120]

$$-\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p\omega} \quad (2.25)$$

berücksichtigt werden. Die periodischen Schwankungen der Ladungskonzentration sind mit elektrischen Feldern verbunden und breiten sich im Volumen in Form longitudinaler Wellen aus. Im Rahmen des Drude-Modells werden die Ladungsträger als freie Teilchen betrachtet, deren Bewegung im Kristall durch Stöße behindert ist. Plasmafrequenz und ohmsche Dämpfungskonstante sind [120, 106]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_F^* \varepsilon_0}} \quad \text{und} \quad \gamma_p = \frac{e}{m_F^* \mu} = \frac{ne^2}{m_F^* \sigma} = \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0}{\sigma} \quad (2.26)$$

- n : Volumendichte der freien Ladungsträger
 m_F^* : effektive Masse der Elektronen/Löcher an der Fermikante
 μ : Beweglichkeit der Ladungsträger
 σ : Leitfähigkeit

Die energetische Lage des Grenzflächenplasmons berechnet sich analog Gl.(2.24) zu [106]:

$$\omega_{ps} = \omega_p \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_\infty + 1}} \quad (2.27)$$

Alle bisher dargestellten Berechnungen und Überlegungen beziehen sich auf Dipolstreuexperimente am isotropen dielektrischen Halbraum. Hat das zu untersuchende System zwar lateral homogene dielektrische Eigenschaften, besitzt jedoch senkrecht zur Oberfläche eine *Schichtstruktur*, darf die $q_{||}$ -Abhängigkeit der dielektrischen Funktion als Fouriertransformierte der Ortskoordinate nicht mehr vernachlässigt werden. Ein Material, aufgebaut aus Schichten unterschiedlicher Dielektrika, kann durch eine *effektive dielektrische Funktion* $\tilde{\epsilon}(q_{||}, \omega)$ beschrieben werden, die eine Berechnung wie beim Einschichtsystem ermöglicht. Betrachtet man ein Zweischichtsystem, bestehend aus einer Deckschicht der Dicke d und der dielektrischen Funktion ϵ_d auf einem halbunendlichen Substrat mit der dielektrischen Funktion ϵ_s , gilt [116]:

$$\tilde{\epsilon}(q_{||}, \omega) = \epsilon_d \frac{\epsilon_s + \epsilon_d \tanh(q_{||}d)}{\epsilon_d + \epsilon_s \tanh(q_{||}d)} \quad (2.28)$$

Durch Rekursion kann daraus auch für ein n -Schichtsystem die effektive dielektrische Funktion berechnet werden [121]. Gemäß Gl.(2.28) werden die dielektrischen Funktionen der am weitesten von der Oberfläche entfernten Schicht endlicher Dicke mit der des Substrats zusammengefaßt. Das berechnete $\tilde{\epsilon}(q_{||}, \omega)$ betrachtet man als neue dielektrische Funktion eines (zusammengesetzten) Substrats, fügt nach Gl.(2.28) die nächste Schicht endlicher Dicke hinzu und gelangt auf diese Weise rekursiv zur effektiven dielektrischen Funktion eines beliebigen, lateral homogenen n -Schichtsystems.

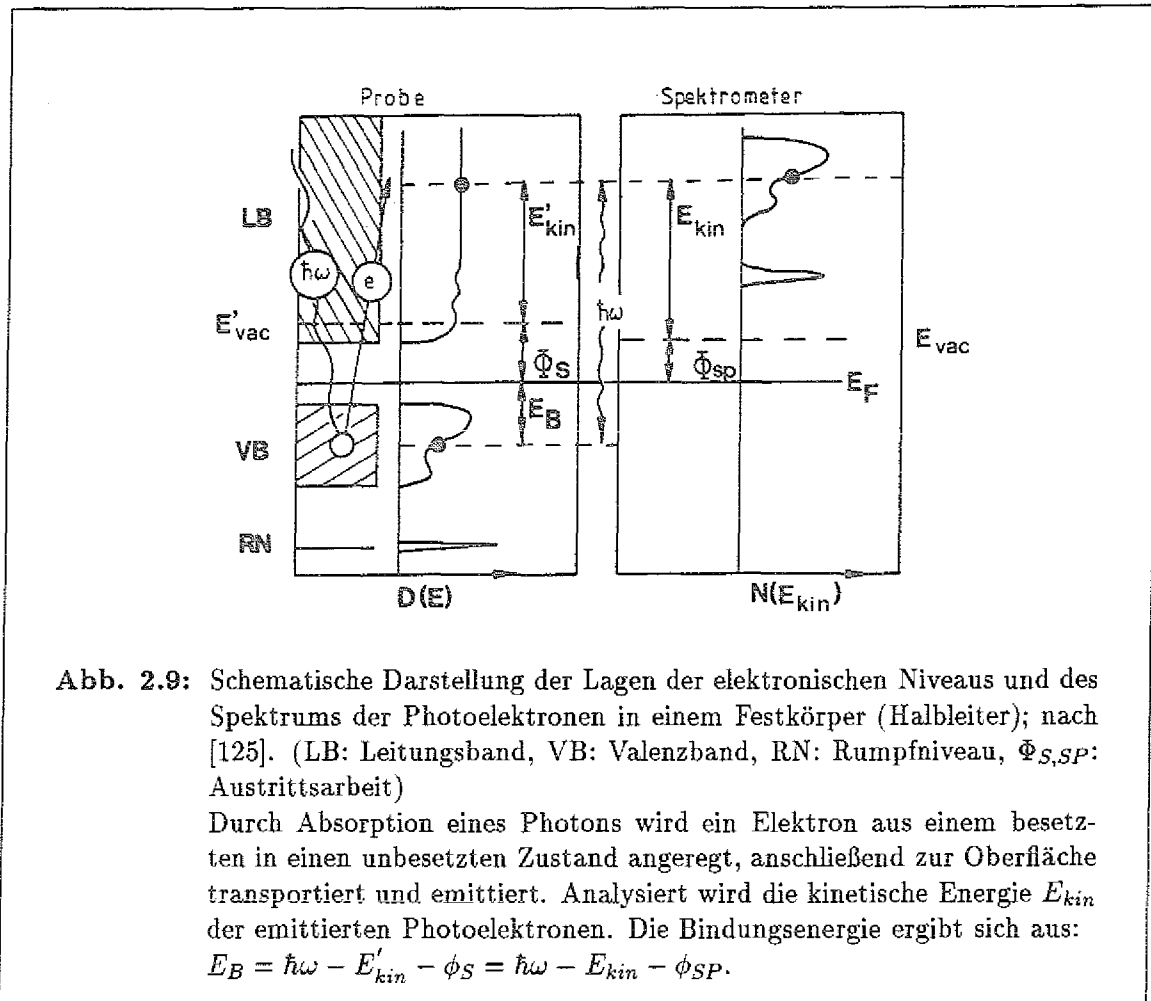
Mit diesem Ansatz können bei geeigneter Wahl der Dielektrizitätskonstanten auch komplexe Schichtstrukturen z.B. Anreicherungsrandschichten von Halbleitern und Heterostrukturen beschrieben werden, wovon in den Kap. 4-5 Gebrauch gemacht wird.

2.2.2 Photoemissions-Spektroskopie (UPS/XPS)

Das Meßprinzip der Photoemissions-Spektroskopie beruht auf dem von Hertz entdeckten und von Einstein beschriebenen Photoeffekt: Wird ein Festkörper mit Licht bestrahlt, werden bei ausreichend hoher Energie der anregenden Photonen $\hbar\omega$ Elektronen aus dem Festkörper herausgeschlagen. Analysiert man die emittierten Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie, können Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und die Zusammensetzung des untersuchten Materials gezogen werden.

Je nach Energie der anregenden Strahlung unterscheidet man zwischen **Ultraviolett- (UPS: $\hbar\omega \leq 100\text{eV}$)** und **X-ray-Photoemissions-Spektroskopie (XPS: $\hbar\omega \geq 100\text{eV}$)**. Als Strahlungsquellen werden in der UPS Gasentladungslampen und in der XPS Röntgenröhren, zunehmend aber auch Synchrotronstrahlung eingesetzt, die eine kontinuierliche Variation der Lichtenergie erlaubt.

In guter Näherung läßt sich der Photoemissions-Prozeß im Rahmen einer 'Ein-Teilchen-Theorie' mit einem 'Drei-Stufen-Modell' anschaulich beschreiben [122-124]



(siehe Abb. 2.9):

Durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$ werden Elektronen aus ihren besetzten Zuständen (Bänder) in leere Zustände oberhalb des Vakuumniveaus E'_{vac} angeregt. Diese Photoelektronen werden in einem zweiten Schritt zur Oberfläche transportiert und können nach Überwindung der Austrittsarbeit Φ_S den Festkörper verlässt. Die gemessene kinetische Energie E_{kin} ist dabei auf die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{SP} zu beziehen, welches leitend mit der Probe verbunden ist, so daß die jeweiligen Fermienergien übereinstimmen (Abb. 2.9).

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi_{SP} \quad (2.29)$$

Das Referenzniveau bei der Angabe von Bindungsenergien E_B ist immer die Fermienergie E_F . Die drei Stufen des Photoemissions-Prozesses werden in obiger Näherung als voneinander unabhängig betrachtet und im folgenden eingehender erläutert.

Optische Anregung im Volumen

Durch Absorption eines einfallenden Photons wird das Atom vom Grundzustand $|i\rangle$ der Energie E_i in einen angeregten Zustand $|f\rangle$ der Energie E_f überführt. Der Hamiltonoperator für ein Elektron im elektromagnetischen Feld (beschrieben durch das Vektorpotential $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}$):

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}) = H_0 - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2, \quad (2.30)$$

führt in Dipolnäherung [126] unter Vernachlässigung von Mehrphotonen-Prozessen ($\propto |\mathbf{A}|^2$) auf den für die Photoemission verantwortlichen Störterm:

$$H_1 = \frac{e}{2mc} \{ \mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A} \} \simeq \frac{e}{mc} \mathbf{A}\mathbf{p}. \quad (2.31)$$

Diese Näherungen sind gültig, da $\mathbf{A}$ räumlich nur wenig variiert. Bei den verwendeten Anregungsenergien $\hbar\omega \leq 1500 \text{ eV}$ ist die Wellenlänge des einfallenden Lichts ($\lambda [\text{\AA}] \simeq \frac{12.4}{E[\text{keV}]} \approx 10^1 - 10^3 \text{\AA}$) groß im Vergleich zu den atomaren Abständen im Festkörper ($r_{\text{Bohr}} \approx 0.5 - 2 \text{\AA}$); das Vektorpotential im Volumen $\mathbf{A}$ kann als konstant angenommen werden ($\mathbf{A} = \mathbf{A}_0$, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$). Auch der Einfluß der Oberfläche auf den Photostrom (Oberflächen-Photoeffekt, da an einer Grenzfläche gilt: $\nabla \cdot \mathbf{A} \propto \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon \neq 0$) wird vernachlässigt.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $w(|i\rangle \rightarrow |f\rangle)$ ist durch 'Fermi's goldene Regel' gegeben:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |m_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.32)$$

$$\text{mit } m_{fi} := \langle f | H_1 | i \rangle = \frac{e}{mc} \langle f | \mathbf{A}\mathbf{p} | i \rangle. \quad (2.33)$$

Der differentielle Photoionisations-Querschnitt als Funktion von E_f wird im Falle der winkelintegrierten Photoemission zu:

$$\frac{d\sigma}{dE_f} \propto \sum_{i,f} |m_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.34)$$

Das Übergangsmatrixelement m_{fi} beinhaltet dabei die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld des einfallenden Photons und bestimmt somit die spektralen Strukturen der Photoemissions-Spektren. Die δ -Funktion stellt die Energieerhaltung bei diesem Anregungsprozeß sicher. Mit Hilfe der Vertauschungsregeln für $\mathbf{A}$ und $\mathbf{p}$ läßt sich m_{fi} in obiger Näherung (Gl.(2.31)) auch schreiben als:

$$m_{fi} = \frac{e}{mc} \langle f | \mathbf{A}\mathbf{p} | i \rangle = \frac{ie}{\omega mc} \langle f | \mathbf{A} \cdot \nabla V | i \rangle = \frac{ie}{\omega mc} \langle f | \nabla V | i \rangle \cdot \mathbf{A}_0. \quad (2.35)$$

Exakt sind $|i\rangle$ und $|f\rangle$ Vielteilchen-Eigenzustände. Sie können aber in 'Ein-Teilchen-Näherung' als Blochwellen im Festkörper mit periodischem Potential beschrieben werden: $|n, \mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Durch eine Fouriertransformation des Potentials V in Komponenten des reziproken Gittervektors $\mathbf{G}$ ergibt sich das Übergangsmatrixelement dann zu:

$$m_{fi} \propto \sum_{\mathbf{G}} \langle u_{f,\mathbf{k}_f} | \mathbf{G} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{G}} | u_{i,\mathbf{k}_i} \rangle \cdot A_0 \propto \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}) \quad (2.36)$$

Neben der Energieerhaltung (Gl.(2.34)) gilt somit auch eine Quasiimpulserhaltung:

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G} \quad (+k_{\text{phot}} \approx 0) \quad (2.37)$$

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (2.38)$$

Im Festkörper mit periodischen Potential sind daher nur direkte Anregungen oder Umklappprozesse möglich.

Starke Unterschiede ergeben sich bei der Wahl verschiedener Anregungsenergien.

i) $\hbar\omega$ groß (XPS)

Die Endzustände $|f\rangle$ liegen energetisch sehr hoch im 'Quasikontinuum' und sind kaum moduliert. Die Form des Spektrums wird daher im wesentlichen durch die Anfangszustände bestimmt. Die Endzustände ähneln Kugelwellen, die Elektronenverteilung ist isotrop. Wegen der hohen Energie der auslaufenden Wellen erfolgt nur eine geringe Wechselwirkung mit dem Potential der Umgebung. Da eine ausreichende Anzahl von quasikontinuierlichen Endzuständen verfügbar ist, kann das Matrixelement m_{fi} in guter Näherung als konstant angesehen werden. Gl.(2.34) vereinfacht sich zu:

$$\frac{d\sigma}{dE_f} \propto |m_{fi}|^2 \sum_{i,f} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \propto |m_{fi}|^2 D(E_f - \hbar\omega) \quad , \quad (2.39)$$

d.h. der Wirkungsquerschnitt wird proportional zur *Zustandsdichte*. Die Messung des Anregungsspektrums $N(E_{\text{kin}})$ der durch Photoeffekt herausgelösten Elektronen ergibt somit ein Abbild der Verteilung der besetzten elektronischen Zustände (DOS) im Festkörper. Als Anfangszustände $|i\rangle$ sind bei entsprechend hoher Anregungsenergie 'Rumpfniveaus' (schmale Bänder, ähnlich atomaren Niveaus) erreichbar. Man erhält in den Spektren diskrete, für das angeregte Atom charakteristische Strukturen, die aufgrund der Multiplettaufspaltung außer für s-Zustände stets als Duplett erscheinen.

ii) $\hbar\omega$ klein (UPS)

Bei niedrigen Energien sind die Endzustände $|f\rangle$ stärker moduliert. Das Spektrum hängt ebenso von den Anfangszuständen $|i\rangle$ wie auch den Endzuständen $|f\rangle$ ab. Die gemessenen Spektren geben daher nicht die 'Zustandsdichte besetzter Zustände' wider, sondern die 'kombinierte Zustandsdichte':

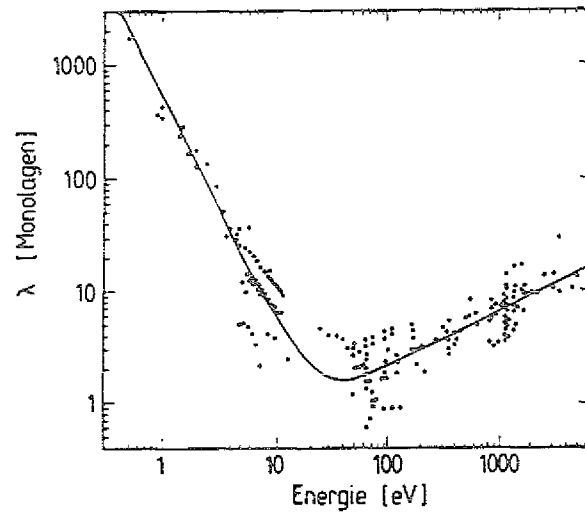


Abb. 2.10: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper (aus [128]). Sie entspricht der Ausdringtiefe der Elektronen und damit der Informationstiefe einer Vielzahl elektronenspektroskopischer Methoden.

$$Z(\hbar\omega) = \sum_{f,i} \int dk \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot |\langle f | H | i \rangle|^2 \quad (2.40)$$

Die auslaufende Welle zeigt eine stärkere Winkelabhängigkeit. Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Valenzbandelektronen ist signifikant erhöht.

Transport zur Oberfläche

Abweichungen vom Ein-Teilchen-Bild ergeben sich durch die Wechselwirkung der angeregten Elektronen mit den übrigen Elektronen und den Ionenrümpfen auf dem Weg zur Oberfläche. Mannigfache Energieverluste aufgrund inelastischer Streuprozesse führen dazu, daß dem mit der Spektrometerfunktion gefalteten Abbild der (kombinierten) Zustandsdichte ein monotoner, strukturloser Untergrund von 'wahren Sekundärelektronen' unterlegt ist. Er wird zu niedrigen kinetischen Energien hin beschrieben durch: $dn_{inelast}(E) = c \cdot n_{elast}(E) dE$ [127].

Zusätzlich bewirken die statistischen Streuprozesse eine Begrenzung der Austrittstiefe der Photoelektronen. Phänomenologisch wird dies durch die 'inelastische mittlere freie Weglänge (IMPF)' der Elektronen im Festkörper $\lambda_e = \lambda_e(E)$ beschrieben (Abb. 2.10). λ_e ist definiert als die Länge d , über die die Zahl der Elektronen N_0 , die bei dem Anregungsprozeß im Volumen erzeugt werden, um den Faktor $1/e$ abgeschwächt wird: $N(E) = N_0 \cdot e^{(-\frac{d}{\lambda_e})}$.

Neben Anregungen von Intra- und Interbandübergängen, Excitonen und Phononen bestimmt die Anregung von Valenzbandplasmonen maßgeblich den Verlauf von λ_e über der Energie. Er ist nahezu unabhängig von den Materialeigenschaften des untersuchten

Systems und durchläuft, bedingt durch die Anregung von Plasmonen, ein Minimum bei ca. 50eV. Seah u. Dench [128] ermittelten für λ_M (in Monolagen) empirisch:

$$\begin{aligned}\lambda_M &= \frac{538}{E^2} + 0.41 (aE)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für Elemente,} \\ \lambda_M &= \frac{2170}{E^2} + 0.41 (aE)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für anorganische Verbindungen.} \\ a &: \text{Dicke einer Monolage} \quad (\text{Fe: } a=0.2277\text{nm; Si: } a=0.2716\text{nm,} \\ &\quad \text{FeSi: } a=0.2245\text{nm; FeSi}_2: a=0.2323\text{nm}) \quad .\end{aligned}\tag{2.41}$$

Mit $\lambda_e = a \cdot \lambda_M$ ergibt sich die Ausdringtiefe in nm. Aus Abb. 2.10 entnimmt man, daß die UPS mit Anregungsenergien von $E_0 \simeq 20 - 50\text{eV}$ sehr oberflächensensitiv ist ($\lambda_e \simeq 5 - 10\text{\AA}$). Bei der XPS liegen die Ausdringtiefen im Bereich $10 - 20\text{\AA}$.

Verlassen des Festkörpers

Zum Verlassen des Festkörpers muß die Austrittsarbeit Φ_S überwunden werden (Abb. 2.9). Wegen der gebrochenen Translationsinvarianz an der Festkörperoberfläche ist die senkrechte Impulskomponente $k_{\perp}^{\text{ext}}$ nicht eindeutig gegen $k_{\perp}^{\text{int}}$ festgelegt. Es erfolgt eine Beugung des Elektrons am zwei-dimensionalen Oberflächenpotential, wobei lediglich für die Parallelkomponente $k_{\parallel}^f$ aufgrund der Periodizität parallel zur Oberfläche die Quasi-Impulserhaltung gilt:

$$k_{\parallel}^{\text{ext}} = k_{\parallel}^f + G_S \quad (\text{mit } G_S: 2\text{-dim. rez. Gittervektor der Oberfläche}). \tag{2.42}$$

Kombiniert mit Gl.(2.38) erhält man:

$$k_{\parallel}^i = k_{\parallel}^{\text{ext}} - G_S - G_{\parallel} \quad (\text{mit } G: \text{rez. Gittervektor im Volumen}). \tag{2.43}$$

Ultraviolett-Photoemissions-Spektroskopie

Für die Spektren von Valenzniveaus werden bevorzugt Photonenenergien im UV-Bereich eingesetzt. Die Gründe für die Verwendung von UV-Licht liegen in den meist hohen zur Verfügung stehenden Photonenflüssen, einem erhöhten Wirkungsquerschnitt für Valenzbandanregungen und der hohen Monochromasie der Strahlung im Vergleich zur energiereicheren Röntgenstrahlung. Die Anregung der Photoelektronen in UPS erfolgt durch Licht aus Gasentladungslampen, in dieser Arbeit wird die He-I Linie (21.21eV) verwendet.

Die unterschiedlichen Eisensilizide können anhand ihrer charakteristischen Valenzbandstrukturen identifiziert werden. Insbesondere können metallische und halbleitende Phasen leicht anhand der Intensität am Fermi-niveau unterschieden werden. In einem Metall sind im Grundzustand alle Elektronenzustände bis zur Fermienergie aufgefüllt. Bei Halbleitern verläuft das Fermi-niveau in der Bandlücke; man beobachtet eine verschwindende Intensität bei E_F . Die Position des Fermi-niveaus wurde durch mehrmalige

Analyse des Valenzbandspektrums von Fe bestimmt.

Die UPS-Spektren werden jeweils in Normalemission mit einem Akzeptanzwinkel von $\pm 4^\circ$ aufgenommen. In diesem Fall ist $k_{||} \simeq 0$ und man erhält lediglich Beiträge aus der Umgebung des Γ -Punktes.

Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie

Drei Eigenschaften sind im wesentlichen dafür verantwortlich, daß die Spektroskopie der energetisch tiefliegenden Rumpfniveaus mit XPS eine qualitative und quantitative Elementanalyse ermöglicht.

- Die Rumpfniveaus der einzelnen Elemente haben deutlich voneinander verschiedene Bindungsenergien.
- Abhängig von der chemischen Umgebung beobachtet man merkliche Verschiebungen der Niveaus ('chemical shifts').
- Der Wirkungsquerschnitt ist nahezu unabhängig vom Bindungszustand der Elemente.

Als Anregungsquellen für die XPS werden üblicherweise Röntgenröhren, in dieser Arbeit eine mit einer Al-Anode, verwendet. Die entsprechende Anregungsenergie ($Al_{K_{\alpha 1,2}}$ -Strahlung) beträgt 1486.6 eV.

Während jedoch die gemessenen Bindungsenergien von äußeren Valenzniveaus in der UPS recht gut im 'Ein-Teilchen-Bild' beschrieben werden können, sind bei der Röntgen-Photoemission Vielteilcheneffekte - *chemische Verschiebungen* und *Relaxationseffekte* - zu berücksichtigen:

Die Ausbildung einer chemischen Verbindung bewirkt eine Änderung der Elektronendichte der Valenzelektronen, die sich auch auf die Bindungsenergien der Rumpfniveaus auswirkt. Diese *chemische Verschiebung* kann im 'Grundzustands-Potential-Modell' nach Siegbahn [129] als Folge des durch die Bindung hervorgerufenen Ladungstransfers berechnet werden. Die durch Änderung der chemischen Umgebung hervorgerufene Verschiebung kann einige eV betragen und ermöglicht Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse (z.B. Si-2p: elementares Si: $E_B = 99.8 \text{ eV}$, $SiO_2 \hat{=} Si^{4+}$: $E_B = 104.0 \text{ eV}$ [130]).

Verschiebungen der Peaks aufgrund von *Relaxation* beruhen auf Endzustandseffekten. Nach Emission eines Photoelektrons verbleibt ein einfach ionisiertes Atom im Festkörper. Das entstandene Loch wird durch Umordnung der Valenzelektronen abgeschirmt, das (N-1)-Elektronen-System relaxiert in einen neuen Zustand minimaler Energie. Die Relaxationsenergie wird dem emittierten Photoelektron als zusätzliche kinetische Energie übertragen. Der Relaxationsterm hat bei der Ionisation von Rumpfniveaus eine Größenordnung von 10 - 30 eV.

Als Konsequenz einer unvollständigen Relaxation der Valenzelektronen können neben den Hauptlinien zusätzlich 'Satelliten' auftreten, falls das (N-1)-Ion nicht in den Grundzustand relaxiert, sondern in einem angeregten Zustand oder sogar in einen doppelt ionisierten Zustand zurückbleibt ('shake-up' bzw. 'shake-off'). Das emittierte Elektron verläßt das System mit einer kleineren kinetischen Energie.

Die atomaren Multipletts, die für unvollständig besetzte Schalen beobachtet werden, sind ein weiteres elementares Beispiel für derartige Satelliten. Häufig werden bei

hinreichend hohen Photonenenergien auch Plasmonen angeregt, die zu ausgeprägten Satellitenstrukturen im Spektrum führen. Vielfachanregungen von niederenergetischen Elektron-Loch Paaren verursachen bei den Rumpfniveauspektren von Metallen asymmetrische Linienformen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine qualitative chemische Analyse anhand des Vergleichs mit Proben definierter Zusammensetzung und mit Referenzdaten für die Bindungsenergien [131]. Ausgewertet wurden folgende Linien:

Element	Über- gang	E_{kin} [eV]	E_B	Spin-Bahn Aufspaltung [eV]	Ausdring- tiefe nach [128] (IMPF) [Å]
Fe	3p	1433.7 (Fe)	52.9	~1.2	16.8
		1432.9 (FeSi)	53.7		16.5
		1432.9 (FeSi ₂)	53.7		17.4
Si	2p	1386.8 (Si)	99.8	~0.65	21.6
		1386.9 (FeSi)	99.7		16.2
		1386.9 (FeSi ₂)	99.7		17.1
		1382.6 (SiO ₂)	104.0		
O	1s	956.4 (Fe _x O _y)	530.2	-	~14.5
		954.6 (SiO ₂ und adsorb.O ₂)	532.0		
C	1s	1202.1	284.5	-	~15.9

Die Austrittstiefen sind jeweils nach Gl.(2.41) berechnet.

Die quantitative Analyse erfolgt zum einen mit Hilfe tabellierter und experimentell überprüfter 'Empfindlichkeits-Faktoren' in Bezug auf den C- und O-Einbau [207, 132]. Zum anderen wird anhand des Intensitätsverhältnisses charakteristischer Rumpfniveaulinien (Fe3p/Si2p) im Vergleich zu Messungen von Rösen [57] und Alvarez et.al. [75] die Fe- und Si-Konzentration bestimmt. Diese Linien haben in etwa gleiche Bindungsenergien und dementsprechend ähnliche Ausdringtiefen.

Die Auswertung der Rumpfniveaulinien erfolgt mit einem von R. Kohleick zur Verfügung gestellten Fit-Programm [133]. Den Linien werden eine Mischung von Gauß- und Lorenzpeak als Duplettstruktur mit einem durch die 'Spin-Bahn Aufspaltung' bestimmten Intensitätsverhältnis und energetischen Abstand angepaßt. Der Untergrund wird mit einer nichtlinearen Modell-Funktion proportional dem Integral inelastisch oder elastisch gestreuter Elektronen ('Shirley-Untergrund') angefitet [127].

Prinzipiell erlauben neben der Auswertung des Intensitätsverhältnisses auch die Auswertung des 'chemischen Verschiebungen' und der 'Lage der Volumenplasmonen' Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse. Dies wurde ausführlich für das System Fe-Si von Rösen [57] untersucht und wird in dieser Arbeit nicht näher ausgewertet. Hinsichtlich von O-Kontaminationen erlaubt die Lage der O(1s)-Linie jedoch Rückschlüsse auf die Bindungspartner.

2.2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Neben der XPS wird auch die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zum Nachweis der unterschiedlichen Elemente im oberflächennahen Bereich eingesetzt. Sie ermöglicht jedoch nicht nur eine quantitative Oberflächen-Elementanalyse, sondern hilft auch bei der Identifizierung gleichstöchiometrischer Phasen, falls deren Oberflächenstruktur signifikant differiert. Im Vergleich zu β -FeSi₂ befindet sich z.B. bei γ -FeSi₂ eine zusätzliche Atomlage Silizium an der Oberfläche [16, 69]. Wegen der geringen Ausdringtiefe der Auger-Elektronen unterscheiden sich die AES-Spektren beider Phasen deutlich (vgl. Kap. 4).

Die Identifizierung der verschiedenen Elemente beruht auf der Schalenstruktur der Atome. Beschießt man die zu untersuchende Oberfläche mit hochenergetischen Elektronen ($E_0 = 0.5 - 3.0 \text{ keV}$), werden die Oberflächenatome teilweise ionisiert. Die Anregungsenergie ist dabei nur für den Wirkungsquerschnitt relevant, die Schärfe der Energieverteilung der anregenden Elektronen unerheblich. Das durch den Ionisationsprozeß erzeugte Loch in einer inneren Schale des Atoms wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder in Form charakteristischer Röntgenstrahlung oder *strahlungslos* durch den konkurrierenden Auger-Prozeß, die simultane Emission eines zweiten Elektrons aus einer energetisch höherliegenden Schale, abgegeben werden.

Die Auger-Elektronen besitzen eine für die Schalenstruktur des jeweiligen Atoms charakteristische Energie, welche im Gegensatz zur Energie eines Photoelektrons unabhängig von der verwendeten Anregungsenergie ist. In Abb. 2.11 wird als Beispiel der Fall betrachtet, daß ein aus der K-Schale herausgeschlagenes Elektron durch eines aus der L-Schale ersetzt wird. Der Energieüberschuß führt zur Emission eines weiteren Elektrons aus der L-Schale. Es gilt somit:

$$E_{\text{kin}}(KL'L'') = E_K \uparrow - E_{L'} - E_{L''}^* \uparrow - \Phi \quad (2.44)$$

Darin ist E_K die Bindungsenergie des unteren Lochzustands, $E_{L'}$ die Bindungsenergie des Elektrons, das diesen Lochzustand auffüllt und $E_{L''}^*$ die effektive Bindungsenergie des emittierten Auger-Elektrons. Letztere weicht signifikant von der Energie im neutralen Atom ab, da starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Endzustandslöchern im Atom auftreten. Statt der inneren Schalen können auch Elektronen aus dem Valenzband des Festkörpers am Auger-Prozeß beteiligt sein. In der Nomenklatur werden diese Übergänge entsprechend mit z.B. Si_{LVV} indiziert.

Die Wechselwirkung zwischen dem Loch in der inneren Schale und dem Elektron in der äußeren Schale erfolgt hauptsächlich über Coulombwechselwirkung [132]. Die Dipolauswahlregeln, die z.B. den optischen Übergängen zugrunde liegen, sind daher für diesen Übergang nicht anwendbar, da keine virtuellen Zwischenzustände (Röntgenquanten) am Prozeß beteiligt sind.

Die analysierte Schichtdicke ist abhängig von der Energie der emittierten Auger-Elektronen und wird wie im Fall der Photoemission durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe bestimmt (Abb. 2.10). Die Ausdringtiefe beträgt für Elek-

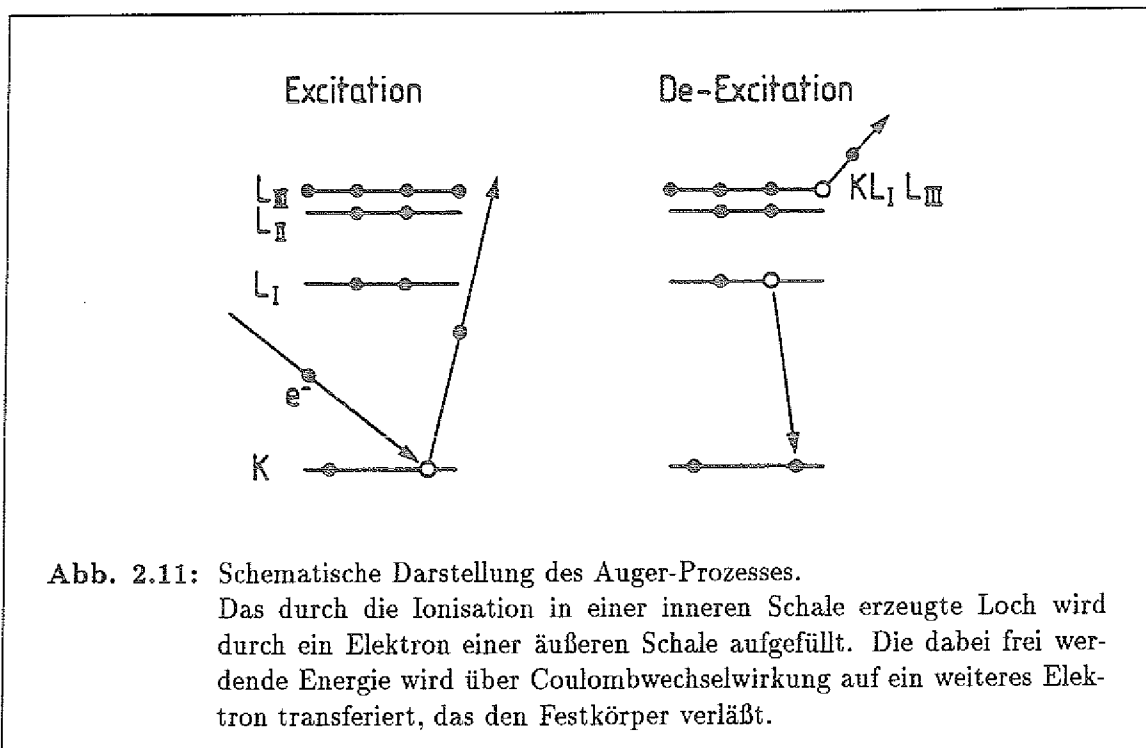


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses.

Das durch die Ionisation in einer inneren Schale erzeugte Loch wird durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird über Coulombwechselwirkung auf ein weiteres Elektron transferiert, das den Festkörper verläßt.

tronenenergien zwischen 50 - 500 eV ca. 5 - 10 Å, sie beschränkt sich also auf die obersten Atomlagen.

Die Nachweisgrenze hängt über die 'Auger-Ausbeute' von der Ordnungszahl Z des Elements ab und liegt typisch bei 1% der Bedeckung einer Monolage. Für $Z < 32$ überwiegt der Auger-Effekt, bei schwereren Elementen die Röntgenemission. Wegen des hohen Untergrunds an Sekundärelektronen nimmt man die Spektren in differentieller Form auf. Unter Annahme einer gaußförmigen Peakform ist die Höhe von Maximum zu Minimum einer differenzierten Auger-Linie proportional zur Anzahl angeregter Atome und kann verwendet werden, um relative Oberflächenkonzentrationen zu messen.

Eine qualitative Auswertung der Auger-Spektren erfolgt durch Vergleich mit tabellierten Referenzdaten [134]. Die ausgewerteten Auger-Übergänge sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die angegebenen Peakpositionen entsprechen dem Minimum von $\frac{dN(E)}{dE}$.

Element	Übergang	Energie [eV]	Ausdringtiefe nach Gl.(2.41) (IMPF) [Å]
Si	L _{2,3} VV	92	4.4-5.7
Fe	M ₁ VV	47	3.6-5.4
C	KLL	272	7.3-9.6
O	KLL	510	9.9-13.1

Die quantitative Auswertung der Auger-Intensitäten wird jedoch durch Matrixeffekte

erschwert. Einerseits beeinflusst die chemische Bindung und die Oberflächenrauigkeit die Signalintensität, andererseits ist die Oberflächenzusammensetzung nicht unbedingt identisch mit der Bruttozusammensetzung der Probe.

Ein Weg, die verschiedenen Phasen einer Verbindung zu identifizieren, ist die Auswertung der relativen Peakhöhen. Ergibt z.B. das Verhältnis $\frac{I_{Fe_{M_{VV}}}}{I_{Si_{L_{VV}}}}$ einen konstanten Wert, ist die Konzentration der beiden Elemente im Material gleich. Eine Veränderung indiziert einen Phasenwechsel. Diese Art der Auswertungsmethode setzt eine ausreichende Schichtdicke voraus, die Beiträge vom Substratmaterial zum Auger-Signal ausschließt. Die Ausdringtiefe für $Fe_{M_{VV}}$ - (47eV) und $Si_{L_{VV}}$ -Auger-Elektronen (92eV) beträgt jeweils ca. 5Å. Signifikante Beiträge vom Substrat sind für geschlossene, homogene Filme demnach schon bei einer Schichtdicke von $d \geq 15\text{Å}$ ($\approx 3\lambda_m$) zu vernachlässigen. Einen generalisierter Ansatz zur quantitativen Auswertung der Auger-Intensitäten findet man bei Seah et.al. [135].

2.3 Ex-situ Meßmethoden

Zur Beurteilung der Qualität der abgeschiedenen Filme reichen elektronenspektroskopische in-situ Untersuchungen nicht aus. Ebenso wichtig wie die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften sind die Untersuchung der *Morphologie* und insbesondere die *elektrische* und *optische Charakterisierung* der Proben. Ein zusätzlicher Aspekt ist, daß die elektronenspektroskopischen Methoden - mit Ausnahme von HREELS - nur die Eigenschaften einer dünnen Oberflächenschicht widerspiegeln, die nur bedingt repräsentativ für die gesamte Schicht sind. An ausgesuchten Proben wurden daher ex-situ Untersuchungen durchgeführt.

TEM dient der Visualisierung und der Untersuchung von Grenzflächen und der Kristallinität. Sie ermöglicht zusätzlich die Identifizierung der kristallinen Phasen anhand von Beugungsbildern.

Rutherford-Rückstreuung (RBS) ermöglicht analog zu XPS und AES die Kontrolle der Stöchiometrie, jedoch nicht nur im oberflächennahen Bereich, sondern über die gesamte Schichtdicke. Diese wird ebenfalls simultan in RBS-Messungen ermittelt. Rückschlüsse auf die Kristallinität können aus 'Channeling'-Messungen gezogen werden.

Optische Absorptionsmessungen mit PDS, Untersuchungen der Photo-Lumineszenz (PL) und elektrische Hall-Effekt Messungen ergänzen obige Meßmethoden.

2.3.1 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Die Rutherford-Rückstreuung (RBS) ist ein 'quasi-zerstörungsfreies' Verfahren, tiefen aufgelöst die chemische Zusammensetzung von dünnen Filmen zu bestimmen. Sie basiert auf der elastischen Streuung von 2 MeV $^4\text{He}^+$ -Ionen. An Abb. 2.12 wird diese Meßmethode am Beispiel eines Ni_2Si -Films auf einem Si-Substrat im folgenden erläutert:

Ein Strahl monoenergetischer $^4\text{He}^+$ -Ionen wird auf das Target gerichtet, und die um 170° rückgestreuten Ionen werden bezüglich ihrer Energie analysiert. Zwei Prozesse können die Energie der Ionen mindern: *elastische Stöße* mit den Targetatomkernen und *inelastische Stöße* mit den Valenzelektronen der Targetatome.

Wird das einfallende Ion der Energie E_0 von einem Atomkern elastisch in den Detektor rückgestreut, erleidet das Ion bei diesem Zwei-Körperstoß mit leichten Atomen einen größeren Energieverlust als beim Stoß mit schwereren Atomen. Die Energie der rückgestreuten Ionen $E_R = k_R \cdot E_0$ wird vom massenabhängigen kinematischen Faktor k_R bestimmt und enthält damit die *Elementinformation*. ($M_A > M_B \Rightarrow E_{RA} > E_{RB}$)

Die Zahl der rückgestreuten Ionen wird durch den differentiellen Streuquerschnitt σ bestimmt und ist proportional zur Anzahl der vorhandenen Targetatome. Somit ist anhand der Signalhöhe H eine *Konzentrationsbestimmung* möglich.

Die Tiefe eines rückgestreuten Ions ergibt sich aus dem Energieverlust durch die inelastische Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Targetatome. Diese Verluste werden durch den Bremsquerschnitt beschrieben und sind proportional zu Ionengeschwindigkeit und zur Probentiefe ($\Rightarrow$ *Tiefeninformation*).

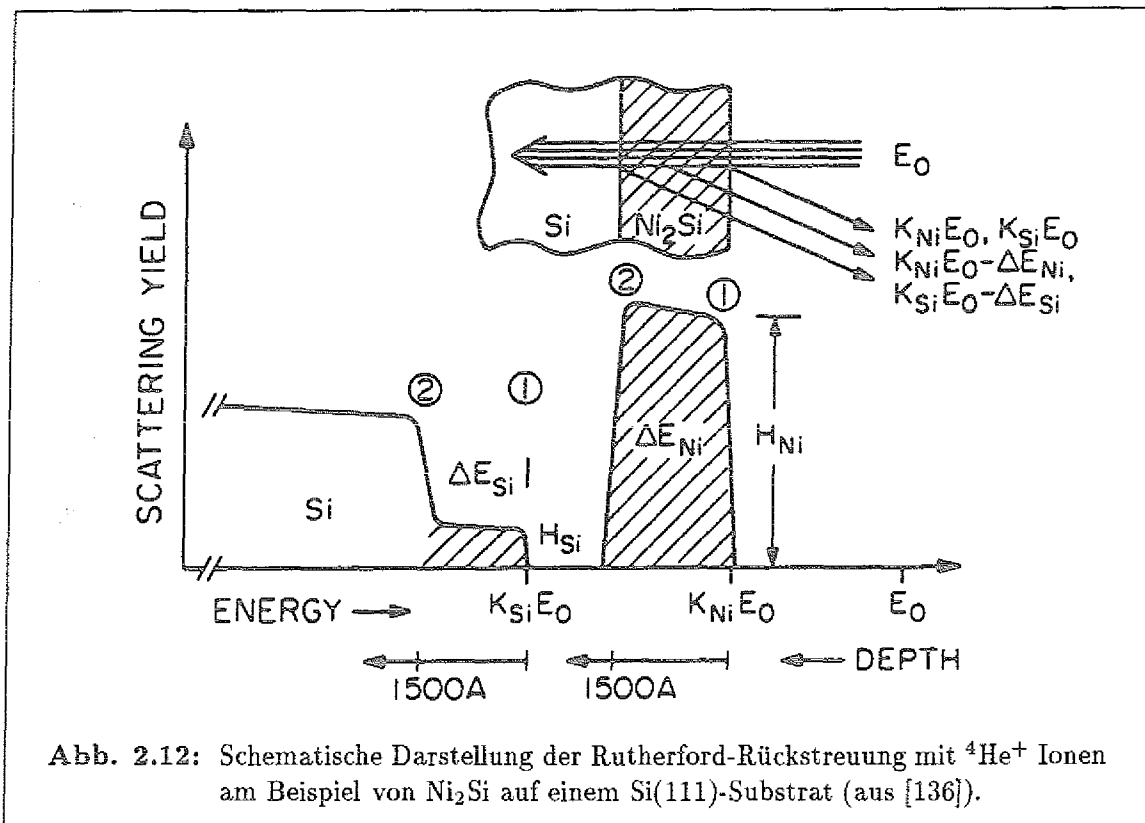
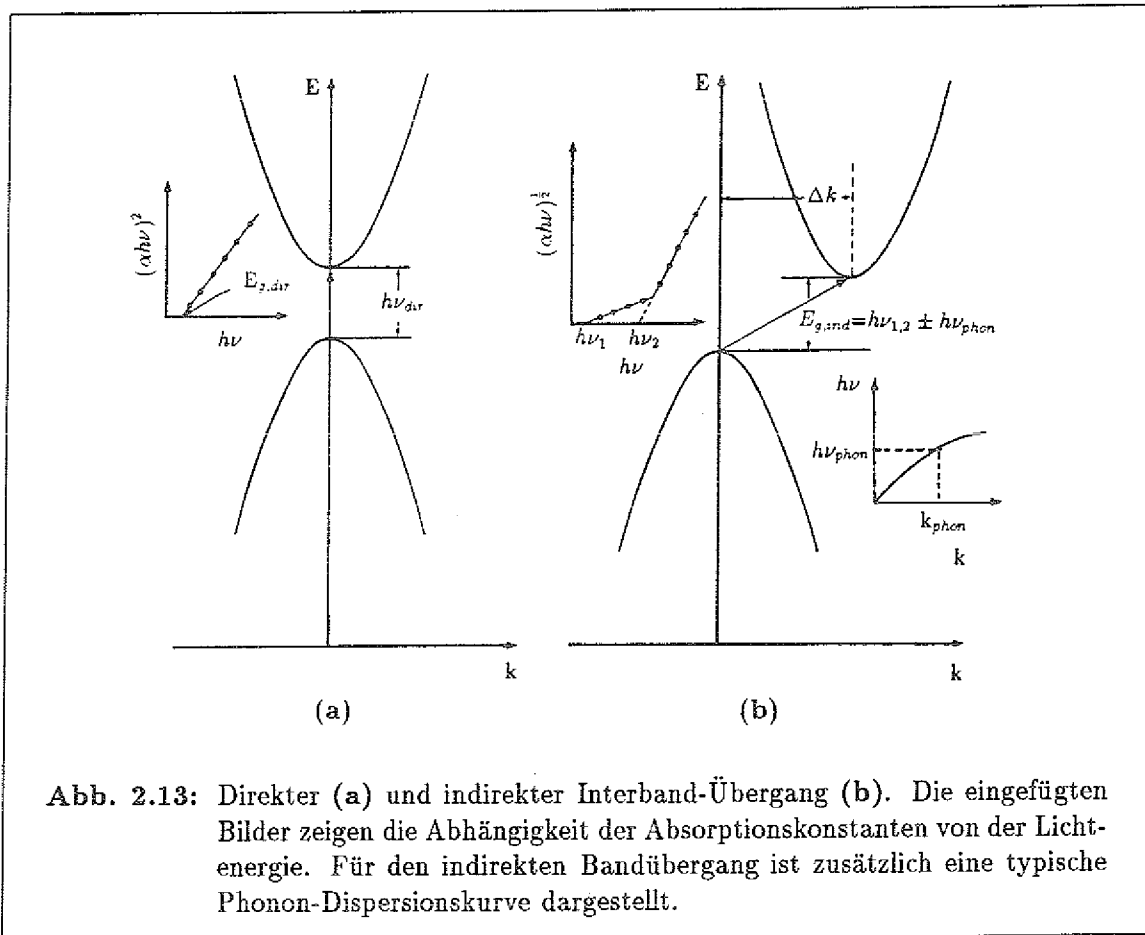


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Rutherford-Rückstreuung mit $^4\text{He}^+$ Ionen am Beispiel von Ni_2Si auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat (aus [136]).

Im Energiespektrum (Abb. 2.12) beobachtet man zwei wohlunterschiedene Bereiche: einen bei hohen Energien durch die Streuung an Ni und den niederenergetischen Bereich durch Streuung an Si. Die Aufspaltung ist das Ergebnis der verschiedenen Energieverluste der $^4\text{He}^+$ -Teilchen bei der elastischen Streuung an Kernen mit verschiedenen Massen. Die *Elementidentifizierung* erfolgt anhand der hochenergetischen Einsatzpunkte $k_{\text{Ni}} \cdot E_0$ und $k_{\text{Si}} \cdot E_0$ im Spektrum. Das Intensitätsverhältnis $H_{\text{Ni}}/H_{\text{Si}}$ reflektiert die relative Ni- und Si-Konzentration, während die energetische Breite ΔE_{Ni} bzw. ΔE_{Si} proportional zur Dicke der Oberflächenschicht ist.

In der Praxis erfolgt die Analyse der RBS-Spektren d.h. die Bestimmung des Konzentrationsverlaufs über der Schichtdicke durch eine Simulation der Spektren mit dem Programm 'RUMP' [137].

Zusätzlich ermöglichen 'Channeling'-Messungen die kristalline Qualität der abgetrennten Filme zu untersuchen. Dabei wird die Probe für die Rückstreuung so ausgerichtet, daß eine kristallographische Richtung, z.B. $\text{Si} \langle 111 \rangle$, parallel zum Ionenstrahl liegt. In gut kristallinen Schichten werden die Ionen zwischen den Atomreihen durch das Gitterpotential geführt und die Rückstreurrate fällt im Vergleich zu einer zufälligen Kristallrichtung deutlich ab. Der sogenannte 'Minimum Yield χ_{min} ', das Verhältnis der Rückstreuintensitäten von 'Channeling-' zu 'Random-Richtung', gilt als Maß für die Kristallinität der Proben.



2.3.2 Photothermische-Deflektions-Spektroskopie (PDS)

Die Photothermische-Deflektions-Spektroskopie (PDS) ist ein hochempfindliches Verfahren zur Bestimmung des relativen optischen Absorptionskoeffizienten α im Energiebereich 0.4-1.8eV. Sie beruht auf der Messung der durch Lichtabsorption induzierten Temperaturerhöhung der Probe.

Die Änderung in der Proben temperatur wird sehr empfindlich überwacht, indem die Probe in einem transparenten Detektionsmedium (CCl_4) plaziert wird, welches selbst das einfallende Licht nicht absorbiert. Die Absorption von Photonen in der Probe resultiert in einer Temperaturerhöhung, die im Gegenzug einen Temperaturgradienten im Detektionsmedium in unmittelbarer Nähe der absorbierenden Silizidoberfläche bewirkt. Dieser Temperaturgradient führt zu einem analogen Gradienten im Brechungsindex n des Detektionsmediums $\Delta n = (dn/dT) \cdot \Delta T$. Über die Ablenkung eines Laserstrahls, der im Medium streifend nahezu parallel zur Oberfläche des dünnen Films einfällt, wird der Gradient im Brechungsindex detektiert. Die Ablenkung ist ein Maß für die Absorption. Die gemessene relative Absorption ist unter Berücksichtigung der Schichtdicke d und durch Vergleich mit einem direkten Verfahren zur Messung der optischen Absorp-

tion auf absolute Werte umzueichen. Unter Verwendung eines gepulsten Xe-Pump Lichts in Kombination mit der Lock-In Technik können routinemäßig mit der PDS Absorptionen $\alpha \cdot d$ im Bereich $10^{-4} - 10^{-5}$ (i.a. $\alpha \simeq 1 \text{ cm}^{-1}$ in einer Filmdicke $d < 1 \mu\text{m}$) gemessen werden [138].

Eine Band-Band-Absorption wird im Absorptionsspektrum in einem mit zunehmender Quantenenergie $h\nu$ plötzlichen einsetzenden Anstieg der Absorption um mehrere Zehnerpotenzen für $h\nu \rightarrow E_g$ sichtbar. Die Bestimmung der Bandlücke eines Halbleiters und die Auswertung, ob ein direkter oder indirekter Bandübergang vorliegt, erfolgt nach Abzug der Defektabsorption durch spezielle Auftragungen $F(\alpha)$ gegen $h\nu$. Im Falle eines *direkten* Bandübergangs gilt [139]:

$$\alpha \cdot h\nu \propto \sqrt{(E_{g,\text{dir}} - h\nu)} \quad . \quad (2.45)$$

Bei Halbleitern mit einem *indirekten* Bandübergang sind aus Gründen der Impulserhaltung zusätzlich Phononen am Absorptionsprozeß beteiligt:

$$\alpha \cdot h\nu \propto \frac{(h\nu + \hbar\omega_{ph} - E_{g,\text{ind}})^2}{e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT}} - 1} + \frac{(h\nu - \hbar\omega_{ph} - E_{g,\text{ind}})^2 e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT}} - 1} \quad . \quad (2.46)$$

Der erste Term in Gl.(2.46) beschreibt die Licht-Absorption über eine indirekte Bandlücke unter Phononabsorption, der zweite unter Phononemission. Obigen Gleichungen zufolge ermittelt man also die Energie eines direkten Bandübergangs durch die Auftragung: $(\alpha \cdot h\nu)^2 \leftrightarrow h\nu$, die eines indirekten durch $\sqrt{\alpha \cdot h\nu} \leftrightarrow h\nu$ (vgl. Abb. 2.13).

2.4 Die Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE)

Neben den Standardverfahren SPE und RDE gibt es bisher nur vereinzelte Ansätze, β -FeSi₂ durch eine 'chemische Gasphasen-Reaktion' herzustellen [63, 100-102] (vgl. Kap. 2.1.2). In dieser Arbeit gelang es zum ersten Mal, epitaktische Eisendisilizide aus der Gasphase im Hochvakuum abzuscheiden.

2.4.1 Prinzip der GSMBE

Die Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE), manchmal auch 'Chemical beam Epitaxie' (CBE) genannt, ist ein Nicht-Gleichgewichtsverfahren und vereinigt die Vorteile der UHV-Technik der MBE mit denen einer kontinuierlich laufenden Präparationsmethode, der MOCVD, in sich. Wie in der konventionellen MBE dient ein UHV-System ($p_{base} < 10^{-8}$ Pa) als Wachstumskammer. Als Quellenmaterialien werden jedoch keine Feststoffquellen, sondern wie in der MOCVD Gase verwendet, die über druckgeregelte Gas-Einlaßsysteme von außen in die UHV-Kammer eingelassen werden. Im Innern dienen speziell konstruierte Einlaßkapillaren dazu, Molekularstrahlen zu formen, die auf das zu beschichtende Substrat gerichtet sind.

Während jedoch in einem CVD-Reaktor aufgrund des hohen Drucks Stöße im Gasraum oberhalb der heißen Substratoberfläche zu einer signifikanten Vorzerlegung der Konstituenten führt, fällt dieser Mechanismus wegen des geringen Hintergrunddrucks bei der GSMBE aus. Bei einem Druck in der Größenordnung von $p \leq 10^{-3}$ Pa liegt die mittlere freie Weglänge der Moleküle zwischen Stößen in die Größenordnung des Abstands Düse-Probe ($\lambda > 10$ cm). Das Wachstum im GSMBE-Prozeß ist demnach fast vollständig durch die Reaktionskinetik auf der heißen Substratoberfläche (Adsorption, Desorption, Zersetzungsverhalten..) bestimmt. Die Fe- und Si-Precursor (Precursor: die abzuscheidenden Elemente enthaltenden Moleküle) streifen durch Oberflächenreaktionen ihre Reste ab (CO, H), die möglichst unzersetzt als Gas abgepumpt werden, während die zentralen Fe- und Si-Atome haften bleiben und in das wachsende Kristallgitter eingebaut werden. Eine mögliche thermische Vorzerlegung des Hybrid-Molekularstrahls in der Einlaßkapillare erfolgt in dieser Arbeit nicht.

2.4.2 Auswahl der Gas-Quellen

Der erste Schritt bei der Konzeption dieses Gas-Verfahrens war die Auswahl geeigneter Prozeßgase als Fe- und Si-Quellen. In der Gasphasen-Abscheidung zur Herstellung von III-V Halbleitern, sei es MOCVD oder MOMBE, werden als Quellen für die Elemente der III. Hauptgruppe metallorganische Alkyle, meist Metall-gebundene Methyl- oder Ethyl-Verbindungen (TMGa, TlIn..) verwendet. Als Prozeßgase für die Elemente der V. Hauptgruppe kommen kommerziell nur Hydride (AsH₃ und PH₃) zum Einsatz. In Laborversuchen werden auch schon weniger gefährliche Alkyle (TMAs, TBP..) verwendet.

Folgende Anforderungen sind an die Gas-Quellen für den Einsatz in der Fe-Si GSMBE zu stellen:

- Die Komponenten müssen bei R.T. stabil sein und keine Anzeichen für eine spontane Zersetzung oder Polymerisation zeigen.
- Es muß möglich sein, durch Reinigungsverfahren den Verunreinigungsgrad unter 1ppb zu drücken. Die Quellen sollten in ausreichender Reinheit kommerziell erhältlich sein.
- Bei Verwendung von nicht gasförmigen flüchtigen Verbindungen sollte der Dampfdruck ausreichend hoch ($p_{\text{vap}} \approx 1 - 10 \text{ Torr}$) sein, um den Dampf als Prozeßgas kontrolliert in den Reaktor leiten zu können.
- Die thermische Stabilität der gasförmigen Fe- und Si-Verbindung sollten unter Beachtung möglicher katalytischer Effekte ähnlich sein.
- Die Toxizität der Quellen sollte möglichst niedrig sein bei gleichzeitiger Kompatibilität mit dem Wachstum hochwertiger Schichten.

Als *Si-Quelle* kommen nur Silan(SiH_4) und Disilan(Si_2H_6) in Betracht, da andere Si-Verbindungen wesentlich höhere Depositionstemperaturen bedingen. Es wird SiH_4 von der Fa. UCAR in der Reinheit 3.7 verwendet. Die Si-Effizienz ist aufgrund der hohen Zersetzungstemperatur von Silan ($T \geq 700^\circ\text{C}$) [141] und des geringen Haftkoeffizienten [142] wahrscheinlich gering. Es muß daher mit SiH_4 -Überschuß gearbeitet werden.

Die Suche nach einer adequaten *Fe-Quelle* gestaltet sich dagegen schwieriger. Da keine Eisen-Alkyle oder -Hydride bekannt sind, muß auf eine anorganische Verbindung zurückgegriffen werden. Die oben genannten Anforderungen an eine gasförmige Fe-Quelle werden näherungsweise von folgenden Eisenverbindungen erfüllt:

- Ferrocen: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,
- Eisen(III)chlorid: FeCl_3 ,
- Eisenpentacarbonyl: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und
evtl. andere Fe-Verbindungen mit CO-Liganden ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_4$).

Ferrocen

Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) ist ein ungiftiger Feststoff mit einem relativ niedrigem Dampfdruck. Obwohl $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei $T > 400^\circ\text{C}$ sehr leicht im H_2 -Strom zu reinem Fe reduziert werden kann [100, 143], zeigen Experimente von Dormans in einem CVD-System, daß die gleichzeitige Verwendung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und SiH_4 oder Si_2H_6 zu einem starken Kohlenstoffeinbau führt [100]. Die Ursache dafür sind wahrscheinlich SiC_5H_5^+ -Ionen, die als Zwischenprodukte auftreten können [144]. Unter alternierendem Einlaß beider Gase können bei Temperaturen oberhalb 800°C jedoch dicke epitaktische $\beta\text{-FeSi}_2$ Filme auf Si(111) abgeschieden werden (XRD-Messungen von Alaoui et.al. [101]). Hinsichtlich des Einbaus von Kohlenstoff werden keine Angaben gemacht.

Eisen(III)chlorid

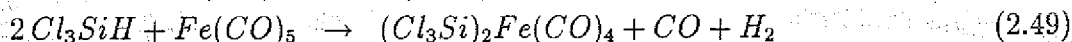
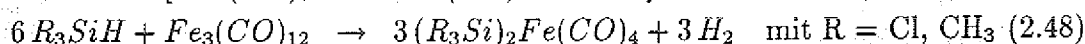
Reine Eisen-Filme können ebenfalls durch H_2 -Reduktion von Eisen(III)chlorid (FeCl_3)

bei 650°C abgeschieden werden [145]. FeCl_3 ist bei R.T. nicht stabil und muß daher kurz vor der Deposition in einer zweiten Kammer durch eine in-situ 'Chlorination von Fe' hergestellt werden. Regolini et.al. verwenden die Kombination der Gase $\text{SiH}_4/\text{He}/\text{FeCl}_3/\text{Ar}$ in einem CVD-System und stellen bei Substrattemperaturen $T \geq 750^\circ\text{C}$ $\beta\text{-FeSi}_2$ her [102, 63]. Dicke Schichten weisen eine ähnlich uneinheitliche Morphologie auf wie Proben, die mit der SPE oder der RDE hergestellt werden. Zusätzlich wurde festgestellt, daß die Haupt-Silizium-Quelle nicht das Silan, sondern das Si-Substrat darstellt. Der Abscheideprozeß entspricht eher einer 'Gas-Quellen-RDE' als einem echten CVD-Prozeß.

Eisenpentacarbonyl

Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), eine farblose Flüssigkeit, ist bei Raumtemperatur stabil, hat einen Dampfdruck von $p_{\text{vap}}(20^\circ\text{C})=22.1\text{Torr}$ und ist somit grundsätzlich, obwohl es sehr toxisch ist ($\text{MAK}=0.1\text{ppm}$), als Eisenquelle geeignet. Die Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist ein trianguläres bipyramidales Arrangement von CO-Liganden um ein zentrales Fe-Atom. Da Fe in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ formal in der Oxidationsstufe Null vorliegt, muß im Gegensatz zu Ferrocen (Fe^{2+}) keine Reduktion zu erfolgen. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist sowohl extrem oxidations- und photolyseempfindlich als auch sensitiv gegen Elektronenbeschuß [146]. Im UHV zersetzt es sich schon bei $T \geq 140^\circ\text{C}$ nahezu vollständig zu Fe und CO, indem sukzessive Fe-CO Bindungen gebrochen werden [147]. Die Bindungsenergie der ersten Bindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-CO}$ beträgt ca. 2.4eV. Die Kinetik ist bei niedrigen Drücken bevorzugt. In einer Studie zur Zersetzungs kinetik zeigen Carlton und Oxley, daß die Hauptvariablen, die die Abscheiderate bestimmen, die Substrattemperatur und der CO-Partialdruck sind [148]. Die Adsorption von CO als Beiprodukt der Zersetzungsreaktion reduziert stark die Depositionsrate [149]. In dieser Arbeit wird $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 'electronic grade' Reinheit von der Fa. Morton als Fe-Quelle eingesetzt.

Ein völlig anderer Weg zur Herstellung von FeSi_2 wäre die Verwendung einer einzelnen Quelle - eines Fe-Silyls - anstelle von getrennten Fe- und Si-Quellen ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4) wie in dieser Arbeit. Silyle sind Koordinationskomponenten, die beide Elemente (Fe und Si) im selben Molekül beinhalten. Die Silyle $(\text{SiH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{SiH}_3\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$ sind nicht käuflich zu erwerben, können aber im Labor durch chemische Reaktion von $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und SiH_3J hergestellt werden [150]. Silyle weisen starke Si-Fe Bindungen und relativ weiche Si-H und Fe-CO Bindungen auf. Sie geben eine feste Stöchiometrie vor. In einer 'flow-pyrolyse' von $(\text{SiH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit He-Trärgas bei $p \approx 1\text{Torr}$ wurden von Aylett et.al. $\beta\text{-FeSi}_2$ Filme auf Si und Silikatglas bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschieden [151, 152, 144]. Interessant an den Silylen im Hinblick auf diese Arbeit ist, daß sie eventuell als Zwischenprodukte in der Reaktion $\text{SiH}_4 + \text{Fe}(\text{CO})_5$ auftreten können. Dies könnte eine Selbstjustierung in der GSMBE ermöglichen. In der Literatur sind folgende Reaktionen dokumentiert [150, 153]:





Überlegungen zum Einsatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 in der GSMBE

Bei einer konventionellen MBE zur Herstellung von FeSi_2 wäre die Einstellung der richtigen Stöchiometrie technisch sehr problematisch, da im Gegensatz zum selbstjustierenden Wachstum von GaAs die Elemente Fe und Si sich unabhängig voneinander abscheiden. Verwendet man Elektronenstrahlverdampfer, kann der Teilchenfluß zum Substrat kaum genauer als auf einige % eingestellt werden. Da Abweichungen in der Zusammensetzung im Bereich at% schon gravierende Änderungen in den elektrischen Eigenschaften von $\beta\text{-FeSi}_2$ zur Folge haben [41], ist diese Unsicherheit zu groß. Die Hoffnung bei der Verwendung von Gas-Quellen ist daher, möglichst eine abhängige Deposition beider Komponenten zu erreichen.

Trotz des großen Unterschieds in der Zersetzungstemperatur von SiH_4 ($T_{\text{dec}}(\text{SiH}_4) \geq 700^\circ\text{C}$) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($T_{\text{dec}}(\text{Fe}(\text{CO})_5) \leq 200^\circ\text{C}$) gibt es einige Hinweise, die Kombination dieser Gas-Quellen als vielversprechend anzusehen:

1. Da sich SiH_4 merklich erst bei hohen Temperaturen zersetzt, besteht keine Gefahr, daß Silizium im Überschuß eingebaut wird. Bei einem Unterangebot von Si aus SiH_4 wird bei entsprechenden Temperaturen das Si-Defizit aus dem Si-Substrat kompensiert.
2. Reines Eisen katalysiert bei entsprechenden Temperaturen wahrscheinlich die Zersetzung von Hydriden. Walsh et.al. beobachten, daß FeAs_2 auf GaAs in einem konventionellen MOCVD-Prozeß ($p=1\text{atm}$, H_2 -Trärgas) unter Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und AsH_3 schon bei $T=300^\circ\text{C}$ synthetisiert werden kann [154]. Sie vermuten, daß die niedrige Wachstumstemperatur aus einer katalytischen Wirkung von Fe oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die Zersetzungsrate von AsH_3 resultiert. Es wird kein C-Einbau in den Film beobachtet. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich H_2 , der als Trärgas fungiert und zusätzlich bei der Zersetzung von AsH_3 frei wird. Da die thermische Stabilität der Hydride AsH_3 und SiH_4 ähnlich ist, könnte eine katalytische Zersetzung von SiH_4 auch in dieser Arbeit eine Rolle spielen.
3. Prinzipiell ist die Abscheidung von Siliziden unter Verwendung von Carbonylen und Silan möglich. Nach Untersuchungen von West und Beeson führt im System Co-Si die Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und SiH_4 unter CVD-Bedingungen ($p \simeq 1\text{Torr}$, Ar-Trärgas) zur Abscheidung von Cobaltsiliziden verschiedener Zusammensetzung [155, 156]. Das Stöchiometrieverhältnis Si:Co wird von der Substrattemperatur bestimmt ($\text{Si:Co} \propto T_{\text{dep}}$, $T_{\text{dep}}=300^\circ\text{C} \Rightarrow \text{CoSi}_2$). Bei einem reduzierten Druck in der Wachstumskammer ($1\text{Torr} \rightarrow 0.2\text{Torr}$) ist der Si-Gehalt bei hohen Substrattemperaturen nicht mehr proportional der Depositionstemperatur, sondern erreicht ein Plateau bei einem Verhältnis von Si:Co $\simeq 2-3$. Da die Filmzusammensetzung und die Abscheiderate nahezu unabhängig vom SiH_4 -Partialdruck sind, vermuten die Autoren eher eine direkte Reaktion zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und SiH_4 auf der Substratoberfläche als eine unabhängige Zerset-

zung der Gase gefolgt von einer Festphasenreaktion. Bei Substrattemperaturen oberhalb 200°C ist der Verunreinigungsgrad mit C und O unterhalb des Detektionslimits von AES und XPS. Bei niedrigeren Temperaturen ist eine merkliche Kontamination der Proben mit C und O im %-Bereich zu beobachten.

Diese Punkte geben Anlaß zur Hoffnung, daß bei einem reduzierten Druck in der GSMBE und Substrattemperaturen oberhalb $T=200^{\circ}\text{C}$ die Abscheidung von FeSi_2 möglich ist. Die Kombination $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 verspricht dabei gute Ergebnisse, falls Silan schon bei niedrigen Temperaturen durch eine katalytische Reaktion zersetzt wird.

2.4.3 Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4

Adsorption und Zerfall von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 auf Silizium

Entsprechend der bisher näherliegenden Problematik nämlich der Epitaxie reiner Eisenschichten finden sich keine direkten Studien zur Adsorption und zur Kinetik des Zerfalls von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Eisensiliziden, nur einige Untersuchungen zur dissoziativen Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Si-Oberflächen unterhalb 150°C.

Jackman und Foord beobachten in einer LEED-, AES- und TDS-Studie auf $\text{Si}(100)$ bei $T=77\text{K}$ eine reversible Physisorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit einer Bindungsenergie von ca. 34 kJ/mol [157]. TDS-Untersuchungen zeigen bei ca. 140K wieder eine vollständige Desorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Wechselwirkung beschränkt sich also auf eine nicht dissoziative molekulare Adsorption unterhalb $T=150\text{K}$. Gas-Einlaß oberhalb $T=350\text{K}$ resultiert in der Abscheidung eines Fe-Films mit Einbau von C und O im Bereich 4 at%. Eine maximale Depositionsrate auf $\text{Si}(100)$ wird bei $T=550\text{K}$ beobachtet. Oberhalb $T=550\text{K}$ setzt verstärkt Volumendiffusion ein [158, 159].

Die Verunreinigung der Proben mit C und O entsteht offensichtlich durch die Dissoziation des von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abgespaltenen CO, das bei $T=300\text{K}$ auf Fe teils molekular adsorbiert und desorbiert und zum anderen Teil zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit für eine dissoziative Adsorption von CO auf Fe steigt mit wachsender Temperatur [160, 161]. Bei höheren Temperaturen tritt dann in Konkurrenz zur Diffusion von C und O ins Volumen eine Rekombination zu CO ein, das bei $T=800\text{K}$ wieder desorbiert [160, 162, 163].

Während auf $\text{Si}(100)$ im Temperaturbereich unterhalb $T=300\text{K}$ keine dissoziative Chemiesorption beobachtet wird, ergeben HREEL- und TDS-Untersuchungen von Gluck et.al., daß $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf $\text{Si}(111)$ schon bei $T=90\text{K}$ in einer Mischung aus molekularem und dissoziativen Zustand adsorbiert [164]. TDS-Messungen zeigen Desorptionsbanden bei $T=160\text{K}$ und 410K. HREEL-Messungen zufolge verbleibt $\text{Fe}(\text{CO})_5$ noch bei R.T. adsorbiert. Die Desorptions-Aktivierungsenergie beträgt analog zu $\text{Si}(100)$ ca. 34 kJ/mol. Es gibt keine Anzeichen für eine Dissoziation von CO.

In einer TDS-Studie zeigen Swanson et.al., daß molekulares CO nach Silizidbildung nicht mehr an der Oberfläche readsorbiert wird [165]. Die Adsorptions- und Dissoziationskinetik von CO auf Eisensilizid weicht demnach von der auf reinem Eisen ab!

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ adsorbiert wesentlich stabiler auf deponierten Fe-Filmen als auf einem Si-Substrat. Jackman et.al. fanden in TDS-Untersuchungen, daß $\text{Fe}(\text{CO})_5$ von einer Fe-Oberfläche erst bei $T=330\text{K}$ desorbiert [158]. Zum Vergleich: auf Si(100) desorbiert $\text{Fe}(\text{CO})_5$ schon bei $T=140\text{K}$. Kunz et.al. beobachteten in Experimenten zur Pyrolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Si(100) bei niedrigen Drücken ($p_{\text{Fe}(\text{CO})_5}=2\cdot 10^{-4}\text{Torr}$) und Temperaturen oberhalb $T=100^\circ\text{C}$ eine *autokatalytische* Fe-Deposition [166]. Die Aktivierungsenergie von $E_A=0.14\text{eV}$ ist wesentlich geringer als die Dissoziationsenergie für die erste $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-CO}$ Bindung (2.4eV). Ohne Vorabscheidung eines Fe-Films - in dieser Studie durch Elektronenstrahl-induzierte Dissoziation - scheidet sich bei $T=135^\circ\text{C}$ kein Eisen ab. Es wurden weder C- noch O-Verunreinigungen gefunden.

Für das System SiH_4/Si fehlen derzeit wesentliche gesicherte Daten. Wahrscheinlich adsorbiert SiH_4 in einem schwach gebundenen assoziativen Zustand [142]. Der Haftkoeffizient von SiH_4 ist oberhalb R.T. sehr klein. Oberhalb $T=860^\circ\text{C}$ erfolgt eine dissoziative Adsorption, falls ein SiH_4 -Molekül mit einem Oberflächen-Siliziumatom reagiert. Jeder Chemiesorptions-Prozeß produziert zwei gebundene SiH_2 -Moleküle, die weiter zu Si und H_2 zersetzt werden können. Unterhalb $T=730^\circ\text{C}$ erfolgt keine Zersetzung [43, 42].

Über die Koadsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 finden sich derzeit in der Literatur keine Informationen.

Deposition der reinen Elemente

Erste Versuche zur *Homoepitaxie von Silizium* mittels GSMBE unter Verwendung von SiH_4 werden von Hirayama et.al. [43, 42] beschrieben. Epitaktische Si-Schichten können bei Substrattemperaturen oberhalb $T=750^\circ\text{C}$ abgeschieden werden. Bei einem Druck von $p=1\cdot 10^{-4}\text{Torr}$ ist die Abscheiderate proportional zur Substrattemperatur. Sie liegt bei einer Temperatur von $T=750^\circ\text{C}$ auf Si(100) bei ca. $45\text{\AA}/\text{min}$. Der Abscheideprozeß ist selektiv auf Si/ SiO_2 und kann erklärt werden als eine dissoziative Adsorption an chemisch reaktiven 'freien Bindungen' der Si-Oberfläche [43].

Aus der Literatur sind wenige Versuche bekannt, *Fe-Schichten aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$* auf Si oder GaAs abzuscheiden. Kaplan et.al. führten in einer UHV-Apparatur Abscheideversuche auf GaAs durch [167, 168]. Epitaktische Fe-Schichten konnten durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Hochvakuum ($p\approx 10^{-5}\text{Torr}$) bei $T=200^\circ\text{C}$ deponiert werden ($5\text{\AA}/\text{min}$). Auger- und LEED-Studien zeigen, daß der wachsende Film immer mit etwa einer Monolage adsorbiertem O bedeckt ist, die eine weitere Dissoziation von CO an der Oberfläche inhibiert. Aufgrund von FMR-Messungen können signifikante C- oder O-Dotierungen im Volumen ausgeschlossen werden. Geringer gleichstöchiometrischer C/O-Einbau durch Dissoziation von CO an der Oberfläche ist auf die obersten Atomlagen beschränkt.

Unter CVD-Bedingungen mit H_2 -Trägergas wurden von Zheng et.al. bei $T=170^\circ\text{C}$ ebenfalls epitaktische $\alpha\text{-Fe}$ Filme auf GaAs und Si(100) durch thermischen Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abgeschieden ($14\text{\AA}/\text{min}$) [169, 170]. HRTEM- und XPS-Messungen zufolge führt die Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu einer signifikanten Oxidation eines Si-

Substrat an der Grenzfläche zur Fe-Schicht [170]. Über Verunreinigung mit C werden keine Angaben gemacht. Ältere XPS-Studien der gleichen Autoren an epitaktischen Fe-Schichten größerer Dicke auf Si(100) weisen zusätzlich an der Oberfläche verschiedene Fe-Oxide (FeO , Fe_2O_3) nach [171].

Man erkennt, daß bei alleiniger Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur Herstellung von Fe-Filmen die Dissoziation von CO ein Problem darstellt. Bei gleichzeitiger Verwendung eines Hydrids sind jedoch zusätzlich Korrelationseffekte durch den freigesetzten Wasserstoff oder auch die Bildung intermediärer Phasen, z.B. von Silicen, möglich.

Mögliche Kontaminationen

Durch Restgas-Adsorption (CO) während des Wachstums sowie den Einbau von Zerfallsresten (C,O) sind sowohl geschwindigkeitshemmende Blockaden als auch strukturelle Störungen denkbar. Kontaminationen können daher einen erheblichen Einfluß auf das Wachstum, insbesondere auf die Anfangsnukleation, haben. Es steht zu vermuten, daß in Analogie zu den meisten metallorganischen Epitaxie-Prozessen Kohlenstoff, der aus der Zerlegung des Carbonyls stammt, eine signifikante Verunreinigung darstellt. Mögliche Mechanismen, wie C oder O in die wachsende Schicht eingebaut werden können, sind im folgenden dargestellt:

1. Auf den endothermen Carbonylzerfall, die Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, der durch reines Fe katalysiert wird [166]

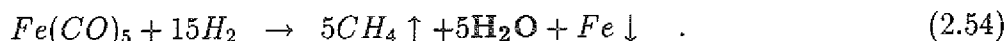


folgt entweder die Desorption des freiwerdenden CO oder seine Dissoziation



Sie führt je nach Prozeßführung zu einen gleichstarken Einbau von C und O.

2. Zusätzlich können durch die Wechselwirkung von H_2 aus der Zersetzung von SiH_4 oder SiH_4 selbst mit den abgespaltenen CO-Gruppen signifikante Verunreinigungen der Proben auftreten. Die Fischer-Tropsch-Reaktion entfernt zum Teil desorbiertes CO von der Oberfläche:

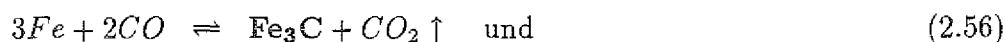


Das freigesetzte H_2O kann jedoch zu einer naßchemischen Oxidation des Si-Substrats zu Beginn der Schichtabscheidung führen und auch im weiteren Verlauf der Deposition einen Sauerstoffeinbau bewirken. Zheng et.al. wiesen bei der Deposition epitaktischer Eischichten aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit H_2 -Trärgas unter CVD-Bedingungen mit HRTEM und XPS eine etwa 5-10 Å dünne amorphe SiO_2 -Schicht an der Grenzfläche zum Si-Substrat nach [170] (s.o.). Die Oxidation des Substrats kann eventuell durch ein 'Template-Verfahren', die Vorabscheidung einer dünnen FeSi_2 -Schicht mittels SPE, vermieden werden (vgl. Kap. 5.2.1, 5.4).

3. Das abgeschiedene Fe katalysiert den Zerfall des mitentstehenden CO einerseits nach Gl.(2.52), andererseits führt auch die exotherme Boudouard-Reaktion oberhalb von $T=200^{\circ}\text{C}$:



zum Einbau von Kohlenstoff. Durch mögliche Folgereaktionen:



können neben Fe_3C auch FeO bzw. Fe_2O_3 die abgeschiedenen Filme verunreinigen. Durch Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei hohen Temperaturen, bei denen sich das Gleichgewicht des Systems CO - CO_2 -C ganz auf die CO-Seite verschiebt, können Kohlung und Oxidation weitgehend zurückgedrängt werden [172]

Kapitel 3

Experimentelles

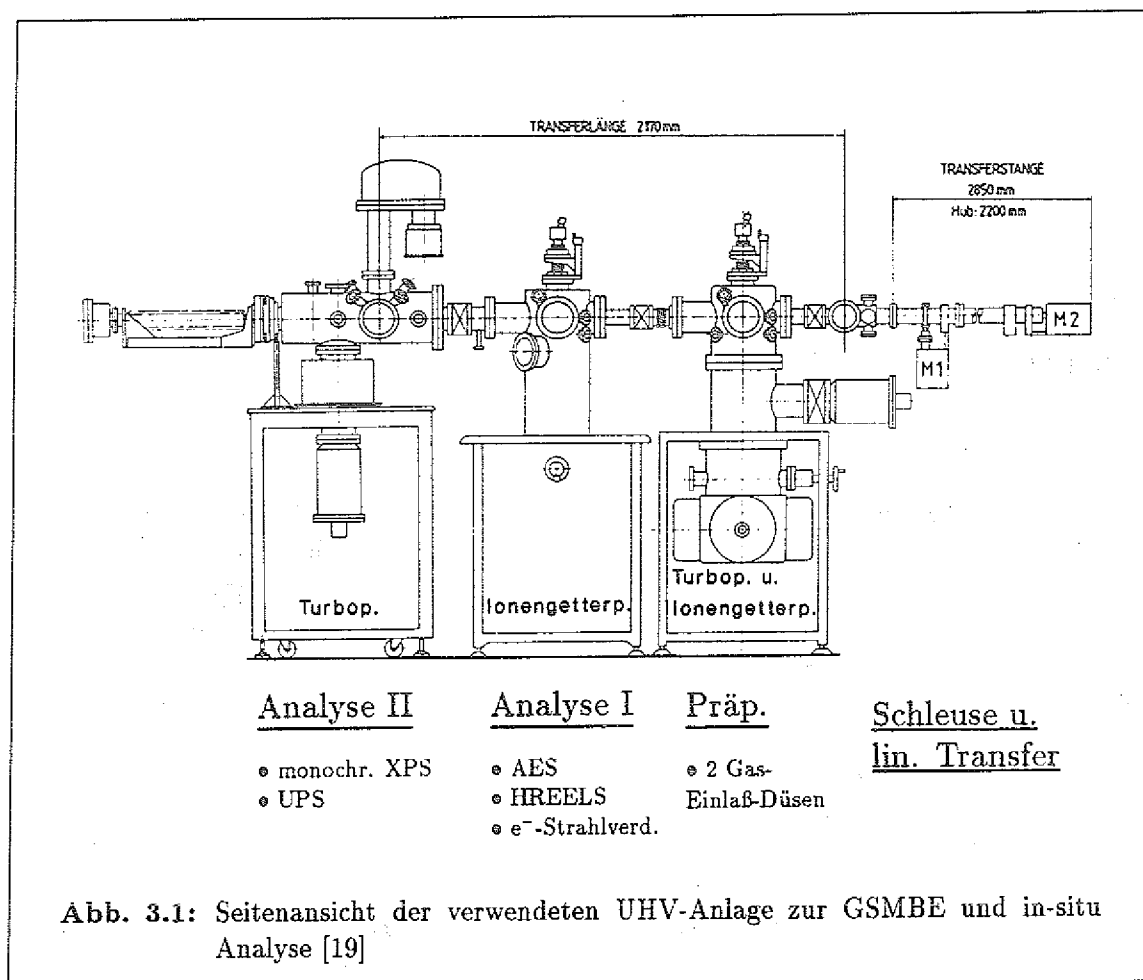
In-situ Oberflächenanalysen mit den einleitend aufgeführten elektronenspektroskopischen Methoden können nur im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden. Zum einen muß die mittlere freie Weglänge der Elektronen groß sein gegenüber den Abständen von Elektronenquelle und Detektor zur Probenoberfläche, um störende Streuprozesse an den Restgas-Molekülen zu vermeiden. Zum anderen erfordern die teils langen Meßzeiten den Schutz der Oberfläche vor Kontaminationen aus dem Restgas während der Dauer einer Messung. Ebenso sind für die Epitaxie UHV-Bedingungen unabdingbar, um sowohl im Molekularstrahl als auch auf der Substratoberfläche wohldefinierte Bedingungen zu gewährleisten.

Daher erfolgen Deposition und Analyse von Eisensilizidschichten in dieser Arbeit in einer UHV-Anlage mit einem Basisdruck im Bereich $p \approx 10^{-8}$ Pa. Unter der Annahme, daß jedes auftreffende Restgas-Molekül haften bleibt, kann man abschätzen, daß es bei 10^{-8} Pa einige Stunden dauert, bis eine als rein präparierte Oberfläche eine Monolagenadsorbat-Bedeckung aufweist. Die mittlere freie Weglänge der Gas-Moleküle und Elektronen liegt in der Größenordnung von Metern.

3.1 Experimenteller Aufbau

3.1.1 Ultrahochvakuumapparatur

Der experimentelle Aufbau besteht aus drei in Serie verbundenen Edelstahlrezipienten (einer Präparations- und zwei Analyseammern), die jeweils getrennt gepumpt werden und mittels Plattenventilen voneinander abgetrennt werden können (Abb. 3.1). Eine zusätzliche Schleusenkammer ermöglicht einen schnellen Probenwechsel, ohne die Vakuumbedingungen in den anderen Anlagenbereichen zu berühren. Die Proben werden mit einer motorgesteuerten Transferstange linear zwischen den Kammern bewegt.



Analysekammer 1

Die erste Analysekammer ist versehen mit einem Standard-CMA ('cylindrical-mirror-analyser') von Perkin-Elmer zur Auger-Elektronen-Spektroskopie in Normalengeometrie. Die verwendete Primärenergie der anregenden Elektronen beträgt 2keV, der Probenstrom ist kleiner als 1 μ A, um die Schädigung der Proben durch Elektronenbeschuß möglichst gering zu halten. Die Spektren werden in Lock-In Technik in der ersten Ableitung aufgenommen. Die energetische Auflösung beträgt ca. 1eV.

Des weiteren befindet sich ein hochauflösendes Elektronen-Energieverlust-Spektrometer mit 1-stufigen elektrostatischen 127° Monochromator und Analysator (Abb. 3.2) in der magnetisch abgeschirmten Kammer; für apparative Einzelheiten siehe [109, 173]. Bei einem typischen Strahlstrom von 10pA liegt die Halbwertsbreite des elastischen Strahls im geraden Durchschuß bei etwa 9meV. Die HREEL-Messungen werden in dieser Arbeit nur in Spiegelgeometrie, meist bei einem Einfallswinkel von $\Theta=60^\circ$ und einer Primärenergie von $E_0=7\text{eV}$, aufgenommen.

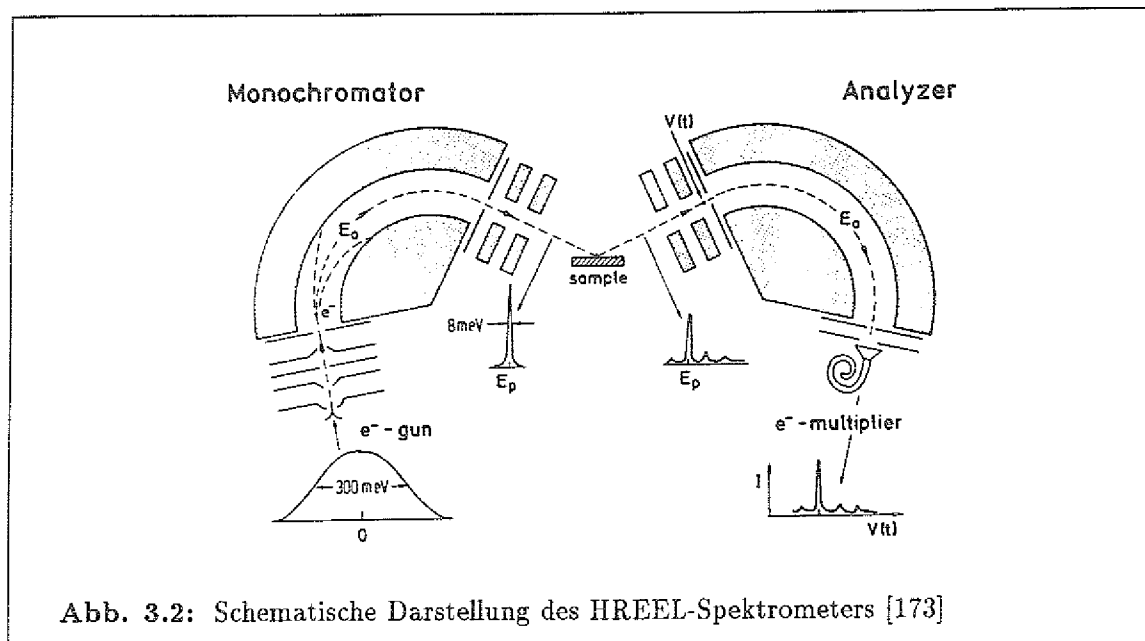


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des HREEL-Spektrometers [173]

Die Kammer wird über eine Ionengetterpumpe mit Titansublimator gepumpt. Der Basisdruck liegt unterhalb $5 \cdot 10^{-9}$ Pa. Zusätzlich ist diese Kammer mit einem selbstgebauten Elektronenstrahlverdampfer ausgestattet, der eine definierte Deposition von Fe-Atomen im Monolagenbereich gestattet [174, 175]. Typische Abscheideraten liegen zwischen 1 und $5 \text{ \AA}/\text{min}$, der Hintergrunddruck während des Verdampfens ist kleiner als $3 \cdot 10^{-7}$ Pa. Mit diesem Verdampfer wurden sowohl SPE-Proben zum Vergleich mit der GSMBE hergestellt als auch, in Kombination mit der GSMBE, Proben nach der 'Template-Methode' abgeschieden (vgl. Kap.4 u. 5.2.1).

Analysekammer 2

In der zweiten Analysekammer werden Photoemissions-Experimente durchgeführt. Die Anregung von Valenzbandspektren (UPS) erfolgt mit He-I Licht (21.21 eV) aus einer differentiell gepumpten He-Gasentladungslampe (Fa. VSW). Die energetische Breite der anregenden Strahlung beträgt ca. 3 meV . Das Helium wird vor dem Einlaß in die Entladungskammer mittels einer N_2 -Kühlfalle gereinigt.

Für die Erzeugung von $\text{Al}_{K_{\alpha 1,2}}$ -Röntgenstrahlung zur Anregung von Rumpfniveauspektren (XPS) wird eine Röntgenröhre mit Al-Anode (Leybold RQ10-Al) eingesetzt. Unter Verwendung eines Kristall-Monochromators (Leybold RMC) beträgt die Halbwertsbreite der anregenden Röntgenstrahlung ca. 0.45 eV .

Die Aufnahme der Spektren erfolgt in Normalemission mit einem hemisphärischen Analysator (Leybold EA11-MCD) mit Multichannel-Aufnahmeeinheit. Für UPS-Messungen wird eine Pass-Energie von 2.52 V verwendet, die entsprechende Energieauflösung beträgt ca. 0.06 eV . XPS-Spektren werden bei einer Pass-Energie von 151.2 V aufgenommen. Dabei wird der Vorteil einer monochromatisierten Röntgenquelle nicht

ausgenutzt, die apparative Auflösung beträgt ca. 1.5eV. Da XPS in dieser Arbeit vor allem zur quantitativen Analyse anhand des Intensitätsverhältnisses charakteristischer Rumpfniveaus verwendet wird und 'chemical shifts' nur für große Verschiebungen der Rumpfniveaulinien im Bereich 2eV ausgewertet werden, bewirkt die verwendete hohe Pass-Energie eine starke Meßzeitverkürzung, die bei der Vielzahl kombinierter in-situ Meßmethoden relevant ist.

Mit einer Turbopumpe wird bei XPS-Messungen ein Druck im Bereich $7 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht. Während der UPS-Experimente beträgt der Druck in der Kammer ca. 10^{-6} Pa Helium.

Die Datenaufnahme und Experimentsteuerung erfolgt für alle Meßmethoden mittels eines Computers und ist wie die Auswertung durch selbstgeschriebene Programme voll automatisiert.

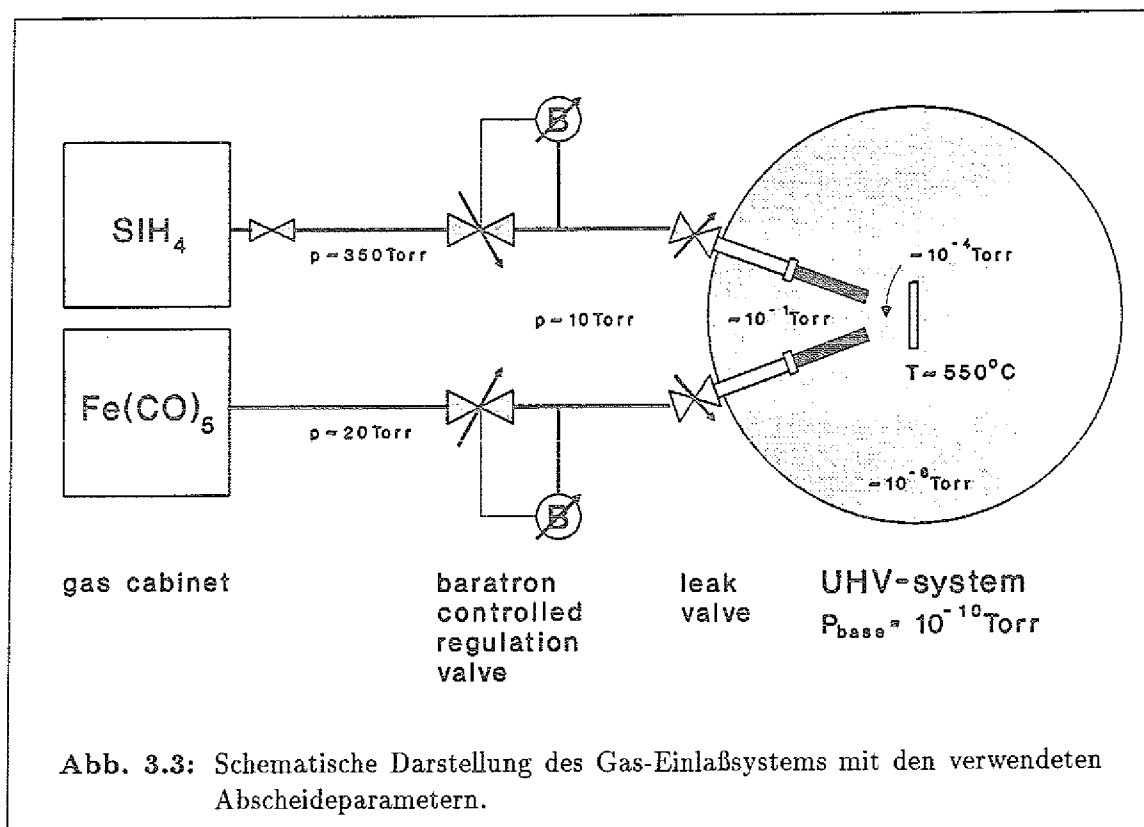
Präparationskammer

Die Präparationskammer dient dem Einlaß von Gasen für Reaktions- und Wachstumsstudien. Sie ist mit zwei Gas-Einlaß-Kapillaren bestückt, die auf die Probenposition gerichtet sind. Im 'stand-by'-Betrieb wird die Kammer über eine Ionengetterpumpe mit angeschlossenem Titansublimator und einem NEG ('non-evaporable-getter') zum Binden von H_2 gepumpt. Während einer Deposition wird diese Pumpeinheit abgekoppelt. Die anfallenden Gase werden über einen leistungsstarken Pumpstand, eine mit Sperrgas betriebene Turbopumpe mit einem Saugvermögen von 1000 l/s gefolgt von einer Drehschieberpumpe unter Gas-Ballast, abgeführt. Nicht zersetzte Restgase werden über einen Zerlegungssofen und einen Feststoffscrubber entsorgt.

Die Proben können in allen Kammern durch direkten Stromfluß geheizt werden. Die Probentemperatur wird berührungslos mit einem IR-Pyrometer (Ircan Serie W) gemessen. Aus geometrischen Gründen und aufgrund des detektierten Wellenlängenbereichs ist der Meßbereich des Pyrometers, unter Beachtung der unterschiedlichen Emissivität der verschiedenen Materialien, auf minimal $T=500^\circ\text{C}$ beschränkt. Im Temperaturbereich unterhalb $T=500^\circ\text{C}$ müssen die abgelesenen Werte korrigiert werden. Die Korrektur erfolgt durch Vergleich mit einer Eichkurve, die mit einem Gold-Konstantan-Thermoelement aufgenommen wurde [19]. Im Bereich $T=500-900^\circ\text{C}$ wird der absolute Fehler bei der Temperaturbestimmung zu $\pm 25^\circ\text{C}$ abgeschätzt bei einer Reproduzierbarkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$. Unterhalb $T=500^\circ\text{C}$ ist der Fehler weit größer.

3.1.2 Gas-Einlaßsystem

Ein sicherheitsüberwachtes Gas-Einlaßsystem für SiH_4 und $Fe(CO)_5$ ermöglicht die Präparation von Eisensiliziden. Voraussetzung für eine systematische Untersuchung des Abscheideverhaltens in der GSMBE ist dabei die Möglichkeit, dosiert und reproduzierbar Gase in die Wachstumskammer einzulassen. Aufgrund der Unterschiede in Bezug auf Toxizität und Quellendruck zwischen SiH_4 und $Fe(CO)_5$ wurden zwei unterschiedliche Gas-Linien aufgebaut.



Hochreines, unverdünntes Silan (SiH_4 3.7) befindet sich in einer 'lecture-bottle' (16gr) bei ca. 20 bar, aufbewahrt in einem sicherheitsüberwachten, explosionsgeschützten Gas-Schrank. Abluft und Raumluft werden durch Gas-Sensoren auf Hydride überwacht. Im Falle auftretender Störungen werden die Flaschenventile pneumatisch geschlossen und Alarm ausgelöst.

Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) wird in einer auf Unterdruck gehaltenen 'Edelstahl-Flasche' (50gr) in einem temperaturstabilisierten Bad bei 20°C aufbewahrt. Einerseits werden so die bei höheren Temperaturen auftretenden Zersetzungsreaktionen unterdrückt, andererseits gewährleistet dies einen konstanten Dampfdruck ($p_{\text{vap}}(\text{Fe}(\text{CO})_5, 20^\circ\text{C}) = 22.1 \text{ Torr}$). Aus sicherheitstechnischen Gründen befinden sich auch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in einem zweiten auf leichten Unterdruck gehaltenen Stahlschrank. Da aufgrund des niedrigen Dampfdrucks im Falle einer Leckage die auftretenden Gasmengen gering sind, wurde auf eine Überwachung der Raumluft auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verzichtet und nur apparative, systemimmanente Sicherheitsmaßnahmen getroffen.

Die Gase SiH_4 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden durch elektropolierte Edelstahlrohre zur Präparationskammer geleitet. Die Aufgabe des Gas-Einlaßsystems ist nun, den Dampfdruck von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($p_D = 22.1 \text{ Torr}$) und den Druck von SiH_4 , der durch einen Unterdruckminderer schon im Gas-Schrank auf $p = 350 \text{ Torr}$ abgesenkt wird, *kontrolliert und regelbar* auf einen Kammerdruck von $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Torr}$ abzusinken. Die erforderliche Druckumtersetzung geschieht in mehreren Stufen (Abb. 3.3).

Die erste Druckminderung erfolgt über ein Schrittmotorventil bzw. ein elektromagnetisches Ventil, das jeweils über einen kapazitiv arbeitenden Druckaufnehmer (Baratron), welcher hinter dem Regelventil angeordnet ist, gesteuert wird. Über diese Druckstufe werden in dieser Arbeit die Strahldrücke am Ort der Probe eingestellt.

Im weiteren werden die an der Schnittstelle zur UHV-Kammer befindlichen Leckventile als variable Blenden zur weiteren Druckreduzierung eingesetzt.

Auf der Vakuumseite werden die Gase über getrennte Gas-Einlaßdüsen auf die Probe geleitet. Beim Passieren der Kapillare ändert sich der Gas-Strahl von lamina-rem (0.1 - 1 Torr) nach molekularem Fluß ($\simeq 10^{-4}$ Torr). Der Druck der eingelassenen Gase wird also um weitere 3-4 Größenordnungen herabgesetzt. Der Strahldruck in Probenposition kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird - wie im folgenden Abschnitt beschrieben - berechnet. Er läßt sich problemlos zwischen 10^{-3} - 10^{-6} Torr einstellen.

Die Gas-Einlaßdüsen

Eine Gas-Einlaßdüse besteht aus einem Quarzglasrohr, welches zur Probe hin mit einer Glaskapillar-Platte abgeschlossen ist. Am Verbindungsstück zum Leckventil kann der Düsenvordruck p_D mit einem Gasreibungsmanometer absolut gemessen werden. Zusätzlich kann die Düse differentiell gepumpt werden, um den Gas-Fluß bei Depositionsende abrupt zu unterbrechen. Die Kapillarglasplatte besteht aus parallelen, wabenförmigen Kanälen ($\varnothing 7.5\mu\text{m}$) und bewirkt eine starke Kollimation des Gas-Strahls auf die Probe. Befindet sich die Probe im Gas-Strahl, so ist der Partialdruck am Ort der Probe (p_{str}) hoch, während der Hintergrunddruck in der Kammer (p_H) niedrig bleibt. Die Wirksamkeit der Düse wird stark vom Saugvermögen S des Pumpsystems bestimmt. Ist S hinreichend groß gilt: $p_{str} \gg p_H$.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen: Geometrie der Düse, Düsenleitwert (C), Saugvermögen der Pumpe (S), Gas-Art (Molekülmasse M), Temperatur (T), Strahldruck (p_{str}), Hintergrunddruck (p_H) und Düsenvordruck (p_D) wurde von Förster ausführlich diskutiert [176]. Eine detaillierte Analyse ergibt, daß der Strahldruck p_{str} nahezu unabhängig von der Temperatur und der Molekülmasse ist und vor allem durch die Düsengeometrie bestimmt wird. Allein über den Beitrag des Hintergrunddrucks ist eine leichte Abhängigkeit vom verwendeten Gas zu beobachten. Für die in dieser Arbeit verwendeten, gleich aufgebauten Gas-Einlaßdüsen gelten folgende Abhängigkeiten. Der Gesamtdruck an der Kristalloberfläche ist:

$$p_{str} = \underbrace{p_D \cdot 2.51 \cdot 10^{-3}}_I + \underbrace{p_D \cdot \frac{C}{S}}_{II} = p_D \cdot 2.51 \cdot 10^{-3} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (3.1)$$

Er setzt sich zusammen aus dem Druck, der vom Gas-Strom durch die Düse hervorgerufen wird (I) - welcher von Molekülmasse und Temperatur unabhängig ist - und einem

Beitrag, der als Hintergrunddruck zusätzlich den Kristall erreicht (II). Der Faktor γ :

$$\gamma = 2.51 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{S}{C} \quad (3.2)$$

beschreibt das Verhältnis der beiden Druckbeiträge zum Strahldruck und ist ein Maß für die Wirksamkeit der Düse.

Der Hintergrunddruck p_H ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen eingelassener Gasmenge, bestimmt durch den Düsenleitwert C , und der Pumpleistung S :

$$p_H = \frac{C}{S} \cdot p_D \quad (3.3)$$

Das Saugvermögen S der Turbopumpe ist aus geometrischen Gründen auf ca. 585 l/s reduziert, der Leitwert C der Düse berechnet sich zu:

$$C = 8.64 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{l}{sec} \quad (3.4)$$

In der folgenden Tabelle sind die relevanten Daten der Gas-Einlaßdüse für die verwendeten Gase zusammengestellt:

	N ₂	SiH ₄	Fe(CO) ₅
M	28	32	196
C [$\cdot 10^{-2}$]	2.80	2.62	1.06
γ	52.5	56.1	138.9
p_{Str} [Torr] (bei $p_D = 1 \cdot 10^{-2}$ Torr)	$2.56 \cdot 10^{-5}$	$2.55 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-5}$
p_H [% von p_{Str}]	1.87%	1.75%	0.71%

Die Reduzierung des Hintergrunddrucks p_H ist demnach am effektivsten für schwere Gase. Der Strahldruck p_{Str} ist nur abhängig vom Düsenvordruck und nahezu unabhängig von der Gas-Art. Da der Druck am Probenort nicht gemessen werden kann, wird aus obigen Rechnungen und aus der Messung des Hintergrunddrucks in Eich-Messungen auf den entsprechenden Strahldruck geschlossen.

Kalibrierungsmessungen der beiden Düsen mit Inertgas (N₂) ergaben einen Hintergrunddruck p_D , der um den Faktor 2.2 größer ist als der nach Gl.(3.3) zu erwartende. Es konnte nicht hinreichend geklärt werden, ob dieser Effekt aus einer reduzierten Pumpleistung resultiert oder auf einen nicht korrekt ermittelten Leitwert der Düsen zurückzuführen ist. Messungen im Abstand mehrerer Monate ergaben leicht differierende Werte (1.7-2.3), die jeweils gleich groß für beide Düsen waren. Dies läßt den Schluß zu, daß die Druck-Messungen entscheidend vom Zustand der Ionisationsmeßröhren abhängen. Gegebenenfalls ist der nach Gl.(3.1) errechnete Strahldruck mit einem Faktor zu versehen. Weitere Voruntersuchungen sowohl mit Inert- als auch mit Prozeßgasen zeigten, daß die verwendeten Düsen gleiche Bedingungen liefern.

3.2 Proben

Als Substrate werden P-dotierte n-Si(111) Waferstücke ($5 \times 10 \text{ mm}^2$) mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10 - 17.5 \Omega \text{ cm}$ verwendet.

3.2.1 Probenvorbereitung

Vor dem Einschleusen in das Vakuumsystem werden die Si-Substrate nach einem modifizierten 'Shiraki-Verfahren' [177, 173] naßchemisch vorbehandelt, um vor allem organische Kontaminationen von der Oberfläche zu entfernen. Durch wechselweise Oxidation und Abätzen dieses Oxids werden sukzessive dünne Oberflächenschichten, inklusive der darin eingebauten oder an der Oberfläche adsorbierten Verunreinigungen (vor allem C und Metalle), abgetragen. Abschließend erfolgt eine Passivierung der Oberfläche durch eine etwa $5 - 10 \text{ Å}$ dicke SiO_2 -Schicht.

Die so präparierte Si-Scheibe wird ins UHV eingeschleust und für mindestens 2 Stunden bei 500°C gehalten, um schwach adsorbierte Verunreinigungen (vor allem H_2O) von der Probenoberfläche zu entfernen. Das verbleibende Oberflächenoxid wird durch 15-minütiges Heizen bei 820°C abgedampft. Man erhält eine saubere (7×7) -rekonstruierte Si(111) Oberfläche.

Die Sauberkeit der Oberfläche wird aufgrund des metallischen Verhaltens der (7×7) -Rekonstruktion mit HREELS überprüft.

3.2.2 Probenpräparation - Abscheideparameter

Abb. 3.3 zeigt schematisch die Realisierung der GSMBE:

SiH_4 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden getrennt mittels zweier Gas-Einlaßdüsen in die Wachstumskammer injiziert und auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Gas-Flüsse werden dabei automatisch bei einem definierten Partialdruckverhältnis von 1:2..1:5 für die Fe- respektive die Si-Komponente konstant gehalten. Die reaktiven Gase zersetzen sich auf der Probenoberfläche, welche durch direkten Stromfluß auf $T = 350 - 800^\circ \text{C}$ geheizt ist. Aufgrund der Empfindlichkeit von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gegen Elektronenbeschuß und Lichteinstrahlung (Kap. 2.4.2) wurden alle Schichten in einer abgedunkelten Kammer bei ausgeschalteter Druckmessröhre präpariert. Während der Deposition ist demnach keine Druckkontrolle möglich. Eine Überwachung der Probentemperatur erfolgt indirekt über die verwendete Heizleistung.

Die Depositionstemperatur sollte so niedrig wie möglich gehalten werden, da die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si-Substrat und $\beta\text{-FeSi}_2$ Film ($\alpha_{\text{FeSi}_2} \simeq 8.3 \text{ ppm} > \alpha_{\text{Si}} \simeq 2.6 \text{ ppm}$) zu starken mechanischen Zugspannungen zwischen der abgeschiedenen Schicht und dem Substrat führt [178, 61]. Zusätzlich ist zu beachten, daß bei $T = 982^\circ \text{C}$ der Phasenübergang $\beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \alpha\text{-FeSi}_2$ stattfindet. Daher beträgt die maximal verwendete Wachstumstemperatur $T = 800^\circ \text{C}$.

Zu Beginn einer Deposition wird das saubere Siliziumsubstrat auf entsprechende Temperaturen aufgeheizt und beide Gas-Linien gleichzeitig geöffnet. Nach ca. 30sec

hat sich der Gasdruck einreguliert und die Probe wird vorgeschwenkt. Am Ende des Wachstumsprozesses wird erst der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fluß abgeschaltet, 1min später der SiH_4 -Fluß. Die Abkühlung auf R.T. erfolgt mit 1K/sec. In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Parameter nochmals zusammengestellt:

UHV-Umgebung	p_{base}	=	$3 \cdot 10^{-11} \text{ Torr}$
	p_{dep}	=	$10^{-5} - 10^{-6} \text{ Torr}$
Fe-Quelle = $\text{Fe}(\text{CO})_5$	T_{dec}	$\approx$	200°C
Si-Quelle = SiH_4	T_{dec}	$\approx$	730°C
Substrat	Si(111) (7x7)		
Abscheideparameter	$p_{\text{Strahl}}(\text{Fe}(\text{CO})_5)$	=	$2.5 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$
	$p_{\text{Strahl}}(\text{SiH}_4)$	=	$2.5 - 25 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$
	$p_{\text{Fe}(\text{CO})_5} / p_{\text{SiH}_4}$	=	1:0...1:10 (im Normalfall SiH_4 -Überschuß)
	T_{Probe}	=	$350^\circ - 800^\circ\text{C}$
	t_{dep}	=	3 - 300min
	Abscheiderate	=	$2 - 10 \text{ Å/min}$

Im Experiment werden jeweils die Düsenvordrücke p_D vorgegeben und die damit verknüpften Strahlrücke p_{Str} am Ort des Kristalls rechnerisch nach Gl.(3.1) ermittelt. Ein Partialdruckverhältnis $p_{\text{Fe}(\text{CO})_5} : p_{\text{SiH}_4}$ von 2:5 z.B. entspricht folgenden Düsenvordrücken:

$$p_D(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}, \quad p_D(\text{SiH}_4) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr},$$

und somit folgenden Strahlrücken in der Probenposition:

$$p_{\text{Str}}(\text{Fe}(\text{CO})_5) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}, \quad p_{\text{Str}}(\text{SiH}_4) \approx 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}.$$

Aufgrund der Kollimationswirkung der Einlaßdüsen liegt der Hintergrunddruck in der UHV-Kammer um etwa zwei Größenordnungen unter der Summe der Partialdrücke von SiH_4 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Kapitel 4

Grundlegende Ergebnisse der Festphasen-Epitaxie (SPE)

Die Unterscheidung der verschiedenen Eisensilizidphasen ermöglicht nur eine Kombination vieler Analyseverfahren. Die in dieser Arbeit überwiegend eingesetzten elektronenspektroskopischen Untersuchungsmethoden erlauben eine zerstörungsfreie in-situ Analyse der Filme anhand ihrer elektronischen Eigenschaften. Dabei werden sowohl die Intensitätsverhältnisse charakteristischer XPS- und AES-Linien (Kap. 4.1) als auch typische Strukturen in den UPS- und HREEL-Spektren (Kap. 4.2, 4.3) im Kapitel über die Ergebnisse der GSMBE (Kap. 5) als *'Fingerprint'* verwendet, um die abgechiedenen Phasen zu identifizieren. Die physikalische Grundlagen dieser Fingerprints werden daher schon in diesem Kapitel dargelegt.

In den folgenden Abschnitten werden grundlegende Meßergebnisse an Proben vorgestellt, die mittels Festphasen-Epitaxie (SPE) hergestellt wurden. Einige Ergebnisse sind zum Teil schon in der Arbeit von Moritz [19] diskutiert worden und werden durch eigene Messungen ergänzt. Da die Schlußfolgerungen jedoch wichtig sind, um die Ergebnisse an GSMBE-Proben zu verstehen, wird ihre Interpretation aus dieser Sicht nochmals in wichtigen Punkten erläutert und diskutiert und ggf. ergänzt.

4.1 Chemische Analyse der Oberfläche mit AES und XPS

Eine qualitative und quantitative chemische Analyse in oberflächennahen Bereichen erfolgt anhand des Intensitätsverhältnisses charakteristischer Rumpfniveaulinien.

In Auger-Messungen werden die $\text{Fe}_{M\text{VV}}$ - und die $\text{Si}_{L\text{VV}}$ -Linie untersucht. In XPS-Messungen wird das Verhältnis der $\text{Fe}(3\text{p})$ - zur $\text{Si}(2\text{p})$ -Rumpfniveaulinie analysiert. Der Grundgedanke einer solchen Auswertung ist, daß die Intensität eines Niveaus in erster Näherung proportional der Zahl der angeregten Atome ist und damit proportional der Dichte der entsprechenden Atome im Film. Da die jeweiligen ins Verhältnis gesetzten Energieniveaus der untersuchten Linienpaare in etwa gleiche Energien und somit ähnli-

che Ausdringtiefen haben (siehe Kap. 2.2.2), stammen die detektierten Elektronen aus dem gleichen räumlichen Schichtbereich. Unter der Annahme einer homogenen, dicken Schicht ($d \gg \lambda_e$) lassen sich daher aus den Intensitätsverhältnissen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich ziehen. Die analysierte Schichtdicke entspricht in etwa dem 2-3-fachen der Ausdringtiefe λ_e der detektierten Elektronen. Aus dieser Tiefe werden 87 - 96% der analysierten Elektronen emittiert. Die untersuchte Schichtdicke liegt bei den zur Analyse verwendeten Niveaus für die Auger-Messungen bei 10 - 15 Å, für die XPS-Messungen bei 35 - 50 Å.

Die AES- und XPS-Verhältnisse zur Phasenfolge Abb. 4.1 (∇, Δ) sind der Arbeit von Moritz [19] entnommen. Die entsprechenden Messungen wurden am gleichen Meßaufbau durchgeführt und sind durch eigene Untersuchungen verifiziert. Es wurde eine ca. 28 Å dicke Fe-Schicht bei R.T. auf Si(111) aufgedampft, die Probe für je 5 min auf verschiedene Temperaturen geheizt und anschließend bei Raumtemperatur XPS- und Auger-Spektren aufgenommen.

Die Verhältnisse entsprechender Auger-Linien von ultradünnen Eisensilizidschichten auf Si(111) in Abb. 4.1 (o) entstammen eigenen Messungen. Sie resultieren aus Experimenten an verschiedenen Proben. Die intrinsisch auf Si(111) aufgebrachte Fe-Schichtdicke betrug dabei jeweils ca. 4.5 Å, die Proben wurden 5 min getempert.

AES- und XPS-Messungen

Die durchgezeichnete Kurve in Abb. 4.1 reflektiert die Abfolge der Silizidphasen beim sukzessiven Heizen einer 28 Å dicken Fe-Schicht (∇, Δ). Übereinstimmend sowohl für die XPS- als auch für die AES-Messungen sind in der Kurve zwei deutlich ausgeprägte Plateaus zu erkennen, in denen das Intensitätsverhältnis der Auger- und der Rumpfniveaulinien nur geringfügig variiert. Das läßt den Schluß zu, daß im jeweiligen Temperaturintervall eine Eisensilizid-Phase definierter Zusammensetzung stabil ist.

- Das erste Plateau umfaßt den Temperaturbereich $T=360-500^\circ\text{C}$. Das AES-Verhältnis liegt bei 0.265, das XPS-Verhältnis bei 1.05. Oberhalb $T=500^\circ\text{C}$ erfolgt ein Phasenübergang, der zu einer deutlichen Verringerung der Intensitätsverhältnisse führt.
- Im Temperaturbereich $T=560-680^\circ\text{C}$ wird ein zweites Plateau beobachtet. Das AES-Verhältnis beträgt etwa 0.185, das XPS-Verhältnis 0.55. Das entsprechende stabile Fe-Silizid ist demnach Si-reicher.
- Oberhalb $T=680^\circ\text{C}$ fallen die Intensitätsverhältnisse zu kleinen Werten hin ab.

Tempern von ultradünnen Fe-Filmen ($d \approx 4.5 \text{ Å}$) auf Si(111) führt zu einem wesentlich kleineren Verhältnis der AES-Intensitäten (o) von ca. 0.135, welches nicht allein auf die verringerte Schichtdicke zurückzuführen ist.

Analyse und Diskussion

Betrachtet man die durchgezeichnete Kurve in Abb. 4.1 und vergleicht die Temperaturbereiche der Plateaus mit RBS-Studien zur Bildungskinetik von Lau et.al. [84], kann

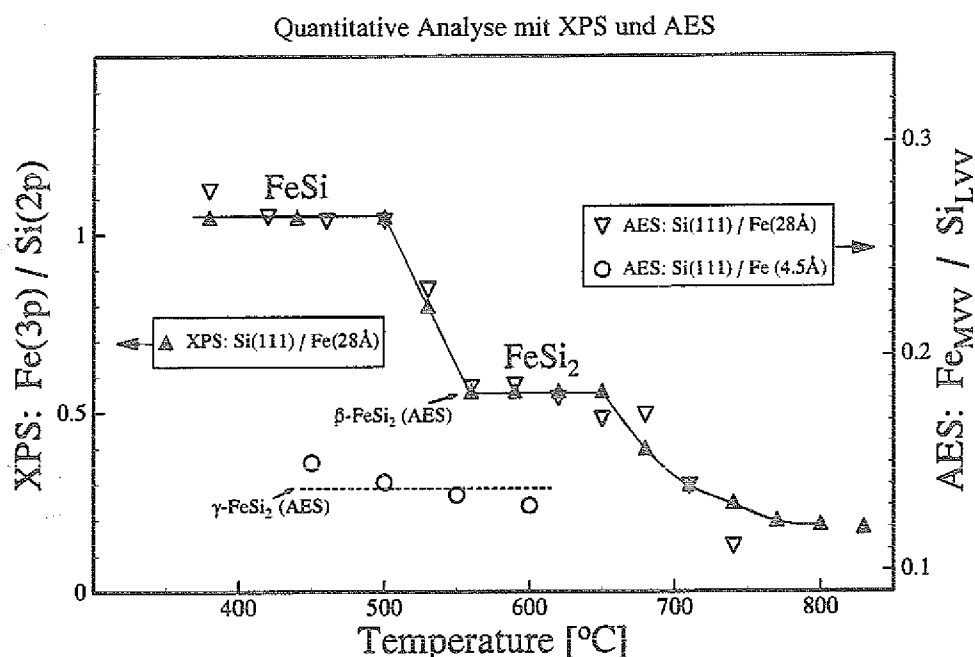


Abb. 4.1: Intensitätsverhältnis I_{Fe}/I_{Si} charakteristischer XPS- und AES-Linien. Die linke Skala zeigt das Verhältnis der Fe(3p)- zur Si(2p)-Rumpfniveaulinie in XPS (∇). Die rechte Skala zeigt das der Fe_{MVV}- zur Si_{LVV}-Auger-Signale (Δ).

- Die durchgezogene Kurve korreliert mit Messungen an einer Probe - 28Å Fe auf Si(111) - nach verschiedenen Heizschritten.
- Unten abgebildet sind entsprechende Auger-Intensitätsverhältnisse ($\circ$) nach Heizen von ca. 4.5Å Fe auf Si(111).

man die erste stabile Eisensilizid-Phase, die zwischen $T=360-500^{\circ}\text{C}$ gebildet wird, FeSi zuordnen. Das zweite Plateau oberhalb $T=560^{\circ}\text{C}$ korreliert mit der Bildung von $\beta\text{-FeSi}_2$. Zusätzliche MEIS-, HREEL- sowie UPS-Untersuchungen bestätigen die Zuordnung der Phasen [13, 19] (vgl. Kap. 4.2, 4.3). Die Ergebnisse koinzidieren auch mit analogen Untersuchungen zur Phasenbildung vieler anderen Autoren [36, 84-88, 179] (siehe Kap. 2.1.2). Das Absinken der Intensitätsverhältnisse oberhalb $T=680^{\circ}\text{C}$ wird nach LEED-Messungen von Moritz et.al. [12, 18] auf ein Aufbrechen der dünnen Disilizidschicht bei hohen Temperaturen und somit eine Si-Anreicherung der Oberfläche zurückgeführt.

Eine analytische Konzentrationsbestimmung aus den Intensitätsverhältnissen erhält man auch mittels des 'Seah-Formalismus für die quantitative Analyse binärer Legierungen' [135]. Berechnungen von Alvarez et.al. [75] mit den gleichen XPS-Rumpfniveaulinien (Fe(3p)/Si(2p)) stimmen für FeSi und $\beta\text{-FeSi}_2$ innerhalb der Fehlergrenzen mit den obigen experimentell gefundenen Verhältnissen überein.

Thermisches Anlassen einer ultradünnen Fe-Schicht ($d_{Fe} \leq 4.5 \text{ \AA}$) auf Si(111) bei $T \geq 300^\circ \text{C}$ führt zur Bildung von $\gamma\text{-FeSi}_2$ in der kubischen Fluoridstruktur [13, 19, 11] (siehe Kap. 2.1.2). Dabei gilt: $d_{FeSi_2} \simeq 3.2 \cdot d_{Fe}$ [79, 80]. Aus einer Deposition von $4.5 \text{ \AA}$ Fe resultieren also etwa $14 \text{ \AA}$ FeSi_2 . Zusätzliche UPS- und HREEL-Untersuchungen weisen die Bildung von $\gamma\text{-FeSi}_2$ für die Proben in Abb. 4.1 ebenfalls nach.

Atomar aufgelöste STM-Untersuchungen von de Parga et.al. [69, 16] an einem 15 Monolagen dünnen $\gamma\text{-FeSi}_2$ Film auf Si(111) zeigen eindeutig eine Si-Terminierung der Oberfläche. Sie besteht aus Si-Adatomen in einer (2×2) -Überstruktur auf der obersten Si(111)-Lage der Fluorid-Struktur als Si-Bilayer. Die treibende Kraft dafür ist wie im Falle der Si(111)(7×7)-Oberflächen Rekonstruktion der Versuch, die Anzahl 'freier Bindungen' und damit die Oberflächenenergie zu minimieren [69, 16].

In den Auger-Messungen beträgt die Ausdringtiefe der Elektronen für die Fe_{MVV} - und Si_{LVV} -Linie jeweils ca. $5 \text{ \AA}$. Bei einer Schichtdicke von ca. $14 \text{ \AA}$ $\gamma\text{-FeSi}_2$ stammt somit 95% der Auger-Intensität aus der Schicht, nur 5% aus dem Substrat. Eine Änderung der Oberflächenstruktur wie im Falle von $\gamma\text{-FeSi}_2$ hat somit einen deutlichen Einfluß auf die Auger-Signale. Rechnet man die segregierte Si-Monolage (Ann.: $d \approx 1 \text{ \AA}$) auf einer FeSi_2 Schicht in entsprechende Auger-Intensitätsverhältnisse um ($\lambda_e \approx 5 \text{ \AA}$), ergibt sich eine Reduzierung von I_{Fe}/I_{Si} um ca. 20%, d.h. von $0.185 \rightarrow 0.14$. Dies stimmt mit dem gemessenen Verhältnis von ~ 0.135 gut überein. Auger-Messungen weisen somit analog zu STM für $\gamma\text{-FeSi}_2$ eine Si-Terminierung der Oberfläche nach. Eine Auswertung der XPS-Rumpfniveaulinien erfolgte bei diesen ultradünnen Filmen nicht. Sie ist nicht sinnvoll, da die Ausdringtiefe der analysierten Photoelektronen größer als die Dicke der Schicht ist. Auch bei dickeren Schichten wäre aufgrund der großen analysierten Schichtdicke eine Si-Terminierung nicht nachzuweisen. Der Unterschied im Intensitätsverhältnis der Fe(3p)- und der Si(2p)-Rumpfniveaus zwischen $\gamma\text{-FeSi}_2$ und $\beta\text{-FeSi}_2$ läge innerhalb der Fehlergrenzen.

Zusätzlich wurden ex-situ Messungen mit 'Scanning Auger' (ohne Abb.) durchgeführt. Sie zeigen, daß sich bei Berührung mit Luft an der Oberfläche einer $420 \text{ \AA}$ dicken $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht eine ca. $10\text{-}15 \text{ \AA}$ dünne SiO Schicht bildet. Aus der 'chemischen Verschiebung' des $\text{Si}_{KL_{23}L_{23}}$ -Übergangs von 1617.5 eV nach 1610.6 eV kann SiO_2 ($E = 1608.0 \text{ eV}$) ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis koinzidiert auch mit Photoemissions- und Auger-Messungen zur O_2 -Adsorption auf $\beta\text{-FeSi}_2$. Bei R.T. chemisorbiert O_2 dissoziativ an Si-Plätzen und wechselwirkt nicht mit dem Fe. Heizen führt zur Bildung einer dünnen Si-Suboxid Schicht SiO_x [180, 181]. Im Vergleich zu anderen Eisensiliziden, reinem Si und vor allem reinem Fe ist die Reaktivität von $\beta\text{-FeSi}_2$ gegen O_2 stark herabgesetzt [180, 181].

Zusammenfassung

Die ermittelten Auger- und XPS-Intensitätsverhältnisse werden für Schichten, die aus der Gasphase abgeschieden werden, als Eichwerte verwendet, um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen bzw. eine Si-Terminierung der Oberfläche nachzuweisen.

Phase	AES: $\frac{Fe_{MVV}}{Si_{LVV}}$	XPS: $\frac{Fe_{3p}}{Si_{2p}}$
FeSi	0.265	1.05
β -FeSi ₂	0.185	0.55
γ -FeSi ₂ (bzw. Si-terminiertes FeSi ₂)	0.13-0.15	

Der Einfluß eines Oxids, welches sich auf Eisansiliziden bei Berührung mit der Luft bildet, ist bei ex-situ Messungen aufgrund seiner geringen Schichtdicke meist zu vernachlässigen.

4.2 Valenzband-Untersuchungen mit UPS

Berücksichtigt man die Vielzahl der möglichen Eisansilizidphasen (siehe Kap. 2.1.1), reicht die Ermittlung der Stöchiometrie nicht aus. Sie ist nur der erste Schritt zur Identifizierung der Phasen.

Mit UPS aufgenommene Valenzband-Spektren reflektieren die 'kombinierte Zustandsdichte' des untersuchten Materials nahe E_F und geben somit einen Einblick in die Natur der chemischen Bindung und den elektronischen Charakter der abgeschiedenen Silizidschichten. Vor allem ist es möglich, metallische und halbleitende Materialien klar zu unterscheiden. Die Valenzband-Spektren von Fe, FeSi, β - und γ -FeSi₂ (Abb. 4.2) z.B. zeigen deutlich unterschiedene, charakteristische Strukturen und ermöglichen so, die einzelnen Phasen zu identifizieren. Die Meßdaten sind zum Teil der Arbeit von Moritz [19] entnommen und wurden durch eigene Messungen verifiziert und ergänzt.

Valenzband-Spektren

Abb. 4.2 unten (a - d) zeigt eine Sequenz von Valenzband-Spektren nach Anregung mit He-I Licht ($h\nu=21.21\text{eV}$) an einem Si(111)-Substrat (a), nach zusätzlichem Aufbringen einer 30ML dicken Fe-Schicht (b) und anschließenden Heizschritten (c-d). Die Temperaturen entsprechen den Plateaus in Abb. 4.1. D.h., bei $T=450^\circ\text{C}$ hat sich FeSi gebildet (c) und bei $T=560^\circ\text{C}$ β -FeSi₂ (d). Des weiteren ist in Abb. 4.2 oben das UPS-Spektrum einer dünnen Schicht γ -FeSi₂ (A) abgebildet, die durch 5-minütiges Heizen einer weiteren Probe - ca. $4.5\text{\AA}$ Fe auf Si(111) - bei $T=500^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Hauptunterschiede zwischen den einzelnen Phasen ergeben sich vor allem in der Intensität bei der Fermienergie und in den Strukturen im Bereich $-4..0\text{eV}$ Bindungsenergie.

- Das Spektrum (a) einer sauberen Si-Oberfläche ist charakterisiert durch drei Strukturen am VBM bei S_1 : $E_B=-0.2\text{eV}$, S_2 : $E_B=-0.8\text{eV}$ und S_3 : $E_B=-1.8\text{eV}$. Sie können als Oberflächenzustände der rekonstruierten Si(111)(7×7)-Fläche erklärt werden.
- Der Verlauf des Valenzband-Spektrums einer dünnen Fe-Schicht (b) ist typisch für ein Metall, bei dem das Fermi-niveau in einem nicht voll besetzten d-Band

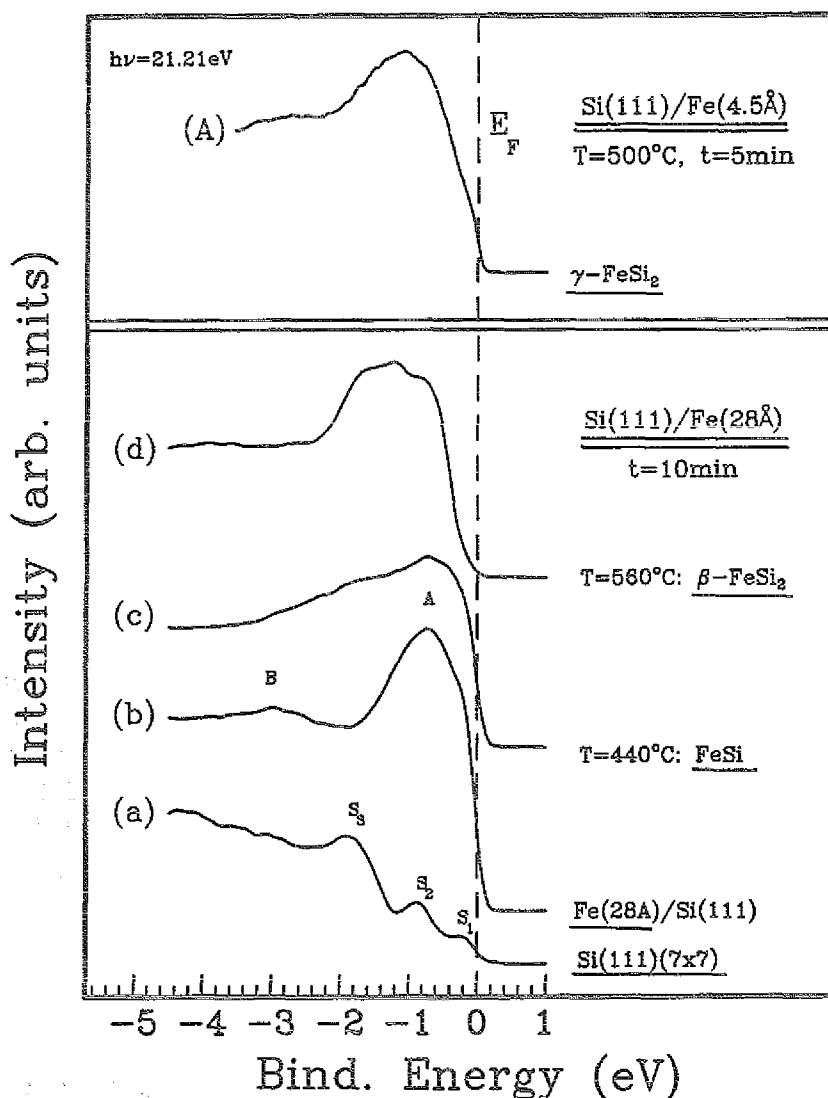


Abb. 4.2: Sequenz von Valenzband-Spektren nach Anregung mit He-I Licht: (a) zeigt das Spektrum einer reinen Si(111)-Oberfläche, (b) das einer 30ML Fe-Schicht auf Si(111). Die Spektren (c), (d) zeigen den Verlauf nach entsprechenden Heizschritten. Oben abgebildet (A) ist das Valenzband-Spektrum einer dünnen Schicht γ -FeSi₂.

verläuft. Im Spektrum definiert der Wendepunkt der steil abfallenden Flanke die Fermienergie ($E_F=0$). Die Strukturen bei A: $E_B=-0.7\text{eV}$ und B: $E_B=-3.0\text{eV}$ sind für Fe charakteristisch.

- Das Valenzband-Spektrum einer FeSi Schicht (c) zeigt einen relativ unstrukturierten Verlauf. Der metallische Charakter des Monosilizids wird analog zum Fe-Spektrum an der erhöhten Zustandsdichte am Fermi-niveau deutlich. Es sind

zwei Strukturen, eine bei -0.7eV und eine bei -1.8eV auf der abfallenden Schulter des ersten Peaks, zu beobachten.

- Starke Veränderungen gegenüber den vorhergehenden Spektren zeigen sich im Valenzband-Spektrum von halbleitendem β -FeSi₂ (d). Die Intensität und damit die Zustandsdichte am Fermi-niveau ist drastisch reduziert. Klar herausgebildet ist ein schwach strukturierter, kastenförmiger Verlauf zwischen -0.4 und -2.2eV, der bei -0.7, -1.3 und -1.6eV unterhalb E_F schwache Maxima aufweist. Analoge Strukturen in den UPS-Spektren von β -FeSi₂ finden auch Alvarez et.al. [75, 182] und Moritz et.al. [12, 18, 19].
- Im Unterschied zu halbleitendem β -FeSi₂ zeigt das Spektrum von metallischem γ -FeSi₂ (A) eine klare Fermikante, deren Intensität im Vergleich zu FeSi und Fe aber verringert ist. Zwischen -0.4 und -2.2eV wird der Verlauf des Spektrums durch eine stark ausgeprägte Struktur bestimmt, deren Maximum bei einer Bindungsenergie von -1.1eV liegt.

Analyse und Diskussion

Die Strukturen im Valenzband-Spektrum der sauberen Si(111)(7x7)-Oberfläche in Abb. 4.2 (a) bei $S_1 = -0.2$ eV, $S_2 = -0.8$ eV und $S_3 = -1.8$ eV können nach STS-Untersuchungen von Hamers et.al. [183] mit Zuständen korreliert werden, die durch die (7x7)-Rekonstruktion entstehen und daher an der Oberfläche lokalisiert sind. In einer theoretischen Arbeit von Northrup [184] wird der Ursprung dieser Oberflächenzustände auf die Wechselwirkung zwischen 'freien Bindungen' des Si-Substrats und p-Orbitalen der an der Rekonstruktion beteiligten Si-Atome zurückgeführt. Da das S_1 -Band der Oberflächenzustände nur halb gefüllt ist [184, 185], zeigt die Si(111)(7x7)-Oberfläche metallisches Verhalten. D.h., es existieren, wenn auch nur zu einem geringen Anteil, Zustände am Fermi-niveau.

Charakteristisch für das Valenzband-Spektrum einer reinen Fe-Schicht (Abb. 4.2 (b)) sind die beiden Strukturen A und B bei $E = -0.7$ eV und $E = -3$ eV [186]. Sie können nach Bandstrukturberechnungen von Singh et.al. [187] und Tawil und Callaway [188] auf Zustände der Fe(3d)-Elektronen zurückgeführt werden. Die sehr hohe Zustandsdichte am Fermi-niveau ist ebenfalls typisch für das d-Metall Fe.

Der Verlauf der Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie von FeSi (Abb. 4.2 (c)) läßt deutlich den metallischen elektronischen Charakter des Monosilizids erkennen. Bandstrukturberechnungen von Speier et.al. [73] sowie Weaver et.al. [74] zufolge manifestiert sich eine gemeinsame Charakteristik aller Übergangsmetall-Monosilizide in der deutlichen Prägung des Valenzbandverlaufs durch 'nicht-bindende' Metall(3d)-Zustände im Bereich bis -3eV unterhalb E_F . Deutlich schwächer ausgeprägt sind 'Si(3p)-Fe(3d) hybridisierte' Zustände, die bei Bindungsenergien von 2-4.5eV auftreten [73]. Sie sind in den experimentell ermittelten Spektren nur andeutungsweise durch eine leichte Schulter bei -3eV zu erkennen.

Eine Analyse des experimentellen Spektrums von β -FeSi₂ (Abb. 4.2 (d)) ist im Rahmen des allgemeinen Bindungsmodells für Disilizide (Kap. 2.1.1) und durch den

Vergleich mit der theoretisch berechneten Zustandsdichte von Christensen [8] (Abb. 2.5) möglich. Der flache Verlauf kurz unterhalb E_F dokumentiert die geringe Zahl besetzter Zustände am Fermi-niveau. Sie ist ein klares Indiz für den halbleitenden Charakter von β -FeSi₂. Darüber hinaus liefert die Nähe des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau, unter der Annahme, daß das Fermi-niveau nicht an der Oberfläche 'gepinnt' ist, einen deutlichen Hinweis auf p-leitende Eigenschaften des Silizids [13, 75]. Dies deckt sich mit Hall-Effekt Messungen von Bost und Mahan [26] und vieler anderer Gruppen [22, 29, 61], die Löcherkonzentrationen im Bereich von $p=2 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ feststellen.

Die kastenförmige, breite Hauptstruktur im Bereich -0.4..-2.2 eV unterhalb E_F kann 'nichtbindenden' Fe(3d)-Zustände zugeordnet werden, in denen die Mehrzahl der Fe(3d)-Elektronen lokalisiert sind. Die Lage der Maxima bei -0.7, -1.3 und -1.6 eV Bindungsenergie stimmt mit entsprechenden Strukturen in der berechneten Zustandsdichte (Abb. 2.5) überein. Die leichte Schulter bei etwa -3.5 eV resultiert den Berechnungen zufolge aus der Hybridisierung von Si(3p)- und Fe(3d)-Orbitalen. Wegen des sehr geringen Photo-Ionisations-Streuquerschnitts von Si(3p) im Vergleich zu Fe(3d)-Zuständen bei Anregung mit He-I Licht ($\sigma_{3d}/\sigma_{3p} \approx 80$ [189]) sind jedoch nur die entsprechenden Fe(3d)-Zustände sichtbar.

Der Hauptunterschied zwischen den Spektren von β -FeSi₂ und γ -FeSi₂ (Abb. 4.2 (A)) ist die Intensität am Fermi-niveau. γ -FeSi₂ zeigt eine klare Fermikante, typisch für ein Metall, während die verschwindende Zustandsdichte bei E_F von β -FeSi₂ klar dessen halbleitenden Charakter anzeigt. Die Hauptstruktur bis -2.2 eV Bindungsenergie korreliert ebenfalls mit Fe(3d) nichtbindenden Zuständen. Die analoge Struktur im β -FeSi₂ Spektrum ist breiter und offenbart ein stärkeres 'intermixing' der Si(3p)- und Fe(3d)-Zustände. Die Unterschiede zwischen β - und γ -FeSi₂ sind auf die Änderung der Bindungscharakteristik aufgrund der geänderten Kristallstruktur der kubischen γ - im Vergleich zu der orthorhombischen β -FeSi₂ Phase zurückzuführen. Der Verlauf des Spektrums von γ -FeSi₂ ist konsistent mit den von Christensen [8] berechneten Strukturen der Zustandsdichte der kubischen CaF₂-Struktur des Eisendisilizids (Abb. 2.5). Die Bandstrukturberechnungen zeigen, daß das Fermi-niveau in einem Bereich hoher Zustandsdichte der Fe-d Orbitale lokalisiert ist. Dies bedingt einerseits den metallischen Charakter dieser Phase, andererseits ist γ -FeSi₂ instabil. Für Schichtdicken $d > 15 \text{ \AA}$ erfolgt bei $T=500^\circ\text{C}$ eine Umordnung in die stabile β -Phase (siehe Kap. 2.1.1). Zusätzlich kann das Vorhandensein der (2x2)-Si-Rekonstruktion der γ -FeSi₂ Phase Oberflächenzustände bedingen in Analogie zu den 'dangling-bond' Zuständen der Adatome der Si(111)(7x7)-Oberflächen-Rekonstruktion, die den nicht-bindenden Fe(3d)-Zuständen in der Nähe des Fermi-niveaus überlagert sein würden.

Der Verlauf des Valenzband-Spektrums von γ -FeSi₂ ähnelt stark dem von CoSi₂ [14, 68]. Die Strukturen in der DOS, die den Fe-d Zuständen zugeordnet sind, sind um ca. 1 eV nach E_F hin verschoben. Diese Verschiebung folgt dem generellen Trend innerhalb der 3d-Serie durch den Übergang von einem fast voll besetzten d-Orbital zum halbvollen (Ni $\Rightarrow$ Co $\Rightarrow$ Fe) [68, 14, 8]. Im Gegensatz zum γ -FeSi₂ liegt jedoch bei CoSi₂ und NiSi₂ das Fermi-niveau in einer Quasi-Bandlücke, die bindende und antibin-

dende Zustände voneinander trennt. Dies bewirkt die Stabilität dieser Phasen [190] im Vergleich zu γ -FeSi₂. Analoge γ -FeSi₂ Valenzband-Spektren zeigen auch Proben, die von Onda und von Känel et.al. [15, 68, 14, 191] mit einem modifizierten MBE-Verfahren hergestellt wurden.

Berücksichtigt man die experimentelle Auflösung von ca. 60 meV durch eine Faltung der theoretischen Spektren, stimmt der Verlauf der experimentell ermittelten Valenzband-Spektren für β - und γ -FeSi₂ gut mit den theoretisch berechneten Zustandsdichten von Christensen überein [57, 19].

Zusammenfassung

Die vorliegenden UPS-Untersuchungen zeigen, daß die Phasen Fe, FeSi, β - und γ -FeSi₂ eindeutig anhand ihrer Valenzband-Spektren zu unterscheiden sind. Zu beachten ist dabei, daß diese Spektren immer nur die elektronischen Eigenschaften einer dünnen Oberflächenschicht ($\lambda_e \leq 10 \text{ \AA}$) widerspiegeln, die nicht unbedingt charakteristisch für die ganze Schicht sind.

4.3 Untersuchungen mit HREELS

Während die metallischen Eisensilizide nur strukturlose Energieverlust-Spektren zeigen, kann das halbleitende β -FeSi₂ durch seine charakteristischen Verlust-Strukturen - *Fuchs-Kliewer Oberflächenphononen* - in HREEL-Messungen eindeutig identifiziert werden [12, 13]. Diese Fuchs-Kliewer Phononen stellen einen eindeutigen 'Fingerprint' für die halbleitende β -FeSi₂ Phase dar.

Elektronen-Energieverlust-Spektren

In Abb. 4.3 sind die Energieverlust-Spektren an einer (7x7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche (a) und den Eisensilizidphasen γ -FeSi₂ (b), FeSi (c) und β -FeSi₂ (d) gegenübergestellt. Das Monosilizid FeSi wurde hergestellt durch zehnmütiges Tempern einer 90 Å dicken auf Si(111) aufgetragenen Fe-Schicht bei T=450°C. Die Präparation von γ -FeSi₂ erfolgte durch Heizen einer 4,5 Å dicken Fe-Schicht auf Si(111) für 5 min bei T=550°C, die von β -FeSi₂ erfolgte durch Heizen einer 130 Å dicken Fe-Schicht auf Si(111), ebenfalls für 5 min bei T=550°C. Die Identifizierung der entstandenen Phasen erfolgte durch Analyse der Auger- und XPS-Intensitätsverhältnisse und der mit UPS ermittelten Valenzband-Spektren.

Alle HREEL-Spektren wurden in Spiegelgeometrie bei einer Primärenergie von $E_0=7\text{ eV}$ unter einem Einfallswinkel von $\Theta=60^\circ$ aufgenommen. In den Spektren dominieren Elektronen, die elastisch an der Probenoberfläche gestreut werden. Sie bewirken eine 'elastische Bande' bei der Primärenergie E_0 . Energieverluste und -gewinne bewirken kleinere Banden neben der elastischen Linie. Den Energieverlust- (Stokes)-Banden werden positive Energien relativ zum elastischen Peak, den Energiegewinn- (Antistokes)-Banden werden negative Energien zugeordnet.

- Das HREEL-Spektrum einer Si(111)(7x7)-Oberfläche ist in Abb. 4.3 (a) dargestellt. Das Spektrum ist strukturlos, allein die Bande der elastisch gestreuten Elektronen ist gegenüber der apparativen Auflösung von ca. 9meV deutlich auf 14.9meV verbreitert und zeigt eine Asymmetrie zur Energieverlust-Seite hin. Sie wird bei einer Vergrößerung um den Faktor 50 als ein langsam abfallendes Verlustkontinuum bis zu mehreren 100meV sichtbar.
- Die Energieverlust-Spektren von γ -FeSi₂ und FeSi auf Si(111) in Abb. 4.3 (b) und (c) sind ähnlich strukturlos wie das der rekonstruierten Si(111)(7x7)-Oberfläche. Ebenfalls ist ein langsam abfallendes Verlustkontinuum bis zu hohen Verlustenergien beobachtbar. Die Zählrate der elastischen Bande im HREEL-Spektrum von γ -FeSi₂ (41.000cts) ist vergleichbar mit der von Si(111), die Breite der elastischen Bande ist stark erhöht (31.2meV).

Für FeSi liegt die Halbwertsbreite (HWB) der elastischen Bande bei 14.2meV, die Zählrate ist niedrig (ca. 2000cts). Die Verbreiterung der elastischen Bande ist wesentlich geringer. Ein Verlustkontinuum zu höheren Energien ist ab etwa 100meV von einem konstanten Untergrund überlagert und nur noch schwach sichtbar. Die Struktur bei 139meV im Spektrum von FeSi ist nicht auf Anregungen der reinen Phase zurückzuführen, sondern durch O-Verunreinigungen der Oberfläche verursacht.

- Das HREEL-Spektrum einer 420Å dicken β -FeSi₂ Schicht auf Si in Abb. 4.3 (d) ist geprägt von einer Serie ausgeprägter, energetisch äquidistanter Gewinn- und Verlust-Banden, die auf Vielfachstreuung an ein und derselben Anregung bei 52.5meV hinweist. Die elastische Bande ist leicht verbreitert auf 12.5meV. Ihre Zählrate liegt bei ca. 10.000cts. Ein Verlustkontinuum zu höheren Verlustenergien hin ist nicht zu beobachten.

Analyse und Diskussion

Die Struktur des in Abb. 4.3 (a) abgebildeten Energieverlust-Spektrums ist charakteristisch für die einer Si(111)(7x7)-Oberfläche und ein Indiz für die Reinheit der Fläche. Die Verbreiterung der elastischen Bande und das Verlustkontinuum zu hohen Verlustenergien hin sind zurückzuführen auf kontinuierliche Anregungen niederenergetischer Oszillationen des zwei-dimensionalen Elektronengases [185]. Das Elektronengas wird hervorgerufen durch ein halbgefülltes Band von Oberflächenzuständen (S_1) [185, 192], das elektronische Verhalten der (7x7)-Oberfläche ist metallisch. Zusätzlich sind Ein-Elektronen Anregungen innerhalb dieses Bandes möglich.

Das in Abb. 4.3 (b) abgebildete Energieverlust-Spektrum einer dünnen γ -FeSi₂ Schicht auf Si(111) ist charakteristisch für einen dünnen metallischen Film auf einem halbleitenden Substrat und zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das der Si(111)(7x7)-Oberfläche. Nach Berechnungen von Dubois et al. sind sowohl die starke Verbreiterung der elastischen Bande als auch das Verlustkontinuum, das zu hohen Verlustenergien hin

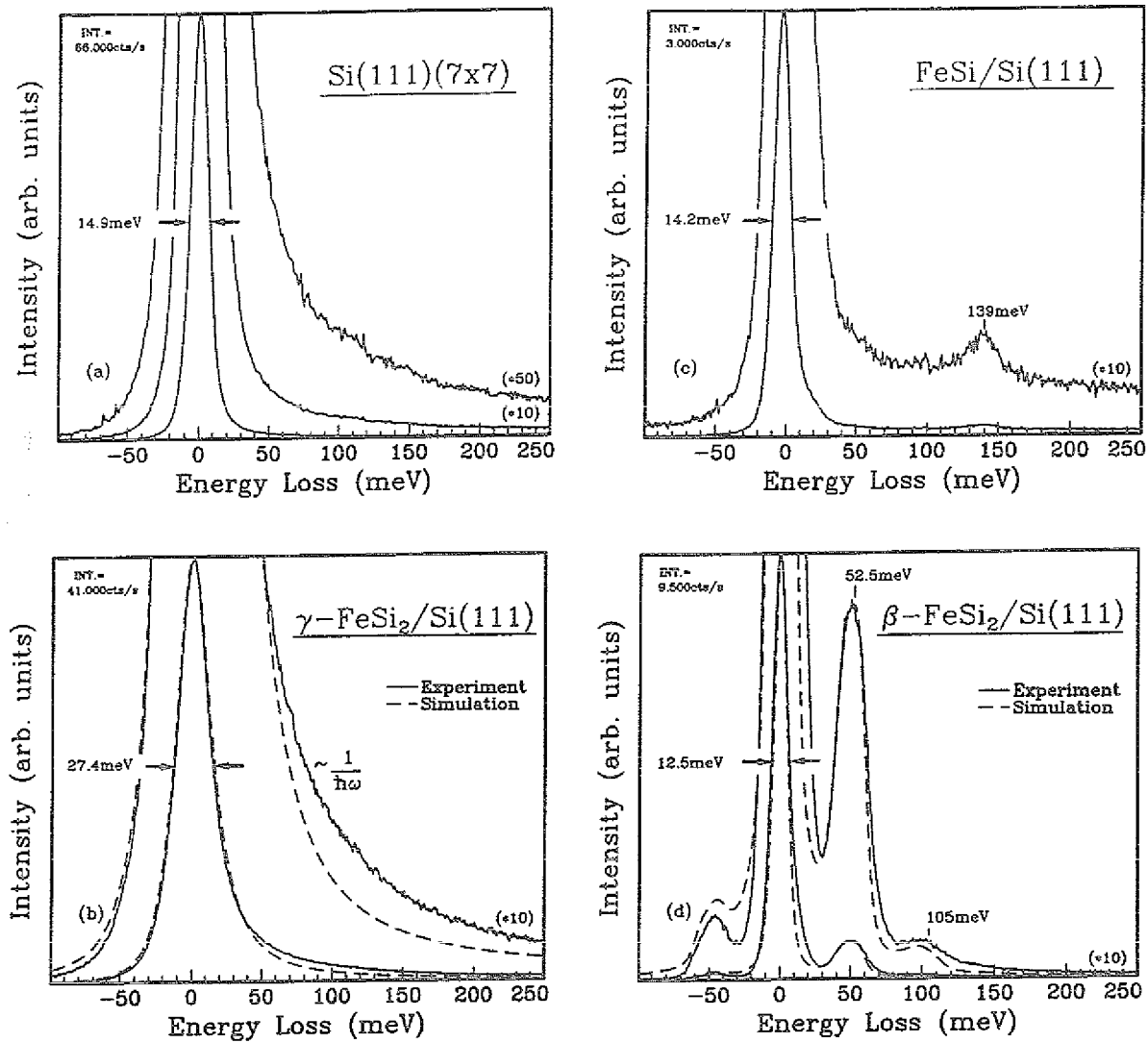


Abb. 4.3: HREEL-Spektren (Spiegelgeometrie: $\Theta = 60^\circ$, $E_0 = 7\text{eV}$) an
 (a) einer Si(111)(7x7)-Oberfläche,
 (b) einer 14 Å dünnen γ -FeSi₂ Schicht auf Si(111) (+ Simulation),
 (c) einer 170 Å dicken FeSi Schicht auf Si(111) und
 (d) einer 420 Å dicken β -FeSi₂ Schicht auf Si(111) (+ Simulation).

wie $1/\hbar\omega$ abfällt, zurückzuführen auf die Streuung der einfallenden Elektronen an niederfrequenten kollektiven Oberflächenmoden der Leitungselektronen im dünnen metallischen Film [193]. Diese Plasmonmoden der Leitungselektronen im quasi-2D Plasma des Metallfilms sind vergleichbar mit den niederenergetischen Oszillationen des zweidimensionalen Elektronengases der Si(111)(7x7) Oberflächenzustände.

In einem generalisierten Zwei-Schichtenmodell mit der effektiven dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(q_{||}, \omega)$ (Gl.(2.28)) kann das experimentelle HREEL-Spektrum einer metallischen Deckschicht auf einem halbleitenden Substrat im Rahmen der dielektrischen Theorie nach Gl.(2.21) berechnet werden. Die dielektrische Funktion des Substrats wird im betrachteten Energiebereich ($\hbar\omega < 100\text{meV}$) als konstant betrachtet $\epsilon_s(\omega) = \epsilon_s^\infty$. Die darüberliegende Metallschicht der Dicke d wird im Drude-Modell durch die dielektrische Funktion

$$\epsilon_d(\omega) = \epsilon_d^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \simeq -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (4.1)$$

beschrieben, wobei ω_p die Plasmafrequenz der Leitungselektronen und γ die Dämpfungskonstante im 2D-Elektronengas ist.

Backes und Ibach [194] berechneten für das vergleichbare Schichtsystem eines dünnen metallischen Ag-Films auf einem Si(111)-Substrat analytisch das Energieverlust-Spektrum. Für die Oberflächenverlustfunktion erhält man im Grenzfall kleiner Frequenzen ($\omega \ll \omega_p$) und geringer Schichtdicken des metallischen Films ($q_{||} \cdot d \ll 1$) folgende Darstellung

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\tilde{\epsilon}(q_{||}, \omega) + 1} \right\} \propto \frac{\omega \cdot \gamma \cdot \omega_p^2 q_{||} d}{(\omega_p^2 q_{||} d - \omega^2(\epsilon_s^\infty + 1))^2 + \omega^2 (\epsilon_s^\infty + 1)^2 \gamma^2} \quad (4.2)$$

Da in typischen HREEL-Messungen gilt: $\omega^2(\epsilon_s + 1) \ll \omega_p^2 q_{||} d$ und $\omega^2(\epsilon_s + 1)^2 \gamma^2 \ll (\omega_p^2 q_{||} d)^2$, kann die Verlustfunktion Gl.(4.2) weiter vereinfacht werden zu

$$\text{Im} \left\{ \frac{-1}{\tilde{\epsilon}(q_{||}, \omega) + 1} \right\} \propto \frac{\omega \gamma}{\omega_p^2 q_{||} d} \quad (4.3)$$

Für die klassische Verlustwahrscheinlichkeit $P_{kl}(\hbar\omega)$ ergibt sich dann folgende Beziehung [194]:

$$P_{kl}(\hbar\omega) \propto \left(\frac{1}{\hbar\omega_p} \right)^2 \cdot \frac{\gamma}{\hbar\omega} \cdot \frac{1}{d} \quad (4.4)$$

Gl.(4.4) gibt sowohl die experimentell beobachtete Verbreiterung der elastischen Bande als auch die Frequenzabhängigkeit mit dem experimentell gefundenen Abfall der Verlustintensität zu hohen Verlustenergien ($\sim 1/\hbar\omega$) wieder. Eine Simulation des Spektrums unter Annahme einer 20Å dicken Schicht $\gamma\text{-FeSi}_2$ stimmt mit dem Verlauf bis etwa 100meV gut überein. Eine Abhängigkeit der Verlustwahrscheinlichkeit und somit der Verbreiterung der elastischen Bande von der Schichtdicke d wird proportional $1/d$ vorhergesagt.

Läge die Dicke der Metallschicht unterhalb der Abschirmlänge innerhalb der das Feld des anregenden Elektrons in der dünnen metallischen Schicht vollständig abgeschirmt wird, würde die Verbreiterung der elastischen Bande auch, wenn vorhanden,

mit allen Schwingungsmoden des Substrats gefaltet. Ihre Form wäre stark asymmetrisch [193]. Dies ist z.B. bei der Interpretation von Verlust-Banden zu berücksichtigen, die den Oberflächenmoden von Fuchs-Kliwer Phononen eines infrarotaktiven Substrats unterhalb einer hochdotierten Deckschicht zuzuordnen sind (siehe Kap. 5).

Die Interpretation des HREEL-Spektrums einer metallischen FeSi Schicht auf Si (111) in Abb. 4.3 (c) ist prinzipiell die gleiche wie die der γ -FeSi₂ Schicht im letzten Abschnitt. Allein aufgrund der großen Dicke der Schicht ($d_{\text{FeSi}} \simeq 170 \text{ \AA}$) sind eine Verbreiterung der elastischen Bande und die asymmetrische Linienform derselben kaum mehr zu beobachten. Neben der Bande bei 139 meV sind keine weiteren Strukturen zu beobachten.

Die niedrige Zählrate deutet auf eine uneinheitliche Morphologie der Schichten hin, die auch die Ursache für den überlagerten konstanten Untergrund jenseits $\hbar\omega = 100 \text{ meV}$ ist. Cheng et.al. wiesen mit TEM eine sehr feine Körnung der Oberfläche von FeSi Schichten nach, die durch einen Heizprozeß in trockener N₂-Umgebung hergestellt wurden [195]. Die Korngrößen liegen im Bereich um 500 Å. Ebenfalls deutet das Fehlen von LEED-Strukturen in Untersuchungen von Rösen [57] an dünnen FeSi Schichten auf Si(111) auf das Vorliegen von sehr feinkristallinem Material. Eine raue Oberfläche bewirkt, daß mehr Intensität aus dem Spiegelreflex heraus gestreut wird und somit außerhalb des Aufnahmewinkels des HREEL-Spektrometers liegt und nicht detektiert wird. Daher ist bei einer rauhen Oberfläche eine deutliche Reduzierung der Intensität der Spektren verständlich.

Die Bande bei 139 meV ist auf einen geringen Sauerstoff-Einbau zurückzuführen. HREEL-Untersuchungen zur O₂-Adsorption auf FeSi(100) von Hsu et.al. zeigen nach Heizen von 10 L adsorbierten O₂ bei T=550°C eine Verlust-Bande bei 138 meV, die Si-O Schwingungen zuzuordnen ist [196]. Nach Photoemissions- und Auger-Messungen von Swart et.al. ist der Sauerstoff an das Si gebunden [180].

Die hohe Intensität und die energetische Lage der äquidistanten Energiegewinn- und -verlust-Strukturen im HREEL-Spektrum von halbleitendem β -FeSi₂ (Abb. 4.3 (d)) legen die Identifikation mit kollektiven Anregungen, speziell: *Fuchs-Kliwer Oberflächenphononen* [119] bei 52.5 meV nahe [12, 18]. Diese sind typisch für heteropolare Kristalle. So wurden in HREEL-Untersuchungen z.B. auf GaAs(110)-Spaltflächen von Matz und Lüth [197] bzw. auf der ZnO(1100)-Fläche von Ibach [198] Oberflächenphononen in ähnlicher Intensität und energetischer Lage beobachtet. Die Interpretation der beobachteten Verlust-Strukturen auf β -FeSi₂ als Fuchs-Kliwer Phononen wird durch eine Simulation des HREEL-Spektrums im Rahmen der dielektrischen Theorie auf der Basis optischer Daten von Borghesi et.al. [199] im nächsten Kapitel verifiziert. Experimentelles und berechnetes Spektrum stimmen gut überein.

Neben dem Verlauf der Zustandsdichte aus den Valenzband-Spektren ist die Existenz von Oberflächenphononen im HREEL-Spektrum in dieser Intensität ein deutlicher Nachweis der halbleitenden Eigenschaften der β -FeSi₂ Schichten. Das mit der Anregung der Phononen verknüpfte Dipolfeld erstreckt sich nach Gl.(2.2-2.4) über eine typische Distanz von $1/q_{\parallel}$ - unter den verwendeten experimentellen Bedingungen ca. 240 Å - in den Festkörper und ins Vakuum. Wäre das elektronische Verhalten der

β -FeSi₂ Schicht metallisch, würden die freien Ladungsträger dieses Dipolfeld, das verantwortlich für den langreichweitigen Streumechanismus mit dem einfallenden Elektron ist, über kurze Distanzen abschirmen. In den Verlust-Spektren könnten dann, wenn überhaupt, nur sehr schwache Signale beobachtet werden [12, 18].

Eine derartige Abschirmung wurde von Dubois und Rowe für dünne metallische NiSi₂ Schichten auf Si(111) gefunden. Den Oberflächenphononen zugeordnete Banden sind im HREEL-Spektrum von NiSi₂ nur als äußerst schwache Strukturen zu sehen, die einem kontinuierlichen Verlustkontinuum zu hohen Energien hin überlagert sind [200].

Die leichte Verbreiterung der elastischen Bande im Energieverlust-Spektrum von β -FeSi₂ ist auf die hohe Anzahl freier Ladungsträger ($p \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} / \text{Vs}$) im β -FeSi₂ und somit auf Vielfachstreuung an freien, thermisch aktivierten Ladungsträger zurückzuführen [185].

Zusammenfassung

Die Disilizide γ -FeSi₂ und β -FeSi₂ sind anhand ihrer HREEL-Spektren klar zu unterscheiden. Im Verbindungs-Halbleiter β -FeSi₂ zeigen die beobachteten **Fuchs-Kliewer Phononen** deutlich das halbleitende elektronische Verhalten. Im Unterschied dazu schirmen im metallischen γ -FeSi₂ die freien Ladungsträger das Dipolfeld, induziert von optischen Phononen, über kurze Distanzen ab, so daß **keine Oberflächenphononen** zu beobachten sind. Lediglich eine deutliche Verbreiterung der elastischen Bande durch Vielfachanregungen von Plasmonen in einem zwei-dimensionalen elektronischen System bzw. Drude-Dämpfung innerhalb des Leitungselektronensystems ist zu beobachten. γ -FeSi₂ und FeSi sind anhand ihrer Verlust-Spektren nicht zu unterscheiden.

4.4 Grundlagen der Simulation der HREEL-Spektren

Die inelastische Streuung niederenergetischer Elektronen an einer Festkörperoberfläche in einem kleinen Winkelbereich um den Spiegelreflex wird semiklassisch gut beschrieben durch die langreichweitige Wechselwirkung mit den mit elementaren Anregungen im Festkörper verbundenen Dipolfeldern.

Die Berechnung der Energieverlust-Spektren von Eisensilizidschichten auf Si(111) erfolgt numerisch mit einem von Lambin und Vigneron entwickelten Programm [201, 111], welches auf der in Kap. 2.2.1 dargestellten Theorie der Dipolstreuung an Mehrschicht-Strukturen basiert. In diesem Programm werden sowohl die Poissonverteilung von Mehrfachverlusten und -gewinnen als auch die Faltung des Spektrums mit der Spektrometertransmission berücksichtigt.

In die Berechnung gehen dabei neben der Kinematik des Streuexperiments Angaben über den Schichtaufbau und die dielektrischen Funktionen der Einzelschichten ein. Die dielektrische Funktion einer Einzelschicht berechnet sich aus den Beiträgen der

Phononen und Elektronen $\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \chi_{ph}(\omega) + \chi_{el}(\omega)$ gemäß Gl.(2.22) und Gl.(2.25):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{k=1}^n \frac{Q_k \omega_{TO,k}^2}{\omega_{TO,k}^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p \omega} \quad (4.5)$$

ϵ_{∞} : hochfrequenter Grenzwert von $\epsilon(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$

Q_k : Oszillatorstärke

$\omega_{TO,k}$: Frequenz einer transversal-optischen Schwingungsmode

γ_k : Dämpfungskonstante eines Lorentzoszillators

ω_p : Plasmafrequenz

γ_p : ohmsche Dämpfungskonstante

Für eine beliebige, lateral homogene Schichtstruktur wird aus den dielektrischen Funktionen der Einzelschichten unter Beachtung der entsprechenden Grenzflächenbedingungen eine effektive dielektrische Funktion ermittelt und anschließend das Spektrum berechnet.

Die dielektrische Funktion von halbleitendem β -FeSi₂ wird aus optischen Transmissions- und Reflektions-Messungen an dünnen polykristallinen β -FeSi₂ Schichten auf SiO₂ im fernen Infrarot von Guizetti et.al. [199] bestimmt. Dies ist möglich, da die Fuchs-Kliwer Phononen die Repräsentanten von Volumeneigenschaften an der Oberfläche sind. Aus dem Fit an die experimentellen Daten ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Phononoszillator-Parameter für 6 Oszillatoren und die hochfrequente Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{\infty} = 12$) [12]:

Oszillator#	ω_{TO} [meV]	Q	γ [meV]
1	32.4	1.589	1.942
2	36.6	2.347	1.245
3	38.1	3.655	0.951
4	42.6	1.277	1.277
5	48.6	0.426	2.916
6	52.6	0.490	1.576

Diese charakteristischen Lorentzoszillatoren beschreiben die transversal optischen Phononen in β -FeSi₂.

Die Plasmafrequenz ω_p und die ohmsche Dämpfungskonstante γ_p berechnen sich aus der Ladungsträgerkonzentration n und der Beweglichkeit μ bzw. der Leitfähigkeit σ gemäß Gl.(2.26):

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_F^* \epsilon_0}} \quad \text{und} \quad \gamma_p = \frac{e}{m_F^* \mu} = \frac{ne^2}{m_F^* \sigma} \quad (4.6)$$

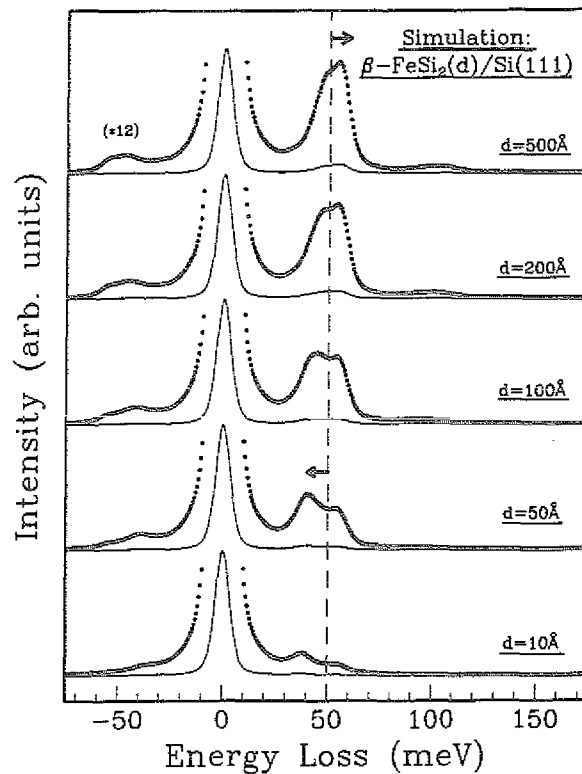


Abb. 4.4: Simulation von HREEL-Spektren für verschieden dicke Schichten β -FeSi₂ auf Si.

- n : Volumendichte der freien Ladungsträger
- m_F^* : effektive Masse der Elektronen/Löcher an der Fermikante
- μ : Beweglichkeit der Ladungsträger
- σ : Leitfähigkeit

Nimmt man experimentelle Literaturdaten zur Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von β -FeSi₂ ($p \simeq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p \simeq 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [26] und $m_f^* \simeq 0.85 m_0$ [8]), ergibt sich ein zusätzlicher Plasmonbeitrag mit:

Plasmon - β -FeSi ₂	$\omega_p [\text{meV}]$	$\gamma_p [\text{meV}]$
β -FeSi ₂	90.07	214

Für γ -FeSi₂ lassen sich Plasmafrequenz und Dämpfungskonstante aus Hall-Effekt- und Leitfähigkeits-Messungen von Onda et.al. [14] ($p \simeq 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \simeq 480 \mu\Omega \text{ cm}$) berechnen:

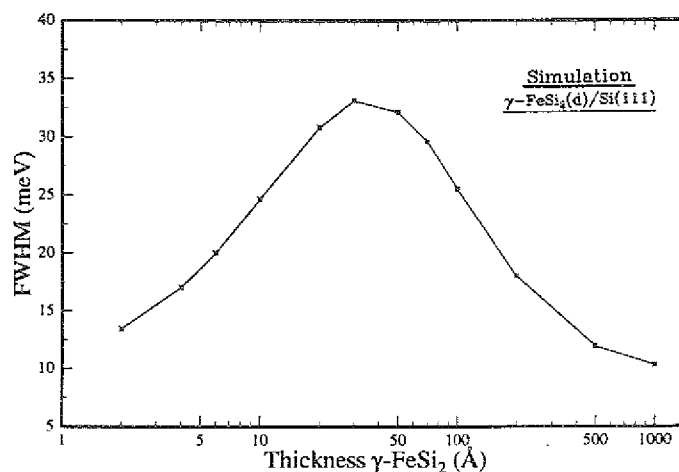


Abb. 4.5: Halbwertsbreite der elastischen Bande in Simulationen der HREEL-Spektren von γ -FeSi₂ für verschieden dicke Schichten auf Si.

Plasmon - γ -FeSi ₂	ω_p [meV]	γ_p [meV]
γ -FeSi ₂	6190	1319

Die Ergebnisse der Rechnungen für β - und γ -FeSi₂ sind in Abb. 4.3 eingetragen und als gestrichelte Linien gekennzeichnet. Sie stimmen sehr gut mit den gemessenen Spektren überein. Die oben angeführten Phononoszillatoren und Drude-Parameter beschreiben somit sehr gut die gemessenen Verluststrukturen. Aufgrund der endlichen Auflösung des Spektrometers (≈ 9 meV) werden die sechs in Abständen von ca. 4 meV liegenden Phononen von β -FeSi₂ nicht aufgelöst, sondern bilden die verhältnismäßig breite Verlust-Struktur bei ca. 52.5 meV und den Doppelverlust bei 105 meV sowie die Gewinnbande bei -52.5 meV. Für das Verlust-Spektrum von γ -FeSi₂ wird die Verbreiterung der elastischen Bande und der Abfall wie $1/\hbar\omega$ ebenfalls sehr gut durch die Simulation reproduziert.

Simulationen für verschieden dicke Schichten β -FeSi₂ auf Si(111) sind in Abb. 4.4 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß die energetische Lage des Schwerpunkts der den Fuchs-Kliewer Phononen zugeordneten Bande von der Dicke der β -FeSi₂ Schicht abhängt. Sie verschiebt sich mit steigender Schichtdicke zu höheren Energien hin (50 $\rightarrow$ 52.5 meV). Dies wurde experimentell auch in HREEL-Messungen von Stuhlmann et.al. [202] bestätigt. Unter der Annahme einer homogenen Schicht lassen sich aus der Intensität der Phonon-Bande und seiner energetischen Lage somit indirekt Rückschlüsse auf die Dicke der β -FeSi₂ Schicht ziehen.

In Abb. 4.5 ist die Halbwertsbreite der elastischen Bande aus der Simulation von verschieden dicken γ -FeSi₂ Schichten auf Si aufgetragen. Auch in diesem Fall ist eine deutliche Korrelation zwischen der Halbwertsbreite und der Dicke der γ -FeSi₂ Schicht zu beobachten.

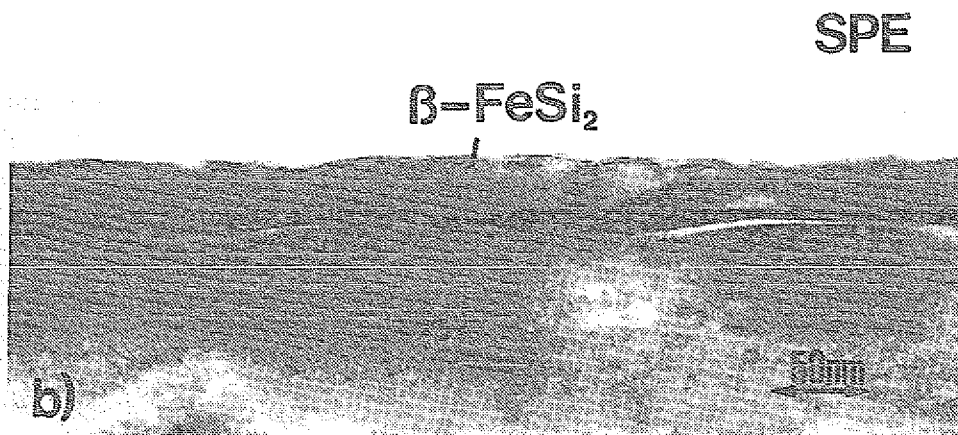
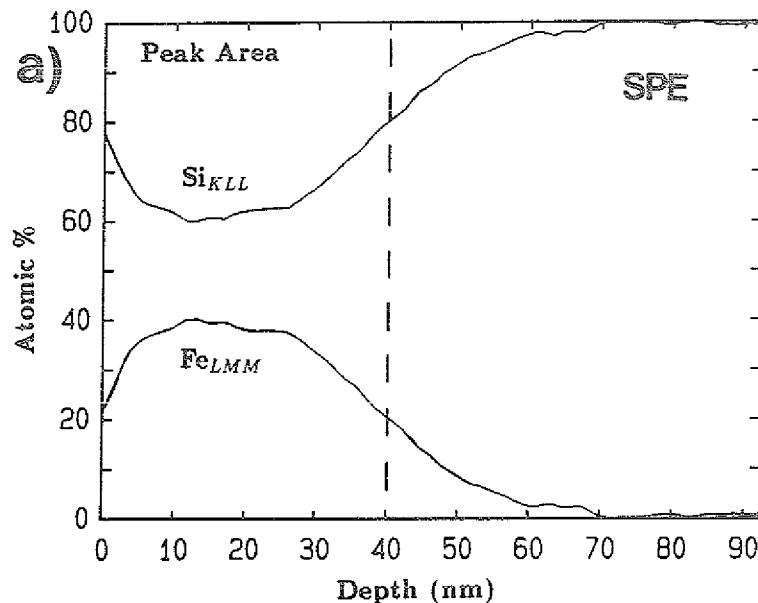


Abb. 4.6: (a) Tiefenaufgelöste Auger-Analyse einer bei $T=550^\circ\text{C}$ mit SPE gewachsenen ca. $420\text{\AA}$ dicken $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht auf Si(111). Dargestellt ist die Intensität der hochenergetischen Si- und Fe-Übergänge, umgerechnet auf at%. Deutlich zu sehen ist ein Konzentrationsgradient des Fe in das Si-Substrat oberhalb $d=30\text{nm}$. (b) TEM-Querschnitts-Aufnahme der gleichen Probe.

4.5 Morphologie

Abb. 4.6 (a) u. (b) zeigen die Ergebnisse von morphologischen Untersuchungen an einer $420\text{\AA}$ dicken Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ auf Si(111), die durch Festphasen-Epitaxie (SPE) bei $T=550^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Zum Vergleich ist in Abb. 4.7 die TEM-Aufnahme ei-

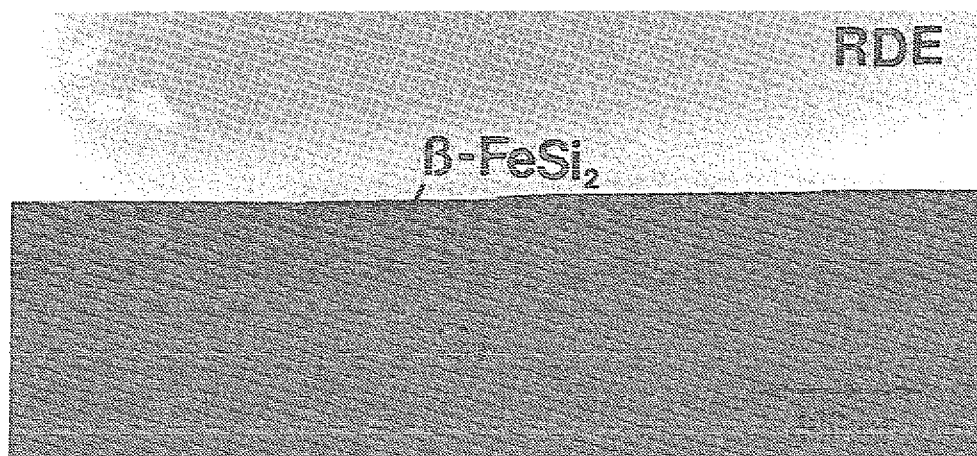


Abb. 4.7: TEM-Querschnitts-Aufnahme einer bei $T=550^{\circ}\text{C}$ mit RDE hergestellten ca. $500\text{\AA}$ dicken Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ auf $\text{Si}(111)$.

ner $500\text{\AA}$ dicken Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ dargestellt, die mittels Reaktiver Deposition (RDE) ebenfalls bei $T=550^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurde.

Die TEM-Querschnittsaufnahme Abb. 4.6 (b) der SPE-Probe zeigt eine raue Grenzfläche und eine Tendenz zur Inselbildung. Diese Merkmale sind charakteristisch für SPE-Proben mit Schichtdicken oberhalb $d=300\text{\AA}$ (siehe Kap. 2.1.2). Die Oberfläche ist relativ glatt. Die Auger-Tiefenprofil-Analyse dieser Probe in Abb. 4.6 (a) ergibt ebenfalls, daß der Übergang $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ -Substrat nicht abrupt ist, sondern über einen Bereich von $d \approx 300\text{\AA}$ 'verschliffen' ist. Dies bestätigt die in der TEM-Aufnahme gefundene Schichtdickenvariation aufgrund der sehr rauhen Grenzfläche zum Substrat auch auf einer makroskopischen Skala.

Im Unterschied dazu zeigt die TEM-Querschnitts-Aufnahme einer RDE-Probe (Abb. 4.7) auf einer mikroskopischen Skala sehr wohl eine scharfe Grenzfläche Schicht/Substrat. Die Schicht besteht aus zusammengewachsenen großen, epitaktischen Kristalliten. Makroskopisch ergibt sich wegen der unterschiedlichen Dicke verschiedener kristalliner Körner wiederum eine leichte Rauigkeit an der Grenzfläche zum Substrat.

Kapitel 5

Ergebnisse der Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE)

Die in Kap. 2.4 dargelegten theoretischen Überlegungen liefern deutliche Hinweise darauf, daß sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 als Prozeßgase für die Epitaxie von $\beta\text{-FeSi}_2$ eignen.

In diesem Kapitel werden nun systematische morphologische und elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE) mit diesen Verbindungen vorgestellt. Unterstützt werden die experimentellen Befunde durch Simulationen ausgewählter HREEL-Spektren und einiger HRTEM-Bilder. Es wurde ein weiter Temperaturbereich untersucht: $T_{\text{growth}} = 350 - 800^\circ\text{C}$. Variiert wurde zusätzlich die Dicke der abgeschiedenen Filme: $d = 10 - 2000 \text{ \AA}$, das Partialdruckverhältnis: $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1 : 0..1 : 10$ und die Grenzflächenbedingungen zu Wachstumsbeginn. Die Ergebnisse werden belegen, daß die Präparation von epitaktischen β -Eisendisilizidschichten mit diesem Verfahren möglich ist.

5.1 Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur

5.1.1 Temperaturbereich $T_{\text{growth}} = 450 - 550^\circ\text{C}$

Erste Untersuchungen überdecken den Temperaturbereich $T = 450 - 550^\circ\text{C}$. Es wird jeweils Silan im Überschuß angeboten, das Partialdruckverhältnis $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4)$ beträgt $1 : 2..1 : 5$. Die Depositionszeit ist $t = 30 \text{ min}$; zum genauen experimentellen Vorgehen bei der Deposition siehe Kap. 3.2.2. Es sind keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Partialdruckverhältnissen, $1 : 2$ und $1 : 5$, hinsichtlich der elektronischen und morphologischen Eigenschaften der abgeschiedenen Proben zu beobachten. Die Dicke der Proben wurde mit RBS zu $d \approx 100 - 200 \text{ \AA}$ ermittelt.

Für die ersten Untersuchungen wurde der Temperaturbereich von $T = 450 - 550^\circ\text{C}$ dabei in Analogie zu RHEED- und Photoemissions-Untersuchungen von Chevrier und Le Tanh et.al. [94, 95] ausgewählt. Ihre Studien zeigen, daß z.B. mit der Reaktiven Deposition (RDE) und der MBE bei solch niedrigen Temperaturen die Abscheidung von $\beta\text{-FeSi}_2$ möglich ist.

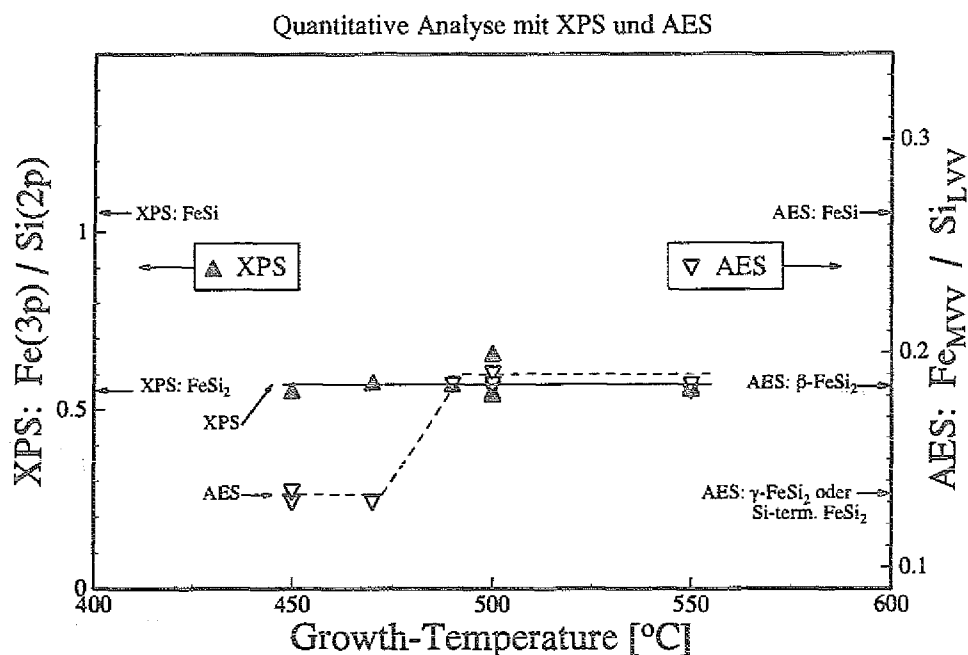


Abb. 5.1: Intensitätsverhältnis $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Si}}$ der Fe(3p)- zur Si(2p)-Rumpfniveaulinie aus XPS-Messungen (∇ , linke Skala) und der Fe_{MVV} - zur Si_{LVV} -Auger-Linie (Δ , rechte Skala) für verschiedene mit GSMBE hergestellte Proben ($d \approx 100\text{\AA}$). Durch Pfeile am Rand sind zusätzlich charakteristische Intensitätsverhältnisse von SPE-Proben markiert.

Experimentelle Ergebnisse

Quantitative Analyse mit AES und XPS

Abb. 5.1 zeigt die Intensitätsverhältnisse charakteristischer Auger- und XPS-Linien, die zur quantitativen Analyse der Oberfläche eingesetzt werden. Zusätzlich eingetragen sind typische Intensitätsverhältnisse für die Phasen FeSi, $\beta\text{-FeSi}_2$ und Si-terminiertes FeSi_2 , die den in Kap. 4.1 vorgestellten Eichmessungen an SPE-Proben (Abb. 4.1) entnommen sind.

Das Verhältnis der Fe(3p)- zur Si(2p)-Rumpfniveaulinie aus XPS-Messungen ergibt im Temperaturbereich $T=450\text{--}550^\circ\text{C}$ einen Wert von 0.55, der eindeutig einer Zusammensetzung der Proben von $\text{Fe}:\text{Si} = 1:2$ zuzuordnen ist.

Die Auger-Analyse zeigt für $T < 490^\circ\text{C}$ ein Verhältnis der Fe_{MVV} - zur Si_{LVV} -Linie von ca. 0.13, das charakteristisch für eine Si-Anreicherung einer FeSi_2 Oberfläche ist. Oberhalb $T \geq 490^\circ\text{C}$ beträgt das Verhältnis ca. 0.185, ein Wert, der dem einer $\beta\text{-FeSi}_2$ Oberfläche entspricht.

Elektronische Eigenschaften: UPS- und HREEL-Messungen

Abb. 5.2 zeigt eine Sequenz normierter UPS (a) und HREEL-Spektren (b), aufgenommen bei R.T. am Ende verschiedener Wachstumsexperimente bei unterschiedlichen

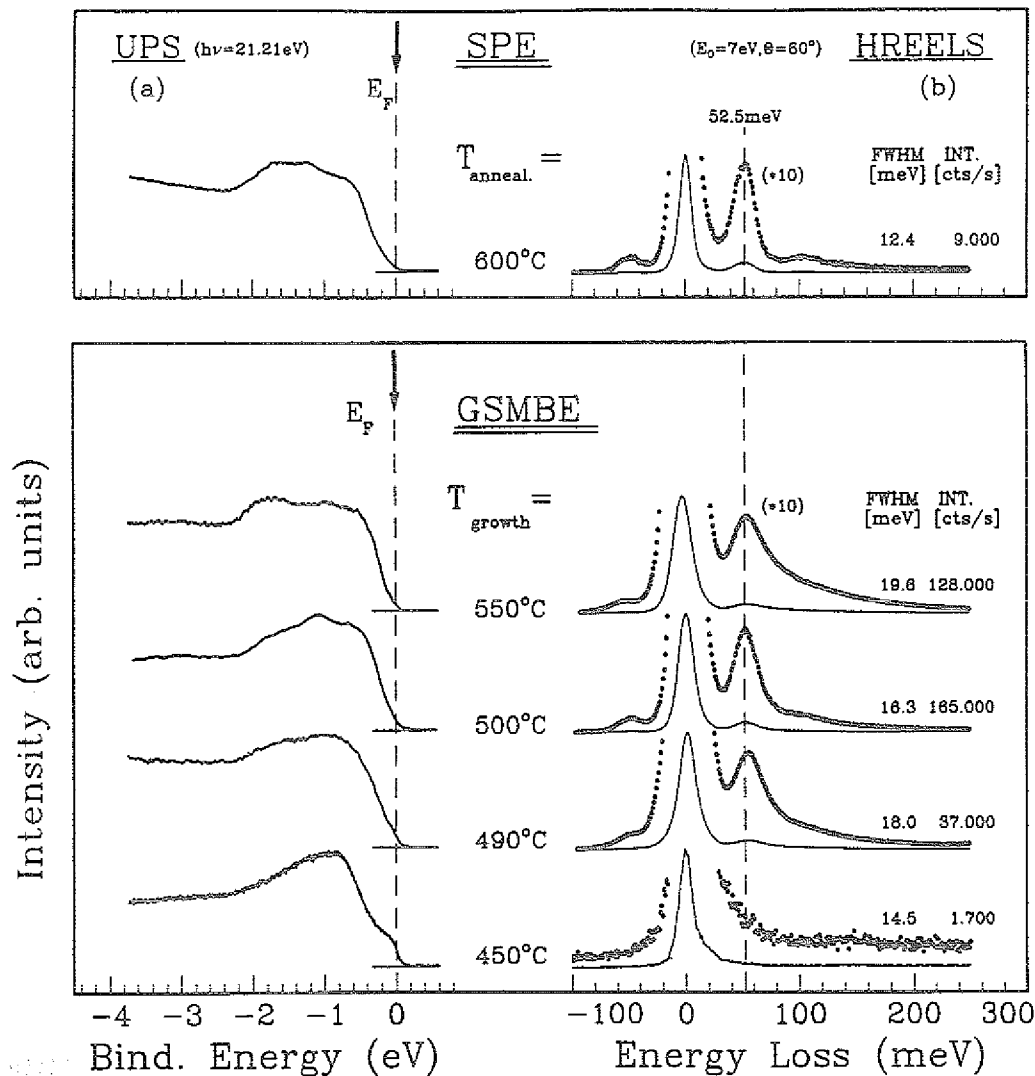


Abb. 5.2: (a) UPS-Valenzband-Spektren von FeSi₂/Si(111) Heterostrukturen, die unter ähnlichen Abscheidebedingungen ($t=30\text{ min}$, $p(\text{Fe}(\text{CO})_5):p(\text{SiH}_4) = 1:2..1:5$) mit der GSMBE bei verschiedenen Substrattemperaturen ($T=450-550^\circ\text{C}$) abgeschieden wurden. Die Intensität der Spektren ist normiert auf den Maximalwert im betrachteten Energiebereich.

(b) Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektren der gleichen Proben wie in (a). Die Spektren sind normiert auf die Maximalintensität der elastischen Bande. Die gepunkteten Linien entsprechen einer Vergrößerung um den Faktor 10.

Zum Vergleich sind oben analoge Spektren einer mit SPE hergestellten 420 Å dicken $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht auf Si(111) abgebildet.

Substrattemperaturen im Vergleich zu den Spektren einer mit Festphasen-Epitaxie

(SPE) hergestellten β -FeSi₂ Schicht auf Si(111). Die UPS-Spektren zeigen die besetzten Zustände in der Nähe des Valenzbandmaximums bis -4eV; die Energieverlust-Daten überdecken den Bereich von Anregungen im fernen Infrarot. Anhand der spektroskopischen Daten können wiederum zwei Temperaturbereiche identifiziert werden.

$T_{growth}=450^{\circ}\text{C}$: Die mit UPS ermittelte Zustandsdichte zeigt eine klare Fermikante und eine Hauptemissionsstruktur bis etwa -2.2eV Bindungsenergie.

Das HREEL-Spektrum hat einen strukturlosen Verlauf (kein Phonon). Die Halbwertsbreite der elastischen Bande (FWHM) ist gegenüber der apparativen Auflösung ($\simeq 9$ meV) verbreitert und ein monoton abfallendes Verlustkontinuum bis etwa $\hbar\omega=100$ meV ist zu beobachten.

$T_{growth}=490 - 550^{\circ}\text{C}$: Mit steigender Temperatur ändert sich die Form des Valenzband-Spektrums. Insbesondere tritt an die Stelle des metallischen Charakters der Oberfläche eine Valenzbandkante ca. 100meV oberhalb der Fermienergie. Im Vergleich zum UPS-Spektrum von β -FeSi₂ (oben) ist die Zustandsdichte bei E_F daher leicht erhöht. Ansonsten ist die breite Emissionsstruktur bis -2.5eV Bindungsenergie ähnlich der von β -FeSi₂ (oben).

In den Energieverlust-Spektren ist die elastische Bande im Vergleich zur Spektrometerauflösung deutlich verbreitert. Einem hohen, monoton abfallenden Verlustkontinuum, das sich bis jenseits $\hbar\omega=200$ meV erstreckt, ist eine für ein Oberflächenphonon charakteristische Verlust-Struktur bei ca. 55meV überlagert und eine entsprechende Bande auf der Gewinnseite ist bei -55meV sichtbar. Diese Struktur, ein 'Fingerprint' der β -FeSi₂ Phase, ist ebenso verbreitert wie die elastische Bande.

Im Verlust-Spektrum der mit SPE hergestellten Probe dagegen fehlt der hohe Untergrund. Die Phonon-Bande liegt bei ca. 52.5meV.

TEM/HRTEM-Messungen

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an einer Probe, die mit der GSMBE bei $T_{growth}=500^{\circ}\text{C}$ abgeschieden und anschließend bei $T=600^{\circ}\text{C}$ für 10min getempert wurde, sind in den Abb. 5.3 u. 5.4 abgebildet.

Das Übersichts-TEM-Bild in Abb. 5.3 (A) zeigt eine kontinuierliche Schicht einheitlicher Dicke (8-10 nm) mit einer scharfen Grenzfläche zum Si(111) Substrat. Des weiteren können kristalline Domänen mit einer typischen lateralen Ausdehnung im Bereich 100nm - 1 μm identifiziert werden.

Eine hochauflösende Querschnittsaufnahme des Grenzflächenbereichs ist in (B) dargestellt. Der Elektronenstrahl ist parallel zur Si<112> Zonenachse orientiert. Die obersten acht (111)-Ebenen des Si-Substrats und senkrecht dazu die Si(2 $\bar{2}$ 0)-Ebenen sind klar aufgelöst. Darüber geht die Auflösung für etwa zwei Si(111)-Lagen verloren, was auf eine verzerrungsabbauende Relaxation an der Grenzfläche hinweist [203]. Weiter oben sind 2-3 Schichten zu sehen, die gleiche Gitterabstände aufweisen wie das Si, jedoch einen merklich dunkleren Kontrast als das Si-Substrats zeigen. Eine dünne, durchgehende Schicht mit dunklem Kontrast an der Grenzfläche zum Substrat kann auch im Übersichts-TEM-Bild (A) - markiert durch einen Pfeil - beobachtet werden.

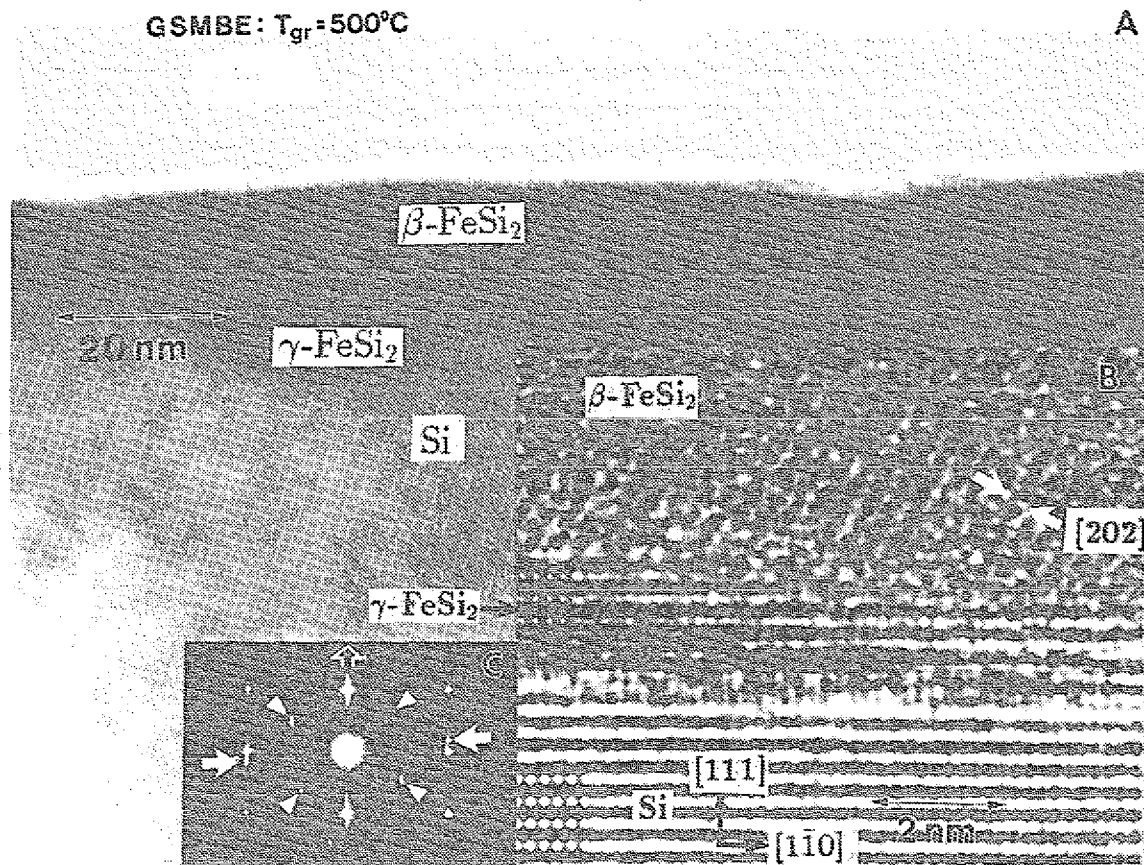


Abb. 5.3: (A) TEM-Querschnittsaufnahme (Si $\langle 11\bar{2} \rangle$ Zonenachse) einer Schicht FeSi_2 auf Si(111), die mit GSMBE bei $T=500^\circ\text{C}$ präpariert wurde. Der Pfeil markiert die scharfe Grenzfläche zwischen der FeSi_2 Schicht und dem Si-Substrat. Die schmale, dunkle Linie, die sich über die ganze Probe erstreckt, kann $\gamma\text{-FeSi}_2$ zugeordnet werden.

(B) Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahme des Grenzflächenbereichs. Die weißen Pfeile markieren den Abstand der $\beta\text{-FeSi}_2$ (202)- oder (220)-Ebenen. Zusätzlich eingetragen ist eine Bild-Simulation der $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht und des Si(111)-Substrats (linker Bildrand).

(C) Optisches Diffraktogramm, erhalten durch eine Fourier-Transformation des Bereichs in (B). Die dreieckigen Symbole markieren Reflexe der $\beta\text{-FeSi}_2$ (202)- bzw. (220)-Ebenen, die geschlossenen Pfeile markieren die der $\beta\text{-FeSi}_2$ (040)- oder (004)-Ebenen. Der offene Pfeil zeigt in Wachstumsrichtung, Si(111).

Sie kann dem Wachstum der $\gamma\text{-FeSi}_2$ Phase in einer $\langle 11\bar{2} \rangle$ Zonenachse zugeordnet werden. Ihre CaF_2 -Struktur besitzt die gleiche Symmetrie wie Silizium und in Übereinstimmung mit der Theorie fast gleiche Gitterparameter ($a=0.5389\text{nm}$) [8].

Eine am linken Rand in Bild (B) eingefügte hochauflösende TEM-Bild-Simulation zeigt erkennbare Unterschiede zwischen Si-Substrat und $\gamma\text{-FeSi}_2$, die genauso auch im

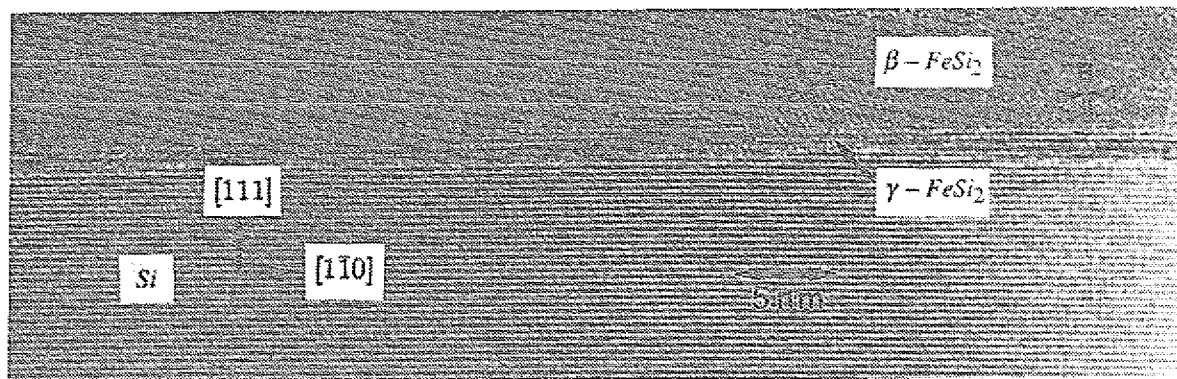


Abb. 5.4: Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahme des Grenzflächenbereichs der gleichen Probe wie in Abb. 5.3. Zwei Epitaxiebedingungen sind zu beobachten:

- (A) markiert den Abstand zweier β -FeSi₂ (202)- oder (220)-Ebenen,
- (B) markiert den Abstand zweier β -FeSi₂ (040)- oder (004)-Gitterebenen.

experimentellen Bild beobachtet werden. Dies belegt die Vermutung einer dünnen γ -FeSi₂ Schicht. Auf dieser γ -FeSi₂ Zwischenschicht wächst β -FeSi₂. Da β -FeSi₂ nicht mit einer niedrig indizierten Zonenachse parallel zum Elektronenstrahl orientiert ist, kann nur eine Gruppe von Gitterebenen aufgelöst werden, β -FeSi₂ (202) oder (220) (markiert durch weiße Pfeile). Diese sind wegen der fast identischen Gitterebenen-Abstände nicht zu unterscheiden.

Eine Analyse des optischen Diffraktogramms (C), aufgenommen von der Region die in (B) gezeigt ist, gibt weitere Informationen über die Epitaxie. Die dreieckigen Symbole (Δ) markieren Reflexe der β -FeSi₂ (220)- oder (202)-Ebenen. Die großen Pfeile ($\uparrow$) indizieren β -FeSi₂ (040)- oder (004)-Reflexe. Die epitaktische Beziehung zwischen β -FeSi₂ und Si-Substrat kann direkt hergeleitet werden. In diesem Fall ist β -FeSi₂ (100) parallel (leicht verkippt) zur Si(111)-Ebene orientiert. Die azimutale Orientierung in der Substratebene ist β -FeSi₂ $\langle 010 \rangle$ bzw. $\langle 001 \rangle$ parallel zu einer der drei äquivalenten Si $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtungen.

Abb. 5.4 zeigt einen größeren Ausschnitt der HRTEM-Aufnahme in Abb. 5.3. Am rechten Bildrand zu erkennen ist eine weitere - von mit SPE gewachsenen Proben bekannte [9] - epitaktische Orientierung: β -FeSi₂ (101) bzw. (110) $\parallel$ Si(111). Die Pfeile markieren die β -FeSi₂ (040)- bzw. (004)-Gitterebenen senkrecht zu diesen Ebenen-Scharen. Die Schicht ist also insgesamt nicht einheitlich epitaktisch. Zusätzlich erkennt man, daß die γ -FeSi₂ Zwischenschicht durchgehend meist ca. 2ML dick ist. Im Abstand von 40 - 50nm treten breite 'Ausbeulungen' auf, die eine Dicke von 3 - 5ML haben. Unterhalb des Bereichs, in dem die epitaktische Orientierung β -FeSi₂ (101) $\parallel$ Si(111) ist, kann γ -FeSi₂ an der Grenzfläche weder eindeutig nachgewiesen noch ausgeschlossen werden.

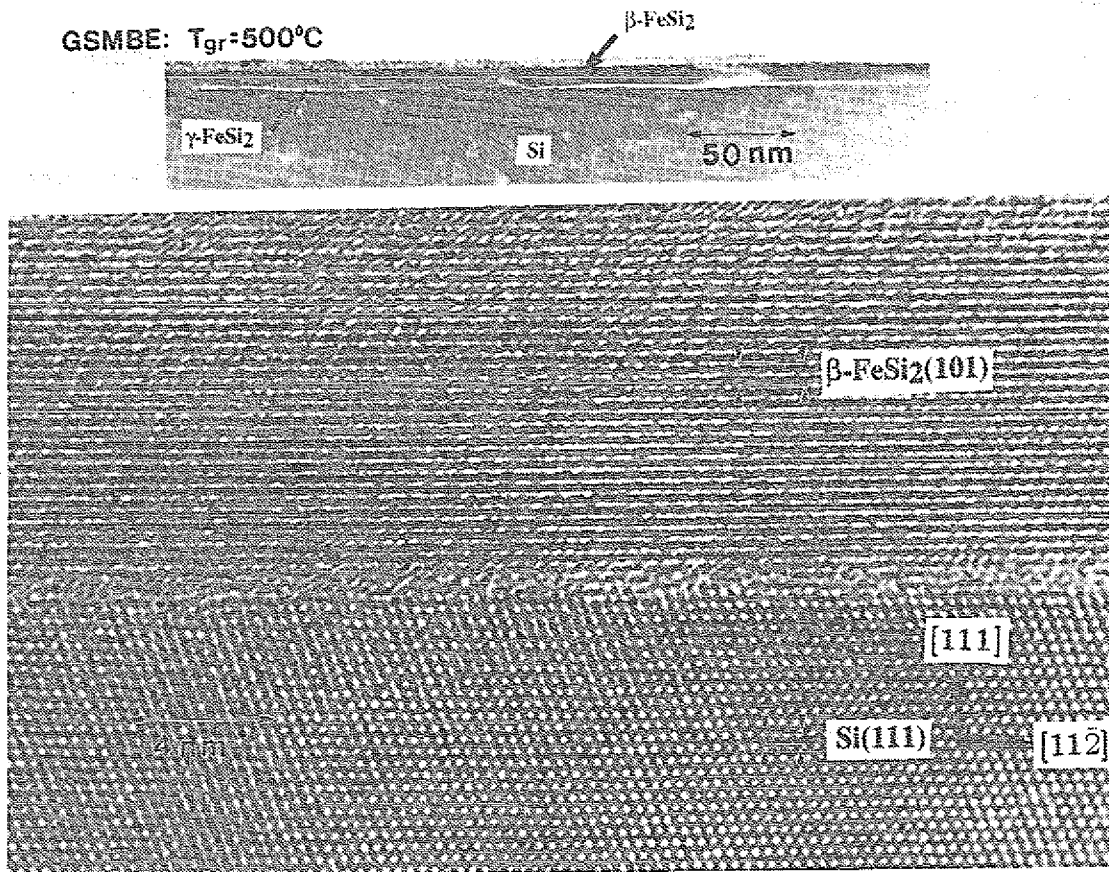


Abb. 5.5: Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahme ($\text{Si } \langle 1\bar{1}0 \rangle$ Zonenachse) des Grenzflächenbereichs einer ebenfalls bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe. $\beta\text{-FeSi}_2$ ist entlang der $\langle \bar{1}11 \rangle$ Zonenachse orientiert mit den (202)-Gitterebenen parallel zum $\text{Si}(111)$ Substrat. Ebenfalls sind die (220)-Ebenen, die einen Winkel von 67° mit den (202)-Ebenen einschließen, deutlich zu erkennen. Die Beobachtung der $\beta\text{-FeSi}_2 \langle \bar{1}11 \rangle$ Zonenachse ist konsistent mit der epitaktischen Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2 (101) \parallel \text{Si}(111)$ mit einer azimuthalen Orientierung von $\langle 010 \rangle \beta\text{-FeSi}_2 \parallel$ einer der $\text{Si} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtungen in der Substrat-Ebene.

Die hochauflösende TEM-Analyse einer anderen, ebenfalls bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe (Abb. 5.5) zeigt eine sehr gute Morphologie und epitaktisches Wachstum von $\beta\text{-FeSi}_2$ in der Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2 (101)$ oder $(110) \parallel \text{Si}(111)$. Die azimuthale Orientierung ist $\beta\text{-FeSi}_2 \langle 010 \rangle$ oder $\beta\text{-FeSi}_2 \langle 001 \rangle \parallel$ zu einer der $\text{Si} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtungen in der Substrat-Ebene. Die laterale Ausdehnung der Körner mit verschiedenen azimuthalen Orientierungen (texturierte Struktur) ist in der Größenordnung einiger 100nm. Eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht im Grenzflächenbereich kann - eventuell aufgrund einer unterschiedlichen Si-Zonenachse im Vergleich zu den anderen TEM-Aufnahmen - nicht beobachtet werden.

Diskussion

Das Verhältnis der mit XPS gemessenen Si(2p)- und Fe(3p)-Rumpfniveaulinien zeigt für $T \geq 450^\circ\text{C}$ immer eine Proben-Zusammensetzung von FeSi_2 . Dies wurde ex-situ mit Rutherford-Rückstreuung verifiziert.

Die TEM-Analyse einer bei $T=500^\circ\text{C}$ (Abb. 5.3) abgeschiedenen Schicht ergab zweifelsfrei eine Schichtfolge Si(111)-Substrat / 2-5ML $\gamma\text{-FeSi}_2$ / 80Å $\beta\text{-FeSi}_2$. Dieser ungewöhnliche Wachstumstyp, die Koexistenz der metastabilen γ - und der Gleichgewichts- β -Phase ist verknüpft mit der totalen Energie der FeSi_2 Gesamtschicht.

Zu Depositionsbeginn ist das Wachstum der verspannten γ -Phase auf Si(111) im Vergleich zur Gleichgewichts- β -Phase energetisch favorisiert. Die Ursache ist eine Verringerung der Grenzflächenenergie aufgrund der geringeren Gitterfehlانpassung des kubischen $\gamma\text{-FeSi}_2$ zum Si(111)-Substrats ($<1\%$). Diese erlaubt die Bildung einer kohärenten Grenzfläche, die eine niedrigere freie Energie (elastische Energie) hat.

Ab einer kritischen Dicke $d_c \approx 3\text{ML}$ wird die Verzerrungsenergie durch die Verformung der thermodynamisch stabilen $\beta\text{-FeSi}_2$ Struktur (Volumenenergie) zu groß. Die Schicht bildet zuerst 'Ausbeulungen'. Anschließend beginnt die stabile $\beta\text{-FeSi}_2$ Phase zu wachsen. Diese Ausbeulungen sind typisch für einen Spannungsabbau in einer hochverspannten Schicht. Ein Studium der elastischen Relaxation z.B. in verspannten Si-Ge Schichten zeigt ein ähnliches 'buckling' vor Erreichen der kritischen Schichtdicke. Diese Spannungen führen in der $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht in bestimmten Abständen zur beobachteten Hügelbildung. Eine Umwandlung der $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht zu $\beta\text{-FeSi}_2$ würde ein Anwachsen der totalen Energie der Gesamtschicht - bestehend aus der Verzerrungsenergie und den Beiträgen der inneren Energie - bewirken. Daher bleibt die dünne $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht selbst nach Heizen auf $T=600^\circ\text{C}$ 'interface-stabilisiert'.

Die gleiche Schichtfolge in diesem Temperaturbereich wurde auch in RHEED- und Photoemissions-Studien von Le Tanh et.al. [94] zur Reaktiven Deposition (RDE) und von Chevrier et.al. [95] zur MBE von FeSi_2 gefunden. Die Autoren gehen jedoch aufgrund der von ihnen verwendeten rein oberflächensensitiven Analysemethoden von einer Relaxation der $\gamma\text{-FeSi}_2$ Phase zu $\beta\text{-FeSi}_2$ aus.

Die epitaktische Orientierung von $\beta\text{-FeSi}_2$ relativ zum Si(111)-Substrat ist innerhalb einer Probe und bei ähnlichen Präparationsbedingungen im Temperaturbereich $T_{\text{growth}}=500-600^\circ\text{C}$ von Probe zu Probe unterschiedlich. Es wurden folgende Orientierungen auf Si(111) gefunden (vgl. Abb. 5.3-5.5):

$\beta\text{-FeSi}_2$ (101) bzw. (110) $\parallel$ Si(111) und
 $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111).

Prägnant ist, daß die epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111) immer mit einer eindeutig nachzuweisenden $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht verknüpft ist. In Bereichen, in denen die Epitaxiebedingung $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) $\parallel$ Si(111) gilt, konnte $\gamma\text{-FeSi}_2$ nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Man beobachtet also eine deutliche Korrelation zwischen der epitaktischen Orientierung und dem Vorhandensein einer $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht.

Für Temperaturen oberhalb $T \geq 490^\circ\text{C}$ impliziert auch die Beobachtung der *Fuchs-Kliwer Phononen* in den HREEL-Spektren eindeutig die Anwesenheit von $\beta\text{-FeSi}_2$ an

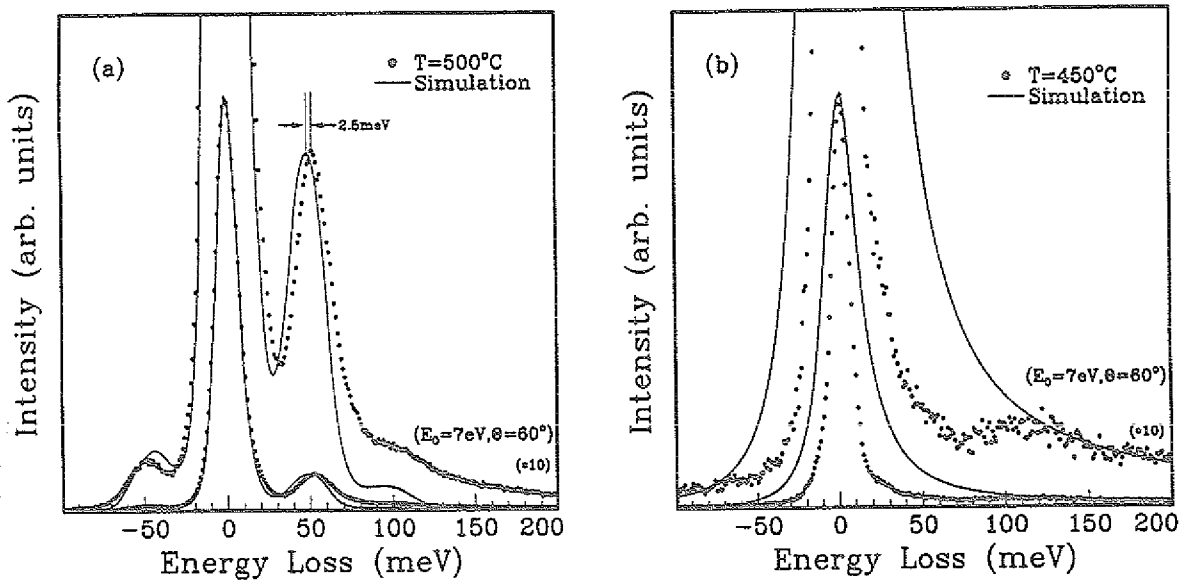


Abb. 5.6: (a) HREEL-Spektrum einer mit GSMBE bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe und eine vergleichende Simulation der Schichtstruktur $80\text{\AA} \beta\text{-FeSi}_2 / 5\text{\AA} \gamma\text{-FeSi}_2 / \text{Si}(111)$. Die energetische Position der Phonon-Banden stimmt nicht überein. Der monoton abfallende Untergrund zu höheren Verlustenergien kann nicht simuliert werden. (b) HREEL-Spektrum einer mit GSMBE bei $T=450^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe und eine vergleichende Simulation einer Schichtstruktur $100\text{\AA} \gamma\text{-FeSi}_2 / \text{Si}(111)$. Die Halbwertsbreite der elastischen Bande stimmt nicht überein. Vor allem der theoretisch berechnete Abfall $\propto 1/\hbar\omega$ bis $\hbar\omega > 200\text{meV}$ wird experimentell nicht beobachtet.

der Oberfläche. Die zusätzliche Annahme einer metallischen $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht zwischen Si-Substrat und $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht - wie in TEM nachgewiesen - reicht jedoch nicht aus, um den Verlauf der Energieverlust-Spektren für diesen Temperaturbereich zu erklären. So ist es nicht möglich, eine Simulation des HREEL-Spektrums auf der Basis der in TEM ermittelten Schichtstruktur: $\beta\text{-FeSi}_2$ ($80\text{\AA}$) / $\gamma\text{-FeSi}_2$ ($5\text{\AA}$) / Si(111)-Substrat mit dem experimentellen HREEL-Spektrum in Übereinstimmung zu bringen. Eine $3\text{-}7\text{\AA}$ dicke metallische Schicht $\gamma\text{-FeSi}_2$ an der Grenzfläche zum Substrat bewirkt zwar die beobachtete Verbreiterung der elastischen Bande (siehe Abb. 5.6 (a)) durch Anregung niederenergetischer Plasmonmoden an der Grenzfläche zwischen der metallischen $\gamma\text{-FeSi}_2$ und der halbleitenden $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht, erklärt jedoch weder das der Phonon-Bande unterlegte Verlustkontinuum bis $\hbar\omega > 250\text{meV}$, noch die Verschiebung der Lage der Phonon Verlust-Bande ($52.5 \rightarrow 55\text{meV}$) und ihre Verbreiterung.

Diese Verluststrukturen müssen auf eine geänderte elektronische Struktur der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht zurückgeführt werden. Anscheinend bewirkt die $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht eine signifikante Verzerrung der Gitterstruktur des aufwachsenden $\beta\text{-FeSi}_2$ (siehe auch

die verschiedenen Epitaxiebedingungen), die auch eine Veränderung der elektronischen Struktur zur Folge hat. Dies koinzidiert auch mit der erhöhten Zustandsdichte am Fermi-niveau und der leichten Verschiebung des Valenzbandmaximums im Vergleich zum Valenzband-Spektrum der mit SPE hergestellten Probe. Aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der UPS hat die γ -FeSi₂ Zwischenschicht keinen Einfluß auf die Struktur der Valenzband-Spektren.

Bei einer Wachstumstemperatur von $T < 490^\circ\text{C}$ ist die Oberfläche der abgeschiedenen Eisendisilizidschichten nach Analyse der AES-Messungen deutlich Si-terminiert und zeigt in UPS eine für Metalle typische Fermikante. Die Ähnlichkeit der Struktur am Valenzbandmaximum im UPS-Spektrum einer bei $T = 450^\circ\text{C}$ mit GSMBE abgeschiedenen 95Å dicken Probe in Abb. 5.2 mit der einer dünnen Schicht γ -FeSi₂, die mit SPE gewachsen wurde (Abb. 4.2), legt die Identifizierung des abgeschiedenen Films mit γ -FeSi₂ nahe. Dies würde auch mit Beobachtungen von Onda et.al. [15, 14] übereinstimmen, die zeigen, daß die maximal stabile Schichtdicke von γ -FeSi₂ mit sinkender Temperatur zunimmt. Das HREEL-Spektrum ist ebenfalls charakteristisch für eine metallische Oberfläche. β -FeSi₂ ist auszuschließen, da keine Phonon-Banden zu beobachten sind.

Versucht man jedoch das HREEL-Spektrum unter der Annahme einer 100Å dicken Schicht γ -FeSi₂ auf Si(111) zu simulieren, gelingt das nicht. Weder die Breite der elastischen Bande (exp.: 14.5meV $\leftrightarrow$ theor.: 22meV) noch das Verlustkontinuum zu hohen Energien (exp.: bis $\hbar\omega \simeq 100\text{meV}$ $\leftrightarrow$ theor.: bis $\hbar\omega > 200\text{meV}$) mit dem theoretisch erwarteten Abfall wie $1/\hbar\omega$ stimmen überein (Abb. 5.6 (b)). Es handelt sich daher nicht um eine homogene Schicht γ -FeSi₂, sondern um eine anders geartete metallische FeSi₂ Schicht.

Zusammenfassung

Die quantitative Analyse mit XPS zeigt, daß die Schichtabscheidung mit GSMBE im Temperaturbereich $T = 450 - 550^\circ\text{C}$ eindeutig zum Wachstum von FeSi₂ führt. Die abgeschiedenen Schichten sind für $T \geq 500^\circ\text{C}$ homogen und haben eine scharfe Grenzfläche zum Si-Substrat.

Für $T_{\text{growth}} \geq 490^\circ\text{C}$ ergibt die kombinierte TEM- und HREELS-Analyse zumeist eine Schichtstruktur: $\sim 100\text{\AA}$ β -FeSi₂ / 2-5ML γ -FeSi₂ / Si(111). Die Stabilität der metallischen γ -FeSi₂ Phase an der Grenzfläche zum Substrat ist auf die verringerte Grenzflächenenergie aufgrund der geringeren Gitterfehlانpassung der fluoridischen γ -FeSi₂ Phase auf Si(111) zurückzuführen.

Während Untersuchungen anderer Gruppen an Proben, die mit RDE oder MBE hergestellt wurden, auf einen graduellen Phasenübergang $\gamma \rightarrow \beta$ -FeSi₂ hindeuten [15, 14, 94, 95], konnte hier erstmalig und eindeutig die Koexistenz der metastabilen γ - und der stabilen β -FeSi₂ Phase nachgewiesen werden.

β -FeSi₂ wächst relativ zum Si(111) Substrat in verschiedenen epitaktischen Orientierungen auf, die zum Teil bisher nicht mit anderen Depositionsverfahren beobachtet wurden. Auf einer 'interface-stabilisierten' γ -FeSi₂ Schicht ist die Orientierung:

$\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111).

Sie hat eine geänderte Gitterfehlpassung zum Si(111) Substrat (2.0/2.4%) [67] im Vergleich zur ebenfalls beobachteten gewöhnlichen Orientierung:

$\beta\text{-FeSi}_2$ (101) $\parallel$ Si(111) (-5.3/1.4%) [9].

Letztere Epitaxiebeziehung wird immer in Abwesenheit einer $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht beobachtet. Damit ist eine deutliche **Korrelation** zwischen der **epitaktischen Orientierung** von $\beta\text{-FeSi}_2$ und der Art der Grenzfläche (mit/ohne $\gamma\text{-FeSi}_2$) nachgewiesen.

Die Beobachtung mehrerer epitaktischer Orientierungen zeigt auch, daß die Größe der Gitterfehlpassung, insbesondere in Anwesenheit einer $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht, nicht das einzige Kriterium für epitaktisches Aufwachsen von $\beta\text{-FeSi}_2$ auf Si(111) darstellt. Der Wachstumsmechanismus ist sicherlich der entscheidende Faktor, der die Epitaxiebeziehung beeinflußt.

Die Tatsache, daß die HREEL-Spektren nicht mit einer Simulation in Übereinstimmung zu bringen sind (Verschiebung der Phonon-Bande um ca. 2.5 meV, Verlustkontinuum bis >200 meV), hat ihre Ursache in einer geänderten elektronischen Struktur, eventuell aufgrund einer leicht verzerrten Gitterstruktur des $\beta\text{-FeSi}_2$.

Für $T_{\text{growth}}=450^\circ\text{C}$ wächst eine metallische FeSi_2 Phase auf Si(111), die nicht identisch mit $\gamma\text{-FeSi}_2$ ist. Die Oberfläche ist Si-terminiert.

5.1.2 Temperaturbereich $T_{\text{growth}}=350 - 800^\circ\text{C}$

Um die Frage nach dem geänderten elektronischen Verhalten von $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten, die bei Temperaturen oberhalb $T=500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, und den Ursprung des metallischen Verhaltens von FeSi_2 Filmen, die bei $T<490^\circ\text{C}$ deponiert wurden, zu klären, wurden detailliertere Untersuchungen in einem ausgedehnteren Temperaturbereich an dicken Proben durchgeführt.

Unter Variation der Abscheidetemperatur: $T=350 - 800^\circ\text{C}$ bei ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen wurden bei einem Partialdruckverhältnis $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 2 : 5$ Eisensilizidschichten mit der GSMBE für jeweils $t=180\text{min}$ deponiert. Die erreichte Schichtdicke beträgt zwischen 500 - 2300 Å.

Experimentelle Ergebnisse

Quantitative Analyse mit AES und XPS

Die quantitative Analyse der Oberfläche anhand der mit XPS gemessenen Si(2p)- und Fe(3p)-Rumpfniveaulinien in Abb. 5.7 verifiziert im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} \geq 430^\circ\text{C}$ die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts. Das gemessene Verhältnis von 0.55 zeigt eindeutig eine Zusammensetzung der Oberfläche von $\text{Fe}:\text{Si} = 1:2$. Bei Depositionstemperaturen von $T=430 - 470^\circ\text{C}$ ist die Oberfläche nach Analyse der Fe_{MVV} - zur Si_{LVV} -Auger-Linie (0.12..0.15) wie im Falle von $\gamma\text{-FeSi}_2$ Si-terminiert. Oberhalb $T_{\text{growth}}=490^\circ\text{C}$ zeigt das Verhältnis von 0.185 eine $\beta\text{-FeSi}_2$ Oberfläche an.

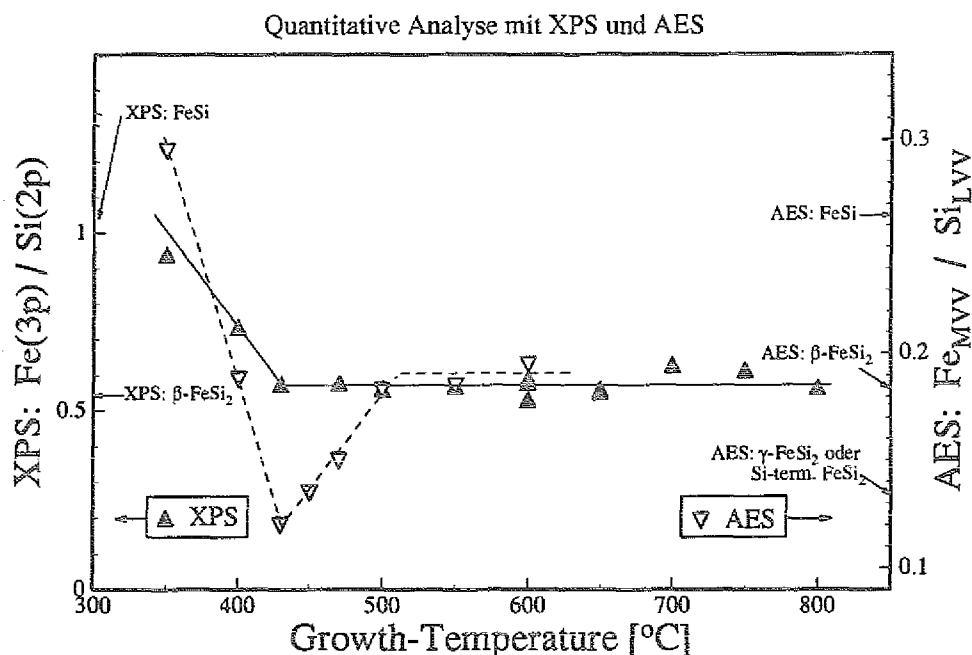


Abb. 5.7: Intensitätsverhältnis I_{Fe}/I_{Si} der Fe(3p)- zur Si(2p)-Rumpfniveaulinie (∇ , linke Skala) aus XPS-Messungen und der Fe_{MVV} - zur Si_{LVV} -Auger-Linien (Δ , rechte Skala) für verschiedene, bei variiert Substrattemperatur ($T=350-800^{\circ}C$) unter ansonsten gleichen Abscheidebedingungen ($p(Fe(CO)_5):p(SiH_4)=2:5$, $t=180min$) mit GSMBE hergestellte Proben. Durch Pfeile am Rand sind zusätzlich charakteristische Intensitätsverhältnisse von SPE-Proben markiert.

Unterhalb $T_{growth}=430^{\circ}C$ steigen sowohl das Verhältnis der Auger- als auch der XPS-Intensitäten wieder an. Dies weist auf eine Abnahme des Si-Gehalts in den Schichten hin. Bei einer Abscheidetemperatur von $T=350^{\circ}C$ lassen das AES-Verhältnis von 0.29 und das XPS-Verhältnis von 0.95 das Aufwachsen des Monosilizids FeSi vermuten.

Elektronische Eigenschaften: UPS- und HREEL-Messungen

Abb. 5.8 zeigt eine Sequenz normierter UPS- (a) und HREEL-Spektren (b), die bei R.T. am Ende verschiedene Wachstumsexperimente aufgenommen wurden. Die Wachstumstemperatur ist der einzig veränderte Parameter ($T=350-800^{\circ}C$). Ein charakteristisches Merkmal aller HREEL-Spektren - bis auf das der bei $T=350^{\circ}C$ abgeschiedenen Probe - ist die, einem *Fuchs-Kliwer Phonon* zugeordnete Energieverlust-Bande bei 51.5-55.5meV, der 'Fingerprint' der β -FeSi₂ Phase wie in Kap. 4.3 beschrieben.

Die spektralen Daten, verknüpft mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse, lassen 4 Temperaturbereiche identifizieren:

$T_{growth}=350^{\circ}C$: Das Valenzband-Spektrum zeigt einen unstrukturierten Verlauf. Die Zustandsdichte hat eine klare Fermikante, die den metallischen elektronischen Charakter der abgeschiedenen Phase anzeigt. Die Struktur der Zustandsdichte stimmt mit der

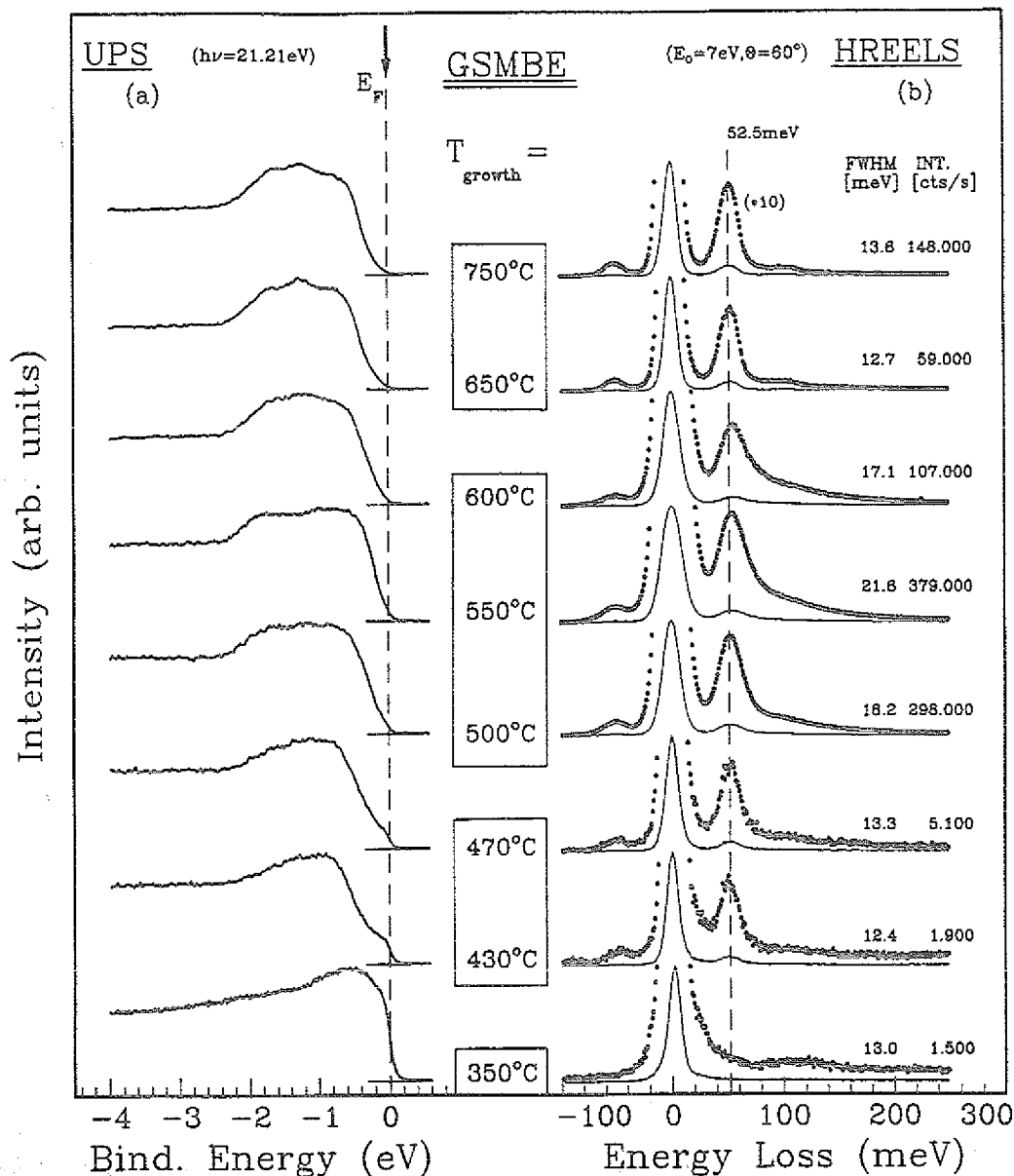


Abb. 5.8: (a) UPS-Valenzband-Spektren von FeSi₂/Si(111) Heterostrukturen, die unter ansonsten gleichen Abscheidebedingungen ($p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 2:5$, $t=180 \text{ min}$) mit GSMBE bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Die Intensität der Spektren ist normiert auf den Maximalwert im betrachteten Energiebereich.

(b) HREEL-Spektren der gleichen Proben. Die Spektren sind normiert auf die Maximalintensität der elastischen Bande. Die gepunkteten Linien entsprechen einer Vergrößerung um den Faktor 10.

von FeSi (Abb. 4.2) überein. Das HREEL-Spektrum ist strukturlos (kein Phonon) und die Intensität gering, was deutlich wird am geringen Signal- zu Rauschverhältnis. Die

schwache Bande um 130meV ist auf C/O-Verunreinigungen dieser Probe im %-Bereich zurückzuführen (vgl. Kap. 5.4).

$T_{growth}=430-470^{\circ}\text{C}$: Die mit UPS gemessene Zustandsdichte zeigt eine Fermikante geringerer Intensität, die mit wachsender Temperatur dahin tendiert auszuschmieren. In den Energieverlust-Spektren ist die Intensität relativ gering (hoher Untergrund) und die Halbwertsbreite (FWHM) der elastischen Bande erhöht sich leicht mit der Temperatur. Die Verlust-Bande bei 51.5meV ($T_{growth}=430^{\circ}\text{C}$) bzw. 53meV ($T_{growth}=470^{\circ}\text{C}$) und die entsprechenden Gewinn-Banden deuten auf $\beta\text{-FeSi}_2$ an der Oberfläche hin.

$T_{growth}=500-600^{\circ}\text{C}$: Mit wachsender Temperatur ändert sich die Form des Valenzband-Spektrums. Insbesondere tritt an die Stelle des metallischen Charakters der Oberfläche eine Valenzbandkante $\sim 100\text{meV}$ oberhalb E_F . Die elastische Bande in den HREEL-Spektren ist deutlich gegenüber der apparativen Auflösung verbreitert (app.: 9meV $\rightarrow$ exp.: 18.2meV - 21.6meV). Das gleiche Verhalten zeigt auch die Phonon Verlust-Bande, die einem Verlustkontinuum, das sich bis jenseits $\hbar\omega=200\text{meV}$ erstreckt, überlagert ist. Die Lage der Phonon Verlust-Bande ist zu höheren Energien hin verschoben (52.5 $\rightarrow$ 55.5meV). Die Intensität der elastischen Bande ist um einen Faktor 100 im Vergleich zum niedrigeren Temperaturbereich erhöht.

$T_{growth} \geq 650^{\circ}\text{C}$: Die Breite der Hauptstruktur in den UPS-Spektren verringert sich und die Valenzbandkante verschiebt sich nach unterhalb der Fermienergie. Die Intensität bei E_F ist gering. Die Zustandsdichte entspricht der von SPE-gewachsenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten. In den Verlust-Spektren nehmen sowohl die FWHM der elastischen Bande und entsprechend auch die des Phonon-Verlustes ab. Gleichzeitig geht die Intensität des Verlustkontinuums, das sich bei niedrigeren Temperaturen bis oberhalb 200meV erstreckt, deutlich zurück, so daß die zweite Phonon Verlust-Bande sichtbar wird. Der Phonon-Verlust liegt bei ca. 53meV.

Morphologie

a) TEM/HRTEM-Messungen

In den Abb. 5.9 - 5.10 sind die Ergebnisse einer TEM-Analyse (Querschnittsprobe, Elektronenstrahl parallel zur $\text{Si}\langle 11\bar{2} \rangle$ Zonenachse orientiert) an einer bei $T=430^{\circ}\text{C}$ gewachsenen Eisensilizidschicht dargestellt.

Das Übersichts-TEM-Bild in Abb. 5.9 zeigt eine ca. 2000Å dicke Schicht mit einer scharfen Grenzfläche zum Substrat. Die Grenzfläche weist einen deutlich dunkleren Kontrast auf und kann nach Analyse des HRTEM-Bilds dieser Grenzflächenregion (Abb. 5.10 unten) analog zu einer bei $T=500^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Schicht (Abb. 5.3) auf die Anwesenheit einer 3-6ML dicken $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht zurückgeführt werden. Diese weist im Abstand von ca. 100nm 'Ausbeulungen' (kleine Pfeile) auf (Abb. 5.10: Grenzflächenbereich), die auf eine Spannungsrelaxation zurückgeführt werden können (siehe Kap. 5.1.1). Oberhalb dieser Zwischenschicht kann die Eisendisilizidschicht in eine untere und eine obere Hälfte unterteilt, die einen merklich unterschiedlichen Kontrast aufweisen.

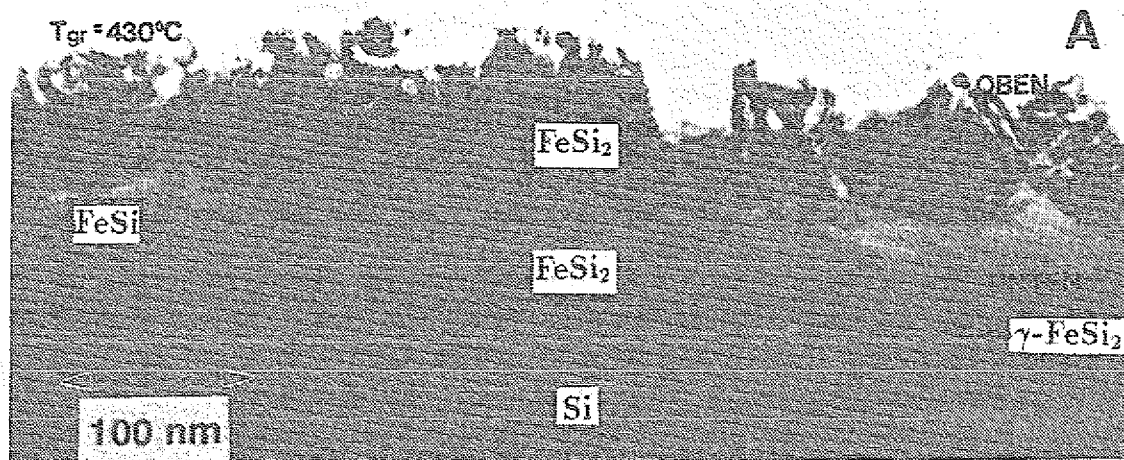


Abb. 5.9: (A) TEM-Querschnittsaufnahme ($\text{Si}\langle 11\bar{2} \rangle$ Zonenachse) einer Schicht FeSi_2 auf $\text{Si}(111)$, die mit der GSMBE bei $T=430^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde. Die ca. $2000\text{\AA}$ dicke Schicht zeigt in den unteren $700\text{\AA}$ einen einheitlichen, streifigen Kontrast mit Einschlüssen (markiert durch Pfeile). Oben ist die Schicht uneinheitlich. Die Pfeile rechts und links markieren die scharfe Grenzfläche zwischen der FeSi_2 Schicht und dem Substrat. Die schmale, dunkle Linie, die sich über die ganze Probe erstreckt, kann $\gamma\text{-FeSi}_2$ zugeordnet werden.

Das TEM-Bild des etwa 70nm dicken unteren Bereichs (Abb. 5.9) zeigt einen streifigen Kontrast, der auf Moiré-Streifen durch leicht gegeneinander verdrehte kristalline Körner zurückzuführen ist. Die HRTEM-Aufnahme (Abb. 5.10 unten) in Kombination mit der Analyse der optischen Diffraktogramme unterschiedlicher Probenbereiche läßt diesen Schichtbereich eindeutig einer kristallinen Matrix aus $\beta\text{-FeSi}_2$ in verschiedenen Orientierungen zuordnen. Die Matrix ist nicht monokristallin, zum Teil herrschen keine einfachen Epitaxiebedingungen vor. Die Beugungsbilder ergeben zwar eindeutig die Gitterebenen-Abstände von $\beta\text{-FeSi}_2$, jedoch ist die Struktur zum Teil stark verzerrt. In manchen Fällen beträgt z.B. der Winkel zwischen den (101)- und (010)-Ebenen nur 86° statt 90° . Anscheinend bewirkt die $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht eine signifikante Verzerrung der aufwachsenden $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht.

Eingebettet in die kristalline $\beta\text{-FeSi}_2$ Matrix sind kristalline Einschlüsse von kubischem FeSi , die an ihrer typischen Gitterkonstanten ($a=4.489\text{\AA}$) und durch den dunkleren Kontrast (mehr Fe - stärkere Absorption) eindeutig identifiziert werden können.

Die obere Schichthälfte, die im TEM-Bild (Abb. 5.9) einen uneinheitlichen Kontrast zeigt, besteht aus verzerrten kristallinen Bereichen von $\beta\text{-FeSi}_2$ unterschiedlicher Orientierung, eingebettet in eine FeSi_2 Matrix mit 'quasiamorphem' Erscheinungsbild (Abb. 5.10 (oben)). Diese quasiamorphe Matrix entspricht frühen Kristallisationszuständen wie bei einer schlecht durchgeheizten Schicht. In den optischen Diffrak-

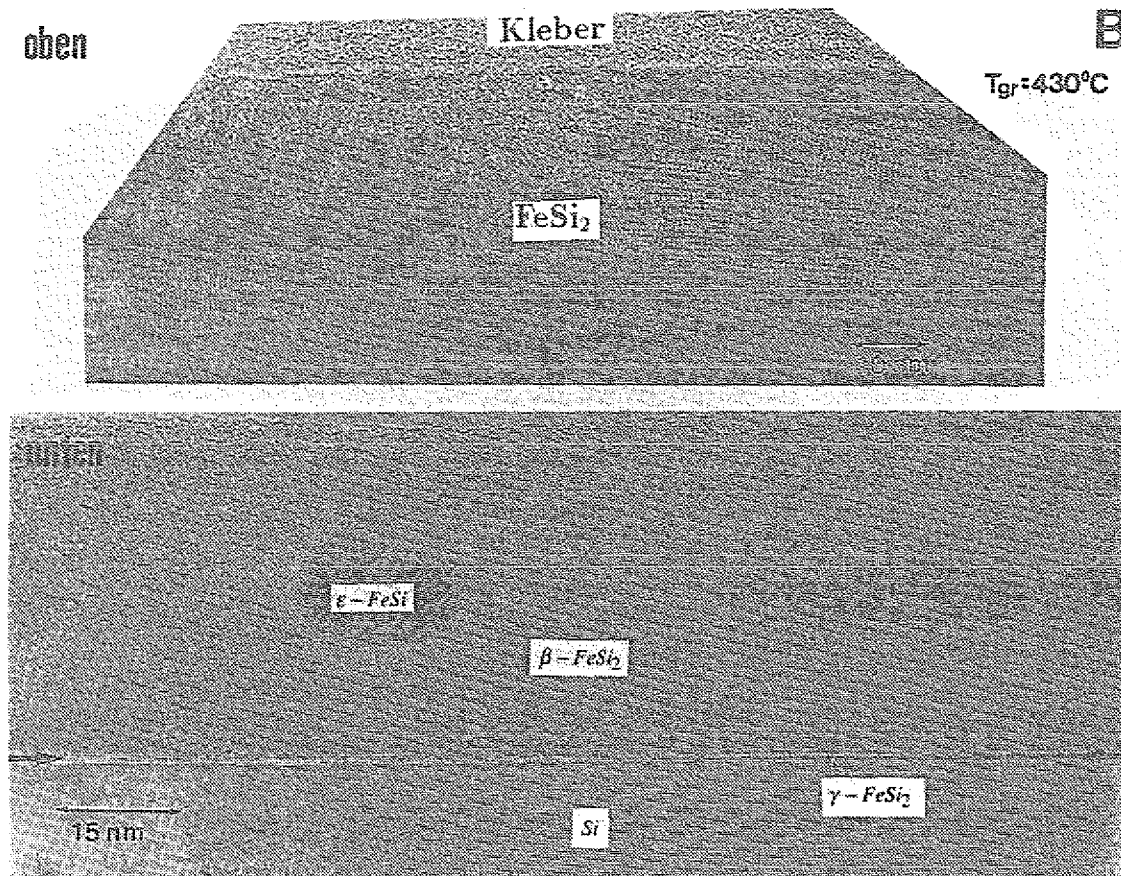


Abb. 5.10: (B) $\langle 11\bar{2} \rangle$ hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahmen der gleichen Probe wie in Abb. 5.9. Oben liegen 'quasi-amorphe' und kristalline Bereiche nebeneinander. Unten ist die FeSi_2 Schicht kristallin ($\beta\text{-FeSi}_2$) mit verschiedenen epitaktischen Orientierungen. Die im konventionellen TEM-Bild gefundenen Einschlüsse bestehen aus FeSi . An der Grenzfläche zum Substrat befinden sich 3-6ML $\gamma\text{-FeSi}_2$.

togrammen sind immer einige Netzebenenabstände angedeutet. D.h., bei einer derart niedrigen Abscheidetemperatur wachsen mehr als eine Phase, teils amorph, teils kristallin nebeneinander mit einer frühen Vorstufe von Keimbildung der $\beta\text{-FeSi}_2$ Phase.

Die TEM-Querschnittsaufnahmen von $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten, die bei $T_{\text{growth}}=550^\circ$, 650° u. 700°C abgeschieden wurden (Abb. 5.11), zeigen mit steigender Temperatur den Übergang von zwei- $\rightarrow$ drei-dimensionalen Wachstum.

Die bei $T=550^\circ\text{C}$ abgeschiedene ca. $500\text{\AA}$ dicke Schicht (A) ist relativ homogen und weist eine glatte Grenzfläche zum Substrat auf. Sie zeigt nach einer Analyse mit HRTEM (ohne Abb.) Anzeichen für eine 2-3ML dicke $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht. Man beobachtet eine leichte Schichtdickenvariation im Bereich $\pm 150\text{\AA}$. Eine TED-Analyse zeigt

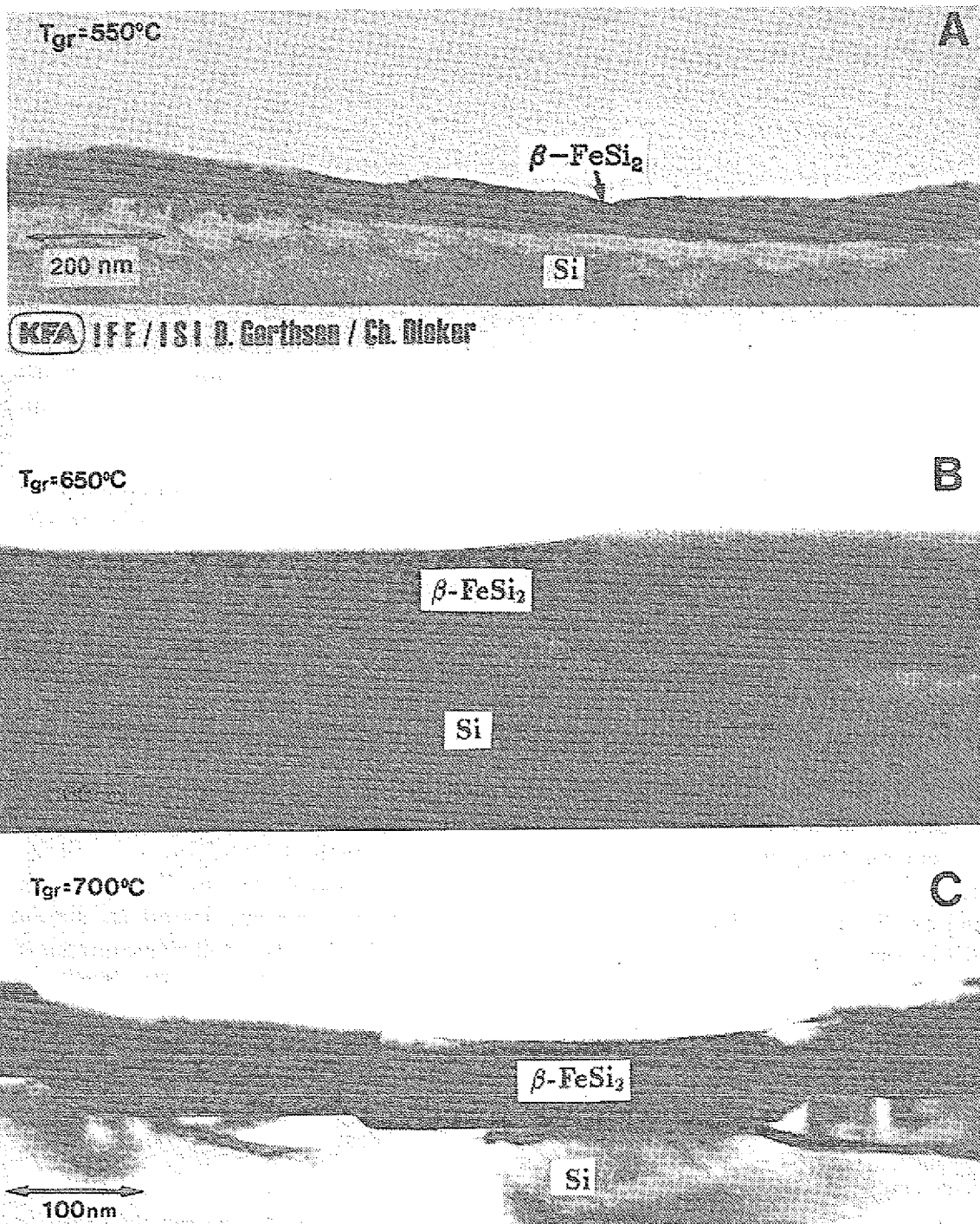


Abb. 5.11: TEM-Querschnittsaufnahmen von FeSi_2 Schichten auf Si(111), die mit der GSMBE bei $T=550^\circ\text{C}$ (A), $T=650^\circ\text{C}$ (B) und $T=700^\circ\text{C}$ (C) abgeschieden wurden. Deutlich zu sehen ist mit steigender Temperatur der Übergang zu drei-dimensionalem Inselwachstum.

zwei, leicht fehlorientierte epitaktische Orientierungen, hauptsächlich:

- i) $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111), azimuthal $\beta\text{-FeSi}_2$ $\langle 001 \rangle / \langle 010 \rangle$ oder $\langle 011 \rangle \parallel$ Si $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.
In wenigen Bereichen auch:
ii) $\beta\text{-FeSi}_2$ (010)/(001) $\parallel$ Si(111), azimuthal $\beta\text{-FeSi}_2$ $\langle 001 \rangle$ oder $\langle 010 \rangle \parallel$ Si $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.
Letztere Orientierung wurde auch bei Proben beobachtet, sie mit der Ionenstrahlsynthese hergestellt wurden. [29, 96, 58].

Die bei $T=650^\circ\text{C}$ u. 700°C abgeschiedenen Schichten (B), (C) bestehen aus großen, zusammengewachsenen epitaktischen Körnern, die wie im Fall der RDE (Abb. 4.7) für sich auf einer mikroskopischen Skala eine scharfe Grenzfläche Schicht/Substrat aufweisen. Makroskopisch bewirken die unterschiedlichen Dicken verschiedener epitaktischer Körner eine Rauigkeit an der Grenzfläche zum Substrat und an der Oberfläche. Die laterale Ausdehnung der epitaktischen Körner beträgt $500\text{nm}-1\mu\text{m}$. Die epitaktische Orientierung im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} \geq 650^\circ\text{C}$ ist immer wie bei der SPE und RDE $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111). Es gibt keine Anzeichen für eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht.

Für die in Abb. 5.12 dargestellte 'Plane-view' TEM-Dunkelfeldaufnahme einer bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe wurde der $\beta\text{-FeSi}_2$ (200)-Reflex zur Abbildung verwendet. Man beobachtet orientierte, kristalline Körner (weiß) mit lateralen Ausdehnungen von bis zu $>3\mu\text{m}$ neben vielen kleineren Körnern. Die epitaktische Orientierung ist $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111) und ungewöhnlicherweise azimuthal $\beta\text{-FeSi}_2$ $\langle 011 \rangle$ parallel zu einer der drei Si $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen. Man beobachtet aus Symmetriegründen Domänen in drei azimuthal um jeweils 120° gegeneinander verdrehten Orientierungen.

b) RBS-Untersuchungen

In Abb. 5.13 sind Rutherford-Rückstreu-Spektren in 'Random'- und 'Channeling'-Richtung einiger der eben elektronenspektroskopisch analysierten Eisensilizid-Filme dargestellt. Für alle Schichten stimmt eine Simulation der Spektren für die Zusammensetzung $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ mit dem Verlauf des Si- und Fe-Signals überein. Damit ist die aus XPS-Messungen (Abb. 5.7) für den oberflächennahen Bereich ermittelte Zusammensetzung von FeSi_2 über der ganzen Dicke der Schichten nachgewiesen. Aus der Breite des Fe-Signals folgen die in Abb. 5.13 angegebenen Dicken der FeSi_2 Schichten.

Man beobachtet eine starke Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur. Während sie für $T_{\text{growth}}=430^\circ\text{C}$ ca. $2230\text{\AA}$ beträgt, sinkt sie bis $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ auf ca. $500\text{\AA}$ ab und steigt zu $T_{\text{growth}}=600^\circ\text{C}$ wieder auf $760\text{\AA}$ an und bleibt bis oberhalb $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ auf einem konstanten Wert von ca. $700\text{\AA}$. Eine Dicke von $700\text{\AA}$ entspricht einer mittleren Abscheiderate von $\sim 4\text{\AA}/\text{min}$.

Vergleicht man die Simulationen mit den experimentellen Rückstreu-Spektren genauer vor allem im Hinblick auf den niederenergetischen Einsatzzpunkt des Fe-Signals ($\uparrow$), lassen sich Rückschlüsse auf die Homogenität der FeSi_2 Schichten ziehen. Eine sehr steile Flanke weist dabei auf eine scharfe Grenzfläche und homogene Schichtdicke hin. Ist der Übergang Silizid-Substrat nicht scharf (Diffusion ins Substrat, Ausscheidungen, Rauigkeit der Grenzflächen) oder die Schichtdicke nicht homogen, zeigt sich das im RBS-Spektrum als 'verschliffener' Übergang auf der niederenergetischen Seite des

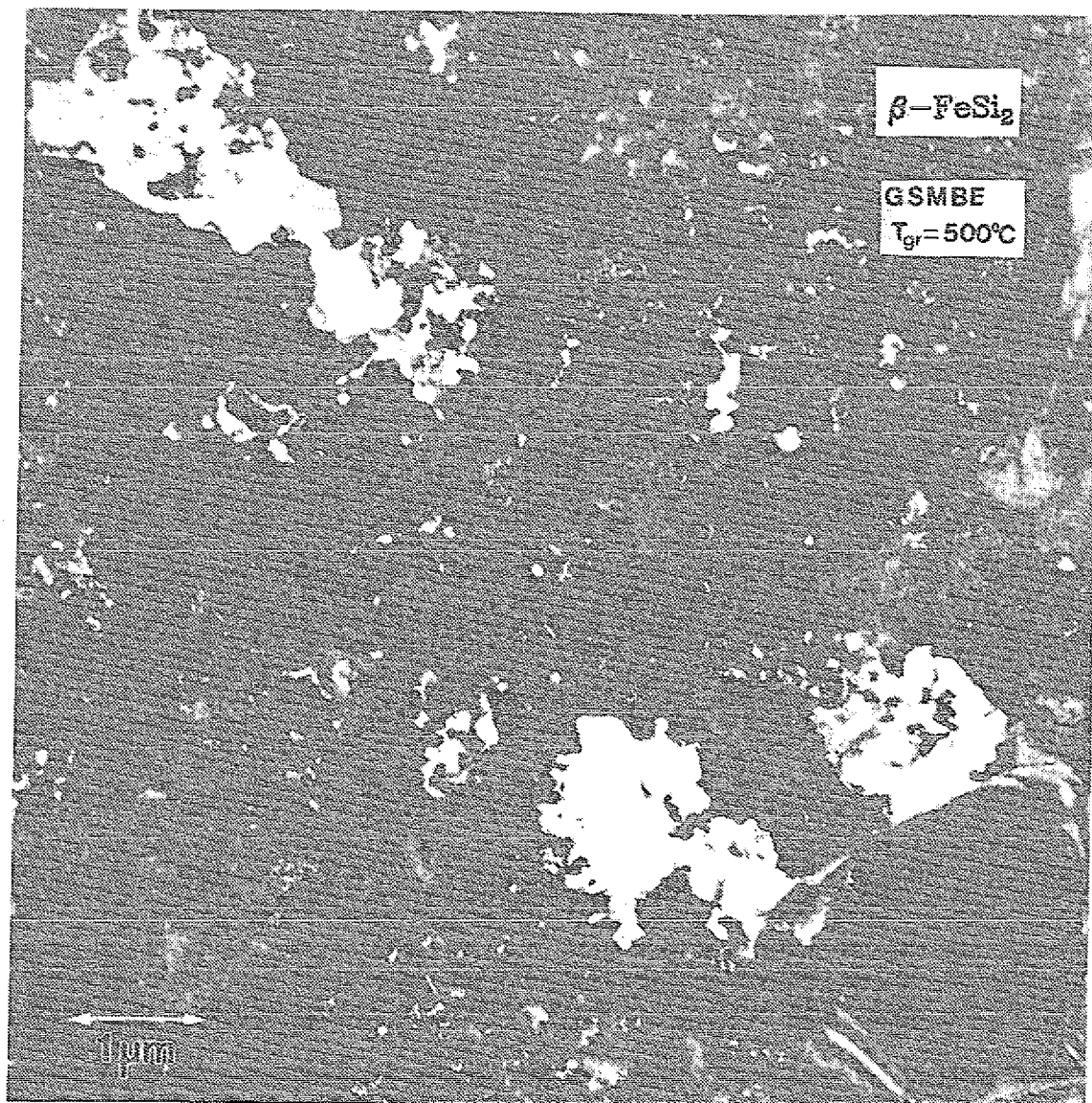


Abb. 5.12: 'Plane-view' TEM-Dunkelfeldaufnahme einer β -FeSi₂ Schicht, die bei $T=500^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurde. Man sieht orientierte, kristalline Körner (weiß) mit lateralen Ausdehnungen von bis zu mehreren μm .

Fe-Signals. Eine Unterscheidung dieser Fälle ist nur mit TEM, nicht mit RBS möglich.

Für $T_{\text{growth}}=430^{\circ}\text{C}$ ist die niederenergetische Flanke des Fe-Signals steil. Dies zeigt in Übereinstimmung mit der TEM-Analyse, daß die Schicht eine gleichmäßige Dicke und scharfe Grenzflächen hat.

Für $T_{\text{growth}}=500-550^{\circ}\text{C}$ ist diese Flanke leicht verschliffen (etwas größerer Abstand ($\uparrow \uparrow$)). Da das TEM-Bild in Abb. 5.11 einen relativ scharfen Übergang Substrat/Schicht zeigt, deutet dies auf eine leichte Dickenvariation hin. Rechnet man

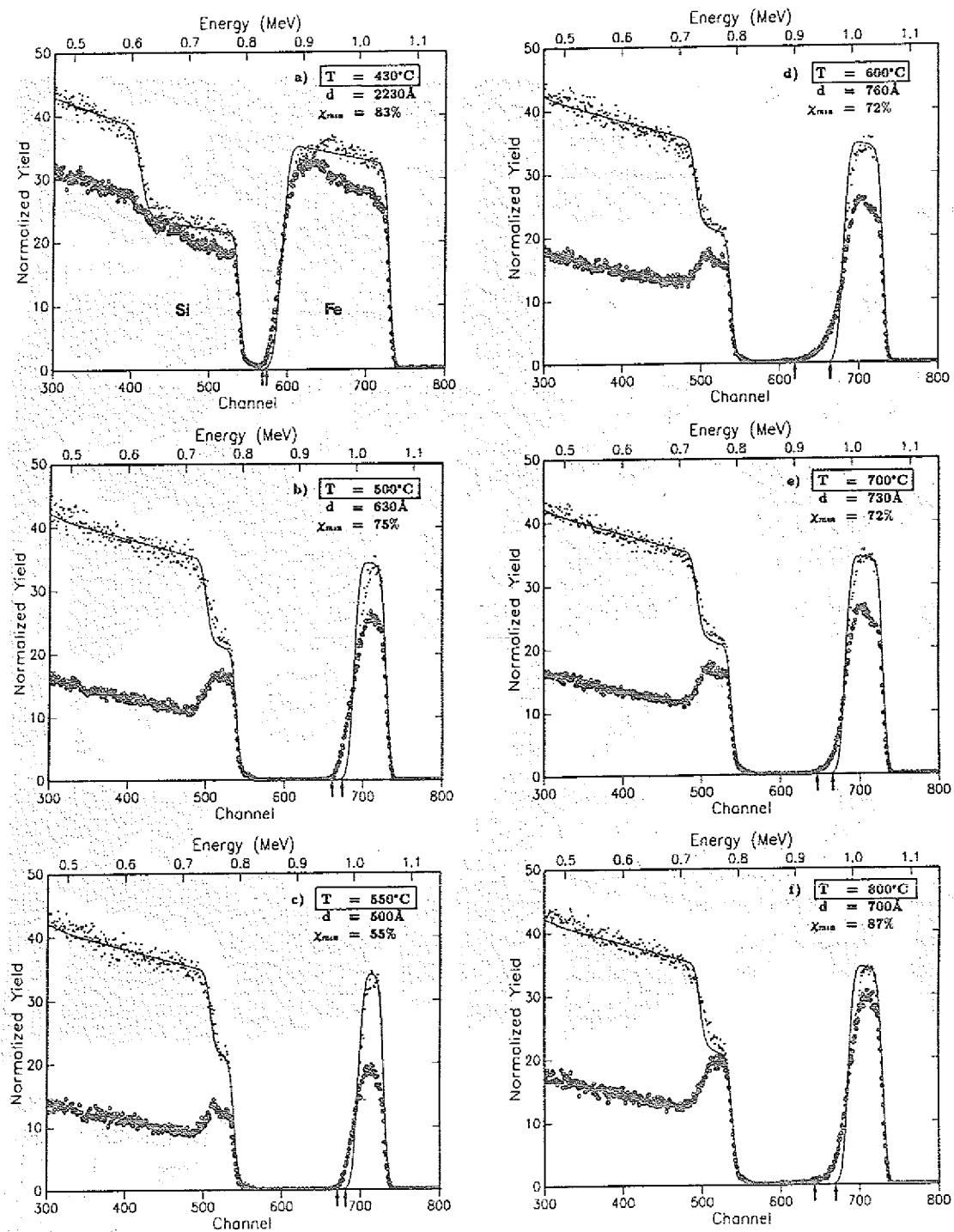


Abb. 5.13: RBS-Spektren in 'Random-' (kleine Punkte) und 'Channeling-Richtung' (offene Kreise) verschiedener mit GSMBE abgeschiedener Proben und entsprechende Simulationen (durchgezogene Linie) unter der Annahme einer Zusammensetzung FeSi_2 . Die ermittelten Dicken d und 'Minimum-Yield' Werte χ_{min} sind oben eingefügt.

den Abstand der Einsatzpunkte der experimentellen und theoretischen Spektren in

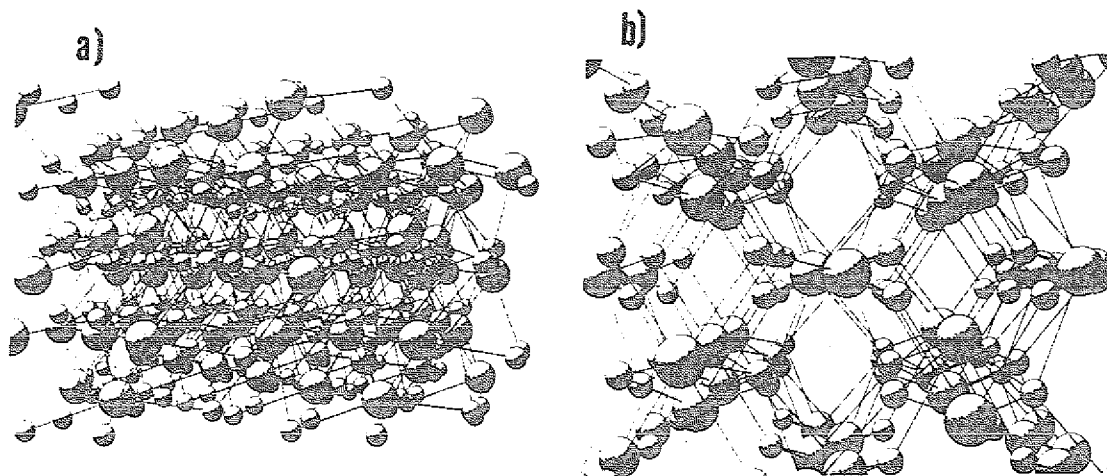


Abb. 5.14: Gitterstruktur des β -FeSi₂ Kristalls in ausgezeichneten Richtungen:
 (a) in $\langle 101 \rangle$ - bzw. $\langle 110 \rangle$ -Richtung,
 (b) in $\langle 010 \rangle$ - bzw. $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Die Struktur in $\langle 100 \rangle$ -Richtung ist ähnlich der in $\langle 010 \rangle$ -Richtung.

eine Dickenvariation um ergibt sich für $T_{\text{growth}}=500^\circ\text{C}$ ein Bereich von $\pm 140\text{\AA}$ und für $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ von $\pm 120\text{\AA}$ als maximale Dickenvariation um die mittlere Schichtdicke.

Für $T_{\text{growth}}=600^\circ\text{C}$ deutet der ausgeprägte 'Fuß' am niederenergetischen Fe-Signal in Kombination mit dem TEM-Bild (Abb. 5.11) auf eine wesentlich größere Schichtdickenvariation bis maximal $\pm 500\text{\AA}$ hin.

Für Abscheidetemperaturen $T_{\text{growth}} \geq 700^\circ\text{C}$ ist der Verlauf der niederenergetischen Fe-Flanke nicht so stark ausgeprägt. Man beobachtet Dickenschwankungen im Bereich $\pm 250\text{\AA}$.

Für alle Proben wurden ebenfalls 'Channeling-Spektren' (gr. Kreise in Abb. 5.13) aufgenommen. Die Proben wurden für die Rückstreu-Spektren dabei so ausgerichtet, daß eine ausgezeichnete kristallographische Richtung der FeSi₂ Schicht parallel zum Ionenstrahl lag, so daß die Ionen zwischen den Atomreihen durch das Gitter geführt werden. Die Rückstreurrate fällt daher im Vergleich zu einer zufälligen kristallographischen Richtung deutlich ab. Die komplexe orthorhombische Struktur von β -FeSi₂ (Abb. 5.14) wirkt sich jedoch nachteilig auf das Channeling-Verhalten aus.

Für $T_{\text{growth}}=430^\circ\text{C}$ ist die Rückstreurrate in Channeling-Richtung nur geringfügig reduziert ($\chi_{\text{min}}=83\%$). Im Bereich des Übergangs Schicht-Substrat ist keine Reduzierung mehr zu beobachten. Auch bei höheren Depositionstemperaturen $T_{\text{growth}} \geq 500^\circ\text{C}$ sind die Channeling-Effekte gering; χ_{min} liegt meist im Bereich 75%. Für $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ ergibt sich mit $\chi_{\text{min}}=55\%$ die stärkste Reduzierung der Rückstreurrate.

Markant in den RBS-Spektren für $T_{\text{growth}} \geq 600^\circ\text{C}$ ist auch das verbesserte 'Channeling' zur Oberfläche hin (Abb. 5.13). χ_{min} sinkt jeweils um ca. 10%. Dies läßt auf eine bessere Kristallinität an der Oberfläche schließen.

Diskussion

Die quantitative Analyse der abgeschiedenen Eisensilizidfilme mit XPS (Abb. 5.7) und RBS (Abb. 5.13) ergibt für:

$T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ eindeutig eine Zusammensetzung der Proben von $\text{Fe}:\text{Si}=1:1$ (FeSi),

$T_{\text{growth}}\geq 430^{\circ}\text{C}$ eine Zusammensetzung von $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ (FeSi_2).

Im Temperaturbereich $T_{\text{growth}}\geq 430^{\circ}\text{C}$ unterscheiden sich die Eisendisilizidschichten jedoch stark hinsichtlich ihrer elektronischen und morphologischen Eigenschaften. Auf diese Unterschiede wird im folgenden näher eingegangen.

In Abb. 5.15 sind die HREELS-Ergebnisse aus Abb. 5.8 zusammengefaßt. Die Kurven zeigen als Funktion der Wachstumstemperatur: (a) die absolute Intensität der elastischen Bande, (b) die Halbwertsbreite der elastischen Bande, (c) die Halbwertsbreite der Phonon Verlust-Bande und (d) die energetische Lage des ersten Phonon-Verlustes. Die Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur ergibt eindeutig vier Temperaturbereiche für die ausgewählten HREELS-Merkmale:

- (i) $T = 350^{\circ}\text{C}$
- (ii) $T = 430 - 470^{\circ}\text{C}$
- (iii) $T \geq 650^{\circ}\text{C}$
- (iv) $T = 500 - 600^{\circ}\text{C}$

(i) Für die niedrigste hier betrachtete Wachstumstemperatur $T=350^{\circ}\text{C}$ zeigt die XPS- und AES-Analyse eindeutig eine Probenzusammensetzung von $\text{Fe}:\text{Si}=1:1$. Im HREEL-Spektrum sind neben der schwachen, breiten Verlust-Bande bei ca. 130 meV, die auf einen geringen C/O-Einbau zurückzuführen ist (vgl. Kap. 4.3), keine weiteren Strukturen zu beobachten, insbesondere keine Phonon-Banden. Die niedrige Zählrate und der hohe, konstante Verlustuntergrund für $\hbar\omega > 100\text{ meV}$ deuten auf eine schlechte Morphologie der Proben hin (siehe Kap. 4.3: Streuung außerhalb des Akzeptanzwinkels des Spektrometers). Die Struktur des Valenzband-Spektrums mit der für Metalle typischen Fermikante ist mit dem von FeSi (Abb. 4.2) identisch. Die abgeschiedene Phase ist eindeutig dem Monosilizid FeSi zuzuordnen.

Für Wachstumstemperaturen oberhalb $T\geq 430^{\circ}\text{C}$ ergeben die ex-situ RBS-Messungen und die in-situ XPS-Analyse für alle abgeschiedenen Schichten eine Zusammensetzung von FeSi_2 .

(ii) Im Temperaturbereich $T_{\text{growth}}=430 - 470^{\circ}\text{C}$ deutet die Fermikante in den Valenzband-Spektren (Abb. 5.8) auf eine metallische FeSi_2 -Phase an der Probenoberfläche. Die mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie nachgewiesene Si-Terminierung der Oberfläche weist auf $\gamma\text{-FeSi}_2$ hin, welches bei niedrigen Temperaturen gitterangepaßt auf Si (111) wächst. Auch der Verlauf der Zustandsdichte im Valenzband-Spektrum dieser Proben ähnelt stark dem der metastabilen $\gamma\text{-FeSi}_2$ Phase in Abb. 4.2 [13, 75]. Das HREEL-Spektrum hingegen mit seiner charakteristischen Phonon Verlust- und Gewinn-Bande zeigt eindeutig die Anwesenheit der halbleitenden $\beta\text{-FeSi}_2$ Phase in der gewachsenen Schicht. Die geringe Zählrate (ca. 2000cts) und der konstante Verlust-Untergrund für $\hbar\omega > 100\text{ meV}$ sind durch die uneinheitliche Morphologie der Proben bedingt.

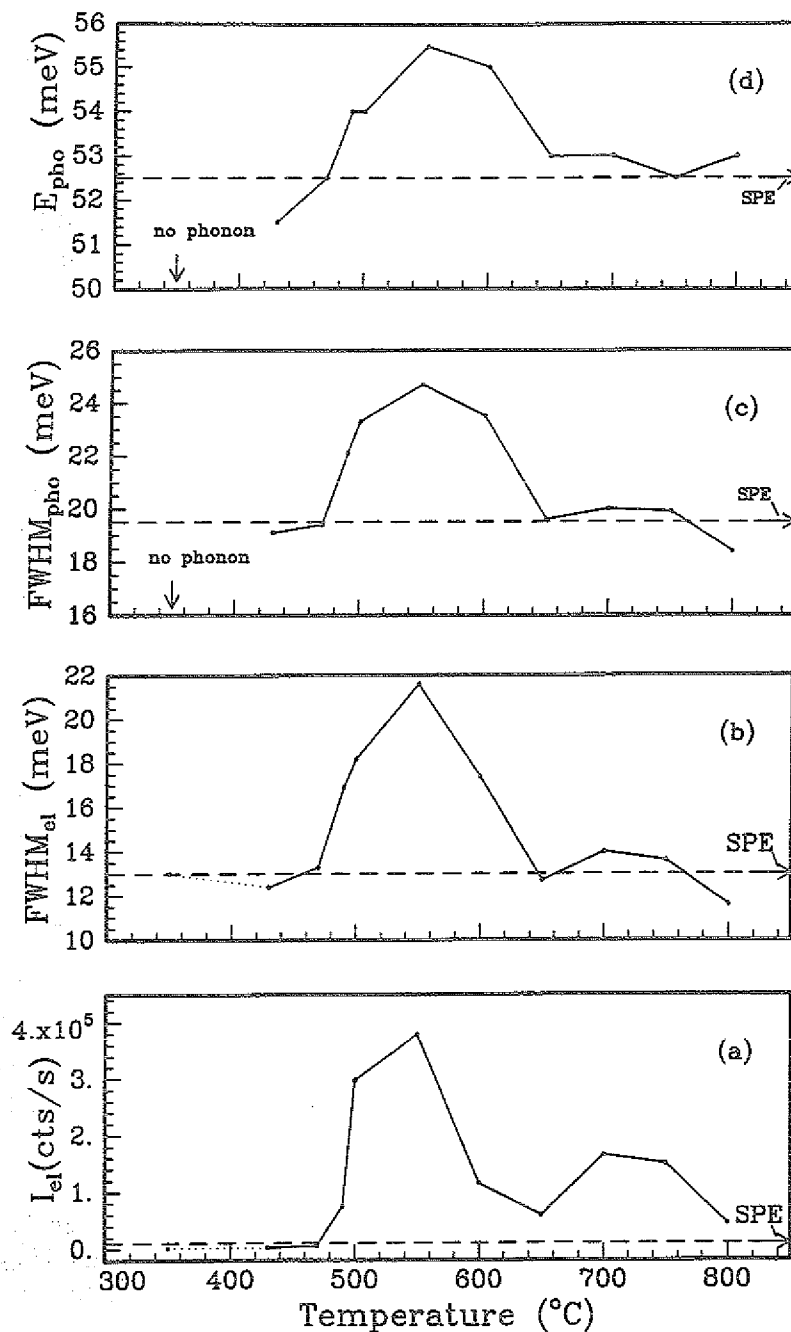


Abb. 5.15: Verhalten typischer Charakteristika der HREEL-Spektren.

Dargestellt ist die Wachstumstemperatur-Abhängigkeit der maximalen Intensität der elastischen Bande (a), der Halbwertsbreite (FWHM) der elastischen Bande (b), der FWHM der Phonon Verlust-Bande nach Abzug eines linearen Untergrunds (c) und die energetische Lage der Phonon Verlust-Bande (d).

Die TEM/HRTEM-Analyse (Abb. 5.9 u. 5.10) der bei $T_{growth}=430^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe zeigte eine komplexe Schichtstruktur. Man beobachtet ein Nebeneinander

von kristallinem, teils in seiner Gitterstruktur verzerrten β -FeSi₂ in verschiedenen Orientierungen und quasi-amorphen FeSi₂-Bereichen. Eingebettet in die kristalline Matrix in der Nähe zur Grenzfläche befinden sich Ausscheidungen von kubischem FeSi. An der Grenzfläche zum Substrat befinden sich 2-6ML γ -FeSi₂.

Geserich et.al. [28] und Michelini et.al. [204] führten elektrische Widerstandsmessungen an, mit MBE bei R.T. hergestellten, amorphen FeSi₂ Schichten durch. Sie wiesen nach, daß amorphes FeSi₂ metallische elektrische Eigenschaften hat. Nimmt man eine ähnliche Nahordnung in der bei $T_{growth}=430^{\circ}\text{C}$ beobachteten amorphen Matrix wie in γ -FeSi₂ an, kann damit der Verlauf des Valenzband-Spektrums und seine Ähnlichkeit zu dem von γ -FeSi₂ erklärt werden.

Eine Simulation des HREEL-Spektrums der bei $T=430^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Schicht unter der Annahme einer Schichtstruktur: 100Å halbleitendes β -FeSi₂ auf einer dicken metallischen Schicht (gl. Parameter wie γ -FeSi₂) gibt den Verlauf des experimentellen Verlust-Spektrums recht gut wieder (Abb. 5.16 (a)). Der experimentell gefundene konstante Verlust-Untergrund für $\hbar\omega > 100\text{meV}$ beruht auf der uneinheitlichen Probenmorphologie und kann prinzipiell nicht simuliert werden. Die Verschiebung der Energie des Phonon-Verlustes ($T_{growth}=430^{\circ}\text{C}$: 51.5meV) im Vergleich zu der einer 420Å dicken mit SPE hergestellten Probe (52.5meV) ist ein Effekt der geringen Schichtdicke der halbleitenden β -FeSi₂ Phase (vgl. Simulationen in Abb. 4.4).

Die Morphologie der zwischen $T_{growth}=430^{\circ}-470^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Schichten mit der Beobachtung einer frühen Stufe der Keimbildung der β -FeSi₂ Phase bei einem gleichzeitigem Vorliegen von amorphen und kristallinen Bereichen koinzidiert auch mit den Ergebnissen von strukturellen Untersuchungen zur Umwandlung von amorphem zu kristallinem FeSi₂ von Michelini et.al. [204]. Ihre Röntgenuntersuchungen ergaben, daß thermisches Anlassen bei $T_{Heiz}=420^{\circ}\text{C}$ nur zu einer teilweisen Kristallisation der amorphen Probenstruktur führt. Heizen auf Temperaturen oberhalb $T_{Heiz} \geq 475^{\circ}\text{C}$ führt zu einer vollständigen Umwandlung in kristallines β -FeSi₂. Diese von Michelini et.al. ermittelte Übergangstemperatur entspricht auch dem in dieser Arbeit beobachteten Übergang im elektronischen Verhalten in HREELS/UPS ($T_{growth} \simeq 500^{\circ}\text{C}$) (vgl. Abb. 5.15).

Das RBS-Spektrum der bei $T=430^{\circ}\text{C}$ hergestellten Probe in Abb. 5.13 belegt auf einer makroskopischen Skala eine gleichmäßige Schicht einheitlicher Dicke mit einem scharfen Interface. Die geringe Reduktion der Rückstreurrate in Channeling-Richtung ($\chi_{min}=83\%$) ist auf die ungenügende Kristallinität der Probe zurückzuführen. Im Bereich des Übergangs Schicht/Substrat ist aufgrund der dort mit TEM nachgewiesenen FeSi Ausscheidungen in der β -FeSi₂ Matrix kein 'Channeling' zu beobachten.

(iii) Oberhalb $T_{growth} \geq 650^{\circ}\text{C}$ zeigen die spektroskopischen Analysen wie auch die morphologischen Untersuchungen konsistent das Wachstum von β -FeSi₂ (ohne γ -FeSi₂ Zwischenschicht). Die Valenzband-Spektren in Abb. 5.8 mit ihren drei charakteristischen Maxima in der Hauptstruktur stimmen mit den aus der Literatur bekannten [13, 75] und in Kap. 4.2 erläuterten UPS-Spektren von β -FeSi₂ (Abb. 4.2) überein. Die Struktur deckt sich ebenfalls mit der von Christensen [8] berechneten Zustandsdichte, gefaltet mit einer Responsfunktion, die das begrenzte Auflösungsvermögen

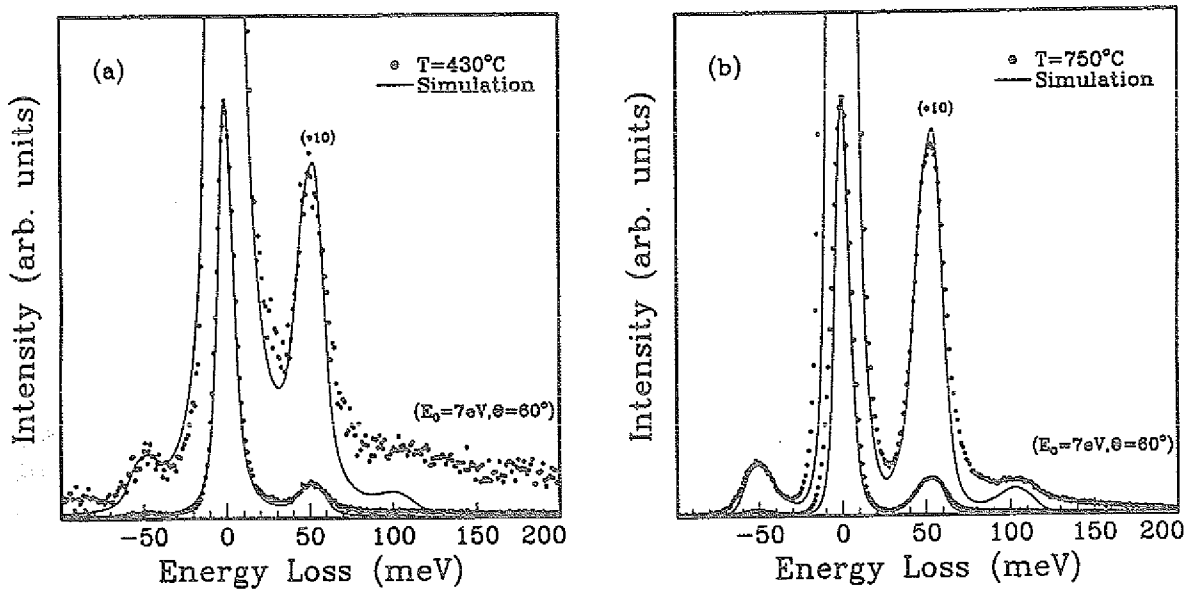


Abb. 5.16: HREEL-Spektren und Simulationen einer bei $T=430^{\circ}\text{C}$ (a) und einer bei $T=750^{\circ}\text{C}$ (b) mit GSMBE abgeschiedenen Schicht. Für die Berechnung in (a) wurde eine dicke metallische Schicht angenommen, auf der sich eine homogene Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ ($p=5\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $\mu_h=1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$) befindet. Für die Berechnung in (b) wurde eine $700\text{\AA}$ dicke Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ mit den gleichen Ladungsträger-Parametern angenommen.

des verwendeten Spektrometers simuliert. Auch die Energieverlust-Spektren zeigen die typischen Merkmale von $\beta\text{-FeSi}_2$, eine Phonon Verlust-Bande bei ca. 53meV mit seiner Doppelverlust- und Gewinn-Bande. Unter der Annahme einer Schichtstruktur $700\text{\AA}$ $\beta\text{-FeSi}_2$ ($p=5\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $\mu_h=3\text{cm}^2/\text{Vs}$) auf $\text{Si}(111)$ reproduziert eine Rechnung im Rahmen der dielektrischen Theorie das experimentelle Spektrum der bei $T_{\text{growth}}=750^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Probe sehr gut (Abb. 5.16 (b)).

Die Querschnitts-TEM-Analyse (Abb. 5.11) zeigt im Temperaturbereich $T_{\text{growth}}=550^{\circ} \rightarrow 700^{\circ}\text{C}$ den Übergang von zwei- $\rightarrow$ drei-dimensionalen Wachstum mit einer erhöhten Rauigkeit der Silizidschicht mit steigender Wachstumstemperatur. Die RBS-Analysen in Abb. 5.13 deuten ebenfalls darauf hin. Die beobachteten Dickschwankungen liegen im Bereich $\pm 250\text{\AA}$. Die epitaktische Orientierung für alle Proben im Bereich $T_{\text{growth}} \geq 650^{\circ}\text{C}$ ist $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) $\parallel$ Si(111) wie bei SPE-Proben. Es gibt keine Anzeichen für eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht.

Eine Untersuchung der Kristallinität anhand des Channeling-Verhaltens ergibt für meist nur kleine Channeling-Effekte; χ_{min} liegt für $T_{\text{growth}}=800^{\circ}\text{C}$ bei 87% und für $T_{\text{growth}}=700^{\circ}\text{C}$ bei 72%. Da die epitaktische Orientierung für Proben, die oberhalb $T_{\text{growth}} \geq 650^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurden, nach der TEM-Analyse stets $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111) ist, können wegen der komplizierten Anordnung der Atome in dieser Richtung (Abb. 5.14) auch nur geringe Channeling-Effekte erwartet werden. RBS-

Untersuchungen von Lagomorsino et.al. [37] an 300Å dicken SPE-Proben, die ebenfalls die Orientierung β -FeSi₂ (101) || Si(111) aufweisen, ergaben lediglich eine Reduktion der Rückstreurrate um maximal 10% ($\chi_{min} \approx 90\%$). Die bei $T_{growth}=700^\circ\text{C}$ hergestellte Probe weist mit einem Minimum-Yield von $\chi_{min}=72\%$ demnach eine sehr gute Kristallqualität auf.

(iv) TEM-Untersuchungen an Proben, die im Temperaturbereich $T_{growth}=500-600^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden (Abb. 5.3-5.5 u. 5.11), zeigen epitaktisches Wachstum von β -FeSi₂ vorzugsweise in der Orientierung β -FeSi₂ (100) || Si(111). Die Schichten weisen eine scharfe Grenzfläche zum Si-Substrat auf. An der Grenzfläche befindet sich wie auch bei niedrigeren Wachstumstemperaturen eine 2-5ML dünne 'interface-stabilisierte' γ -FeSi₂ Zwischenschicht. An wenigen Proben wird auch eine andere epitaktische Orientierung beobachtet, β -FeSi₂ (101) || Si(111) wie bei SPE-Proben. Das Vorkommen dieses Wachstumstyps ist korreliert mit einer Nichtbeobachtbarkeit von γ -FeSi₂ an der Grenzfläche.

Anscheinend bewirkt die γ -FeSi₂ Zwischenschicht eine signifikante Verzerrung der aufwachsenden β -FeSi₂ Schicht, die diese Art Orientierung bewirkt. Eine leichte Gitterdeformation könnte auch eine Veränderung der elektronischen Struktur (analog zum Übergang $\gamma \rightarrow \beta$ -FeSi₂) zur Folge haben, was sich auch in den UPS- und HREEL-Spektren zeigen müßte.

Die TEM-Aufnahme einer 'rückgedünnten' Probe, die bei $T_{growth}=500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde, zeigt epitaktische Körner bis 3µm Durchmesser. Aufgrund der 2-fachen Symmetrie der β -FeSi₂ (100) Fläche und der 3-fachen der Si(111)-Oberfläche wächst β -FeSi₂ nicht einheitlich orientiert auf Si(111), sondern in drei äquivalenten, um 120° gegeneinander verdrehten azimuthalen Orientierungen. Eine großflächige, einheitlich epitaktische Abscheidung auf Si(111) ist daher nicht möglich.

Die RBS-Messungen (Abb. 5.13) zeigen im Temperaturbereich $T_{growth}=500-550^\circ\text{C}$ relativ homogene Schichten mit einer nur geringen Schichtdickenvariation ($\pm 140\text{\AA}$), die zu $T_{growth}=600^\circ\text{C}$ hin stark ansteigt ($\pm 500\text{\AA}$).

Die Channeling-Messungen geben Aufschluß über die Kristallinität der Proben. Da die bei $T=500^\circ\text{C}$ und $T=550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen β -FeSi₂ Schichten vorzugsweise eine epitaktische Orientierung β -FeSi₂ (100) || Si(111) aufweisen und diese Orientierung mit einer kristallographischen Hauptrichtung von β -FeSi₂ übereinstimmt, sollten im Unterschied zu anderen β -FeSi₂ Schichten (z.B. in der Orientierung β -FeSi₂ (101) || Si(111)) stärkere Channeling-Effekte beobachtet werden (vgl. Abb. 5.14). Für $T_{growth}=550^\circ\text{C}$ ergibt sich mit $\chi_{min}=55\%$ die stärkste Reduktion der Rückstreurrate. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem von Radermacher et.al. [29, 96, 58] an qualitativ hochwertigen β -FeSi₂ Schichten, die mit Ionenstrahlsynthese präpariert wurden, gemessenen Wert ($\chi_{min}=54\%$). Die Orientierung dieser Proben war β -FeSi₂ (010) || Si(111).

Vergleicht man nun die mit UPS gemessene Zustandsdichte einer bei $T=550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe mit einer, die bei $T=750^\circ\text{C}$ unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wurde und die eindeutig β -FeSi₂ zuzuordnen ist, fällt sofort die Verschiebung der Valenzbandkante um ca. 200meV bis oberhalb E_F und die Verbreiterung der Hauptemissionsstruktur auf (Abb. 5.17 (b)). Auch die HREEL-Spektren sind deutlich un-

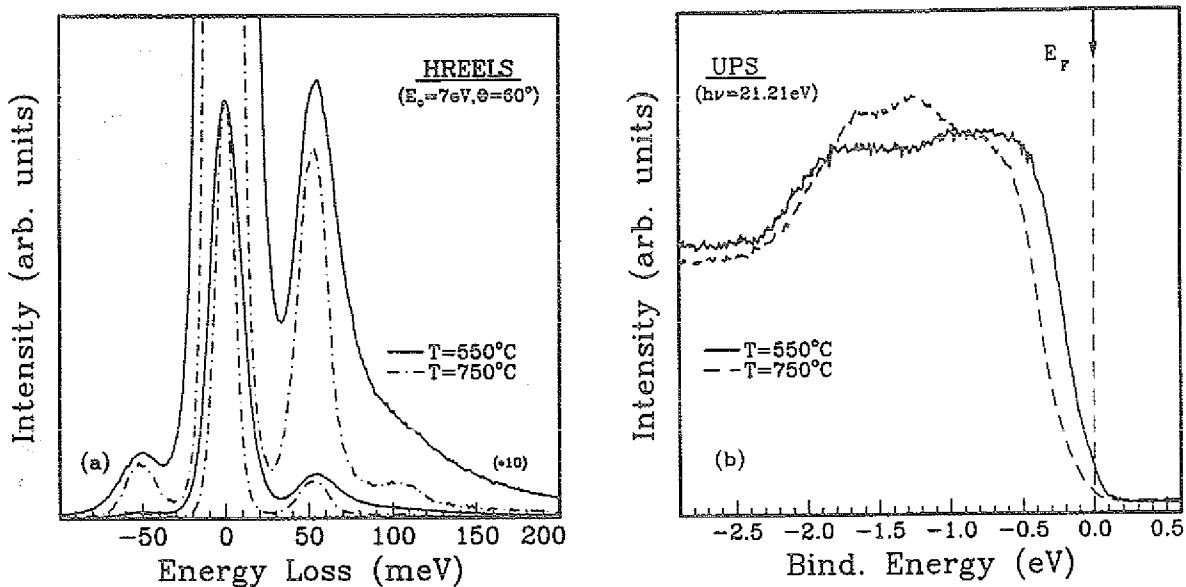


Abb. 5.17: Vergleich der Energieverlust- (a) und Valenzband-Spektren (b) einer Probe, die bei $T=550^\circ\text{C}$ und einer, die bei $T=750^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde.

terschieden (Abb. 5.17 (a)). Das Energieverlust-Spektrum für $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ zeigt ein hohes bis jenseits 200 meV monotone abfallendes Verlustkontinuum, eine Verbreiterung der elastischen Bande und des Phonon-Verlustes und auch eine energetische Verschiebung derselben zu höheren Energien. Diese Strukturen werden für $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ nicht beobachtet.

So zeigen alle spektroskopischen Merkmale der HREEL-Spektren über diesen Temperaturbereich ($T_{\text{growth}}=500^\circ - 600^\circ\text{C}$) in Abb. 5.15 einem ähnlichen Verlauf. Man beobachtet einen *substantiellen Anstieg der Intensität* (a) und der *Halbwertsbreite der elastischen Bande* (b) und entsprechend auch der *des Phonon-Verlustes* (c). Damit einher geht eine *leichte Verschiebung der Phonon-Energien* (d). Oberhalb $T=600^\circ\text{C}$ sind die Werte wieder reduziert.

Der Intensitätseffekt kann zum Teil erklärt werden durch eine einheitlichere Morphologie an der Probenoberfläche im Vergleich zu anderen Wachstumstemperaturen und zu SPE-Proben. Ebenfalls sollte eine mögliche Änderung der Reflektivität aufgrund geänderter elektronischer Eigenschaften der Oberfläche in Betracht gezogen werden. Auffallend ist auch die starke Verbreiterung der FWHM der beobachteten Strukturen. Die gemessenen Werte ($>20\text{meV}$) liegen weit oberhalb der experimentellen Auflösung ($\approx 9\text{eV}$). Diese Effekte müssen auf geänderten dielektrischen Eigenschaften der Proben basieren. Wie in Kap. 5.1.1 dargelegt würde die meist beobachtete 2-5 ML dicke metallische $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht zwischen Substrat und $\beta\text{-FeSi}_2$ zwar eine leichte Verbreiterung der elastischen Bande durch Anregung niederfrequenter Plasmonmoden an der Grenzfläche $\gamma\text{-FeSi}_2 / \beta\text{-FeSi}_2$ bewirken, hätte aber weder einen Einfluß auf die

Breite noch die Lage des Phonon-Verlustes.

Aus elektrischen Messungen ist bekannt, daß β -FeSi₂ ohne Fremddotierung hoch p-leitend ist mit einer hohen Konzentration freier Ladungsträger im Bereich $p=10^{18}$ - 10^{19}cm^{-3} und einer niedrigen Beweglichkeit $\mu_h=0.5$ - $4\text{cm}^2/\text{Vs}$, beides bei R.T. [26, 22, 205, u.a.]. Daher wurde ein *zusätzlicher Plasmonbeitrag* freier Ladungsträger in die Modellannahmen über die Disilizidschicht einbezogen. In Abb. 5.18 ist das experimentelle Energieverlust-Spektrum an einer bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ mit GSMBE gewachsenen Schicht (dots) zusammen mit einigen Modellberechnungen abgebildet. Die Probenstruktur, die für die Berechnungen verwendet wurde, ist ebenfalls schematisch eingezeichnet. Die Drude-Parameter der freien Ladungsträger und die entsprechenden Schichtdicken der Einzelschichten, die für die Berechnungen in Abb. 5.18 angenommen wurden, sind in Tabelle 1 eingetragen.

Modell in Abb. (a)	$d(\text{\AA})$	Konz. (cm^{-3})	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$
p^{++} - β -FeSi ₂	40	$p=3\cdot 10^{20}$	1.5
β -FeSi ₂	460	$p=5\cdot 10^{18}$	3
γ -FeSi ₂	5	$p=1.5\cdot 10^{22}$	
Si (Substrat)		$n=2\cdot 10^{15}$	1500
Modelle in Abb. (b)	$d(\text{\AA})$	Konz. (cm^{-3})	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$
β -FeSi ₂ oder (gestrichelt)	500	$p=5\cdot 10^{18}$	3
β -FeSi ₂ (durchgezogen)	500	$p=5\cdot 10^{19}$	1.5
γ -FeSi ₂	5	$p=1.5\cdot 10^{22}$	
Si (Substrat)		$n=2\cdot 10^{15}$	1500

Tabelle 5.1: Modell-Parameter für die berechneten Spektren in Abb. 5.18 (a) und (b).

Es sind jeweils die Dicke, Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten für jede Schicht aufgelistet. Die angenommene Schicht-Sequenz ist jeweils in den Insets in Abb. 5.18 dargestellt.

Abb. 5.18 (b) zeigt die Ergebnisse zweier Berechnungen unter der Annahme einer *einheitlichen β -FeSi₂ Schicht* auf Si mit verschiedenen Löcherkonzentrationen und Beweglichkeiten im Vergleich zum experimentellen Spektrum. Die gestrichelte Linie bezieht sich auf typische aus der Literatur bekannte Werte. Die Simulation reproduziert nur äußerst schlecht die experimentellen Daten. Im Einzelnen, die Halbwertsbreite der elastischen Bande ist zu klein und entsprechend auch die der Phonon Verlust-Bande. Um eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen, wurden die Werte für die Konzentration und Beweglichkeit variiert (durchgezogene Linie). In diesem Fall liegen die elastischen Banden zwar übereinander, jedoch ist die Breite des Phonon-Verlustes wieder zu gering. Dies wird auch deutlich an der Beobachtbarkeit der zweiten Phonon Verlust-Bande in der Modellberechnung. Das im experimentellen HREEL-Spektrum dem Phonon-Verlust unterlegte Verlustkontinuum wird nicht reproduziert.

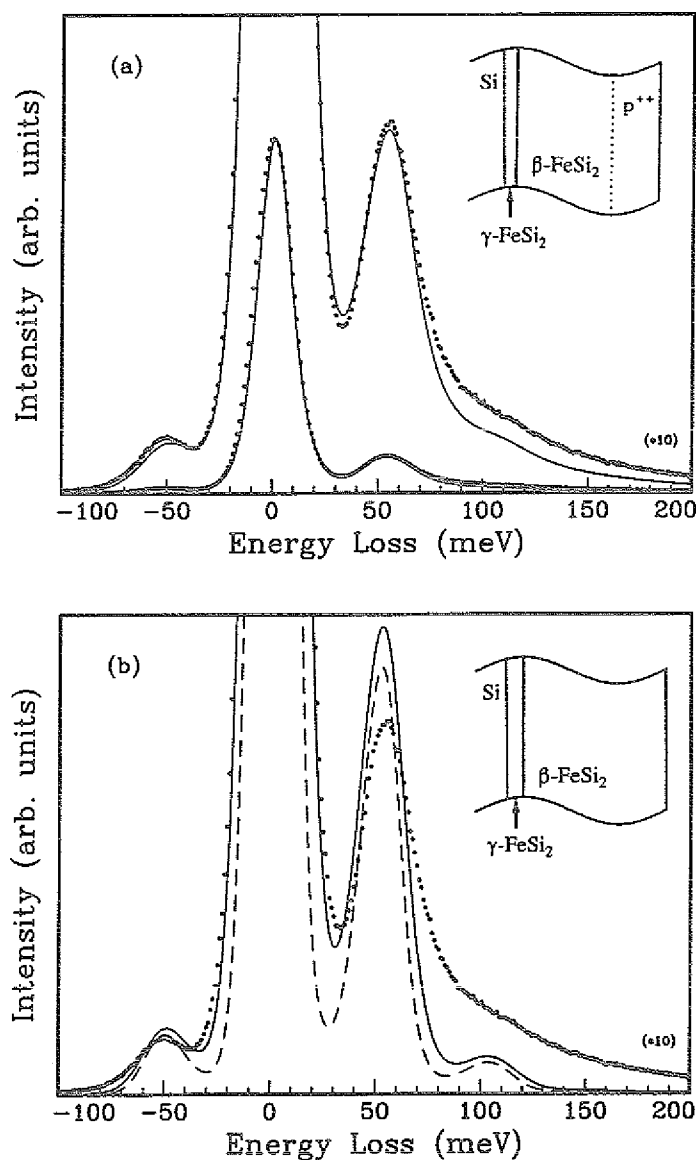


Abb. 5.18: HREEL-Spektrum (gepunktet) nach GSMBE-Wachstum bei $T=550^{\circ}\text{C}$ (gleiches Spektrum wie in Abb. 5.17).

(a) Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Berechnung für eine Schichtstruktur wie im kleinen Bild dargestellt. Es wurde eine p^{++} -Anreicherungs-Randschicht angenommen. Dicke und Parameter der freien Ladungsträger sind in Tabelle I aufgeführt.

(b) Für diese Berechnungen wurde eine homogene, gleichmäßig dotierte $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht angenommen. Die gestrichelte und durchgezogene Linie entsprechen verschiedenen Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeitswerten (Tabelle I). Aus Übersichtsgründen sind nur die um den Faktor 10 vergrößerten Spektren dargestellt.

Trotz einer breiten Variation der Drude-Parameter in weiten Bereichen gelang es in

einer Vielzahl von Berechnungsversuchen nicht, eine Simulation unter der Annahme einer einheitlich dotierten β -FeSi₂ Schicht mit dem experimentellen Spektrum besser in Übereinstimmung zu bringen.

Ein Weg, die gemessene Form der Phonon Verlust-Bande zu reproduzieren, ist die Annahme einer *Anreicherungsrandschicht* an der Oberfläche [47]. Modellrechnung und experimentelles HREEL-Spektrum zeigen eine signifikant bessere Übereinstimmung (Abb. 5.18 (a)). Es wurde eine etwa 40 Å dicke p⁺⁺-Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche angenommen. Sowohl die Verbreiterung der elastischen Bande und des Phonon-Verlustes als auch seine energetische Lage und das unterlegte Verlustkontinuum werden gut reproduziert. Diese Strukturen entsprechen auch den theoretischen Überlegungen in Kap. 4.4, die zeigten, daß im Falle einer hochdotierten Schicht an der Probenoberfläche die Verbreiterung der elastischen Bande auch mit allen Schwingungsmoden der darunter liegenden Schicht gefaltet wird.

Dieser indirekte Nachweis einer hochdotierten p⁺⁺-Schicht an der Oberfläche wird deutlich gestützt von der Verschiebung der Position der Valenzbandkante in den UPS-Spektren für alle Proben, die im Temperaturbereich $500^\circ \leq T_{\text{growth}} \leq 600^\circ \text{C}$ abgeschieden wurden (Abb. 5.17). Die Verschiebung nach E_F hin ist charakteristisch für einen hochdotierten p-Typ Halbleiter.

Zwei Hypothesen könnten die p⁺⁺-Anreicherungsrandschicht erklären:

1. *Akzeptorartige Oberflächenzustände* 'pinnen' das Fermi-niveau von β -FeSi₂ und verursachen eine Aufwärts-Bandverbiegung und damit eine Löcher-Anreicherungsrandschicht.
2. Eine hohe Dichte von *akzeptorartigen Zuständen* in den ersten 50 Å unter der Oberfläche.

Rösen et.al. [47, 206] führten R.T.-Adsorptionsexperimente auf ähnlichen, ebenfalls mit GSMBE bei $T=550^\circ \text{C}$ präparierten β -FeSi₂ Schichten mit vorzerlegtem SiH₄ und H₂ durch. Sie zeigten, daß sehr wahrscheinlich *Oberflächenzustände* für die Anreicherungsrandschicht verantwortlich sind.

Als physikalische Ursache dieser Oberflächenzustände kommen drei Erklärungen in Betracht.

- (A) Eine mögliche Erklärung wären *Abweichungen der Oberflächen-Stöchiometrie* im %-Bereich, z.B. ein Fe-Überschuß durch Restgas- oder Temperatureffekte oder Effekte beim Wachstumsende. Da Si elektronegativer als Fe ist, führt das Fehlen eines Si-Atoms zu einem positiven Loch, das eine anziehende Kraft auf schwach gebundene Elektronen ausübt und somit Löcher im Valenzband bewirkt.

Kobayashi et.al. [41] untersuchten die Abhängigkeit des elektrischen Verhaltens von FeSi_x-Schichten im Bereich $x=1.9..2.25$. Sie beobachteten mit steigendem Si-Gehalt einen Übergang von positivem Seebeck-Koeffizient (p-Typ Verhalten)

für den Si-armen Zusammensetzungsbereich nach negativem Seebeck-Koeffizient (n-Typ Verhalten) für Si-reiche Schichten. Im Si-defizitären Bereich zeigte sich für x : 1.9→2.0 ein scharfer Anstieg des Seebeckeffekts, d.h.: ein Übergang im Verhalten von p-Typ → p⁺-Typ mit einem Vorzeichenwechsel für $x=2.0$. Durch einen geringen Si-Mangel bilden sich demnach akzeptorartige Zustände aus, die wahrscheinlich durch strukturelle Defekte induziert werden [41].

- (B) Eine zweite mögliche Erklärung wären *strukturelle Defekte*, die zu akzeptorartigen Zuständen nahe der Oberfläche führen. Die zu Depositionsbeginn sich bildende γ -FeSi₂ Zwischenschicht führt bei der weiteren Abscheidung eventuell zu einer elastischen Deformation des β -FeSi₂ Kristallgitters, die auch die beobachtete ungewöhnliche epitaktische Orientierung bedingt. Die mit einer Gitterverzerrung einher gehenden Änderungen der Atomabstände verursachen eine Modifikation der elektronischen Eigenschaften des Materials, die sich in der beobachteten Anreicherungsrandschicht zeigen könnte. Diese Verspannung der β -FeSi₂ Gitterstruktur müßte mit wachsender Schichtdicke abgebaut werden. Eine solche Relaxation mit steigender Schichtdicke wird in Kap. 5.2 untersucht. Morphologische Unterschiede im Oberflächenbereich zeigen auch RBS- und Channeling-Untersuchungen (Abb. 5.13). So ist bei Proben, die oberhalb $T=600^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, ein deutlich verbessertes Channeling zur Oberfläche hin zu beobachten. $\chi_{\min}$ sinkt um fast 10%. Für eine anders geartete Oberfläche spricht auch die im Temperaturbereich $T=500 - 600^\circ\text{C}$ beobachtete niedrige Wachstumsrate.
- (C) Eine naheliegende Erklärung wäre ein *metallisches Band von Oberflächenzuständen*, die aus einer *Rekonstruktion der β -FeSi₂ (100)-Oberfläche* resultieren, vergleichbar mit Zuständen der Si(111)(7x7)-Oberfläche. Die TEM-Analyse zeigte für Abscheidetemperaturen im Bereich $T=500^\circ - 600^\circ\text{C}$ meist eine epitaktische Orientierung von β -FeSi₂ (100) || Si(111), während für höhere Abscheidetemperaturen die Orientierung wie bei SPE-Proben β -FeSi₂ (101) || Si(111) ist. Sirringhaus et.al. [67] beobachteten mit STM eine 4-fach symmetrische Oberflächenrekonstruktion der β -FeSi₂ (100)-Oberfläche, die sich stark von der komplexen Rekonstruktion der (101)-Fläche [21] unterscheidet. Unterschiede im elektronischen Verhalten dieser Oberflächenrekonstruktion sind daher durchaus denkbar. In den Adsorptionsuntersuchungen von Rösen et.al. [47, 206] könnte die H-Adsorption z.B. eine neue Oberflächenrekonstruktion bewirken, die keinen metallischen Charakter mehr hat, vergleichbar mit dem Übergang der metallischen Si(111)(7x7)-Rekonstruktion in die nichtmetallische H-terminierte Si(111)-Oberfläche in einer (1x1)-Rekonstruktion [185]. Zusätzliche LEED-Untersuchungen sollten diese Vermutung experimentell verifizieren.

Zur weiteren Klärung wurde der Einfluß eines zusätzlichen Heizschritts untersucht. Temperexperimente an Proben, die bei Wachstumstemperaturen um $T_{\text{growth}}=500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, deuten ebenfalls auf Oberflächenzustände. In Abb. 5.19 sind

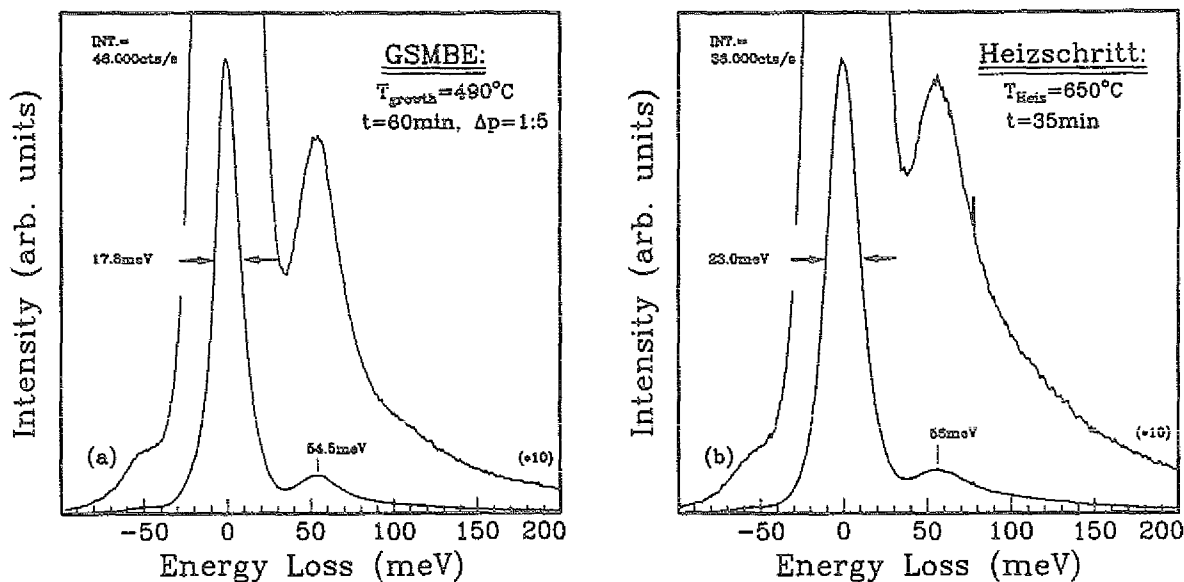


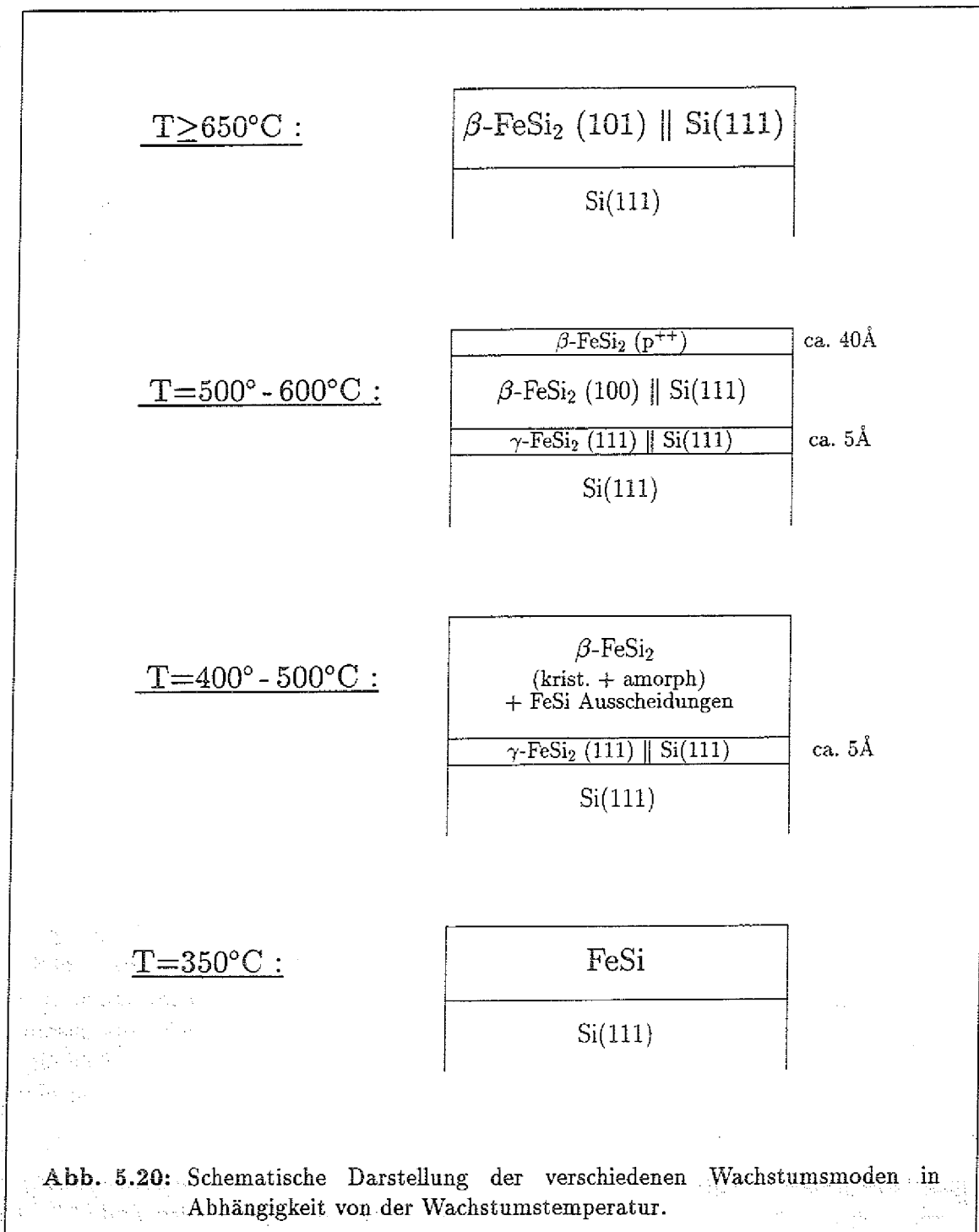
Abb. 5.19: Vergleich der HREEL-Spektren einer bei $T=490^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Probe vor (a) und nach einem zusätzlichen Heizschritt bei $T_{\text{Heiz}}=650^{\circ}\text{C}$ für 35min (b). Deutlich zu sehen ist eine Verbreiterung der elastischen Bande, eine Erhöhung des Verlustkontinuums und eine Verringerung der Phononintensität.

die HREEL-Spektren einer bei $T=490^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Probe vor und nach einem zusätzlichen Heizschritt bei $T=650^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Die beobachteten Veränderungen der Strukturen der HREEL-Spektren: a) Erhöhung der HWB der elastischen Bande ($17.8 \rightarrow 23.0\text{meV}$), b) Erhöhung des Verlustkontinuums, c) Verringerung der Intensität des Phonons und d) Verschiebung der Phononlage ($54.5 \rightarrow 56\text{meV}$), können auf ein Anwachsen der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche zurückgeführt werden. Da mit steigender Temperatur die Oberflächendiffusion zunimmt und die Kristallinität besser wird, sollten Effekte, die auf einer 'falschen' Oberflächenstöchiometrie zurückzuführen sind (A) keine Rolle spielen. Ebenfalls sollten auch strukturelle Defekte (B) ausheilen, so daß die Anreicherungsrandschicht nicht anwachsen, sondern eher zurückgehen sollte. Der Heizschritt könnte jedoch die Kristallqualität und damit die $\beta\text{-FeSi}_2$ (100)-Oberflächenrekonstruktion in weiten Bereichen verbessert haben. Somit wäre die Erklärung (C) am wahrscheinlichsten.

Zusammenfassung

In Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur können 4 verschiedene Wachstumsmoden identifiziert werden, die schematisch in Abb. 5.20 dargestellt sind.

- (i) Bei $T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ scheidet sich polykristallines FeSi ab.



- (ii) Substrattemperaturen im Bereich $T_{\text{growth}} = 400 - 500^\circ\text{C}$ führen zum Wachstum von FeSi_2 in einer komplexen Schichtstruktur mit einem Nebeneinander von amorphem, metallischen FeSi_2 und kristallinem, halbleitendem $\beta\text{-FeSi}_2$. Zusätzlich

sind im Abstand von 50-200 Å zur Grenzfläche Substrat/Schicht kristalline Einschlüsse von FeSi zu beobachten. Die Morphologie kann interpretiert werden als eine frühe Vorstufe der Keimbildung der β -FeSi₂ Phase. Sie entspricht frühen Kristallisationszuständen wie bei einer schlecht durchgeheizten Schicht. An der Grenzfläche zum Substrat sind 2-6ML γ -FeSi₂ 'interface-stabilisiert'.

- (iii) Im Temperaturbereich $T_{\text{growth}}=500-600^{\circ}\text{C}$ wächst kristallines β -FeSi₂ meist in der epitaktischen Orientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111) auf einer 2-5ML dünnen γ -FeSi₂ Schicht an der scharfen Grenzfläche zum Si-Substrat. An der Oberfläche der Schicht wurde eine ca. 40 Å dicke p^{++} -Anreicherungsrandschicht nachgewiesen. Sie kann erklärt werden durch Oberflächenzustände, die eventuell auf der Oberflächenrekonstruktion der β -FeSi₂ (100)-Oberfläche beruhen. Andere Ursachen wie Abweichungen der Oberflächenstöchiometrie oder strukturelle Defekte können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Bei einigen Proben wird auch eine epitaktische Orientierung β -FeSi₂ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111) beobachtet. Sie ist korreliert mit einer Nichtbeobachtbarkeit der γ -FeSi₂ Zwischenschicht.
- (iv) Oberhalb $T_{\text{growth}} \geq 650^{\circ}\text{C}$ scheidet sich allein halbleitendes β -FeSi₂ in der Orientierung β -FeSi₂ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111) wie bei SPE-Proben ab. Die Schichten zeigen eine leichte Tendenz zu einem drei-dimensionalen Wachstum (Inselbildung).

Bezüglich der Morphologie gibt es zwei ausgezeichnete Temperaturbereiche für das Wachstum von β -FeSi₂:

- Bei einer Wachstumstemperatur von $T=550^{\circ}\text{C}$ ist die Probenorientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111). Diese β -FeSi₂ Schicht zeigt das beste 'Channeling-Verhalten' ($\chi_{\text{min}}=54\%$), eine scharfe Grenzfläche zum Substrat und nur eine geringe Schichtdickenvariation ($\pm 120 \text{ Å}$).
- Die bei $T=700^{\circ}\text{C}$ abgeschiedene Probe ist mit der β -FeSi₂ (101)-Ebene parallel zum Si(111) Substrat orientiert und weist im Unterschied keine γ -FeSi₂ Zwischenschicht auf. Sie zeigt für diese epitaktische Orientierung einen sehr guten 'Minimum-Yield Wert' ($\chi_{\text{min}}=72\%$). Da die β -FeSi₂ Schicht aus zusammengewachsenen epitaktischen Körnern besteht, ergibt sich makroskopisch eine stärkere Schichtrauigkeit ($\pm 240 \text{ Å}$). Auf einer Nanometer-Skala weist sie eine scharfe Grenzfläche auf.

Diese zwei ausgezeichneten Depositionstemperaturen korrelieren ebenfalls mit den makroskopisch glattesten Oberflächen (Abb. 5.21). Selbst mit bloßem Auge sind optisch Unterschiede zu erkennen. Proben, die bei $T=500-550^{\circ}\text{C}$ und bei $T=650-750^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurden sind glänzend, die aus den übrigen Wachstumstemperaturen zeigen Schlieren und sind matt.

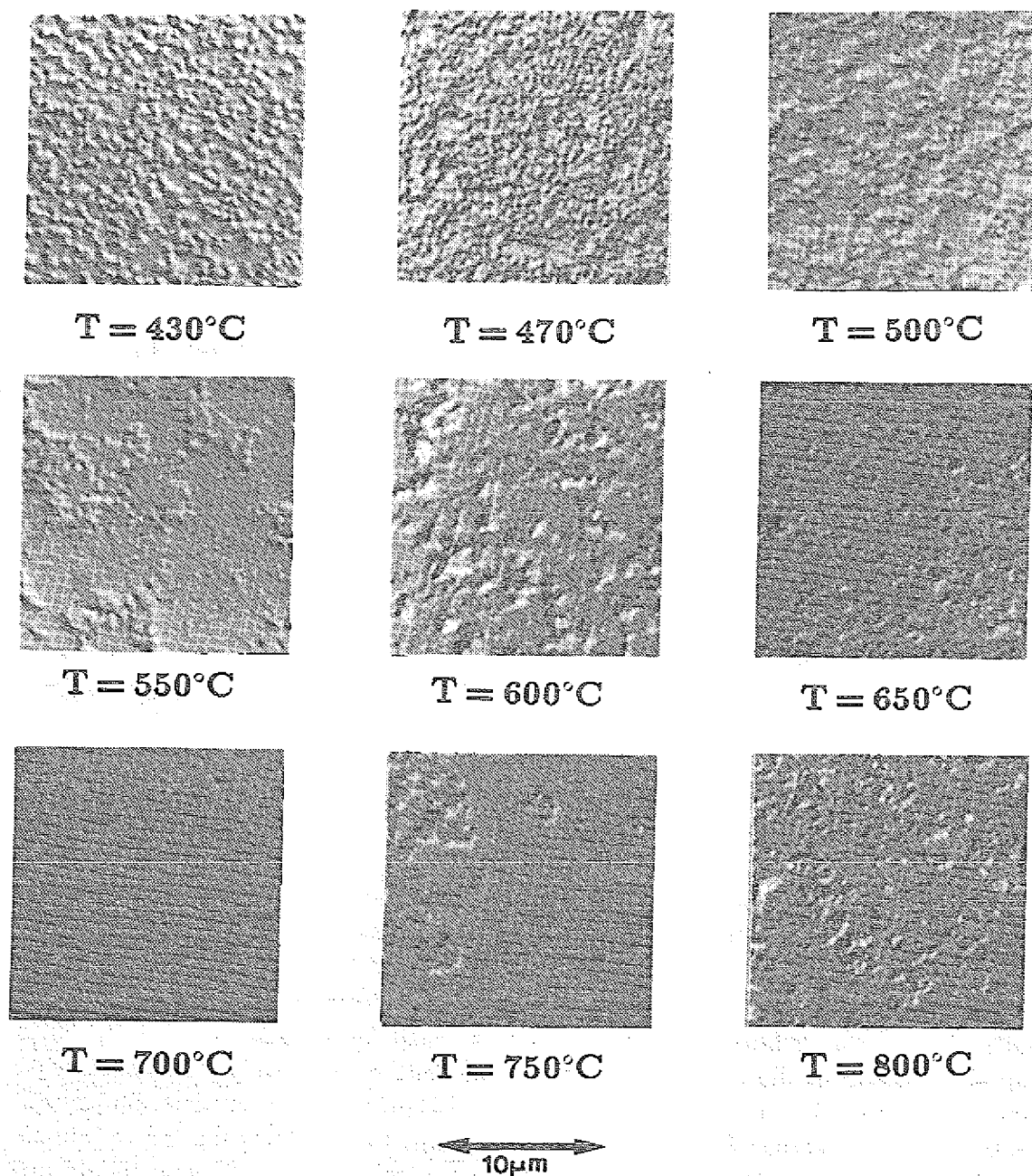


Abb. 5.21: Lichtmikroskopische Phasenkontrastaufnahmen der Oberfläche der verschiedenen in diesem Abschnitt beschriebenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten auf Si(111) in 1000-facher Vergrößerung. Die auf dieser makroskopischen Skala glattesten Oberflächen korrelieren mit Depositionstemperaturen von $T=550^{\circ}\text{C}$ und $T=700^{\circ}\text{C}$.

5.2 Variation der Schichtdicke - Sukzessive Schichtdeposition

Um zu untersuchen, ob das geänderte elektronische Verhalten, insbesondere die beobachtete Anreicherungsrandschicht im Temperaturbereich $T_{\text{growth}}=500-600^{\circ}\text{C}$, auf strukturellen Ursachen basiert, wurden exemplarisch bei $T=550^{\circ}\text{C}$ sukzessive Abscheidexperimente durchgeführt, die eine kontinuierliche Variation der Schichtdicke erlauben. Die Schichtabscheidung erfolgte zum einen auf einer Si(111)(7x7)-Oberfläche und zum anderen auf einer dünnen, mit SPE gewachsenen, $\beta\text{-FeSi}_2$ 'Template-Schicht'.

5.2.1 Abscheidung auf einer $\beta\text{-FeSi}_2$ Template-Schicht

Um den Einfluß der Grenzfläche Schicht/Substrat zu Beginn des Wachstums zu untersuchen, wurden in-situ mit der GSMBE sukzessive Eisensilizidschichten auf einer vorher mit SPE hergestellten $\beta\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht abgeschieden. Dieses Experiment wurde mehrmals wiederholt.

Experimentelle Ergebnisse

Abb. 5.22 zeigt eine Sequenz normierter UPS- (a) und HREEL-Spektren (b), die an einer mit Festphasen-Epitaxie (SPE) hergestellten ca. $50\text{\AA}$ dicken $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht und nach verschiedenen langen zusätzlichen Depositionszyklen an einer Probe aufgenommen wurden. Die Template-Schicht wurde durch 10-minütiges Heizen einer ca. $15\text{\AA}$ dicken, aufgedampften Fe-Schicht bei $T=580^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Die angegebenen Dicken sind linear extrapoliert aus der mit RBS und TEM ermittelten Gesamtschichtdicke bei Wachstumsende (Wachstumsrate $\approx 2\text{\AA}/\text{min}$).

Sowohl die HREEL- und UPS-Spektren der Template-Schicht als auch die Spektren nach verschiedenen zusätzlichen Depositionsschritten mit GSMBE zeigen den für $\beta\text{-FeSi}_2$ charakteristischen Verlauf. In den Valenzband-Spektren ist immer ein kastenförmiger Verlauf zwischen -0.4 und -2.2eV klar herausgebildet, der bei -0.7 , -1.3 und -1.7eV schwache Maxima aufweist. Er entspricht Messungen an SPE-Proben in Kap. 4.2. Allein für die mit SPE abgeschiedene erste Schicht ist die Zustandsdichte nahe E_F leicht erhöht. Die HREEL-Spektren sind geprägt von energetisch äquidistanten Gewinn- und Verlust-Banden, die auf die $\beta\text{-FeSi}_2$ Phononanregung bei ca. 52meV zurückzuführen sind. Deutlich zu sehen ist die Verschiebung der Phonon-Bande mit steigender Schichtdicke ($d=50\text{\AA}$: $50\text{meV} \rightarrow d=300\text{\AA}$: 52.5meV). Mit wachsender Dicke sind zusätzlich die Phonon-Banden deutlich ausgeprägter, die Halbwertsbreite der elastischen Bande sinkt und ihre Intensität nimmt zu.

Abb. 5.23 zeigt eine TEM-Aufnahme dieser Schicht mit einem eingefügten Beugungsbild. Die Schicht hat eine einheitliche Dicke und eine scharfe Grenzfläche zum Substrat. Die dunkle Linie an der Grenzfläche ist nicht wie in den letzten Abschnitten auf eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht zurückzuführen, sondern durch die für die Festphasen-Epitaxie zu Beginn charakteristische leichte Grenzflächenrauhigkeit bedingt. Die Ana-

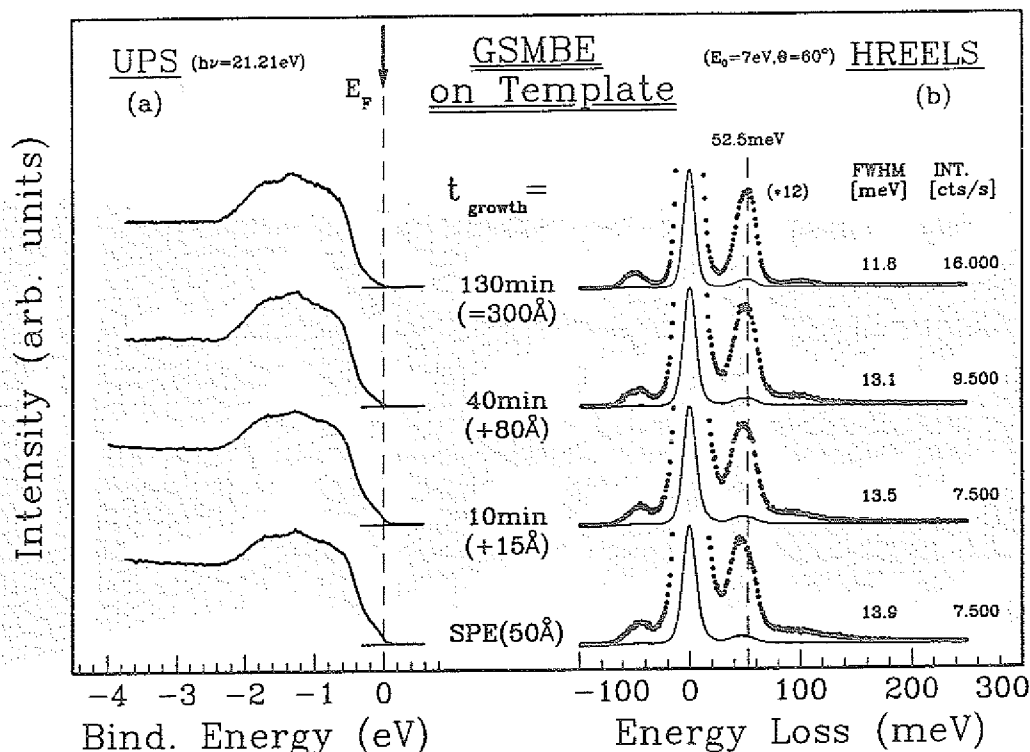


Abb. 5.22: Normierte UPS- (a) und HREEL-Spektren (b), aufgenommen bei R.T. an einer Probe nach sukzessiver GSMBE-Deposition ($\text{p}(\text{Fe}(\text{CO})_5)$: $\text{p}(\text{SiH}_4) = 2:5$) bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ auf einer $\beta\text{-FeSi}_2$ 'Template-Schicht'. Diese war zu Beginn mit SPE abgeschieden worden.

lyse des Beugungsbilds zeigt ein einheitliches epitaktisches Wachstum von $\beta\text{-FeSi}_2$ in der Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111). Eine Untersuchung mit RBS (nicht abgebildet) ergab makroskopisch ebenfalls eine homogene FeSi_2 Schicht mit einem 'Minimum-Yield' von $\chi_{\text{min}} = 79\%$.

Diskussion

Die TEM-Analyse und die Strukturen in den HREEL- und UPS-Spektren zeigen bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ das weitere Wachstum von $\beta\text{-FeSi}_2$ auf der Template-Schicht.

Die leicht erhöhte Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie des SPE-Templates ist auf hohen O-Einbau durch einen schlecht arbeitenden Fe-Verdampfer zurückzuführen. Der O-Einbau geht im Verlauf der weiteren GSMBE-Abscheidung deutlich zurück (vgl. Kap. 5.4). Die Morphologie dieser Template-Schicht ist daher nicht sehr gut. Dies wird deutlich an dem 'verwaschenen' HREEL-Spektrum mit einer leicht erhöhten Halbwertsbreite der elastischen Linie und einer geringen Zählrate. Beide Effekte sind charakteristisch für die Abscheidung mit der Festphasenepitaxie zu Wachstumsbeginn (vgl. Kap. 4.5).

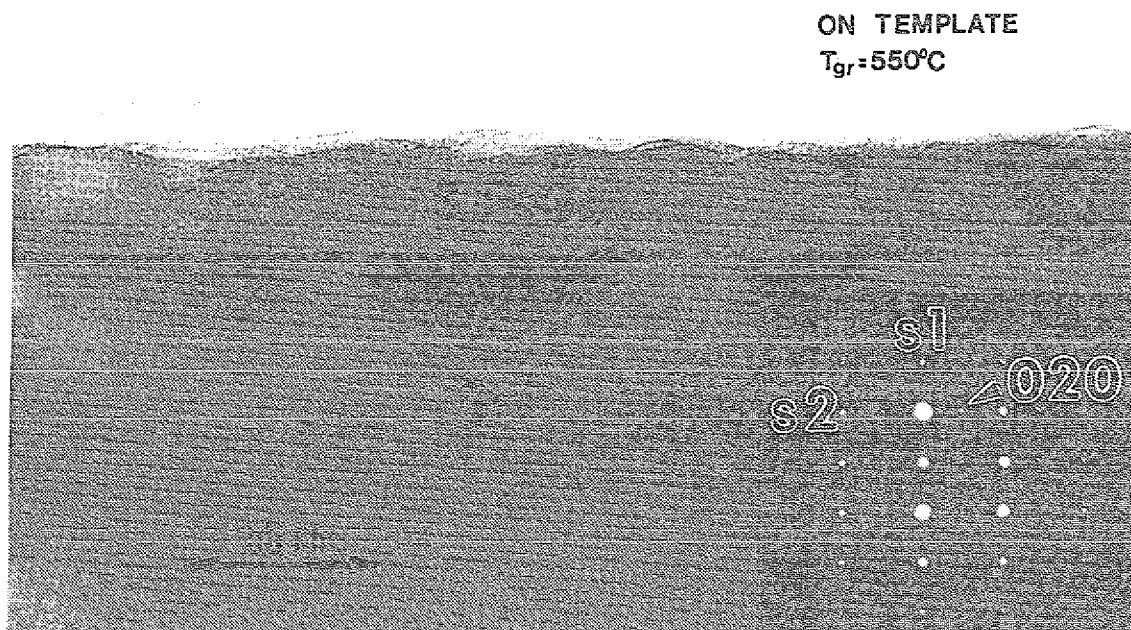


Abb. 5.23: TEM-Querschnittsaufnahme ($\text{Si}\langle 11\bar{2} \rangle$ Zonenachse) einer Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$, die durch sukzessive Gasphasenabscheidung bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ für insgesamt $t = 130\text{min}$ auf einer $50\text{\AA}$ dicken $\beta\text{-FeSi}_2$ Template-Schicht abgeschieden wurde (gl. Probe wie in Abb. 5.2.2). Die eingefügte Beugungsaufnahme zeigt eine einheitlich epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111). S1 markiert die Si(111)-Reflexe (Wachstumsrichtung), die mit den $\beta\text{-FeSi}_2$ (202)- bzw. (220)-Reflexen zusammenfallen. Die Reflexe S2 entsprechen Si(202)-Ebenen senkrecht dazu. In gleicher Richtung liegen die $\beta\text{-FeSi}_2$ (040)-Reflexe. Zusätzlich markiert sind die $\beta\text{-FeSi}_2$ (020)-Ebenen.

Mit steigender Schichtdicke wird die Morphologie besser, die Halbwertsbreite sinkt und die Zählrate steigt an. Die Verschiebung der Phononlage und das Anwachsen der Phononintensität sind allein ein Effekt der Schichtdicke. Die Simulationen in Kap. 4.4 (Abb. 4.4) stimmen mit diesen Beobachtungen überein.

Die HREEL- und UPS-Spektren geben weder Hinweise auf eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht, noch auf eine Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche. Das Template-Verfahren vermeidet also Komplikationen, die durch die $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht und die p^{++} -Anreicherung an der Oberfläche entstehen könnten.

Die Messungen belegen, daß die ansonsten bei dieser Abscheidetemperatur beobachteten Oberflächenzustände nicht auf Effekte bei der Wachstumsunterbrechung wie Restgas- oder Tempereffekte und einer dadurch verursachten vom Verhältnis 1:2 abweichenden Oberflächenstöchiometrie zurückzuführen sind. Damit ist indirekt verifi-

ziert, daß die sonst bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ beobachtete Anreicherungsrandschicht auf einem Grenzflächeneffekt zu Beginn der Schichtabscheidung beruht. Die Ursache ist entweder eine Verzerrung des aufwachsenden $\beta\text{-FeSi}_2$ Kristallgitters aufgrund der darunter befindlichen $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht oder die ansonsten bei einer Wachstumstemperatur von $T=550^\circ\text{C}$ beobachtete epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111) und eine eventuell damit verknüpfte Oberflächenrekonstruktion.

Die durch die SPE-Schicht vorgegebene epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) oder (110) $\parallel$ Si(111) setzt sich auch in der im weiteren mit GSMBE abgeschiedenen Schicht fort. Sie unterscheidet sich von der ansonsten bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ (in Anwesenheit von $\gamma\text{-FeSi}_2$) gefundenen epitaktischen Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111). Die TEM und RBS-Analyse ergibt eine homogene Schicht in einer guten kristallinen Qualität.

5.2.2 Abscheidung auf Si(111)(7x7)

Zum Vergleich wurden Messungen an $\text{FeSi}_2/\text{Si}(111)$ Heterostrukturen unternommen, die durch sukzessive Gasphasen-Abscheidung ebenfalls bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ auf einer Si(111)(7x7)-rekonstruierten Oberfläche abgeschieden wurden.

Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 5.24 ist eine Serie von normierten UPS- und HREEL-Spektren dargestellt, aufgenommen an einer Si(111)(7x7)-Oberfläche nach zunehmender Schichtabscheidung bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$. Die Spektren wurden gemessen bei R.T. nach einer Wachstumsunterbrechung. Die angegebene Dicke ist linear extrapoliert aus der mit RBS und TEM ermittelten Gesamtschichtdicke bei Wachstumsende (Wachstumsrate $\simeq 2.5\text{\AA}/\text{min}$).

Die untersten Spektren geben die in Kap. 4.2 - 4.3 beschriebenen UPS- und HREELS-Spektren einer sauberen (7x7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche wieder. Die drei charakteristischen Strukturen am Valenzbandmaximum im UPS-Spektrum sind korreliert mit verschiedenen Bindungszuständen der Oberflächenrekonstruktion. Der strukturelose Verlauf des HREEL-Spektrums mit der Verbreiterung der elastischen Bande und dem asymmetrischen Verlustkontinuum bis etwa $\hbar\omega=200\text{meV}$ beruhen auf dem metallischen Charakter der Oberflächenrekonstruktion. Beide Spektren zeigen die Reinheit der Si(111)(7x7)-Oberfläche bei Depositionsbeginn.

Nach einer kurzen Deposition mit GSMBE ($t_{\text{growth}}=3\text{min}$) ist im UPS-Spektrum eine klare Fermikante und eine breite Emissionsstruktur bis etwa -2.2eV zu beobachten. Das Energieverlust-Spektrum ist ähnlich strukturlos wie das der sauberen Si(111)(7x7)-Oberfläche. Die elastische Bande ist verbreitert und ein Verlustkontinuum ist zu sehen, daß bis jenseits $\hbar\omega>200\text{meV}$ wie $1/\hbar\omega$ abfällt.

Nach einem zweiten Wachstumsschritt ($t_{\text{growth}}=10\text{min}$) ist das Valenzbandspektrum quasi unverändert. Im HREEL-Spektrum dagegen zeigt sich bei $\hbar\omega \simeq 50\text{meV}$ eine leichte Schulter. Sie ist einem monoton abfallendem Untergrund bis etwa $\hbar\omega=100\text{meV}$ überlagert, dem sich bei höheren Energien ein konstanter Verlustuntergrund anschließt. Die Zählrate ist deutlich reduziert.

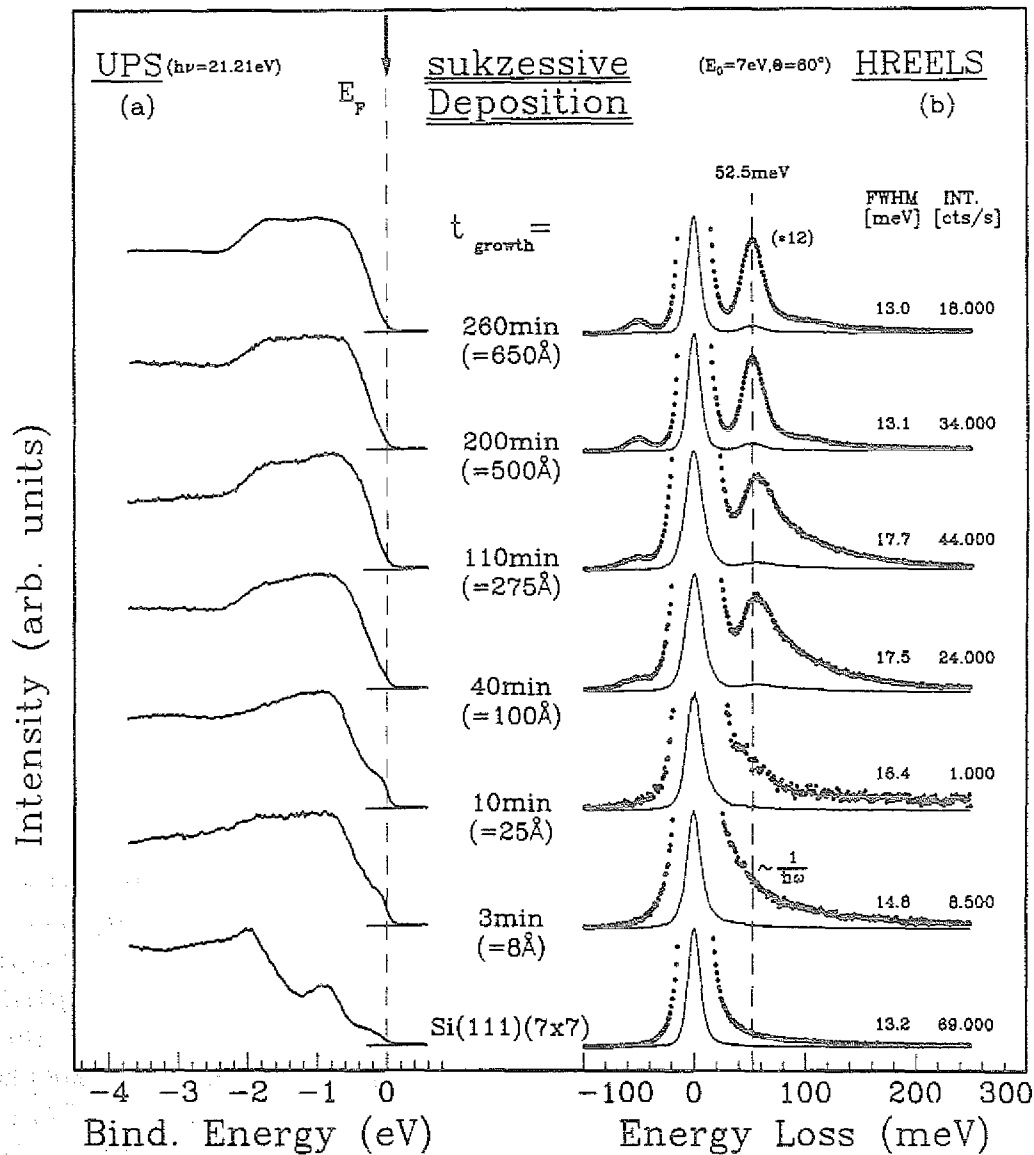


Abb. 5.24: Normierte UPS-Valenzband-Spektren (a) und HREEL-Spektren (b), aufgenommen an einer Probe nach sukzessiver Deposition mit GSMBE ($p(\text{Fe}(\text{CO})_5):p(\text{SiH}_4) = 2:5$) bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ auf $\text{Si}(111)$.

Der nächste Wachstumsschritt ($t_{\text{growth}} = 40 \text{ min}$) bewirkt eine starke Veränderung beider Spektren. Im Energieverlust-Spektrum tritt eine deutliche Verluststruktur bei 56 meV aus dem Verlustuntergrund hervor und eine entsprechende Schulter auf der Gewinnseite wird sichtbar. Das unterlegte, monoton abfallende Verlustkontinuum reicht bis jenseits $\hbar\omega = 250 \text{ meV}$ und die Intensität der elastischen Bande wächst stark an. Im Valenzbandspektrum verschwindet die Fermikante und die Emissionsstruktur wird breiter.

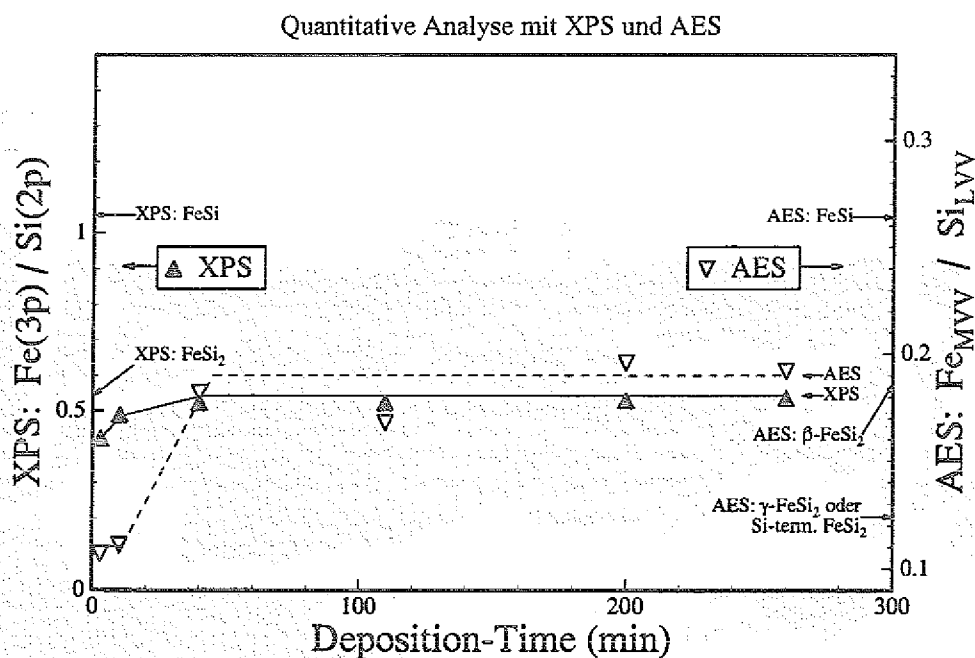


Abb. 5.25: Intensitätsverhältnis I_{Fe}/I_{Si} der Fe(3p)- zur Si(2p)-Rumpfniveaulinie aus XPS-Messungen (∇ , linke Skala) und der Fe_{MVV} - zur Si_{LVV} -Auger-Linie (Δ , rechte Skala) für eine sukzessive Abscheidung mit GSMBE bei $T_{growth}=550^\circ C$. Durch Pfeile am Rand sind zusätzlich charakteristische Intensitätsverhältnisse von SPE-Proben markiert.

Nach zwei weiteren Wachstumsschritten ($t_{growth}=200\text{min}$) ändert sich die Struktur des Spektrums nochmals: Im HREEL-Spektrum ist die für $\beta\text{-FeSi}_2$ charakteristische Verlustbande, die nun wieder bei $\hbar\omega=52.5\text{meV}$ liegt, klar betont. Da dieser Bande kein Verlustkontinuum mehr unterlegt ist, wird die zweite Phononverlust-Bande sichtbar. Die Halbwertsbreite der elastischen Bande ist deutlich reduziert. Ihre Intensität ist leicht verringert. Das Valenzbandspektrum mit seiner kastenförmigen Struktur ist mit dem bekannten von $\beta\text{-FeSi}_2$ identisch.

Abb. 5.25 zeigt die Intensitätsverhältnisse charakteristischer Auger- und Rumpfniveau-Linien dieser Probe. Das AES-Verhältnis zu Wachstumsbeginn ($t_{growth}=3\text{min}$ und 10min) liegt wesentlich unterhalb des für $\beta\text{-FeSi}_2$ charakteristischen Wertes von 0.185 und ist typisch für eine Si-terminierte Oberfläche wie im Falle von $\gamma\text{-FeSi}_2$. Nach längerer Deposition entsprechen das AES-Verhältnis von 0.19 und das XPS-Verhältnis von 0.55 den Werten für $\beta\text{-FeSi}_2$.

Die TEM-Aufnahme dieser Schicht in Abb. 5.26 zeigt eine scharfe Grenzfläche zwischen FeSi_2 Schicht und Si-Substrat. Die Schicht ist zum Teil relativ homogen ca. $650\text{\AA}$ dick, zum Teil variiert die Schichtdicke sehr stark. Am rechten Bildrand ist ein Bereich zu sehen, der eine Dicke von bis zu $1100\text{\AA}$ hat. Das Beugungsbild zeigt eine bevorzugte epitaktische Orientierung von $\beta\text{-FeSi}_2$ (100) $\parallel$ Si(111) und geringe Anteile (010) $\parallel$ Si(111), der aber zusätzliche Reflexe von anderen Orientierungen überlagert sind. Die

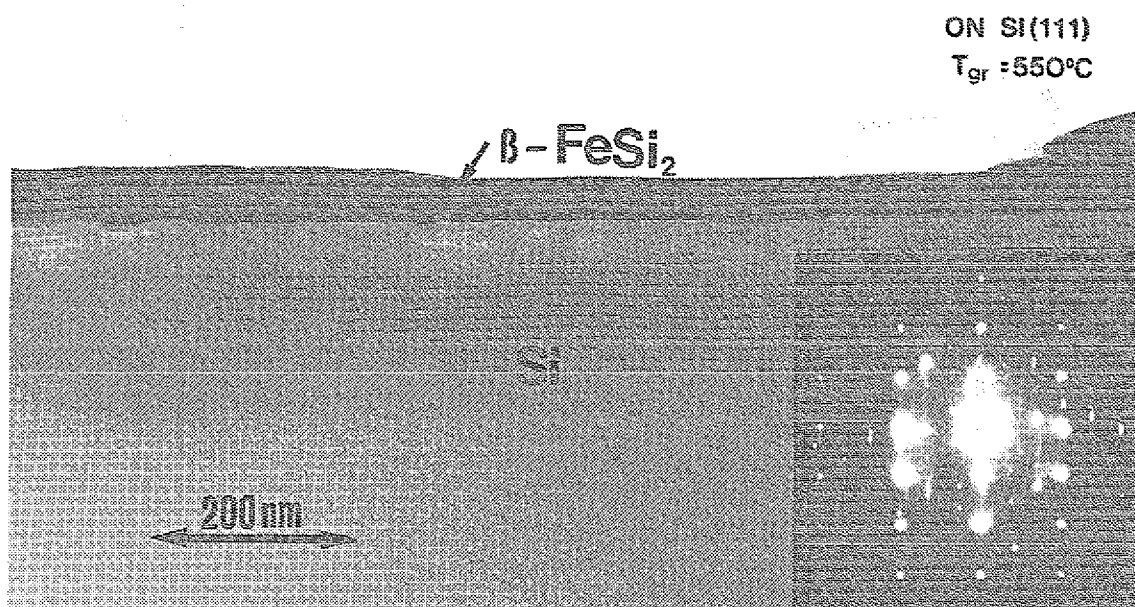


Abb. 5.26: TEM-Querschnittsaufnahme ($\text{Si}\langle 11\bar{2} \rangle$ Zonenachse) einer Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$, die durch sukzessive Gasphasenabscheidung bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ für insgesamt $t=260\text{min}$ auf $\text{Si}(111)(7\times 7)$ abgeschieden wurde (gl. Probe wie in Abb. 5.2.4). Die eingefügte Beugungsaufnahme belegt, daß die $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht nicht einheitlich epitaktisch orientiert ist. Vorzugsweise ist die Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2 (100) \parallel \text{Si}(111)$.

vielen, zum Teil leicht verschobenen Reflexe beruhen zum einen auf Doppelbeugung und zum anderen auf Beugung an verschiedenen, zum Teil leicht verkippten Körnern. Daher erfolgte keine Indizierung der Reflexe

Channeling-Messungen ergaben ein 'Minimum-Yield' von $\chi_{\text{min}}=87\%$ im Unterschied zu $\chi_{\text{min}}=55\%$ einer bei gleicher Temperatur ($T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$) in einem Schritt abgeschiedenen Probe (Abb. 5.13).

Diskussion

Die elektronenspektroskopischen Untersuchungen zur sukzessiven Schichtabscheidung auf $\text{Si}(111)$ bestätigen die Ergebnisse aus Kap. 5.1 in diesem Temperaturbereich.

Zu Depositionsbeginn ($t_{\text{growth}}=3\text{min}$) kann das Wachstum einer dünnen metallischen $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht an der Grenzfläche nachgewiesen werden. Das UPS-Spektrum zeigt eine klare Fermikante. Das strukturlose HREEL-Spektrum mit dem wie $1/\hbar\omega$ abfallenden Verlustkontinuum bis jenseits $\hbar\omega=200\text{meV}$ ist ebenfalls charakteristisch für eine homogene metallische Schicht. Bis zu einer Dicke von $d \approx 25\text{\AA}$ deuten das Verhältnis der Fe- und Si-Augerlinie auf eine Si-terminierte Oberfläche, die auf einer

Rekonstruktion der γ -FeSi₂ Schicht beruht.

Nach einer Depositionszeit von $t_{\text{growth}}=10\text{min}$ deutet die Schulter bei $\hbar\omega \simeq 50\text{meV}$ im HREEL-Spektrum schon auf β -FeSi₂ an der Oberfläche. Die mit UPS beobachtete Fermikante und der Nachweis der Si-Terminierung der Oberfläche können in Kombination mit dem HREEL-Spektrum als eine Koexistenz von β -FeSi₂ und γ -FeSi₂ an der Oberfläche interpretiert werden. Der hohe, konstante Verlustuntergrund und die niedrige Zählrate im HREEL-Spektrum implizieren eine schlechte Probenmorphologie.

Weitere GSMBE-Abscheidung führt zum Wachstum von β -FeSi₂ auf γ -FeSi₂, vorwiegend in der Orientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111). Die Strukturen der HREEL-Spektren im weiteren - Verschiebung der Phononlage, hohe Zählrate, Verbreiterung der elastischen Bande - sind auf die Anreicherungsrandsschicht an der Oberfläche zurückzuführen (vgl. Kap. 5.1.2).

Im Vergleich zum Template-Verfahren ist wieder die Korrelation zwischen γ -FeSi₂ an der Grenzfläche - epitaktische Orientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111) - und Oberflächenanreicherung belegt. Ab einer Depositionszeit von $t_{\text{growth}}=200\text{min}$ ($d \simeq 500\text{\AA}$) ist keine Anreicherung mehr zu beobachten. Es läge die Vermutung nahe, daß, falls die Anreicherungsrandsschicht auf einer Verzerrung der β -FeSi₂ Gitterstruktur beruht, zu großen Schichtdicken hin ein Spannungsabbau erfolgt und die p^{++} -Schicht kontinuierlich zurückgeht. Nach einer Depositionszeit von $t_{\text{growth}}=200\text{min}$ entspricht die Struktur der HREEL-Spektren abrupt der einer β -FeSi₂ Schicht ohne Oberflächenanreicherung. Vergleicht man das HREEL-Spektrum nach $t_{\text{growth}}=200\text{min}$ mit dem einer Schicht, die in einem Schritt bei der gleichen Temperatur ($T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$) für $t=180\text{min}$ abgeschieden wurde (Abb. 5.8), zeigen sich deutliche Unterschiede. Letztere Schicht weist eindeutig bei gleicher Dicke eine Ladungsanreicherung der Oberfläche auf. Daher ist die Erklärung eines Spannungsabbaus nicht einleuchtend.

Die TEM-Analyse zeigt als Folge der vielen Aufheiz- und Abkühlvorgänge bei mehrmaliger sukzessiver Deposition eine zum Teil raue Schicht, die nach einem letzten Depositionsschritt im Mittel etwa $650\text{\AA}$ dick ist. Sie weist jedoch Bereiche auf, die bis zu $1100\text{\AA}$ dick sind. Die Schicht ist nicht einheitlich epitaktisch. Vorzugsweise ist die Orientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111). Es werden aber auch Reflexe gefunden, die anderen Orientierungen zuzuordnen sind. Dies untermauert, daß das Verschwinden der Oberflächen-Anreicherungsschicht mit dem Wegfall einer einheitlichen Orientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111) verknüpft ist.

5.2.3 Vergleichende Analyse

Die Messungen zur sukzessiven Gasphasenabscheidung ergeben folgendes Bild:

Die GSMBE-Abscheidung auf einer mit SPE vorabgeschiedenen β -FeSi₂ Template-Schicht bei $T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$ führt zum Wachstum von qualitativ hochwertigen β -FeSi₂ in einer epitaktischen Orientierung, die durch die Template-Schicht vorgegeben ist: β -FeSi₂ (101) $\parallel$ Si(111). Das Minimum-Yield von $\chi_{\text{min}}=79\%$ ist für diese epitaktische Orientierung sehr gut. Es wird weder eine metallische γ -FeSi₂ Schicht an der Grenzfläche noch eine Anreicherungsschicht an der Oberfläche beobachtet.

Dies läßt den Schluß zu, daß die ansonsten beobachtete p^{++} -Anreicherungsrand-schicht weder durch Restgas- oder Tempereffekte noch durch Effekte bei der Wachstumsunterbrechung wie strukturelle Defekte oder eine abweichende Oberflächenstöchiometrie verursacht wird.

Zusammenfassend: Das Template-Verfahren ist eine vielversprechende Methode zur Abscheidung von qualitativ sehr gutem β -FeSi₂ bei niedrigen Temperaturen und führt zu einer homogenen, epitaktischen Schicht mit scharfen Grenzflächen.

Die sukzessive Deposition auf Si(111)(7x7) belegt wiederum das Wachstum einer metallischen γ -FeSi₂ Schicht an der Grenzfläche. Das Entstehen von γ -FeSi₂ ist also auf Grenzflächeneffekte auf Si(111) zu Wachstumsbeginn zurückzuführen. Als Folge dieser γ -FeSi₂ Zwischenschicht wächst β -FeSi₂ vorzugsweise in einer epitaktischen Orientierung β -FeSi₂ (100) $\parallel$ Si(111) auf. Wieder wird eine p^{++} -Anreicherungsrand-schicht als Folge dieser epitaktischen Orientierung beobachtet, die ab einer Schichtdicke von $d \approx 500 \text{ \AA}$ verschwindet.

Denkbar wäre ein Spannungsabbau in der β -FeSi₂ Schicht zu großen Schichtdicken. Er ist jedoch unwahrscheinlich, da Schichten, die in einem Schritt bei gleicher Substrattemperatur hergestellt wurden (siehe Kap. 5.1.2) selbst bei einer Schichtdicke von $d > 700 \text{ \AA}$ noch Effekte von Oberflächenzuständen zeigen. Andererseits bewirkt die sukzessive Abscheidung eine größere Schichttrauhigkeit. Der einheitlich epitaktische Charakter geht nach mehreren Depositionszyklen mit entsprechenden Aufheiz- und Abkühlvorgängen verloren. Im Unterschied zu einer in einem Schritt bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ \text{C}$ abgeschiedenen Probe ($\chi_{\text{min}} \approx 55\%$) ist das 'Minimum-Yield' dieser Probe sehr hoch ($\chi_{\text{min}} \approx 87\%$).

Die Untersuchungen untermauern die Vermutung, das das Verschwinden der Anreicherungsrand-schicht für lange Depositionszeiten auf ein Verschwinden einer Oberflächenrekonstruktion der β -FeSi₂ (100)-Oberfläche zurückzuführen ist. Zur Klärung wären zusätzliche Untersuchungen mit LEED oder STM und STS (Scanning-Tunneling-Spektroskopie) erforderlich.

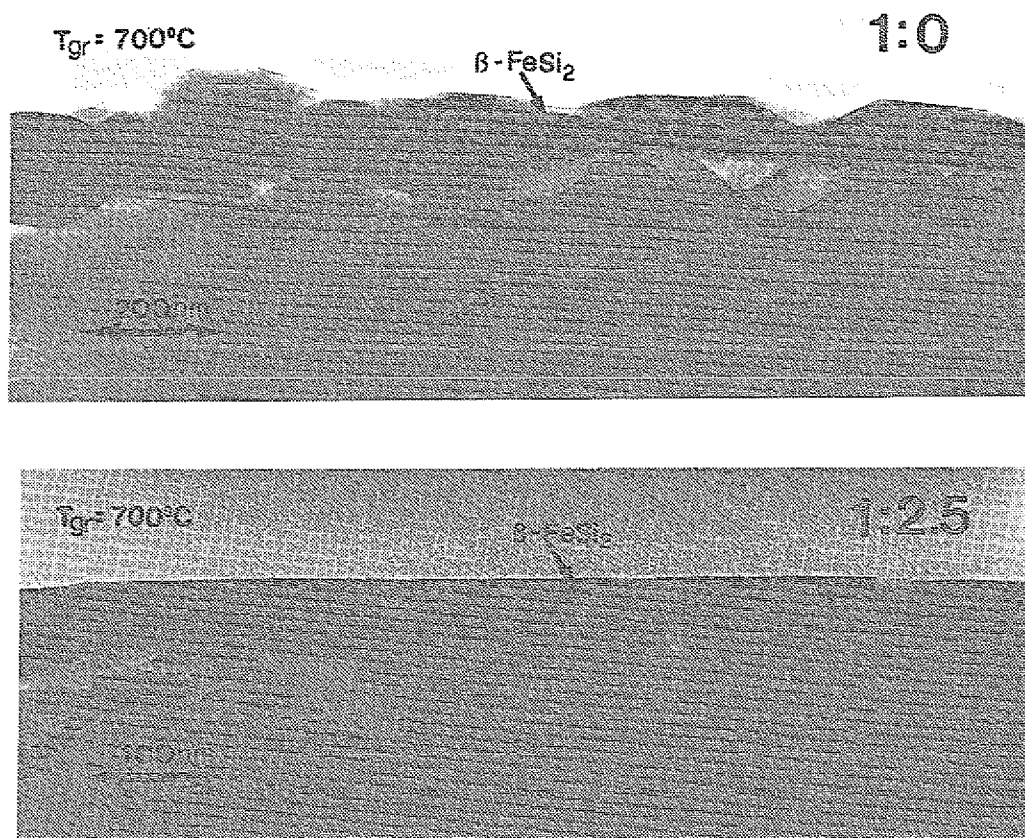


Abb. 5.27: TEM-Querschnittsaufnahmen von $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten auf Si(111), die bei $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ für $t = 180\text{min}$ unter Variation des Partialdruckverhältnisses abgeschieden wurden. $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) =$
 (a) 1 : 0 : Die Schicht zeigt Inselwachstum mit Löchern in der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht und eine große Grenzflächenrauigkeit.
 (b) 1 : 2.5 : Die glatte, relativ homogene $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht hat scharfe Grenzflächen. Es sind einige FeSi_2 -Ausscheidungen im Si-Substrat zu sehen.

5.3 Variation des Partialdruckverhältnisses $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4)$

Um den Einfluß des Partialdruckverhältnisses der beiden Gas-Quellen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 zueinander zu untersuchen, wurden bei Wachstumstemperaturen von $T = 700^\circ\text{C}$ und $T = 500 - 550^\circ\text{C}$ verschiedene Proben bei gleichem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Druck unter variiertem SiH_4 -Gasangebot abgeschieden.

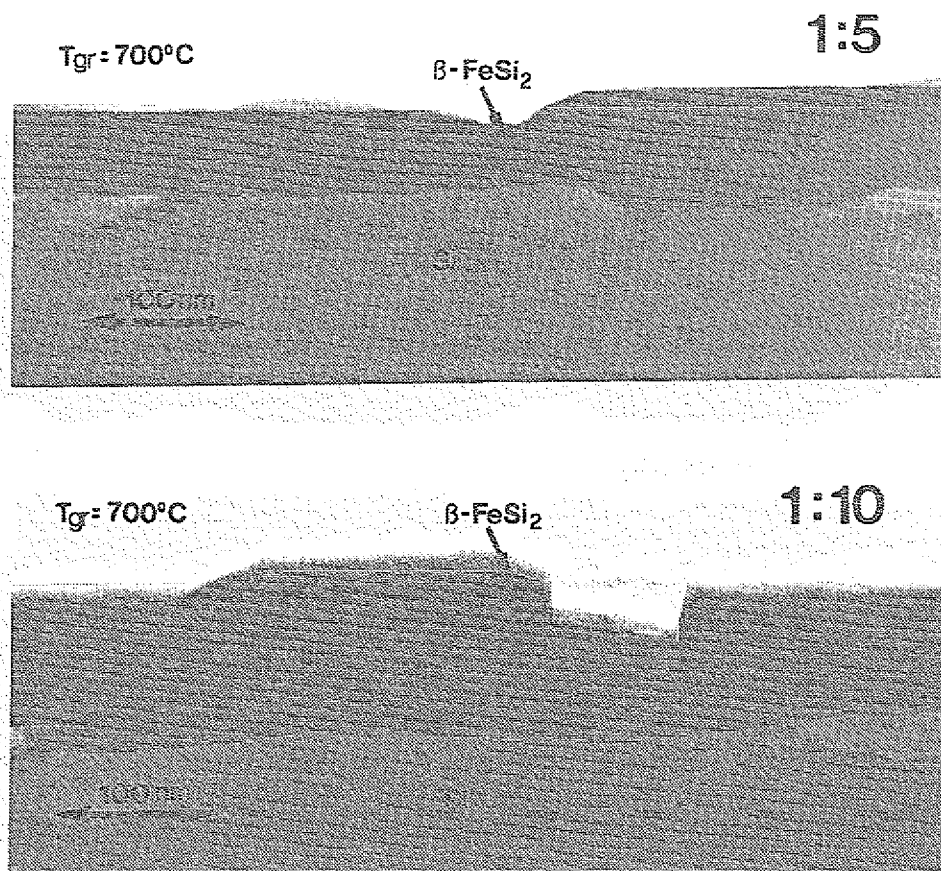


Abb. 5.28: (c) 1 : 5 : Die β -FeSi₂ Schicht besteht aus bis zu μm großen, zusammen-
gewachsenen kristallinen Körnern.

(d) 1 : 10 : Deutlich zu erkennen ist drei-dimensionales Wachstum mit
vielen Löchern zwischen den unterschiedlich dicken β -FeSi₂ Inseln, die
jede für sich eine glatte Grenzfläche zum Substrat aufweisen.

Experimentelle Ergebnisse

Hohe Temperaturen: $T=700^\circ\text{C}$

Abb. 5.27 und 5.28 zeigen TEM-Querschnittsaufnahmen von β -FeSi₂ Schichten auf Si(111), die mit GSMBE bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ für gleiche Zeiten bei konstantem Fe-Partialdruck unter Variation des SiH₄-Drucks abgeschieden wurden.

Für ein Verhältnis von $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1 : 0$ (ohne SiH₄) in (a) ergibt sich eine uneinheitliche β -FeSi₂ Schicht mit einer starken Dickenvariation und einer sehr rauhen, unregelmäßigen Grenzfläche zum Si-Substrat. In der Schicht und zum Teil an der Grenzfläche im Si-Substrat befinden sich Löcher.

Für ein Verhältnis von 1 : 2.5 (b) wird eine relativ homogene β -FeSi₂ Schicht mit glatten Grenzflächen beobachtet. Es sind aber auch einige Ausscheidungen im Substrat

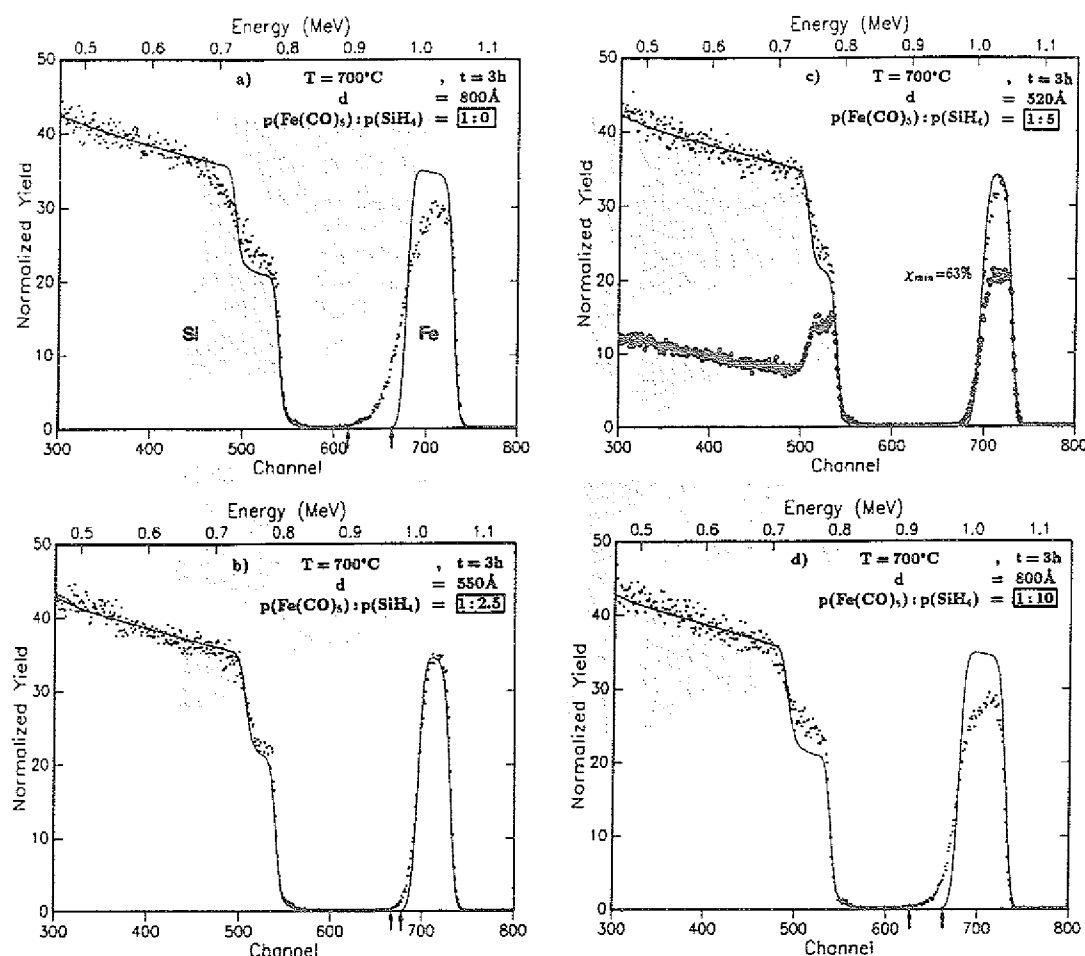


Abb. 5.29: RBS-Spektren (kleine Punkte) der gleichen Proben wie in Abb. 5.27 und 5.28. Die durchgezogenen Linien entsprechen Simulationen unter der Annahme einer Zusammensetzung FeSi_2 . Für ein Partialdruck-Verhältnis von 1:5 ist zusätzlich das Channeling-Spektrum (o) eingetragen.

zu sehen, die nach einer zusätzlichen STEM-Untersuchung aus kristallinem $\beta\text{-FeSi}_2$ bestehen.

Für ein Verhältnis von 1:5 (c) wächst $\beta\text{-FeSi}_2$ in großen zusammengewachsenen, epitaktischen Körnern von ungefähr gleicher Dicke. Sie weisen für sich eine scharfe Grenzfläche zum Substrat auf und bewirken makroskopisch eine leichte Grenzflächenrauigkeit. Es sind keine Ausscheidungen im Substrat zu sehen.

Für ein Verhältnis von 1:10 (d) ist ein deutliches Inselwachstum zu beobachten. Die Schicht hat viele Löcher zwischen den epitaktischen Körnern, so daß zum Teil das Si-Substrat an der Oberfläche frei liegt.

Für alle Schichten ergab die Analyse der TED-Beugungsbilder eine einheitliche epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2 (101) \parallel \text{Si}(111)$.

Abb. 5.29 zeigt die RBS-Spektren der gleichen Proben.

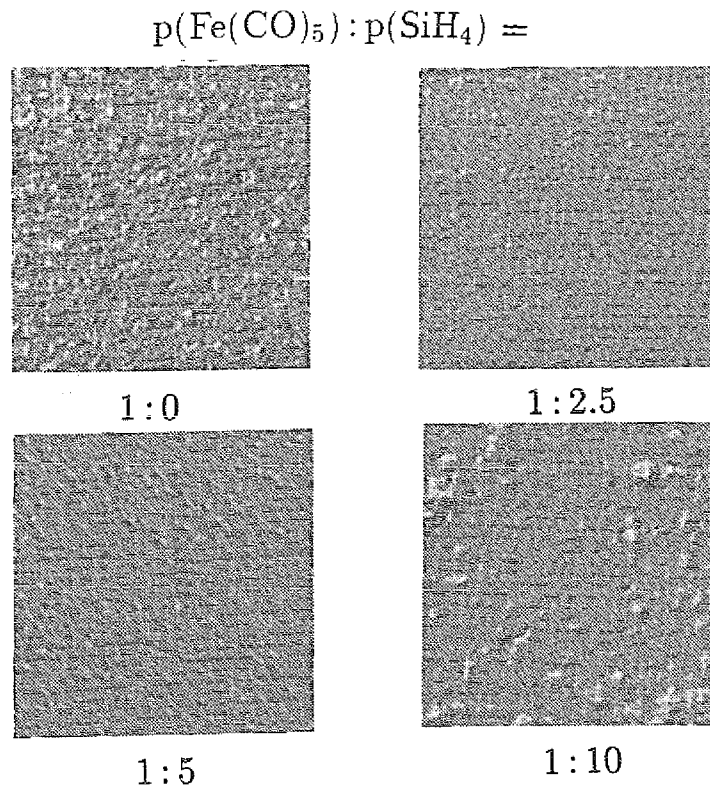


Abb. 5.30: Lichtmikroskopische Phasenkontrastaufnahmen der gleichen Proben wie in Abb. 5.27 - 5.29 in 1000-facher Vergrößerung. Die auf dieser makroskopischen Skala glattesten Oberflächen korrelieren mit einem Verhältnis von 1:2.5 bzw. 1:5.

Für ein Partialdruckverhältnis von 1:0 (a) (ohne Silan) erreicht die Höhe des Fe-Signals im experimentellen Spektrum nicht die Simulation einer Zusammensetzung FeSi_2 . In Kombination mit dem TEM-Bild in Abb. 5.27 (a) deutet das auf große Löcher in der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht. Die stark verschliffene niederenergetische Fe-Flanke belegt die in TEM beobachtete große Rauigkeit und Dickenvariation der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht. Die mittlere Dicke liegt bei $d \approx 800 \text{ \AA}$.

Gilt $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1:2.5 - 1:5$ (b, c), stimmt die Simulation für die Zusammensetzung FeSi_2 mit dem experimentellen Spektrum sehr gut überein. Dies deutet auf homogene, glatte $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten mit geringen Dickenschwankungen ohne Löcher. Eine Channeling-Messung an der im Verhältnis 1:5 abgeschiedenen Probe zeigt mit $\chi_{\min} = 63\%$ einen für eine (101) orientierte $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht nie zuvor beobachteten Minimum-Yield Wert und deutet auf eine ausgezeichnete Kristallqualität. Die Schichtdicken liegen bei $d = 520 - 550 \text{ \AA}$.

Bei einem hohen Silanüberschuß (1:10) (d) ergibt sich ein ähnliches Rückstreuungsspektrum wie für eine Abscheidung ohne SiH_4 in (a). Wieder zeigt der Verlauf eine große Dickenvariation bzw. Inselwachstum mit dazwischen liegenden Löchern an. Die

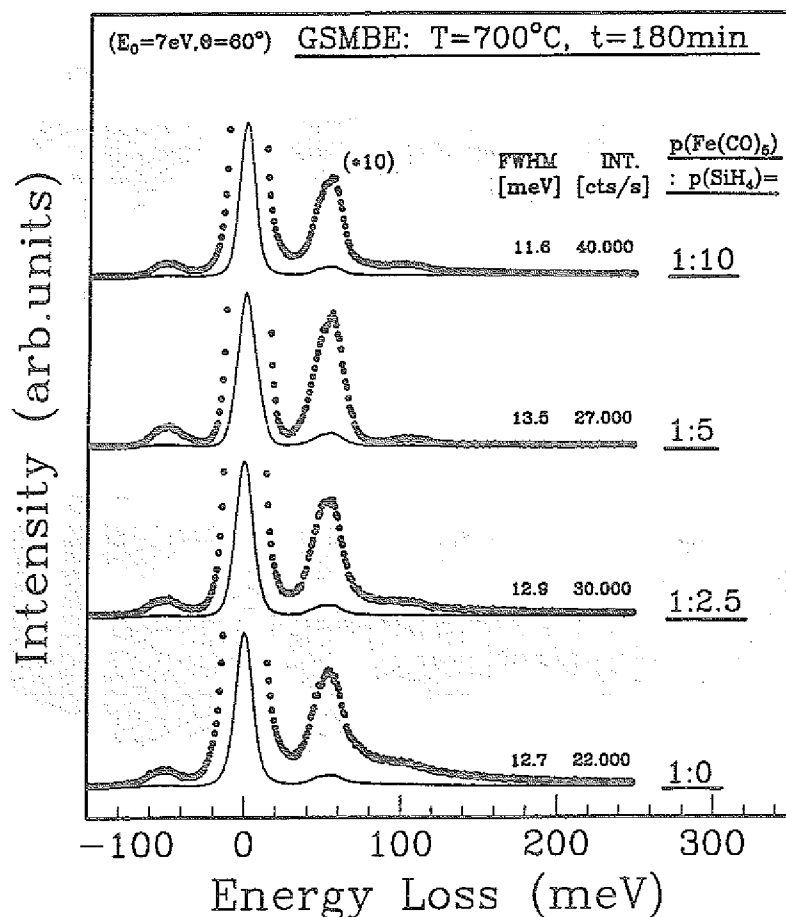


Abb. 5.31: HREEL-Spektren der gleichen Proben wie in Abb. 5.27-5.30.

simulierte Schichtdicke liegt bei $800\text{\AA}$. Rechnet man die Abweichung zwischen experimentellen Rückstreupektrum und Simulation in eine Dicke um, ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von $630\text{\AA}$.

Die Untersuchungen dieser Proben mit optischer Mikroskopie in Abb. 5.30 bestätigen die Ergebnisse der TEM- und RBS-Untersuchungen auf einer makroskopischen Skala. Die unter einem Partialdruckverhältnis von 1:0 und 1:10 abgeschiedenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten zeigen eine starke Oberflächenrauigkeit, die sich optisch selbst mit bloßem Auge als mattes Erscheinungsbild zeigt. Die Schichten mit $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1:2.5 - 1:5$ sind dagegen spiegelnd und zeigen auch unter dem Mikroskop eine glatte Probenoberfläche.

Die HREEL-Spektren dieser Proben in Abb. 5.31 unterscheiden sich kaum. Bemerkenswert ist lediglich die stärkste Ausprägung der Phononbanden im Spektrum der unter einem Gasangebot von 1:5 abgeschiedenen Probe. Es kann als Modell-HREEL-Spektrum für $\beta\text{-FeSi}_2$ betrachtet werden.

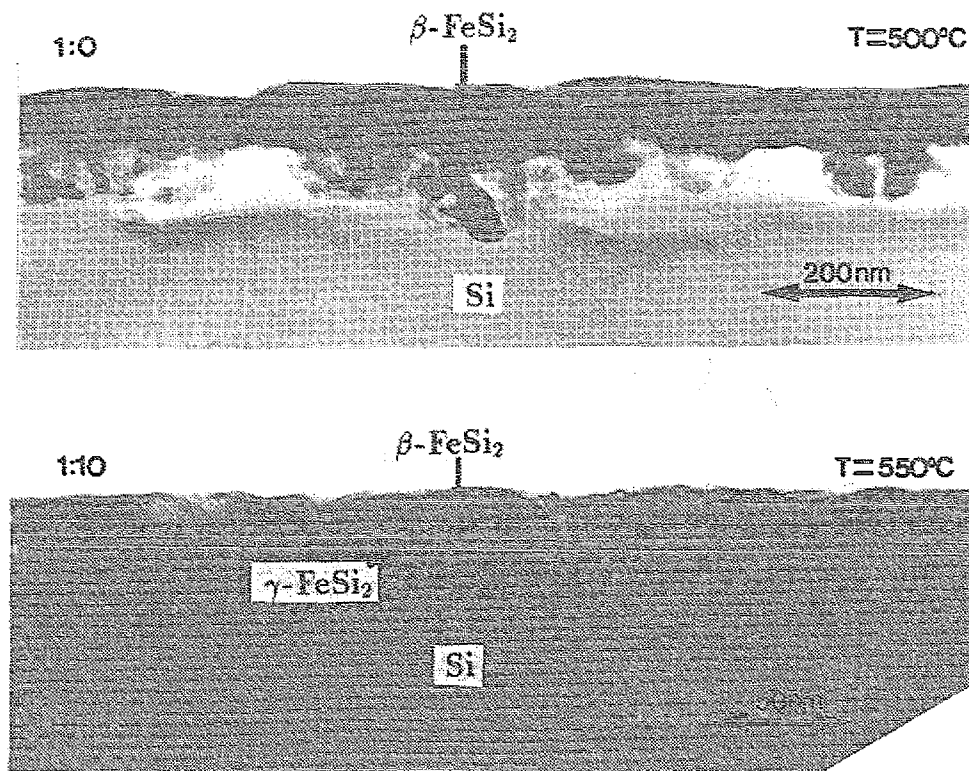


Abb. 5.32: TEM-Querschnittsaufnahmen einer Probe, die bei $T=500^\circ\text{C}$ nur mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne Silanzugabe abgeschieden wurde (1:0) (a) und einer Probe, die bei $T=550^\circ\text{C}$ mit großem SiH_4 Überschuß ($p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1:10$) hergestellt wurde (b).

(a) 1:0 : Diese $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht zeigt starke Dickenschwankungen ($d=200\text{--}800\text{\AA}$), eine unregelmäßige Grenzfläche und viele Ausscheidungen im Substrat.

(b) 1:10 : Diese Schicht besteht aus nicht zusammengewachsenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Inseln. Sie hat eine scharfe Grenzfläche zum Substrat, an der $\gamma\text{-FeSi}_2$ nachgewiesen wurde.

Niedrige Temperaturen: $T=500\text{--}550^\circ\text{C}$

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.32 zeigen eine $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht, die bei $T=500^\circ\text{C}$ allein mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne SiH_4 -Zugabe (1:0) abgeschieden wurde und eine Probe, die bei $T=550^\circ\text{C}$ mit großem SiH_4 -Überschuß (1:10) hergestellt wurde (b).

Für das Partialdruckverhältnis 1:0 (a) zeigt die TEM-Aufnahme eine $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht mit einer unregelmäßigen Grenzfläche und starken Dickenvariationen ($d=200\text{--}800\text{\AA}$). Zusätzlich sind Ausscheidungen im Substrat zu sehen.

Bei einem Verhältnis von 1:10 (b) besteht die Schicht aus nicht zusammengewachsenen $\beta\text{-FeSi}_2$ Inseln mit einem Durchmesser um 50nm. Die Schicht hat eine scharfe

Grenzfläche zum Substrat, an der die HRTEM-Analyse eine $\gamma\text{-FeSi}_2$ Zwischenschicht ergab. Die epitaktische Orientierung ist $\beta\text{-FeSi}_2 (100) \parallel \text{Si}(111)$.

Hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften (ohne Abb.) zeigen diese Proben keine Unterschiede zu den in Kap. 5.1 aufgeführten Untersuchungen. Sie weisen jeweils eine Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche auf. Die mit $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1:0$ abgeschiedene Schicht ist zusätzlich mit C und O kontaminiert.

Diskussion

Die morphologischen Untersuchungen zeigen einen deutlichen Einfluß des Gasangebots auf die Probenstruktur.

Wird allein $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und kein SiH_4 (1:0) auf das geheizte Substrat geleitet - dies entspricht einer 'Gas-Quellen-RDE' - ergibt sich eine uneinheitliche Probenstruktur. Die Schicht hat Löcher, die Dicke variiert stark. Im Si-Substrat sind FeSi_2 -Ausscheidungen und ebenfalls Löcher sichtbar. Bei $T_{\text{growth}}=500^\circ\text{C}$ ergibt sich zusätzlich eine Kontamination mit Kohlenstoff ($\sim 3\text{at}\%$) und Sauerstoff ($\sim 5\text{at}\%$). Bei allen anderen Druckverhältnissen sind die C- und O-Konzentrationen unterhalb des Detektionslimits von XPS und AES.

Wird dagegen SiH_4 neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in großem Überschuß angeboten (1:10), ist die Probenmorphologie ebenfalls schlecht. Man beobachtet drei-dimensionales Inselwachstum. Die epitaktischen $\beta\text{-FeSi}_2$ Körner haben für sich eine scharfe Grenzfläche mit dem Si-Substrat. Makroskopisch bewirkt die unterschiedliche Dicke verschiedener kristalliner Körner eine große Rauigkeit der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht. Zwischen den einzelnen Körnern sind wiederum Löcher. Im Unterschied zu der bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe zeigt die bei $T=550^\circ\text{C}$ hergestellte eine scharfe, kontinuierliche Grenzfläche zum Substrat, an der eine dünnen $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht stabilisiert ist.

Bei einem Partialdruckverhältnis von $p(\text{Fe}(\text{CO})_5) : p(\text{SiH}_4) = 1:2.5 \dots 1:5$ sind die Schichten sehr homogen. Die bei $T=700^\circ\text{C}$ bei einem Verhältnis von 1:5 abgeschiedene Probe hat ein Minimum-Yield von $\chi_{\text{min}}=63\%$. Dies ist die höchste bisher für eine (101) orientierte $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht beobachtete Reduzierung der Rückstreurrate und belegt die sehr gute Kristallinität dieser Probe.

Die epitaktische Orientierung aller Proben ist allein durch die Temperatur vorgegeben und unabhängig vom Verhältnis der Gase. Sie ist für $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ immer $\beta\text{-FeSi}_2 (101) \parallel \text{Si}(111)$, für $T=550^\circ\text{C}$ $\beta\text{-FeSi}_2 (100) \parallel \text{Si}(111)$. Die bei $T=500^\circ\text{C}$ ohne SiH_4 hergestellten Probe ist uneinheitlich orientiert.

Markant sind auch die Dickenunterschiede. Die bei $T=700^\circ\text{C}$ unter 'ungünstigen' Verhältnissen (1:0 und 1:10) hergestellten Proben sind im Mittel ca. 800Å bzw. 630Å dick, die homogenen Proben dagegen nur 520-550Å.

Trotz deutlicher Differenzen in der Morphologie unterscheiden sich die Proben hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften nicht. HREELS und UPS zeigen für alle Verhältnisse jeweils ähnliche Strukturen.

Stellt man sich nun die Frage: "Ist die Abscheidung von β -FeSi₂ mit GSMBE aus den Quellen Fe(CO)₅ und SiH₄ eine 'echte Kodeposition'?", kann diese mit 'wahrscheinlich ja' beantwortet werden. Der Vorstellung z.B. einer 'modifizierten RDE', in der SiH₄ aufgrund einer zu niedrigen Abscheidungstemperatur nicht deponiert und das SiH₄ lediglich C/O-Kontaminationen entfernt, widerspricht die starke Abhängigkeit der Probenmorphologie vom Partialdruckverhältnis. Wird nur Fe(CO)₅ auf das geheizte Substrat gelassen, sind die Schichten wegen des nötigen Massentransports von Si aus dem Substrat durch die wachsende Schicht stark inhomogen. Die Zugabe von Silan erlaubt Austauschreaktionen mit der Gasphase. Eine Diffusion von Si aus dem Substrat ist nicht unbedingt erforderlich. Die Schichtqualität ist stark verbessert.

Die β -FeSi₂ Gasphasenabscheidung für $T_{\text{growth}} \geq 500^\circ\text{C}$ ist automatisch 'quasi-selbstjustierend'. Wird zuwenig Silizium aus der Zersetzung von Silan oder gar dem Fehlen von Silan aus der Gasphase angeboten, wird das Silizium zur Bildung der Gleichgewichts- β -Phase durch Diffusion aus dem Si-Substrat herangeführt. Der Anteil einer RDE am Gasphasenprozeß müßte mit Hilfe strukturierter SiO₂-Masken und TEM untersucht werden. Die starke Abhängigkeit vom Verhältnis der Gase ist somit ein indirekter Beweis, daß SiH₄ katalytisch zersetzt wird und der freigesetzte H₂ die möglichen C- und O-Verunreinigungen entfernt (vgl. Kap. 2.4, 5.4). Die niedrigere Depositionsrate im Bereich 1:2.5..1:5 könnte auf eine Adsorbatbelegung der Oberfläche während des Wachstums hinweisen. Für die größere Abscheiderate und die löchrige Schichtstruktur bei einem Verhältnis von 1:10 kann keine einfache Erklärung gegeben werden.

Zusammenfassung

Das Verhältnis der beiden Gasquellen Fe(CO)₅ und SiH₄ hat, fast unabhängig von der Wachstumstemperatur, einen deutlichen Einfluß auf die Morphologie der abgeschiedenen Schichten, weniger auf ihre mit HREELS und UPS untersuchten elektronischen Eigenschaften.

Wird allein Fe(CO)₅ und kein Silan (1:0) auf das geheizte Si-Substrat aufgelassen, ist die Morphologie der abgeschiedenen β -FeSi₂ Schichten schlecht. Die Schicht ist extrem rau und hat große Löcher. Es ist eine starke Fe-Diffusion ins Substrat zu beobachten, die sowohl zur großen Grenzflächenrauhigkeit als auch zu löcherartigen Bereichen und Fe-haltigen Ausscheidungen im Substrat führt.

Ein zu großer SiH₄-Überschuß (1:10) führt zu einem drei-dimensionalen Inselwachstum von β -FeSi₂. Die verschieden dicken, epitaktischen Körner sind nicht zusammengewachsen. Zwischen ihnen befinden sich Löcher. Im Substrat sind keine Ausscheidungen zu beobachten. Für $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ ergibt sich nur mikroskopisch eine glatte Grenzfläche, makroskopisch bewirken die unterschiedlichen Dicken verschiedener Körner eine große Grenzflächenrauhigkeit. Für $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ ist die untere Grenzfläche glatt. Dort konnte eine γ -FeSi₂ Zwischenschicht nachgewiesen werden.

Das optimale Partialdruckverhältnis liegt im Bereich $1 : 2.5 \dots 1 : 5$, eher bei $1 : 5$. Die $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht besteht aus bis zu μm großen epitaktischen, zusammengewachsenen Körnern mit einer relativ glatten Grenzfläche zum Substrat und fast gleichmäßiger Dicke. Bei einem Druckverhältnis von $1 : 2.5$ sind zusätzlich noch Fe-haltige Ausscheidungen im Si-Substrat zu beobachten. Bei $1 : 5$ ergab die Channeling-Analyse eine hervorragende Kristallqualität ($\chi_{\min} = 63\%$).

Die epitaktische Orientierung der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten ist unabhängig vom Partialdruckverhältnis und allein durch die Wachstumstemperatur bestimmt.

Die beobachtete starke Abhängigkeit der Morphologie vom Partialdruckverhältnis weist eindeutig eine echte Kodeposition der beiden Elemente nach. Wahrscheinlich beruht sie auf einer katalytischen Zersetzung von SiH_4 und einer autokatalytischen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

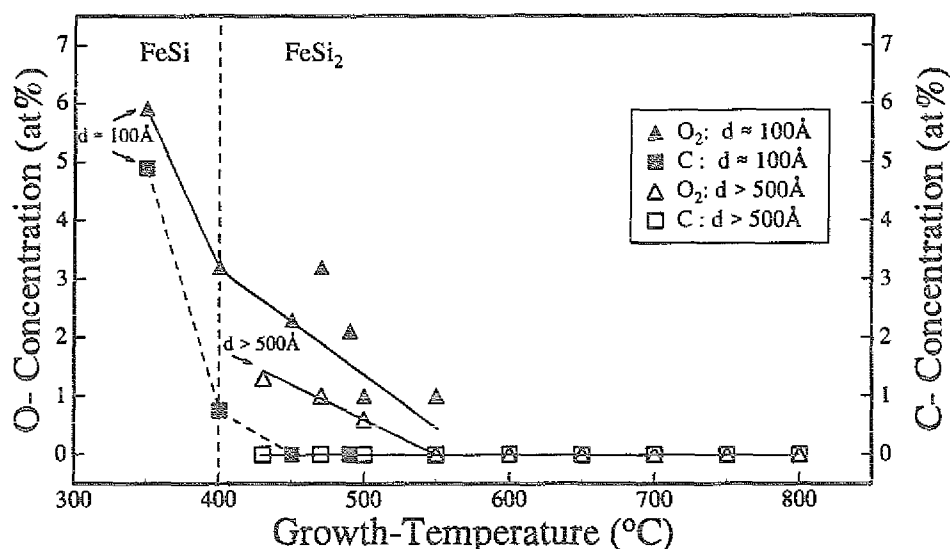


Abb. 5.33: Aus XPS-Messungen ermittelte Kontaminationen der in Kap. 5.1 elektronenspektroskopisch und morphologisch untersuchten Proben mit C und O. Der O-Gehalt liegt im %-Bereich und sinkt mit steigender Depositionstemperatur. C ist nur für $T_{growth} \leq 400^\circ\text{C}$ nachweisbar.

5.4 C- und O-Dotierung der Schichten

Mittels der Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS) wurde der C- und O-Gehalt in den mit der GSMBE abgeschiedenen Eisensilizidschichten bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten an Proben, an denen meist auch die in Kap. 5.1 - 5.3 beschriebenen elektronenspektroskopischen und morphologischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Konzentrationen wurden aus dem Intensitätsverhältnis der O(1s)- bzw. C(1s)- zur Si(2p)-Linie mit Hilfe tabellierter Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt. Die verwendeten Faktoren sind: C(1s): 0.319, O(1s): 0.75, Si(2p): 0.36 [207]. Die Empfindlichkeitsfaktoren wurden für die Si(2p)- und die O(1s)-Linie an einer SiO₂-Schicht in Vor-experimenten bestätigt. Zusätzlich wurde mit SIMS an einer Probe tiefeaufgelöst der C- und O-Gehalt bestimmt.

Experimentelle Ergebnisse

Temperaturabhängigkeit

In Abb. 5.33 ist der C- und O-Gehalt über der Temperatur dargestellt.

Für $T_{growth} = 350^\circ\text{C}$ (FeSi) liegt die O-Konzentration bei etwa 6at%, der C-Gehalt bei 5at%. Bei einer Abscheidetemperatur von $T_{growth} = 400^\circ\text{C}$ ist der O-Gehalt auf ca. 3at%, der C-Gehalt auf ca. 0.6at% reduziert.

Oberhalb $T_{growth} = 400^\circ\text{C}$ (FeSi₂) fällt für die etwa 100 Å dicken Schichten der O-Gehalt von 3.0at% ($T = 400^\circ\text{C}$) auf etwa 1at% ($T = 550^\circ\text{C}$) ab. Bei den dickeren Schich-

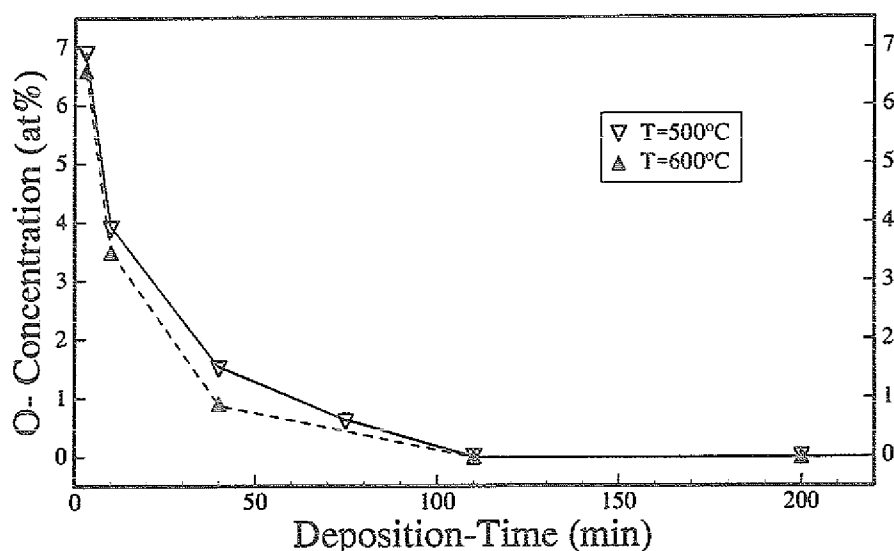


Abb. 5.34: O-Gehalt in Abhängigkeit von der Depositionszeit.

Die beiden Proben wurden mit der GSMBE bei einem Verhältnis von 2:5 unter sukzessiv erhöhter Schichtdicke abgeschieden. Zu Wachstumsbeginn zeigt sich eine starke Oxidation der Schicht bzw. des Substrats. Sie ist zu hohen Schichtdicken hin nicht mehr nachweisbar. Eine Kontaminationen mit C war zu keinem Zeitpunkt meßbar.

ten ($d \geq 500 \text{ \AA}$) ist der O-Gehalt deutlich verringert und liegt für $T_{\text{growth}} > 500^\circ\text{C}$ unterhalb der Nachweisgrenze der XPS. Kohlenstoff ist oberhalb $T_{\text{growth}} = 400^\circ\text{C}$ mit XPS nicht mehr nachweisbar.

Die O(1s)-Linie liegt für alle Proben bei einer Bindungsenergie von $E_B \approx 532 \pm 0.5 \text{ eV}$. Kann Kohlenstoff nachgewiesen werden, liegt die C(1s)-Linie bei 282.4 eV .

Dickenabhängigkeit

Der unterschiedliche O-Gehalt für verschieden dicke Proben deutet auf einen Grenzflächeneffekt und veranlaßte eine Untersuchung der Dickenabhängigkeit. Abb. 5.34 belegt, daß der O-Einbau vorzugsweise auf den Grenzflächenbereich beschränkt ist. Die untersuchten Proben waren mit GSMBE für verschieden lange Zeiten bei $T_{\text{growth}} = 500^\circ\text{C}$ und 600°C unter einem Verhältnis der Gase von 2:5 abgeschieden worden.

Nach dem ersten Depositionsschritt ($t = 3 \text{ min}$) ist trotz der geringen Schichtdicke ($d \approx 10 \text{ \AA}$) das O-Signal unabhängig von der Abscheidetemperatur sehr hoch. Mit wachsender Depositionszeit fällt der O-Gehalt stark ab und ist ab $t = 110 \text{ min}$ nicht mehr meßbar. C ist zu keiner Zeit nachzuweisen. Selbst bei $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ (ohne Abb.) konnte eine Oxidation zu Wachstumsbeginn nachgewiesen werden.

Der Si(2p)-Linie, die bei $E_B \approx 100 \text{ eV}$ liegt, ist nach dem ersten Depositionsschritt ein um ca. 4 eV verschobener Satellit bei $E_B \approx 104 \text{ eV}$ vorgelagert. Die O(1s)-Rumpfniveaulinie liegt jeweils bei einer Bindungsenergie von $E_B = 532 \pm 0.3 \text{ eV}$.

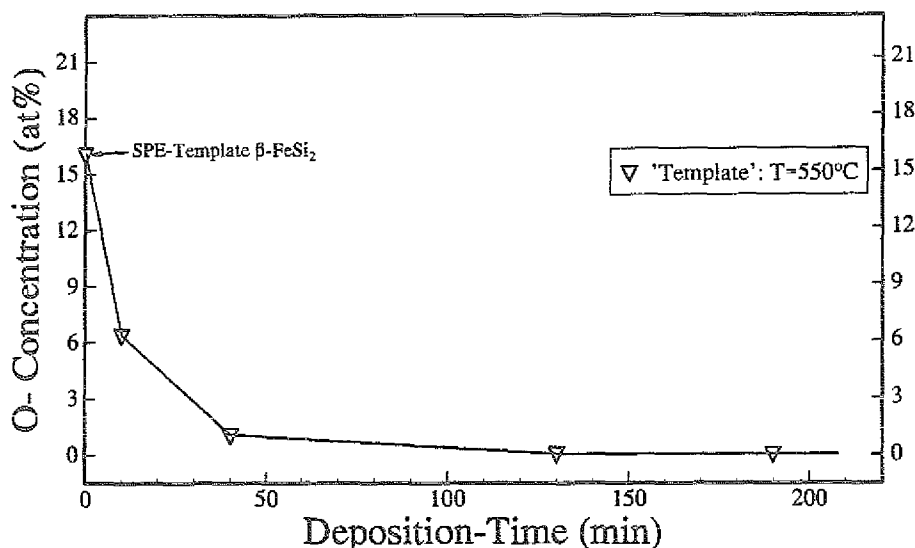


Abb. 5.35: Abhängigkeit des O-Gehalts von der Depositionszeit für eine 'Template-Probe'. Die β -FeSi₂ Schicht wurde auf einer stark verunreinigten mit SPE vorabgeschiedenen etwa 50Å dicken β -FeSi₂ Schicht mit GSMBE abgeschieden. Der O-Gehalt sinkt schnell unter die Nachweisgrenze der XPS. Die Schicht entspricht der in Kap.5.2 untersuchten 'Template-Probe'.

Auf einer mit SPE abgeschiedenen β -FeSi₂ Template-Schicht, die herstellungsbedingt einen sehr hohen O-Gehalt aufweist, wird nach kurzer Deposition mit GSMBE ein starker Abfall des O-Signals beobachtet. O-Einbau kann oberhalb $t=40\text{min}$ nicht mehr nachgewiesen werden (Abb.5.35).

SIMS-Untersuchungen

Mittels Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) wurden an einer etwa 500Å dicken β -FeSi₂ Schicht Tiefenprofilmessungen durchgeführt. Die Probe war bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ für $t=60\text{min}$ bei einem Verhältnis der Gase von 2:5 hergestellt worden. Ziel der Untersuchung war die Bestimmung der Konzentration von C und O innerhalb der Schicht und insbesondere die Klärung der Frage, ob sich diese Elemente an der Schichtgrenze angereichert haben.

Die Tiefenprofiluntersuchungen zeigen deutlich eine Anreicherung für C in der FeSi₂ Schicht. Wegen fehlender geeigneter Standards ist diese aber nicht quantifizierbar. Sie liegt im Promille Bereich. Eine derartige Anreicherung für O wurde hingegen nicht festgestellt (Abb.5.36). Eine Anreicherung von O und C an der Grenzfläche Schicht/Substrat konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Abschätzung des C- bzw. O-Untergrunds, der für diese Elemente die Nachweisgrenze bestimmt, erfolgte über die Messung von Implantations-Standards in Si. Als Nachweisgrenzen für C und O ergeben sich danach ca. $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

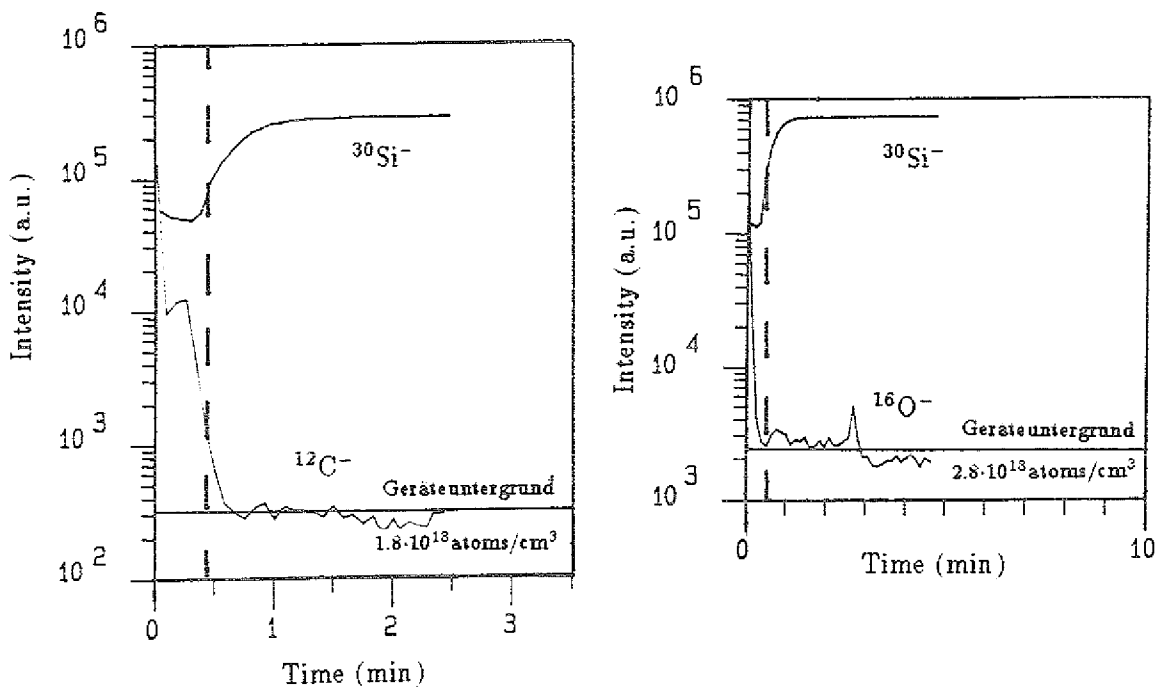


Abb. 5.36: SIMS-Messungen zur Bestimmung der C- und O-Konzentration in einer ca. 500Å dicken β -FeSi₂ Schicht, die bei $T=700^\circ\text{C}$ (1:5) abgeschieden wurde. Die Signale der ersten 30sec können jeweils der Schicht zugeordnet werden. Eine O-Kontamination wurde nicht festgestellt. Die Dotierung der Schicht mit C liegt im Promille Bereich.

Bem.: Die Nachweisgrenzen für O und C werden im wesentlichen durch einen Geräteuntergrund (Restgasbeiträge) bestimmt. Um die Restgaseinflüsse zu minimieren, werden möglichst große Abtragraten für die Tiefenprofilmessungen angestrebt. Diese hohen Abtragraten haben aber zur Folge, daß das Tiefenintervall, das von einem Meßpunkt im Tiefenprofil repräsentiert wird, mehrere nm betragen kann. Daher erhält man bei dünnen Schichten nur sehr wenige Meßpunkte innerhalb der Schicht.

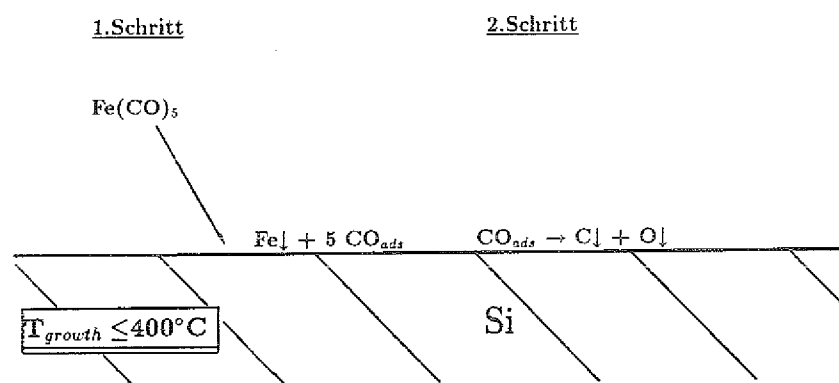
Diskussion

Der Verlauf des C- und O-Gehalts über der Abscheidetemperatur läßt deutlich zwei Temperaturbereiche erkennen, die auf verschiedene Zerlegungsprozesse bzw. Einbaumechanismen schließen lassen: $T_{\text{growth}} \leq 400^\circ\text{C}$ und $T_{\text{growth}} \geq 430^\circ\text{C}$.

$T \leq 400^\circ\text{C}$: Für $T_{\text{growth}} = 350^\circ\text{C}$ besteht die Schicht aus FeSi. Sie zeigt eine starke O-Kontamination ($\sim 6\text{at}\%$) und hohen C-Einbau ($\sim 5\text{at}\%$). Dieser fast gleichstöchiometrische Einbau von C und O ist charakteristisch für einen endothermen Carbonylzerfall:



a) CO-Zerfall



b) Fischer-Tropsch Reaktion

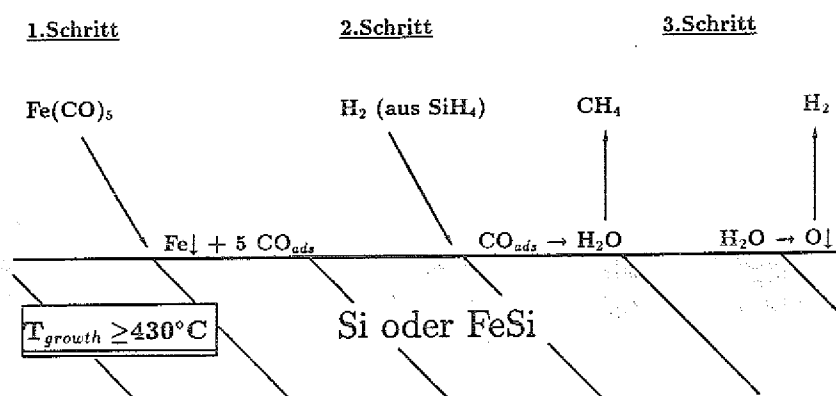
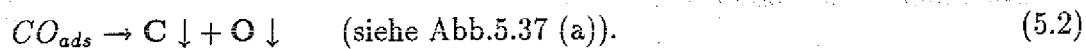


Abb. 5.37: Vorstellungen zum Einbau von C und O zu Wachstumsbeginn.

(a) $T_{\text{growth}} \leq 400^\circ\text{C}$: CO-Zerfall.

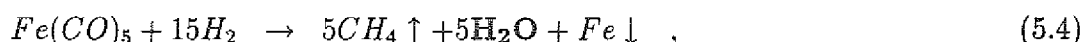
(b) $T_{\text{growth}} \geq 430^\circ\text{C}$: Fischer-Tropsch Reaktion

gefolgt von der Dissoziation des freiwerdenden Kohlenmonoxids:



Für $T_{growth}=400^{\circ}\text{C}$ ist nur noch ein geringer C-Einbau ($\sim 0.6\text{at}\%$) und ebenso ein verringerter O-Einbau zu beobachten ($\sim 3\text{at}\%$). Da der O-Gehalt ein mehrfaches des C-Gehalts beträgt, muß eine zusätzliche Oxidation der Schicht durch einen anderen Prozeß erfolgt sein.

$T \geq 430^{\circ}\text{C}$: Für hohe Depositionstemperaturen liegt der C-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze der XPS. Dagegen wird eine Kontamination mit O beobachtet, die mit steigender Depositionstemperatur zurückgeht und bei dicken Schichten für $T_{growth} > 500^{\circ}\text{C}$ nicht mehr beobachtet wird. Daher sind als Einbaumechanismen für O sowohl der für niedrige Temperaturen vermutete *CO-Zerfall* ($\text{CO} \rightarrow \text{C} \downarrow + \text{O} \downarrow$) als auch die ebenfalls mögliche *exotherme Boudouard-Reaktion* ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C} \downarrow$) auszuschließen (vgl. Kap. 2.4). Sie würden nämlich entweder einen gleichstarken Einbau von C und O bzw. einen erhöhten C-Einbau bewirken. Dies widerspricht jedoch den experimentellen Befunden. Nur die *Fischer-Tropsch-Reaktion*:



die Wechselwirkung des freigesetzten COs mit H_2 , der aus der Zerlegung von SiH_4 entsteht, verursacht einen O-Einbau, ohne einen gleichzeitigen C-Einbau zu bewirken. Das freigesetzte H_2O kann nämlich zu einer 'naßchemischen Oxidation' des Si-Substrats oder der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht führen (vgl. Abb. 5.37 (b)).

Die *sukzessiven Messungen* zeigen den höchsten O-Einbau zu Depositionsbeginn. Er sinkt mit steigender Schichtdicke stark ab und ist bei $T_{growth} \geq 500^{\circ}\text{C}$ für große Schichtdicken ($d \geq 500\text{\AA}$) mit XPS nicht mehr nachzuweisen. Der O-Einbau ist demnach vor allem auf die Grenzfläche beim ersten Depositionsschritt beschränkt und wird anschließend ins Volumen verschleppt. Dies deutet auf einen Grenzflächeneffekt auf dem Si-Substrat zu Wachstumsbeginn.

Die Frage nach der chemischen Bindung des O läßt sich durch Untersuchung der energetischen Lage der O(1s)-Rumpfniveaulinie in XPS klären. Die O(1s)-Linie liegt in allen Fällen bei $E_B \approx 532\text{eV}$. In der Literatur [131, 208, 209] findet man die in folgender Tabelle aufgeführten Bindungsenergien. Sie wurden durch eigene Messungen an SiO_2 und einer oxidierten Fe-Probe bestätigt.

E_B	$\text{O}_{ads.}$	SiO_2	Fe_xO_y
O(1s)	532.0eV	$532.2 \pm 0.3\text{eV}$	530.0eV

Da für die verschiedenen Eisenoxide nach Literaturangaben die O(1s)-Linie nie oberhalb $E_B = 530.3\text{eV}$ liegt [208] und bei obigen Proben eine Bindungsenergie von $E_B = 532\text{eV}$ beobachtet wird, sind Fe-O Bindungen auszuschließen. Der Bindungspartner des eingebauten O ist eindeutig Si. Der nach dem ersten Wachstumsschritt beobachtete zusätzliche Satellit der Si(2p)-Linie bei $\sim 104\text{eV}$ belegt anhand der charakteristischen Linienverschiebung von $\sim 4\text{eV}$ zur ungestörten Si-Linie ebenfalls die Bildung von SiO_2 :

Damit ergibt sich folgendes Bild:

- Zu Beginn der GSMBE adsorbiert $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und zerfällt zu $\text{Fe}\downarrow + 5\text{CO}\uparrow$.
- SiH_4 wird zum Teil katalytisch an Fe zu $\text{Si} + 2\text{H}_2\uparrow$ zerlegt. Si und Fe reagieren zu FeSi_2 .
- Die Fischer-Tropsch-Reaktion: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ entfernt zum Teil das adsorbierte CO von der Oberfläche unter Bildung von CH_4 und H_2O .
- Das freigesetzte H_2O führt zu Wachstumsbeginn zu einer naßchemischen Oxidation des Si-Substrats und bewirkt im Verlauf der weiteren Deposition einen, wenn auch geringeren O-Einbau in die aufwachsende $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht. Eine rein thermische Oxidation des Si-Substrats würde erst bei sehr hohen Temperaturen ($T \approx 800^\circ\text{C}$) erfolgen. Eine Auswertung der Intensitäten der O(1s)-Linie ergibt eine SiO_2 -Schicht im Monolagenbereich.

Zheng et.al. wiesen bei der CVD-Deposition epitaktischer Fe-Schichten aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei $T=170^\circ\text{C}$ unter H_2 -Trärgas eine etwa $5\text{-}10\text{\AA}$ dünne amorphe SiO_2 -Schicht an der Grenzfläche zum Si-Substrat mit HRTEM und XPS nach [170]. Bei den hier betrachteten mit GSMBE hergestellten Schichten konnte mit TEM und HRTEM jedoch nie eine derartige Grenzschicht beobachtet werden. Demnach ist das SiO_2 in die aufwachsende FeSi_2 Schicht an der Grenzfläche eingebettet. Eventuell ist der O-Einbau auch die primäre Ursache für die im Temperaturintervall $T_{\text{growth}}=430\text{-}600^\circ\text{C}$ nachgewiesene $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht an der Grenzfläche durch eine Verzerrung des thermodynamisch stabilen $\beta\text{-FeSi}_2$ Kristallgitters.

Im weiteren Verlauf der GSMBE Deposition verringert sich der O-Einbau deutlich. Eine logische Ursache könnte in einem geänderten Adsorptionsverhalten liegen. Das würde bedeuten, daß eine geschlossene FeSi_2 Oberfläche quasi eine Barriere für weiteren O-Einbau darstellt. Swanson et.al. wiesen mit TDS-Messungen nach, daß molekulares CO nach erfolgter Silizidbildung bei R.T. nicht mehr an der Oberfläche readsorbiert [165]. Die Adsorptions- und Dissoziationskinetik von CO auf Eisensilizid unterscheidet sich demnach stark von der auf reinem Eisen (vgl. Kap. 2.4.3). Nach AES-Messungen von Swart et.al. [180] und Kennou et.al. [181] ist im Vergleich zu anderen Eisensiliziden und vor allem zu reinem Si auch die Reaktivität von $\beta\text{-FeSi}_2$ gegen Sauerstoff stark herabgesetzt. Das geänderte Adsorptionsverhalten könnte also die Ursache für das Absinken des O-Gehalts mit steigender Schichtdicke sein.

Vergleicht man zusätzlich die Werte für die Dotierung einer Probe, die mit SiH_4 -Überschuß (1:5) bei $T_{\text{growth}}=500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde ($\text{O} \approx 1\text{at}\%$, $\text{C} \approx 0\text{at}\%$), mit einer, die nur mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne SiH_4 -Zugabe bei der gleichen Temperatur abgeschieden wurde ($\text{O} \approx 5\text{at}\%$, $\text{C} \approx 3\text{at}\%$) (vgl. Kap. 5.3), wird deutlich, daß die Zugabe von SiH_4 merklich die Kontamination der Proben, insbesondere mit C absenkt. Dies weist nochmals auf eine katalytische Zerlegung von SiH_4 und Folgereaktionen durch den bei der SiH_4 -Zerlegung freigesetzten H_2 hin, der offensichtlich stark die Verunreinigung mit C und O reduziert.

Das 'Template-Verfahren' liefert nach den Untersuchungen in Kap. 5.2 nicht nur bessere Anfangsbedingungen zum Wachstum von β -FeSi₂ bei niedrigeren Temperaturen ($T_{\text{growth}}=550^\circ\text{C}$), sondern könnte auch eine Oxidation des Si-Substrats zu Wachstumsbeginn verhindern. Abb. 5.35 belegt, daß die GSMBE auf einer vorabgeschiedenen β -FeSi₂ Schicht nicht zu einer zusätzlichen Oxidation führt. Leider sind bei der Fe-Abscheidung mit herkömmlichen Elektronenstrahl-Verdampfern Verunreinigungen mit C und O kaum vermeidbar.

Die SIMS-Messungen lassen für $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ auf eine homogene Kohlenstoff-Dotierung der Schichten im Promille Bereich schließen. Eine O-Dotierung liegt unterhalb der Nachweisgrenze der SIMS. Eine auf wenige Monolagen beschränkte O-Dotierung des Grenzflächenbereichs könnte jedoch aus apparativen Gründen mit SIMS nicht detektiert werden.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Dotierung der mit GSMBE abgeschiedenen Eisensilizidschichten ergeben neben den Informationen über die C- und O-Kontamination der Proben auch einen Einblick in den Wachstumsmechanismus. Sie zeigen folgendes Bild:

1. Für Temperaturen $T_{\text{growth}} < 400^\circ\text{C}$ sind die Schichten (FeSi) mit C und O im Bereich 5-6at% dotiert. Der gleichstarke Einbau von C und O deutet auf eine **Dissoziation des freigesetzten CO** auf der Oberfläche hin.
2. Für Temperaturen $T_{\text{growth}} > 400^\circ\text{C}$ (FeSi₂) wird mit XPS keine C-Dotierung festgestellt. Die O-Kontamination sinkt mit wachsender Temperatur. Der O ist an das Si gebunden. Zu Wachstumsbeginn ist die O-Kontamination auf dem Si-Substrat besonders hoch. Die Ursache ist wahrscheinlich die **Fischer-Tropsch-Reaktion**, die zum einen an der Oberfläche adsorbiertes CO unter Bildung von CH₄ und H₂O entfernt. Zum anderen bewirkt das freigesetzte H₂O zu Wachstumsbeginn selbst noch bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ eine **naßchemischen Oxidation** des Si-Substrats im Monolagenbereich. Eine geschlossene SiO₂ Schicht wird mit TEM/HRTEM jedoch nie beobachtet.

Swanson et.al. [165], Swart et.al. [180] und Kennou et.al. [181] wiesen auf geschlossenen Eisensilizidschichten ein geändertes Adsorptionsverhalten für CO und O₂ nach. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß, nachdem die β -FeSi₂ Schicht geschlossen ist, die O-Kontamination stark zurückgeht und bei großen Dicken nicht mehr nachweisbar ist.

Die vermutete naßchemische Oxidation des Si-Substrat durch freigesetztes H₂O und das bei einer geschlossenen β -FeSi₂ Schicht geänderte Adsorptionsverhalten müßten mit zusätzlichen zeitaufgelösten in-situ HREELS-Untersuchungen während des Schichtwachstums überprüft werden. Sie kann durch das 'Template-Verfahren', die Vorabscheidung einer dünnen β -FeSi₂ Schicht mit SPE möglicherweise vermieden werden.

SIMS-Untersuchungen an einer bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe belegen eine C-Dotierung im Promille-Bereich. O konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Vergleich einer ohne SiH_4 (1:0) und einer mit SiH_4 -Überschuß (1:5) jeweils bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe bezüglich der C- und O-Dotierung gibt, genauso wie die in Kap. 5.3 beobachteten Morphologieunterschiede, einen deutlichen Hinweis auf eine katalytische Zerlegung von SiH_4 und Folgereaktionen durch den freigesetzten H_2 .

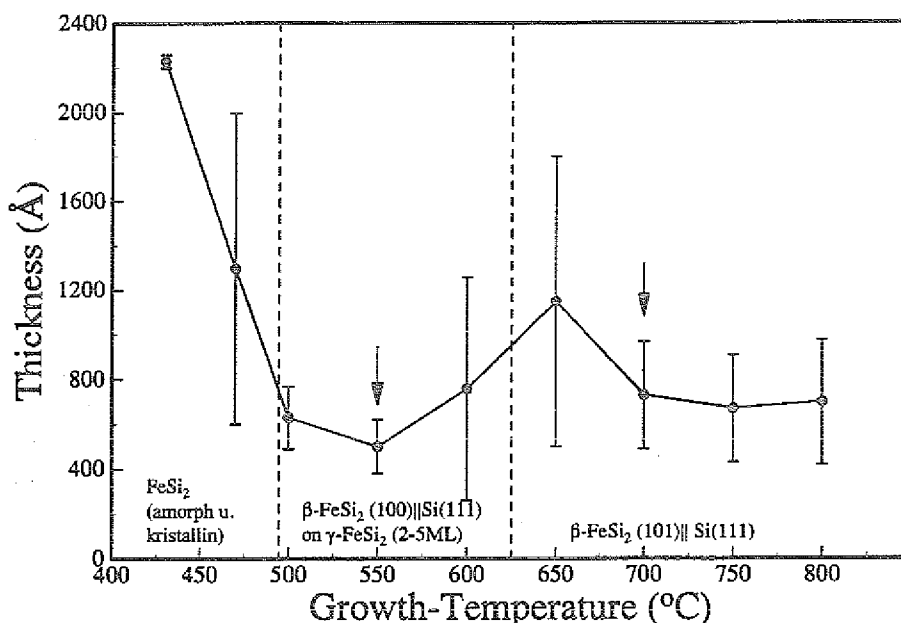


Abb. 5.38: Abhängigkeit der Schichtdicke verschiedener FeSi₂-Schichten von der Wachstumstemperatur. Die dargestellten Schichtdicken beziehen sich auf die in Kapitel 5.1.2 untersuchten Proben. Sie wurden alle bei einem Druckverhältnis von 2:5 für $t=180\text{min}$ abgeschieden. Zusätzlich eingezeichnet sind die maximalen Dickenabweichungen von der mittleren Schichtdicke.

5.5 Wachstumsmodell

In diesem Abschnitt werden die bisher vorgestellten Ergebnisse zur Temperatur-, Druck- und Zeitabhängigkeit der elektronischen und morphologischen Eigenschaften der mit GSMBE abgeschiedenen Schichten im Hinblick auf ein Wachstumsmodell nochmals analysiert. Nach einer Untersuchung der Wachstumsraten im ersten Teil wird in Kombination mit den Ergebnissen der Kap. 5.1 - 5.4 und Literaturhinweisen eine Vorstellung zum Schichtwachstum entwickelt.

5.5.1 Wachstumsrate

Im folgenden Abschnitt wird die Wachstumsrate in Abhängigkeit von den Parametern: Temperatur, Zeit und Druck untersucht. Die Dicke wurde aus RBS-Messungen ermittelt. Die entsprechenden morphologischen und elektronischen Eigenschaften sind zumeist in den Abschnitten 5.1.2, 5.2 und 5.3 dargestellt.

Temperaturabhängigkeit

In Abb. 5.38 ist die Dicke der Eisensilizidschichten für ein Partialdruckverhältnis von 2:5 und eine Depositionszeit von $t=180\text{min}$ gegen die Wachstumstemperatur aufgetragen.

Nach der Analyse in Kap. 5.1.2 bestehen die Schichten im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} < 500^\circ\text{C}$ aus nebeneinanderliegenden amorphen und kristallinen FeSi_2 Bereichen. Im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} = 500 - 600^\circ\text{C}$ wächst $\beta\text{-FeSi}_2$ in der Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2 (100) \parallel \text{Si}(111)$. An der Oberfläche befindet sich aufgrund von Oberflächenzuständen eine Anreicherungsrandschicht, an der Grenzfläche zum Substrat eine 2-5ML dicke $\gamma\text{-FeSi}_2$ Schicht. Für $T_{\text{growth}} \geq 650^\circ\text{C}$ besteht die Schicht aus $\beta\text{-FeSi}_2$ in der Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2 (101) \parallel \text{Si}(111)$. Die bei $T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$ bzw. 700°C abgeschiedenen Schichten zeigen die besten kristallinen Eigenschaften und die homogenste Morphologie.

Im Bereich $T_{\text{growth}} = 500 - 550^\circ\text{C}$ ist die Schichtdicke am kleinsten. Sie beträgt etwa $d = 500 - 600\text{\AA}$. Für $T_{\text{growth}} \geq 700^\circ\text{C}$ bleibt die Schichtdicke auf einem konstanten Wert von $d \approx 700\text{\AA}$. Die Differenz der Dicken und somit der Abscheideraten deutet auf einen geänderten Wachstumsmechanismus hin. Die Ursache könnte ein Unterschied im Adsorptionsverhalten sein, bedingt durch die im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} = 500 - 550^\circ\text{C}$ beobachteten Oberflächenzustände. Ebenfalls muß eine temperaturbedingte unterschiedliche Oberflächenbeweglichkeit, eine Passivierung der Oberfläche durch eine teilweise Adsorbat-Absättigung oder eine Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung der Wachstumsoberfläche in Betracht gezogen werden. Die Unterscheidung dieser Fälle bedarf weiterer Untersuchungen. Eine ausführlichere Diskussion wäre rein spekulativ.

Im Übergangsbereich zwischen den verschiedenen epitaktischen Orientierungen von $\beta\text{-FeSi}_2$ auf $\text{Si}(111)$ ($T_{\text{growth}} = 600 - 650^\circ\text{C}$) und für den Temperaturbereich teilamorphen Wachstums ($T_{\text{growth}} < 500^\circ\text{C}$) steigt die Schichtdicke stark an. Die Rauigkeit der Schichten ist ebenfalls erhöht.

Druckabhängigkeit

Für vier, bei $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ für $t = 180\text{min}$ mit der GSMBE abgeschiedene $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten ist in Abb. 5.39 die Dicke gegen das Partialdruckverhältnis aufgetragen.

Wird $\beta\text{-FeSi}_2$ allein unter Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1:0) abgeschieden, das entspricht einer 'Gas-Quellen-RDE', beträgt die mittlere Schichtdicke etwa $800\text{\AA}$. Durch Zugabe von SiH_4 während der Abscheidung - 'Gas-Quellen-MBE' - reduziert sich die Schichtdicke auf etwa $500 - 550\text{\AA}$. Zwischen einem Partialdruckverhältnis von 1:2.5 und 1:5 sind keine Unterschiede festzustellen. Diese Schichten sind wesentlich homogener und zeigen morphologisch kaum Unterschiede. Das Absinken der Abscheiderate muß auf die geänderte Reaktionskinetik auf der Wachstumsoberfläche zurückgeführt werden. Geht man von einer vollständigen Zersetzung jedes auf $\beta\text{-FeSi}_2$ auftreffenden $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Moleküls aus, würde eine teilweise Passivierung der Wachstumsoberfläche durch eine Belegung mit CO-, H- oder SiH_x -Adsorbaten eine Reduzierung der Abscheiderate erklären, da weniger freie Plätze für eine dissoziative Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur Verfügung stehen. Die Zugabe von SiH_4 inhibiert demnach zum Teil die Gasphasen-Abscheidung. Für ein Druckverhältnis von 1:10 ist die gemittelte Schichtdicke wieder

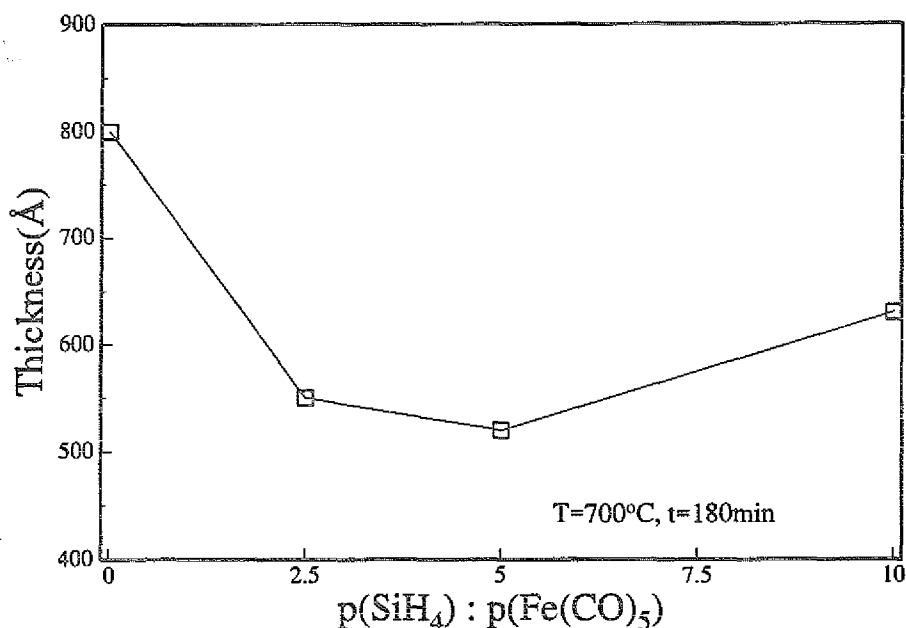


Abb. 5.39: Abhängigkeit der Schichtdicke verschiedener $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten von dem Partialdruckverhältnis der Gasquellen. Die dargestellten Schichtdicken beziehen sich auf die in Kapitel 5.3 untersuchten Proben. Sie wurden alle bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ für $t=180\text{min}$ abgeschieden.

leicht erhöht. Die Schicht zeigt Inselwachstum.

Zeitabhängigkeit

Nach der Temperatur- und Druckabhängigkeit wird in diesem Abschnitt die Zeitabhängigkeit untersucht. Abb. 5.40 zeigt die RBS-Spektren von vier Proben, die bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ unter einem Druckverhältnis von 2:5 für verschiedene Zeiten abgeschieden wurden. Die quantitative Analyse mit XPS zeigt für alle Proben eine Zusammensetzung FeSi_2 und keinen O- bzw. C-Einbau. HREELS und UPS zeigten die charakteristischen Strukturen von $\beta\text{-FeSi}_2$.

Nach einer Depositionszeit von $t=30\text{min}$ stimmt die Höhe des Fe-Signals der Simulation einer $420\text{\AA}$ dicken FeSi_2 Schicht nicht mit dem experimentellen Spektrum überein. Da die elektronenspektroskopischen Analysen eindeutig $\beta\text{-FeSi}_2$ nachweisen, muß diese Schicht Löcher haben. Rein optisch zeigt die Schicht auch ein, für eine raue Oberfläche charakteristisches, mattes Erscheinungsbild. Rechnet man die Abweichung des experimentellen Rückstreupektrums zur Simulation in eine Dicke um, ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von $d \approx 330\text{\AA}$. Für höhere Depositionszeiten stimmen Simulation und experimentelles Spektrum jeweils gut überein. Die niederenergetische Fe-Flanke ist jeweils leicht verschliffen (Abstand ($\uparrow\uparrow$)). Dies deutet auf eine leichte Schichtrauigkeit, die mit wachsender Depositionszeit leicht anwächst.

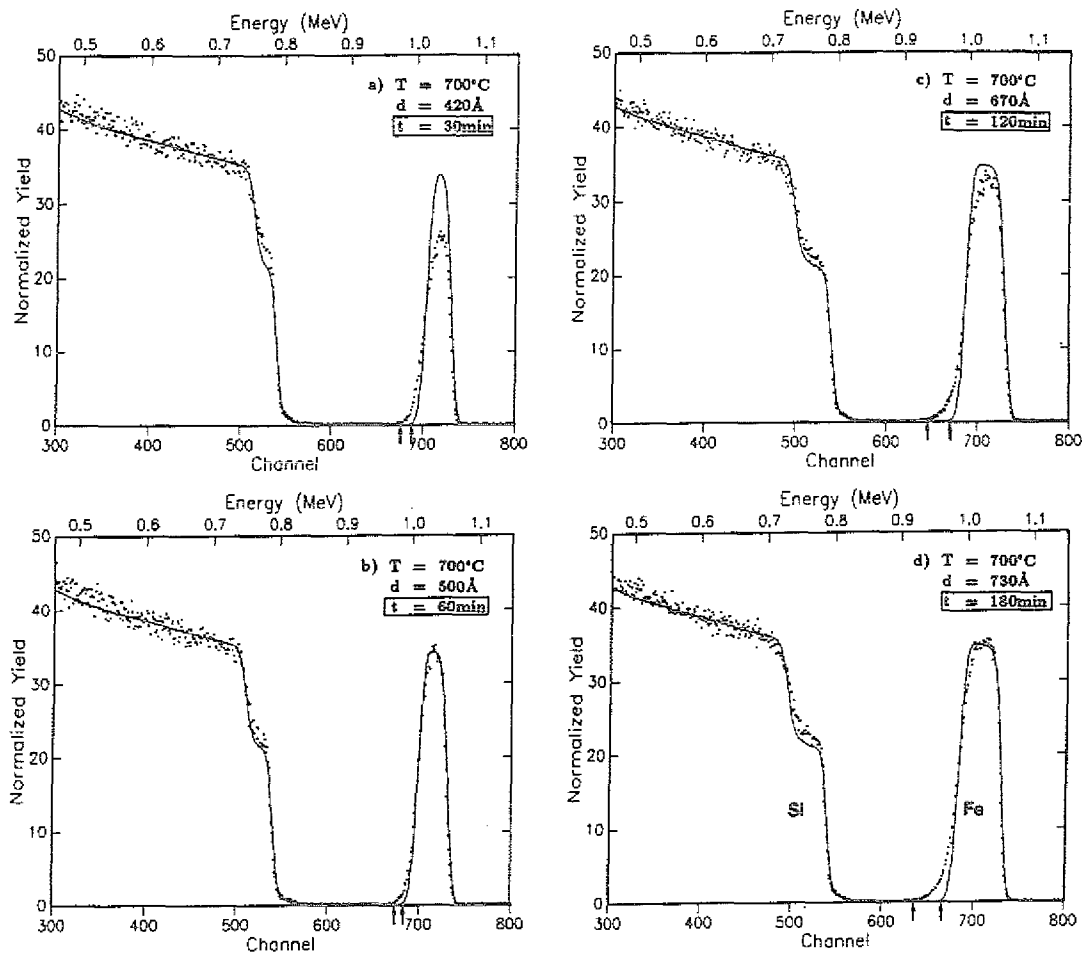


Abb. 5.40: RBS-Spektren (kleine Punkte) von vier β -FeSi₂ Schichten, die mit der GSMBE bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ unter einem Verhältnis der Gasdrücke von 2:5 für verschiedene Zeiten abgeschieden wurden. Die durchgezogenen Linien entsprechen Simulationen unter der Annahme einer Zusammensetzung FeSi₂.

In Abb. 5.41 sind die entsprechenden Schichtdicken eingetragen. Die Abhängigkeit von der Depositionszeit zeigt einen etwa wurzelförmigen Verlauf ($\propto \sqrt{t}$). Im Normalfall sollte bei einer GSMBE die Schichtdicke proportional zum Angebot des schichtbestimmenden Elements (hier: Fe) sein und damit proportional zur Zeit ($\propto t$). Der beobachtete Verlauf $\propto \sqrt{t}$ weist somit auf zusätzliche Effekte hin. Denkbar wäre eine dynamische Adsorbatbelegung der Wachstumsoberfläche während der Gasphasenabscheidung. Eine Variation des Gesamtdrucks zeigte ebenfalls eine ähnlich lichtlineare Abhängigkeit der Schichtdicke.

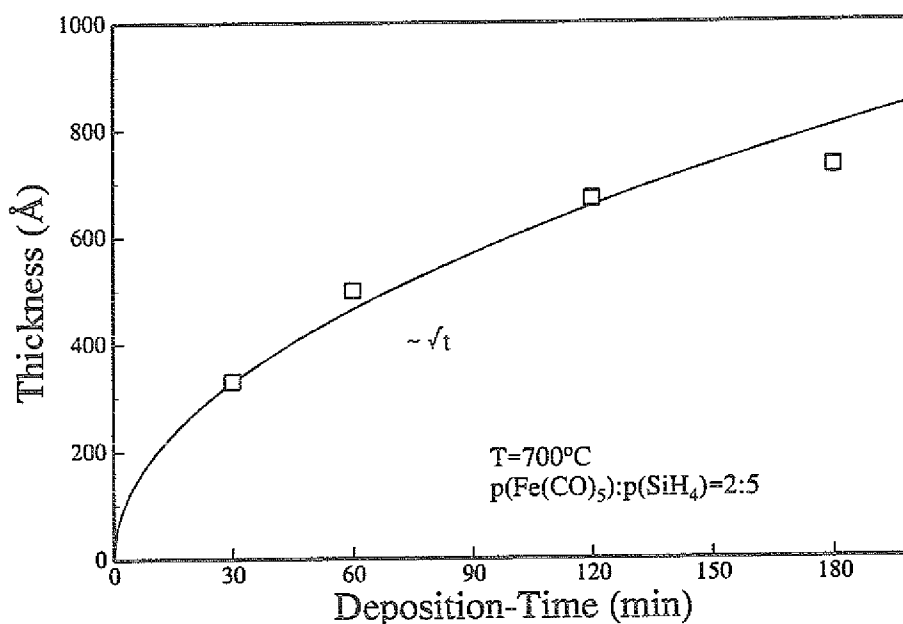


Abb. 5.41: Abhängigkeit der Schichtdicke verschiedener FeSi_2 -Schichten für vier Depositionszeiten.

5.5.2 Modellvorstellungen zum Schichtwachstum

Aus den Untersuchungen in den Kap. 5.1-5.4 in Kombination mit Hinweisen aus der Literatur ergeben sich die in Abb. 5.42 schematisch dargestellten Zersetzungsmechanismen für SiH_4 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

(a) *Thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$:*

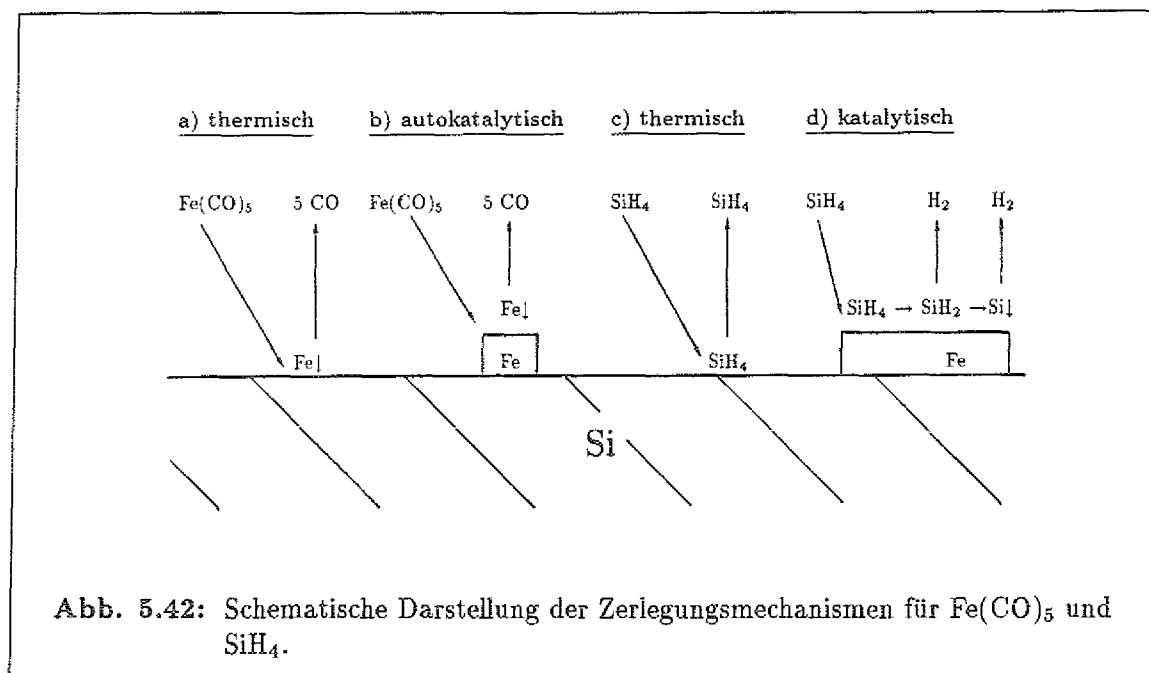
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ zersetzt sich im Hochvakuum bei Temperaturen $T \geq 200^{\circ}\text{C}$ vollständig zu Fe und CO [147] durch eine dissoziative Adsorption [164]. Eigene Untersuchungen zeigten beim Heizen von ca. 10L adsorbiertem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei $T \approx 250^{\circ}\text{C}$ mit HREELS das Verschwinden der für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ charakteristischen Adsorbatschwingungen. Die Adsorption von CO als Beiprodukt der Zersetzungsreaktion kann auf Fe stark die Abscheiderate reduzieren [149].

(b) *Autokatalytische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$:*

Gleichwahrscheinlich ist auch eine autokatalytische $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Zersetzung. Kunz beobachtete auf vorabgeschiedenen Fe-Filmen bei $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ eine starke Erhöhung der Abscheiderate [166].

(c) *Keine thermische Zersetzung von SiH_4 :*

Thermisch wird SiH_4 erst oberhalb $T=730^{\circ}\text{C}$ zerlegt [141, 142]. Untersuchungen von Hirayama [42, 43] zeigen unterhalb $T=730^{\circ}\text{C}$ keine dissoziative Adsorption. Voruntersuchungen zur Si-Abscheidung aus SiH_4 auf FeSi_2 erbrachten bei



$T=700^{\circ}\text{C}$ ebenfalls keine Deposition. D.h., die thermische Zersetzung von SiH_4 ist erst bei Wachstumstemperaturen $T \geq 730^{\circ}\text{C}$ relevant.

(d) *Katalytische Zersetzung von SiH_4 :*

Untersuchungen von Walsh et.al. [154] weisen auf eine katalytische Wirkung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder Fe auf die Zersetzung von AsH_3 hin. Da die thermische Stabilität von AsH_3 und SiH_4 ähnlich ist, liegt eine katalytische Zerlegung von SiH_4 ebenfalls nahe. Ein eigener Depositionsversuch mit GSMBE auf einem Ge-Substrat bei $T=550^{\circ}\text{C}$ ergab nach der XPS-Analyse eine Schichtzusammensetzung von etwa $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}$. Der Si-Einbau weist auf eine katalytische Wirkung von Fe bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ hin.

Die deutlichsten Belege für eine katalytische Zerlegung sind die in Kap. 5.3 beschriebenen starken Unterschiede in der Morphologie für verschiedene Druckverhältnisse zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 . Ohne SiH_4 Zugabe sind die Schichten extrem rau, mit SiH_4 jedoch wesentlich glatter und homogener.

Der Vergleich einer ohne SiH_4 (1:0) und einer mit SiH_4 Überschuß (1:5) bei $T=500^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Probe bezüglich der C- und O- Dotierung in Kap. 5.4 gibt ebenfalls einen deutlichen Hinweis auf eine katalytische Wirkung von Fe oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die SiH_4 -Zersetzung und Folgereaktionen durch den dabei freigesetzten H_2 .

Damit ergibt sich als **grundlegender Wachstumsmechanismus** eine thermische und/oder autokatalytische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und eine katalytische Zersetzung von SiH_4 an Fe bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf der Oberfläche der wachsenden Schicht. Eine Bildung

intermediärer Phasen, z.B. von Silylen (siehe Kap. 2.4.2), muß ebenfalls in Betracht gezogen werden. Die Fe-Si GSMBE mit den Quellen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiH_4 ist somit eine echte Kodeposition.

Den Einfluß von Adsorbaten während des Wachstums zeigt schon die Diskussion zum Einbau von Verunreinigungen (C, O) in Kap. 5.4. Der Einbau von O, insbesondere im Grenzflächenbereich Schicht/Substrat, ist wahrscheinlich auf die Fischer-Tropsch-Reaktion, d.h. die Reaktion zwischen CO und H_2 zu $\text{CH}_4 \uparrow$ und H_2O , zurückzuführen und einer damit verknüpften naßchemischen Oxidation durch adsorbiertes H_2O .

Untersuchungen von Swanson et.al. [165], Swart et.al. [180] und Kennou et.al. [181] wiesen auf geschlossenen Eisensilizidschichten eine reduzierte Adsorption von CO und O_2 nach, die in dieser Untersuchung auch durch eine Verringerung des O-Einbaus mit steigender Schichtdicke sichtbar wird.

Der in diesem Kap. 5.5 beobachtete Verlauf der Wachstumsrate wie $\sqrt{t}$ deutet aber auf eine teilweise Inhibierung der Schichtdeposition durch Adsorbate. Die Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate weist auf zusätzliche Effekte durch Oberflächenzustände bzw. eine Abhängigkeit der Wachstumsrate von der kristallographischen Orientierung der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht.

Kapitel 6

Optische und elektrische Charakterisierung

In Kap. 5 wurden die mit der Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie hergestellten halbleitenden β -FeSi₂ Schichten hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften, ihrer Morphologie und ihrer Verunreinigungen mit C und O untersucht.

Ebenso wichtig im Hinblick auf mögliche Anwendungen sind bei einem Halbleiter auch die optischen und elektrischen Daten.

6.1 Optische Messungen

Die Natur der Bandlücke (direkt oder indirekt) von β -FeSi₂ ist trotz vielfältiger Untersuchungen noch immer eine offene Frage. Die Hauptursache ist vor allem die zumeist unzureichende Morphologie der untersuchten dicken Schichten.

Bost und Mahan [26, 23] und Dimitriadis et.al. [22] schreiben z.B. ihre Beobachtungen mit linearen optischen Transmissionsmessungen und PDS an polykristallinen β -FeSi₂ Schichten einer direkten Bandlücke bei $E_g=0.85-0.87\text{eV}$ bei R.T. zu. Theoretische Bandstrukturberechnungen von Christensen [8] hingegen deuten bei $T=0\text{K}$ auf eine indirekte Bandlücke ca. 35meV unterhalb des direkten Bandübergangs hin.

Zur Untersuchung der Natur der Bandlücke erfolgt in dieser Arbeit die Messung des relativen Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie mit der Photothermischen-Deflektions-Spektroskopie (PDS). Theoretisch ist die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α von der Energie des einfallenden Photons $h\nu$ im Falle eines *direkten* Bandübergangs gegeben durch [139] (Gl. 2.45 u. 2.46):

$$\alpha \cdot h\nu \propto \sqrt{(E_{g,\text{dir}} - h\nu)} \quad (6.1)$$

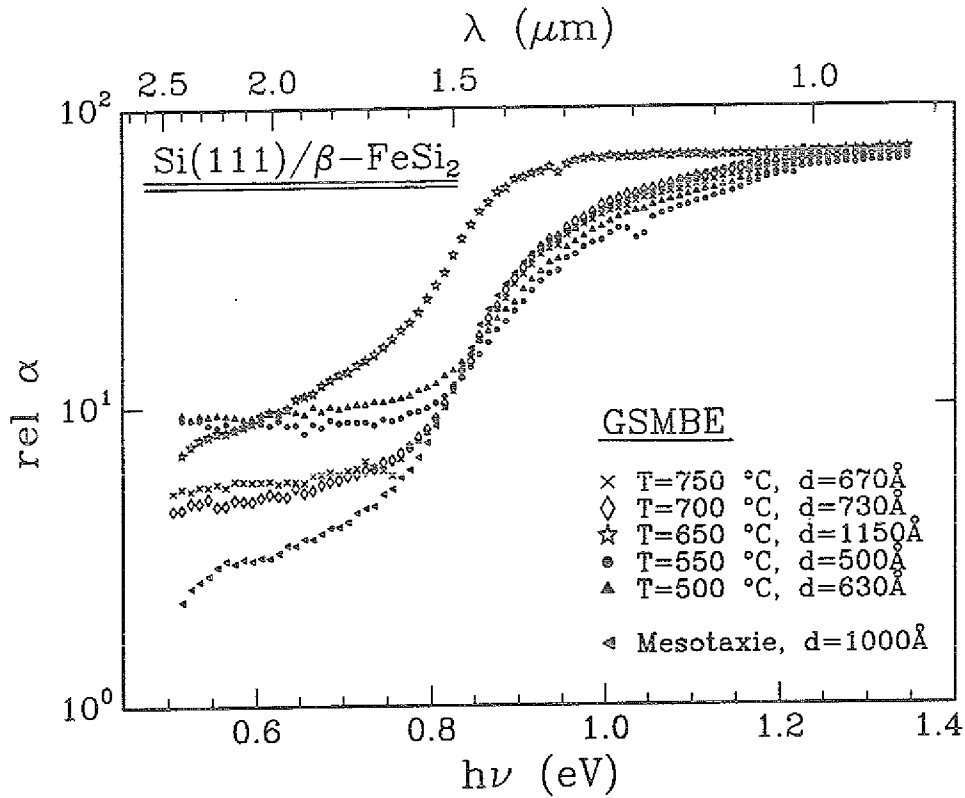


Abb. 6.1: Absorptionsspektren von β -FeSi₂ Schichten auf Si(111), die mit GSMBE bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden.

Im Falle eines *indirekten* Bandübergangs gilt:

$$\alpha \cdot h\nu \propto \underbrace{\frac{(h\nu + \hbar\omega_{ph} - E_{g,ind})^2}{e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT}} - 1}}_{\text{opt.abs. + phonon absorption}} + \underbrace{\frac{(h\nu - \hbar\omega_{ph} - E_{g,ind})^2 e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT}} - 1}}_{\text{opt.abs. + phonon emission}} \quad (6.2)$$

$E_{g,dir}$ und $E_{g,ind}$ sind die Energien des direkten bzw. indirekten Bandübergangs. Die Berechnungen von Christensen [8] zeigen, daß am Γ -Punkt das Valenzband $\sim 11.2\%$ Fe-p Charakter und das Leitungsband $\sim 23.6\%$ Fe-d Charakter hat. Direkte optische Übergänge sind somit erlaubt.

Experimentelle Ergebnisse

Abb. 6.1 zeigt die Absorptionsspektren bei R.T. von verschiedenen β -FeSi₂ Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen mit der GSMBE abgeschieden wurden im Vergleich zu einer von Radermacher [212] mittels Ionenstrahlsynthese hergestellten Schicht. Die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der Proben sind in Kap. 5.1.2 dargestellt.

Die Absorption steigt für $h\nu \rightarrow 0.8\text{eV}$ stark an. Für dünnere Proben ist oberhalb $h\nu=1.08\text{eV}$ ein weiterer leichter Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu beobachten, der auf Absorption über die indirekte Bandlücke des Si-Substrats hindeutet. In der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht erfolgte demnach keine vollständige Absorption. Unterhalb $h\nu=1.08\text{eV}$ sind keine Substrat-Einflüsse zu erwarten.

Bei einer bei $T=650^\circ\text{C}$ hergestellten, ca. $1150\text{\AA}$ dicken Probe ist oberhalb dieser Energie kein weiterer Anstieg des relativen Absorptionskoeffizienten mehr zu beobachten. Dies bedeutet, daß $\alpha \cdot d \gg 1$ ist. Aus dem Sättigungswert dieser Probe bei $h\nu=1.1\text{eV}$ und vergleichenden Absolutmessungen der optischen Absorption ergibt sich eine Abschätzung für den Absorptionskoeffizienten von $\alpha \simeq 1 \cdot 10^5\text{cm}^{-1}$. Dieser hohe Wert ist charakteristisch für einen direkten Bandübergang.

Unterhalb der Bandlücke erwartet man in den Absorptionsuntersuchungen einen steilen Abfall in der Absorptionskonstanten. Im Gegensatz dazu zeigen die experimentellen Spektren unterhalb der Absorptionskante meist eine konstante Absorption. Sie beruht nicht auf einer Streuung, sondern ist auf intrinsische Effekte, möglicherweise auf Verunreinigungen oder auf eine 'Defektabsorption' durch Zustände in der Bandlücke zurückzuführen. Eine konstante Absorption unterhalb E_g wie bei den bei $T_{\text{growth}}=500\text{--}550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Proben weist auf metallische Anteile in der Schicht. Die bei $T_{\text{growth}}=650^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probe zeigt, genauso wie die durch Mesotaxie hergestellte Probe, einen monotonen Abfall des Absorptionskoeffizienten, der unterhalb $h\nu=0.55\text{eV}$ anscheinend in einen wurzelförmigen Verlauf einmündet. Leider konnte die Absorption für niedrige Energien aus apparativen Gründen (Absorption in den verwendeten Fenstern) nicht weiter verfolgt werden.

Deutlich zu sehen ist, daß die Defektdichte mit wachsender Abscheidetemperatur abnimmt. Die defektärmste Probe wurde bei $T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$ hergestellt und zeigt auch eine sehr gute Morphologie (Kap. 5.1.2). Im Vergleich zu einer mit Ionenstrahlsynthese hergestellten Schicht ist die Defektdichte noch leicht erhöht.

Für die Auswertung, ob ein indirekter oder direkter Bandübergang vorliegt, wurde im folgenden ein linearer Defektuntergrund im Bereich $h\nu = 0.5\text{--}0.65\text{eV}$ angefitet und abgezogen.

Abb. 6.2 zeigt den Verlauf des Absorptionskoeffizienten bei R.T. für drei charakteristische Proben, wobei zum einen eine wurzelförmige Auftragung von $\alpha \cdot h\nu$ und zum anderen eine quadratische Auftragung als Funktion der Photonenenergie erfolgt. Die Energiewerte, die man durch Extrapolation auf $\alpha=0$ erhält, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

	$E_{g,\text{dir}}$	$E_{g,\text{indir}} + E_{\text{phon}}$	$E_{g,\text{indir}} - E_{\text{phon}}$
$T_{\text{growth}}=700^\circ\text{C}$	0.88eV	0.76eV	0.65eV
$T_{\text{growth}}=650^\circ\text{C}$	0.82eV	0.72eV	0.61eV
$T_{\text{growth}}=500^\circ\text{C}$	0.90eV	0.76eV	0.65eV

An den bei Temperaturen von $T=700^\circ\text{C}$ und 650°C abgeschiedenen Probe wurden exemplarisch bei tiefen Temperaturen ($T=4\text{K}$) Photo-Lumineszens Messungen (PL)

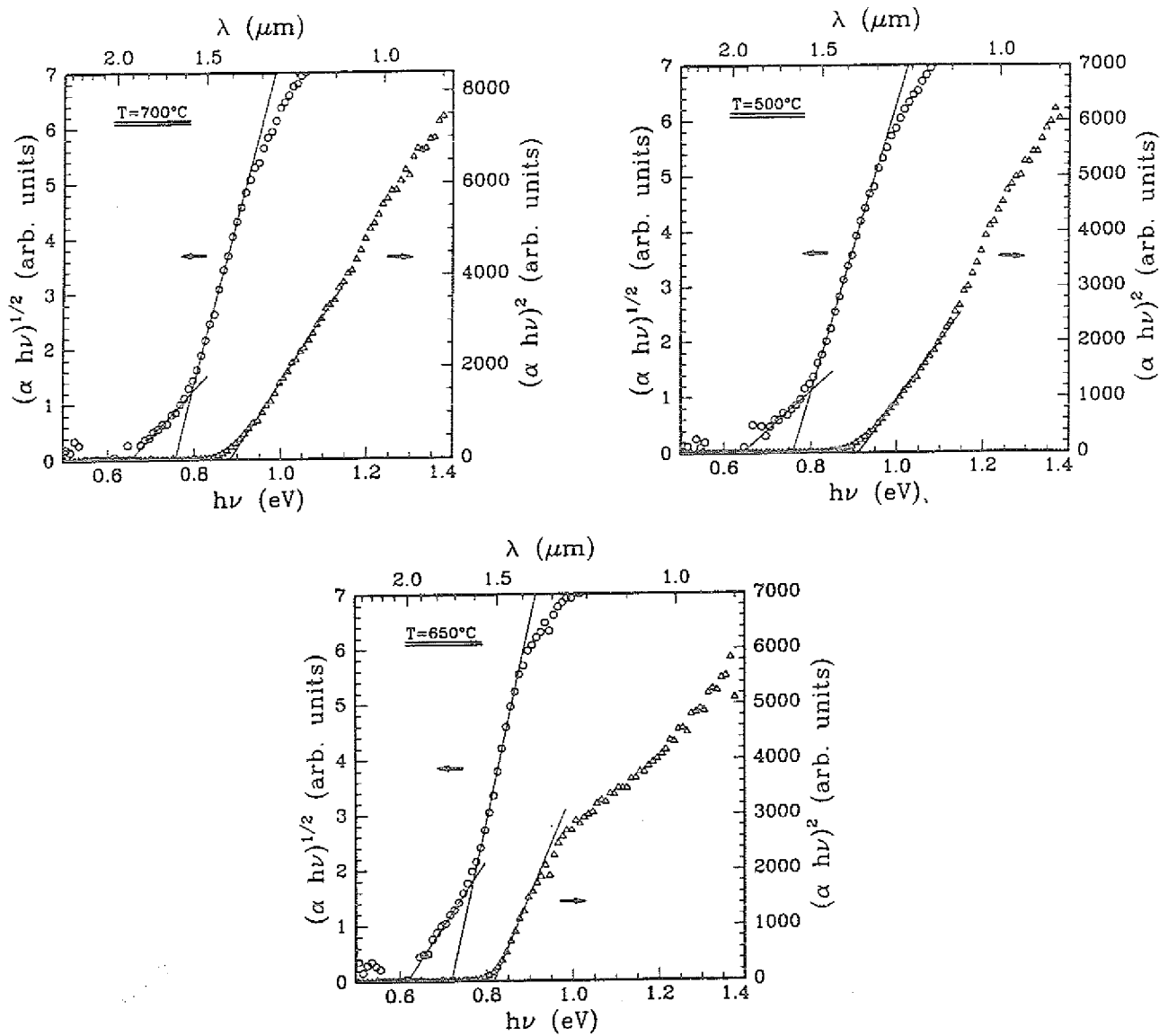


Abb. 6.2: Wurzelförmige (o, linke Skala) und quadratische Auftragung (Δ , rechte Skala) des Produkts aus Absorptionskoeffizient und Energie für drei charakteristische Proben ($T_{\text{growth}} = 500^\circ\text{C}$, 650°C und 700°C).

durchgeführt. In Abb. 6.3 ist das PL-Spektrum der bei $T = 700^\circ\text{C}$ hergestellten Probe abgebildet. Es sind keinerlei Strukturen zu erkennen, insbesondere keine, die auf direkte Halbleiter charakteristische, gebundene Exzitonen hinweisen. Die bei $T = 650^\circ\text{C}$ hergestellte Probe zeigte den gleichen strukturlosen Verlauf.

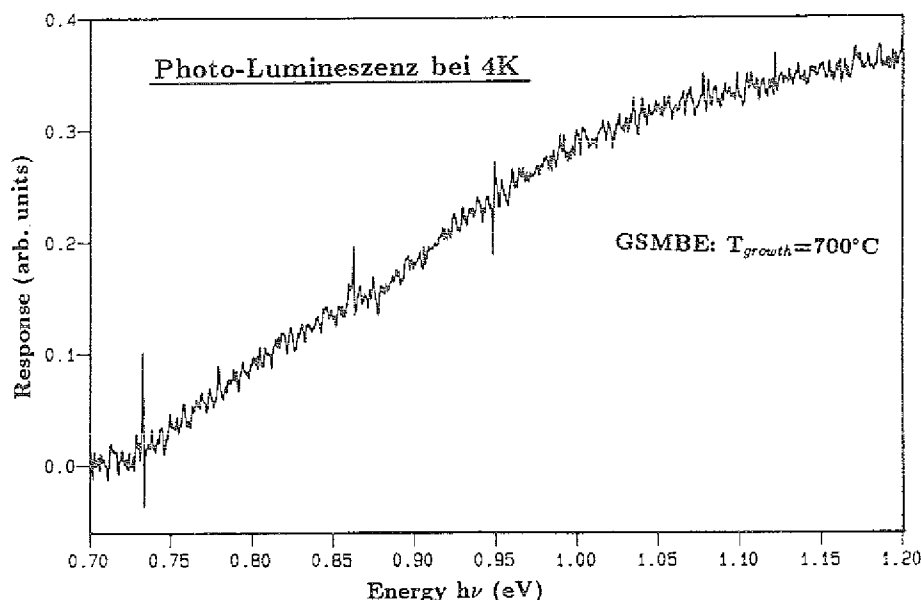


Abb. 6.3: Photo-Lumineszenz Spektrum bei $T=4K$ einer bei $T=700^{\circ}C$ abgeschiedenen Probe. Im gesamten Energiebereich sind keinerlei Strukturen zu sehen.

Diskussion

Die Auswertung der optischen Absorptionsspektren ergibt für $\beta\text{-FeSi}_2$ eindeutig einen direkten Bandübergang im Bereich 0.89eV . Der zweifach lineare Verlauf in der Auftragung $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}} \leftrightarrow h\nu$ ist ein deutlicher Hinweis auf eine vorgelagerte indirekte Bandlücke. Die auf $\alpha=0$ extrapolierten Achsenabschnitte bei $E_{g,ind}+E_{phon}$ und $E_{g,ind}-E_{phon}$ zeigen für alle Wachstumstemperaturen jeweils eine Differenz von 110meV . Dies entspricht einem, mit der optischen Absorption über eine indirekte Bandlücke verknüpfte Phononerzeugung bzw. -absorption im Bereich 55meV . Diese Energie ist charakteristisch für ein optisches Phonon in $\beta\text{-FeSi}_2$. Berechnet man aus der Phononenergie und Gl. 6.2 nach der Boltzmann-Verteilung das Verhältnis zwischen Phonon-Erzeugung und -Absorption, ergibt sich mit ca. 15% eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. D.h.: Alle Ergebnisse, der Abfall wie $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$, die Phononenergie und die Intensität des zu erwarteten 'Fuß' aufgrund Phononabsorption koinzidieren mit der Annahme einer indirekten Bandlücke. Diese Messungen bei Raumtemperatur sind jedoch noch kein eindeutiger Beweis für einen indirekten Halbleiter. Eine indirekte Bandlücke müßte mit temperaturabhängigen Messungen belegt werden.

Abb. 6.4 zeigt die ermittelten Energien des indirekten und direkten Bandübergangs für verschiedene Depositionstemperaturen. Für den direkten Bandübergang ergibt sich vorzugsweise eine Energie von $E_{g,dir}=0.89\text{eV}$, für die vorgelagerte indirekte Bandlücke ein Wert von $E_{g,ind}=0.71\text{eV}$.

Für eine Depositionstemperatur von $T_{growth}=650^{\circ}C$ weichen die ermittelten Energien von $E_{g,dir}\simeq 0.82\text{eV}$ und $E_{g,indir}\simeq 0.66\text{eV}$ deutlich von obigen Werten ab. Dies

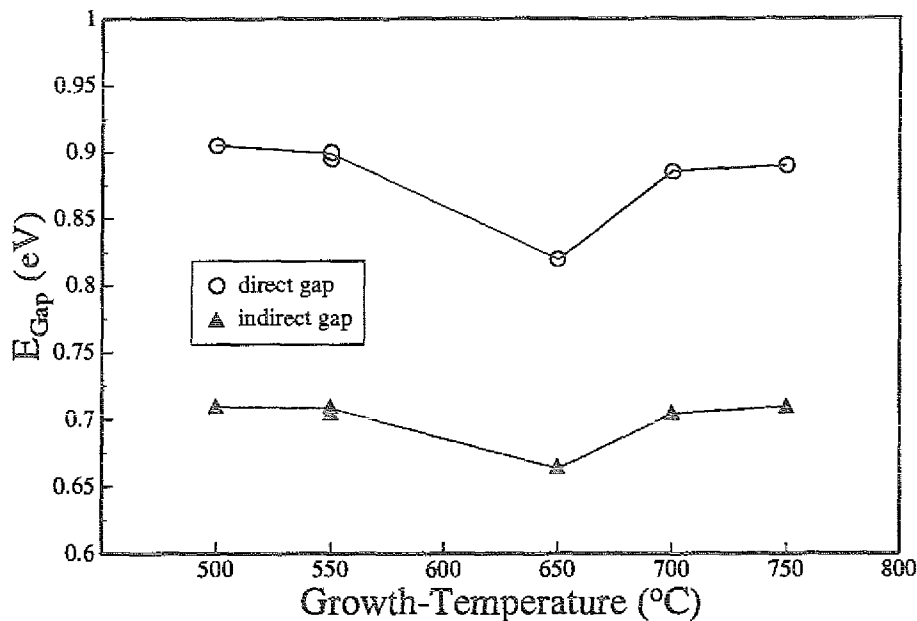


Abb. 6.4: Energie des direkten und indirekten Bandübergangs in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur.

ist kein Meßartefakt. Die Messung wurde mehrfach, auch an einer zweiten Probe überprüft. Aus der Sicht der elektronenspektroskopischen Analysen in Kap. 5.1.2 ergaben sich jedoch z.B. im Vergleich zu einer Depositionstemperatur von $T_{growth}=700^{\circ}\text{C}$ keine Unterschiede. Interessant ist auch die bei $T_{growth}=650^{\circ}\text{C}$ beobachtete stark erhöhte Abscheiderate und die größere Schichtrauigkeit (vgl. Kap. 5.5). Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten könnte eine Verspannung der $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht sein. Die meisten Halbleiter haben einen negativen Druckkoeffizienten der Energielücke. Ein Anwachsen der Gitterkonstanten durch eine starke Spannung schiebt die Bandlücke zu niedrigeren Werten. Eine verspannte $\beta\text{-FeSi}_2$ Schicht sollte demnach eine kleinere Bandlückenenergie aufweisen.

Der im übrigen Temperaturbereich ermittelte Wert für den direkten Bandübergang bei R.T. von $E_{g,dir} \approx 0.89\text{eV}$ stimmt mit dem von Bost und Mahan [26, 23] und Dimitriadis et.al. [22] an polykristallinen $\beta\text{-FeSi}_2$ Schichten ermittelten Wert von $E_{g,dir}=0.85\text{--}0.87\text{eV}$ gut überein. Sie beobachteten - wahrscheinlich aufgrund einer hohen Defektabsorption wegen der unzureichenden Morphologie der Proben - keinen indirekten Bandübergang.

Temperaturabhängige Messungen von Giannini et.al. [17] an ebenfalls polykristallinen Proben zeigten bei $T \leq 80\text{K}$ zusätzlich zu einem direkten Bandübergang bei $E_{g,dir} \approx 0.90\text{eV}$ eine indirekte Bandlücke bei $E_{g,ind} + E_{phon} \approx 0.83\text{eV}$. Dieser Wert ist leicht erhöht im Vergleich zu dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von $E_{g,ind} + E_{phon} \approx 0.76\text{eV}$. Bei höheren Temperaturen beobachteten sie jedoch im Absorptionsspektrum einen zusätz-

lichen Absorptionsmechanismus, der thermisch aktiviert ist und einem Übergang von Defektzuständen in der Bandlücke zugeschrieben wird. Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben jedoch eine sehr gute Kristallqualität aufweisen und daher eine verringerte Defektabsorption haben, ist es im Vergleich zu den Untersuchungen von Giannini et.al. an polykristallinen Proben verständlich, daß auch bei R.T. ein deutlicher Beleg für einen indirekten Bandübergang zu finden ist.

Radermacher [29] stellte in Photo-Lumineszenz Untersuchungen (PL) an mit Ionenstrahlsynthese hergestellten β -FeSi₂ Schichten fest, daß Proben, die in Bezug auf Morphologie und elektrische Eigenschaften nach optimierten Herstellungsparametern hergestellt wurden, ein wesentlich schwächeres PL-Signal bei $\sim 0.8\text{eV}$ zeigen. Solche, die unter nicht optimierten Bedingungen hergestellt wurden, zeigen wesentlich stärkere PL-Signale in diesem Bereich. Zusätzlich wies er an einer gestörten Si-Schicht fast identische Strukturen in diesem Energiebereich nach.

Radermacher schließt daraus, daß diese PL-Signale nicht durch das β -FeSi₂, sondern durch Defekte, im speziellen Versetzungen in der Si-Matrix, hervorgerufen werden. In allen in der Literatur beschriebenen Photo-Lumineszenz Untersuchungen an polykristallinen und gestörten β -FeSi₂ Schichten [22, 102, 63, u.a.], können die beobachteten Strukturen ebenfalls Defekten im Si zugeordnet werden [210, 29]. Das Fehlen einer scharfen PL-Linie bei unter optimierten Herstellungsparametern hergestellter Schicht (geringe Defektdichte) von Radermacher deutet darauf hin, daß β -FeSi₂, wenn überhaupt, nur ein schwaches PL-Signal zeigt.

Das Fehlen jedweder Struktur in den eigenen PL-Messungen an Proben mit einer sehr guten Morphologie bestätigt diese Interpretation.

Eine weitere Erklärung für das strukturlose PL-Spektrum wäre im Falle einer direkten Bandlücke von β -FeSi₂ eine hohe Ladungsträgerkonzentration und zahlreiche Defekte in der Schicht, die die Bildung von gebundenen Excitonen verhindern und eine strahlende Rekombination unmöglich machen. Die in Kap. 5.1.2 nachgewiesene sehr gute Morphologie im Vergleich zu den ansonsten meist in der Literatur untersuchten polykristallinen Proben machen diese Interpretation jedoch sehr unwahrscheinlich.

Zusammenfassung

Die aus der Analyse der optischen Absorptionsmessungen vermutete indirekte Bandlücke von β -FeSi₂ und das Fehlen jeglicher PL-Signale im Bereich des direkten Bandübergangs an morphologisch sehr guten β -FeSi₂ Schichten liefern deutliche Hinweise, daß sich β -FeSi₂ wahrscheinlich nicht für einen Einsatz in aktiven, lichtemittierenden Bauelementen auf Si-Basis wie z.B. Laser eignet. Anwendungen in Infrarot-Detektoren oder in der Photovoltaik sind aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten jedoch durchaus vorstellbar.

6.2 Elektrische Messungen

Erste Hallmessungen an β -FeSi₂ Schichten, die bei $T=500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, zeigen eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich $p \simeq 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ und eine Raumtemperaturbeweglichkeit von $\mu_h \simeq 40 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [213]. Mit abnehmender Temperatur steigt die Beweglichkeit wie $\mu_h \propto T^{-3/2}$ an, charakteristisch für Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen in Halbleitern [211]. Für eine bei $T=700^\circ\text{C}$ hergestellte Probe zeigte sich mit $\mu_h \simeq 90 \text{cm}^2/\text{Vs}$ eine deutlich erhöhte Beweglichkeit bei Raumtemperatur. Dies bestätigt die Ergebnisse der optischen Messungen, die eine geringere Defektdichte bei $T=700^\circ\text{C}$ im Vergleich zu niedrigeren Depositionstemperaturen nachwiesen.

Damit ist gezeigt, daß auch die elektrischen Daten der mit GSMBE abgeschiedenen Proben deutlich gegenüber anderen Herstellungsmethoden wie SPE, RDE und CVD verbessert sind. Für diese Proben wurde in der Literatur nie ein R.T.-Wert oberhalb $\mu_h = 4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ erwähnt (vgl. Kap. 2.1).

Somit dürfte die höhere Beweglichkeit auf eine bessere Kristallqualität und der damit verbundenen geringeren Dichte an Störstellen zurückzuführen sein. Im Vergleich zu Messungen von Radermacher an Proben, die mit Ionenstrahlsynthese hergestellt wurden, liegt die Beweglichkeit von GSMBE-Proben in der gleichen Größenordnung [29, 59]. Da dies jedoch erst die ersten Messungen an nicht optimierten Proben waren, ist eine weitere Steigerung zu erwarten.

Kapitel 7

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (GSMBE) ein geeignetes Verfahren ist, um epitaktisches β -Eisendisilizid (β -FeSi₂) in dicken Schichten hoher Kristallqualität herzustellen. Sie haben für zukünftige Untersuchungen der Fe-Si GSMBE Grundlagencharakter.

Die Analyse der optischen Absorptions-Messungen ergab starke Hinweise darauf, daß β -FeSi₂ ein indirekter Halbleiter ist und sich somit nicht für den Einsatz in aktiven, lichtemittierenden Bauelementen eignet. Der eindeutige Nachweis einer indirekten Bandlücke kann aber nur mit temperaturabhängigen optischen Messungen erbracht werden. Anwendungen von β -FeSi₂ in der Photovoltaik sind jedoch aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten durchaus denkbar.

Wichtig wäre eine weitergehende Charakterisierung der Proben hinsichtlich ihrer elektrischen Parameter (Löcherkonzentration, Beweglichkeit der Ladungsträger). Erste Ergebnisse an nicht optimierten Proben zeigen eine im Vergleich zu SPE-, RDE- und CVD-Proben anderer Gruppen deutlich, um mehr als den Faktor 10, erhöhte Raumtemperatur-Beweglichkeit der Löcher.

Zur Aufklärung des Wachstumsprozesses, auch im Hinblick auf Kontaminationen in der Schicht, vor allem den O-Einbau zu Wachstumsanfang, sind weitere Grundlagenuntersuchungen, vorzugsweise zeitaufgelöste Adsorptionsstudien mit HREELS, Massenspektroskopie bzw. TDS unbedingt erforderlich. Systematische Untersuchungen zur Kinetik der Koadsorption und Dissoziation von Fe(CO)₅ und Silan sowohl auf Silizium, als auch auf Fe und Fe-Silizid in der Nähe der Reaktionstemperatur sind erforderlich, um zu einem detaillierteren und experimentell fundierten Verständnis über die Bildung von Eisensilizidschichten zu gelangen. Sie könnten auch dazu beitragen, die nichtlineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Wachstumszeit und dem Gesamt-Gasangebot aufzuklären.

Mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) lassen sich in idealer Weise Adsorptionsstudien durchführen, um die Wechselwirkung der Gase und die Zerlegungsmechanismen auf einer Oberfläche zu studieren. Die für die Moleküle bzw. Molekülreste charakteristischen Schwingungen sind als Energieverluste in den Spektren meist eindeutig zu identifizieren. Eine Veränderung dieser Charakteristika, z.B. nach verschiedenen Heizschritten, gibt wertvolle Hinweise über die Reakti-

onsmechanismen der adsorbierten Moleküle auf der Substrat- bzw. Schichtoberfläche. Zur Zeit befindet sich ein neues, intensitätsstärkeres und besser auflösendes HREEL-Spektrometer im Aufbau.

Vielfersprechend erscheint eine Weiterentwicklung des 'Template-Verfahrens', die Gasphasen-Epitaxie auf einer mit SPE vordeponierten β -FeSi₂ Schicht. Seine Entwicklung ist richtungsweisend für die Abscheidung qualitativ hochwertiger β -FeSi₂ Schichten. Diese Verfahren ermöglicht eine sehr niedrige Abscheidetemperatur ($T_{\text{growth}} = 550^\circ\text{C}$) und vermeidet einen O-Einbau zu Wachstumsbeginn.

Nicht vollständig aufgeklärt ist der physikalische Hintergrund der im Temperaturbereich $T_{\text{growth}} = 500 - 600^\circ\text{C}$ beobachteten Anreicherungsrandschicht. Hier könnten zusätzliche LEED-Untersuchungen die Korrelation zwischen epitaktischer Orientierung und Oberflächenzuständen eindeutig belegen.

Bisher wurden Eisensilizidschichten auf Si(111)-Substrat hergestellt. Aus Symmetriegründen wächst β -FeSi₂ jedoch nicht einheitlich epitaktisch orientiert auf Si(111), sondern in drei äquivalenten, um 120° gegeneinander verdrehten azimuthalen Orientierungen. Daher ist eine großflächige, einheitlich epitaktische Abscheidung auf Si(111) nicht möglich. Eventuell ermöglicht jedoch die Verwendung von anders orientierten Si-Substraten ein einkristallines Wachstum. Auch im Hinblick auf die Anwendung des Materials sind weiterführende Wachstumsstudien auf Si(100)-Substraten erforderlich. In der MOS-Technik z.B. kommt allein diese Waferorientierung wegen ihrer geringen Defektzustandsdichte an der Si/SiO₂-Grenzfläche zum Einsatz.

Für einen großtechnischen Einsatz ist zusätzlich eine Erhöhung der derzeit sehr niedrigen Wachstumsrate ($2 - 10 \text{ \AA}/\text{min}$) wünschenswert. Hilfreich könnte ein Austausch der verwendeten Gas-Quellen sein, z.B. der Einsatz von Disilan (Si_2H_6), das thermisch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ($T_{\text{dec}} \approx 500^\circ\text{C}$) als das Silan ($T_{\text{dec}} \approx 750^\circ\text{C}$) zersetzt wird. Eventuell kann eine dadurch bedingte Erhöhung der Abscheiderate auch den O-Einbau zu Wachstumsbeginn reduzieren. Auch der Ersatz des toxischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch eine ungefährliche Quelle, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_4$, ein Feststoff mit einem Dampfdruck im Torr-Bereich, ist für die Zukunft wünschenswert.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Lüth, In *KFA-Jahresbericht 1991*, p.17, (1991)
- [2] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990)
- [3] F.A. D'Avitata, *17th Annual Meeting "Advances in Surface and Interface Physics", Modena(Italy), Dec.16-18, 1992*, (1992)
- [4] L. Vescan, In *ISI-Jahresbericht 1991*, p.19, (1991)
- [5] A. Schüppen, S. Mantl, L. Vescan, H. Lüth, In *Proceedings of the ESSDERC 90*, (Nottingham, 1990)
- [6] H. von Känel, *Mat. Sci. Rep.*, **8**, 193 (1992)
- [7] S. Mantl, *Mat. Sci. Rep.*, **8**, 53 (1992)
- [8] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **42**, 7148 (1990)
- [9] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, J.E. Mahan, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58**, 382 (1992)
- [10] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, J.P. Dussaulcy, N. Cherief, *Phys. Scripta*, **T35**, 251 (1991)
- [11] J. Chevrier, V. Le Thanh, S. Nitsche, J. Derrien, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58**, 438 (1992)
- [12] A. Rizzi, H. Moritz, H. Lüth, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 912 (1991)
- [13] H. Moritz, B. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi, H. Lüth, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1704 (1992)
- [14] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K. Mäder, H. von Känel, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58**, 421 (1992)
- [15] N. Onda, J. Henz, E. Müller, H. von Känel, C. Schwarz, R. Pixley, *Helv. Phys. Acta*, **64**, 197 (1991)
- [16] A. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, *Europhys. Lett.*, **18**, 595 (1992)
- [17] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, P. Castrucci, *Phys. Rev. B*, **45**, 8822 (1992)

- [18] A. Rizzi, H. Moritz, H. Lüth, In *SPIE Vol.1361 - Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications Vol.I: Materials Growth and Characterization*, p.827, (1991)
- [19] H. Moritz, Dissertation, RWTH Aachen, 1993
- [20] U. Birkholz, J. Schelm, *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 413 (1968)
- [21] W. Raunau, H. Niehus, T. Schilling, G. Comsa, *Surf. Sci.*, (1993), zur Veröffentlichung eingereicht
- [22] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, R. Nesper, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1726 (1990)
- [23] M.C. Bost, J.E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2034 (1988)
- [24] U. Birkholz, J. Naegle, *Phys. stat. sol.*, **39**, 197 (1970)
- [25] U. Birkholz, J. Schelm, *Phys. Stat. Sol.*, **34**, K177 (1969)
- [26] M.C. Bost, J.E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2696 (1985)
- [27] U. Birkholz, A. Frühauf, *Phys. Stat. Sol.*, **34**, 181 (1969)
- [28] H.P. Geserich, Sharma S.K., Theiner W.A., *Phil. Mag.*, **27**, 1001 (1973)
- [29] K. Radermacher, Dissertation, RWTH Aachen, 1993
- [30] M. Komabayashi, K. Hijikata, S. Ido, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, 331 (1991)
- [31] M. Komabayashi, S. Ido, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, 2883 (1991)
- [32] T. Kojima, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **111**, 233 (1989)
- [33] I. Nishida, *Phys. Rev. B*, **7**, 2710 (1973)
- [34] N. Cherief, C. D'Anterrosches, R.C. Cinti, T.A. Nguyen, J. Derrien, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1671 (1989)
- [35] J. de la Figuera, A. Vazquez de Parga, J. Alvarez, J. Ibanez, C. Ocal, R. Miranda, *Surf. Sci.*, **264**, 45 (1992)
- [36] J.M. Gallego, J.M. Garcia, J.E. Ortega, A.L. Vazquez, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, *Surf. Sci.*, **269/270**, 1016 (1992)
- [37] S. Lagomorsino, F. Scarinci, C. Giannini, P. Castrucci, G. Savelli, J. Derrien, V. Chevrier, J. Le Thanh, M. Grimaldi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 2433 (1991)
- [38] S. Lagomorsino, F. Scarinci, G. Savelli, C. Giannini, P. Castrucci, M. Grimaldi, *J. Appl. Phys.*, **71**, 1224 (1992)
- [39] F. Scarinci, S. Lagomorsino, C. Giannini, G. Savelli, P. Castrucci, A. Rodia, L. Scopa, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58**, 444 (1992)

- [40] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M. Nicolet, M. Nathan, Appl. Phys. Lett., **56**, 2126 (1990)
- [41] M. Komabayashi, Ken-ichi Hijikata, S. Ido, Jap. J. Appl. Phys., **29**, 1118 (1990)
- [42] H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura, N. Aizaki, Appl. Phys. Lett., **51**, 2213 (1987)
- [43] H. Hirayama, N. Tatsumi, T. Aizaki, Appl. Phys. Lett., **52**, 1484 (1988)
- [44] A. Yamada, M. Tanda, F. Kato, M. Konagai, K. Takahashi, J. Appl. Phys., **69**, 1008 (1991)
- [45] J. Alvarez, A.L. Vazquez de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figurea, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, In *12th International Vacuum Congress (IVC-12)*, *8th International Conference on Solid Surfaces (ICSS-8)*, the Hague, the Netherlands, 12-16. Oct. 1992, (1992)
- [46] H.C. Schäfer, B. Rösen, H. Moritz, A. Rizzi, B. Lengeler, H. Lüth, D. Gerthsen, Appl. Phys. Lett., (1993), zur Veröffentlichung eingereicht
- [47] B. Rösen, H.C. Schäfer, Ch. Dieker, H. Lüth, A. Rizzi, D. Gerthsen, J. Vac. Sci. Technol. B, (1993), zur Veröffentlichung eingereicht
- [48] H. Lüth, Vacuum, **38**, 223 (1988)
- [49] O. Kubaschewski, In *Binary Phase Diagrams*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982, p.136)
- [50] T.B. Massalski, In *Binary Alloy Phase Diagrams*, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, 1986)
- [51] T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino, H. Fujii, J. Less Com. Met., **61**, 301 (1978)
- [52] T. Kojima, M. Sakata, I. Nishida, J. Less Com. Met., **162**, 39 (1990)
- [53] L. Pauling, A.M. Soldate, Acta Cryst., **1**, 212 (1948)
- [54] P.Y. Dusauso, J. Protas, R. Wandji, B. Roques, Acta Cryst., **27**, 1209 (1971)
- [55] N. Cherief, R. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan, J.Y. Veuillen, Appl. Surf. Sci., **41/42**, 241 (1989)
- [56] S. Kennou, N. Cherief, R.C. Cinti, T.A. Nguyen Tan, Surf. Sci., **211/212**, 685 (1989)
- [57] B. Rösen, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1991
- [58] D. Gerthsen, K. Radermacher, C. Dieker, S. Mantl, J. Appl. Phys., **71**, 3788 (1992)
- [59] K. Radermacher, S. Mantl, In *ISI-Jahresbericht 1991*, p.38, (1991)

- [60] R. Eppenga, J. Appl. Phys., **68**, 3027 (1990)
- [61] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, J. Appl. Phys., **68**, 93 (1990)
- [62] O. Valassiades, C.A. Dimitriadis, J. Appl. Phys., **70**, 890 (1991)
- [63] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Sagnes, Y. Shapira, G. Bremond, D. Bensahel, IEEE Trans. on Electr. Dev., **39**, 200 (1992)
- [64] K. Maex, A. Lauwers, M. Van Hove, W. Vandervorst, M. Van Rossum, In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1993, MRS Fall Meeting*, (Boston 92, 1993), to be published
- [65] S.K. Sharma, W.A. Theiner, H.P. Geserich, Phys. Stat. Sol. (a), **25**, K65 (1974)
- [66] B. Egert, G. Panzner, Phys. Rev. B, **29**, 2091 (1984)
- [67] H. Sirringhaus, N. Onda, P. Müller, R. Stalder, H. von Känel, Phys. Rev. B, in press (1993)
- [68] H. von Känel, K.A. Mäder, E. Müller, N. Onda, H. Sirringhaus, Appl. Surf. Sci., **53**, 196 (1991)
- [69] A. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, Ultramicroscopy, **42-44**, 845 (1992)
- [70] G.W. Rubloff, Surf. Sci., **132**, 268 (1983)
- [71] C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviani, Surf. Sci. Rep., **4**, (1984)
- [72] G.W. Rubloff, In *Festkörperprobleme XXIII*, (Springer Verlag, Berlin und New York, 1983)
- [73] W. Speier, E. van Leuken, J.C. Fuggle, D.D. Sharma, L. Kumar, B. Dauth, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. B, **39**, 6008 (1989)
- [74] J.H. Weaver, A. Franciosi, V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B, **29**, 3293 (1984)
- [75] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro, R. Miranda, Phys. Rev. B, **45**, 14042 (1992)
- [76] U. Birkholz, A. Frühauf, J. Schelm, In *Proc. of the 10th Int. Conf. Phys. Semicond.*, p.311, (Cambridge, Mass., 1970)
- [77] E.T. Kulatov, V.G. Veselago, L.I. Vinokurova, Acta Physica Polonica, **A73**, 67 (1988)
- [78] *Table of periodic properties of the elements*, Sargent-Welch Scientific Company, Illinois
- [79] M.A. Nicolet, S.S. Lau, In *VLSI Electronics: Microstructure Science*, ed. by N.G. Einspruch and G.B. Larabee, Band 6, (Academic Press, New York, 1983)

- [80] S.P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, (Academic Press, Orlando, Fl., 1983)
- [81] Baoqui Li, Mingron Ji, Jianxin Wu, Chenchia Hsu, J. Appl. Phys., **68**, 1099 (1990)
- [82] M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti, Phys. Rev. B, **42**, 438 (1990)
- [83] T. Urano, T. Kanaji, Appl. Surf. Sci., **33/34**, 68 (1988)
- [84] S.S. Lau, J.S. Feng, J.O. Olowolafe, M.A. Nicolet, Thin Solid Films, **25**, 415 (1975)
- [85] Q. Zhu, H. Iwasaki, E.D. Williams, R.L. Park, J. Appl. Phys., **60**, 2629 (1986)
- [86] H.S. Zeng, X. Wallart, J.P. Nys, G. Dalmai, P. Friedel, Phys. Rev. B, **44**, 13811 (1991)
- [87] X. Wallart, H.S. Zeng, J.P. Nys, G. Dalmai, Appl. Surf. Sci., **56-58**, 427 (1992)
- [88] J.M. Gallego, J.M. Garcia, J. Alvarez, R. Miranda, Phys. Rev. B, **46**, 13339 (1992)
- [89] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, R. Miranda, Surf. Sci., (1993), zur Veröffentlichung eingereicht
- [90] R.M. Walser, R.W. Bené, Appl. Phys. Lett., **28**, 624 (1976)
- [91] B.Y. Tsaur, S.S. Lau, J.W. Mayer, M. Nicolet, Appl. Phys. Lett., **38**, 922 (1981)
- [92] W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Müller, K.N. Tu, Thin Solid Films, **25**, 393 (1975)
- [93] K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker, H. Lüth, C. Freiburg, Thin Solid Films, **215**, 76 (1992)
- [94] Vinh Le Tanh, J. Chevrier, J. Derrien, Phys. Rev. B, **46**, 15946 (1992)
- [95] J. Chevrier, V. Le Thanh, J. Derrien, zur Veröffentlichung eingereicht
- [96] K. Radermacher, S. Mantl, R. Apetz, Ch. Dieker, H. Lüth, Mat. Sci. and Eng., **B12**, 115 (1992)
- [97] K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker, H. Lüth, Appl. Phys. Lett., **59**, 2145 (1991)
- [98] S. Mantl, H. Bay, C. Dieker, In *ISI-Jahresbericht 1991*, p.31, (1991)
- [99] O.Müller, KFA-Jülich (ISI), 1993, private Mitteilung
- [100] G.J.M. Dormans, J. Cryst. Growth, **108**, 806 (1991)

- [101] H. Alaoui, J.N. Patillon, C. Schiller, J.P. Andre, In *4th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxie, Nijmegen, the Netherlands, 5-7. June 1991*, (1991)
- [102] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier, Y. Shapira, Appl. Phys. Lett., **60**, 956 (1992)
- [103] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier, J. Palleau, J. Mercier, D. Bensahel, J. Phys. III France, **2**, 1445 (1992)
- [104] A. Förster, Dissertation, RWTH Aachen, 1988
- [105] Froitzheim H., In *Electron Spectroscopy for Surface Analysis in: Topics in Current Physics, Vol.4*, Ibach H. ed. , Band 4, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977)
- [106] H. Ibach, H. Lüth eds. , *Festkörperphysik*, 3. Auflage, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990)
- [107] A. Ritz, Dissertation, RWTH Aachen, 1984
- [108] H. Raether, In *Springer Tracts in Mod. Physics Vol.38*, (Springer Berlin, 1965)
- [109] C. Lohe, Dissertation, RWTH Aachen, 1993
- [110] H. Lüth, Surf. Sci., **126**, 126 (1983)
- [111] P. Lambin, J.-P. Vigneron, A.A. Lucas, Phys. Rev. B, **32**, 8203 (1985)
- [112] P. Lambin, J.-P. Vigneron, A.A. Lucas, P.A. Thiry, M. Liehr, J.J. Pireaux, R. Caudano, T.J. Kuech, Phys. Rev. Lett., **56**, 1842 (1986)
- [113] A.A. Lucas, M. Sunjic, In *Progress in Surface Science*, S.G. Davison ed. , Band 2, 75, (Pergamon Press, 1972)
- [114] E. Evans, D.L. Mills, Phys. Rev. B, **7**, 853 (1973)
- [115] A.A. Lucas, M. Sunjic, Phys. Rev. Lett., **26**, 229 (1971)
- [116] H. Ibach, D.L. Mills eds. , *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface vibrations*, (Academic Press, New York, 1982)
- [117] P.A. Thiry, M. Liehr, J.J. Pireaux, R. Caudano, Physica Scripta, **35**, 368 (1987)
- [118] H. Ibach, Festkörperprobleme, **XI**, 135 (1971)
- [119] R. Fuchs, K.L. Kliewer, Phys. Rev. A, **140**, 2076 (1965)
- [120] T. Inaoka, T. Chihara, Surf. Sci., **208**, 71 (1989)
- [121] P. Lambin, J.-P. Vigneron, A.A. Lucas, Sol. Stat. Comm., **54**, 257 (1985)
- [122] U. Höfer, Dissertation, TU München, 1989

- [123] M. Cardona, L. Ley eds. , *Photoemission in Solids*, Band I, II, Topics in Applied Physics: Vol 26, 27, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979)
- [124] C.A. Berglund, W.E. Spicer, *Phys. Rev. A*, **136**, 1030 (1964)
- [125] D.W. Langer, *Festkörperprobleme*, **XIII**, 193 (1973)
- [126] B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis eds. , *Photoemission and Electronic Properties of Surfaces*, (John Wiley & Sons, New York, 1978)
- [127] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972)
- [128] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis*, **1**, 2 (1979)
- [129] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, (North Holland, Amsterdam, 1969)
- [130] eigene Messungen
- [131] C.D. Wagner, W.M. Riggs et al. eds. , *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn., USA, 1978)
- [132] G. Ertl, J. Küppers eds. , *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985)
- [133] R. Kohleick, KFA-Jülich (ISI), 1993, Auswerte-Programm zur Analyse von Photoemissions-Spektren
- [134] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald eds. , *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, (Physical Electronics Industries, Inc., 1972)
- [135] D. Briggs, M.P. Seah eds. , *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (J.Wiley & Sons, Chichester, 1983)
- [136] H.P. Bonzel, In *17. IFF-Ferienkurs: Dünne Schichten und Schichtsysteme*, Chap. 29, Jülich, (1986)
- [137] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth.*, **B**, **5**, 344 (1985)
- [138] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Opt.*, **20**, 1333 (1981)
- [139] O. Madelung ed. , *Grundlagen der Halbleiterphysik*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970)
- [140] L.J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, **13**, (Eindhoven, 1958, p.1-9)
- [141] R.F. Farrow, *J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sci. and Techn.*, **171**, 899 (1981)
- [142] M.K. Farnaam, D.R. Olander, *Surf. Sci.*, **145**, 390 (1984)
- [143] G.T. Stauf, D.C. Driscoll, P.A. Dowben, *Thin Solid Films*, **153**, 421 (1987)

- [144] B.J. Aylett, Transformation of organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation, eds. , R.M. Laine, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - No. 141, 165 (1988)
- [145] J.E. Cline, J. Wulff, J. Electrochem. Soc., **98**, 385 (1951)
- [146] *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie: Eisen-Organische Verbindungen, Teil B3*, (Verlag Chemie, Berlin, 1982)
- [147] D. Beischer, Z. Elektrochemie, **45**, 310 (1939)
- [148] H.E. Carlton, J.H. Oxley, A.I.Ch.E.J., **11**, 79 (1965)
- [149] F. Zaera, J. Vac. Sci. Technol. A, **7**, 640 (1989)
- [150] B.J. Aylett, J.M. Campell, A. Walton, J. Chem. Soc. (A), 2110 (1969)
- [151] B.J. Aylett, H.M. Colquhoun, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2058 (1977)
- [152] B.J. Aylett, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **131**, 383 (1989)
- [153] W. Jetz, W.A.G. Graham, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 2773 (1967)
- [154] P.J. Walsh, N. Bottka, J. electrochem. Soc.: Sol. State Sci. and Techn., **131**, 444 (1984)
- [155] G.A. West, K.W. Beeson, Appl. Phys. Lett., **53**, 740 (1988)
- [156] G.A. West, K.W. Beeson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **131**, 389 (1989)
- [157] R.B. Jackman, J.S. Foord, Surf. Sci., **171**, 197 (1986)
- [158] R.B. Jackman, J.S. Foord, Surf. Sci., **209**, 151 (1989)
- [159] J.S. Foord, R.B. Jackman, J. Opt. Soc. Amer. B, **3**, 806 (1986)
- [160] U. Seip, M.C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers, G. Ertl, Surf. Sci., **139**, 29 (1984)
- [161] K. Jaganathan, A. Srinivasan, M.S. Hedge, C. Rao, Surf. Sci., **99**, 309 (1980)
- [162] I. Ganzmann, W. Kiessling, D. Borgmann, G. Wedler, Surf. Sci., **269/270**, 347 (1992)
- [163] L.J. Whitman, L.J. Richter, B.A. Gurney, J.S. Villarrubia, W. Ho, J. Chem. Phys., **90**, 2050 (1989)
- [164] N.S. Gluck, Z. Ying, C.E. Bartosch, Ho. W., J. Chem. Phys., **86**, 4957 (1987)
- [165] J.R. Swanson, C.M. Friend, Y.J. Cabal, J. Chem. Phys., **87**, 5028 (1987)
- [166] R.R. Kunz, T.M. Mayer, J. Vac. Sci. Technol. B, **6**, 557 (1988)
- [167] R. Kaplan, N. Bottka, Appl. Phys. Lett., **41**, 972 (1982)

- [168] R. Kaplan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 551 (1983)
- [169] Y. Zheng, T.W. Kim, B. McCombe, *Asia Pacific Symp. on Surf. Phys.*, ed by: Xi Xide, (World Scientific, Singapore 1987), 330
- [170] Y. Zheng, R. Zhang, Y. Yan, D. Feng, T.W. Kim, B. McCombe, *Appl. Phys. A*, **50**, 237 (1990)
- [171] Y. Zheng, R. Zhang, T.W. Kim, B. McCombe, *Superlattices and Microstructure*, **4**, 307 (1988)
- [172] A. Mittasch, *Z. Anorg. Chem.*, **41**, 831 (1928)
- [173] R. Strümpfer, Dissertation, RWTH Aachen, 1989
- [174] J.R. Waldrop, R.W. Grant, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1553 (1983)
- [175] S. Popovic, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1991
- [176] A. Förster, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1985
- [177] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986)
- [178] G.V. Samsonov, I.M. Vinitskii, in: *Handbook of Refractory Compounds*, (IFI/Plenum, N.Y., 1980)
- [179] J.M. Gallego, R. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1377 (1991)
- [180] H.C. Swart, G.L.P. Berning, *Thin Sol. Films*, **209**, 132 (1992)
- [181] S. Kennou, T.A. Nguyen Tan, *Surf. Sci.*, **251/252**, 1029 (1991)
- [182] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, R. Miranda, *Surf. Sci.*, **269/270**, 1011 (1992)
- [183] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1972 (1986)
- [184] J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 154 (1986)
- [185] B.N.J. Persson, J.E. Demuth, *Phys. Rev. B*, **30**, 5968 (1984)
- [186] M. Pessa, P. Heimann, H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B*, **14**, 3488 (1976)
- [187] M. Singh, C.S. Wang, J. Callaway, *Phys. Rev. B*, **11**, 287 (1975)
- [188] R.A. Tawil, J. Callaway, *Phys. Rev.*, **7**, 4242 (1973)
- [189] J.J. Teh, I. Lindau, *Acta Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1985)
- [190] J. Tersoff, D.R. Haman, *Phys. Rev. B*, **28**, 1168 (1983)
- [191] H. von Känel, R. Stalder, H. Sirringhaus, N. Onda, J. Henz, *Phys. Rev. B*, **45**, 13807 (1992)

- [192] U. Backes, H. Ibach, Sol. Stat. Comm, **40**, 575 (1981)
- [193] L.H. Dubois, G.P. Schwartz, R.E. Camley, D.L. Mills, Phys. Rev. B, **29**, 3208 (1984)
- [194] U. Backes, H. Ibach, Sol. Stat. Comm, **48**, 445 (1983)
- [195] H.C. Cheng, T.R. Yew, L.J. Chen, J. Appl. Phys., **57**, 5246 (1985)
- [196] C.C. Hsu, S.A. Ding, M.S. MA, J.X. Wu, X.M. Liu, M.R. Ji, Surf. Sci., **269/270**, 1022 (1992)
- [197] R. Matz, H. Lüth, Phys. Rev. Lett., **46**, 500 (1981)
- [198] H. Ibach, J. Vac. Sci. Technol., **9**, 713 (1972)
- [199] A. Borghesi, A. Piaggi, A. Stella, G. Guizzetti, F. Nava, G. Santoro, In *Proceedings of the 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, edited by E.M. Anastassakis and J.D. Joannopoulos, (Thessaloniki, Griechenland, World Scientific, Singapore, 1990, p.2001)
- [200] L.H. Dubois, J.E. Rowe, J. Vac. Sci. Technol. A, **1**, 1232 (1983)
- [201] P. Lambin, J.-P. Vigneron, A.A. Lucas, Computer Phys. Comm., **60**, 351 (1990)
- [202] C. Stuhlmann, J. Schmidt, H. Ibach, J. Appl. Phys., (1992/93), zur Veröffentlichung eingereicht
- [203] R.G. Dandrea, C.B. Duke, Phys. Rev. B, **45**, 14065 (1992)
- [204] M. Michelini, Nava F., E. Galli, J. Mat. Res., **6**, 1655 (1991)
- [205] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief, R. Cinti, J. Appl. Phys., **69**, 352 (1991)
- [206] B.Rösen, KFA-Jülich (ISI), 1993, private Mitteilung
- [207] In Leybold: DS100 User Guide, Utilities for Energy Methods, (1991)
- [208] A.S. Lim, A. Arens, Appl. Phys. A, **53**, 273 (1991)
- [209] P. Humbert, M. Essouni, A. Mosser, Surf. Interface Anal., **12**, 218 (1988)
- [210] R.Carius, KFA-Jülich (ISI), 1993, private Mitteilung
- [211] S.M. Sze ed., *Physics of Semiconducting devices*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981)
- [212] K.Radermacher, KFA-Jülich (ISI), 1993, private Mitteilung
- [213] D.Freundt, KFA-Jülich (ISI), 1993, private Mitteilung

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. B. Lengeler und Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Initiierung dieses interessanten Forschungsprojekts, für Ihr Zutrauen in die Durchführung in dem begrenzten Zeitraum und für ihre engagierte Betreuung und Unterstützung,

Herrn Dr. H. Moritz, Dipl. Phys. B. Rösen und D. Freundt für Ihre tatkräftige - geistige und körperliche - Mithilfe beim Aufbau der UHV-Anlage, bei der Durchführung und Diskussion der Messungen, für die zahlreichen interessanten Gespräche und insbesondere für die angenehme, freundliche Zusammenarbeit,

Frau Dr. A. Rizzi für die hilfreichen, teils heftigen Diskussionen zur Interpretation der Meßergebnisse,

Herrn Dr. M. Kamp für seine Hilfe bei der Konzeption des Gaseinlaßsystems,

Herrn K. Schmidt und Dr. K. Radermacher für die engagierte Durchführung und Simulation der vielen RBS-Messungen,

Herrn Dipl. Phys. F. Becker und Herrn Dr. R. Carius für die Durchführung und Diskussion der optischen Absorptionsmessungen,

Frau Ch. Dieker und Frau Dr. D. Gerthsen für die vielen zeitraubenden und äußerst aufschlußreichen HRTEM/TEM-Untersuchungen, ihre fruchtbare Zusammenarbeit bei der Analyse und Interpretation derselben und für die optisch sehr gelungenen TEM-Bilder,

Meiner Familie, insbesondere meiner Frau Monika und meiner Tochter Hannah, die mir auch in schwierigen Phasen meiner Doktorarbeit Rückhalt und Zuversicht gegeben haben,

und schließlich allen Mitarbeitern des Institutes, die das Arbeiten in einer angenehmen Arbeitsatmosphäre ermöglichten und jederzeit beratend und helfend zur Verfügung standen.

1000

The following information is provided for your reference:

1. The first section of the document contains a list of items.

2. The second section contains a table of data.

3. The third section contains a list of items.

4. The fourth section contains a table of data.

5. The fifth section contains a list of items.

6. The sixth section contains a table of data.

7. The seventh section contains a list of items.

8. The eighth section contains a table of data.

9. The ninth section contains a list of items.

10. The tenth section contains a table of data.

11. The eleventh section contains a list of items.

12. The twelfth section contains a table of data.

13. The thirteenth section contains a list of items.

14. The fourteenth section contains a table of data.

15. The fifteenth section contains a list of items.

16. The sixteenth section contains a table of data.

17. The seventeenth section contains a list of items.

18. The eighteenth section contains a table of data.

19. The nineteenth section contains a list of items.

20. The twentieth section contains a table of data.

21. The twenty-first section contains a list of items.

22. The twenty-second section contains a table of data.

23. The twenty-third section contains a list of items.

24. The twenty-fourth section contains a table of data.

25. The twenty-fifth section contains a list of items.

26. The twenty-sixth section contains a table of data.

27. The twenty-seventh section contains a list of items.

28. The twenty-eighth section contains a table of data.

29. The twenty-ninth section contains a list of items.

30. The thirtieth section contains a table of data.

31. The thirty-first section contains a list of items.

32. The thirty-second section contains a table of data.

33. The thirty-third section contains a list of items.

34. The thirty-fourth section contains a table of data.

35. The thirty-fifth section contains a list of items.

36. The thirty-sixth section contains a table of data.

37. The thirty-seventh section contains a list of items.

38. The thirty-eighth section contains a table of data.

39. The thirty-ninth section contains a list of items.

40. The fortieth section contains a table of data.

41. The forty-first section contains a list of items.

42. The forty-second section contains a table of data.

43. The forty-third section contains a list of items.

44. The forty-fourth section contains a table of data.

45. The forty-fifth section contains a list of items.

46. The forty-sixth section contains a table of data.

47. The forty-seventh section contains a list of items.

48. The forty-eighth section contains a table of data.

49. The forty-ninth section contains a list of items.

50. The fiftieth section contains a table of data.

51. The fifty-first section contains a list of items.

52. The fifty-second section contains a table of data.

53. The fifty-third section contains a list of items.

54. The fifty-fourth section contains a table of data.

55. The fifty-fifth section contains a list of items.

56. The fifty-sixth section contains a table of data.

57. The fifty-seventh section contains a list of items.

58. The fifty-eighth section contains a table of data.

59. The fifty-ninth section contains a list of items.

60. The sixtieth section contains a table of data.

61. The sixty-first section contains a list of items.

62. The sixty-second section contains a table of data.

63. The sixty-third section contains a list of items.

64. The sixty-fourth section contains a table of data.

65. The sixty-fifth section contains a list of items.

66. The sixty-sixth section contains a table of data.

67. The sixty-seventh section contains a list of items.

68. The sixty-eighth section contains a table of data.

69. The sixty-ninth section contains a list of items.

70. The seventieth section contains a table of data.

71. The seventy-first section contains a list of items.

72. The seventy-second section contains a table of data.

73. The seventy-third section contains a list of items.

74. The seventy-fourth section contains a table of data.

75. The seventy-fifth section contains a list of items.

76. The seventy-sixth section contains a table of data.

77. The seventy-seventh section contains a list of items.

78. The seventy-eighth section contains a table of data.

79. The seventy-ninth section contains a list of items.

80. The eightieth section contains a table of data.

81. The eighty-first section contains a list of items.

82. The eighty-second section contains a table of data.

83. The eighty-third section contains a list of items.

84. The eighty-fourth section contains a table of data.

85. The eighty-fifth section contains a list of items.

86. The eighty-sixth section contains a table of data.

87. The eighty-seventh section contains a list of items.

88. The eighty-eighth section contains a table of data.

89. The eighty-ninth section contains a list of items.

90. The ninetieth section contains a table of data.

91. The ninety-first section contains a list of items.

92. The ninety-second section contains a table of data.

93. The ninety-third section contains a list of items.

94. The ninety-fourth section contains a table of data.

95. The ninety-fifth section contains a list of items.

96. The ninety-sixth section contains a table of data.

97. The ninety-seventh section contains a list of items.

98. The ninety-eighth section contains a table of data.

99. The ninety-ninth section contains a list of items.

100. The hundredth section contains a table of data.

Jül-2814
September 1993

ISSN 0944-2952