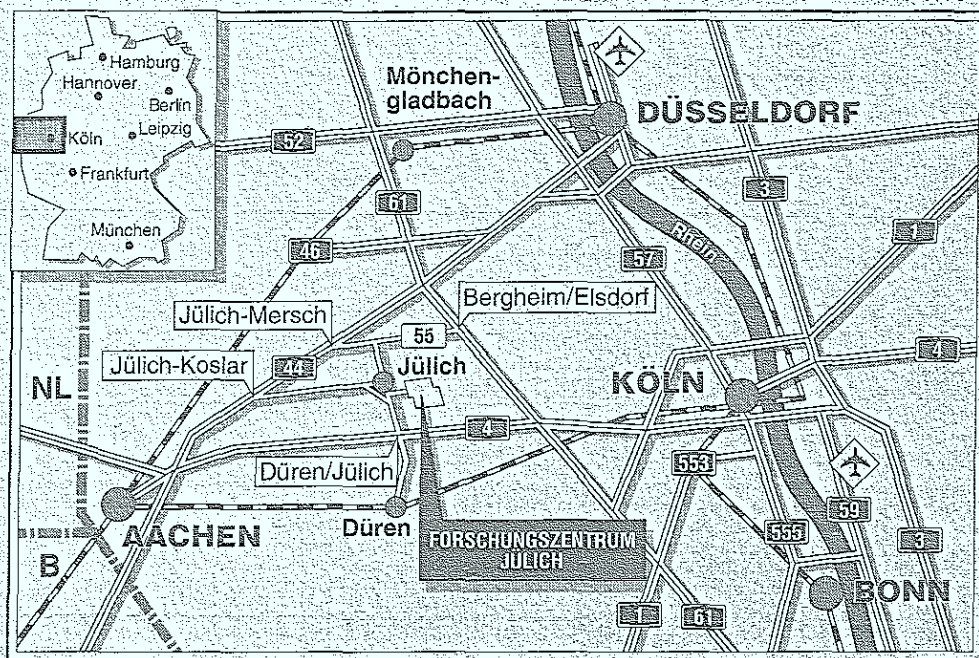


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Gasquellen-Molekularstrahl-
epitaxie von β -Eisendisilizid/
Silizium-Heterostrukturen
und deren Charakterisierung**

Dirk Freundt



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2898

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jüli-2898

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax : 024 61 / 61 - 61 03 · Telex : 8 33 556-70 kfa d

Gasquellen-Molekularstrahl- epitaxie von β -Eisendisilizid/ Silizium-Heterostrukturen und deren Charakterisierung

Dirk Freundt

Inhalt

1	Einleitung	5
2	Das System Eisen/Silizium	7
2.1	Eigenschaften einiger Eisensilizide	7
2.2	Elektronische Struktur von β -FeSi ₂	9
2.3	Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Silizium	13
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)	17
3.1.1	Kinematik der Elektronenstreuung	17
3.1.2	Die klassische dielektrische Theorie	19
3.1.3	Quantenstatistik der inelastischen Streuung	22
3.1.4	Die dielektrische Funktion	24
3.1.5	Die effektive dielektrische Funktion	25
3.2	Photoelektronenspektroskopie (PES)	26
3.2.1	Das Drei-Stufen-Modell	27
3.2.2	Aspekte der Vielteilchentheorie	31
3.2.3	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	33
3.2.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	33
3.3	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	35
3.3.1	Kinematische Theorie	35
3.3.2	Die Transferweite	37
3.4	Rutherford Rückstreuung (RBS)	37
3.4.1	Das Channeling	39
3.5	Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)	40
3.6	Elektrische Messungen	42
3.6.1	Der Hall-Effekt	42
3.6.2	Die Van der Pauw - Methode	43
4	Experimenteller Aufbau	45
4.1	Die Ultrahochvakuumapparatur	45
4.1.1	Schleusenkammer und Transfersystem	45
4.1.2	Analysekammer 1	47
4.1.3	Analysekammer 2	48
4.1.4	Präparationskammer	48
4.2	Das Gaseinlaßsystem	49
4.3	Die Substrate	52

4.3.1	Präparation der Oberflächen	52
4.3.2	Si(111)(7×7)	53
4.3.3	Si(100)(2×1)	56
5	Schichtenwachstum	61
5.1	Oberflächenmorphologie	61
5.2	Wachstumsraten und Kristallinität	63
5.2.1	Abhängigkeit von der Depositionszeit	63
5.2.2	Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur	66
5.3	Selektives Wachstum	72
6	Epitaxie von β-FeSi₂ auf Si(100) und Si(111)	77
6.1	Epitaktische Orientierungen	77
6.1.1	Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(100)	78
6.1.2	Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(111)	80
6.2	Die Grenzfläche β -FeSi ₂ /Si	83
6.2.1	Charakterisierung der Grenzflächen mit HREELS und UPS	85
6.2.2	Analyse der auf Si(100) und Si(111) gewachsenen Eisendisilizide mit TEM und HRTEM	87
6.2.3	Diskussion	91
6.3	Elektronische Eigenschaften der β -FeSi ₂ -Oberfläche	95
6.3.1	Adsorptionsstudien	97
6.3.2	Diskussion	100
7	Optische und elektrische Charakterisierung von β-FeSi₂	101
7.1	Optische Untersuchungen mit PDS	101
7.1.1	Experimentelle Ergebnisse	102
7.1.2	Diskussion	105
7.2	Elektrische Charakterisierung	111
7.2.1	Experimentelle Ergebnisse	111
7.2.2	Diskussion	112
8	Zusammenfassung und Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	121

Abbildungsverzeichnis

2.1	Eisen/Silizium Phasendiagramm	8
2.2	Gitterstruktur von β -FeSi ₂ in unterschiedliche Richtungen	10
2.3	Elektronische Zustandsdichte von γ -FeSi ₂ und β -FeSi ₂	12
3.1	Streuung niederenergetischer Elektronen an Dielektrika	19
3.2	Feldlinienverlauf eines Fuchs-Kliwer-Oberflächenphonons	23
3.3	Schema der Photoelektronenspektroskopie	27
3.4	Austrittslänge der Photoelektronen in Abhängigkeit von deren Energie	31
3.5	Der klassische, elastische Stoß	38
3.6	Das Channeling	40
3.7	Schema der PDS	41
4.1	Das UHV-System	46
4.2	HREEL - Spektrometer	47
4.3	Schema der GSMBE	51
4.4	Gaseinlaßdüse für die GSMBE	52
4.5	LEED-Bilder von der Si(111)(7×7) und der Si(100)(2×1) Oberfläche	54
4.6	DAS-Modell	55
4.7	Si(100)(2×1)	57
4.8	Valenzbandspektren der Si(111)(7×7) und Si(100)(2×1) Oberflächen	58
5.1	Oberflächenmorphologie von β -FeSi ₂ /Si(100)	62
5.2	Intensität des elastischen Peaks in HREEL-Spektren bei Variation des Partialdruckverhältnisses von Fe(CO) ₅ zu SiH ₄	64
5.3	Wachstumsrate und Minimum Yield von β -FeSi ₂ /Si(100) und Si(111)	65
5.4	RBS-Analyse der Schichtdicke und des Minimum Yield in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur bei Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(100) und Si(111)	67
5.5	RBS-Spektrum von β -FeSi ₂ auf Si(111)	68
5.6	Homoepitaxie von Silizium mit Silan	70
5.7	Wasserstoffbedeckung einer Siliziumoberfläche bei Homoepitaxie von Silizium mit Disilan als Funktion der Oberflächentemperatur	71
5.8	Selektives Wachstum von β -FeSi ₂ auf mit SiO ₂ strukturiertem Substrat	73
5.9	Versetzungen in β -FeSi ₂	74
5.10	Cross-Section-TEM der selektiv gewachsenen Probe	75

6.1	LEED-Bilder von β -FeSi ₂ auf Si(100) und Si(111)	79
6.2	Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(100)	81
6.3	HRTEM-Aufnahme der um 45° geneinander verdrehten Domänen bei der Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(100)	82
6.4	Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(111)	84
6.5	UP- und HREEL-Spektren einer auf Si(100) sukzessiv gewachsenen Probe	86
6.6	UP- und HREEL-Spektren einer auf Si(111) sukzessiv gewachsenen Probe	88
6.7	TEM-Bild von β -FeSi ₂ Si(100)	89
6.8	'Plan-view' Hellfeldaufnahme von β -FeSi ₂ Si(100)	89
6.9	HRTEM-Aufnahme einer Kleinwinkelkorngrenze	90
6.10	TEM-Bild von β -FeSi ₂ Si(111)	91
6.11	HRTEM-Aufnahme von β -FeSi ₂ Si(111)	92
6.12	TEM-, HRTEM-Aufnahme und Optisches Diffraktogramm von β - FeSi ₂ Si(111)	93
6.13	Simulation eines HREEL-Spektrums	96
6.14	HREEL-Spektren einer Probe vor und nach der Adsorption von Wasserstoff	98
6.15	UP-Spektren einer Probe vor und nach der Adsorption von Was- serstoff	99
7.1	Absorptionsspektren von β -FeSi ₂ /Si(100)	103
7.2	Auswertung der direkten und der indirekten Bandlücke	105
7.3	Absorptionsspektren von β -FeSi ₂ /Si(111)	106
7.4	Energie der direkten und der indirekten Bandlücke	107
7.5	Die optischen Absorptionskoeffizienten von β -FeSi ₂ , GaAs, Ge und Si	110
7.6	Dotierung, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration von β - FeSi ₂ bei Raumtemperatur	113
7.7	Hall-Koeffizient und Leitfähigkeit	114

1 Einleitung

Die Beschreibung der wirtschaftlichen Entwicklung der Silizium-Elektronik benötigt wie keine andere Technik die Exponentialfunktion. Während sich Meßgrößen, wie die Zahl der Gatter pro Chip oder die Zahl der Speicherbits pro Chip, jeweils in zwei bis vier Jahren verdoppeln, halbieren sich deren Preise jeweils etwa in der gleichen Zeit. Das bedeutet, daß ein Anwender der Mikroelektronik entweder bei gleichbleibendem Einsatz von Chips von der enormen Kostendegression profitiert oder bei gleichbleibendem Kostenanteil von Chips in seinen Produkten eine enorme Steigerung seiner Funktionalität erreichen kann. Ist das Umsatzvolumen der Halbleiter an sich schon beträchtlich, so liegt ihre wahre Bedeutung darin, daß sie die Basis darstellen für einen immer größeren Teil unseres Bruttosozialproduktes. Die Fünfer-Gruppe Elektrotechnik, Maschinenbau, Straßenfahrzeuge, Feinmechanik und Optik, Büro- und Datentechnik hängt im wesentlichen vom Einsatz der Mikroelektronik ab. Im Jahr 1990 machte diese Gruppe in der BRD einen Umsatz von über 600 Milliarden DM, was nur einen Aspekt der strategischen Bedeutung der Mikroelektronik ausmacht [1].

Der Siegeszug der Silizium-Technologie beruht auf der in der Natur einzigartigen Werkstoffkombination von Halbleiter und Isolator aus Silizium bzw. seinem natürlichen Oxid SiO_2 . Großtechnisch kommen heute für elektronische Bauelemente und integrierte Schaltkreise (IC) der Elementhalbleiter Silizium, für optoelektronische Bauelemente wie z.B. die in großer Stückzahl hergestellten lichtemittierenden Dioden (LED) die III/V-Verbindungshalbleiter wie z.B. GaAs und GaP zum Einsatz.

Die Eigenschaften der herkömmlichen, volumigen Halbleiter-Bauelemente sind häufig infolge hoher Prozeßtemperaturen bei der Herstellung stark degradiert. Moderne Anwendungsformen erfordern allerdings eine Qualitätssteigerung z.B. hinsichtlich Schaltgeschwindigkeit, Rauschen und optischer Verstärkung. Neuartige Heterostruktur-Bauelemente, die aus unterschiedlichen Halbleitern bestehen, erfüllen diese Anforderungen. Hierzu werden häufig in Bandstruktur sich unterscheidende Halbleiter geschichtet, an deren Grenzflächen Prozesse ablaufen, die zu neuartigen Eigenschaften führen. Ein Beispiel für ein solches Bauelement ist der HEMT (High Electron Mobility Transistor). Obwohl man bei III/V-Heterosystemen wie GaAs/AlGaAs auf eine sehr lange Erfahrung zurückblicken kann und obwohl die III/V-Halbleiter einige bessere elektronische und optoelektronische Eigenschaften als Silizium aufweisen, so besteht doch im Hinblick auf eine industrielle Anwendung eine besondere Motivation für Halbleiterheterostrukturen auf der Basis von Silizium. Das nahezu unerschöpfliche Reservoir an Silizium in der Natur hat niedrige Produktionskosten zur Folge, da Silizium nicht wie

die Materialien der III/V-Verbindungshalbleiter synthetisiert werden muß. Zudem ist Silizium nicht toxisch und in bezug auf seine chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften den III/V-Halbleitern überlegen [2].

Ein entscheidendes Defizit von Silizium ist seine indirekte Bandlücke. Ein strahlender Übergang erfolgt nicht direkt wie z.B. in den III/V-Halbleitern, sondern indirekt unter Beteiligung von Phononen. Die Leistung der emittierten Strahlung ist daher äußerst gering [3]. Ein bemerkenswerter Durchbruch wäre zu verzeichnen, wenn es gelänge ein optisch aktives Material auf der Basis von Silizium zu entwickeln. Eine Möglichkeit zur Integration der bewährten Silizium-Technologie mit optoelektronischen Bauelementen ergibt sich durch den Einsatz von periodischen Übergittern aus $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ Heterostrukturen, mit denen in jüngster Zeit der Bau von Photodioden [4] und Elektrolumineszenzdioden [5] realisiert werden konnte. Eine weitere interessante Alternative ist das poröse Silizium, das aufgrund seiner Mikrostruktur und den damit verbundenen Quantisierungseffekten sowohl Photo- als auch Elektrolumineszenzsignale zeigt. Desweiteren könnte poröses Silizium in Zukunft bei der dreidimensionalen Integration von Bauelementen an Bedeutung gewinnen [6].

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das halbleitende Übergangsmetallsilizid $\beta\text{-FeSi}_2$, das epitaktisch auf Silizium gewachsen werden kann. M. C. Bost und J. E. Mahan veröffentlichten 1985 eine Arbeit, in der von einer direkten Natur der Bandlücke in $\beta\text{-FeSi}_2$ berichtet wird [7]. Die Energie der Bandlücke korrespondiert mit dem Absorptionsminimum von optischen Glasfasern, die zur Datenübertragung verwendet werden. Ein Halbleiterlaser auf der Basis von $\beta\text{-FeSi}_2$ wäre daher äußerst interessant für die Informationstechnologie, da er eine kostengünstige Alternative zu dem bislang verwendeten System GaInAsP [8] wäre. Seitdem wurden viele Anstrengungen dahingehend gerichtet, $\beta\text{-FeSi}_2$ in einer für optoelektronische Bauelemente ausreichenden Qualität herzustellen. Die komplexe orthorhombische Kristallstruktur und die Gitterfehlpassung zum Siliziumsubstrat, die in der Größenordnung von einigen Prozent liegt, machen das epitaktische Wachstum von $\beta\text{-FeSi}_2$ zu einer schwierigen Aufgabe. Bewährte Verfahren zur Herstellung von Siliziden, wie z.B. die Festphasenepitaxie (SPE), führten aufgrund des diffusionskontrollierten Bildungsmechanismus nicht zu dem erwünschten Erfolg. Zur Herstellung von $\beta\text{-FeSi}_2$ wurde in dieser Arbeit die Gasquellen-Molekularstrahlepitaxie (GSMBE) verwendet. Als Prozeßgase dienen Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) und Silan (SiH_4) als Quellen für Eisen bzw. Silizium. Das Wachstum der mit diesem Verfahren hergestellten Schichten und deren elektronische und strukturelle Eigenschaften wurden untersucht. In bezug auf mögliche Anwendungsformen dieses Materials sind elektrische und optische Messungen durchgeführt worden, die die elektrischen Transporteigenschaften und die Natur der Bandlücke charakterisieren.

2 Das System Eisen/Silizium

Das Fe/Si Phasendiagramm (Abb. 2.1) zeigt eine Vielzahl von Eisansilizidphasen auf. Zu unterscheiden ist hier zwischen den Gleichgewichtsphasen, die ausschließlich bei hohen Temperaturen stabil sind, und denen, die bei Raumtemperatur stabil sind. Bei den stabilen Hochtemperaturphasen handelt es sich um die Silizide Fe_2Si (A), Fe_5Si_3 (B) und $\alpha\text{-FeSi}_2$ (E). Bei Raumtemperatur sind lediglich das Eisenmonosilizid FeSi (C) und das $\beta\text{-FeSi}_2$ (D) stabil.

2.1 Eigenschaften einiger Eisansilizide

a) FeSi

Das Eisenmonosilizid kristallisiert in einer kubischen Struktur (B20) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Gitterkonstante beträgt $a = 4.487\text{\AA}$ [9]. FeSi existiert in einem Konzentrationsbereich von 49.0 - 50.8 at% Si und zeigt metallischen Charakter. Mit RDE (Reactive Deposition Epitaxy) konnte FeSi bei Temperaturen zwischen 300 und 350°C epitaktisch auf Si(111) gewachsen werden [10]. Die Epitaxiebeziehungen sind:

$$\begin{array}{c} \text{FeSi}(111) \parallel \text{Si}(111) \\ \text{mit FeSi}[112] \parallel \text{Si}[110] \end{array}$$

Untersuchungen mit RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) zeigten die für FeSi charakteristische $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Oberflächenrekonstruktion.

b) $\alpha\text{-FeSi}_2$

Die Hochtemperaturphase $\alpha\text{-FeSi}_2$ ist oberhalb von 937°C stabil. Diese Phase ist nicht stöchiometrisch, da sie zwischen 8.5 und 23% Eisenfehlstellen aufweist. $\alpha\text{-FeSi}_2$ kristallisiert in einer tetragonalen Struktur ($a = b = 2.695\text{\AA}$ und $c = 5.141\text{\AA}$) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle [11].

In einigen neueren Arbeiten ist davon berichtet worden, daß sich $\alpha\text{-FeSi}_2$ bereits bei niedrigen Temperaturen auf Silizium in Form von dünnen Schichten bilden kann. Chevrier et. al. [12] konnten mit MBE (Molecular Beam Epitaxy) eine dünne Schicht $\alpha\text{-FeSi}_2$ auf Si(111) wachsen. Die Temperatur des Substrats lag bei diesem Prozeß zwischen 500 und 550°C. Bei zunehmender Schichtdicke beobachteten sie eine Relaxation von $\alpha\text{-FeSi}_2$ in die bei diesen Temperaturen sta-

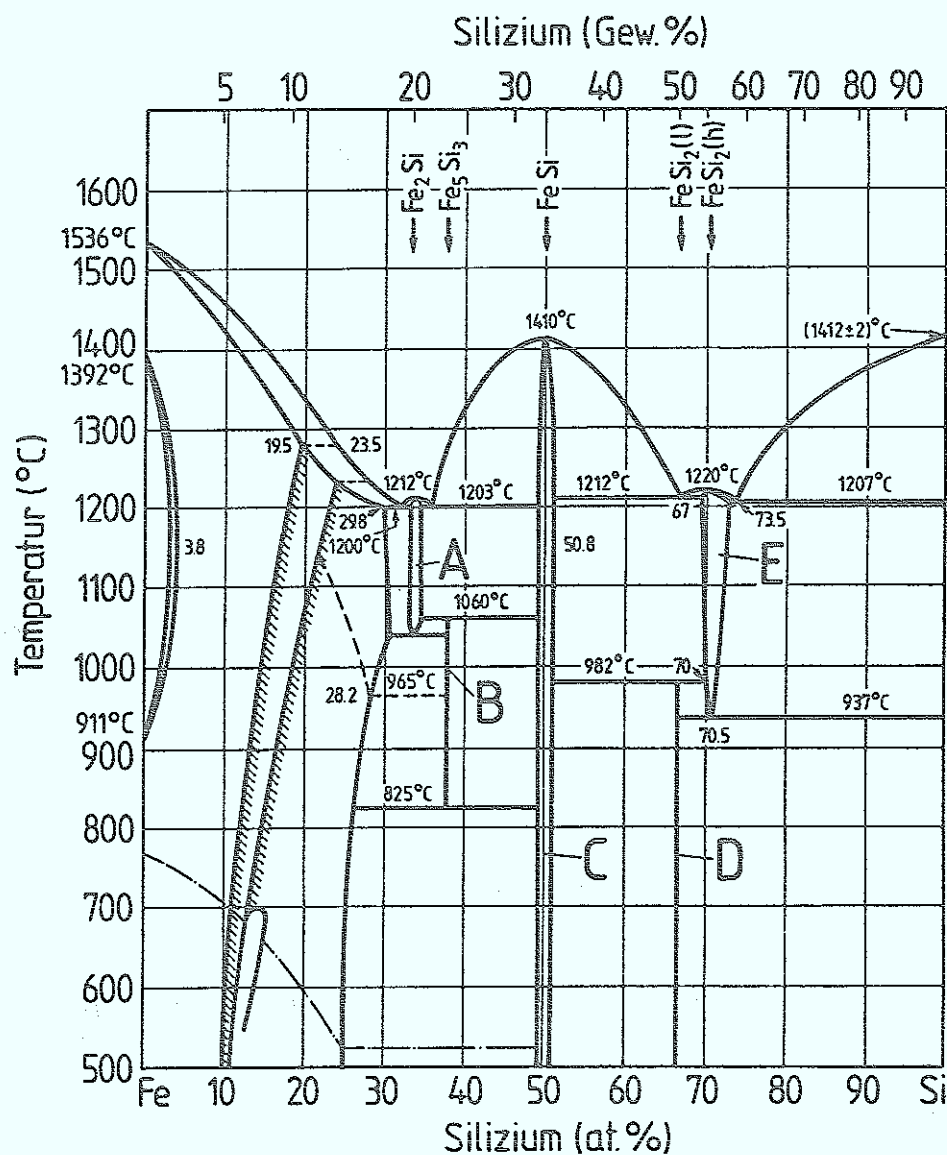


Abb. 2.1: Eisen/Silizium Phasendiagramm

bile Gleichgewichtsphase β -FeSi₂. Lin et. al. [13] konnten mit Ionenstrahlsynthese eine dünne Schicht α -FeSi₂ bei einer Substrattemperatur von 320°C auf Si(100) wachsen. In beiden Fällen wird α -FeSi₂ durch seine gute Gitteranpas-

sung (Abweichung $\approx 0.7\%$) zum Siliziumsubstrat stabilisiert. Die im Vergleich zu β -FeSi₂ geringere Grenzflächenenergie ist die Ursache dafür, daß α -FeSi₂ als dünne Schicht bei Temperaturen unterhalb von 937°C stabilisiert werden kann. Die Volumenphase ist bei diesen Temperaturen allerdings nicht stabil.

c) β -FeSi₂

β -FeSi₂, das in dieser Arbeit im Mittelpunkt steht, kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur mit 48 Atomen pro Elementarzelle mit jeweils zwei nicht äquivalenten Positionen für die Silizium- und für die Eisenatome. Die Gitterkonstanten sind $a = 9.863\text{\AA}$, $b = 7.791\text{\AA}$ und $c = 7.833\text{\AA}$ [14]. Einen Eindruck von der komplexen Kristallstruktur des β -FeSi₂ vermittelt Abb. 2.2.

Dem Phasendiagramm ist zu entnehmen, daß β -FeSi₂ nicht als Einkristall aus der Schmelze gezogen werden kann. β -FeSi₂ ist nur bei Temperaturen unterhalb von 982°C stabil, oberhalb von dieser Temperatur erfolgt eine peritektische Umwandlung in die Hochtemperaturphase α -FeSi₂ und FeSi. Da es sich hierbei um eine Festphasenreaktion handelt, existiert kein Schmelzpunkt von β -FeSi₂. β -FeSi₂ ist also keine kongruent schmelzende Phase. Kühlt man umgekehrt eine Schmelze der chemischen Zusammensetzung Fe:Si=1:2 ab, so erfolgt bei der eutektischen Temperatur $T=1212^\circ\text{C}$ die Erstarrung zu α -FeSi₂ und FeSi. Die bei weiterer Temperaturerniedrigung erfolgende peritektische Gleichgewichtsumwandlung zu β -FeSi₂ ist aufgrund der langsamen Reaktionskinetik experimentell nur schwer nachzuweisen. Durch die Wahl geeigneter Temperschritte läßt sich β -FeSi₂ als Volumenmaterial auf diese Weise herstellen. Allerdings ist das so erzeugte β -FeSi₂ polykristallin, da die ablaufenden Festkörperreaktionen mit sehr langen Diffusionswegen verbunden sind. Das Abkühlen einer Schmelze ist demnach kein geeignetes Verfahren um β -FeSi₂ in für technologische Anwendungen ausreichender Qualität herzustellen. Man ist daher auf moderne Methoden der Epitaxie angewiesen. Cherief et. al. [15] konnten zeigen, daß epitaktisches Wachstum von β -FeSi₂ auf Silizium möglich ist.

2.2 Elektronische Struktur von β -FeSi₂

Für technologische Anwendungen ist β -FeSi₂ von großer Bedeutung, da es im Gegensatz zu CoSi₂ und NiSi₂ kein Metall ist, sondern ein Halbleiter. β -FeSi₂ besitzt einen direkten Interbandübergang von $\approx 0.85\text{ eV}$ [16] und liegt damit im Absorptionsminimum der optischen Glasfaserkabel [8], wodurch es von besonderem Interesse für die Informationstechnologie wird.

N. E. Christensen [17] führte in einer theoretischen Arbeit über die elektronische Struktur von β -FeSi₂ *ab initio* Berechnungen im Rahmen der Lokalen Dichte Näherung (LDA) durch. Hierzu löste er die Ein-Teilchen-Wellengleichung selbstkonsistent unter Verwendung von skalar-relativistischen, linearen Muffin-Tin Or-

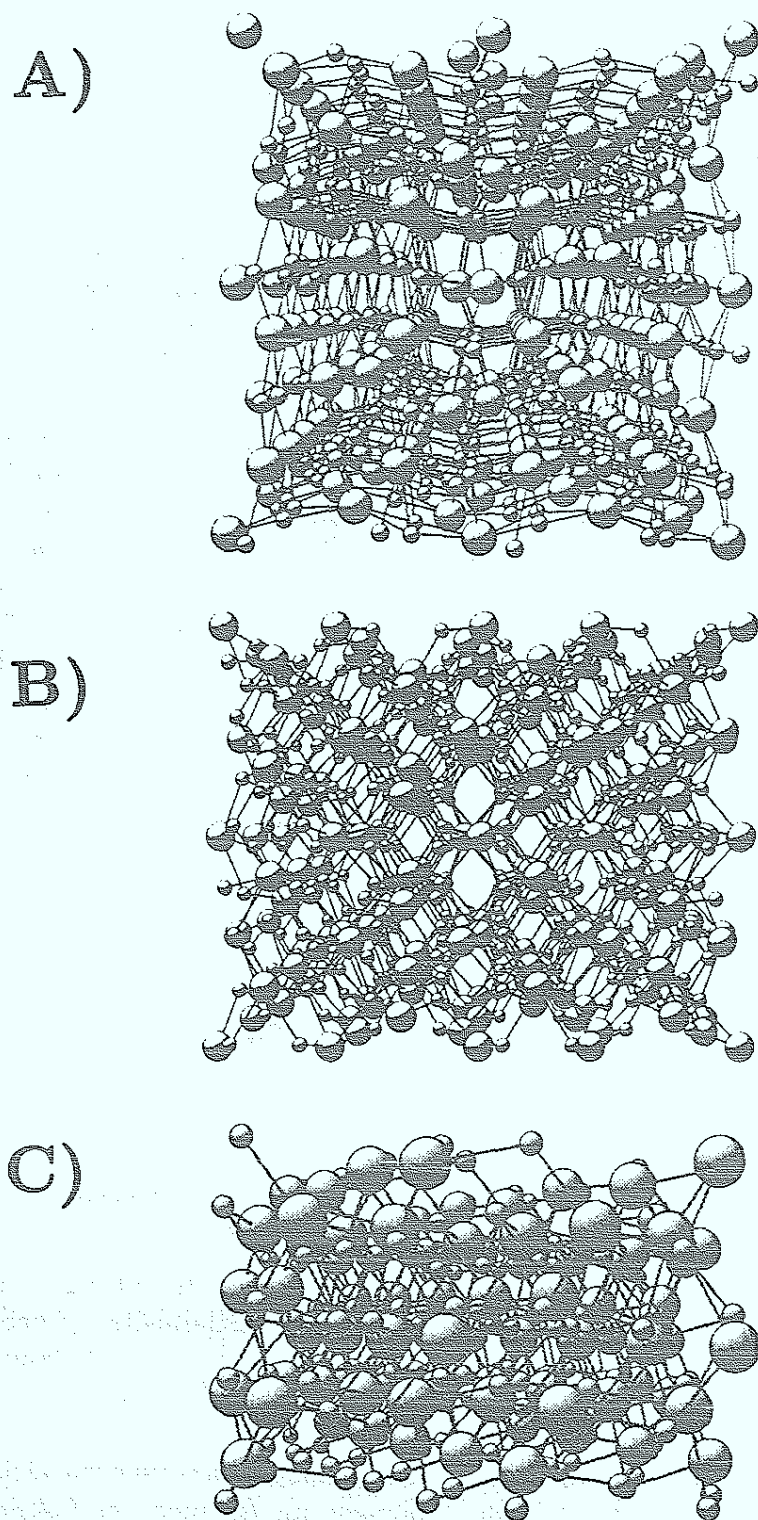


Abb. 2.2: Gitterstruktur von β -FeSi₂ in unterschiedliche Richtungen
A) [100] B) [010] C) [110]

bitalen (LMTO). Ansatzpunkt war hier zunächst die Annahme, daß β -FeSi₂, ähnlich wie NiSi₂ und CoSi₂, in einer CaF₂ Struktur kristallisiert. Unter dieser Voraussetzung verschiebt sich der Schwerpunkt der Metall-d-Zustandsdichte von unterhalb E_F zu E_F , je mehr die Besetzung des Metall-d-Orbitals abnimmt (Ni, Co, Fe). Bei der fluoridischen Struktur von FeSi₂ ist es gerade so, daß das Fermi-niveau in einen Bereich mit hoher Zustandsdichte liegt, der durch Fe3d Orbitale erzeugt wird. Aufgrund der hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau ist das System instabil. Eine Energieerniedrigung ist dann möglich, wenn dieser Peak aufspaltet, z.B. durch Spinpolarisation. Unter der Voraussetzung, daß das System seine fluoridische Struktur behält, ergibt sich als Folge der Spinpolarisation ein ferromagnetisches Moment von $0.3 \cdot \mu_B$. (μ_B : Bohrsches Magneton. $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$) Diese ferromagnetische Fluoridstruktur von FeSi₂ wäre immer noch metallisch.

Durch die Änderung der Kristallstruktur kann das System seine Energie stärker reduzieren als durch Spinpolarisation. Der Übergang von der kubischen CaF₂ Struktur in die sehr viel komplexere orthorhombische Kristallstruktur ist mit einer Symmetrierniedrigung des Systems verbunden, in deren Folge der starke Peak in der Zustandsdichte am Fermi-niveau aufspaltet. Ein Peak liegt dann oberhalb des Fermi-niveaus, einer darunter. Diese Umordnung, die man auch 'Festkörper Jahn-Teller Effekt' nennt, führt dazu, daß sich eine Bandlücke öffnet und ist daher für den halbleitenden Charakter von β -FeSi₂ verantwortlich. Abb. 2.3 zeigt die elektronische Zustandsdichte des fluoridischen- und des orthorhombischen Eisendisilizids.

Die fluoridische Phase des Eisendisilizids (γ -FeSi₂) ist zunächst aufgrund der Bandstrukturrechnungen vorhergesagt worden und wurde einige Zeit später von mehreren Arbeitsgruppen experimentell bestätigt (Onda et. al. [18], Moritz et. al. [19], de Parga et. al. [20], etc). Onda et. al. [18] ist es auch gelungen die ferromagnetischen Eigenschaften des γ -FeSi₂ experimentell zu bestätigen. Die Berechnungen von Christensen [17] ergaben für das γ -FeSi₂ eine Gitterkonstante von $a = 5.389 \text{ \AA}$. γ -FeSi₂ kann trotz seiner elektronischen Instabilität in Form von dünnen Schichten auf Silizium stabilisiert werden, da es im Vergleich zu der Gleichgewichtsphase β -FeSi₂ eine geringere Gitterfehlانpassung ($< 1\%$) und daher auch eine geringere Grenzflächenenergie bei der Epitaxie besitzt. γ -FeSi₂ kann jedoch nicht als Volumenprobe hergestellt werden. Die maximale Schichtdicke von γ -FeSi₂ ist limitiert und von der Wachstumstemperatur abhängig. Bei einer Temperatur von 550°C wurde mit MBE eine maximale Schichtdicke von 14 Å gefunden, wohingegen bei 200°C eine maximale Schichtdicke von 200 Å erzielt werden konnte [18]. Nimmt die Schichtdicke im Laufe des Wachstums weiter zu, so erfolgt ein irreversibler Phasenübergang nach β -FeSi₂.

Aufgrund der oben angestellten Überlegungen ist es nicht verwunderlich, daß die Bandkantenzustände in β -FeSi₂ starken Fe3d Charakter besitzen. Sowohl das Valenzband als auch das Leitungsband zeigen in der Nähe des Γ -Punktes der Brillouinzone einen flachen Verlauf. Aus diesem Grund sind die effektiven Mas-

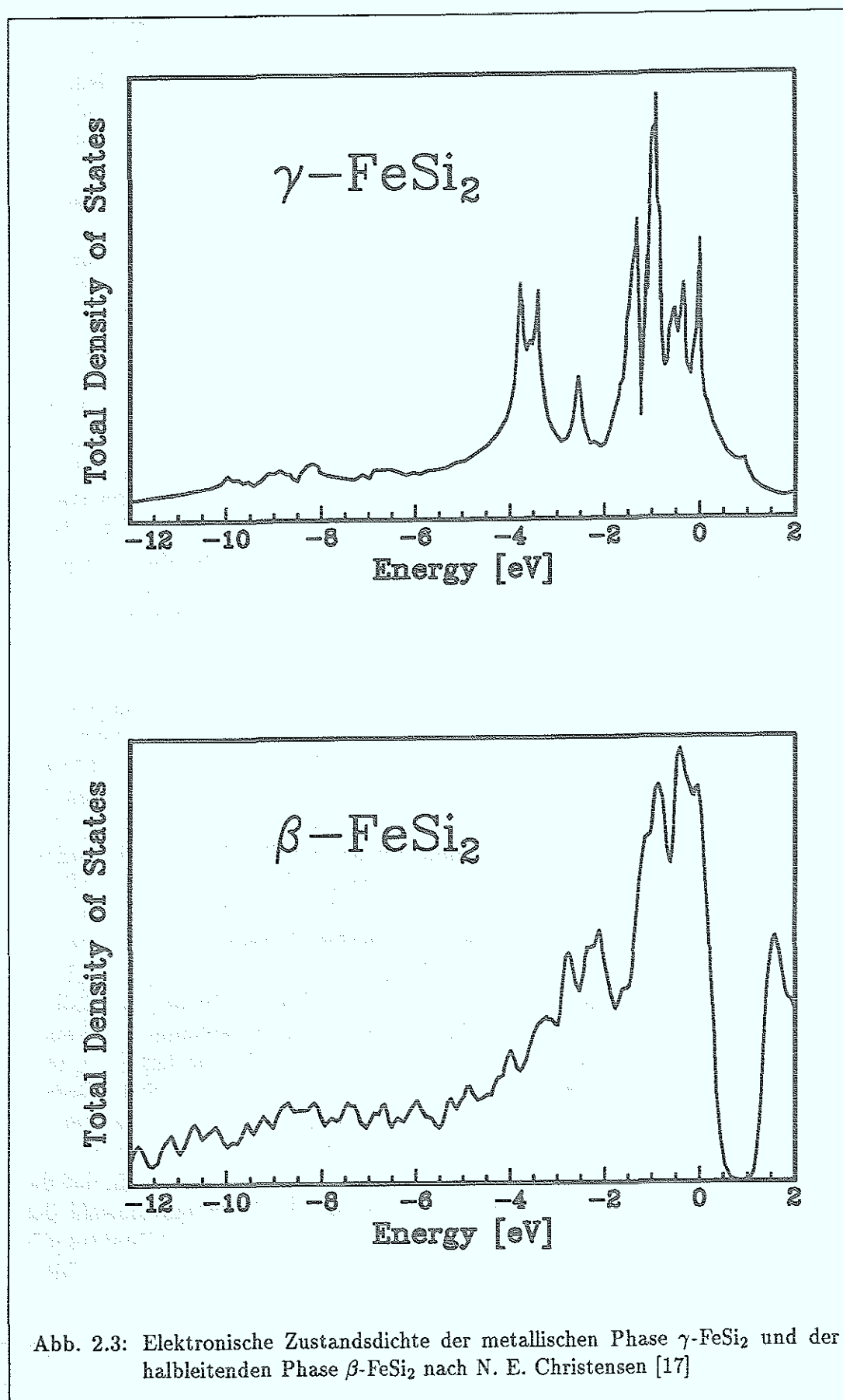


Abb. 2.3: Elektronische Zustandsdichte der metallischen Phase $\gamma\text{-FeSi}_2$ und der halbleitenden Phase $\beta\text{-FeSi}_2$ nach N. E. Christensen [17]

sen der Ladungsträger in beiden Bändern sehr groß. Christensen bestimmte die effektive Masse der Löcher im Valenzband zu $0.85 \cdot m_0$ und die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband zu $0.80 \cdot m_0$ (m_0 : Ruhemasse des freien Elektrons). Die Bandstrukturrechnungen ergaben ferner eine direkte Bandlücke von 0.80 eV und eine indirekte Bandlücke von 0.72 eV. β -FeSi₂ wäre demnach ein indirekter Halbleiter, was in den ersten experimentellen Arbeiten nicht bestätigt werden konnte ([7], [21], etc).

2.3 Epitaxie von β -FeSi₂ auf Silizium

In dem vorhergehenden Abschnitt ist dargestellt worden, daß β -FeSi₂ nicht als Einkristall aus der Schmelze gezogen werden kann. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, zur Herstellung von β -FeSi₂ auf moderne Verfahren der Halbleiter-epitaxie zurückzugreifen. In den vergangenen Jahren sind diverse Techniken entwickelt worden, mit denen dünne Silizidschichten auf Silizium gewachsen werden konnten. Einige der am häufigsten verwendeten Methoden werden im folgenden dargestellt.

A) Festphasenepitaxie (SPE)

Mit Hilfe der SPE ist die Möglichkeit des epitaktischen Wachstums von β -FeSi₂ auf Silizium gezeigt worden [15]. Dieses Verfahren beruht darauf, daß hochreines Eisen verdampft und auf einem kalten Substrat abgeschieden wird. Durch einen nachfolgenden Tempersschritt wird die Silizidbildung induziert. Aufgrund des geringen apparativen Aufwandes ist dieses Verfahren sehr kostengünstig und ermöglicht zudem einen problemlosen Einsatz in einem UHV-System.

Die Bildung von β -FeSi₂ erfolgt diffusionskontrolliert, daher ist die Anwendung von SPE zur Herstellung von epitaktischem Eisensilizid begrenzt auf Schichtdicken von maximal 200 bis 300 Å. Bis zu diesen Schichtdicken zeigen die Eisensilizide geringe Grenzflächenrauhigkeit. Wird diese Schichtdicke überschritten, so zeigen die Eisensilizide verstärkte Tendenz zur Ausbildung von Löchern, sog. 'Pinholes'. Die Rauigkeit der Grenzflächen nimmt deutlich zu, die Schichten sind nicht mehr zusammenhängend und das Wachstum kann nicht mehr als epitaktisch bezeichnet werden [22].

Figuera et. al. [23] untersuchten mit SEM (Scanning Electron Microscopy) die Oberflächenmorphologie von β -FeSi₂, das mit SPE und Tempern bei 600°C hergestellt wurde. Für eine Probe mit einer Schichtdicke von 140 Å konnten sie die Dichte der Pinholes auf $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ abschätzen. Bei einer Schichtdicke von 250 Å ergab sich bereits eine Dichte von $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

B) Reaktive Depositionsepitaxie (RDE)

Im Unterschied zur SPE wird hierbei Eisen auf ein Substrat aufgedampft, das eine Temperaturen von mehreren Hundert Grad Celsius hat. Durch die hohe Substrattemperatur setzt die Phasenbildung schon während der Deposition ein. Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist die größere epitaktische Schichtdicke, die im Vergleich zu SPE erzielt werden kann. Die maximale Schichtdicke von β -FeSi₂, das mit RDE hergestellt wurde, liegt bei etwa 1000 Å. Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist die starke Tendenz zur Inselbildung bei Epitaxie auf Si(100). Bei Epitaxie auf Si(111) weisen die mit RDE gewachsenen Schichten eine sehr große Dichte an tiefen Pinholes auf [24]. RDE eignet sich daher nicht zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Eisensilizidschichten, wohl aber zum Studium von Wachstumsmechanismen, insbesondere hinsichtlich der metastabilen Phasen [22].

C) Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Bei der oben beschriebenen SPE und RDE diffundiert im wesentlichen Silizium aus dem Substrat in die entstehende Silizidschicht [25]. Diese Diffusion limitiert die maximal erreichbare Schichtdicke und ist verantwortlich für die starke Oberflächen- und Grenzflächenrauhigkeit. Koevaporation aus zwei Feststoffquellen erscheint als ein Ausweg um die mit der Diffusion verbundene Problematik bei der Silizidbildung zu vermeiden.

Die MBE von β -FeSi₂ erweist sich als schwierig, da das Wachstum nicht wie z.B. bei GaAs selbstjustierend durch Austausch der Oberfläche des Silizids mit dem verdampften Material verläuft. Die Stöchiometrie der Schicht wird ausschließlich durch den auftreffenden atomaren Fluß bestimmt. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks der festen Eisen- und Siliziumquelle ergibt sich das experimentelle Problem der Konstanz der Verdampfungsraten, bei denen zur Zeit noch Schwankungen im Prozentbereich einkalkuliert werden müssen [10]. Eine andere experimentelle Schwierigkeit der MBE-Technik ergibt sich aus der Tatsache, daß Elektronenstrahlverdampfer nicht die erforderliche Leistung erbringen um Schichten mit einer Dicke von mehr als 1000 Å zu wachsen [22].

Onda et. al. [18] stellten mit einem zweistufigen Wachstumsprozeß β -FeSi₂ mit einer Schichtdicke von bis zu 300 Å her. Hierzu deponierten sie zunächst eine wenige Monolagen dicke Eisanschicht auf dem Substrat, um so mit SPE bei Temperaturen unterhalb von 450°C eine dünne Templateschicht zu erzeugen. In einem zweiten Schritt erfolgt die Kodeposition von Eisen und Silizium bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen, die geringfügig oberhalb der Raumtemperatur liegen. Um die Dichte an Punktdefekten zu reduzieren, die während der Kodeposition durch Schwankungen in den Verdampfungsraten entstehen, erfolgt ein zusätzlicher Tempersschritt für 30 Minuten bei 200-450°C.

Das Template-Verfahren ist auf eine Arbeit von Tung et. al. [26] zurückzuführen, die mit dieser Methode eine verbesserte Qualität von epitaktischem CoSi₂ erreichen konnten.

Im Vergleich zu SPE und RDE kann auf diesem Weg die Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeit stark reduziert werden. Die epitaktischen Körner zeigen eine laterale Ausdehnung bis zu mehreren Mikrometern.

D) Ionenstrahlsynthese (IBS)

Die Ionenstrahlsynthese wurde in den letzten Jahren zu einem Verfahren entwickelt, mit dem qualitativ hochwertige Silizidschichten hergestellt werden können. Für die Epitaxie von β -FeSi₂ mit IBS sind die besten Ergebnisse durch einen mehrstufigen Prozeß erzielt worden, bei dem zunächst die stabile Hochtemperaturphase α -FeSi₂ erzeugt wird [27].

Bei einer Substrattemperatur von 350°C werden Fe⁺-Ionen mit einer kinetischen Energie von 200 keV und einer Dosis von $\approx 2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. In einem Tempersschritt bei 1150°C für zehn Sekunden (Rapid Thermal Annealing) bildet sich α -FeSi₂, das bereits sehr scharfe Grenzflächen besitzt. Eine Phasenrückumwandlung von α -FeSi₂ in das β -FeSi₂ wird durch siebzehnstündiges Tempern bei 800°C erreicht. Untersuchungen mit RBS ergaben für das Silizid ein Minimum Yield von 54% und für die Siliziumdeckschicht ein Minimum Yield von 12% [28]. Untersuchungen mit TEM an dem vergrabenen β -FeSi₂ zeigen sehr scharfe Grenzflächen und Korngrößen mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 10 μm [29].

Da die Implantation massenselektiv erfolgt, zeigen die Silizidschichten einen hohen Grad an Reinheit. Kontaminationen durch Kohlenstoff und Sauerstoff sind daher nicht zu erwarten. Die Siliziumdeckschicht kann zudem als Substrat für weitere Epitaxie verwendet werden, was insbesondere für die in der Mikroelektronik angestrebte dreidimensionale Integration von großem Interesse ist. Das Verfahren ermöglicht selektives Wachstum durch Implantation durch eine SiO₂ Maske, das zur Herstellung eines Permeable Base Transistors bereits eine technologische Verwendung gefunden hat [30].

E) Epitaxie mit gasförmigen Quellen

Bisher sind nur wenige Arbeiten über die Epitaxie von β -FeSi₂ mit gasförmigen Quellen veröffentlicht worden. Regolini et. al. [31] untersuchten das Wachstum von β -FeSi₂ mit einem CVD-System bei Atmosphärendruck der beteiligten Prozeßgase. Als Siliziumquelle diente Silan mit Helium als Trägergas. Ein Eisendraht, der auf ca. 300°C erhitzt wurde, wurde von Cl₂ umspült, so daß sich FeCl₃ bilden konnte, das mit Argon als Trägergas als Eisenquelle diente. Mit der Gaskombination SiH₄/He/FeCl₃/Ar konnten so bei Substrattemperaturen zwischen 750 und 850°C epitaktische Schichten β -FeSi₂ hergestellt werden. Unter-

suchungen mit SEM und HRTEM zeigten, daß das Wachstum dreidimensional verläuft und die meisten Inseln epitaktisch sind. Die Grenzflächen des Silizids zum Substrat sind jedoch scharf. Weiterhin konnte mit Hilfe einer Maske aus SiO_2 selektives Wachstum erzielt werden.

Crumbaker et. al. [24] benutzten zur Herstellung von $\beta\text{-FeSi}_2$ einen CBE-Prozeß mit Si_2H_6 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Prozeßgase in einem UHV-System. Die Partialdrücke während der Deposition betrugen für Disilan ca. $1 \cdot 10^{-4}$ Torr und für Eisenpentacarbonyl ca. $3 \cdot 10^{-5}$ Torr. Bei Substrattemperaturen zwischen 400 und 550°C konnten Schichten mit einer Dicke von 160 Å gewachsen werden. Die laterale Ausdehnung der epitaktischen Körner lag zwischen 300 und 1000 Å. Über einen Bereich von mehreren Körnern war die Grenzfläche zum Substrat scharf. Die Rauigkeit der Oberfläche wurde bestimmt durch den Partialdruck von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Tendenziell wurde verstärkte Rauigkeit bei steigendem Partialdruck beobachtet. Die Wachstumsraten lagen bei diesem Prozeß zwischen 7 und 9 Å/min, wobei als Substrat Si(100) verwendet wurde.

In dieser Arbeit wird zur Epitaxie von $\beta\text{-FeSi}_2$ auf Si(100) und Si(111) die Gasquellen-Molekularstrahlepitaxie (GSMBE) verwendet, die in Kapitel 4 ausführlich beschrieben wird.

3 Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung der mit GSMBE gewachsenen Eisensilizide, stehen *in situ* Methoden der Oberflächenanalytik (HREELS, XPS, UPS, LEED), sowie *ex situ* Untersuchungsmethoden (RBS, TEM, HRTEM, PDS, Hall-Effekt) zur Verfügung. Einige dieser Methoden werden im folgenden erläutert.

3.1 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

Die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie beruht auf der Streuung niederenergetischer Elektronen an Festkörperoberflächen. Typische Primärenergien der Elektronen liegen im Bereich zwischen 2 und 100 eV. Aus der Spektroskopie der gestreuten Elektronen können Informationen über Festkörpereigenschaften im oberflächennahen Bereich gewonnen werden.

3.1.1 Kinematik der Elektronenstreuung

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Dipolstreuung untersucht, bei der die einfallenden Elektronen am Feld der influenzierten Bildladung reflektiert werden. Da es sich bei der Dipolstreuung um eine Wechselwirkung mit großer Reichweite handelt ist die Ortsunschärfe $\Delta r_{\parallel}$ während der Wechselwirkung sehr groß und die Impulsunschärfe $\Delta k_{\parallel}$ dementsprechend klein [32]. Als Folge der geringen Impulsunschärfe ist die Streuwahrscheinlichkeit auf ein sehr kleines Raumwinklelement um den Spiegelreflex beschränkt.

Bei der Streuung am Feld der influenzierten Bildladungen treten inelastische Streuprozesse an zeitlich fluktuierenden Dipolfeldern der elementaren Anregungen auf. Bei diesen Anregungen kann es sich z.B. um Phononen oder Plasmonen handeln.

Nimmt man an, daß im Festkörper ein Phonon mit Wellenvektor $\mathbf{q}_{\parallel}$ und Frequenz ω angeregt wird, dann kann das Potential $\phi(\mathbf{r}_{\parallel}, z, t)$ dargestellt werden als:

$$\phi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{r}_{\parallel} \mathbf{q}_{\parallel} - \omega t)} \cdot \phi(z)$$

Im Innen- und Außenraum des Festkörpers muß ϕ die Laplace-Gleichung $\Delta \phi = 0$ erfüllen. Für die Lösungen von ϕ erhält man exponentiell abklingende, ebene

Potentialwellen der Form:

$$\phi = \phi_0 e^{-q_{||}|z|} e^{i(q_{||}r_{||} - \omega t)} \quad (3.1)$$

$q_{||}$: Wellenvektor der Anregung parallel zur Oberfläche
 ω : Frequenz dieser Anregung

Hierbei weist z in Richtung der Oberflächennormalen und $r_{||}$ in Ausbreitungsrichtung der angeregten Mode parallel zur Oberfläche.

Abb. 3.2 zeigt den Feldlinienverlauf eines Fuchs-Kliewer-Oberflächenphonons. Die Tiefe der Wechselwirkung und damit auch die Informationstiefe in HREELS ist demnach von der Größenordnung $1/|q_{||}|$.

Der in einer Anregung auftretende Impulsübertrag $q_{||}$ ist durch die Energie- und Impulserhaltung gegeben. Wegen der an der Oberfläche gebrochenen Translationsinvarianz ist die Impulskomponente der Elektronen senkrecht zur Oberfläche keine Erhaltungsgröße. Diese Komponente stellt sich so ein, daß die Energiebilanz und die Bilanz für den zur Oberfläche parallelen Impuls ausgeglichen wird. Für den Wellenvektorübertrag auf die Festkörperoberfläche ergibt sich für den Fall der Streuung in der Einfallsebene ($\varphi = 0$) (s. Abb. 3.1) [33]:

$$q_{||} = k_0 \left[\sin \vartheta + \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}} (\sin \psi \cos \vartheta - \cos \psi \sin \vartheta) \right] \quad (3.2)$$

E_0, k_0 : Energie und Wellenvektor des einfallenden Elektrons
 ϑ : Einfallswinkel gegen Oberflächennormale
 ψ : Polarwinkel zwischen elastisch und inelastisch gestreutem Elektron
 $\hbar\omega$: Energieverlust bei der inelastischen Streuung

Die kinetische Energie E der einfallenden Elektronen ist in der Regel größer als die Energieverluste $\hbar\omega$ durch Oberflächenanregungen ($E \approx 5 - 100 \text{ eV}$, $\hbar\omega \approx 0 - 100 \text{ eV}$). Der Akzeptanzwinkel des Analysators kann auf 1° abgeschätzt werden.

Durch diese experimentellen Rahmenbedingungen läßt sich Gl.(3.2) wie folgt nähern:

$$q_{||} = k_0 \left(\psi \cos \vartheta + \frac{\hbar\omega}{2E_0} \sin \vartheta \right) \quad (3.3)$$

Eine weitere Näherung ergibt sich für nicht zu kleine Energieverluste bei inelastischer Streuung nahe dem Spiegelreflex ($\hbar\omega \gg 2 \cdot \psi E_0$). Gl.(3.3) kann dann weiter vereinfacht werden zu

$$q_{||} \approx \frac{k_0 \sin \vartheta}{2E_0} \cdot \hbar\omega \quad (3.4)$$

Der Wellenvektorübertrag bei inelastischer Streuung in den Spiegelreflex ist also

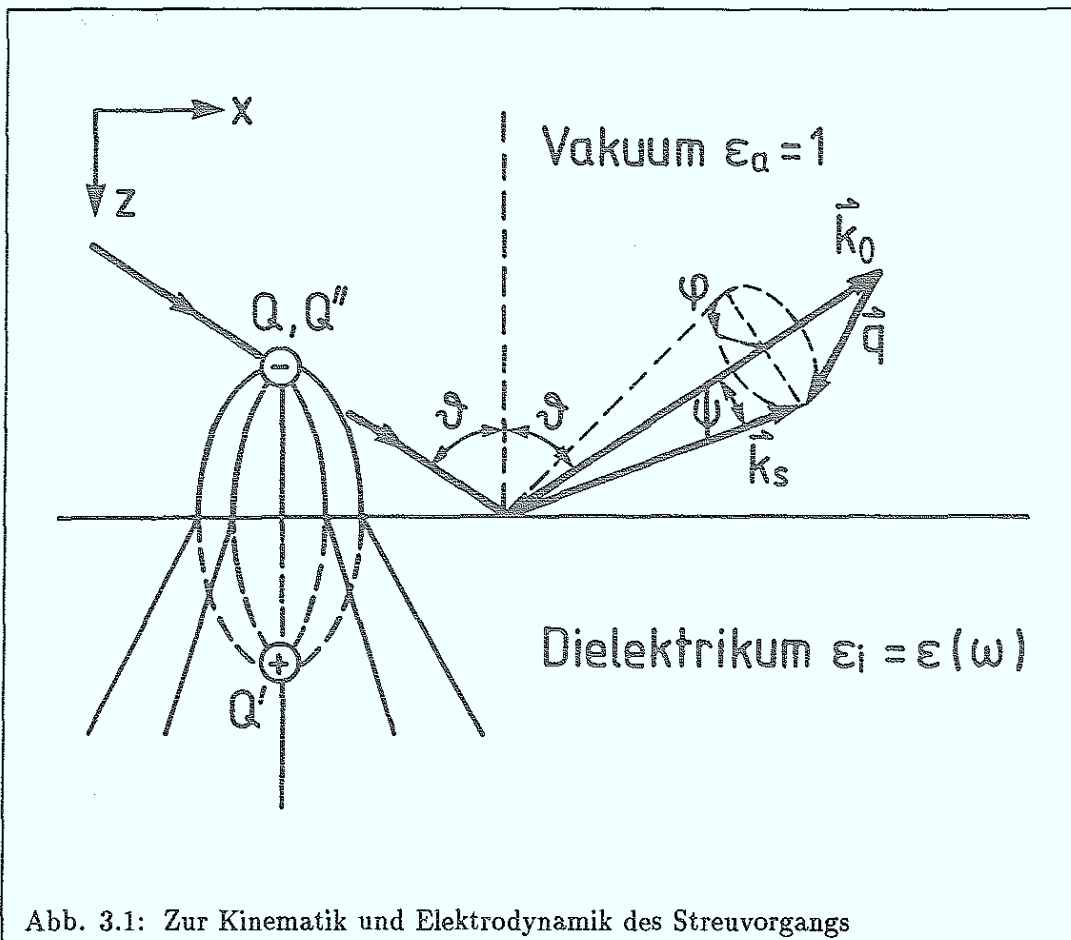


Abb. 3.1: Zur Kinematik und Elektrodynamik des Streuvorgangs

näherungsweise proportional zu dem Energieverlust. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der Primärenergie und dem Einfallswinkel der Elektronen.

Gl.(3.4) ist zu entnehmen, daß sich für die einzelnen Verlustbanden eines Spektrums unterschiedliche Informationstiefen ergeben.

Typische Werte für den Wellenvektorübertrag liegen in der Größenordnung von 1 bis $100 \text{ \AA}^{-1}$. Die Dipolstreuung erstreckt sich daher über einen Bereich von vielen Gitterkonstanten, wodurch eine makroskopische Beschreibung des Streuquerschnitts gerechtfertigt wird.

3.1.2 Die klassische dielektrische Theorie

Aufgrund des langreichweitigen Charakters der Dipolstreuung erfolgt eine Beschreibung im Rahmen der Dielektrischen Theorie, welche die Elektronen als klassische Teilchen behandelt und den Festkörper durch die komplexe, frequenzabhängige dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschreibt.

Ansatzpunkt dieser Theorie ist die Abschirmung des elektrischen Feldes des streu-

enden Elektrons im Innern der untersuchten Probe, deren dielektrische Eigenschaften vollständig durch $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ charakterisiert werden. Da die Elektronen eine sehr geringe kinetische Energie besitzen, können Retardierungseffekte zunächst vernachlässigt werden.

Betrachtet man den Festkörper als unendlich ausgedehnten, dielektrischen Halbraum, dann ergibt sich der Energietransfer des gestreuten Elektrons auf diesen nach der Maxwell'schen Theorie der Elektrodynamik zu [34]:

$$W = \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{z \geq 0} dz \int_{-\infty}^{\infty} d^2 r_{\parallel} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \frac{d}{dt} \mathbf{D}_i(\mathbf{r}, t) \right] \quad (3.5)$$

$\mathbf{E}_i$ und $\mathbf{D}_i$ sind die elektrische Feldstärke und die dielektrische Verschiebung im Innern des dielektrischen Halbraums.

Wegen der gebrochenen Translationsinvarianz an der Oberfläche ist nur $q_{\parallel}$ eine Erhaltungsgröße (s.o). Es ist daher dem Problem der Oberflächenstreuung angemessen, die Felder in Gl.(3.5) als Fourierintegrale exponentiell in beide Halbräume abklingender Oberflächenwellen darzustellen.

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \iiint d\omega d^2 q_{\parallel} e^{i(\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel} - \omega t)} e^{-q_{\parallel} |z|} \mathbf{E}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{D}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \iiint d\omega' d^2 q'_{\parallel} e^{i(\mathbf{q}'_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel} - \omega' t)} e^{-q'_{\parallel} |z|} (-i\omega') \mathbf{D}_i(\mathbf{q}'_{\parallel}, \omega) \quad (3.7)$$

Einsetzen des komplex konjugierten von Gl.(3.6) sowie der Gl.(3.7) in Gl.(3.5) ergibt nach Integration über $\mathbf{r}_{\parallel}, t, \mathbf{q}'_{\parallel}$ und ω' :

$$W = \text{Re} \left[2\pi \int_0^{\infty} dz e^{-2q_{\parallel} |z|} \iiint d\omega d^2 q_{\parallel} (-i\omega) \mathbf{E}_i^*(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \mathbf{D}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \right] \quad (3.8)$$

Ausführen der Integration über die z -Koordinate ergibt:

$$W = \text{Im} \left[\pi \iiint d\omega d^2 q_{\parallel} \frac{\omega}{q_{\parallel}} \mathbf{E}_i^*(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \mathbf{D}_i(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) \right] \quad (3.9)$$

Unter Einhaltung der Randbedingungen an der Festkörperoberfläche lassen sich die Felder $\mathbf{E}_i$ und $\mathbf{D}_i$ bestimmen.

Die Stetigkeitsbedingungen an der Oberfläche

$$\mathbf{D}_{a\perp} = \mathbf{D}_{i\perp} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{E}_{a\parallel} = \mathbf{E}_{i\parallel} \quad (3.11)$$

lassen sich in das Modell für den Streuvorgang integrieren, indem virtuelle Bildladungen eingeführt werden. Das Feld im Außenraum wird erzeugt durch die reelle Ladung Q und die virtuelle Bildladung Q' . Im Innenraum des Festkörpers läßt sich das Feld darstellen als das einer virtuellen Ladung Q'' am Ort der reellen

Ladung Q (s. Abb. 3.1). Mit $\varepsilon_a = 1$ (Vakuum) und $\varepsilon_i = \varepsilon(\omega)$ ergibt sich mit den oben formulierten Stetigkeitsbedingungen für das elektrische Feld und die dielektrische Verschiebung die virtuellen Ladungen Q' und Q'' .

$$Q' = \frac{1 - \varepsilon(\omega)}{1 + \varepsilon(\omega)} \cdot Q \quad (3.12)$$

$$Q'' = Q - Q' \rightarrow Q'' = \frac{2\varepsilon(\omega)}{1 + \varepsilon(\omega)} \cdot Q \quad (3.13)$$

$\mathbf{E}_i$ und $\mathbf{D}_i$ ergeben sich aus den abgeschirmten Feldern $\mathbf{E}_a$ und $\mathbf{D}_a$ gemäß:

$$\mathbf{E}_i = \frac{2}{1 + \varepsilon(\omega)} \cdot \mathbf{E}_a \quad (3.14)$$

$$\mathbf{D}_i = \frac{2\varepsilon(\omega)}{1 + \varepsilon(\omega)} \cdot \mathbf{D}_a \quad (3.15)$$

Die Berechnung der Fouriertransformierten $\mathbf{D}_a(\mathbf{q}_{||}, \omega)$ erfolgt nach [34]:

$$\mathbf{D}_a(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{4\pi} \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}(t)|} \quad (3.16)$$

wobei $\mathbf{s}(t)$ die Trajektorie des gestreuten Elektrons beschreibt. Die Fouriertransformierte ergibt sich zu [35]:

$$|\mathbf{D}_i(\mathbf{q}_{||}, \omega)| = \frac{e}{2\pi^2} \cdot \frac{q_{||}v_{\perp}}{q_{||}^2v_{\perp}^2 + (\omega - q_{||}v_{||})^2} \quad (3.17)$$

Da in der Elektronenenergieverlustspektroskopie Verlustwahrscheinlichkeiten gemessen werden, ist eine Darstellung von Gl.(3.5) in der Form [36] erwünscht:

$$W = \int_0^{\infty} d\omega P_d(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega \quad (3.18)$$

$P_d(\hbar\omega)$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit für die Anregung einer Oberflächenmode mit Energie $\hbar\omega$.

Aufgrund der oben durchgeführten Berechnungen (Gl.(3.5) - Gl.(3.17)) kann $P_d(\hbar\omega)$ unmittelbar angegeben werden [34]:

$$P_d(\hbar\omega) = \underbrace{\frac{e^2}{2\pi^3\hbar^2\varepsilon_0} \iint d^2q_{||} \frac{q_{||}v_{\perp}^2}{[q_{||}^2v_{\perp}^2 + (\omega - q_{||}v_{||})^2]^2}}_I \cdot \underbrace{Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega) + 1} \right]}_{II} \quad (3.19)$$

Die Verlustwahrscheinlichkeit $P_d(\hbar\omega)$ wird demnach im wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt.

I: Kinematischer Faktor

II: Oberflächenverlustfunktion

Maximale Wechselwirkung zwischen Elektron und Oberflächenwelle ist dann gegeben, wenn die Parallelkomponente der Geschwindigkeit des Elektrons $v_{\parallel}$ mit der Phasengeschwindigkeit einer Anregung übereinstimmt [37].

$$\text{'surf rider condition'} \quad \omega = q_{\parallel} v_{\parallel} \quad (3.20)$$

Einsetzen von Gl.(3.4) in Gl.(3.20) ergibt:

$$\hbar\omega = 2 \cdot \psi E_0 \tan \vartheta \quad (3.21)$$

Aufgrund der endlichen Spaltbreite des Analysators werden alle Streuwinkel bis zu einem apparativ vorgegebenem Winkel ψ_{max} erfaßt. Die Resonanzbedingung (Gl.(3.21)) gilt daher für alle Energieverluste [35]

$$\hbar\omega \leq 2 \cdot \psi_{max} E_0 \tan \vartheta \quad (3.22)$$

In typischen HREELS-Messungen ($\psi_{max} \leq 1^\circ$, $E_0 \approx 7\text{eV}$, $\vartheta = 60^\circ$) hat diese Überlegung Gültigkeit bis zu Verlustenergien von etwa 400 meV, was den gesamten aufgenommenen Spektralbereich bei unseren Messungen erfaßt.

Die Oberflächenverlustfunktion II in Gl.(3.19) bestimmt im wesentlichen die energetische Lage der auftretenden Verluste. Die Frequenzen dieser Anregungen ergeben sich aus den Polstellen der Verlustfunktion [34]:

$$\varepsilon(\omega) = -1 \quad (3.23)$$

Im allgemeinen Fall eines Festkörpers mit anisotropen dielektrischen Eigenschaften bezeichnet $\varepsilon(\omega)$ die Komponente des Dielektrizitätstensors normal zur Oberfläche [37].

3.1.3 Quantenstatistik der inelastischen Streuung

Zum Verständnis der in HREELS-Experimenten auftretenden Energiegewinne und Mehrfachverluste ist es notwendig den Streuprozess quantenmechanisch zu behandeln. Dieser Ansatz berücksichtigt den Bosecharakter der angeregten Oberflächenmoden, deren Besetzung von der Temperatur T abhängt und der Bose-Einstein-Statistik folgt. Die klassische Verlustwahrscheinlichkeit $P_{cl}(\omega, t)$ wird ersetzt durch ihr quantenmechanisches Analogon $P(\omega, T)$ [38].

Unter der Annahme, daß die quantisierten Oberflächenanregungen als r ungedämpfte Oszillatoren mit Grundfrequenzen ω_s dargestellt werden können, ergibt sich die quantenmechanische Verlustwahrscheinlichkeit zu:

$$P(\omega, T) = \sum_{s=1}^r P_s(\omega, T) = \sum_{s=1}^r \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_n^s(T) \delta(\omega - n\omega_s) \quad (3.24)$$

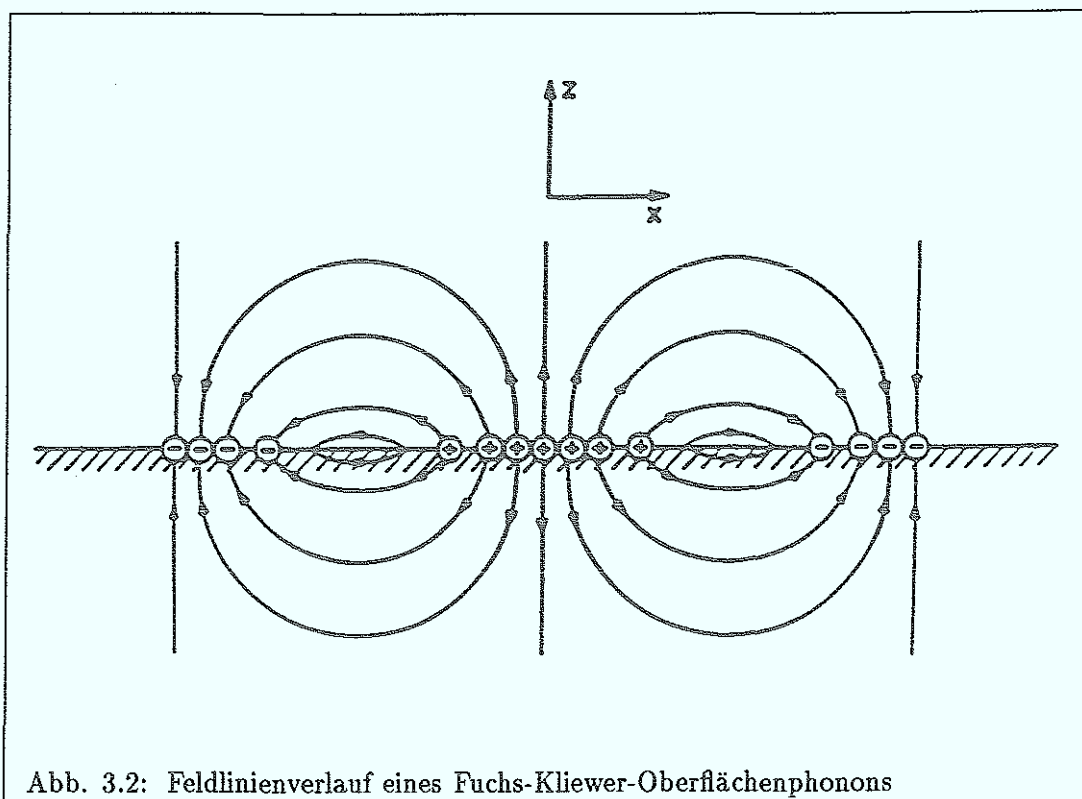


Abb. 3.2: Feldlinienverlauf eines Fuchs-Kliwer-Oberflächenphonons

mit

$$C_n^s(T) = \exp \left[-A \left(\tanh \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \right)^{-1} \right] \cdot I_n \cdot A \cdot \left(\sinh \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \right)^{-1} \cdot \exp \left[n \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \right] \quad (3.25)$$

I_n : modifizierte Bessel-Funktion 1. Art

A : positive Konstante

Das Verhältnis von Energiegewinn zu Energieverlust ist nach Gl.(3.25) gegeben durch den Boltzmann-Faktor:

$$\frac{C_{-n}^s(T)}{C_n^s(T)} = \exp \left[-n \frac{\hbar\omega_s}{kT} \right] \quad (3.26)$$

Weiterhin läßt sich aus Gl.(3.25) folgern, daß die Verlustintensitäten bei sehr kleinen Temperaturen ($kT \ll \hbar\omega_s$) der Poisson-Verteilung folgen.

$$C_n^s(T) \propto e^{-A} \cdot \frac{A^n}{n!} \quad \text{für } n \geq 0 \quad (3.27)$$

Um die quantenmechanische Verlustwahrscheinlichkeit $P(\omega, T)$ mit den experimentell ermittelten Spektren vergleichen zu können, muß die Verlustwahrscheinlichkeit mit der Spektrometerauflösungsfunktion gefaltet werden.

Ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Daten kann in vielen Fällen erzielt werden [38].

Das Modell stößt allerdings an seine Grenzen, wenn HREELS-Experimente an dünnen verspannten Schichten durchgeführt werden. Es enthält nicht die Veränderungen der dielektrischen Funktion, die durch Verspannungen hervorgerufen werden [38].

3.1.4 Die dielektrische Funktion

Die Strukturen in den HREEL-Spektren werden hauptsächlich durch die Oberflächenverlustfunktion (Gl.(3.19)) bestimmt. Die Verlustfunktion ist definiert über die dielektrische Funktion, welche für den Fall eines homogenen, isotropen Mediums eine skalare Funktion der Frequenz ω ist. Können die Oberflächenmoden einer Schicht dargestellt werden als Summe von r gedämpften harmonischen Oszillatoren, dann läßt sich die dielektrische Funktion schreiben als:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{s=1}^r \frac{Q_s \omega_{TO,s}^2}{\omega_{TO,s}^2 - \omega^2 - i\gamma_s \omega} \quad (3.28)$$

- ε_{∞} : Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante
- Q_s : Oszillatorstärke
- $\omega_{TO,s}$: Frequenz der transversal optischen Schwingungsmode
- γ_s : Dämpfungskonstante

Mit Gl.(3.28) lassen sich in den HREEL-Spektren die Strukturen von Adsorbatschwingungen und Phononen beschreiben. Handelt es sich hierbei um langwellige optische Oberflächenphononen eines infrarotaktiven Ionenkristalls (Fuchs-Kliwer Phononen, Abb. 3.2), so entspricht die Oszillatorstärke der Differenz zwischen statischem und hochfrequentem Grenzfall der dielektrischen Funktion [37].

$$Q = \varepsilon_{st} - \varepsilon_{\infty} \quad (3.29)$$

Kollektive Eigenschwingungen 'freier' Ladungsträger im Potential des Kristallgitters (Plasmonen) können in die dielektrische Funktion durch Addition eines zusätzlichen Terms aufgenommen werden. Im Rahmen des Drude-Modells ergibt sich dieser für Plasmonen mit Frequenz ω_p und Dämpfung γ_p zu [34]:

$$\varepsilon_p(\omega) = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p \omega} \quad (3.30)$$

Die periodischen Schwankungen der Ladungsträgerkonzentration induzieren elektrische Felder, die sich in Form von longitudinalen Wellen im Volumen ausbreiten.

Im Rahmen des Drude-Modells werden die Ladungsträger als freie Teilchen behandelt, deren Bewegung im Kristall durch Stöße behindert ist. Plasmafrequenz und Dämpfung sind:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}} \quad \text{und} \quad \gamma_p = \frac{e}{m^*\mu} \quad (3.31)$$

- n : Volumendichte der freien Ladungsträger
 m^* : effektive Masse der Ladungsträger an der Fermikante
 μ : Beweglichkeit der Ladungsträger

Alle dargestellten Berechnungen beziehen sich auf Dipolstreuung an einem isotropen, dielektrischen Medium. Um HREELS-Experimente an Multischichtsystemen, wie z.B. Heterostrukturen, numerisch behandeln zu können, muß die obige Formulierung der Dielektrischen Theorie verallgemeinert werden.

3.1.5 Die effektive dielektrische Funktion

Die dielektrische Theorie kann auf anisotrope Festkörper angewendet werden, wenn $\epsilon(\omega)$ in der Oberflächenverlustfunktion durch eine geeignete effektive dielektrische Funktion $\xi(\mathbf{q}_{||}, \omega)$ ersetzt wird.

Diese effektive dielektrische Funktion ist definiert über:

$$\xi(\mathbf{q}_{||}, \omega, z) = i \cdot \frac{\mathbf{D}(\mathbf{q}_{||}, \omega, z) \mathbf{e}_n}{\mathbf{E}(\mathbf{q}_{||}, \omega, z) \mathbf{e}_{q_{||}}} \quad (3.32)$$

Die Oberflächenverlustfunktion kann jetzt geschrieben werden als:

$$Im \left[\frac{-1}{\xi_0 + 1} \right] \quad (3.33)$$

Die energetische Lage der auftretenden Verluste ist damit gegeben durch:

$$\xi_0 \equiv \xi(\mathbf{q}_{||}, \omega, z = 0) = -1 \quad (3.34)$$

Lambin et. al. [36] konnten zeigen, daß sich diese effektive dielektrische Funktion als Lösung einer Ricattischen Differentialgleichung ergibt.

$$\frac{1}{q_{||}} \frac{d\xi(z)}{dz} + \frac{\xi^2(z)}{\epsilon(z)} = \epsilon(z) \quad (3.35)$$

Diese Differentialgleichung läßt sich lösen, wenn angenommen wird, daß es sich bei dem anisotropen Festkörper um ein System aus n homogenen, parallelen Schichten mit scharfen Grenzflächen handelt. Weiterhin muß angenommen werden, daß $\epsilon(\omega, z)$ die von z unabhängigen Werte $\epsilon_i = \epsilon(i, \omega)$ annimmt. ($i = 1, \dots, n$)

Mit diesen Annahmen ergibt sich die allgemeine Lösung der Differentialgleichung zu:

$$\xi(z) = \varepsilon \cdot \frac{c + \varepsilon \tanh(q_{||}z)}{\varepsilon + c \tanh(q_{||}z)} \quad (3.36)$$

c : Integrationskonstante

Bei einem Multischichtensystem kann für die i -te Schicht geschrieben werden:

$$\xi(z) = \varepsilon_i \cdot \frac{\xi(z_i) + \varepsilon_i \tanh[q_{||}(z - z_i)]}{\varepsilon_i + \xi(z_i) \tanh[q_{||}(z - z_i)]} \quad z_i \leq z \leq z_{i-1} \quad (3.37)$$

Setzt man $z = z_{i-1}$, dann erhält man mit der Dicke d_i der i -ten Schicht:

$$\xi(z_{i-1}) = \varepsilon_i \coth(q_{||}d_i) - \frac{[\varepsilon_i / \sinh(q_{||}d_i)]^2}{\varepsilon_i \coth(q_{||}d_i) + \xi(z_i)} \quad (3.38)$$

Führt man dieses Rekursionsverfahren fort, dann erhält man für ξ_0 :

$$\xi_0 = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + a_3 - \frac{b_3^2}{a_3 + a_4 - \dots}}} \quad (3.39)$$

$$a_i = \varepsilon_i \coth(q_{||}d_i)$$

$$b_i = \varepsilon_i / \sinh(q_{||}d_i)$$

Diese Rekursionsformel eignet sich sehr gut dazu die Verlustwahrscheinlichkeiten für Multischichtsysteme zu berechnen.

HREELS ist durch diese Möglichkeit der numerischen Behandlung von Verlustspektren eine geeignete Methode, Heterostrukturen und Übergitter zu untersuchen, die im Hinblick auf technologische Anwendungen von großem Interesse sind.

3.2 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die PES beruht auf dem Photoeffekt, bei dem Elektronen der untersuchten Probe mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Ist die Energie der Photonen ausreichend groß, so können Elektronen emittiert werden, welche dann bezüglich ihrer kinetischen Energie spektroskopiert werden. Mit Hilfe der PES lassen sich Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und die chemische Umgebung des untersuchten Materials ziehen. Abb. 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der Photoemissionsspektroskopie.

Je nach Energie der verwendeten Strahlung unterscheidet man zwischen UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), bei der ultraviolettes Licht zur Anregung der Elektronen dient, und XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), bei der

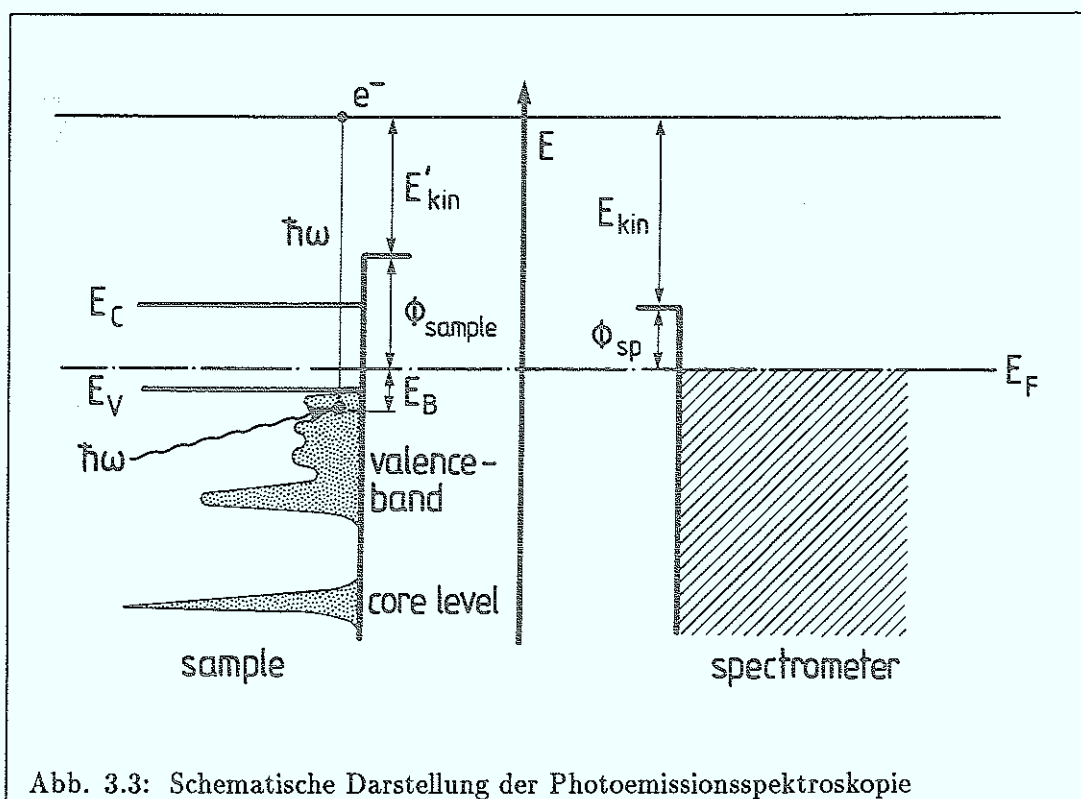


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Photoemissionsspektroskopie

die Anregung durch Röntgenstrahlung erfolgt. In dem Bereich mittlerer Anregungsenergien spricht man häufig von der SXPS (Soft-XPS).

Als Strahlungsquelle benutzt man für typische UPS-Anwendungen differentiell gepumpte Gasentladungslampen. Für die XPS finden in der Regel charakteristische Röntgenlinien von Metallen (Al, Mg, etc.) Verwendung.

Neben diesen experimentell im Labor zu realisierenden Anordnungen gewinnen zunehmend Elektronensynchrotrons als Quelle zur Erzeugung durchstimmbarer und monochromatischer Anregungsstrahlung an Bedeutung.

3.2.1 Das Drei-Stufen-Modell

Eine anschauliche Beschreibung der PES erfolgt in einem Modell, in dem der Photoemissionsprozeß in drei voneinander unabhängige Schritte gegliedert wird [39].

1. Optische Anregung eines Elektrons von einem Anfangszustand in einen Endzustand des Festkörpers
2. Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche

3. Emission des Elektrons von der Oberfläche in das Vakuum

Im Rahmen des Drei-Stufen-Modells wird jeder dieser drei Schritte als unabhängig von den anderen betrachtet. Die quantenmechanische Formulierung dieser Annahme besteht darin, daß die Wahrscheinlichkeit für Photoemission sich multiplikativ aus den drei Wahrscheinlichkeiten für diese Zwischenschritte zusammensetzt.

A) Optische Anregung

Der Festkörper befindet sich ohne Anlegen eines äußeren Feldes in seinem Grundzustand, der durch den Ein-Teilchen-Hamiltonoperator H_0 beschrieben wird. Die Wechselwirkung des Elektronensystems mit dem periodischen Strahlungsfeld, das charakterisiert ist durch das Vektorpotential

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.40)$$

wird als kleine Störung H_1 in den Hamiltonoperator des Systems integriert [40].

$$H = H_0 + H_1 \quad (3.41)$$

$$H_1 = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2 \quad (3.42)$$

Mit der Eichung $\Phi = 0$ sowie unter Vernachlässigung von Mehrphotonenprozessen, die verursacht werden durch Terme, die proportional zu $|\mathbf{A}|^2$ sind, hat die Störung H_1 in Dipolnäherung folgende Gestalt:

$$H_1 = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \quad (3.43)$$

Mit diesem Modell-Hamiltonian ergibt sich aus der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung ('Fermis Goldene Regel') ein Ausdruck für den Photostrom $\mathbf{J}$ der detektierten Elektronen mit kinetischer Energie E .

$$\mathbf{J}(E, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega) \quad (3.44)$$

M_{fi} bezeichnet das Übergangsmatrixelement für die Anregung eines Elektrons von dem Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$.

$$M_{fi} = \langle f | H_1 | i \rangle \quad (3.45)$$

$|i\rangle$ und $|f\rangle$ sind Eigenfunktionen des ungestörten Systems.

Die δ -Funktion sichert die Energieerhaltung bei der optischen Anregung. Die Struktur der Photoemissionsspektren wird im wesentlichen durch die Zustandsdichte der besetzten Anfangszustände bestimmt. Das Übergangsmatrixelement

bewirkt eine Intensitätsmodulierung der Spektren. Das Matrixelement M_{fi} läßt sich mit Hilfe der Kommutatorrelation

$$[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A}) \quad (3.46)$$

umschreiben zu [41]:

$$M_{fi} = \langle f | 2\mathbf{A}\mathbf{p} - i\hbar\nabla\mathbf{A} | i \rangle \quad (3.47)$$

Der Term $\nabla\mathbf{A}$ beinhaltet den Beitrag der Oberfläche zum Photostrom, da für die Divergenz von $\mathbf{A}$ gilt:

$$\nabla\mathbf{A} \propto \hat{\mathbf{E}}\nabla\epsilon \quad (3.48)$$

Der Gradient der dielektrischen Funktion liefert aber nur Beiträge bei dem Übergang des Elektrons vom Festkörper in das Vakuum. Im Volumen ist die Divergenz des Vektorpotentials identisch Null. Vernachlässigt man den Einfluß des Feldes an der Oberfläche auf den Photostrom, so ergibt sich für das Matrixelement M_{fi} :

$$M_{fi} \propto \langle f | \mathbf{A}\mathbf{p} | i \rangle \quad (3.49)$$

Da die Wellenlängen der verwendeten Strahlung zumindestens für die UPS groß gegen atomare Dimensionen sind, variiert das Vektorpotential auf atomarer Längenskala nur geringfügig, weshalb man es im Volumen als räumlich konstant annehmen kann. Unter Verwendung der Kommutatorrelation erhält man so einen einfachen Ausdruck für das Übergangsmatrixelement:

$$M_{fi} \propto \langle f | \nabla V | i \rangle \cdot \mathbf{A}_0 \quad (3.50)$$

V bezeichnet das effektive Einteilchenpotential des ungestörten Systems. Die Einteilchenzustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ lassen sich bei einem periodischen Festkörper durch sogenannte Blochwellen darstellen.

$$|n, \mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

Wählt man zusätzlich noch die Fourierdarstellung des Potentials V in Komponenten des reziproken Gittervektors $\mathbf{G}_B$, so erhält man für das Übergangsmatrixelement folgenden Ausdruck:

$$M_{fi} \propto \sum_{\mathbf{G}_B} \langle u_{f,\mathbf{k}_f} | \mathbf{G}_B V_{\mathbf{G}_B} | u_{i,\mathbf{k}_i - \mathbf{G}_B} \rangle \cdot \mathbf{A}_0 \quad (3.52)$$

Der obigen Gleichung ist zu entnehmen, daß neben der bereits erwähnten Energieerhaltung auch die Quasiimpulserhaltung gewährleistet sein muß.

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (3.53)$$

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_B \quad (3.54)$$

In einem Festkörper sind daher nur direkte Anregungen und Umklapprozesse als Folge der Elektron-Photon-Wechselwirkung möglich.

B) Transport zur Oberfläche

Die Elektronen werden bei ihrem Transport zur Oberfläche an Phononen, Plasmonen, Elektronen und Löchern gestreut. Die detektierten Elektronen setzen sich daher zusammen aus einem elastisch gestreuten Anteil und einem inelastisch gestreuten Anteil. Die inelastisch gestreuten Elektronen erzeugen in den Photoemissionsspektren einen Untergrund an sogenannten Sekundärelektronen. Die Streuprozesse verringern die Intensität des Photostroms im Außenraum der Probe. Die Zahl der emittierten Elektronen der Energie E ist von der Dicke d der durchtretenen Schicht abhängig und gehörrt einem Exponentialgesetz:

$$I(E, d) = I_0(E) e^{-d/(\lambda \cos \alpha)} \quad (3.55)$$

α : Winkel der Austrittsrichtung zur Oberflächennormalen

λ : Inelastische mittlere freie Weglänge (IMPF)

λ ist eine phänomenologische Größe, welche die Streuprozesse im Festkörper statistisch beschreibt. λ hängt im wesentlichen von der kinetischen Energie der Elektronen ab und variiert nur wenig mit den materialspezifischen Eigenschaften der untersuchten Probe [42]. Der Verlauf von $\lambda(E)$ (Abb. 3.4) ist näherungsweise gegeben durch:

$$\lambda(E) = AE^{-2} + BE^{1/2} \quad (3.56)$$

A, B: materialabhängige Parameter

Der Abb. 3.4 ist zu entnehmen, daß UPS mit Anregungsenergien von typischerweise 10-50 eV eine sehr oberflächensensitive Meßmethode ist. Die Austrittstiefe der Photoelektronen beträgt hier etwa 5-10 Å. Für die XPS liegt $\lambda(E)$ zwischen 20 und 50 Å.

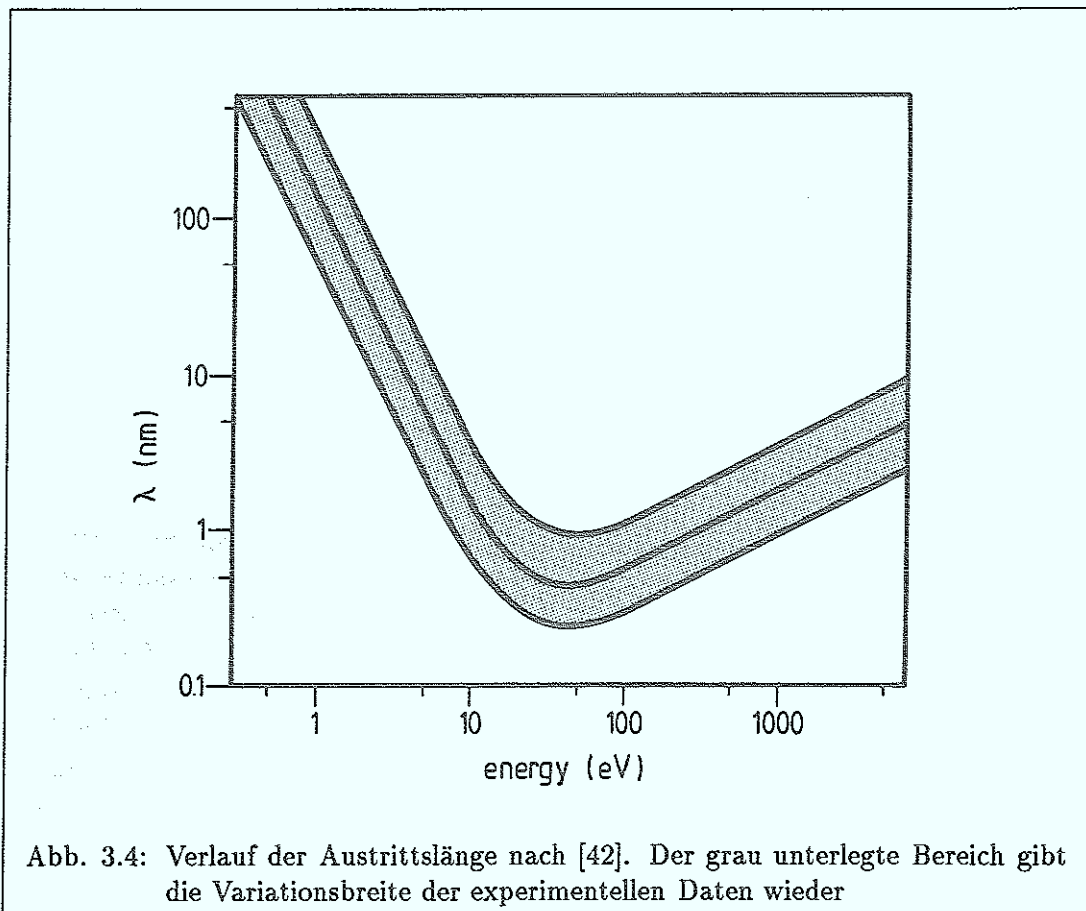
C) Verlassen des Festkörpers

Im letzten Schritt des Drei-Stufen-Modells verlassen die Elektronen den Festkörper. Hierdurch erleiden sie an der Oberfläche einen Energieverlust in Höhe der Austrittsarbeit $e\Phi$. Zudem werden die Elektronen an dem zweidimensionalen Oberflächenpotential gebeugt. Die zur Oberfläche parallele Komponente des Wellenvektors der Elektronen kann dabei um einen reziproken Gittervektor $\mathbf{G}_S$ der Oberfläche geändert werden.

$$\mathbf{k}_{ex||} = \mathbf{k}_{f||} + \mathbf{G}_S \quad (3.57)$$

Aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz an der Oberfläche ist die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche unbestimmt.

Kombiniert man die obige Gleichung mit den unter A) erhaltenen Gleichungen



für die Energie- und Quasiimpulserhaltung, so ergibt sich die Bindungsenergie und die Parallelkomponente des ungestreut emittierten Elektrons.

$$E_B = \hbar\omega - E'_{kin} - e\Phi \quad (3.58)$$

$$k_{i||} = k_{ex||} - G_{B||} - G_S \quad (3.59)$$

E'_{kin} : gemessene kinetische Energie des Elektrons

$G_{B||}$: Komponente des reziproken Volumengitters parallel zur Oberfläche

Die Angabe von E_B bezieht sich auf das Fermi-niveau als Referenz.

3.2.2 Aspekte der Vielteilchentheorie

Die bisherigen Betrachtungen stützten sich auf das Modell eines Systems von N unterscheidbaren und nicht wechselwirkenden Elektronen. Die Wellenfunktion dieses N -Teilchensystems läßt sich schreiben als

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.60)$$

$\phi_i(\mathbf{r}_i)$ ist die Einteilchenwellenfunktion des i -ten Elektrons am Ort $\mathbf{r}_i$. Dementsprechend ergibt sich für die Energie des Systems:

$$E(N) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (3.61)$$

Im einem Photoemissionsexperiment wird ein Elektron aus diesem N -Teilchensystem entfernt. Die Bindungsenergie dieses Elektrons ist:

$$E_B = E(N) - E(N-1) \quad (3.62)$$

Das obige Modell ist natürlich nicht korrekt, da es fundamentale Symmetrieeigenschaften eines fermionischen Ensembles (Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion bei Austausch von zwei Fermionen) nicht berücksichtigt und zudem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt. Mit einem Ansatz für die N -Teilchen-Wellenfunktion nach Hartree-Fock ergeben sich die Energieniveaus ϵ_i der N Elektronen in Abhängigkeit von den anderen $(N-1)$ Elektronen. Die Entfernung eines dieser Elektronen aus diesem System induziert eine Neuordnung der $(N-1)$ verbleibenden Elektronen. Ursache hierfür ist die Wechselwirkung der $(N-1)$ Elektronen mit dem durch Photoemission erzeugten Loch. Das System relaxiert in den Grundzustand der $(N-1)$ Elektronen mit der Energie $E'(N-1)$. Die Differenz $E(N-1) - E'(N-1)$ bezeichnet man als die Relaxationsenergie E_R . Diese Energie wird auf das emittierte Elektron in Form von zusätzlicher kinetischer Energie übertragen. Ausnahmen hiervon sind zu erwarten, wenn das System nicht vollständig relaxiert. Das ist der Fall, wenn während der Relaxation Phononen, Plasmonen, etc. angeregt werden. Auf das emittierte Elektron wird dann nur ein Teil der Relaxationsenergie übertragen. In den Photoemissionsspektren wirkt sich das in Form von sogenannten 'Satelliten-Peaks' aus.

Die Relaxation kann über einen angeregten Zwischenzustand des $(N-1)$ -Elektronensystems führen, bei dem ein Elektron dieses Systems in einen energetisch höheren Zustand angeregt wird. Der im Photoemissionsspektrum dadurch erzeugte Satelliten-Peak wird als 'shake up' bezeichnet.

Reicht die Relaxationsenergie aus um ein zweites Elektron aus dem System zu entfernen, so wird im Photoemissionsspektrum ein Satelliten-Peak erzeugt, den man als 'shake off' bezeichnet [43].

Neben diesen Effekten, die auf die Struktur der elektronischen Endzustände zurückzuführen sind, gibt es auch Effekte, die mit der Struktur der Anfangszustände der Photoelektronen verknüpft sind. In diesem Zusammenhang kann es zu Verschiebungen in den Photoemissionsspektren kommen, die auf Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und einem Adsorbat an der Oberfläche zurückzuführen sind. ('chemical bonding shift')

3.2.3 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Die UPS eignet sich sehr gut zum Studium der elektronischen Bandstrukturen im Volumen und an der Oberfläche eines Festkörpers aufgrund des großen Wirkungsquerschnittes für die Absorption des UV-Lichts von den Elektronen im Valenzband.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die He-I Linie ($h\nu = 21.21$ eV) für die optische Anregung der Elektronen verwendet. Die niederenergetische Strahlung regt Elektronen von besetzten Valenzbandzuständen in unbesetzte Zustände oberhalb des Ferminiveaus an. Die mit UPS aufgenommene Intensitätsverteilung wird daher stark von der Struktur der Endzustände modelliert. Die entscheidende Größe für das Verständnis von Valenzbandspektren ist daher die Elektronenverteilung der kombinierten Zustandsdichte, die sogenannte 'Electron Distribution of the Joint Density of States ($P(E, \omega)$)'. Sie ist definiert als

$$P(E, \omega) = \frac{1}{(8\pi)^3} \sum_{i,j} \int d^3k \delta(E_i(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \cdot \delta(E_i(\mathbf{k}) - E) \quad (3.63)$$

Die Summation erstreckt sich über alle besetzten Bänder j und alle unbesetzten Bänder i , deren energetischer Abstand $\hbar\omega$ beträgt.

Bei der Epitaxie können in Abhängigkeit von den Wachstumsparametern unterschiedliche Eisensilizidphasen entstehen, die durch ihre charakteristischen Valenzbandspektren identifiziert werden können. In metallischen Systemen sind bei $T=0$ K alle Elektronenzustände bis zum Ferminiveau besetzt. Hieraus ergibt sich für die UPS die Möglichkeit, metallische Phasen durch ihre hohe Zustandsdichte am Ferminiveau zu identifizieren. In halbleitenden Phasen liegt das Ferminiveau in der Bandlücke, so daß die Zustandsdichte am Ferminiveau sehr gering ist.

3.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS ermöglicht eine qualitative und quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probe im oberflächennahen Bereich (≤ 50 Å).

Der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation mit Röntgenphotonen von Elektronen in Rumpfniveauständen ist größer als für die Photoionisation von Elektronen im Valenzband. Diese Elektronen werden in die quasi-kontinuierlich verteilten Endzustände angeregt. Eine Modulation der Endzustände, wie sie zum Verständnis der UP-Spektren nötig war, kann hier vernachlässigt werden.

Die Spektroskopie der energetisch tief liegenden Rumpfniveaus wird durch folgende Punkte ermöglicht:

1. Die Rumpfniveaus der Elemente haben deutlich voneinander verschiedene Bindungsenergien.
2. In Abhängigkeit von der chemischen Umgebung sind merkliche Verschiebungen dieser Bindungsenergien, sogenannte 'chemical shifts', zu beobachten.

3. Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation ist nahezu unabhängig von dem Bindungszustand der Elemente.

Als Quelle für die Röntgenstrahlung dient eine Aluminiumanode, welche die charakteristische $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung emittiert, deren Photonen eine Energie von 1486.6 eV haben.

Während die UP-Spektren im Rahmen eines Ein-Teilchenmodells interpretiert werden können, sind für das Verständnis der XP-Spektren die im vorigen Abschnitt beschriebenen Vielteilcheneffekte von großer Bedeutung.

Um die experimentell ermittelte Bindungsenergie eines Photoelektrons mit der Energie des gebundenen Elektrons im Grundzustand vergleichen zu können, sind eine Reihe von Korrekturen vorzunehmen. Eine exakte Analyse dieser Korrekturen ist in der Regel außerordentlich kompliziert, daher zieht man in der Praxis Referenzspektren von Proben mit bekannter Stöchiometrie zum Vergleich heran. Eine umfangreiche Datensammlung befindet sich in [44].

Im Rahmen dieser Arbeit diente XPS zum einen dazu die Eisensilizide hinsichtlich möglicher Kontaminationen durch Kohlenstoff und Sauerstoff zu analysieren und zum anderen zur Kontrolle der Stöchiometrie im oberflächennahen Bereich. Der Zusammenhang zwischen der Intensität I des Peaks eines Rumpfniveauelektrons im XP-Spektrum und der zugehörigen effektiven atomaren Konzentration c_{eff} des Elements, ist gegeben durch [45]:

$$I(Z, a, h\nu) \propto \sigma(Z, a, h\nu) \cdot \lambda(E) \cdot S(E) \cdot c_{eff}(Z) \quad (3.64)$$

- Z : Ordnungszahl des Elements
 a : Rumpfniveau
 σ : Wirkungsquerschnitt für Photoionisation
 λ : Austrittslänge
 S : Effizienz des Spektrometers
 E : Kinetische Energie des Photoelektrons

In die obige Gleichung geht die effektive atomare Konzentration ein, da die Intensität eines Signals eine Mittelung der Verteilung eines Elements innerhalb der Austrittslänge der zugehörigen Photoelektronen darstellt. Die effektive atomare Konzentration ist definiert als:

$$c_{eff} = \int_0^\infty dx \lambda^{-1} c(x) e^{-x/\lambda} \quad (3.65)$$

$c(x)$: atomare Konzentration in der Schichttiefe x

Zur quantitativen Analyse wurden aufgrund der in etwa gleichen Austrittslängen der Photoelektronen [42] die Linien von Si2p (FeSi_2 : $\lambda=17.1 \text{ \AA}$) und Fe3p (FeSi_2 : $\lambda=17.4 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Intensitäten dieser Linien wurden mit Hilfe einer Software bestimmt, die das Fitten von Photoemissionsspektren ermöglicht [46]. Aus dem Verhältnis der Linienintensitäten konnte so die Stöchiometrie der Eisensilizide im oberflächennahen Bereich bestimmt werden.

3.3 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung von niederenergetischen Elektronen ist eine sehr weit verbreitete Methode zur Charakterisierung der Struktur von Festkörperoberflächen.

In einem LEED-Experiment werden Elektronen im Ultrahochvakuum mit Hilfe einer geeigneten Elektronenoptik gebündelt und monochromatisiert. Die an der Probenoberfläche gebeugten Elektronen werden in der Regel auf einem Fluoreszenzschirm detektiert. Diese Elektronen besitzen Energien von typischerweise 20-200 eV und eignen sich daher sehr gut zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen, da die Wellenlänge der Elektronen mit atomaren Abständen vergleichbar ist. Zudem werden sie wegen ihrer geringen Austrittslänge von rund 3 bis 4 Å fast ausschließlich an Oberflächenatomen gestreut, so daß LEED eine äußerst oberflächensensitive Charakterisierungsmethode ist.

3.3.1 Kinematische Theorie

Die Grundannahme der Kinematischen Theorie ist die ideale zweidimensionale Oberflächenstruktur, an der die Elektronen gebeugt werden. Vernachlässigt wird hierbei die endliche Eindringtiefe in den Festkörper und die damit verbundene Mehrfachstreuung, die erst im Rahmen der sehr viel komplexeren Dynamischen Theorie behandelt werden kann.

Beschreibt $|k_0\rangle$ den Zustand eines Elektrons mit Impuls k_0 , das an dem Potential V in den Zustand $|k\rangle$ gestreut wird, so ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für diesen Streuvorgang [33]:

$$W_{k_0,k} = \langle k | V | k_0 \rangle \quad (3.66)$$

Das Potential V kann in Ortsbasis dargestellt werden als Wechselwirkungspotential der freien Elektronenwelle am Ort $\mathbf{r}$ mit den Atomen auf den Gitterpunkten $\mathbf{R}_n$.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (3.67)$$

Wählt man für die Wellenfunktion der freien Elektronen mit Impuls k_0 bzw. k ebene Wellen, so läßt sich die Wahrscheinlichkeitsamplitude $W_{k_0,k}$ schreiben als:

$$\begin{aligned} W_{k_0,k} &\propto \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} \\ &= \sum_n \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (3.68)$$

Setzt man: $\mathbf{r} - \mathbf{R}_n = \mathbf{X}_n$, dann folgt

$$W_{k_0, k} \propto \sum_n e^{i\mathbf{R}_n(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})} \underbrace{\int d^3 X_n e^{i\mathbf{X}_n(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})} v(\mathbf{X}_n)}_{f_n}$$

$$W_{k_0, k} = \sum_n f_n e^{i\mathbf{R}_n(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})} \quad (3.69)$$

f_n bezeichnet hier den Atomfaktor.

Bei Beugung an zweidimensionalen Strukturen können die Atomfaktoren f_n durch den Strukturfaktor F ersetzt werden. Ferner läßt sich $\mathbf{R}_n$ mit den Gittervektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ darstellen als $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$. Wird das zweidimensionale Gitter aufgespannt durch $M \cdot N$ Gitterpunkte, so folgt dann für $W_{k_0, k}$:

$$\begin{aligned} W_{k_0, k} &\propto F \sum_{n_1=1}^M e^{in_1 \mathbf{a}_1(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})} \sum_{n_2=1}^N e^{in_2 \mathbf{a}_2(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})} \\ &= F \cdot G \end{aligned} \quad (3.70)$$

G bezeichnet man als den Gitterfaktor, der für streng periodische Strukturen weiter ausgewertet werden kann [43].

$$G = \frac{\sin[\frac{1}{2}M\mathbf{a}_1(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})]}{\sin[\frac{1}{2}\mathbf{a}_1(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})]} \cdot \frac{\sin[\frac{1}{2}N\mathbf{a}_2(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})]}{\sin[\frac{1}{2}\mathbf{a}_2(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})]}$$

Für die Intensität des auf dem Fluoreszenzschirm erzeugten Interferenzbildes gilt:

$$I \propto |W_{k_0, k}|^2 \propto |F|^2 |G|^2 \quad (3.71)$$

Dementsprechend liegen die Interferenzmaxima bei den Polstellen von G , aus denen sich die Bragg-Bedingungen für konstruktive Interferenz ergeben.

$$\frac{1}{2} \mathbf{a}_1(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) = h_1 \pi \quad (3.72)$$

$$\frac{1}{2} \mathbf{a}_2(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) = h_2 \pi \quad (3.73)$$

Mit $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \mathbf{s}$ ($\mathbf{s}$ ist der Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung der Elektronenwelle) lassen sich die Bragg-Bedingungen umschreiben zu:

$$\mathbf{a}_1(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) = h_1 \lambda \text{ und } \mathbf{a}_2(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) = h_2 \lambda \quad (3.74)$$

Mit der Definition der reziproken Gittervektoren $\mathbf{g}^* = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^*$ ($\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$) lassen sich die Bragg-Bedingungen mit dem Ansatz $\lambda^{-1}(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) = \mathbf{g}^*$ erfüllen.

Demnach ist das Beugungsbild im LEED die direkte Abbildung des reziproken

Gitters der Oberfläche.

Weiterhin ist dem Ausdruck für G zu entnehmen, daß die maximale Intensität des Beugungsbildes in erster Näherung proportional ist zum Quadrat der Anzahl der interferenzfähigen Gitterpunkte $M \cdot N$.

$$I_{max} \propto (M \cdot N)^2 \quad (3.75)$$

3.3.2 Die Transferweite

In einem realen LEED-Experiment sind die aus der Quelle emittierten Elektronen nicht monoenergetisch, sondern besitzen eine Energieunschärfe ΔE . Ferner besitzt der Elektronenstrahl die Strahldivergenz β . Zudem ist davon auszugehen, daß die Elektronen, die innerhalb eines durch diese experimentellen Größen bestimmten Bereiches der Oberfläche auftreffen, eine feste Phasenbeziehung zueinander haben und damit zur Interferenz fähig sein. Die Größe dieses Kohärenzbereiches wird Transferweite t_w genannt und läßt sich mit der Wellenlänge λ der Elektronen nach [47] abschätzen.

$$t_w \approx \frac{\lambda}{\beta \sqrt{1 + (\Delta E/2E)^2}} \quad (3.76)$$

Mit den typischen Werten eines LEED-Systems ergeben sich hieraus Transferweiten von ca. 5-10 nm bei Elektronenenergien von ca. 100 eV.

Bereiche der Oberfläche, die nicht innerhalb dieser Transferweite t_w liegen, können sich durch inkohärente Überlagerung im LEED-Bild bemerkbar machen.

3.4 Rutherford Rückstreuung (RBS)

RBS ist ein quasi-zerstörungsfreies Verfahren, mit dem tiefenaufgelöst die chemische Zusammensetzung eines Schichtensystems bestimmt werden kann.

Hierzu werden He^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von ca. 2 MeV an einer Probe gestreut und die unter einem Winkel $\vartheta = 170^\circ$ zurückgestreuten Ionen bezüglich ihrer kinetischen Energie spektroskopiert. Dieser Vorgang kann als elastische Streuung der Ionen am Coulombpotential der Targetkerne beschrieben werden, wenn

- die Projektilenergie so groß ist, daß Abschirmeffekte durch Elektronen nicht berücksichtigt werden müssen und
- die Projektilenergie wiederum so klein ist, daß keine Kernreaktionen induziert werden.

Die Energie der an der Oberfläche zurückgestreuten Projektile beträgt

$$E_R = k \cdot E_0 \quad (3.77)$$

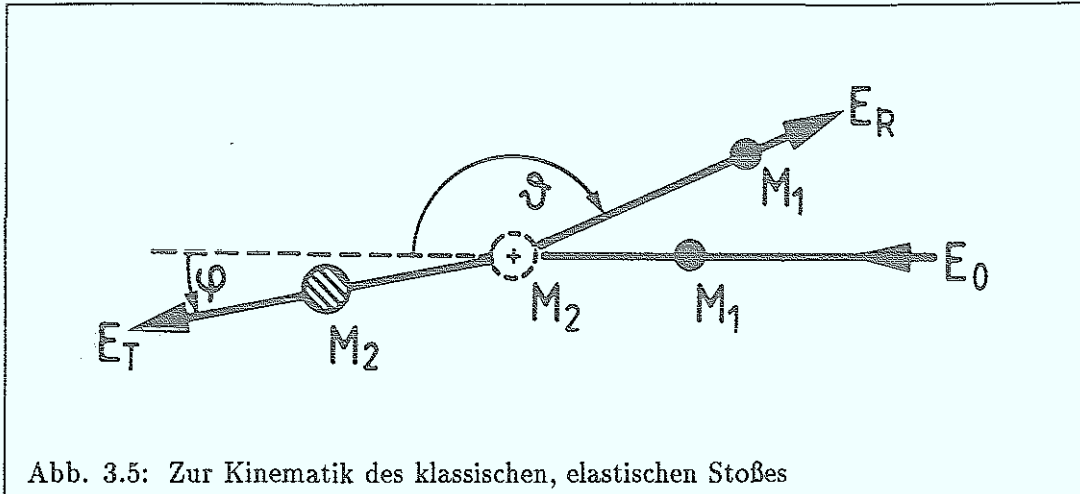


Abb. 3.5: Zur Kinematik des klassischen, elastischen Stoßes

k bezeichnet hierbei den kinematischen Faktor [48].

$$k = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2} + M_1 \cos \vartheta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.78)$$

M_1 : Masse des He-Ions

M_2 : Masse des Targetkerns

Die Messung von E_R ermöglicht demnach bei bekanntem ϑ und M_1 eine Elementidentifikation (s. Abb. 3.5). In den Spektren erfolgt diese aus den hochenergetischen Einsatzpunkten der Signale.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Streuprozess in das Raumwinkelement $d\Omega$ führt, ist gegeben durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Im Fall der Rutherfordstreuung ergibt sich dieser zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi \epsilon_0 E} \right)^2 \left[\sin^{-4}(\vartheta/2) - 2 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2} \right) + \dots \right] \quad (3.79)$$

Treffen Q Ionen auf ein Target der Dicke x und atomarer Dichte n , dann ergibt sich die Anzahl der Ionen, die in den Akzeptanzwinkel $\Delta\Omega$ des Detektors gestreut werden zu [49]:

$$H = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_E \cdot Q \cdot \frac{x}{\cos \vartheta} \cdot \Delta\Omega \cdot n \quad (3.80)$$

Demnach ergibt sich aus dem Verhältnis der Signalhöhen in einem Spektrum die Stöchiometrie der Probe.

Neben der elastischen Wechselwirkung der Projektile mit den Kernen der Targetatome kommt es auch zu inelastischer Wechselwirkung der Projektile mit den freien und gebundenen Elektronen in der Probe, die sich in sehr vielen kleinen

Energieverlusten widerspiegelt, da sie wahrscheinlicher ist, als die elastische Coulombstreuung.

Zweckmäßig ist die Einführung einer wohldefinierten statistischen Größe, die den differentiellen Energieverlust der Projektile pro zurückgelegter Weglänge in der Probe beschreibt.

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{Kerne}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{Elektronen}} \quad (3.81)$$

Wird ein Projektil nicht an der Oberfläche der Probe zurückgestreut, sondern von Atomen innerhalb der Probe, so ergibt sich für dieses Projektil ein Energieverlust sowohl beim Eindringen in die Probe bis zu der erreichten Schichttiefe, als auch beim Verlassen der Probe. In Oberflächennäherung gilt:

$$\Delta E \approx 2 \cdot \frac{dE}{dx} \cdot \Delta x \quad (3.82)$$

Im Rahmen der Oberflächennäherung ergibt sich aus dem Energieverlust ΔE (bezogen auf E_0) die Probentiefe Δx , in der der Streuprozess erfolgte, was eine Tiefenprofilanalyse der Proben ermöglicht.

Der Energieverlust der Projektile ist bestimmt durch stochastische Prozesse, die unmittelbar zur Folge haben, daß auch bei einem monoenergetischen Ionenstrahl die gestreuten Ionen nicht alle denselben Energieverlust erleiden. Diese Verschmierung der Verlustenergie, die auch als 'straggling' bezeichnet wird, führt zu einer prinzipiell begrenzten Tiefen- und Massenauflösung von RBS.

3.4.1 Das Channeling

Das Streupotential ergibt sich aus der Überlagerung des Coulombpotentials der Targetkerne und dessen Abschirmung durch Elektronen. Eine gute Beschreibung ergibt sich durch ein 'Thomas-Fermi-Potential'.

Diese Form des Streupotentials ist von zentraler Bedeutung für das 'Channeling', welches Aussagen über die Kristallinität von Schichtsystemen ermöglicht. Im Gegensatz zu amorphen Schichten besitzen kristalline Schichten ausgezeichnete Kristallrichtungen. Für die Messung des Channeling werden die Proben mit einer niedrig indizierten Kristallrichtung parallel zu dem einfallenden Ionenstrahl ausgerichtet. Ein Teil der Ionen wird dann zwischen den Atomreihen durch das Gitterpotential geführt (gechannelt) und im Vergleich zu einer zufällig gewählten Kristallrichtung (Random) nimmt die Rückstreurrate der Ionen ab (s. Abb. 3.6). Diese Rückstreurrate ist in Channeling-Geometrie umso geringer, je besser die Kristallinität der untersuchten Probe ist. Die Trajektorien der gechannelten Projektile sind keine Geraden, da sie unter Kleinwinkelstreuung am Thomas-Fermi-Potential der Atome durch das Kristallgitter geführt werden. Die maßgebliche Größe ist hierbei das 'Minimum Yield' χ_{min} , das sich aus dem Verhältnis der Signalhöhen in Channeling- und Randomorientierung der Probe ergibt.

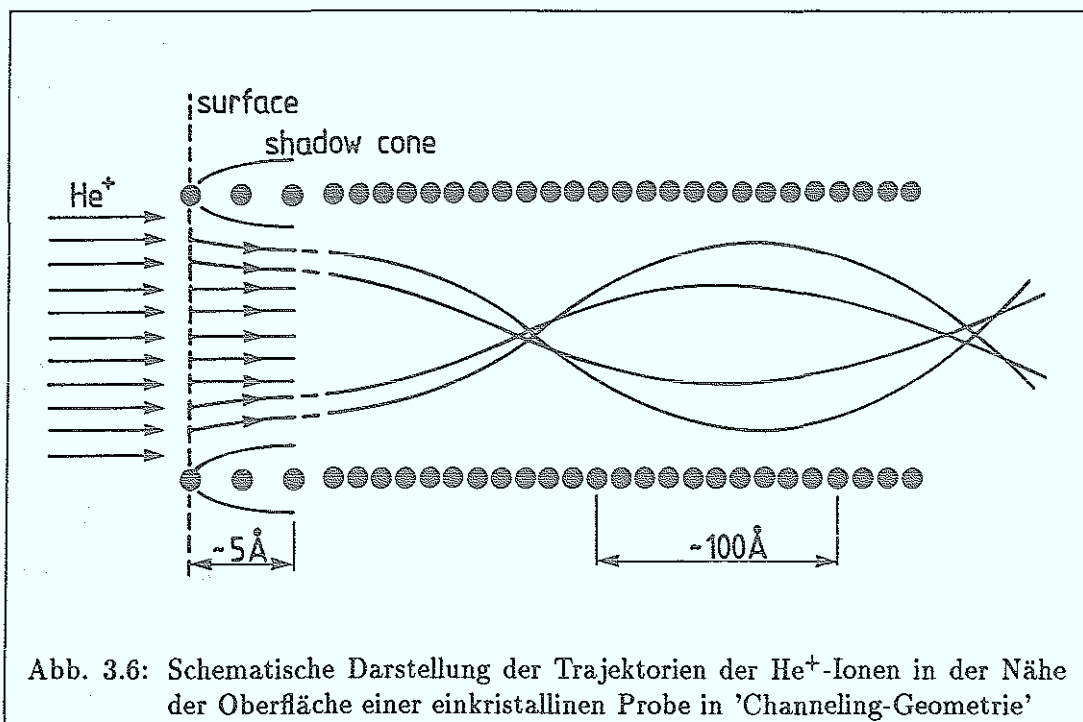


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Trajektorien der He^+ -Ionen in der Nähe der Oberfläche einer einkristallinen Probe in 'Channeling-Geometrie'

3.5 Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)

Die PDS ist ein hochempfindliches Verfahren zur Bestimmung des relativen optischen Absorptionskoeffizienten α im Energiebereich 0.4-1.8 eV.

Unter Verwendung einer gepulsten Halogen-Lichtquelle in Kombination mit der Lock-In Meßtechnik kann $\alpha \cdot d$ im Bereich $10^{-4} - 10^{-5}$ bestimmt werden [50] (d : Schichtdicke der Probe). Hierzu wird die Probe mit Licht der Intensität I_0 bestrahlt. Für die in der Schicht der Dicke d absorbierte Intensität gilt:

$$I_{\text{abs}} = I_0 (1 - e^{-\alpha d}) \approx I_0 \cdot \alpha d \quad \text{für} \quad \alpha d \ll 1 \quad (3.83)$$

Die aus dem Halogenlicht absorbierte Leistung erwärmt die Probe und da sich die Probe während der Messung in einem Detektormedium befindet, bildet sich in diesem Medium ein Temperaturgradient aus, der wiederum eine Änderung im Brechungsindex des Mediums zur Folge hat. In erster Näherung gilt:

$$\Delta n \approx \frac{\partial n}{\partial T} \cdot \Delta T \quad (3.84)$$

Ein Laserstrahl, der ursprünglich in einem Abstand von ca. $50 \mu\text{m}$ parallel zur Probenoberfläche verlief, wird durch die Änderung des Brechungsindex abgelenkt, so daß diese Ablenkung ein Maß für die von der Probe absorbierten Leistung ist (Abb. 3.7).

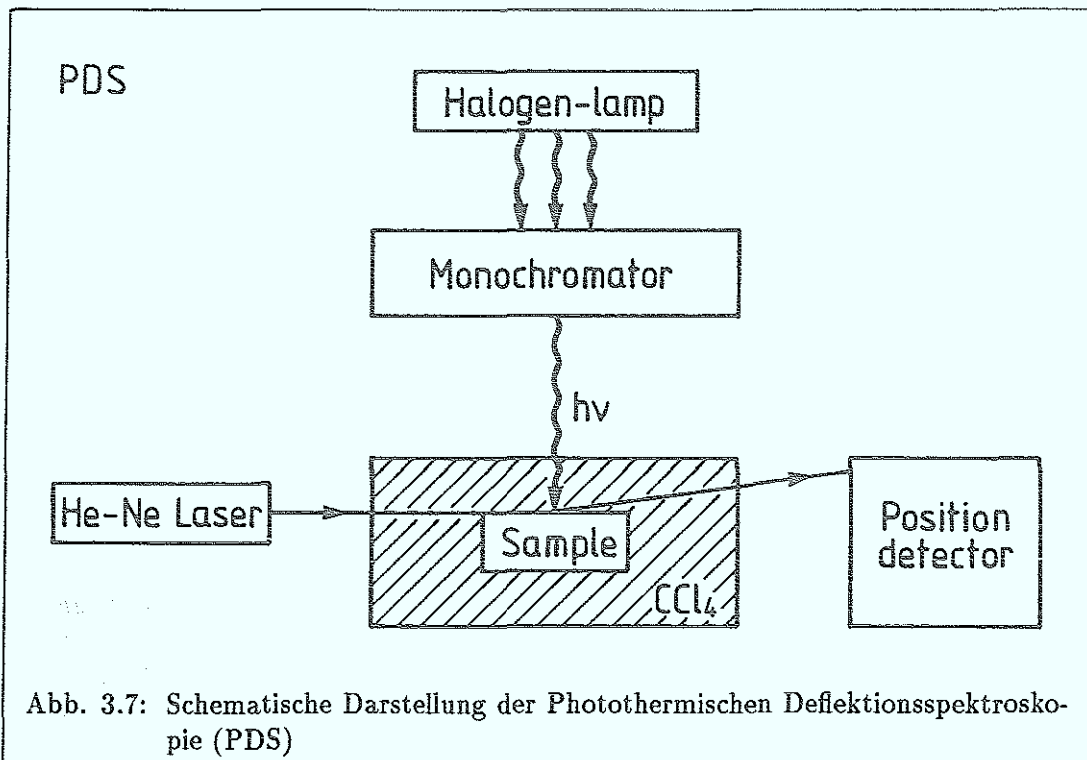


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS)

Als Detektormedium bietet sich CCl_4 an, da es zum einen in dem beobachteten Energiebereich nicht absorbiert und zum anderen $\frac{\partial n}{\partial T}$ groß ist.

Eine wichtige Bedeutung von PDS für halbleitende Schichten besteht darin, daß sich mit diesem Verfahren Bandlückenenergien bestimmen lassen, da Halbleiter für $h\nu \rightarrow E_{\text{gap}}$ einen sprunghaften Anstieg von α um bis zu mehrere Zehnerpotenzen zeigen.

Bei direkten Halbleitern werden zunächst Elektronen vom Γ -Punkt des Valenzbandes durch Absorption von Photonen mit $h\nu > E_{\text{gap}}^{\text{dir}}$ in das Leitungsband angeregt. Dieser einstufige Prozeß kann mit der 1. Ordnung Störungstheorie behandelt werden [51]. In unmittelbarer Nähe der Absorptionskante gilt:

$$\alpha \cdot h\nu \propto \sqrt{h\nu - E_{\text{gap}}^{\text{dir}}} \quad (3.85)$$

Bei indirekten Halbleitern befindet sich das Minimum des Leitungsbandes nicht am Γ -Punkt der Brillouinzone. Aus Gründen der Impulserhaltung sind elektronische Interbandübergänge nur unter Beteiligung von Phononen oder Kristalldefekten möglich. Betrachtet man ausschließlich perfekte Kristalle, so ist ein indirekter Bandübergang nur unter Absorption oder Emission eines Phonons möglich. Dieser zweistufige Prozeß kann mit der 2. Ordnung Störungstheorie behandelt werden.

Erfolgt der indirekte Bandübergang unter Absorption eines Phonons, so ist das Übergangsmatrixelement für diesen quantenmechanischen Prozeß proportional

zur Besetzungsdichte der Phononen $n(\omega, T)$.

Da die Phononen der Bose-Einstein-Statistik gehorchen, gilt:

$$n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Für den optischen Absorptionskoeffizienten ergibt sich demnach:

$$\alpha \propto \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \cdot (h\nu + \hbar\omega - E_{gap}^{ind})^2 \quad (3.86)$$

Erfolgt der indirekte Bandübergang unter Emission eines Phonons, so ist das Übergangsmatrixelement proportional zu $[n(\omega, T) + 1]$.

In diesem Fall gilt:

$$\alpha \propto \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \cdot (h\nu - \hbar\omega - E_{gap}^{ind})^2 \quad (3.87)$$

Mit Hilfe der PDS wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob das β -FeSi₂ ein direkter oder ein indirekter Halbleiter ist. Diese Fragestellung ist unmittelbar mit möglichen Anwendungen dieses Materialsystems verknüpft, da ein indirekter Halbleiter nicht als lichtemittierendes Bauelement in der Optoelektronik eingesetzt werden kann. Falls sich Ergebnisse früherer Arbeiten von Bost und Mahan [7] bestätigen lassen, so handelt es sich bei β -FeSi₂ um einen direkten Halbleiter. Mit diesem Ergebnis wären diverse Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik verbunden.

3.6 Elektrische Messungen

Die elektrischen Eigenschaften eines Materials werden im wesentlichen durch die Konzentration der Ladungsträger und deren Beweglichkeit bestimmt.

Diese Größen werden durch zwei voneinander unabhängige Messungen in einem Hallexperiment ermittelt.

3.6.1 Der Hall-Effekt

Mit Hilfe des Hall-Effektes läßt sich die Ladungsträgerkonzentration einer Probe bestimmen. Die folgende Beschreibung des Hall-Effektes ist gültig für den Fall des idealen Elektronengases in einem isotropen Festkörper [52].

Durch die Probe fließt ein elektrischer Strom I , zu dem senkrecht ein magnetisches Feld $\mathbf{B}$ angelegt wird. Durch die auf die Ladungsträger wirkende Lorentzkraft werden diese senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt und bauen hierdurch ein elektrisches Feld $\mathbf{E}$ auf. Befindet sich das System im Gleichgewicht, das durch das Verschwinden des zu I transversalen Stroms definiert ist, so gilt:

$$q \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = 0 \quad (3.88)$$

An zwei gegenüberliegenden Kontakten kann senkrecht zu I und B die Hall-Spannung U_H gemessen werden. Besitzt die Probe die Schichtdicke d , so ergibt sich die Hall-Spannung U_H zu:

$$U_H = R_H \cdot \frac{I B}{d} \quad (3.89)$$

R_H bezeichnet hierbei den 'Hall-Koeffizienten'. Wird der elektrische Strom I nur durch Elektronen erzeugt, so ergibt sich für diesen:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad n: \text{Konzentration der Elektronen} \quad (3.90)$$

Wenn der elektrische Strom nur durch Löcher erzeugt wird, so gilt:

$$R_H = \frac{1}{pe} \quad p: \text{Konzentration der Löcher} \quad (3.91)$$

In dem allgemeinen Fall wird der elektrische Strom in einem Halbleiter sowohl von Elektronen (Konzentration n , Beweglichkeit μ_n) als auch von Löchern (Konzentration p , Beweglichkeit μ_p) getragen. Der Hall-Koeffizient R_H ergibt sich in diesem Fall zu:

$$R_H = \frac{1}{|e|} \cdot \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (3.92)$$

3.6.2 Die Van der Pauw - Methode

Mit Hilfe der Van der Pauw-Methode kann die elektrische Leitfähigkeit σ einer Probe bestimmt werden. Im allgemeinen Fall eines Halbleiters mit Elektronen- und Löcherleitung gilt:

$$\sigma = |e| (n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.93)$$

Trägt nur eine Ladungsträgersorte den elektrischen Strom, so vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\sigma = |e| n\mu_n \quad \text{bzw.} \quad \sigma = |e| p\mu_p \quad (3.94)$$

Ist in einem solchen Fall die Ladungsträgerkonzentration n bzw. p bekannt (s.o.), so kann aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ die Beweglichkeit μ der Ladungsträger bestimmt werden.

Ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ ist 1958 von L. J. van der Pauw vorgestellt worden [53].

Der Vorteil dieser Methode besteht in der Unabhängigkeit von σ von der gewählten Probengeometrie. Die Probe hat lediglich folgende Anforderungen zu erfüllen:

1. Die Kontakte befinden sich am Probenrand

2. Die Kontakte sind idealisiert punktförmig
3. Die Probe ist homogen in der Schichtdicke d
4. Die Oberfläche der Probe ist einfach zusammenhängend

Van der Pauw erhielt unter Nutzung einiger Sätze der Funktionentheorie folgenden Ausdruck für die Leitfähigkeit σ :

$$\sigma = \frac{2 \ln 2}{\pi d} \cdot \frac{1}{R_{1234} + R_{2341}} \quad (3.95)$$

Hierbei sind die van der Pauw-Widerstände R_{abcd} definiert durch

$$R_{abcd} = \frac{U_{dc}}{I_{ab}} \quad (3.96)$$

Die Kontakte (a) bis (d) müssen im Uhrzeigersinn oder entgegen diesem numeriert werden.

4 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete elektronenspektroskopische Oberflächenanalytik (HREELS, LEED, XPS, UPS) erfordert Ultrahochvakuumbedingungen. Zum einen liegt das daran, daß die an der Probe gestreuten bzw. von der Probe emittierten Elektronen ohne Einfluß von Streuprozessen mit Restgasmolekülen detektiert werden müssen. Zum anderen ist die Notwendigkeit für UHV-Bedingungen darin zu suchen, daß sich in Abhängigkeit von dem Druck der Restgasmoleküle an den Oberflächen Adsorbate anlagern. Man kann abschätzen, daß es bei einem Druck von 10^{-6} Torr und einem angenommenen Haftkoeffizienten von $\Theta = 1$ ca. eine Sekunde dauert, bis sich an der Oberfläche eine Monolage des Adsorbats gebildet hat. Dementsprechend verlangen die teilweise sehr langen Meßzeiten und die sehr hohe Oberflächensensitivität der benutzten Spektroskopiemethoden einen Druck, der mindestens in der Größenordnung von 10^{-10} Torr liegt, damit sich die untersuchten Oberflächen für einen Zeitraum von mehreren Stunden in einem wohldefinierten Zustand befinden. Bei dem von uns geforderten Druck beträgt die mittlere freie Weglänge der Elektronen einige Meter. Die UHV-Bedingungen sind für die Epitaxie ebenfalls von großer Bedeutung, da hierdurch gewährleistet wird, daß diese reproduzierbar ist und die präparierten Schichten keine Kontaminationen aufweisen, die auf Restgasmoleküle zurückzuführen sind.

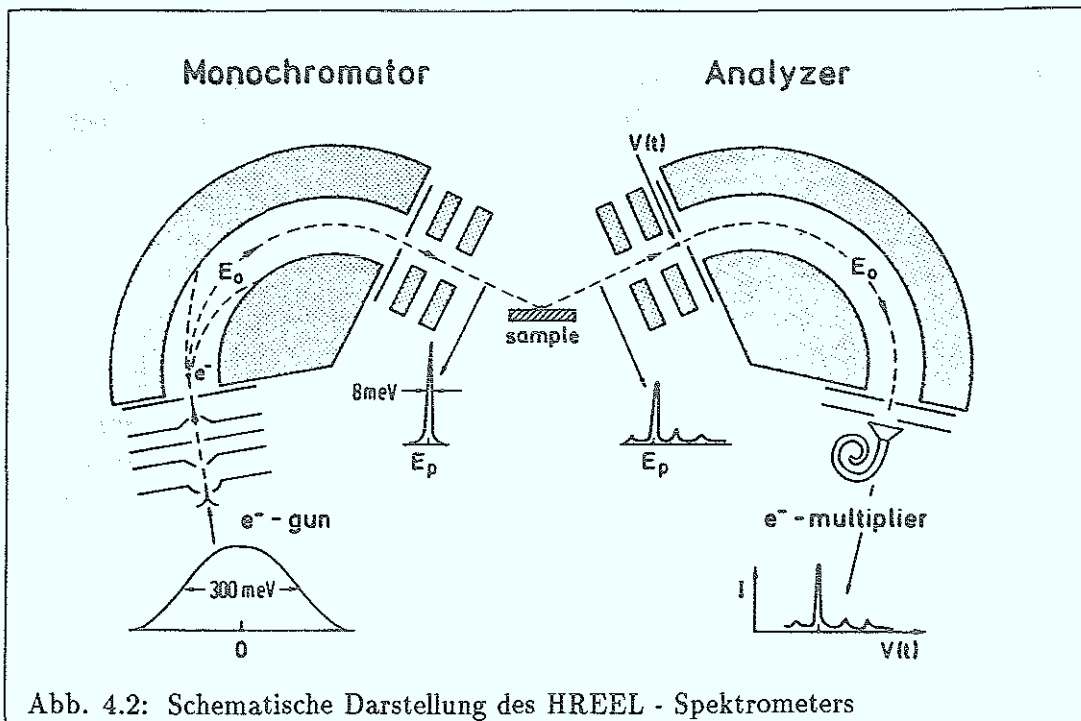
4.1 Die Ultrahochvakuumapparatur

Das UHV-System besteht aus einer Präparationskammer und zwei Analysekammern, die in Serie miteinander verbunden sind (Abb. 4.1). Die Kammern werden separat gepumpt und können durch Plattenventile voneinander getrennt werden.

4.1.1 Schleusenkammer und Transfersystem

Mit Hilfe einer Schleusenkammer können Proben eingebaut werden, ohne daß das UHV gebrochen werden muß. Das Schleusensystem ermöglicht einen Wechsel der Proben im Tagesrythmus. Eine Belüftung der UHV-Apparatur erfolgt daher ausschließlich im Reparaturfall und zu Wartungszwecken, wodurch zudem die Lebensdauer der Pumpensysteme verlängert wird.

Die Schleusenkammer wird von einer Turbomolekularpumpe (50 l/s) gepumpt. Ein Transfer der Probe von der Schleusenkammer in die Präparationskammer kann bei einem Druck von $p_{\text{Schleuse}} < 1 \cdot 10^{-6}$ Torr erfolgen. Nach der Belüftung



unumgänglich, was darauf zurückzuführen ist, daß die Kugellager aufgrund der sehr großen Hublänge der Transferstange eine starke Belastung erfahren. Um diese Lager zu schonen wird bei dem Eintritt in die Analysekammer 2 eine Unterstützung unter die Transferstange gefahren, der verhindert, daß sich die Transferstange stark durchbiegt.

4.1.2 Analysekammer 1

In dieser Kammer befindet sich das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer mit einstufigem elektrostatischen 127° Monochromator und Analysator (Abb. 4.2). Damit die hohe Auflösung des Spektrometers gewährleistet wird, befindet sich in dieser Kammer eine magnetische Abschirmung. Bei einem typischen Strahlstrom von 10 pA beträgt die Halbwertsbreite des elastischen Strahls in geradem Durchschuß etwa 9 meV. Die Messungen mit HREELS werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich in Spiegelgeometrie bei einem Einfallswinkel von $\vartheta = 60^\circ$ und einer Primärenergie der Elektronen von $E_0 = 7$ eV durchgeführt. Zur weiteren Analyse befindet sich in dieser Kammer ein Drei-Gitter 'rear view' LEED-System der Fa. Omicron. Die LEED-Bilder werden auf der Rückseite des Fluoreszenzschirms mit einer Kleinbildkamera fotografiert.

Die Kammer wird über eine Ionengetterpumpe mit Titansublimator gepumpt. Nach dem Ausheizen wird ein Basisdruck von $p = 1 \cdot 10^{-11}$ Torr erreicht.

4.1.3 Analysekammer 2

Bei dieser Kammer handelt es sich um eine Standardanalysekammer der Fa. Leybold. Für die Röntgenphotoemissionsspektroskopie steht monochromatisierte $\text{Al}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung zur Verfügung. Die Halbwertsbreite dieser Röntgenstrahlung beträgt ca. 450 meV. Die Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie wird mit dem He-I Licht (21.21 eV) einer differentiell gepumpten Gasentladungslampe (Fa. VSW) durchgeführt. Die energetische Breite dieser UV-Strahlung beträgt ca. 3 meV. Das Helium wird vor dem Einlaß in das Gasentladungssystem mit einer Kühlfalle gereinigt, in der sich flüssiger Stickstoff befindet.

Die Spektroskopie der Photoelektronen erfolgt jeweils in Normalengeometrie mit einem CHA (Concentric Hemispherical Analyzer) mit Multichannel - Aufnahmeinheit. Die XP-Spektren werden bei einer Paßenergie von 151.2 eV aufgenommen, womit eine Auflösung von 1.4 eV erzielt wird. Die Vorteile monochromatisierter Röntgenstrahlung werden nicht genutzt, da die Vielzahl der miteinander kombinierten in situ Meßmethoden kurze Meßzeiten erfordert, die wiederum eine Verringerung der Spektrometerauflösung zur Folge hat.

Die UP-Spektren werden bei einer Paßenergie von 2.52 eV aufgenommen. Die Auflösung beträgt in diesem Fall 50 meV.

Die Photoemissionskammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (1000 l/s) und einem Titansublimator mit Kryoschild gepumpt. Nach dem Ausheizen wird ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht. Während der Messung mit XPS steigt der Kammerdruck auf ca. $5 \cdot 10^{-10}$ Torr an. Bedingt durch das in die Gasentladungslampe einströmende Helium, steigt der Kammerdruck während der Messungen mit UPS auf ca. $2 \cdot 10^{-8}$ Torr an.

Die Datenaufnahme und die Steuerung der Spektrometer erfolgt bei HREELS, XPS und UPS mit einem PC. Die dazu nötige Software ist an unserem Institut entwickelt worden.

4.1.4 Präparationskammer

Die Präparationskammer ist eine Standard-UHV-Kammer zur Oberflächenanalyse der Fa. Varian. Sie ist mit zwei Glaskapillaren bestückt, die auf die Probenposition ausgerichtet sind und dem Einlaß der Prozeßgase für die GSMBE (Gas-Quellen-MBE) dienen. Desweiteren befinden sich in der Präparationskammer zwei Elektronenstrahlverdampfer, mit denen Eisen und Kobalt verdampft werden kann. Die Sublimation von Eisen kann zum einen dazu dienen, Eisensilizide nach dem zuvor beschriebenen Verfahren der SPE/RDE herzustellen. Zum anderen können hiermit Eisensilizide nach dem 'Template-Verfahren' gewachsen werden, indem zunächst mit SPE eine dünne Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ gewachsen wird und anschließend das Wachstum mit GSMBE weitergeführt wird. Der Elektronenstrahlverdampfer, mit dem Kobalt sublimiert werden kann, kam im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz.

Zur Analyse der bei der GSMBE entstehenden Gase ist in der Präparationskam-

mer ein Massenspektrometer der Fa. Balzers untergebracht.

Die Proben werden durch direkten Stromfluß geheizt. Die Temperatur der Proben kann berührungslos mit IR-Pyrometern gemessen werden. Für Temperaturen oberhalb von 500°C wird ein Pyrometer der Fa. Iacon, Serie W, benutzt. Aus geometrischen Gründen und aufgrund des detektierten Wellenlängenbereichs ist der Meßbereich des Pyrometers auf minimal 500°C beschränkt. In dem Temperaturbereich zwischen 500 und 900°C kann der Fehler bei der Temperaturbestimmung auf $\pm 25^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden, bei einer Reproduzierbarkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$. Für die Bestimmung von Temperaturen unterhalb von 500°C wird ein Pyrometer der Fa. Compotherm, Modell BP 50, verwendet. Die relative Meßgenauigkeit beträgt hier nach Angabe des Herstellers etwa 1%.

Während der Epitaxie wird die Kammer von einer mit Sperrgas betriebenen Turbomolekularpumpe (1000 l/s), gefolgt von einer mit Gasballast betriebenen Drehschieberpumpe, gepumpt. Wenn keine Gase in die Kammer eingelassen werden, wird ein zusätzliches UHV-Pumpsystem zugeschaltet. Hierbei handelt es sich um das System 'Picotorr 350' der Fa. Varian. Dieses System besteht aus einer Ionengetterpumpe, einem Titansublimator mit Kryoschild und NEG Einheiten (Non Evaporable Getter), mit dem Wasserstoff gepumpt werden kann. Dieses Pumpensystem kann mit einem Plattenventil von der Präparationskammer abgetrennt werden, so daß eine vorzeitige Erschöpfung der Pumpleistung vermieden wird. Während der Epitaxie steigt der Kammerdruck auf $\approx 10^{-6}$ Torr an. Nach dem Ausheizen wird ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht.

4.2 Das Gaseinlaßsystem

Die in der GSMBE von $\beta\text{-FeSi}_2$ verwendeten Prozeßgase Silan und Eisenpentacarbonyl erfordern aufgrund ihrer Toxizität einen strengen Sicherheitsstandard. Das Gaseinlaßsystem muß daher die sachgerechte Entnahme und die Entsorgung der Gase im Sinne maximaler Sicherheit für den Experimentator und minimaler Belastung für die Umwelt garantieren. Anfallende Servicearbeiten werden ausschließlich mit umluftunabhängigem Atemschutz und feuerfester Schutzkleidung durchgeführt, da das Silan nicht nur toxisch, sondern auch explosiv ist. Die vorrätigen Gasmengen werden dadurch minimiert, daß sogenannte 'lecture bottles' als Behälter für die Gase dienen. Die Silanflasche beinhaltet eine Menge von 16 Gramm bei einem Druck von ca. 20 bar (Fa. UCAR, Reinheit: 4.0). Bei dem Eisenpentacarbonyl handelt es sich um ein Produkt der Fa. Morton Int. Die Edelstahlflasche beinhaltet eine Menge von 50 Gramm. Da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist, wird der Behälter durch ein Regelsystem auf konstant 20°C gehalten. Der Dampfdruck von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beträgt in diesem Fall 22.1 Torr. Die Kühlung des Eisenpentacarbonyls gewährleistet nicht nur einen konstanten Dampfdruck, sondern verhindert zudem die bei höheren Temperaturen auftretenden Zersetzungsreaktionen.

Das Gaseinlaßsystem besteht aus dem Gasentnahmesystem, dem Gasflußregelsystem, den Gaseinlaßdüsen, dem Gasentsorgungssystem und dem Abluft- und Laborluftüberwachungssystem. Die Gasflaschen und das Gasentnahmesystem sind jeweils in einem feuerfesten Schrank (Fa. Düperthal) installiert, dessen Innenraum über eine Abluftleitung abgesaugt wird. Die Laborluft und die Abluft werden durch Gassensoren (Fa. MDA) auf Hydride überprüft. Im Fall einer Kontamination werden die Flaschenventile pneumatisch geschlossen und Alarm im Labor und in der Sicherheitszentrale der KFA ausgelöst. Das Eisenpentacarbonyl befindet sich in einem Schrank, der auf Unterdruck gehalten wird. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks sind die im Fall einer Leckage austretenden Gasmengen gering. Auf eine Überwachung der Raumluft in bezug auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird daher verzichtet.

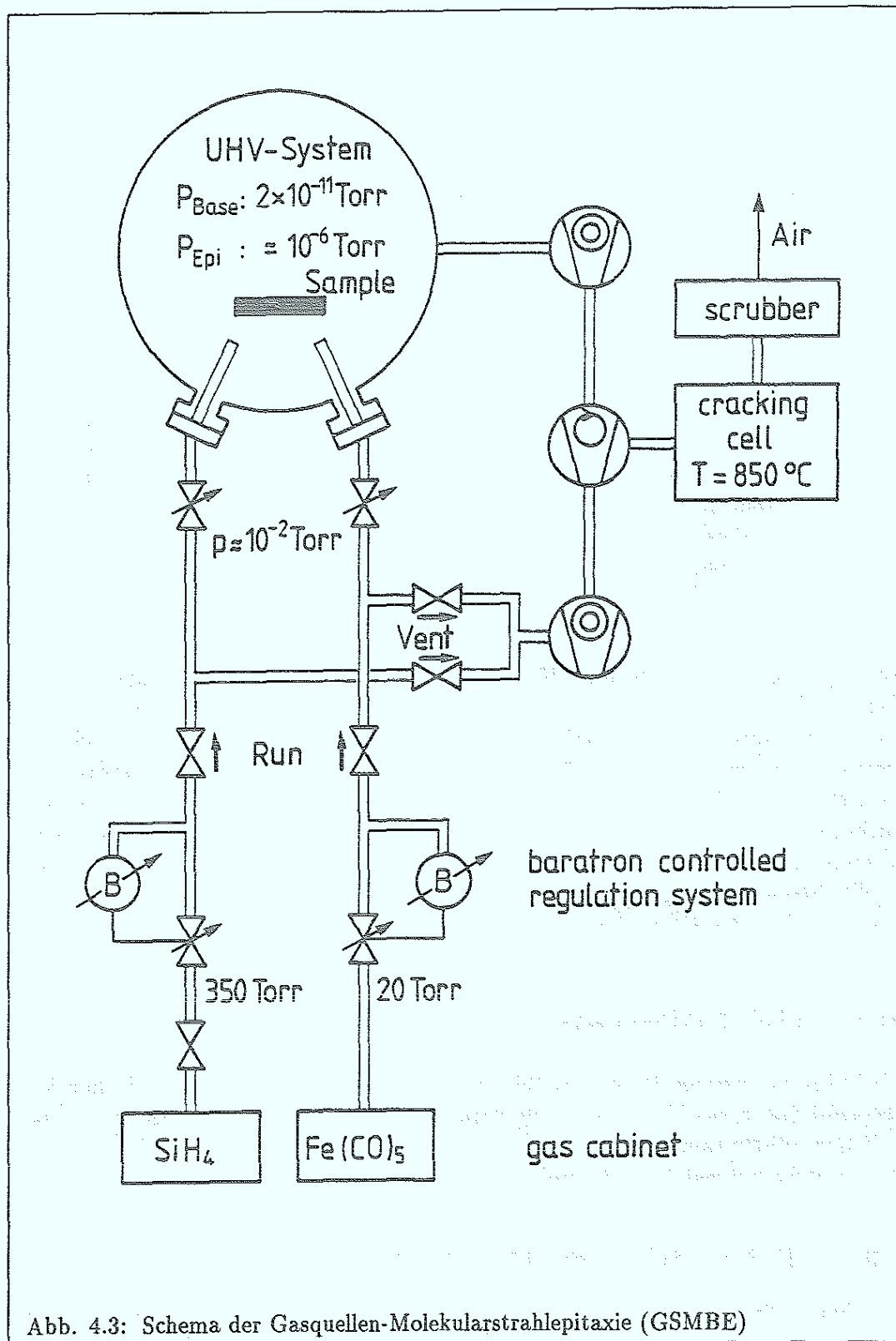
Das Gasentnahmesystem (Fa. Druva) für das Silan besteht im wesentlichen aus einem Vakuumdruckminderer, der es ermöglicht, die Gasleitung mit dem Prozeßgas bei Unterdruck zu versorgen. Dadurch ist gewährleistet, daß im Fall eines Leitungslecks während der Epitaxie kein Gas in das Labor ausströmt. Bei einer Funktionsstörung des Druckminderers platzt nach einer unerlaubten Druckerhöhung auf der Niederdruckseite eine Berstscheibe und entleert den Inhalt der Silanflasche ins Freie.

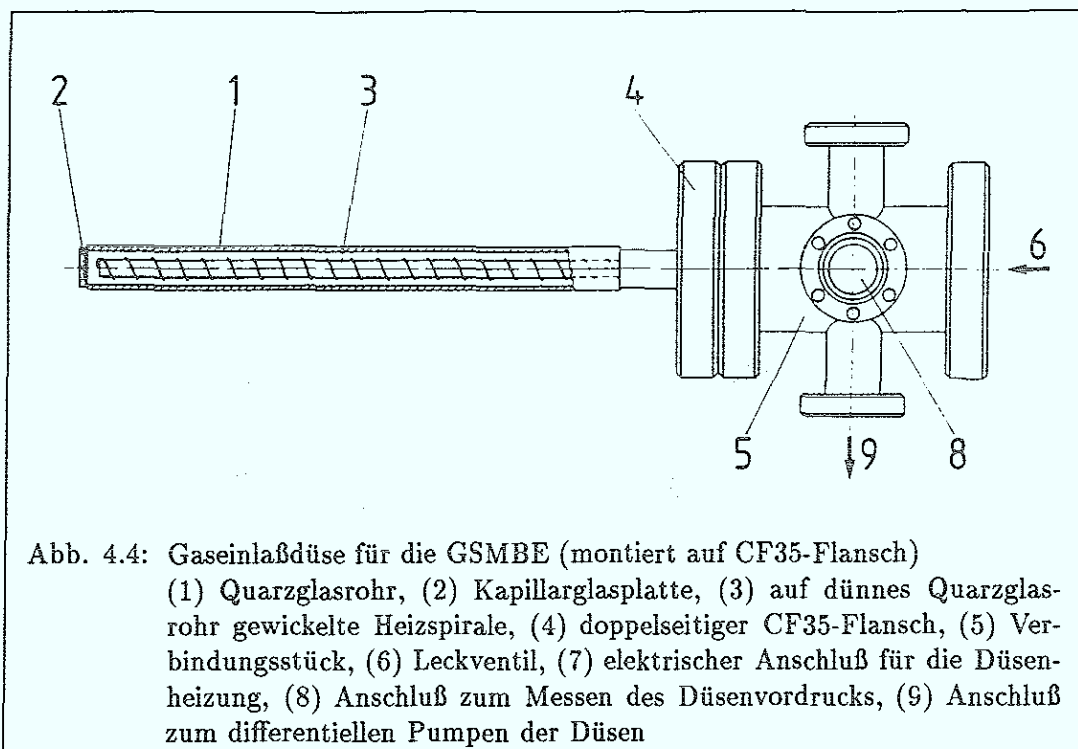
Das Gasflußregelsystem (Abb. 4.3) gewährleistet während der Epitaxie einen konstanten Düsenvordruck. Der Leitungsdruck wird mit einem Baratron (Fa. MKS) gemessen und dient als Stellgröße für ein Leckventil, das mit einem Schrittmotor über eine Regelungseinheit (Fa. MKS) eingestellt wird.

Das Gasentsorgungssystem umfaßt einen Zerlegungsofen (Fa. Heraeus), der bei einer Betriebstemperatur von 850°C arbeitet, und einem Scrubber, der die Zerlegungsprodukte der Abgase durch Absorption entsorgt. Die Meßwerte der Abluft zeigen, daß die Prozeßgase vollständig resorbiert werden.

Die Gaseinlaßdüsen (Abb. 4.4) bestehen aus einem Quarzglasrohr, das mit einer Kapillarglasplatte (Hersteller: Fa. Galileo Optics, Vertrieb: Fa. Tectra) zur Strahlkollimation versehen ist. Im Innern der Düse befindet sich eine um ein dünnes Quarzglasrohr gewickelte Heizspirale, welche zur Vorzerlegung der Prozeßgase, insbesondere des Silans, verwendet werden kann. Das Düsenrohr ist in einem doppelseitigen CF35-Flansch geschweißt. An einem Verbindungsstück befindet sich das Leckventil zum Gaseinlaß, der elektrische Anschluß für die Düsenheizung, ein Anschluß zum Messen des Düsenvordrucks mit einem Spinning Rotor Gauge (Fa. MKS) und einem Anschluß zum differentiellen Pumpen der Düsen. Am Ende der Epitaxie kann der Gasfluß durch Abpumpen der Düsen abrupt unterbrochen werden.

Die Kapillarglasplatte (Durchmesser: 13 mm, Dicke: 2 mm), mit der die Düse abgeschlossen ist, besteht aus wabenförmigen parallelen Kanälen, die jeweils einen Durchmesser von $7.5\ \mu\text{m}$ haben. Die Durchlässigkeit beträgt 50%. Durch die Kapillarglasplatten wird der Gasstrahl kollimiert, so daß das Strahlprofil bis auf die Randbereiche homogen ist. Auf der Vakuumseite werden die





Gase über getrennte Gaseinlaßdüsen auf die Probe geleitet. Beim Passieren der Kapillarglasplatten ändert sich der Gasfluß von laminarem (0.1-1 Torr) zu molekularem Fluß ($\approx 10^{-4}$ Torr). Der Druck am Ort der Probe wird durch den Leitwert der Düse und den Düsenvordruck bestimmt. Der Hintergrunddruck in der Präparationskammer wird während der Epitaxie durch das Saugvermögen der Turbomolekularpumpe kontrolliert. Da dieses Saugvermögen hinreichend groß ist (1000 l/s), ist der Hintergrunddruck in der Kammer sehr viel kleiner als der Druck am Probenort. Hierdurch wird gewährleistet, daß nach Beendigung der Epitaxie in kurzer Zeit das UHV-Regime wieder erreicht werden kann.

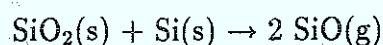
4.3 Die Substrate

Als Substrate werden P-dotierte Si(111) Waferstücke mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 4000 \Omega\text{cm}$ und B-dotierte Si(100) Waferstücke mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 6500 - 13000 \Omega\text{cm}$ verwendet. Die Größe dieser Waferstücke beträgt $7 \times 15 \text{ mm}^2$.

4.3.1 Präparation der Oberflächen

Vor dem Einschleusen in das UHV-System werden die Siliziumsubstrate nach einem modifizierten 'Shiraki-Verfahren' [62] naßchemisch vorbehandelt. Mit diesem

Prozeß werden die Oberflächen abwechselnd mit Salpetersäure oxidiert und dieses Oxid dann mit einer Ammoniumfluoridätzmischung (AF 91) wieder abgeätzt. Hierdurch werden sukzessive Oberflächenschichten abgetragen, die in der Regel Kontaminationen durch organische Verbindung und Metalle enthalten. Am Ende dieses Vorgangs werden die Siliziumoberflächen mit einer Lösung aus Wasserstoffperoxid und Salzsäure oxidiert. Diese Oxidschicht hat eine Dicke von ca. 5-10 Å und passiviert die Oberflächen. Die mit diesem Verfahren präparierten Substrate werden nach ihrem Einbau in das UHV-System für ca. 15 Stunden bei 500°C getempert, wodurch z.B. H₂O desorbiert. Mit einem zusätzlichen Heizschritt bei 820°C für 15 Minuten wird die Oberflächenpassivierung entfernt [54]. Die dabei ablaufende Reaktion kann beschrieben werden durch:



Die Reinheit der Oberflächen wird anschließend mit HREELS und LEED überprüft. Die Si(111) Substrate zeigen nach Durchlaufen des oben beschriebenen Verfahrens keinerlei Kontaminationen. Dahingegen läßt sich eine geringfügige Kontamination durch Kohlenstoff auf der Si(100) Oberfläche nicht vermeiden. Mit Ausnahme dieser kleinen Menge Kohlenstoff ist die Si(100) Oberfläche dennoch als atomar rein zu bezeichnen.

4.3.2 Si(111)(7×7)

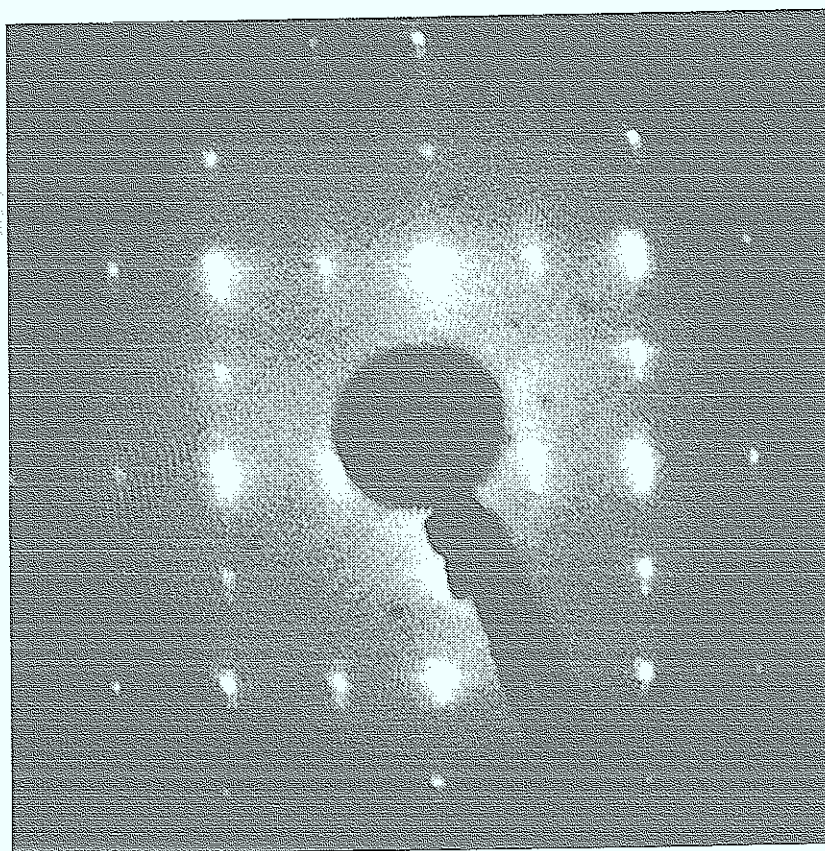
Die (7×7)-Rekonstruktion ist die stabilste Oberflächenrekonstruktion der Si(111) Oberfläche. Ihre Einheitszelle ist um den Faktor 49 größer als die der hypothetisch angenommenen idealen (1×1) Oberfläche. Abb. 4.5 zeigt eine LEED-Aufnahme der Si(111)(7×7) Oberfläche. Aufgrund ihrer komplexen Struktur ist die Si(111)(7×7) Oberfläche zum Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten geworden. Ein erster Durchbruch in der Erklärung dieser Struktur gelang mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) durch Binnig et. al. [55], die innerhalb der (7×7) Einheitszelle zwölf erhöhte Atompositionen und an den Ecken der Oberflächenzelle zudem noch tiefe Aussparungen (Löcher) fanden. Erklärungsversuche dieser Beobachtungen basierten darauf, daß sich möglicherweise auf der nicht modifizierten Si(111) Fläche zwölf Adatome befinden, wobei die Löcher an den Ecken als Fehlstellen interpretiert wurden. Ergebnisse aus Ionenstreuexperimenten gaben Hinweise auf die Anordnung der Atome in den tiefer liegenden Schichten, die durch das Auftreten von Stapelfehlern, sog. 'stacking faults', in einer Hälfte der Einheitszelle interpretiert wurden.

Takayanagi et. al. [56] schlugen auf der Grundlage intensiver Untersuchungen mit der Transmissionselektronenbeugung (TED) ein neues Modell vor, das in der Literatur als das 'DAS-Modell' bekannt ist. (DAS: Dimer-Adatom-Stacking-fault) Mit diesem Modell konnten erstmals sowohl die Ergebnisse der STM-Untersuchungen als auch die der Ionenstreuexperimente verstanden werden. Zur Beschreibung der Si(111)(7×7) Oberfläche werden in diesem Modell (Abb. 4.6)

Si(100)

(2x1)&(1x2)

E=50 eV



Si(111)

(7x7)

E=25 eV

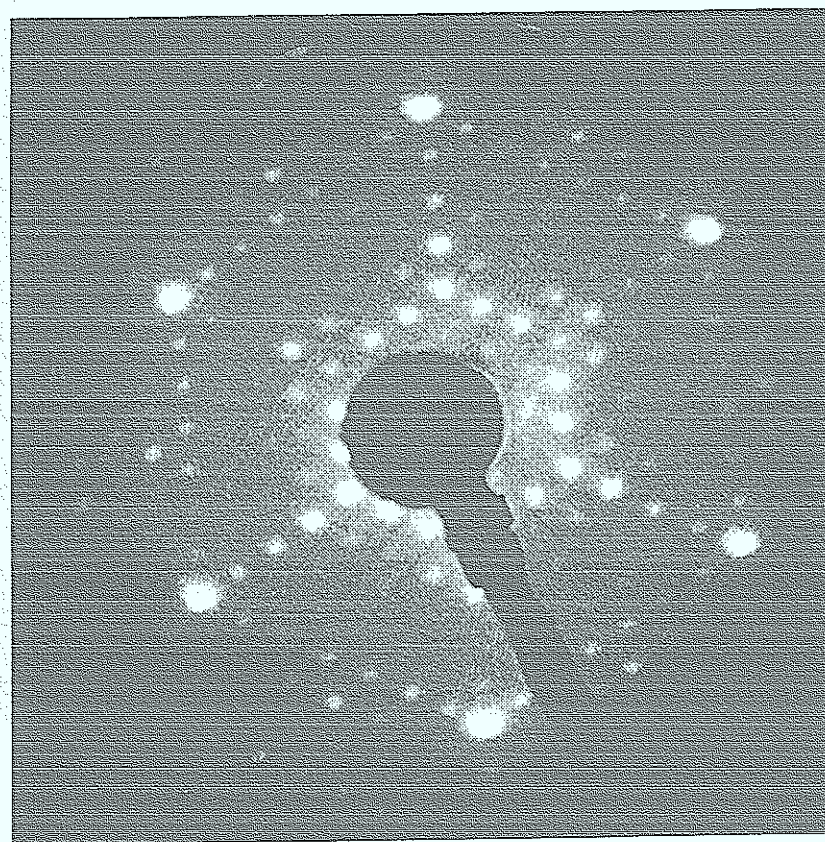
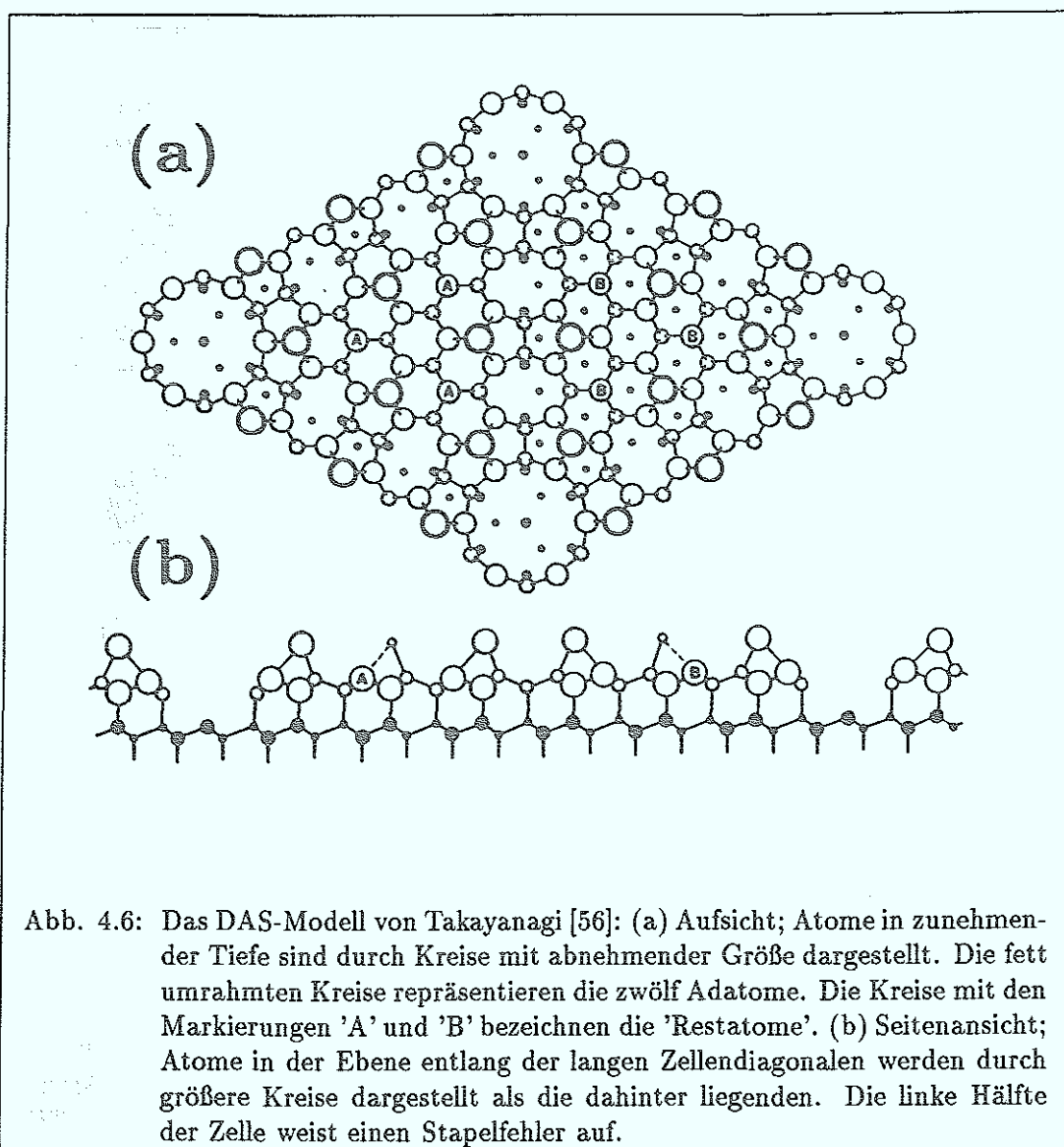


Abb. 4.5: LEED-Bilder von der Si(111)(7x7) und der Si(100)(2x1) Oberfläche



zwölf Adatome, sechs 'Restatome', neun Atompaare (sog. Dimere) entlang der beiden dreieckigen Unterzellen, eine Leerstelle in den Zellenecken und ein Stapelfehler (stacking fault) in einer der beiden Hälften der Zelle benötigt. Die Adatome bilden die oberste Schicht der Zelle. In der zweiten Schicht liegen die sechs 'Restatome', welche im Gegensatz zu den anderen Atomen, die in dieser Ebene liegen, keine Verbindung zu den Adatomen haben. Die Atome in der einen Zellenhälfte sind in der für die Diamantstruktur des Siliziums charakteristischen Stapelfolge (BbCc)AaB angeordnet. Die andere Hälfte der Zelle weist einen Stapelfehler (BbCc)AaC auf.

Durch die gebrochene Translationsinvarianz an der Oberfläche kann es dort zur Ausbildung von neuen erlaubten Zuständen kommen. Die zugehörigen Wellen-

funktionen sind gänzlich im Oberflächenbereich lokalisiert und fallen sowohl in den Festkörper als auch in das Vakuum hinein exponentiell ab. Die Orbitale dieser Oberflächenzustände können von der Oberfläche aus in das Vakuum reichen (sog. 'dangling bonds'), aber auch in den Festkörper hinein als rückwärtige Bindung (sog. 'backbonds') auftreten.

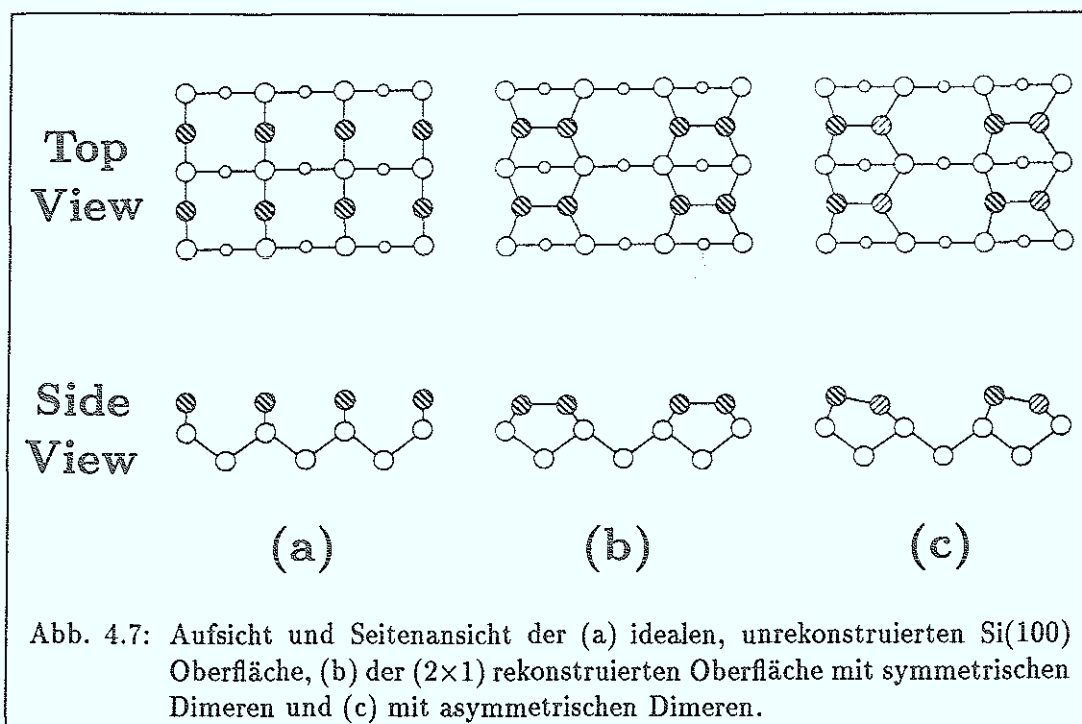
Eine Untersuchung dieser Oberflächenzustände kann mit der Photoemissionsspektroskopie (UPS) erfolgen. Das Valenzbandspektrum der Si(111)(7×7) Oberfläche ist in Abb. 4.8 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Strukturen S_1 , S_2 und S_3 , die auf Oberflächenzustände zurückzuführen sind, deren Ursprung in einer theoretischen Arbeit von Northrup [57] untersucht wurde. S_1 ist demnach auf einen Zustand zurückzuführen, der auf Verbindungen von Substrat-dangling-bonds und p_z -Orbitalen der Adatome zurückzuführen ist. S_2 korrespondiert mit einem Zustand, der auf doppelt unbesetzte dangling bonds zurückzuführen ist, welche an den 'Restatomen' lokalisiert sind. Aus der Verbindung der Substrat-dangling-bonds zu den p_x - und p_y -Orbitalen der Adatome ergibt sich ein weiterer Zustand, der die Struktur S_3 im Valenzbandspektrum erzeugt.

Die Zustände, die die Struktur S_1 erzeugen, bilden ein Band aus, das nur teilweise gefüllt ist. Hieraus resultiert der metallische Charakter der Si(111)(7×7) Oberfläche, da am Fermi-niveau erlaubte Zustände existieren. In HREELS-Untersuchungen macht sich dieser metallische Charakter durch eine Verbreiterung des elastischen Peaks bemerkbar, der in diesem Fall eine Halbwertsbreite (FWHM) von ca. 14 meV hat¹. Im Gegensatz dazu hat der elastische Peak bei Untersuchungen an der halbleitenden Si(100)(2×1) Oberfläche eine Halbwertsbreite von ca. 10 meV.

4.3.3 Si(100)(2×1)

Die ideale nicht rekonstruierte Si(100)(2×1) Oberfläche hätte an jedem Oberflächenatom zwei dangling bonds, was ein energetisch ungünstiges Arrangement wäre. Das System ordnet sich an der Oberfläche neu an. LEED-Untersuchungen an Si(100) Oberflächen gaben Hinweise auf eine (2×1) und eine (1×2) Rekonstruktion, wobei die beiden Domänen um 90° gegeneinander verdreht sind (Abb. 4.5). Diese beiden Domänen befinden sich auf Terrassen, die durch atomare Stufen voneinander getrennt sind. Direkte Information über die geometrische Struktur der Oberfläche erhält man auch in diesem Fall durch Untersuchungen mit STM [59]. Diese Studien zeigten die Existenz von symmetrischen und asymmetrischen Dimeren, sowie eine hohe Dichte von Oberflächendefekten. Neben der dominierenden (2×1) bzw. (1×2) Rekonstruktion fand man zudem Bereiche, die eine (2×2), c(4×2) und (2×8) Periodizität zeigten [60]. Abb. 4.7 gibt einen Eindruck von der idealen, unrekonstruierten Si(100) Oberfläche (a), der (2×1) rekonstruierten Oberfläche mit symmetrischen Dimeren (b) und

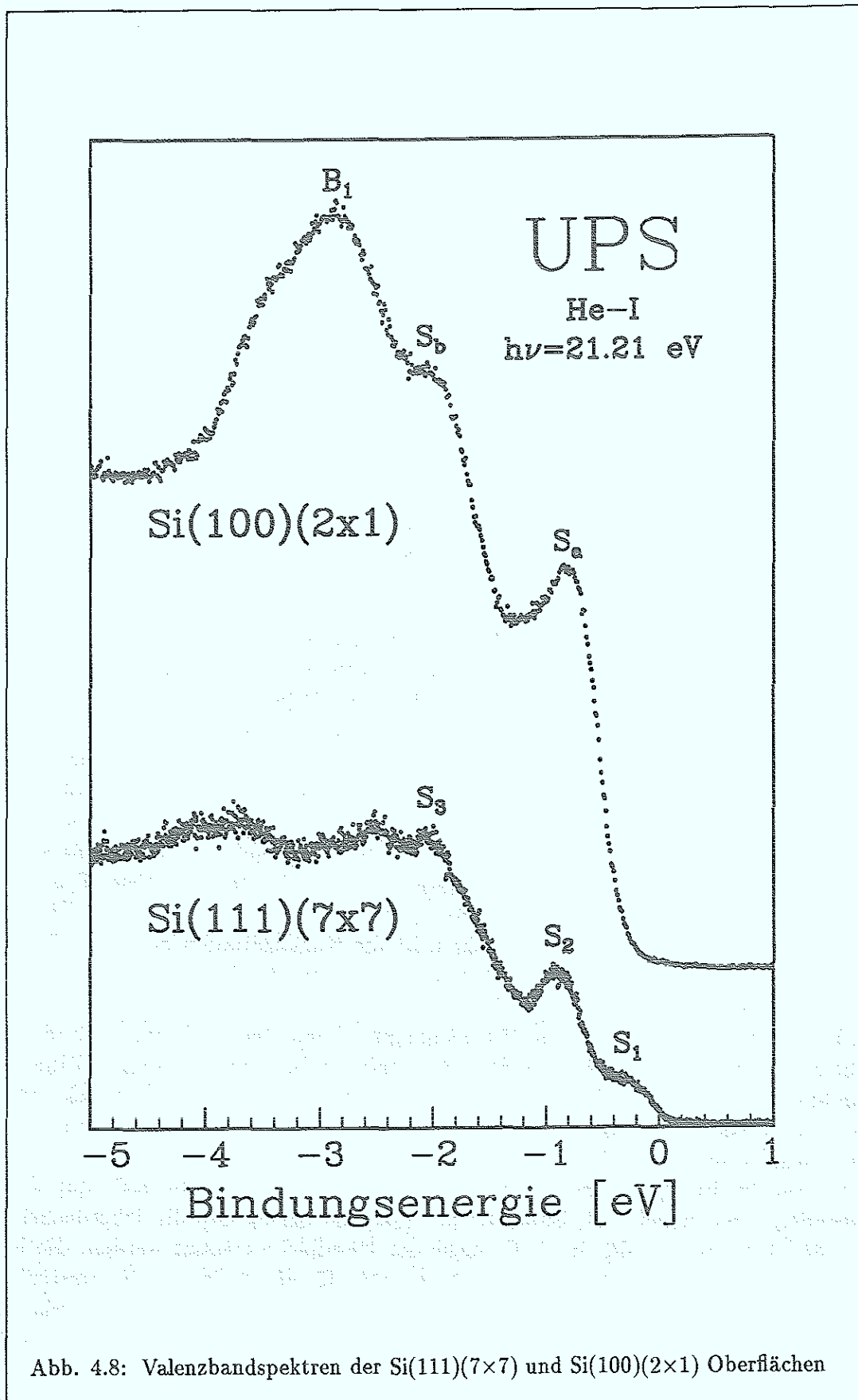
¹Zur Erklärung dieser Peakverbreiterung s. Arbeit von B.N.J. Persson und J.E. Demuth [58]



asymmetrischen Dimeren (c) [60]. Mit dem Modell der asymmetrischen Dimere [61] konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Photoemissionsstudien und den theoretischen Berechnungen der elektronischen Oberflächenzustände erzielt werden. Im Gegensatz zu einigen anderen Ansätzen [60] ergab sich mit diesem Modell in Übereinstimmung mit dem Experiment [62] der halbleitende Charakter der Si(100)(2×1) Oberfläche. Das Valenzbandspektrum der Si(100)(2×1) Oberfläche (Abb. 4.8) zeigt eine Reihe von Strukturen, die nicht alle auf das Modell der asymmetrischen Dimere bei der (2×1) Rekonstruktion zurückgeführt werden können. Zudem entsteht eine zusätzliche Schwierigkeit dadurch, daß das Valenzbandspektrum eine Überlagerung der Strukturen ist, die durch die beiden Domänen erzeugt werden. Ebenfalls problematisch ist die Kontamination der Oberfläche durch Kohlenstoff. Diese Effekte verhindern eine zweifelsfreie Auswertung der Valenzbandstrukturen.

S_a kann in Übereinstimmung mit [63] als dangling bond Oberflächenzustand identifiziert werden. S_b läßt als Ursache gemäß [60] die Interpretation einer Dimerbindung zu. B_1 kann nach [63] als Volumenbeitrag zu dem Valenzbandspektrum betrachtet werden. Sowohl die energetische Lage des Peaks, als auch seine Form, unterstützen diese Annahme.

Eine andere Interpretation dieses Valenzbandspektrums ergibt sich auf der Grundlage der Arbeit von Enta et. al. [64], die S_a , S_b und B_1 Oberflächenzuständen zuordnen, die durch Bereiche der Oberfläche erzeugt werden, die in einer (2×8) Struktur rekonstruieren. Die Ursache für die veränderte Rekonstruktion kann darin gesehen werden, daß vereinzelte Dimere in der (2×1) Rekon-



struktur aufgrund struktureller Defekte fehlen und so lokal eine andere Struktur mit größerer Periodizität entsteht. Auf der Grundlage der vorliegenden Daten kann keine Entscheidung darüber getroffen werden, welcher der oben genannten Interpretationsansätze die Strukturen im Valenzbandspektrum erklären kann.



5 Schichtenwachstum

In diesem Kapitel wird das Wachstum des mit GSMBE hergestelltem β -FeSi₂ untersucht. Im Vordergrund stehen hierbei die Oberflächenmorphologie und die Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Depositionszeit, der Wachstumstemperatur und des Partialdruckverhältnisses der Prozeßgase Fe(CO)₅ und SiH₄. Desweiteren wird gezeigt, daß das selektive Wachstum von β -FeSi₂ bezüglich einer SiO₂-Maske auf Silizium mit der GSMBE möglich ist. In diesem Zusammenhang wird auch die Frage diskutiert, ob es sich bei der GSMBE von β -FeSi₂ um eine echte Co-Deposition handelt.

5.1 Oberflächenmorphologie

Zum Wachstum von β -FeSi₂ mit der GSMBE werden als Prozeßgase SiH₄ und Fe(CO)₅ verwendet. Fe(CO)₅ ist eine sehr reaktive Substanz, die sich im Hochvakuum bereits bei Temperaturen von 200°C thermisch zerlegt [65]. Bei Wachstumstemperaturen zwischen 400 und 750°C ist Fe(CO)₅ eine geeignete Eisenquelle. Die Verwendung von SiH₄ als Siliziumquelle erscheint zunächst problematisch, da SiH₄ erst oberhalb von 730°C thermisch dissoziiert ([65] und Referenzen darin). Mit diesem Problem ist die Frage verknüpft, ob es sich bei der GSMBE von β -FeSi₂ mit Fe(CO)₅ und SiH₄ um eine echte Co-Deposition handelt oder um eine 'Gas-Quellen-RDE', bei der das Eisen aus einer gasförmigen Quelle auf heißem Substrat abgeschieden wird und Silizium durch Diffusion aus dem Substrat in die sich bildende Silizidschicht gelangt.

Der Einfluß des Silans auf das Wachstum von β -FeSi₂ wird in Abb. 5.1 verdeutlicht. Dort ist eine Sequenz von Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) abgebildet, die die Oberflächenmorphologie des auf Si(100) gewachsenen β -FeSi₂ in Abhängigkeit von dem Partialdruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ zeigt. Die abgebildeten Proben wurden alle bei einer Wachstumstemperatur von 550°C hergestellt. Nach der Epitaxie wurden die Proben mit XPS, UPS und HREELS analysiert. In allen Fällen zeigten die Proben das Atomverhältnis Fe/Si von 1:2. Die jeweiligen UP-Spektren zeigten das für β -FeSi₂ typische Valenzbandspektrum und die HREEL-Spektren die für β -FeSi₂ charakteristischen Fuchs-Kliwer Oberflächenphononen [66]. Das in Abb. 5.1 auf den einzelnen Bildern angegebene Partialdruckverhältnis (x:y) bedeutet, daß das Düsenvordruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ $x \cdot 10^{-2}$ Torr zu $y \cdot 10^{-2}$ Torr während der Epitaxie war.

Wird ausschließlich Fe(CO)₅ angeboten (1:0), was einer oben beschriebenen

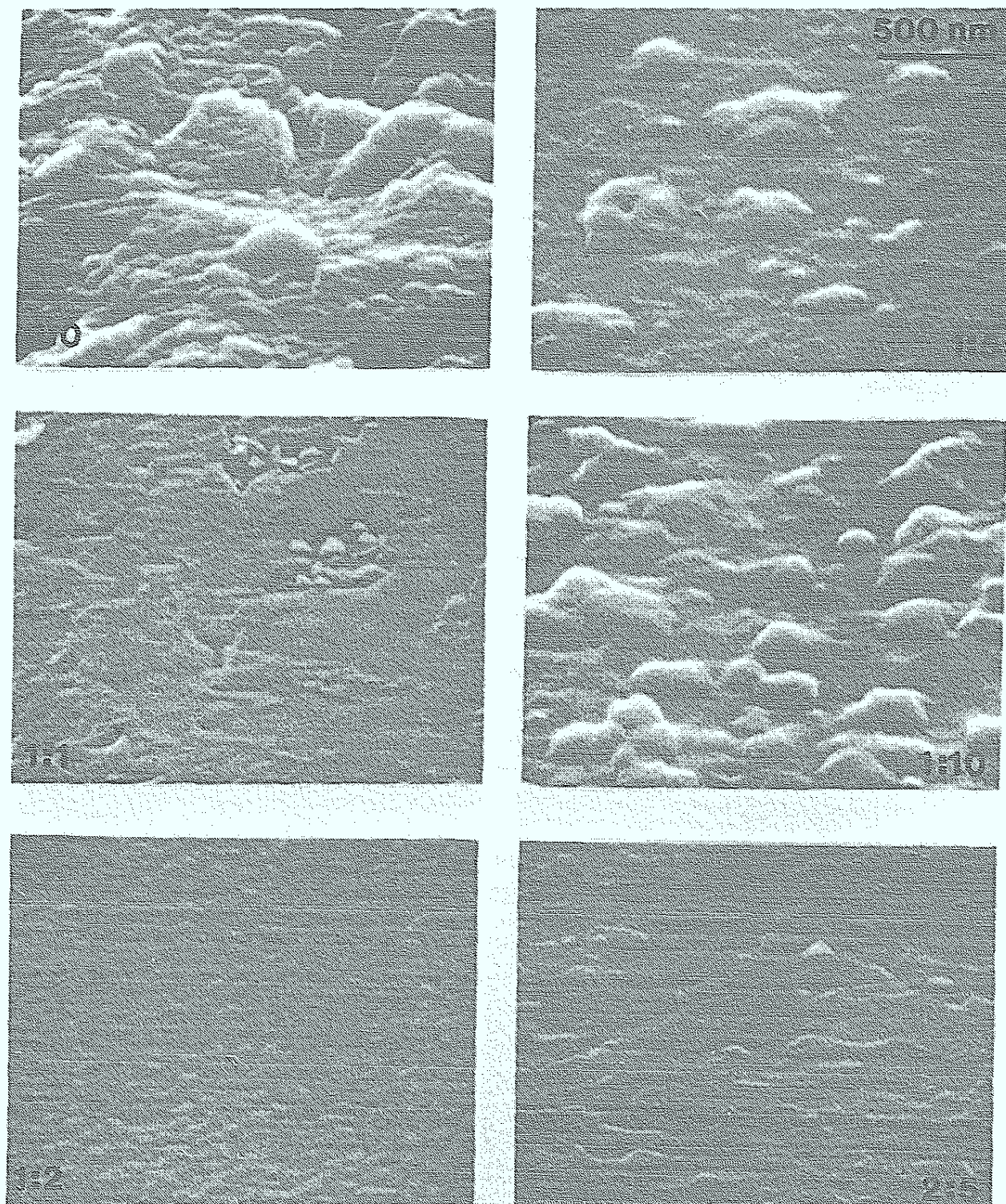


Abb. 5.1: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) von β -FeSi₂ auf Si(100). Die Wachstumstemperatur betrug bei allen Proben 550°C. Das Partialdruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ wurde zwischen 1:0 und 1:10 variiert.

'Gas-Quellen-RDE' entspricht, dann ist die Oberfläche des β -FeSi₂ aufgrund des diffusionskontrollierten Bildungsprozesses sehr rau. Das Bild darunter (1:1) zeigt die Oberfläche einer Probe, die bei gleichem Düsenvordruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ hergestellt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß durch das Angebot von SiH₄ die Oberfläche sehr viel glatter wird. Die beste Oberflächenmorphologie zeigen die Proben, die bei einem Druckverhältnis von 1:2 und 2:5 hergestellt wurden. Wird das Angebot an SiH₄ weiter erhöht, so zeigen die Silizidschichten eine Tendenz zur Ausbildung von Inseln, die durch ein hohes Überangebot an SiH₄ verstärkt wird. Die Probe, die bei einem Druckverhältnis von 1:5 hergestellt wurde, ist zusätzlich mit Scanning-AES untersucht worden [67]. Es zeigte sich, daß es sich bei diesen Inseln um β -FeSi₂ handelt, die auf β -FeSi₂ aufwachsen.

Die Aufnahmen mit dem SEM haben gezeigt, daß das Angebot von SiH₄ auch bei diesen relativ niedrigen Wachstumstemperaturen von 550°C einen wesentlichen Einfluß auf das Wachstum von β -FeSi₂ hat. Da eine thermische Dissoziation von SiH₄ erst bei sehr viel höheren Temperaturen erfolgt, ist davon auszugehen, daß das Eisen bzw. das Fe(CO)₅ eine katalytische Wirkung auf die Zerlegung des Silans hat.

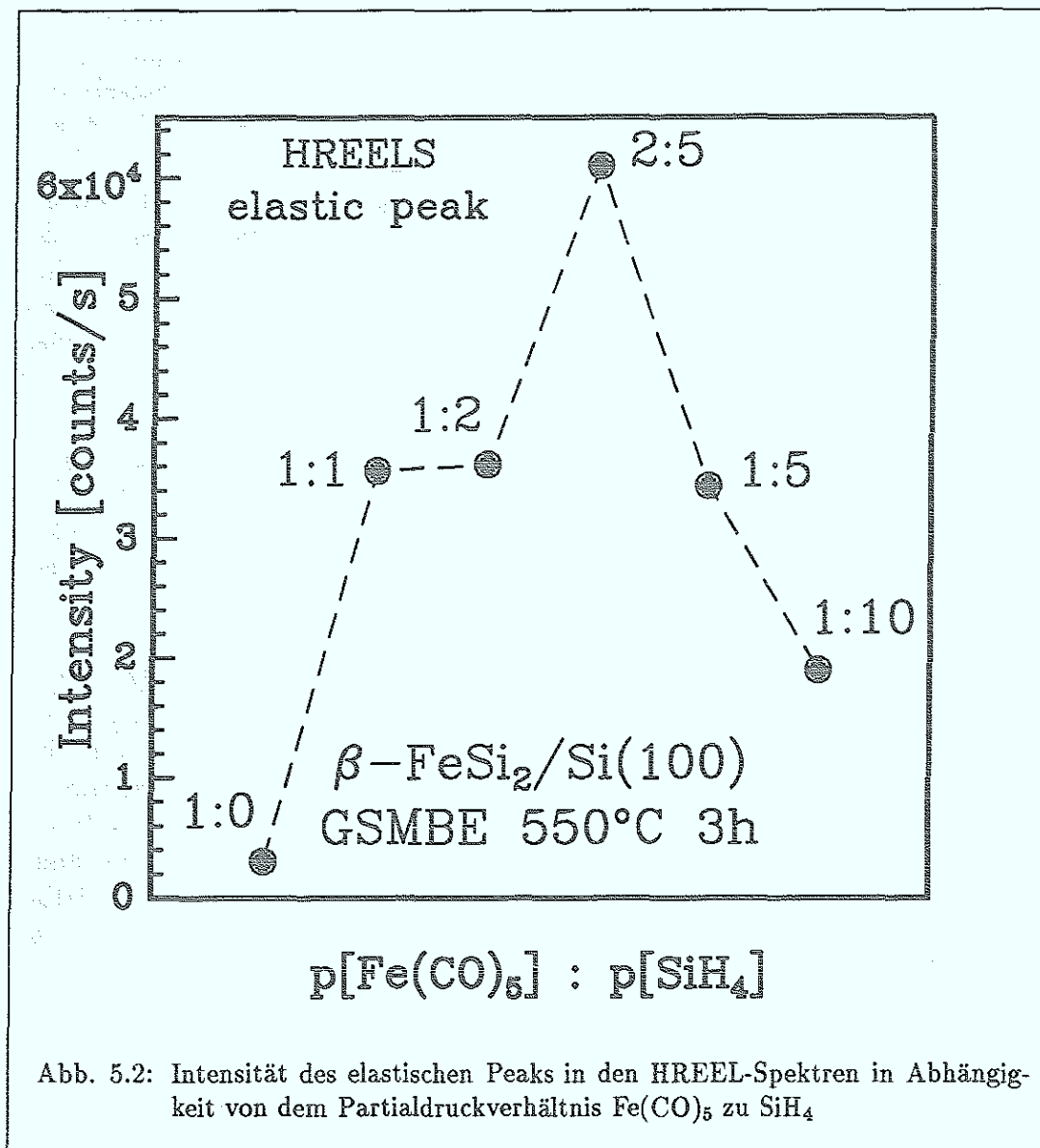
Für die weitere Epitaxie stellt sich die Frage nach einem optimalen Partialdruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄. Als weiteres Kriterium für die Beurteilung der Oberflächemorphologie werden die HREEL-Spektren der untersuchten Proben herangezogen, bei denen die Intensität des elastischen Peaks insofern mit der Oberflächenmorphologie korreliert, als diese deutlich abnimmt, wenn aufgrund einer rauhen Oberfläche ein Teil der Elektronen diffus gestreut wird und damit nicht im Detektor registriert wird. Abb. 5.2 zeigt die Intensität des elastischen Peaks in Abhängigkeit von dem Partialdruckverhältnis. Bei dem Druckverhältnis 2:5 zeigt die Kurve ein Maximum, weshalb in der weiteren Epitaxie von β -FeSi₂ dieses Druckverhältnis verwendet wird.

5.2 Wachstumsraten und Kristallinität

In diesem Abschnitt werden die Wachstumsraten und die Kristallinität von β -FeSi₂ analysiert, das mit GSMBE hergestellt wurde. Grundlage dieser Analysen sind Untersuchungen mit der Rutherford Rückstreuung (RBS). Mit RBS können die Schichtdicken mit einer Genauigkeit von ca. 10% bestimmt werden. Das 'Minimum Yield' dient bei Messung des 'Channeling-Effektes' als Maß für die kristalline Qualität der Proben.

5.2.1 Abhängigkeit von der Depositionszeit

β -FeSi₂ wurde bei einer Temperatur von 550°C auf Si(100) und Si(111) bei einem Druckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ von 2:5 gewachsen. Mit RBS wurde die Abhängigkeit der Schichtdicke und des Minimum Yield von der Depositionszeit



untersucht (Abb. 5.3). Für die Untersuchung der Wachstumsrate von $\beta\text{-FeSi}_2$ auf $\text{Si}(100)$ und $\text{Si}(111)$ wurde eine Wachstumstemperatur von $T=550^\circ\text{C}$ gewählt, da Experimente von Schäfer [65] ergeben haben, daß die Schichtdicke der Proben bei dieser Wachstumstemperatur nahezu homogen ist und nur geringfügig variiert. Es zeigt sich, daß $\beta\text{-FeSi}_2$ bei dieser Temperatur auf $\text{Si}(100)$ mit einer Rate von $2.5 \text{ \AA}/\text{min}$ und auf $\text{Si}(111)$ mit einer Rate von $2 \text{ \AA}/\text{min}$ wächst. Der Verlauf der Meßwerte in Abb. 5.3 läßt sich jeweils durch eine Gerade anfitzen. Die lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Depositionszeit ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei dem Wachstumsprozeß um eine echte Co-Deposition handelt. Würde es sich bei der GSMBE von $\beta\text{-FeSi}_2$ um eine 'Gas-Quellen-RDE'

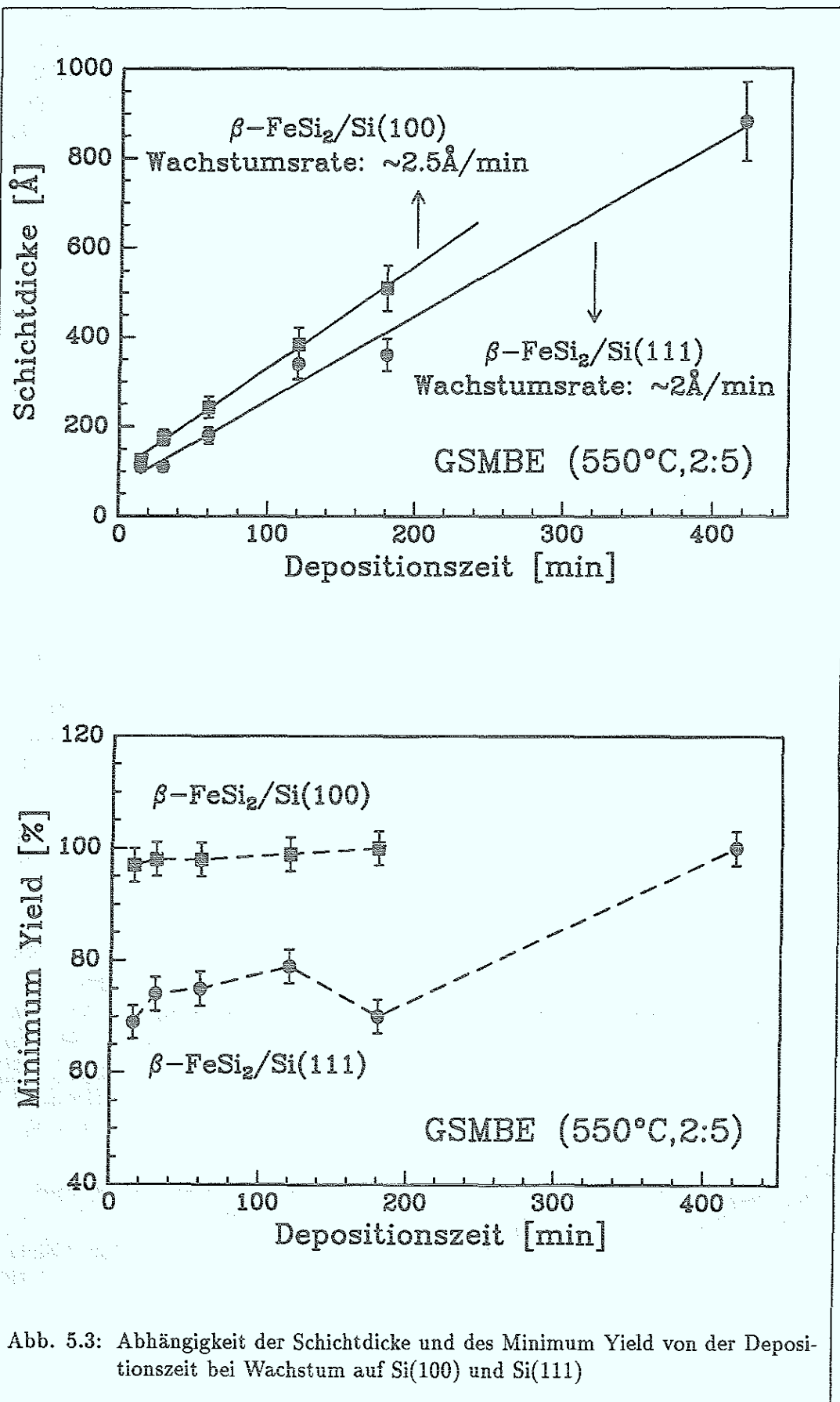


Abb. 5.3: Abhängigkeit der Schichtdicke und des Minimum Yield von der Depositionszeit bei Wachstum auf Si(100) und Si(111)

handeln, so wäre die Schichtdicke proportional zu $\sqrt{t}$, wobei t die Depositionszeit darstellt. Die Wachstumsraten von 2 bzw. 2.5 Å/min sind sehr klein, wenn man sie mit typischen Wachstumsraten von 200 bis 400 Å/min bei der MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) vergleicht [68]. Im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung der GSMBE von β -FeSi₂ mit den Prozeßgasen SiH₄ und Fe(CO)₅ erweist sich diese als problematisch, da das epitaktische Wachstum von dicken Schichten sehr lange Depositionszeiten erfordert, wodurch die Rentabilität einer solchen Epitaxieanlage verringert wird.

Vergleicht man den Verlauf des Minimum Yield in Abb. 5.3 für die Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100) und Si(111), so ergibt sich als wesentlicher Unterschied, daß die Silizidschichten, die auf Si(111) gewachsen wurden, ein deutliches Channeling zeigen, während die Silizidschichten, die auf Si(100) gewachsen wurden, kaum ein Channeling zeigen. Das Minimum Yield von β -FeSi₂, das auf Si(111) gewachsen wurde, wird mit zunehmender Depositionszeit, d. h. mit zunehmender Schichtdicke, größer. Damit verbunden ist eine Kristallinität der Schichten, die mit zunehmender Schichtdicke schlechter wird.

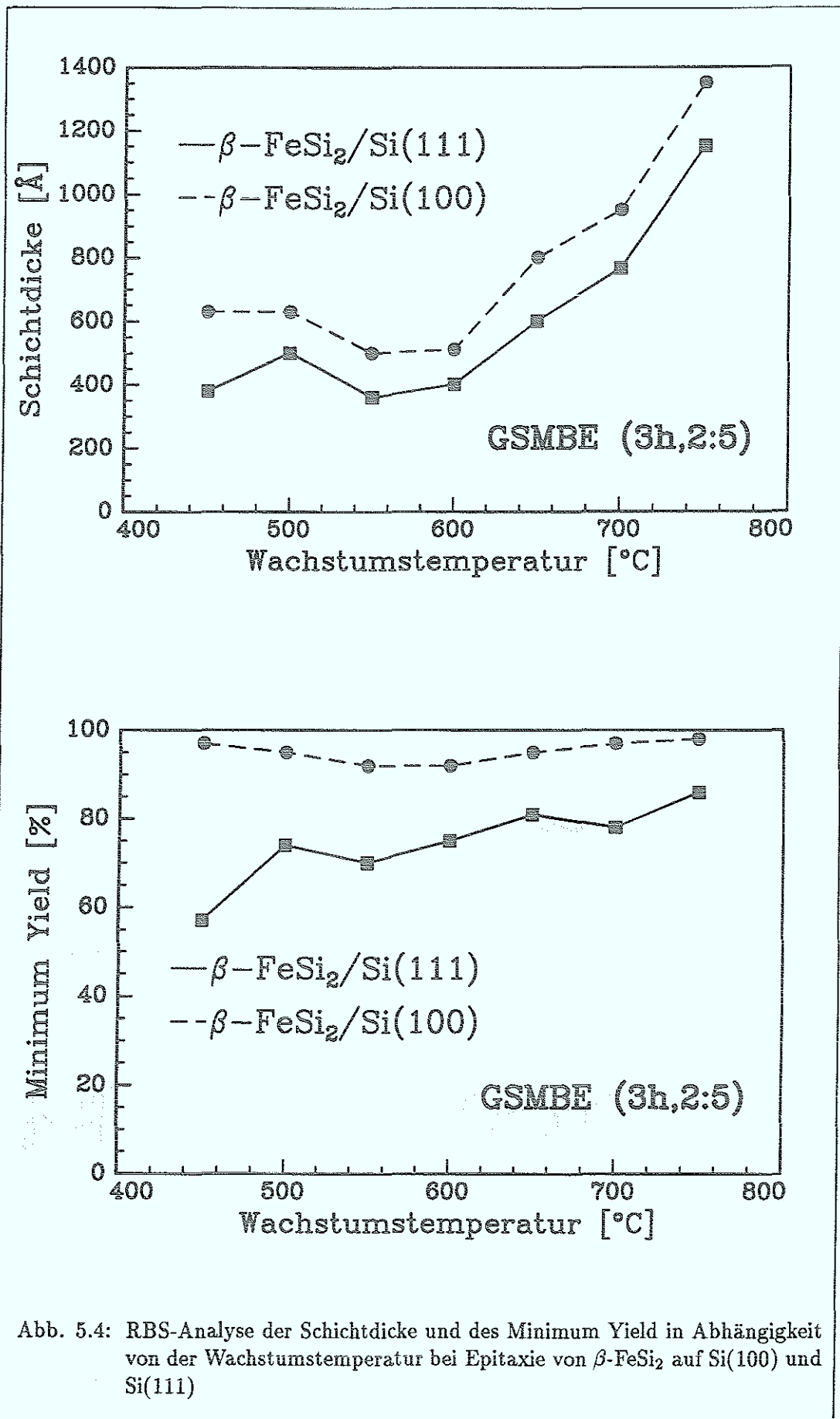
5.2.2 Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur

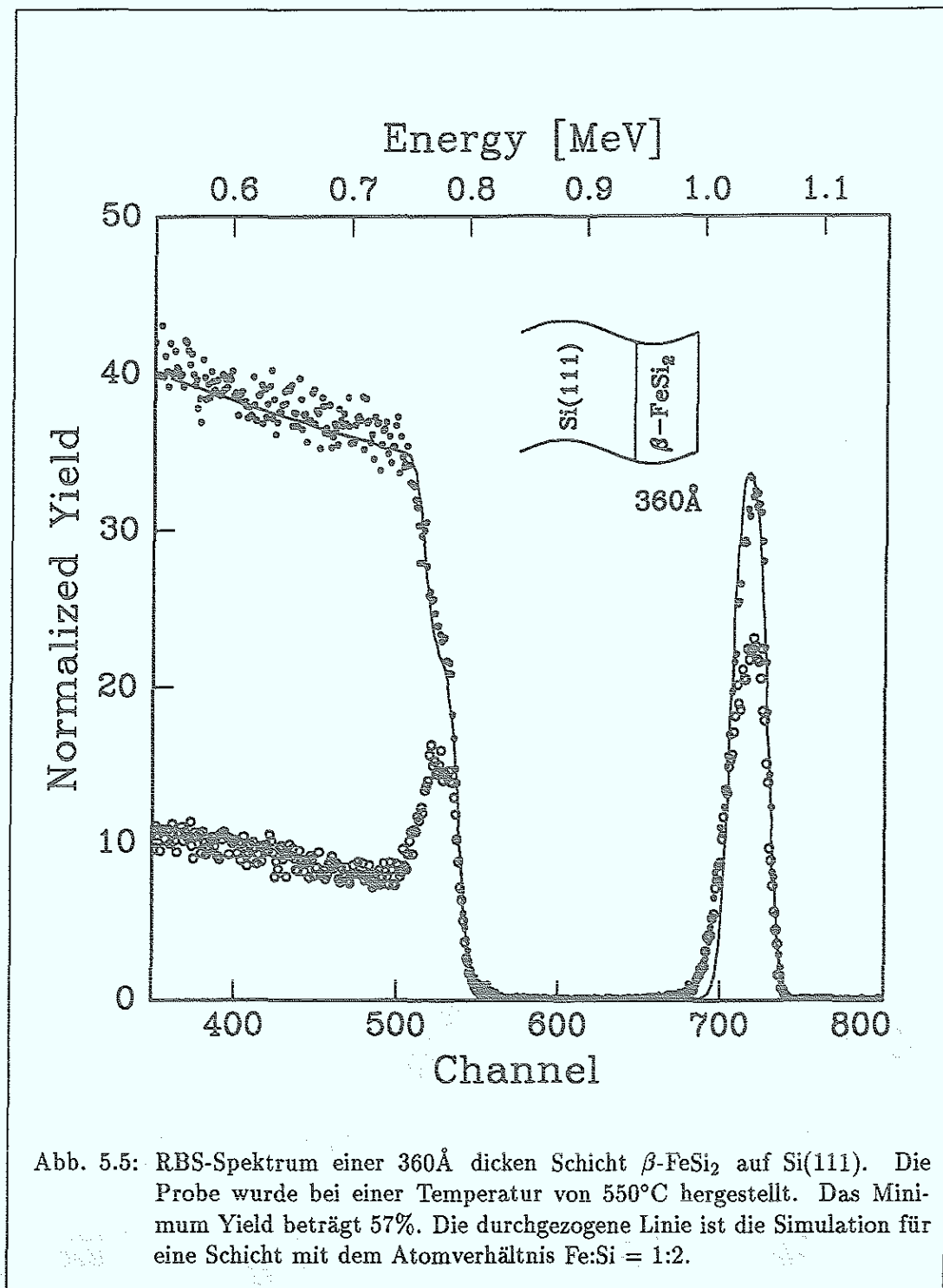
β -FeSi₂ ist bei Temperaturen zwischen 450 und 750°C für drei Stunden bei einem Partialdruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ von 2:5 auf Si(100) und Si(111) gewachsen worden. Mit RBS ist die Schichtdicke und das Minimum Yield untersucht worden. Abb. 5.4 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Es zeigt sich, daß auch bei Variation der Wachstumstemperatur das Minimum Yield von β -FeSi₂ auf Si(100) im günstigsten Fall 95% beträgt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen von Radermacher an vergrabener β -FeSi₂ in Si(100), bei denen sich ebenfalls Werte für χ_{min} oberhalb von 95% ergaben. Die Ursache dafür könnten möglicherweise Stapelfehler (sog. 'stacking faults') sein [69], die bei dem Wachstum von β -FeSi₂ auf Si(100) entstehen. Eine Überprüfung dieser Vermutung erfordert allerdings noch weitere Experimente.

Im Gegensatz dazu variiert das Minimum Yield von β -FeSi₂ auf Si(111) zwischen 57% (450°C) und 86% (750°C). Für die Beurteilung der kristallinen Qualität der abgeschiedenen Silizidschichten ist die Komplexität des Systems β -FeSi₂ zu berücksichtigen. Der zur Zeit beste Wert für das Minimum Yield von β -FeSi₂ erhielten Radermacher et. al. [28] an vergrabener β -FeSi₂. Mit optimierten Wachstumsparametern konnte dort ein Wert von $\chi_{min} = 54\%$ erzielt werden. Das mit GSMBE hergestellte β -FeSi₂ läßt sich demnach durchaus mit dem mit IBS hergestelltem β -FeSi₂ in bezug auf seine kristalline Qualität vergleichen (Abb. 5.5).

Der Vergleich der Werte für χ_{min} führt zu dem Schluß, daß Si(111) als Substrat für die Epitaxie von β -FeSi₂ besser geeignet ist als Si(100).

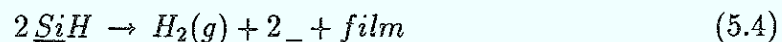
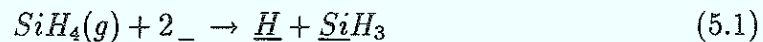
Bei dem Vergleich der Schichtdicken zwischen Proben, die auf Si(100) und Si(111) gewachsen wurden, zeigt sich, daß die Schichtdicken bei Epitaxie auf Si(100)





bei gleichen Depositionszeiten in allen Fällen größer sind als bei Epitaxie auf Si(111). Die Wachstumsraten schwanken bei Epitaxie auf Si(111) zwischen 2 Å/min (550°C) und 6.5 Å/min (750°C). Bei der Epitaxie auf Si(100) schwanken die Wachstumsraten zwischen 2.5 Å/min (550°C) und 7.5 Å/min (750°C).

Ein gemeinsames Charakteristikum der beiden Kurven (Abb. 5.5 oben) ist der starke Anstieg der Wachstumsraten bei Wachstumstemperaturen oberhalb von 600°C. Unterhalb von dieser Temperatur variiert die Wachstumsrate nur wenig mit der Wachstumstemperatur. Da die thermische Dissoziation von Fe(CO)₅ schon bei Temperaturen von 200°C erfolgt, wird der das Wachstum limitierende Einfluß auf das Silan zurückgeführt. Russell et. al. [70] untersuchten das Wachstum von Si_{1-x}Ge_x mit SiH₄ und GeH₄. Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß das Schichtenwachstum durch die sukzessive Dissoziation des Silans limitiert wird. In Analogie hierzu kann die Homoepitaxie von Silizium mit Silan betrachtet werden, die von Gates et. al. [71] untersucht wurde. Für die sukzessive Dissoziation von Silan auf Si(100) und Si(111) stellten Gates et. al. folgende Gleichungen auf:

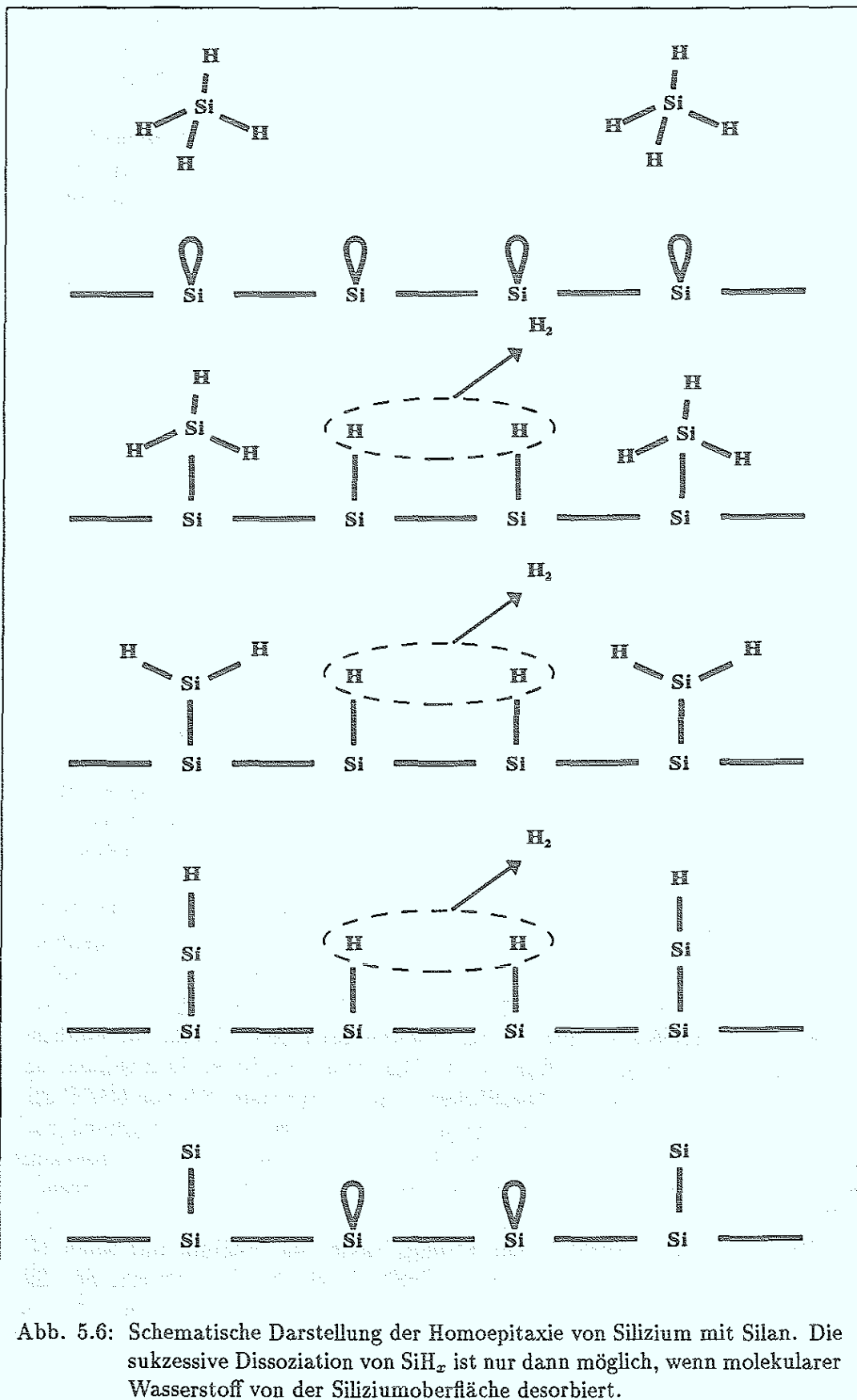


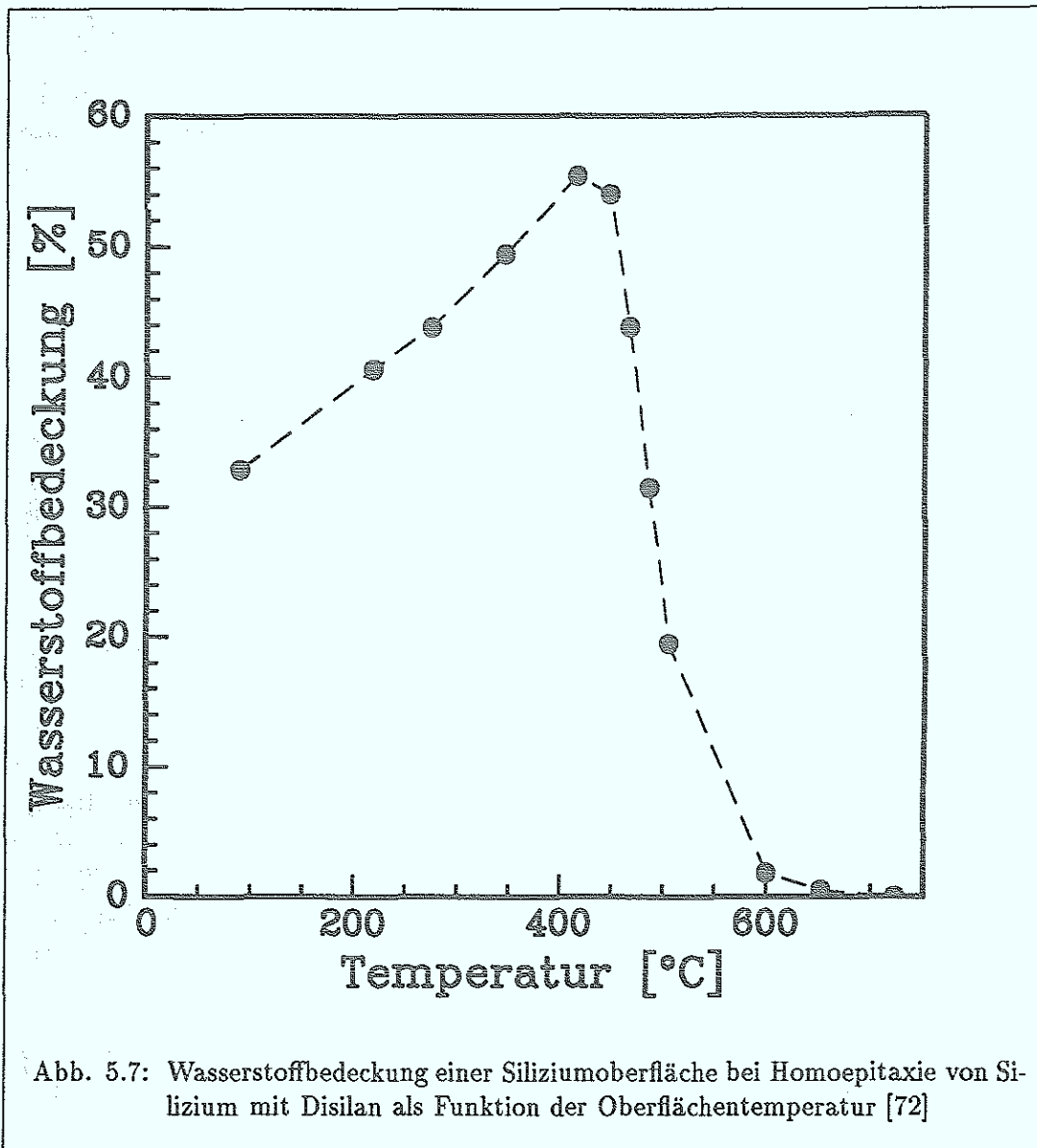
— bezeichnet ein dangling bond an der Siliziumoberfläche. Mit X wird die Bindung des Atoms X an ein dangling bond gekennzeichnet.

In Abb. 5.6 sind die Gleichungen (5.1) bis (5.4) schematisch dargestellt. Die Homoepitaxie von Silizium mit Silan ist demnach mit einer Wasserstoffbedeckung der Siliziumoberfläche verbunden. Das sukzessive Abspalten von Wasserstoffatomen von SiH_x (x = 1 ... 4) ist nur dann möglich, wenn molekularer Wasserstoff von der Oberfläche desorbiert. Der atomare Wasserstoff passiviert die Oberfläche und verhindert die weitere Adsorption von Silan.

Die Reaktionsgleichungen (5.1) bis (5.4) sind zudem mit jeweils unterschiedlicher Reaktionskinetik verbunden. Während die Reaktionen (5.2) und (5.3) schnell ablaufen, verläuft die Reaktion (5.4) langsam und ist sehr stark von der Oberflächentemperatur abhängig [71]. Kulkarni et. al. [72] haben die durch Disilan verursachte Wasserstoffbedeckung bei der Homoepitaxie von Silizium als Funktion der Temperatur untersucht (Abb. 5.7). Der Abb. 5.7 ist zu entnehmen, daß die Wasserstoffbedeckung für Oberflächentemperaturen oberhalb von 600°C sehr klein wird, da bei diesen hohen Temperaturen der Wasserstoff sehr schnell nach der Dissoziation von SiH_x in Form von H₂ desorbiert. Die Wasserstoffbedeckung hat demnach bei diesen Wachstumstemperaturen keinen wachstumslimitierenden Einfluß auf die Homoepitaxie von β-FeSi₂.

Mit dieser einfachen Analogie zur Homoepitaxie von Silizium mit Silan läßt sich zeigen, daß das Wachstum von β-FeSi₂ durch die Passivierung der Siliziumoberfläche mit Wasserstoff limitiert wird und daß die Wachstumsraten bei





Oberflächentemperaturen oberhalb von 600°C ansteigen, da dann dieser Wasserstoff sehr schnell desorbiert. Dieses Modell kann allerdings nicht erklären, warum die Wachstumsraten bei Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100) höher sind, als bei Epitaxie auf Si(111).

Trägt man in einem Arrhenius-Plot die Schichtdicke gegen die inverse Wachstumstemperatur auf, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $\Delta E \approx 0.26$ eV, was im Vergleich zu den für die MOMBE und die MOCVD bekannten Aktivierungsenergien (≈ 1 eV) [73] ein sehr kleiner Wert ist. Die geringe Aktivierungsenergie läßt sich möglicherweise mit einer katalytischen Zersetzung des Silans durch Eisen oder Eisenpentacarbonyl erklären.

In dem nächsten Kapitel wird gezeigt, daß die Oberflächen von β -FeSi₂ bei der Epitaxie auf Si(100) und Si(111) bei Wachstumstemperaturen zwischen 450 und 600°C die gleiche Orientierung β -FeSi₂(100)||Si(100) bzw. Si(111) besitzen. Die Antwort auf die Frage nach der Ursache für unterschiedliche Wachstumsraten kann daher nicht einfach damit beantwortet werden, daß in Abhängigkeit von der Substratorientierung das β -FeSi₂ mit ebenfalls unterschiedlichen Orientierungen aufwächst.

5.3 Selektives Wachstum

Mit optischer Lithografie ist ein Si(100)-Wafer strukturiert worden, so daß Bereiche unterschiedlicher Größe entstanden sind, die nicht mit SiO₂ bedeckt waren. Die Selektivität der Epitaxie von β -FeSi₂ mit der GSMBE wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

Vor dem Einbau in das UHV-System wurden die Probenstücke naßchemisch nach einem Standardverfahren gereinigt. Bei einem Partialdruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ von 2:5 wurde β -FeSi₂ für eine Stunde bei Wachstumstemperaturen von 550 und 700°C auf das strukturierte Substrat gewachsen.

In Abb. 5.8 ist der bei beiden Proben gleiche Bereich mit dem SEM untersucht worden. Die Vergrößerungsfaktoren betragen jeweils 3500 und 20000. Bei den dargestellten Bereichen handelt es sich um zueinander parallele Streifen der Größe $2 \times 30 \mu\text{m}^2$, die einen Abstand von $1 \mu\text{m}$ voneinander haben. Um diese Streifen herum befindet sich SiO₂. Es ist deutlich zu erkennen, daß das Wachstum von β -FeSi₂ bei der Temperatur von 700°C selektiv bezüglich Silizium ist, während sich bei der Wachstumstemperatur von 550°C sowohl auf dem Silizium als auch auf dem SiO₂ Abscheidungen befinden.

Die Selektivität des Wachstums von β -FeSi₂ mit der GSMBE wäre nicht nur für die Herstellung von elektronischen Bauelementen von Bedeutung, es eröffnet zudem neue Perspektiven hinsichtlich der Optimierung der kristallinen Qualität der abgeschiedenen Silizidschichten.

T. Stoica und L. Vescan [74] veröffentlichten eine Arbeit, in der die Ausbildung von Versetzungen in dem System Si_{0.88}Ge_{0.12} in Abhängigkeit von der lateralen Ausdehnung der selektiv gewachsenen Schichten untersucht wurde. Es zeigte sich, daß die Dichte der Versetzungen drastisch abnimmt, wenn die laterale Ausdehnung der Schichten reduziert wird. Da das Wachstum von Si_{1-x}Ge_x mit LPCVD (Low Pressure CVD) selektiv bezüglich einer Si/SiO₂ Maske ist, lassen sich auf diesem Weg Schichten herstellen, die erst bei sehr viel höheren Schichtdicken relaxieren. Unterschreitet die laterale Ausdehnung der abgeschiedenen Schichten eine Größe von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, so bilden sich in den Schichten mit einer Dicke von 1260 nm keine Versetzungen aus. Wenn die Schichten großflächig abgeschieden werden, dann beträgt die kritische Schichtdicke, ab der sich Versetzungen ausbil-

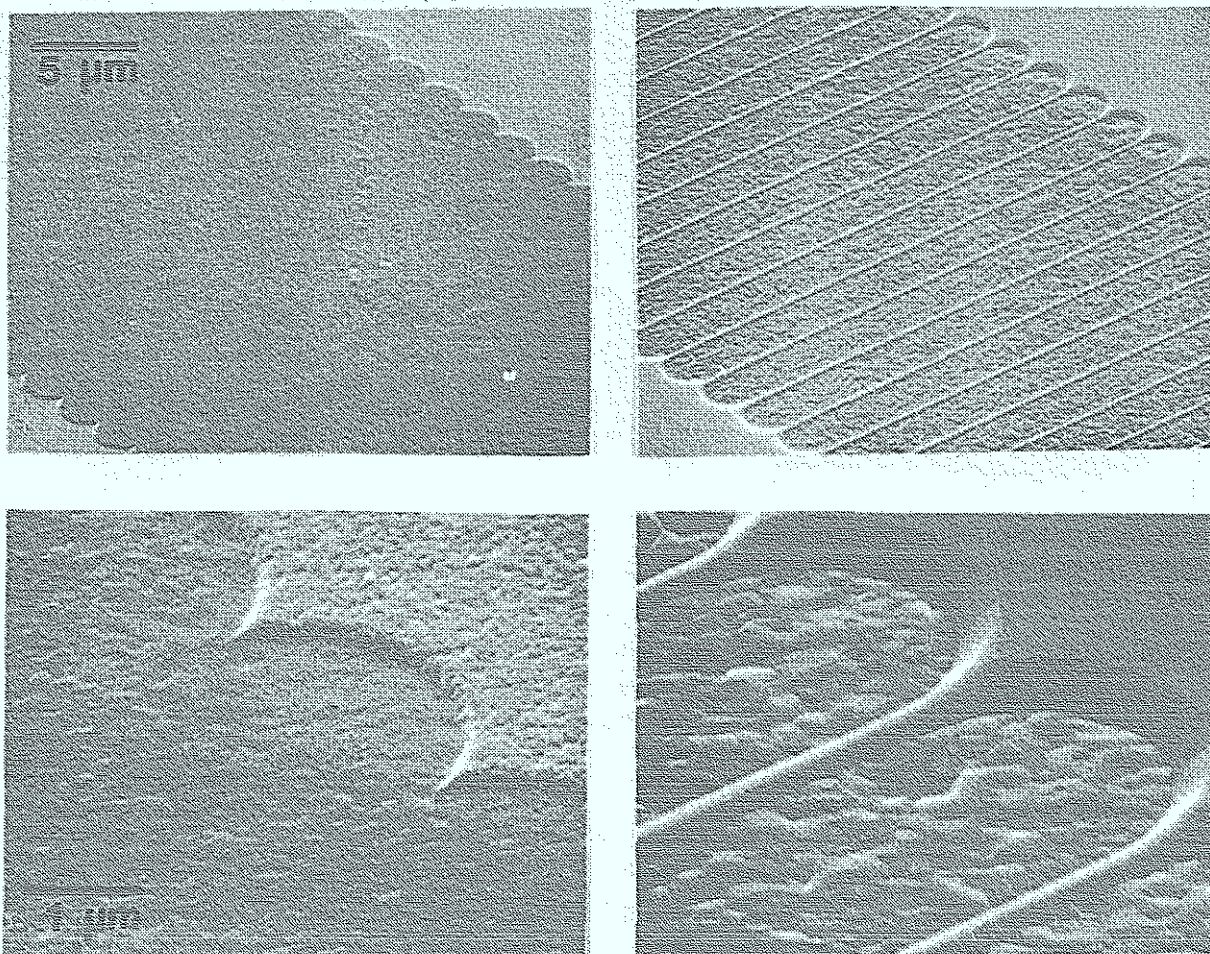
Si(100)/ β -FeSi₂ **$T_G = 550^\circ\text{C}$** **$T_G = 700^\circ\text{C}$**

Abb. 5.8: Auf strukturiertem Substrat ist β -FeSi₂ bei 550 und 700°C gewachsen worden. Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) zeigen einen Bereich von zueinander parallelen Streifen der Größe $2 \times 30 \mu\text{m}^2$. Bei 550°C ist das Wachstum nicht selektiv. Sowohl auf dem Silizium als auch auf dem SiO₂ befinden sich Abscheidungen. Bei 700°C ist das Wachstum selektiv in Bezug auf das Silizium. Auf dem SiO₂ sind mit dem SEM keine Abscheidungen zu erkennen.

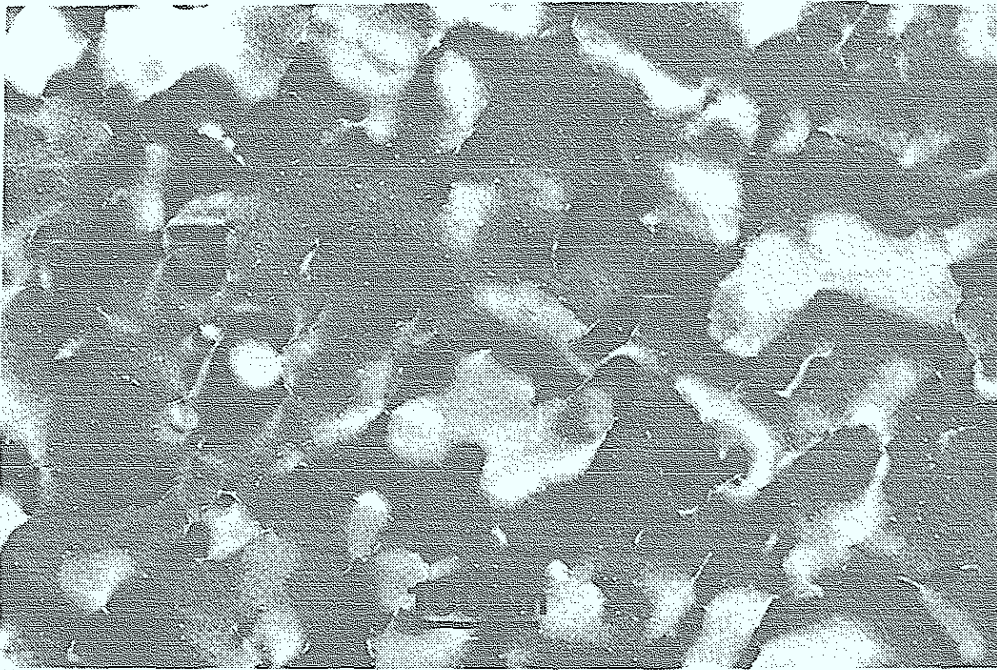


Abb. 5.9: Plan-View-TEM-Aufnahme eines epitaktischen Korns von $\beta\text{-FeSi}_2$, das bei 550°C auf $\text{Si}(100)$ gewachsen wurde. Bei den weißen Linien handelt es sich um Versetzungen, die parallel zur Präparationsebene verlaufen. Die weißen Punkte sind Durchstoßpunkte der Versetzungen, die senkrecht zu der Präparationsebene verlaufen.

den, ca. 140 nm.

Bei den Versetzungen in dem System $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ handelt es sich um sogenannte 'misfit dislocations', die sich aufgrund der Gitterfehlpassung zum Siliziumsubstrat ausbilden. Diese Versetzungen ordnen sich zu einem regelmäßigem Netzwerk an [75].

Abb. 5.9 zeigt eine Plan-View-TEM-Aufnahme von einem epitaktischem Korn $\beta\text{-FeSi}_2$, das bei 550°C und einem Druckverhältnis der Prozeßgase von 2:5 für drei Stunden auf $\text{Si}(100)$ gewachsen wurde. Die Schichtdicke beträgt ca. 500 Å. Auf dem TEM-Bild sind Versetzungen zu erkennen, die sowohl parallel zur Präparationsebene verlaufen als auch senkrecht zu dieser. Durchstoßpunkte zeigen. Im Gegensatz zu dem System $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sind diese Versetzungen nicht an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat lokalisiert, sondern verlaufen schräg durch die Silizidschicht. Da diese Versetzungen auch kein regelmäßiges Netzwerk bilden, handelt es sich hierbei nicht um 'misfit dislocations' [69].

Trotz der unterschiedlichen Natur der Versetzungen in $\beta\text{-FeSi}_2$, im Vergleich

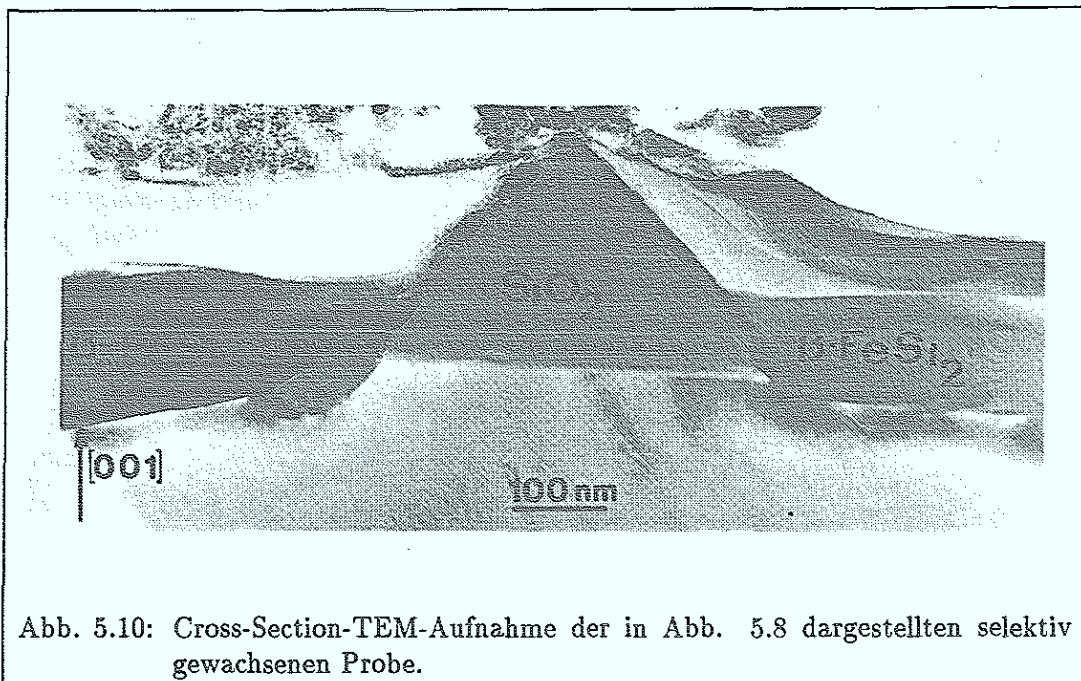


Abb. 5.10: Cross-Section-TEM-Aufnahme der in Abb. 5.8 dargestellten selektiv gewachsenen Probe.

zu denen in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, bietet sich der Versuch an, durch selektives Wachstum auf Strukturen mit kleiner lateraler Ausdehnung die Versetzungsdichte zu reduzieren, bzw. die kritische Schichtdicke zu vergrößern.

In dem einführenden Kapitel über das System Eisen/Silizium ist bereits auf die Problematik des Multidomänenwachstums bei der Epitaxie von $\beta\text{-FeSi}_2$ hingewiesen worden. Das selektive Wachstum von $\beta\text{-FeSi}_2$ mit der GSMBE eröffnet die Möglichkeit einen Siliziumwafer in der Form zu strukturieren, daß eine Domäne beim Wachstum bevorzugt wird. Wenn sich diese Idee realisieren ließe, dann wäre damit möglicherweise ein Weg gefunden um einkristallines $\beta\text{-FeSi}_2$ herzustellen, dessen Qualität für die Herstellung von elektronischen Bauelementen ausreicht. Wie in Abb. 5.7 zu erkennen ist, muß dazu jedoch die Morphologie der selektiv gewachsenen Schichten verbessert werden. Aus diesem Grund wird selektives Wachstum bei 550°C angestrebt, da bei dieser Temperatur die Morphologie der abgeschiedenen Schichten viel besser ist als bei 700°C . In Analogie zu anderen Systemen, wie z.B. Silizium/Germanium, könnte eventuell die Variation des Druckverhältnisses das Fenster für selektives Wachstum zu niedrigeren Temperaturen verschieben.

An dieser Stelle wird wieder die Frage aufgegriffen, ob es sich bei der GSMBE von $\beta\text{-FeSi}_2$ um eine echte Co-Deposition handelt. Von der in Abb. 5.8 dargestellten Struktur der selektiv gewachsenen Probe ist eine Cross-Section-TEM-Aufnahme angefertigt worden. Die Präparationsebene liegt senkrecht zu den $1\text{ }\mu\text{m}$ breiten SiO_2 -Stegen. Abb. 5.10 zeigt das Ergebnis dieser TEM-Untersuchung. Links und rechts von dem SiO_2 befindet sich $\beta\text{-FeSi}_2$. Die Grenzfläche zwischen dem SiO_2 und dem Siliziumsubstrat ist eindeutig zu identifizieren. Sie dient als Referenzni-

veau für die Eindringtiefe des β -FeSi₂ in das Substrat. In Abb. 5.10 ist eindeutig zu erkennen, daß ein signifikanter Anteil der Silizidschicht durch Diffusion entsteht, da dieser Anteil der Silizidschicht unterhalb der Si/SiO₂ Grenzfläche liegt. Die TEM-Aufnahme macht deutlich, daß bei der hohen Wachstumstemperatur von 700°C ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Silizidschicht durch Diffusion entsteht. Der diffusionskontrollierte Beitrag zur Silizidbildung steigt mit zunehmender Wachstumstemperatur an. Aus diesem Grund ist die GSMBE von β -FeSi₂ bei möglichst niedrigen Temperaturen erwünscht, da in diesem Fall die Grenzflächen zwischen Silizid und Silizium scharf sind und die Kristallqualität verbessert wird [65].

In der Zukunft werden weitere Experimente erforderlich sein, mit denen die Frage untersucht wird, ob der Anteil der Diffusion an der Silizidbildung von der Substratorientierung abhängt. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, daß die Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und Silizium bei Epitaxie auf Si(111) sehr viel schärfer ist als bei Epitaxie auf Si(100). Möglicherweise sind anisotrope Diffusionskoeffizienten die Ursache für dieses unterschiedliche Wachstum.

6 Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100) und Si(111)

In diesem Kapitel werden zunächst die epitaktischen Orientierungen untersucht, die sich beim Wachstum von β -FeSi₂ auf Si(100) und Si(111) mit der GSMBE ergeben.

Untersuchungen mit TEM zeigen die Morphologie der abgeschiedenen Schichten, die in Abhängigkeit von der Substratorientierung Unterschiede aufweisen.

In Kapitel 1 ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Nichtgleichgewichtsphasen an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat in Form von dünnen Schichten stabilisiert werden können, wenn diese eine bessere Gitteranpassung besitzen als die Gleichgewichtsphase β -FeSi₂. Aus diesem Grund wird die Grenzfläche Si/ β -FeSi₂ mit HREELS, UPS und TEM untersucht, um dort unterschiedliche Phasen identifizieren zu können.

Die Oberflächen der abgeschiedenen Silizide zeigen unterschiedliche elektronische Eigenschaften, die von den Wachstumsparametern der epitaktischen Schichten abhängen. In diesem Zusammenhang sind Adsorptionsstudien und Untersuchungen mit HREELS durchgeführt worden.

6.1 Epitaktische Orientierungen

In dem einführenden Kapitel über das System Eisen/Silizium ist bereits gezeigt worden, daß β -FeSi₂, das mit SPE auf Si(111) gewachsen wurde, die epitaktische Orientierung β -FeSi₂(101) bzw. (110)||Si(111) besitzt. Aufgrund der sechsfachen Symmetrie der Si(111) Oberfläche gibt es für die (101) und die (110) Fläche des β -FeSi₂, die jeweils eine zweifache Symmetrie besitzen, drei unterschiedliche azimuthale Orientierungen, mit denen sie auf Si(111) wachsen können.

Typ-A-Epitaxie:

β -FeSi₂(101)||Si(111)
azimuthal β -FeSi₂[101]||Si[011], Si[101] und Si[110]

Typ-B-Epitaxie:

β -FeSi₂(110)||Si(111)
azimuthal β -FeSi₂[001]||Si[011], Si[101] und Si[110]

Aus Röntgenbeugungsexperimenten folgerten Lagomarsino et. al. [76], daß bei der SPE die Typ-A-Epitaxie aufgrund der geringeren Gitterfehlانpassung bevorzugt wird. Desweiteren konnte bei diesen Röntgenbeugungsexperimenten keine

Verspannung des β -FeSi₂ an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat gemessen werden, weshalb davon auszugehen ist, daß die Gitterfehlانpassung vollständig durch Versetzungen ausgeglichen wird.

Die Orientierung einer epitaktischen Schicht hängt nicht nur von der Kristallorientierung des gewählten Substrates ab, sondern auch von dem Herstellungsprozeß. Radermacher et. al. [77] fanden in mit IBS hergestelltem β -FeSi₂ noch weitere epitaktische Orientierungen:

$$\beta\text{-FeSi}_2(010)\parallel\text{Si}(111) \\ \text{und } \beta\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(111)$$

Die azimuthalen Orientierungen sind $\beta\text{-FeSi}_2[001]\parallel\text{Si}[110]$ und $\beta\text{-FeSi}_2[100]\parallel\text{Si}[110]$.

Bei der Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100) ist bisher ausschließlich folgende epitaktische Orientierung gefunden worden:

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

Aufgrund der vierfachen Symmetrie der Si(100) Oberfläche und der zweifachen Symmetrie der β -FeSi₂(100) Fläche gibt es zwei unterschiedliche azimuthale Orientierungen für das β -FeSi₂ bei Epitaxie auf Si(100), die um 45° gegeneinander verdreht aufwachsen.

Typ-A-Epitaxie:

$$\beta\text{-FeSi}_2[010] \text{ oder } [001]\parallel\text{Si}[110]$$

Typ-B-Epitaxie:

$$\beta\text{-FeSi}_2[010] \text{ oder } [001]\parallel\text{Si}[100]$$

Die epitaktischen Orientierungen für das Wachstum von β -FeSi₂, das mit GSMBE hergestellt wurde, sind mit LEED und TED (Transmissionselektronenbeugung) untersucht worden. Als Substrate wurden Si(100) und Si(111) verwendet. Abb. 6.1 zeigt das Ergebnis der Untersuchung mit LEED.

6.1.1 Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100)

Abb. 6.1 zeigt, daß bei der GSMBE von β -FeSi₂ auf Si(100) das Wachstum bei niedrigen Temperaturen (550°C) anders verläuft, als bei hohen Wachstumstemperaturen (700°C). In beiden Fällen zeigt das LEED-Bild die epitaktische Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2(100)\parallel\text{Si}(100)$. Allerdings sind bei der Wachstumstemperatur von 550°C zwei verschiedene azimuthale Orientierungen des Silizids zu erkennen, während bei hohen Temperaturen vornehmlich eine azimuthale Orientierung zu

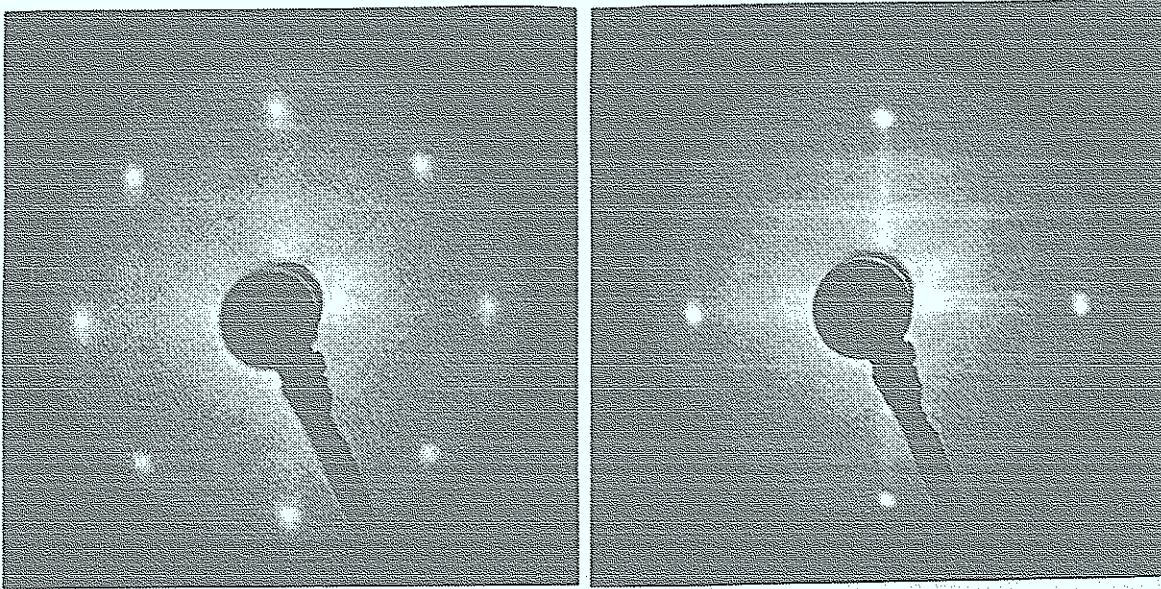
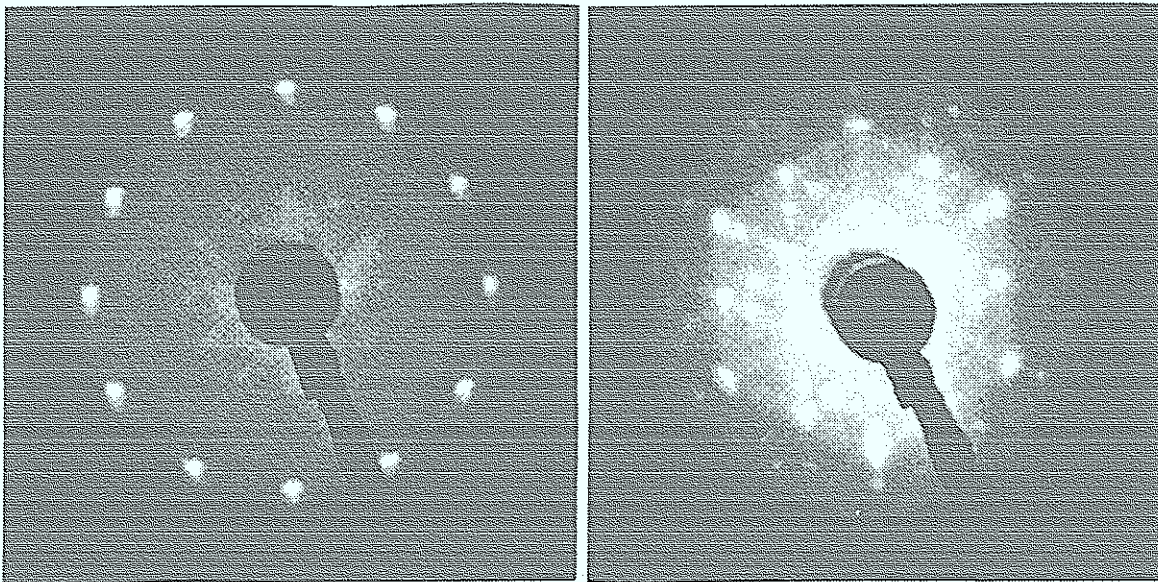
$\text{Si}(100)/\beta\text{-FeSi}_2$  $\text{Si}(111)/\beta\text{-FeSi}_2$  $T_G = 550\text{ }^\circ\text{C}$ $T_G = 700\text{ }^\circ\text{C}$

Abb. 6.1: LEED-Bilder von $\beta\text{-FeSi}_2$, das jeweils bei 550 und 700°C auf Si(100) und Si(111) gewachsen wurde.

erkennen ist.

Um dieses unterschiedliche Verhalten verstehen zu können, ist ein Modell von der Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100) entwickelt worden [78]. In Abb. 6.2 ist dargestellt, welche azimuthale Orientierung die (100) Fläche von β -FeSi₂ einnehmen muß, damit die (100) Oberfläche des Siliziumsubstrats mit möglichst geringer Gitterfehlانpassung periodisch bedeckt wird. Die Kantenlängen der β -FeSi₂(100) Einheitszelle betragen 7.79 und 7.83 Å. Aufgrund der geringen Differenz sind sie in unseren Experimenten nicht unterschiedbar. Wäre das nicht so, dann gäbe es nicht zwei, sondern vier unterschiedliche azimuthale Orientierungen, wobei die zwei zusätzlichen Orientierungen durch Rotation der β -FeSi₂(100) Einheitszelle um 90° entstehen würden. In Abb. 6.2 ist die 'common unit mesh' für die Epitaxie mit den beiden verschiedenen azimuthalen Orientierungen grau unterlegt. Die 'common unit mesh' ist definiert als die kleinste Flächeneinheit, die sich an der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und dem Siliziumsubstrat periodisch wiederholt. Auf diese bezieht sich die Angabe der Gitterfehlانpassung, da aus deren Vorzeichen hervorgeht, ob die Gitterkonstante von β -FeSi₂ für die jeweilige epitaktische Orientierung zu groß (positives Vorzeichen) oder zu klein (negatives Vorzeichen) für das Substrat ist. Die Gitterfehlانpassung beträgt im Fall der Typ-A-Epitaxie - 3.4% und im Fall der Typ-B-Epitaxie + 8.1%.

Abb. 6.3 zeigt eine HRTEM-Aufnahme, auf der deutlich zwei um 45° gegeneinander verdrehte epitaktische Körner zu erkennen sind. Diese beiden Bereiche werden durch eine Korngrenze voneinander getrennt.

Aufgrund der schlechteren Gitterfehlانpassung bei der Typ-B-Epitaxie und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von β -FeSi₂, der etwa um den Faktor zwei bis vier größer ist als der von Silizium [79], ist diese eventuell energetisch ungünstiger. Bei hohen Wachstumstemperaturen wird daher die Typ-A-Epitaxie bevorzugt.

Das epitaktische Wachstum mit einer azimuthalen Orientierung ist, von dem Standpunkt der Anwendung aus betrachtet, erwünscht. Zu erwarten ist, daß hierdurch die Defektdichte reduziert wird, die sowohl die optischen Eigenschaften als auch die elektrischen Transporteigenschaften dieses Materialsystems negativ beeinflusst. Allerdings haben TEM-Untersuchungen gezeigt, daß nicht allein die Anzahl der azimuthalen Orientierungen für diese Materialeigenschaften verantwortlich ist. Bei hohen Wachstumstemperaturen zeigt das β -FeSi₂ eine starke Grenzflächenrauhigkeit und kleine Korngrößen, wodurch diese Eigenschaften wiederum verschlechtert werden.

6.1.2 Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(111)

Die Unterschiede in dem Wachstum von β -FeSi₂ auf Si(111) bei hohen Temperaturen (700°C) und bei niedrigen Temperaturen (550°C) sind in Abb. 6.1 ersichtlich. Die LEED-Bilder zeigen, daß die epitaktische Orientierung bei den Proben, die bei einer hohen Wachstumstemperatur hergestellt wurden, die glei-

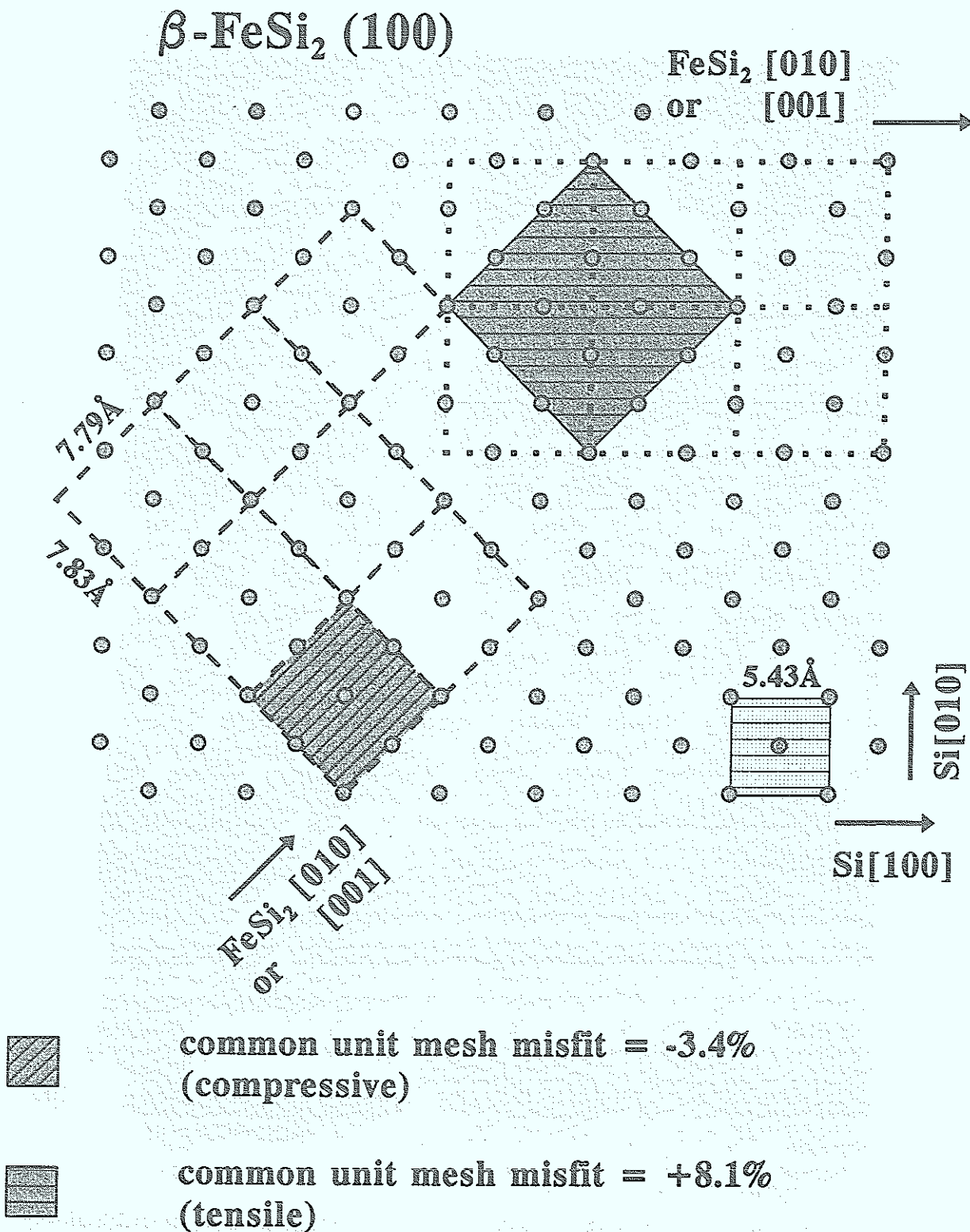


Abb. 6.2: Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(100). Die Kreise symbolisieren die Siliziumatome an der Oberfläche. Die gestrichelten Linien markieren die Kanten der β -FeSi₂(100) Fläche. Die Abbildung zeigt zwei Domänen, die gegeneinander um 45° verdreht aufwachsen.

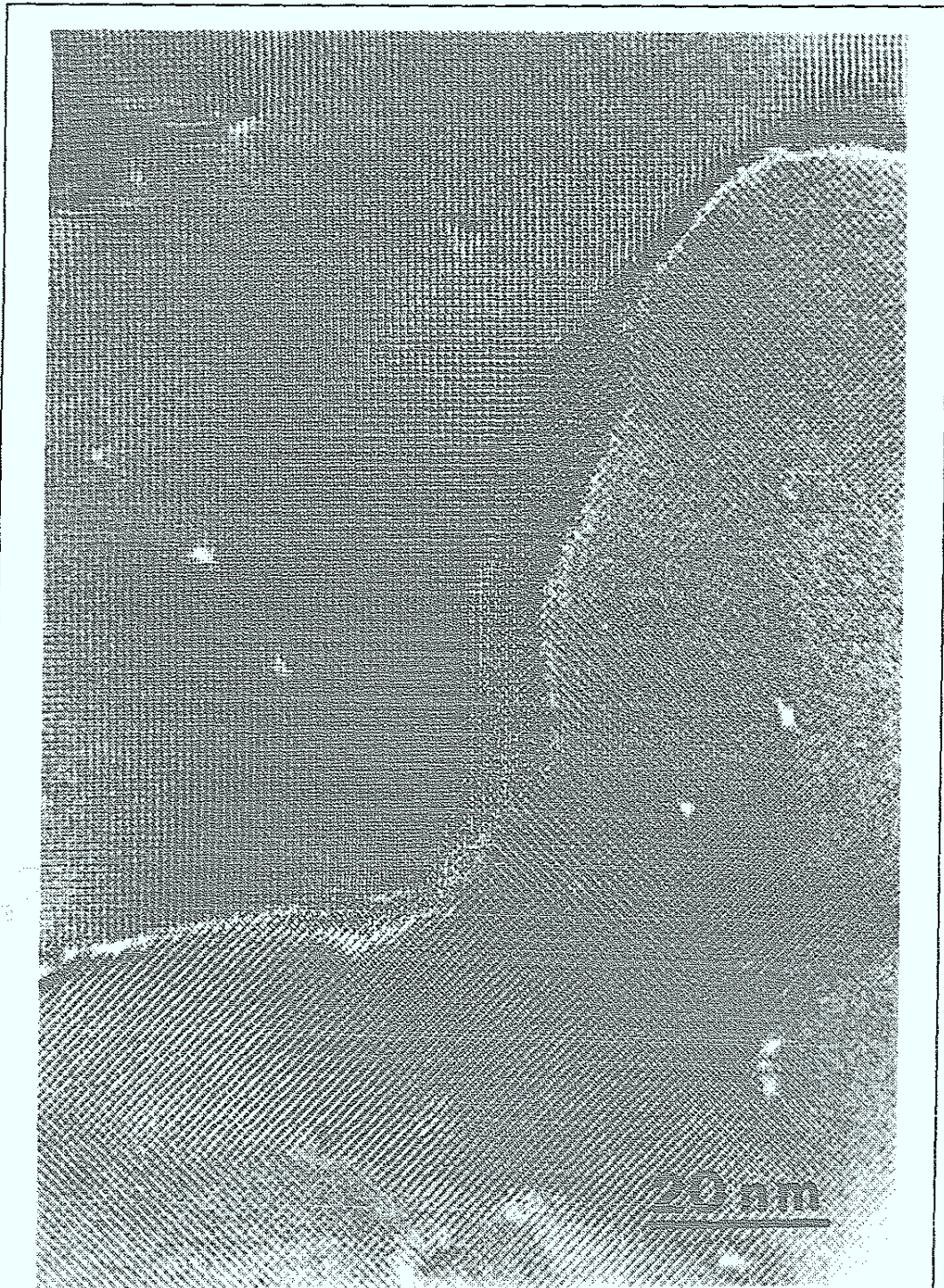


Abb. 6.3: 'Plan-view'-HRTEM-Aufnahme von β -FeSi₂(100)||Si(100). Deutlich zu erkennen sind zwei um 45° gegeneinander verdrehte epitaktische Körner, die durch eine Korngrenze voneinander getrennt sind.

che ist, wie man sie bei Proben findet, die mit SPE hergestellt wurden.

Bei niedrigen Wachstumstemperaturen findet man allerdings eine andere Epitaxiebedingung. Das LEED-Bild zeigt zwölf Reflexe, die einen Kreis bilden. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Systems β -FeSi₂/Si(111) ist hier zunächst vermutet worden, daß es sich bei dieser Struktur des LEED-Bildes um drei Quadrate handelt, die gegeneinander um 120° verdreht sind. Da die β -FeSi₂(100) Fläche nahezu quadratisch ist, wird daher angenommen, daß bei niedrigen Wachstumstemperaturen β -FeSi₂(100)||Si(111) aufwächst. Weitere Untersuchungen sind mit TED gemacht worden, mit denen diese Vermutung bestätigt werden konnte.

Abb. 6.4 zeigt ein Modell für die Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(111). Für das Wachstum bei niedrigen Temperaturen von β -FeSi₂ auf Si(111) ergibt sich folgende Epitaxiebedingung:

$$\beta\text{-FeSi}_2(100)||\text{Si}(111) \\ \text{azimuthal } \beta\text{-FeSi}_2[001] \text{ oder } [010]||\text{Si}[011], \text{ Si}[101] \text{ und } \text{Si}[110]$$

Es sind nur wenige Arbeiten bekannt, in denen von dieser epitaktischen Orientierung berichtet wird. Zum Beispiel Zheng et. al. [80] fanden β -FeSi₂(100)||Si(111) in mit SPE hergestellten Proben. Die Proben, die diese Orientierung zeigten, waren texturiert, so daß sie keine definierte azimuthale Orientierung besaßen.

Die sehr große Gitterfehlانpassung von -19.4% wirft die Frage auf, wie unter diesen Bedingungen epitaktisches Wachstum möglich ist. In dem einführenden Kapitel über das System Eisen/Silizium ist bereits gesagt worden, daß die metastabile γ -Phase aufgrund ihrer guten Gitteranpassung in Form einer dünnen Schicht an der Grenzfläche zwischen Silizium und β -FeSi₂ stabilisiert werden kann. Wenn diese Schicht verspannt aufwächst, dann könnte sie einen Teil der Gitterfehlانpassung möglicherweise kompensieren. In dem nächsten Abschnitt wird die Grenzfläche zwischen Silizium und β -FeSi₂ untersucht.

6.2 Die Grenzfläche β -FeSi₂/Si

Die bei Temperaturen unterhalb von 937°C stabile Gleichgewichtsphase β -FeSi₂ hat bei Epitaxie auf Si(100) und Si(111) eine große Gitterfehlانpassung, wie in dem Abschnitt zuvor gezeigt wurde. Aus diesem Grund kann bei geeigneter Wahl der Epitaxiebedingungen die metastabile Phase γ -FeSi₂ und das erst bei hohen Temperaturen stabile α -FeSi₂ an der Grenzfläche zwischen dem Siliziumsubstrat und dem β -FeSi₂ in Form von dünnen Schichten stabilisiert werden, da diese Phasen eine bessere Gitteranpassung besitzen und daher eine geringere Grenzflächenenergie verursachen.

γ -FeSi₂ ist von Onda et. al. [18] erstmals experimentell bestätigt worden. Mit MBE konnte eine dünne Schicht γ -FeSi₂ auf Si(111) stabilisiert werden, deren kritische Schichtdicke von der Wachstumstemperatur abhing. Das Überschreiten

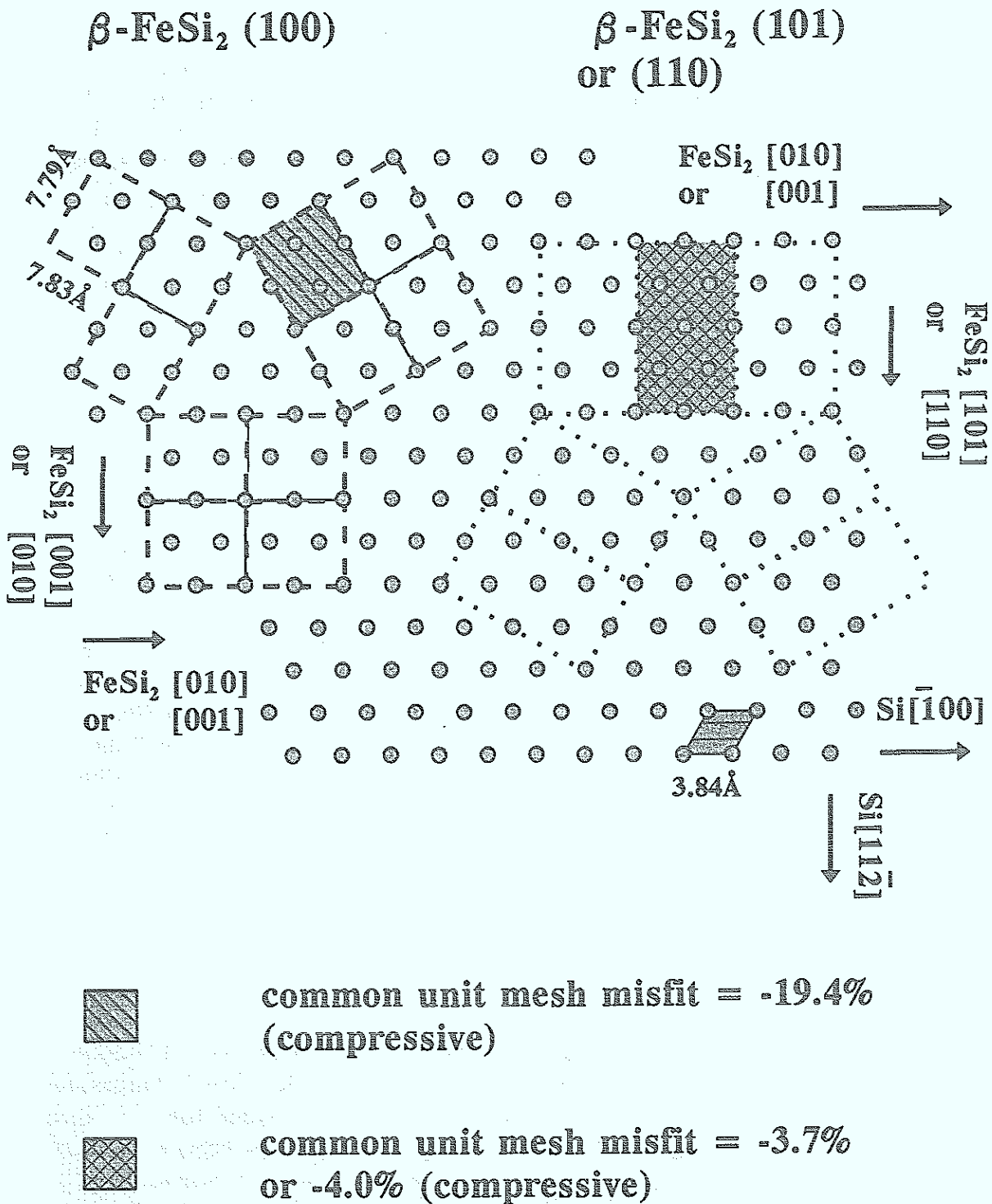


Abb. 6.4: Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(111). Die Kreise symbolisieren die Siliziumatome an der Oberfläche des Substrats. Bei niedrigen Temperaturen wächst β -FeSi₂(100)||Si(111), bei hohen Temperaturen β -FeSi₂(101) bzw. (110)||Si(111). In dem ersten Fall ergibt sich relativ zu dem Siliziumsubstrat eine Gitterfehlanpassung von -19.4%. In dem zweiten Fall beträgt die Gitterfehlanpassung -3.7% für Wachstum von β -FeSi₂(101) und -4.0% für das Wachstum von β -FeSi₂(110). Die gestrichelten Linien markieren die unterschiedlichen azimuthalen Orientierungen, die jeweils um 120° gegeneinander verdreht sind.

der kritischen Schichtdicke verursachte einen irreversiblen Phasenübergang in die stabile Gleichgewichtsphase β -FeSi₂. Diese Relaxation konnte auch durch das Heizen der Probe induziert werden.

6.2.1 Charakterisierung der Grenzflächen mit HREELS und UPS

Zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und Si(100) bzw. Si(111) sind bei der Temperatur von 450°C Proben sukzessiv gewachsen worden. Nach jedem Wachstumsschritt wurde eine Analyse mit XPS, UPS und HREELS durchgeführt. Die Analyse der Proben mit XPS ergab in allen Fällen im oberflächennahen Bereich die Stöchiometrie FeSi₂. Die Stöchiometrie ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis der Fe3p- und Si2p-Rumpfniveaulinien [81]. UPS und HREELS ermöglichen die Identifikation der unterschiedlichen Eisendisilizidphasen γ -FeSi₂ und β -FeSi₂. In den UP-Spektren zeigt das metallische γ -FeSi₂ eine im Vergleich zum halbleitenden β -FeSi₂ hohe Zustandsdichte am Fermi-niveau. Das Valenzbandspektrum von γ -FeSi₂ zeigt eine Struktur bei einer Bindungsenergie von 0.9 eV, während das Spektrum von β -FeSi₂ eine breite Struktur von 0.5 bis 2.5 eV zeigt. Die Unterschiede in den Valenzbandspektren reflektieren die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse aufgrund der geänderten Kristallstruktur. Backes und Ibach [82] zeigten, daß eine dünne metallische Schicht auf Silizium den elastischen Peak in den HREEL-Spektren verbreitert. Dieser Effekt ermöglicht in den HREEL-Spektren die Identifikation einer dünnen metallischen Phase. β -FeSi₂ zeigt in den HREEL-Spektren die für heteropolare Kristalle typischen Anregungen von Fuchs-Kliwer Oberflächenphononen.

Abb. 6.5 zeigt eine Sequenz von UP- und HREEL-Spektren, die von der auf Si(100) sukzessiv gewachsenen Probe aufgenommen wurden. Nach einer Depositionszeit von zwei Minuten ist in dem ansonsten strukturlosem HREEL-Spektrum eine deutliche Verbreiterung des elastischen Peaks zu erkennen. Das UP-Spektrum zeigt den für γ -FeSi₂ typischen Verlauf mit einer hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau. Nach fünf Minuten Deposition bildet sich in dem HREEL-Spektrum ein Phononverlustpeak aus. Das UP-Spektrum zeigt eine Verbreiterung der Struktur bei 0.9 eV Bindungsenergie. Diese Spektren signalisieren den Beginn des Wachstums von β -FeSi₂. Nach zehnminütiger Deposition bildet sich in dem HREEL-Spektrum ein sehr starker Phononverlustpeak aus. Zudem ist ein Phonongewinn als Schulter in dem Spektrum zu erkennen. Der elastische Peak in dem HREEL-Spektrum ist allerdings immer noch verbreitert. Nach 20 Minuten Deposition hat sich in dem HREEL-Spektrum der Phonongewinnpeak ausgebildet und die Halbwertsbreite des elastischen Peaks nimmt ab. Das UP-Spektrum zeigt das Valenzbandspektrum von β -FeSi₂. Aufgrund der geringeren Informationstiefe ist hier kein Einfluß von der γ -Phase zu erkennen. Nach 30 Minuten Deposition nimmt die Halbwertsbreite des elastischen Peaks weiter ab, was darauf zurückzuführen ist, daß aufgrund der zunehmenden Schichtdicke des

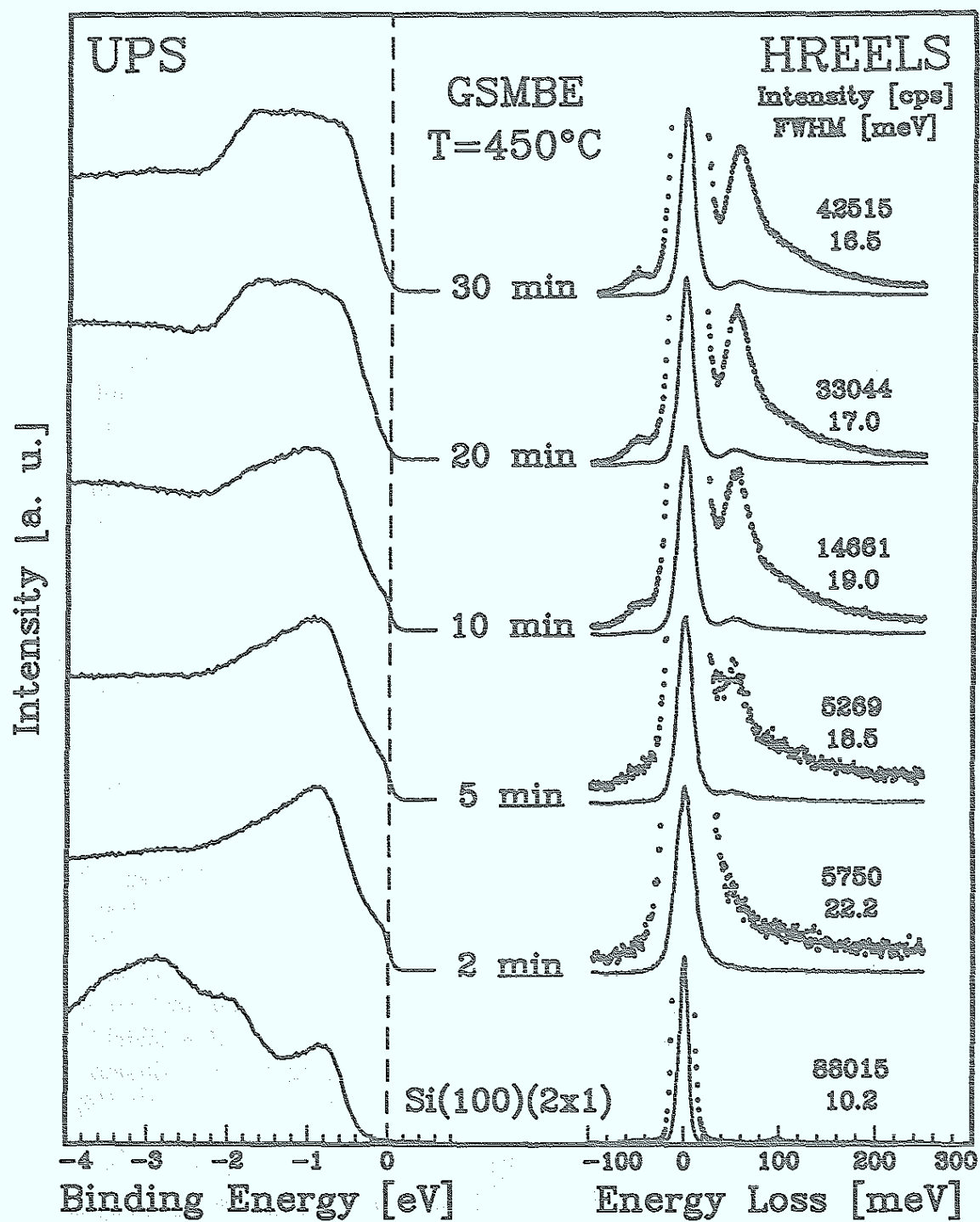


Abb. 6.5: Sequenz von UP- und HREEL-Spektren einer auf Si(100) sukzessiv gewachsenen Probe

β -FeSi₂ die darunter liegende γ -Phase immer weniger Einfluß auf die Form der HREEL-Spektren nimmt.

Abb. 6.6 zeigt eine Sequenz von UP- und HREEL-Spektren einer auf Si(111) sukzessiv gewachsenen Probe. Auch hier ist zu Wachstumsbeginn eindeutig die γ -Phase zu identifizieren und erst nach einer gewissen Zeit beginnt das Wachstum von β -FeSi₂.

6.2.2 Analyse der auf Si(100) und Si(111) gewachsenen Eisendisilizide mit TEM und HRTEM

An einigen der auf Si(100) und Si(111) gewachsenen Proben sind weiterführende Untersuchungen mit TEM und HRTEM gemacht worden. Die Querschnittsaufnahmen vermitteln einen Eindruck von der Morphologie der abgeschiedenen Silizidschichten. Abb. 6.7 zeigt den Querschnitt einer bei 550°C auf Si(100) gewachsenen Schicht β -FeSi₂. Das TEM-Bild zeigt, daß sowohl die Grenzfläche zum Siliziumsubstrat als auch die Oberfläche des β -FeSi₂ sehr rauh sind.

Abb. 6.8 zeigt eine 'plan-view' Hellfeldaufnahme dieser Probe. Eine solche Aufnahme ist auch von einer Probe angefertigt worden, die unter identischen Epitaxiebedingungen auf Si(111) gewachsen wurde, welche allerdings keine signifikanten Unterschiede zeigt. Abb. 6.8 ermöglicht die Abschätzung der lateralen Ausdehnung epitaktischen Körner. Sowohl bei Epitaxie auf Si(100) als auch bei Epitaxie auf Si(111) liegt diese Ausdehnung zwischen 200 und 1000 nm. Innerhalb dieser Körner sind weitere Strukturen zu erkennen, bei denen es sich um Kleinwinkelkorngrenzen handelt [69]. Abb. 6.9 zeigt eine 'plan-view'-HRTEM-Aufnahme einer solchen Kleinwinkelkorngrenze (Pfeil). Das Diffraktogramm zeigt, daß es sich auf beiden Seiten dieser Kleinwinkelkorngrenze um dieselbe Zonenachse des β -FeSi₂ handelt, allerdings zeigt der Bereich (B) keine Strukturen im Vergleich zu Bereich (A). Erklären läßt sich das damit, daß die beiden Bereiche (A) und (B) um wenige Grad gegeneinander verkippt sind. Je nach Orientierung der Probe gibt die HRTEM-Aufnahme nur von einem der beiden Bereiche ein scharfes Abbild.

Abb. 6.10 zeigt die TEM-Querschnittsaufnahme einer bei 550°C auf Si(111) abgeschiedenen Silizidschicht. Im Unterschied zu Abb. 6.7 zeigt sich hier, daß die Grenzfläche zum Siliziumsubstrat und die Oberfläche der Silizidschicht sehr glatt sind. Die Schichtdicke variiert nur geringfügig über die Probe. Untersuchungen mit RBS ergaben für diese Probe eine Schichtdicke von 360 Å.

Der wichtigste Unterschied im Vergleich zu Abb. 6.7 besteht darin, daß an der Grenzfläche zum Substrat ein sehr dünner, heller Streifen zu erkennen ist, bei dem es sich weder um β -FeSi₂ noch um Silizium handelt. Abb. 6.10 zeigt einen Ausschnitt aus einer HRTEM-Aufnahme derselben Probe. Die Dicke dieser dünnen Schicht an der Grenzfläche variiert zwischen einer und vier Monolagen. Zur weiteren Analyse dieser Schicht ist eine TEM- und eine HRTEM-Aufnahme von einer Probe angefertigt worden, die unter gleichen Epitaxiebedingungen mit einer Schichtdicke von ca. 100 Å hergestellt wurde (Abb. 6.12). Auch in diesem

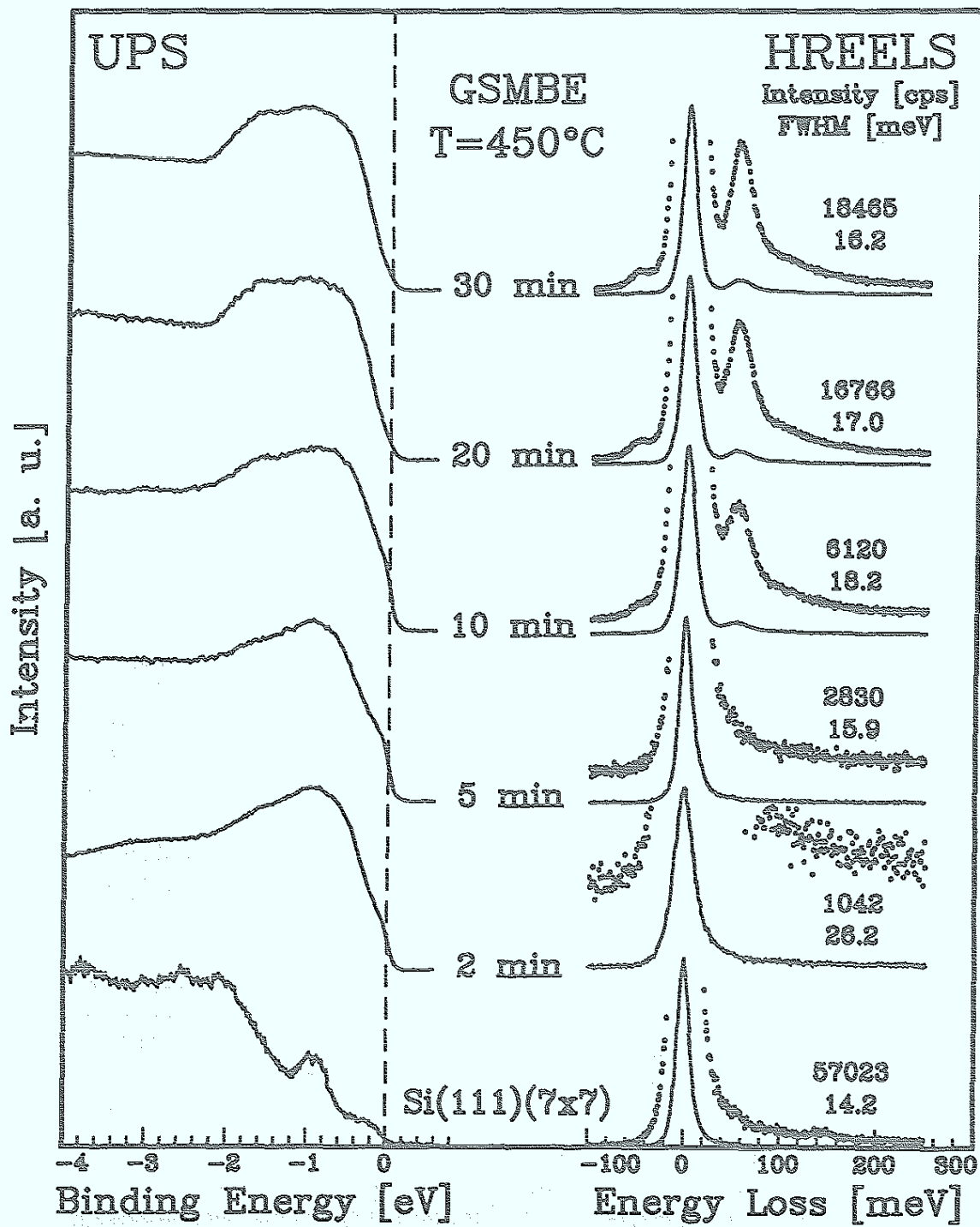


Abb. 6.6: Sequenz von UP- und HREEL-Spektren einer auf Si(111) sukzessiv gewachsenen Probe

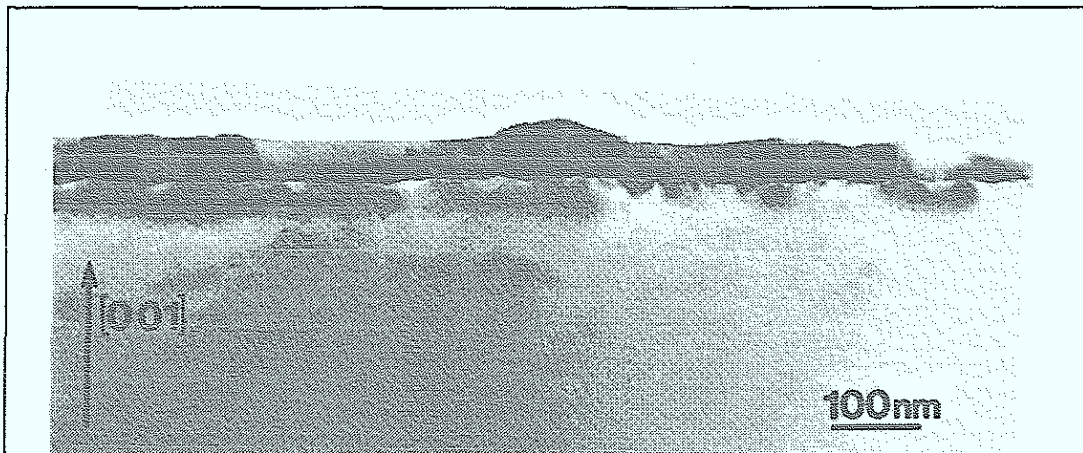


Abb. 6.7: 'Cross-section'-TEM-Bild einer mit GSMBE bei 550°C gewachsenen Schicht $\beta\text{-FeSi}_2$ auf Si(100). Die Oberfläche der Silizidschicht und die Grenzfläche zum Substrat zeigen eine starke Rauigkeit.

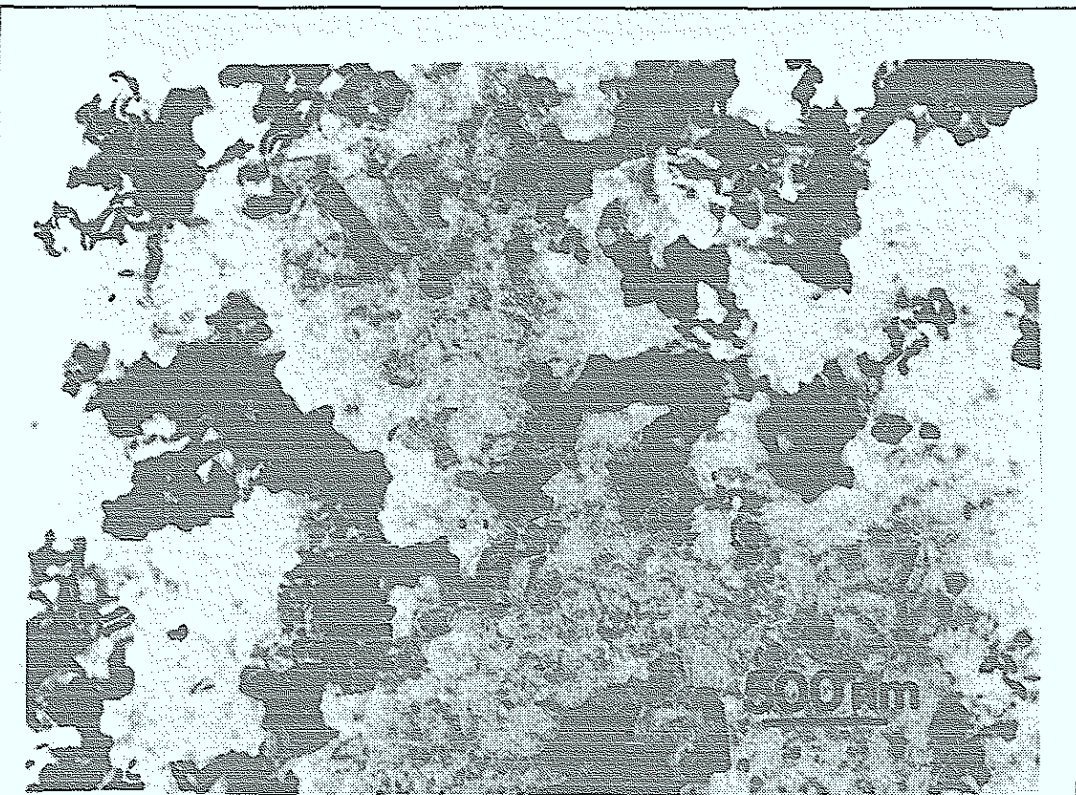


Abb. 6.8: 'Plan-view' Hellfeldaufnahme von $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$. Die Größe der epitaktischen Körner liegt zwischen 200 und 1000 nm. Die Körner zeigen in dieser Aufnahme eine weitere Struktur, bei der es sich um Kleinwinkelkorngrenzen handelt.

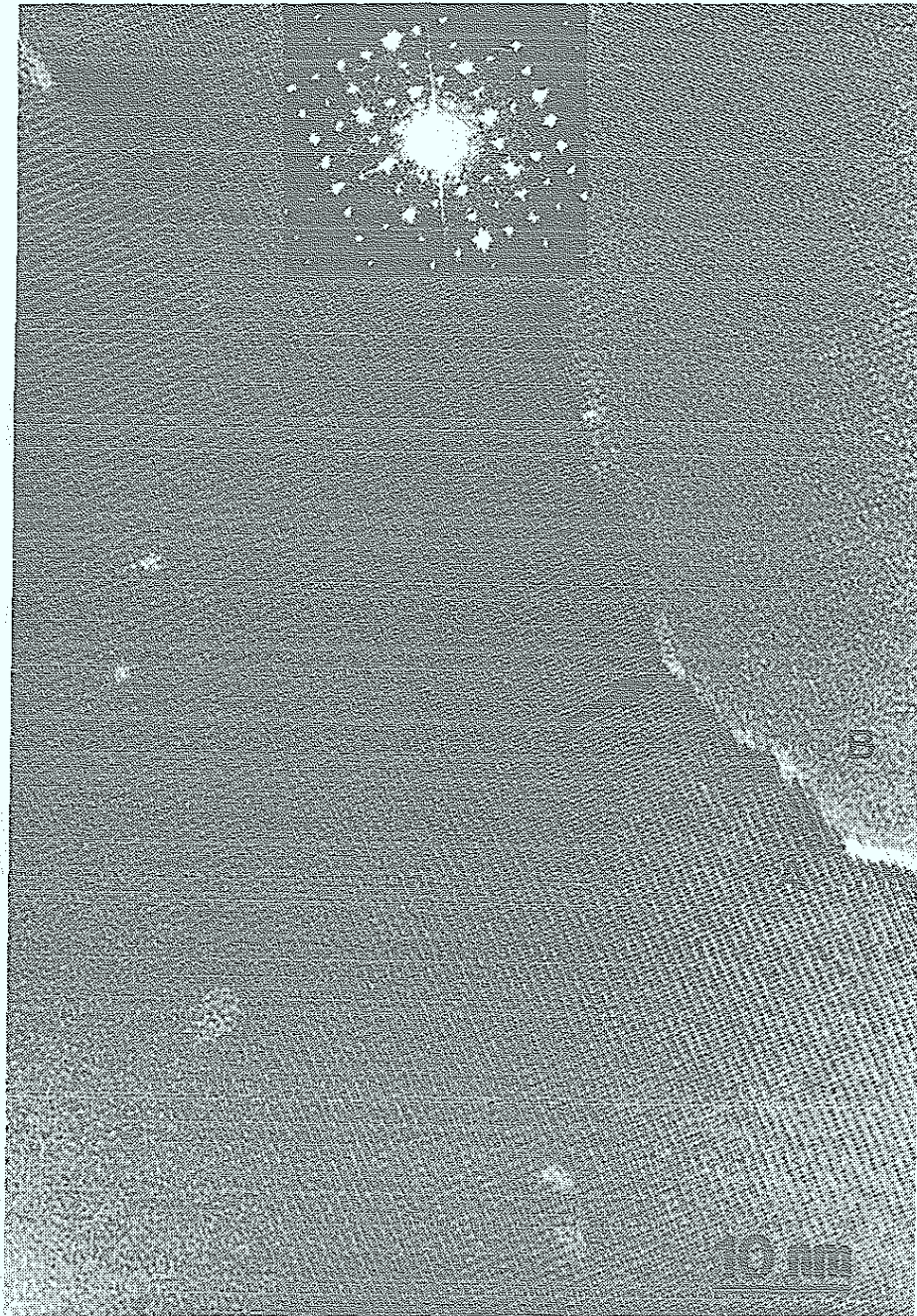


Abb. 6.9: 'Plan-view'-HRTEM-Aufnahme einer Kleinwinkelkorngrenze (Pfeil). Das Diffraktogramm ist für die beiden Bereiche (A) und (B) identisch. Die unterschiedlichen Kontraste im HRTEM-Bild entstehen dadurch, daß die Bereiche (A) und (B) um einige Grad gegeneinander verkippt sind.

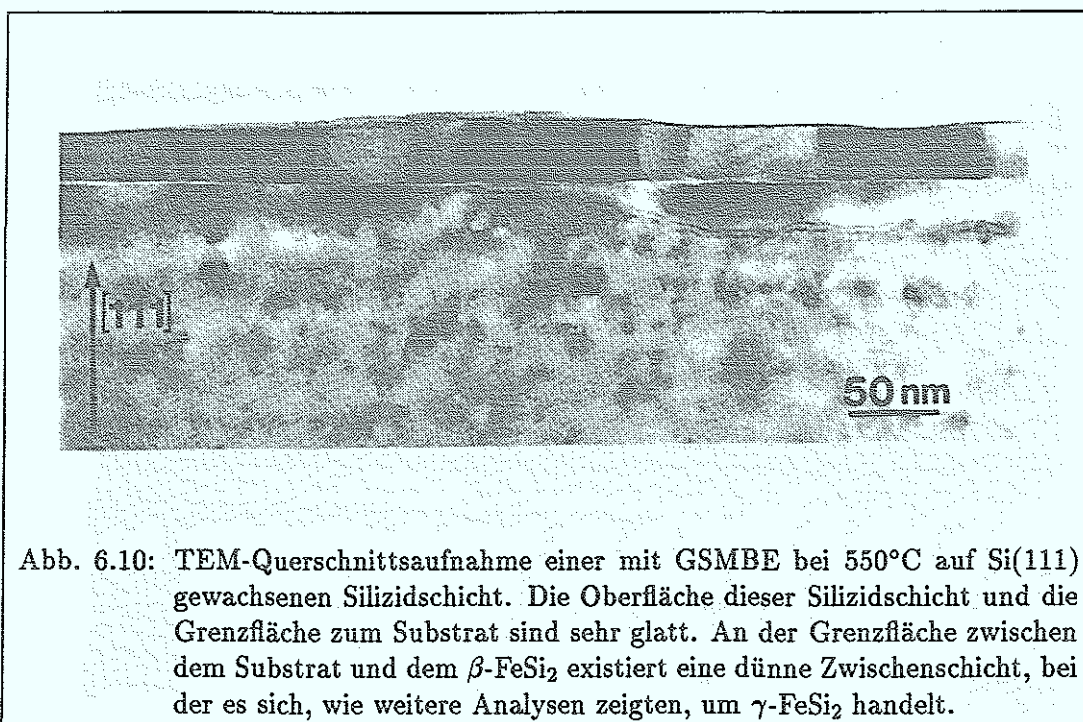


Abb. 6.10: TEM-Querschnittsaufnahme einer mit GSMBE bei 550°C auf Si(111) gewachsenen Silizidschicht. Die Oberfläche dieser Silizidschicht und die Grenzfläche zum Substrat sind sehr glatt. An der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem β -FeSi₂ existiert eine dünne Zwischenschicht, bei der es sich, wie weitere Analysen zeigten, um γ -FeSi₂ handelt.

Fall zeigt sich an der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und dem Siliziumsubstrat eine dünne Zwischenschicht (A). Im Teil (B) des Bildes ist die HRTEM-Aufnahme des Bereichs an der Grenzfläche dargestellt. Eine Bildsimulation dieser dünnen Zwischenschicht gelingt unter der Annahme, daß es sich hierbei um γ -FeSi₂ handelt [83].

Die TEM- und die HRTEM-Untersuchungen befinden sich demnach in Übereinstimmung mit den Untersuchungen mit HREELS und UPS. Allerdings gelingt die Identifikation der γ -Phase mit TEM/HRTEM nur bei Epitaxie auf Si(111). Mit TEM/HRTEM konnte für die Existenz von γ -FeSi₂ an der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und Si(100) kein Nachweis erbracht werden.

6.2.3 Diskussion

Die Übereinstimmung zwischen HREELS/UPS und TEM/HRTEM mit den zugehörigen Bildsimulationen führt zu dem Ergebnis, daß es sich bei der Zwischenschicht an der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und dem Siliziumsubstrat um γ -FeSi₂ handelt. Die Dicke dieser Schicht variiert zwischen einer und vier Monolagen, in einigen der untersuchten Proben wurde sogar eine bis zu sechs Monolagen dicke γ -FeSi₂ Schicht festgestellt [83]. Diese Dickenvariation ist typisch für ein Stranski-Krastanov Wachstum, bei dem Inseln auf einer zweidimensionalen Schicht wachsen. Dieser Wachstumsmechanismus ermöglicht eine elastische Relaxation der Gitterfehlانpassung. Die Dicke der γ -FeSi₂ Schicht wird nicht signifikant erhöht, wenn die Wachstumstemperatur erniedrigt wird. Das

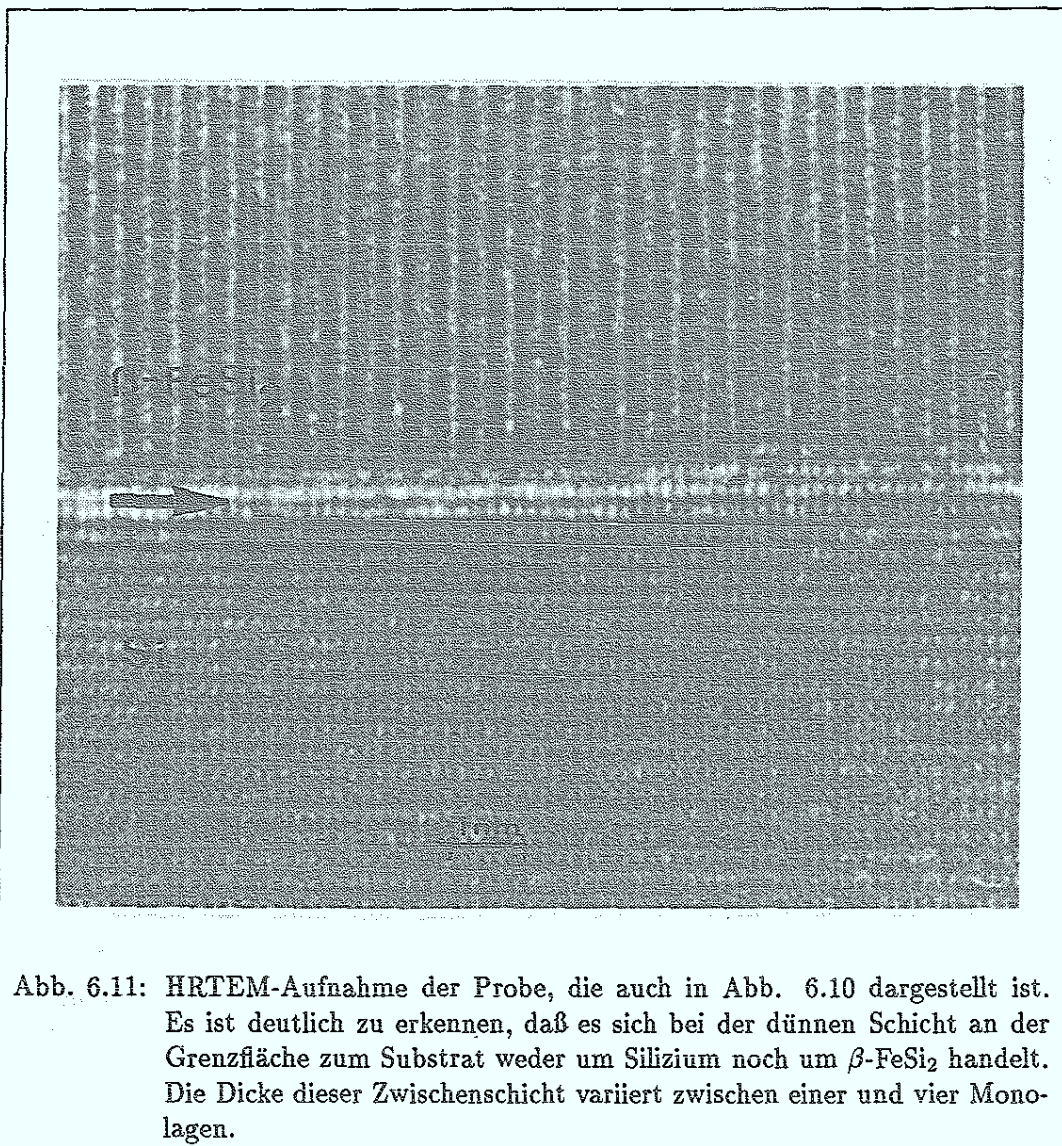


Abb. 6.11: HRTEM-Aufnahme der Probe, die auch in Abb. 6.10 dargestellt ist. Es ist deutlich zu erkennen, daß es sich bei der dünnen Schicht an der Grenzfläche zum Substrat weder um Silizium noch um β -FeSi₂ handelt. Die Dicke dieser Zwischenschicht variiert zwischen einer und vier Monolagen.

ist ein Hinweis darauf, daß die Dicke der Schicht nicht durch eine ursprünglich dickere Schicht bestimmt wird, die teilweise in die stabile Gleichgewichtsphase β -FeSi₂ relaxiert. Die Schichtdicke der γ -Phase wird vielmehr dadurch bestimmt, daß mit einer bestimmten Dicke ein Maß an elastischer Relaxation erreicht wird, von der ab das Wachstum von β -FeSi₂ energetisch favorisiert wird. Die γ -Phase hat bei dem Schichtenwachstum die Funktion eines Puffers, der die Gitterfehl-anpassung zwischen β -FeSi₂ und dem Siliziumsubstrat soweit ausgleichen kann, daß die Ausbildung eines regelmäßigen Netzwerks von 'misfit'-Versetzungen nicht nötig ist. Daher sollte aus energetischen Gründen während des Wachstums keine Phasenumwandlung von der γ - in die β -Phase erfolgen, da das Verschwinden dieser γ -Phase eine hohe Dichte an Versetzungen erfordern würde um die Gitter-

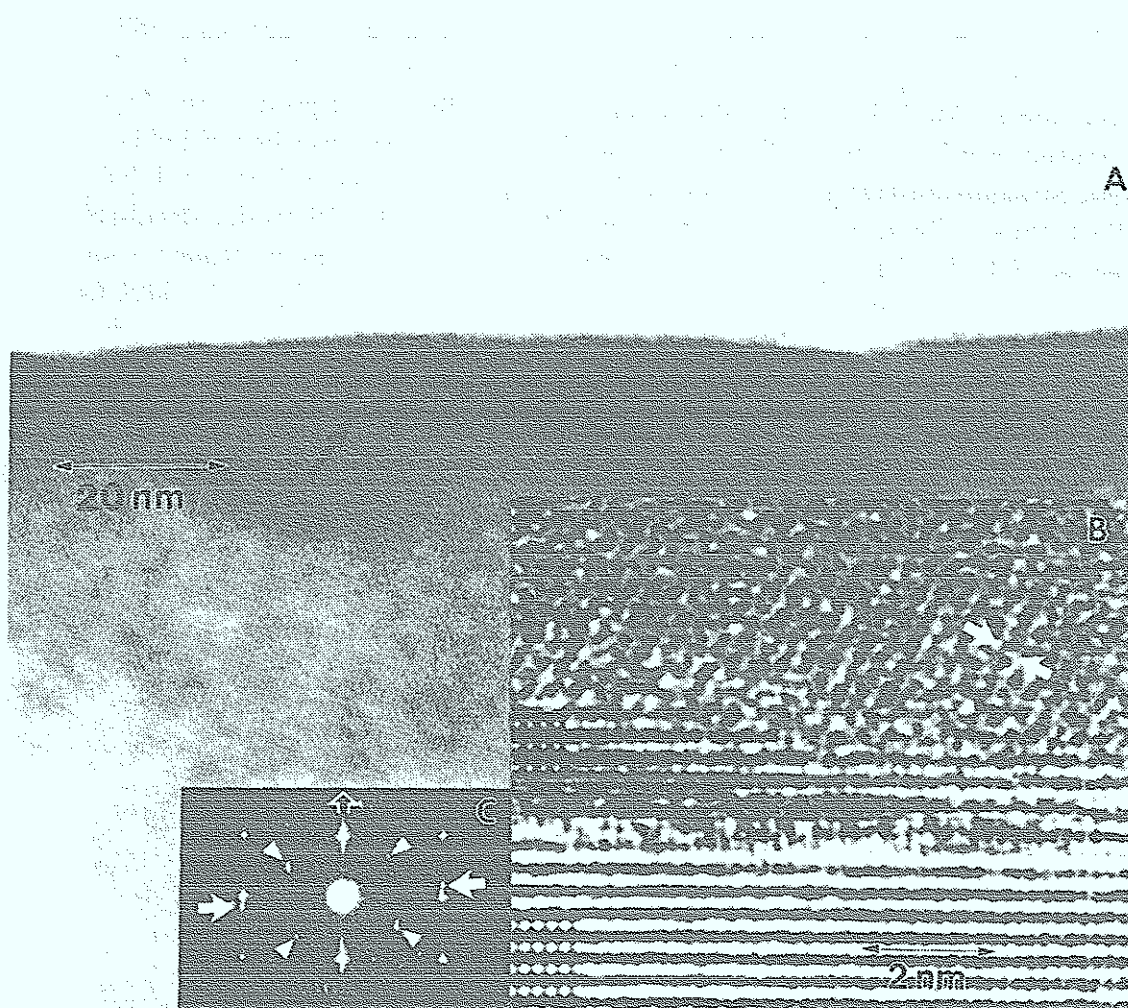


Abb. 6.12: (A) TEM-Querschnittsaufnahme einer Schicht FeSi₂ auf Si(111), die mit GSMBE bei 500°C hergestellt wurde. Der Pfeil markiert die scharfe Grenzfläche zwischen der FeSi₂-Schicht und dem Substrat. Bei dem schmalen, dünnen Streifen, der sich über die gesamte Probe erstreckt, handelt es sich um γ -FeSi₂.

(B) HRTEM-Querschnittsaufnahme des Bereichs an der Grenzfläche. Die weißen Pfeile markieren den Abstand der β -FeSi₂ (202)- oder (220)-Ebenen. Am linken Bildrand ist zusätzlich eine Bildsimulation der γ -FeSi₂-Schicht und des Si(111)-Substrats eingefügt.

(C) Optisches Diffraktogramm des in (B) dargestellten Bereichs der Probe. Die dreieckigen Symbole markieren Reflexe der β -FeSi₂ (202)- bzw. (220)-Ebenen, die geschlossenen Pfeile markieren die Reflexe der β -FeSi₂ (040)- oder der (004)-Ebenen. Der offene Pfeil zeigt in die Wachstumsrichtung Si[111] [65].

fehlanpassung zwischen β -FeSi₂ und dem Siliziumsubstrat auszugleichen [83]. Auf der Grundlage der vorliegenden TEM/HRTEM-Bilder (Abb. 6.10 - 6.12) kann dieses Modell für das Wachstum von γ -FeSi₂ bei Epitaxie auf Si(111) bestätigt werden. Die γ -Phase wird an der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und dem Siliziumsubstrat in Form einer dünnen, geschlossenen Schicht stabilisiert. Die Existenz dieser γ -Phase erscheint unabhängig von der Dicke der darüberliegenden Schicht β -FeSi₂ zu sein. Bei den von uns untersuchten Proben konnte keine Relaxation von γ -FeSi₂ in die Gleichgewichtsphase β -FeSi₂ beobachtet werden. Im Gegensatz dazu stehen Arbeiten von Chevrier et. al. [22] und Onda et. al. [18], in denen von dieser Relaxation während des Wachstums von β -FeSi₂ auf Si(111) berichtet wird.

Mit HREELS und UPS kann γ -FeSi₂ bei der Epitaxie auf Si(111) in einem Temperaturbereich zwischen 450 und 600°C identifiziert werden. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C konnte dieser Nachweis bisher auch nicht mit TEM/HRTEM erbracht werden. Da in dem Temperaturbereich zwischen 450 und 600°C β -FeSi₂ mit der epitaktischen Orientierung β -FeSi₂(100)||Si(111) aufwächst, liegt die Vermutung nahe, daß diese Orientierung auf die Existenz der γ -FeSi₂ Schicht an der Grenzfläche zurückzuführen ist, die für das Wachstum die Funktion eines elastischen Puffers hat. Die Angabe der Gitterfehlanpassung in Abb. 6.4 für β -FeSi₂(100)||Si(111) besitzt nur wenig Aussagekraft, da sie das γ -FeSi₂ nicht berücksichtigt, das verspannt aufwächst und dadurch die Gitterfehlanpassung verringert.

Das Verhalten des γ -FeSi₂ an der Grenzfläche zwischen β -FeSi₂ und Si(100) kann nicht eindeutig beschrieben werden, da die Aufnahmen mit TEM/HRTEM keinen Hinweis auf die Existenz dieser Phase geben, die sich ausschließlich auf die Untersuchungen mit HREELS und UPS stützt. Damit kann allerdings nicht die Antwort auf die Frage gefunden werden, ob das γ -FeSi₂ während des Wachstums relaxiert oder lediglich aufgrund der starken Grenzflächenrauigkeit bei der Epitaxie auf Si(100) in den Untersuchungen mit TEM und HRTEM nicht sichtbar ist. Das Auftauchen von γ -FeSi₂ während des Wachstums auf Si(100) konnte mit HREELS und UPS auch bei Temperaturen oberhalb von 600°C nachgewiesen werden.

Da die γ -Phase für die Epitaxie die Funktion eines elastischen Puffers hat, ist es durchaus möglich, daß sie die Ursache für die gute Morphologie der zwischen 500 und 600°C abgeschiedenen Silizidschichten ist. Wenn diese Schichten als Grundlage für elektronische Bauelemente dienen sollen, dann kann die γ -FeSi₂ Schicht aufgrund ihres metallischen Charakters nicht vernachlässigt werden.

6.3 Elektronische Eigenschaften der β -FeSi₂-Oberfläche

Ein Vergleich der HREEL-Spektren von β -FeSi₂, das mit GSMBE auf Si(100) und Si(111) gewachsen wurde, mit Proben, die mit SPE hergestellt wurden, zeigt, daß im ersten Fall der elastische Peak eine signifikant größere Halbwertsbreite aufweist. Die Spektren zeigen ferner einen hohen Untergrund, der bewirkt, daß der Phonongewinn nur als Schulter in den Spektren zu erkennen ist und der zweite Phononverlustpeak vollständig überdeckt wird. Die stärkste Verbreiterung zeigen Proben, die bei Wachstumstemperaturen zwischen 450 und 600°C hergestellt wurden. Die Halbwertsbreite liegt bei diesen Proben zwischen 18 und 22 meV. Da die Spektrometerauflösung etwa 9 meV beträgt, kann diese Verbreiterung des elastischen Peaks nur auf geänderte dielektrische Eigenschaften der untersuchten Proben zurückgeführt werden.

Abb. 6.13 (a) zeigt ein verbreitertes HREEL-Spektrum. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind jeweils Simulationen, die nach einer Theorie von Lambin et. al. [84] berechnet wurden. Bei diesen Simulationen wurde die Annahme gemacht, daß sich auf dem Substrat eine 500 Å dicke, homogen dotierte β -FeSi₂ Schicht befindet. Messungen der Ladungsträgerkonzentration ergaben, daß β -FeSi₂ hoch p-dotiert ist (s. z.B. Lefki et. al. [85]) und daß die Ladungsträger sehr kleine Beweglichkeiten besitzen, die bei Raumtemperatur zwischen 1 und 10 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ liegen. (s. z.B. Regolini et. al. [86])

Bei den Simulationen in Abb. 6.13 (a) ist daher angenommen worden:

$$\text{durchgezogene Linie} : p = 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} \quad , \quad \mu_H = 1.5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

$$\text{gestrichelte Linie} : p = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3} \quad , \quad \mu_H = 3.0 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

Abb. 6.13 (a) zeigt, daß in beiden Fällen keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden kann. Das Modell einer homogen dotierten Schicht β -FeSi₂ scheint demnach nicht zutreffend zu sein. Aus diesem Grund wird eine dünne, sehr hoch p-dotierte Oberflächenrandschicht in das Schichtenmodell eingeführt. Untersuchungen mit XPS und UPS legen nahe, daß es sich bei dieser Schicht ebenfalls um β -FeSi₂ handelt. Demnach stellt diese Oberflächenrandschicht eine Anreicherungsschicht von Löchern dar.

Abb. 6.13 (b) zeigt das verbreiterte HREEL-Spektrum und eine Simulation mit einer 460 Å dicken β -FeSi₂ Schicht und einer 40 Å dicken Anreicherungsschicht an der Oberfläche. Folgende Parameter gingen in die Simulation ein:

$$\beta\text{-FeSi}_2 : p = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3} \quad , \quad \mu_H = 3.0 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

$$\text{p}^{++}\text{-}\beta\text{-FeSi}_2 : p = 3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \quad , \quad \mu_H = 1.5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

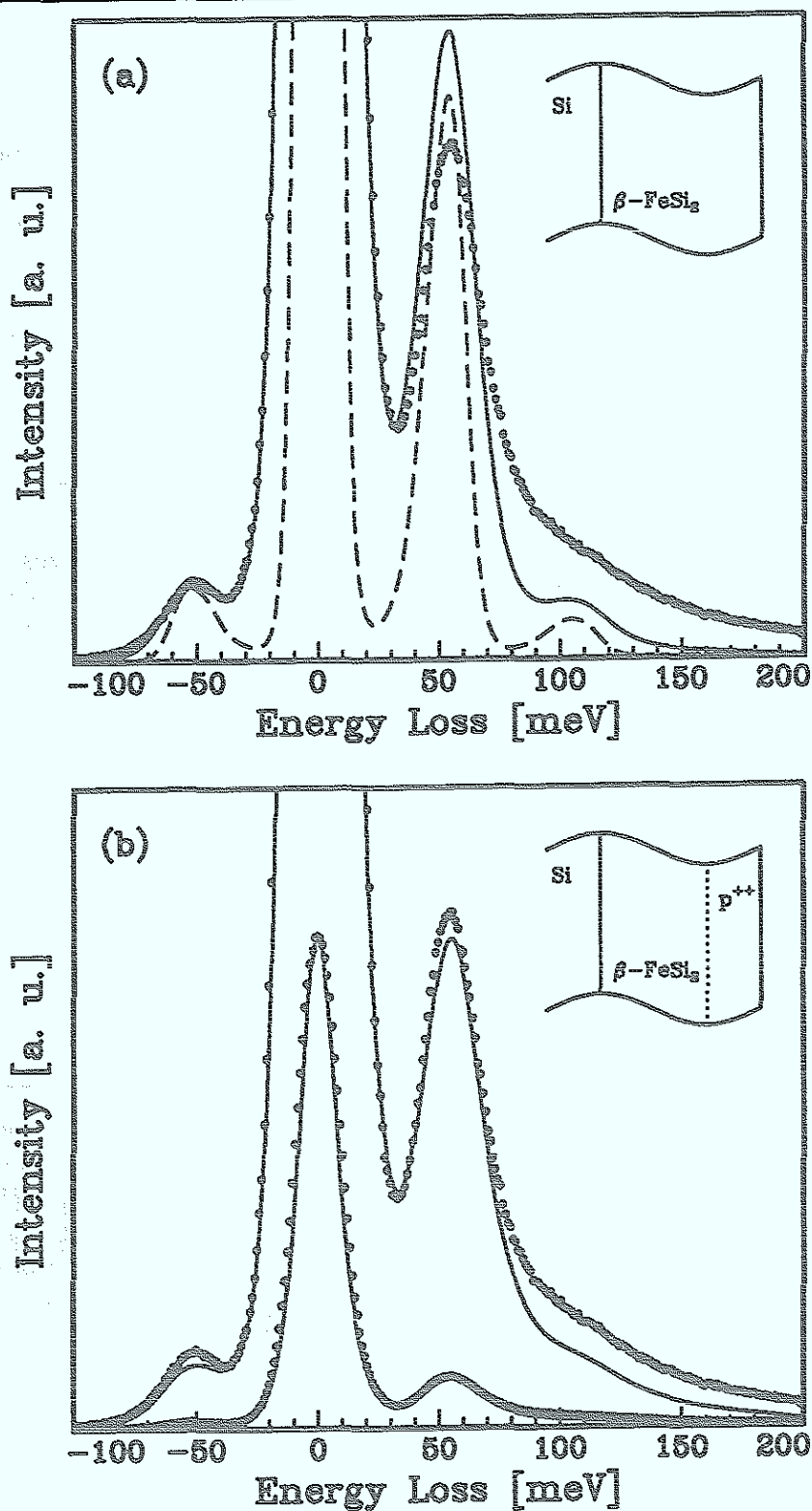


Abb. 6.13: HREEL-Spektrum (Meßpunkte) einer Probe, die bei einer Wachstumstemperatur von 550°C hergestellt wurde.

(a) Berechnungen auf der Grundlage einer homogen dotierten β -FeSi₂ Schicht

(b) Berechnung mit einer sehr hoch p-dotierten Oberflächenrandschicht (p⁺⁺)

Wie in Abb. 6.13 (b) zu erkennen ist, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Spektrum.

Zwei Hypothesen können zur Erklärung der p^{++} -Anreicherungsschicht herangezogen werden [87]:

1. Akzeptorartige Oberflächenzustände 'pinnen' das Fermi-niveau von β -FeSi₂ und verursachen eine Bandverbiegung in der Form, daß eine Anreicherungsrandschicht von Löchern entsteht.
2. Eine hohe Akzeptordichte in den obersten Atomlagen verursacht die hohe Löcherdichte.

6.3.1 Adsorptionsstudien

Zur Überprüfung dieser Hypothesen sind Adsorptionsstudien mit Wasserstoff durchgeführt worden. Wenn die Verbreiterung in den HREEL-Spektren auf Oberflächenzustände zurückzuführen ist, dann sollten diese durch die Adsorption von Wasserstoff abgesättigt werden. In Analogie hierzu kann die Si(111)(7×7) Rekonstruktion betrachtet werden, bei der die Oberflächenzustände ein quasi metallisches Band erzeugen, das eine Verbreiterung des elastischen Peaks in den HREEL-Spektren zur Folge hat. In den UP-Spektren macht sich dieses metallische Band durch eine im Vergleich zu der halbleitenden Si(100)(2×1) Oberfläche hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau bemerkbar. Die Adsorption von Wasserstoff auf Si(111)(7×7) hat eine Absättigung der Oberflächenzustände zur Folge. Das LEED-Bild zeigt nicht mehr die (7×7), sondern die (1×1) Rekonstruktion. In den HREEL-Spektren wird der elastische Peak schmaler und in den UP-Spektren läßt sich ein Abrücken des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau beobachten [58].

Für den Fall, daß die Akzeptordichte an der Oberfläche von β -FeSi₂ sehr hoch ist, sollten diese akzeptorartigen Zustände durch die Adsorption von Wasserstoff abgesättigt werden. Aufgrund der starken Diffusion von Wasserstoff sollte dieser auch in tiefere Bereiche der Silizidschicht unter der Oberfläche vordringen können. Der elastische Peak in den HREEL-Spektren sollte also auch in diesem Fall durch die Adsorption von Wasserstoff schmaler werden.

Der molekulare Wasserstoff wurde in die Präparationskammer bei eingeschaltetem Filament der Vakuumröhre eingelassen. An dem heißen Filament wurde ein Teil des molekularen Wasserstoffs dissoziiert, der dann als atomarer Wasserstoff an den Probenoberflächen adsorbiert wurde.

Abb. 6.14 zeigt das Ergebnis dieser Adsorptionsuntersuchung. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks im HREEL-Spektrum nimmt durch die Adsorption von Wasserstoff von 19.7 meV auf 12.8 meV ab. Der Phonongewinnpeak ist nicht mehr nur als Schulter, sondern als gut ausgebildeter Peak in dem Spektrum zu erkennen. Auf der Energieverlustseite ist der erste Phononverlustpeak sehr viel schmaler geworden und sogar der zweite Phononverlust wird sichtbar. Abb. 6.15

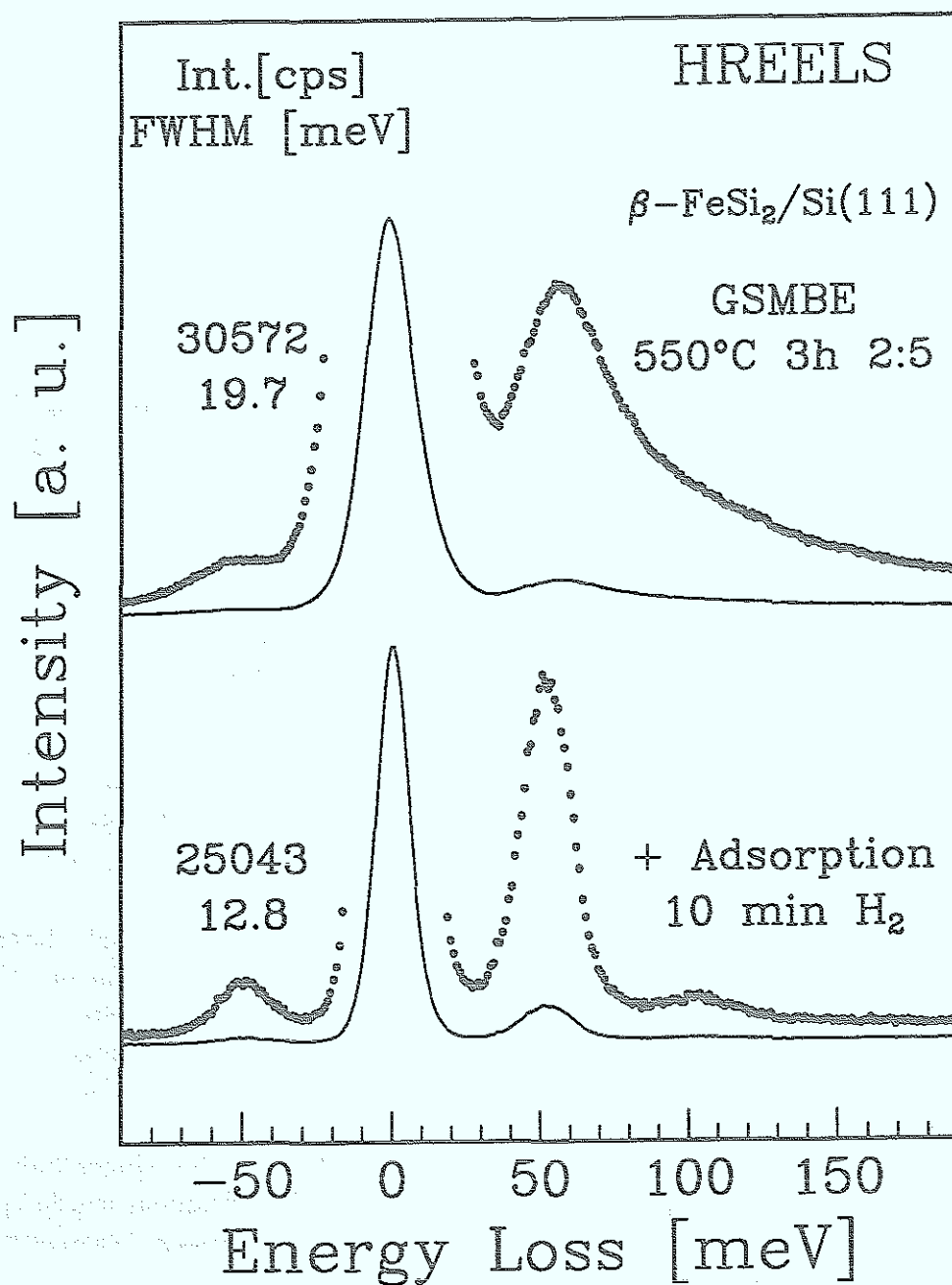
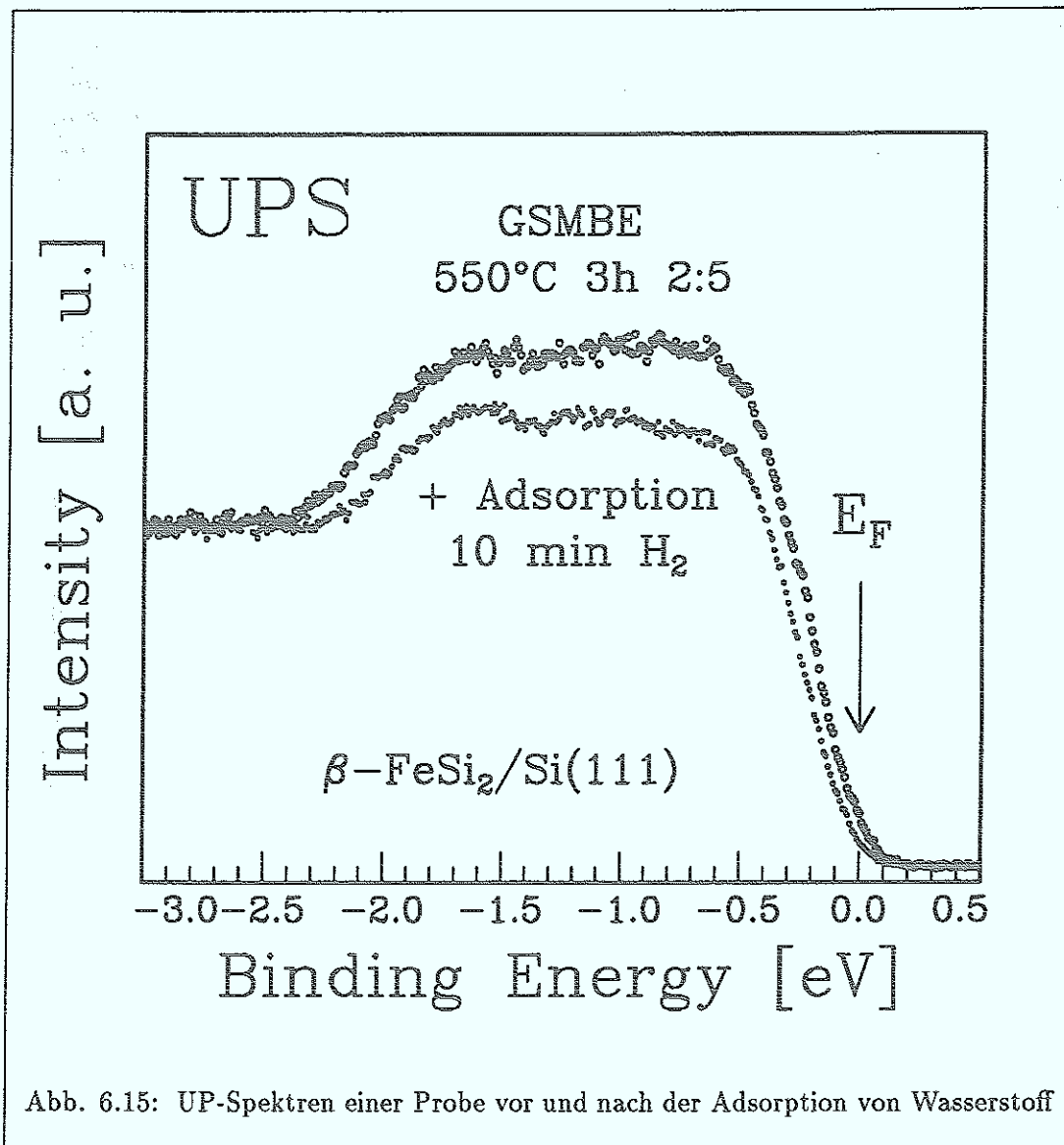


Abb. 6.14: HREEL-Spektren einer Probe vor und nach der Adsorption von Wasserstoff.



zeigt die UP-Spektren der Valenzbandkanten vor und nach der Adsorption von Wasserstoff. Es ist deutlich zu erkennen, daß diese ein Abrücken des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau zur Folge hat. Die LEED-Bilder der untersuchten Proben zeigten nach der Adsorption von Wasserstoff keine sichtbaren Veränderungen.

Der untersuchte Adsorptionsvorgang ist reversibel. Bei Proben-temperaturen oberhalb von 600°C desorbiert der Wasserstoff, was sich durch einen Druckanstieg in der UHV-Kammer bemerkbar machte. Das HREEL-Spektrum zeigte wieder die Verbreiterung des elastischen Peaks und im UP-Spektrum rückt das Valenzbandmaximum wieder näher an das Fermi-niveau.

6.3.2 Diskussion

Auf der Grundlage der bisher durchgeführten Experimente kann keine der beiden oben genannten Hypothesen ausgeschlossen werden. Auch das Ausbleiben einer sichtbaren Veränderung der LEED-Bilder nach der Wasserstoffadsorption ist kein Beweis dafür, daß es sich nicht um Oberflächenzustände handelt, die durch die Adsorption von Wasserstoff abgesättigt werden.

Es ergibt sich allerdings noch die Frage nach einer möglichen Ursache für eine hohe Akzeptordichte an der Oberfläche des β -FeSi₂. Da es sich bei dem Herstellungsprozeß um einen Gasphasenprozeß handelt, stellt sich hier das Problem einer definierten Beendigung der Epitaxie. Die Erfahrung lehrt, daß das Silan sehr viel schneller abgepumpt werden kann als das Fe(CO)₅. Es ist daher nicht auszuschließen, daß sich nach dem Abschalten der Epitaxie noch Eisenatome an der Probenoberfläche anlagern, die eine geringfügige Änderung der Stöchiometrie an der Oberfläche nach sich ziehen können. Komabayashi et. al. [88] haben den Einfluß der exakten Probenstöchiometrie auf die Dotierung an FeSi_x untersucht. Sowohl die Dotierung als auch die Polarität der dort untersuchten Eisensilizidschichten zeigten eine empfindliche Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Für $x = 1.9 \dots 2.06$ steigt die Löcherkonzentration in den Schichten sehr stark an. Bei $x \approx 2.07$ findet ein Vorzeichenwechsel statt. Für $x = 2.07 \dots 2.30$ sind Elektronen die dominierende Ladungsträgersorte. In den Schichten sollte demnach ein Eisenüberschuß akzeptorartige Zustände erzeugen. Ein geringer Eisenüberschuß an den Oberflächen der von uns hergestellten Proben kann nicht ausgeschlossen werden.

7 Optische und elektrische Charakterisierung von β -FeSi₂

Nachdem in den vorherigen Kapiteln Ergebnisse von Wachstumsstudien präsentiert wurden, deren Ziel es war, das epitaktische Wachstum von β -FeSi₂ zu optimieren, werden in diesem Kapitel die optischen und elektrischen Eigenschaften dieses Materialsystems untersucht. Diese Eigenschaften bestimmen im wesentlichen die mögliche Anwendbarkeit von β -FeSi₂ in der Halbleiterelektronik.

7.1 Optische Untersuchungen mit PDS

Der Einsatz von β -FeSi₂ als Grundlage für optoelektronische Bauelemente auf Siliziumbasis hängt unter anderem von der Natur der Bandlücke ab.

Ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung der Bandlücke eines Halbleiters ist die Messung des relativen optischen Absorptionskoeffizienten als Funktion der Energie der anregenden Photonen mit der Photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS). Erste Ergebnisse von PDS-Untersuchungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind von Bost und Mahan [7] und Dimitriadis et. al. [21] veröffentlicht worden. Die Auswertung der dort abgebildeten Spektren liefert einen eindeutigen Beweis für einen direkten Bandübergang bei 0.85-0.87 eV. Die Spektren werden allerdings alle von einem sehr starken Defektuntergrund überlagert, den beide Gruppen mit der polykristallinen Struktur ihrer Proben erklären. Die Defektdichte bestimmten Dimitriadis et. al. zu ca. 10^{19} cm^{-3} .

Im Gegensatz zu diesen frühen Arbeiten steht eine Veröffentlichung von Giannini et. al. [89], in der das Absorptionsverhalten von β -FeSi₂ mit optischer linearer Transmissionsmessung in bezug auf Interbandübergänge ausgewertet wird. Als Probenmaterial dient 450 nm dickes, polykristallines β -FeSi₂. In dieser Arbeit wurde erstmals der Beweis erbracht, daß β -FeSi₂ neben dem direkten Übergang bei ca. 0.85 eV noch einen indirekten Übergang besitzt, dessen Energie einige Zehntel Elektronenvolt unterhalb der Energie des direkten Bandübergangs liegt. Zunächst konnte dieser Nachweis nur für Temperaturen unterhalb von 80 K erbracht werden, da die untersuchten Proben aufgrund ihrer polykristallinen Struktur einen sehr hohen Defektuntergrund in den Transmissionsmessungen zeigten, der oberhalb von 80 K die Absorption durch indirekten Bandübergang überdeckt. Den Beweis für eine indirekte Bandlücke durch PDS-Messungen bei Raumtemperatur erbrachten erstmals Radermacher [49] an vergrabener, epitaktischem β -FeSi₂, und Schäfer [65] an mit GSMBE hergestelltem, epitaktischem β -FeSi₂. Diese experimentellen Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit theo-

retischen Arbeiten von Christensen [17] und Eppenga [90]. Christensen ermittelte durch selbstkonsistente Bandstrukturechnungen für β -FeSi₂ eine direkte Bandlücke von 0.80 eV und eine indirekte Bandlücke von 0.76 eV. Mit Hilfe eines ähnlichen Verfahrens zur Berechnung von Bandstrukturen erhielt Eppenga eine direkte Bandlücke von 0.46 eV und eine indirekte Bandlücke von 0.44 eV. Alle Werte aus diesen theoretischen Arbeiten beziehen sich auf die Temperatur Null Kelvin.

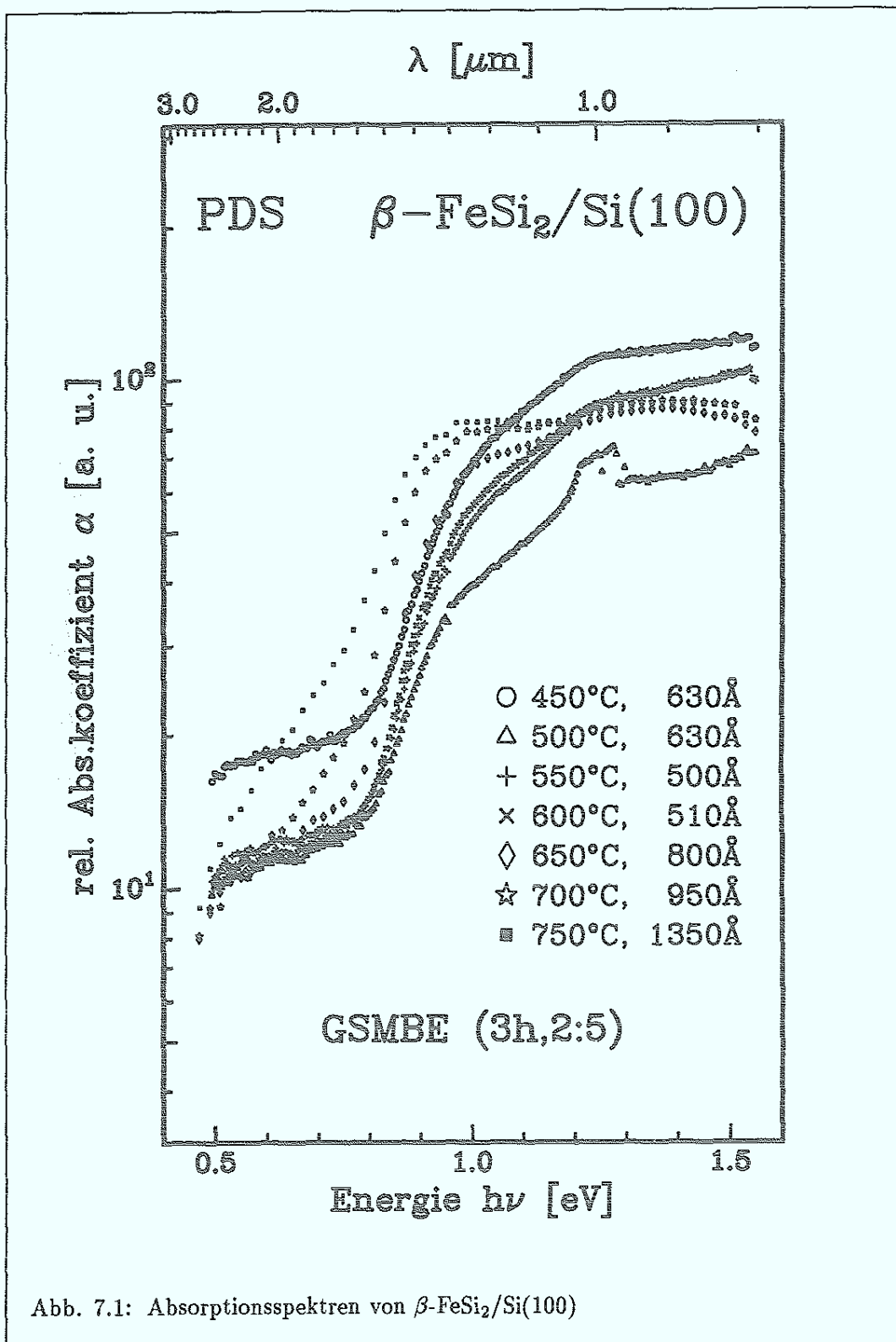
7.1.1 Experimentelle Ergebnisse

β -FeSi₂ wurde auf Si(100) und Si(111) mit GSMBE bei Temperaturen zwischen 400 und 750°C gewachsen. Die Wachstumsdauer betrug jeweils drei Stunden bei einem Düsenvordruckverhältnis von Fe(CO)₅ zu SiH₄ von 2:5.

Abb. 7.1 zeigt die Absorptionsspektren von β -FeSi₂, das auf Si(100) gewachsen wurde. Die Intensitätsskala bezieht sich nicht auf Absolutwerte, da hier nur die Rohdaten aufgetragen sind, in denen Effekte, wie z.B. die unterschiedlichen Schichtdicken der untersuchten Proben, nicht berücksichtigt werden. Die Probe, die bei einer Temperatur von 750°C hergestellt wurde, hat eine Dicke von 1350 Å, was dazu führt, daß sich oberhalb der Photonenenergie von $h\nu = 1$ eV ein Sättigungsbereich ausbildet, der an dem flachen Verlauf des Absorptionskoeffizienten zu erkennen ist. In diesem Bereich gilt $\alpha \cdot d \gg 1$ (d : Schichtdicke), da die Photonen fast vollständig in der Silizidschicht absorbiert werden. Mit der Annahme, daß der Anteil der absorbierten Photonen mindestens 95% beträgt, läßt sich der absolute Absorptionskoeffizient abschätzen. In diesem Fall ergibt sich dieser zu $\alpha \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Dieser große Wert für α ist charakteristisch für einen direkten Bandübergang. Eine ähnliche Abschätzung ist von Dimitriadis et. al. [21] durchgeführt worden und ergab dort für polykristallines β -FeSi₂, das auf Saphirsubstrat abgeschieden wurde, einen Wert von $\alpha \approx 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Bei den Proben mit geringerer Schichtdicke zeigt sich in Abb. 7.1, daß der relative Absorptionskoeffizient auch oberhalb von $h\nu = 1$ eV weiter ansteigt, was darauf zurückzuführen ist, daß ein signifikanter Anteil der Photonen nicht in der Silizidschicht, sondern im Siliziumsubstrat absorbiert wird und dort elektronische Interbandübergänge induziert. ($E_{gap}(\text{Si})=1.1 \text{ eV}$)

Gemeinsames Charakteristikum aller Absorptionsspektren ist der hohe Defektuntergrund. Dieser Untergrund steigt bei Proben, die bei Wachstumstemperaturen unterhalb von 600°C hergestellt wurden, nur wenig mit der Photonenenergie an. Das wesentliche Merkmal dieser Absorptionsspektren ist, daß der Defektuntergrund mit steigender Wachstumstemperatur abnimmt. Bei den Proben, die bei Temperaturen oberhalb von 600°C hergestellt wurden, verläuft der Anstieg des Defektuntergrunds umso steiler mit der Photonenenergie, je größer die Wachstumstemperatur ist.

Die PDS-Untersuchungen sind mit dem Ziel durchgeführt worden eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob es sich bei dem von uns hergestelltem β -FeSi₂ um

Abb. 7.1: Absorptionsspektren von $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$

einen direkten oder einen indirekten Halbleiter handelt. In dem Kapitel 3.5 ist gezeigt worden, daß für den Absorptionskoeffizienten eines Halbleiters mit direktem Übergang gilt:

$$\alpha \cdot h\nu \propto \sqrt{h\nu - E_{g,dir}} \quad (7.1)$$

Dementsprechend ergibt sich bei der Auftragung von $(\alpha \cdot h\nu)^2$ gegen $h\nu$ eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Abszisse die Energie der direkten Bandlücke anzeigt.

Für einen indirekten Bandübergang gilt:

$$\alpha \propto \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} (h\nu + \hbar\omega - E_{g,indir})^2 + \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} (h\nu - \hbar\omega - E_{g,indir})^2 \quad (7.2)$$

$\hbar\omega$: Energie der Phononen

Hierbei beschreibt der erste Term die optische Absorption, die einen indirekten Bandübergang unter Phononenabsorption induziert, und der zweite Term beschreibt die optische Absorption, die einen indirekten Bandübergang unter Phononenemission induziert. Wegen $\frac{\hbar\omega}{kT} > 1$ ist der indirekte Bandübergang unter Phononenemission thermodynamisch begünstigt und wird dadurch wahrscheinlicher. Die weitere Diskussion basiert auf der Annahme, daß die Phononenemission gegenüber der Phononenabsorption dominiert, da die PDS-Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Für die Bestimmung der indirekten Bandlücke wird daher $\sqrt{\alpha}$ gegen $h\nu$ aufgetragen. Für die weitere Auswertung muß zudem ein linearer Defektuntergrund abgezogen werden, damit sich aus dem Achsenabschnitt der Geraden bei $\sqrt{\alpha} = 0$ die Summe aus der Energie der indirekten Bandlücke und der mittleren Phononenenergie ergibt. Abb. 7.2 zeigt die Auswertung eines Absorptionsspektrums in bezug auf die direkte und die indirekte Bandlücke.

Die Energie der am indirekten Bandübergang beteiligten Phononen ist aus Transmissionsmessungen mit der IR-Spektroskopie bekannt [91]. Der Schwerpunkt der Phononenverteilung liegt hier bei etwa $\omega_{TO} \approx 40$ meV. Abb. 7.4 zeigt das Ergebnis der Auswertung von direkter und indirekter Bandlücke.

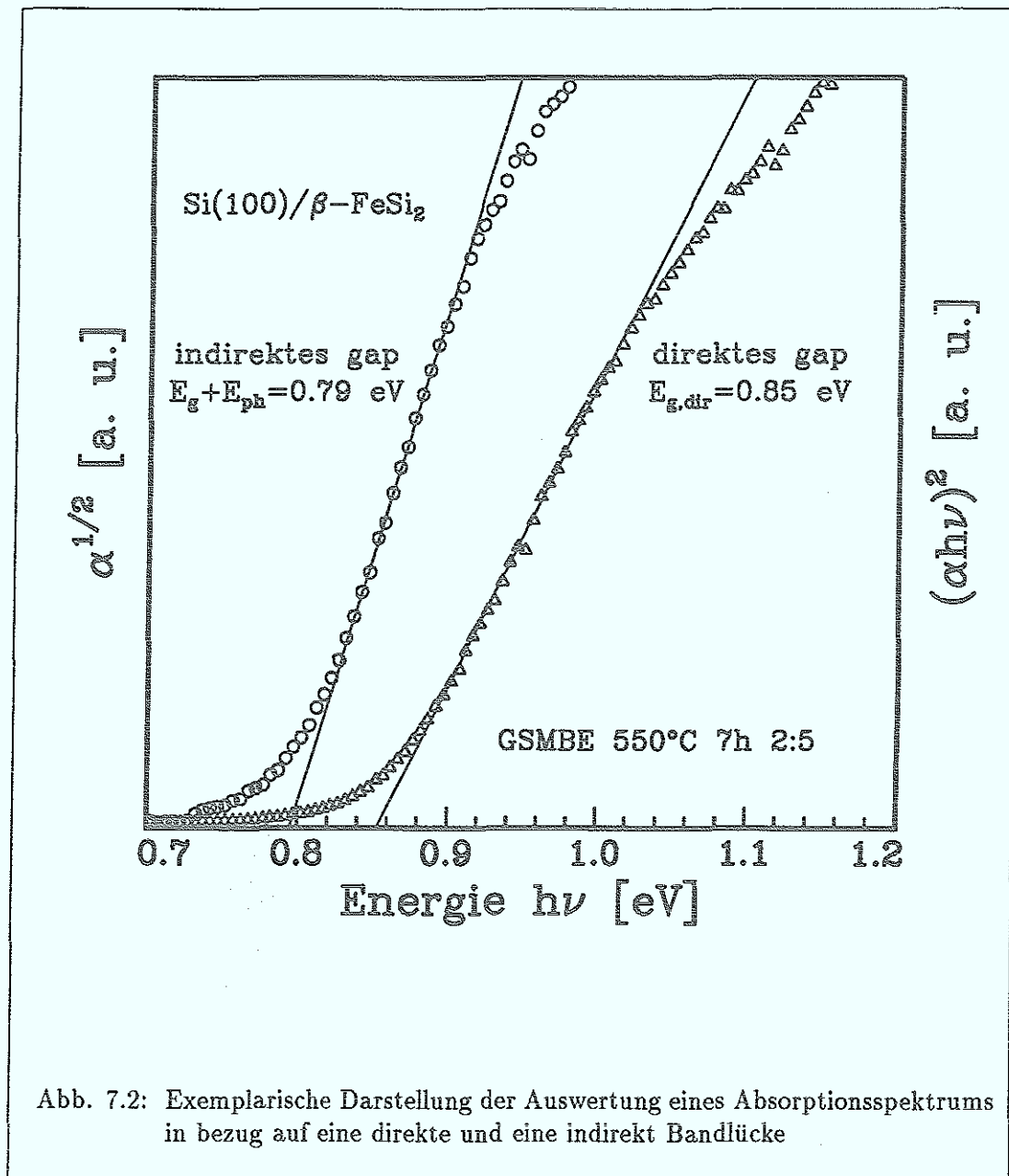
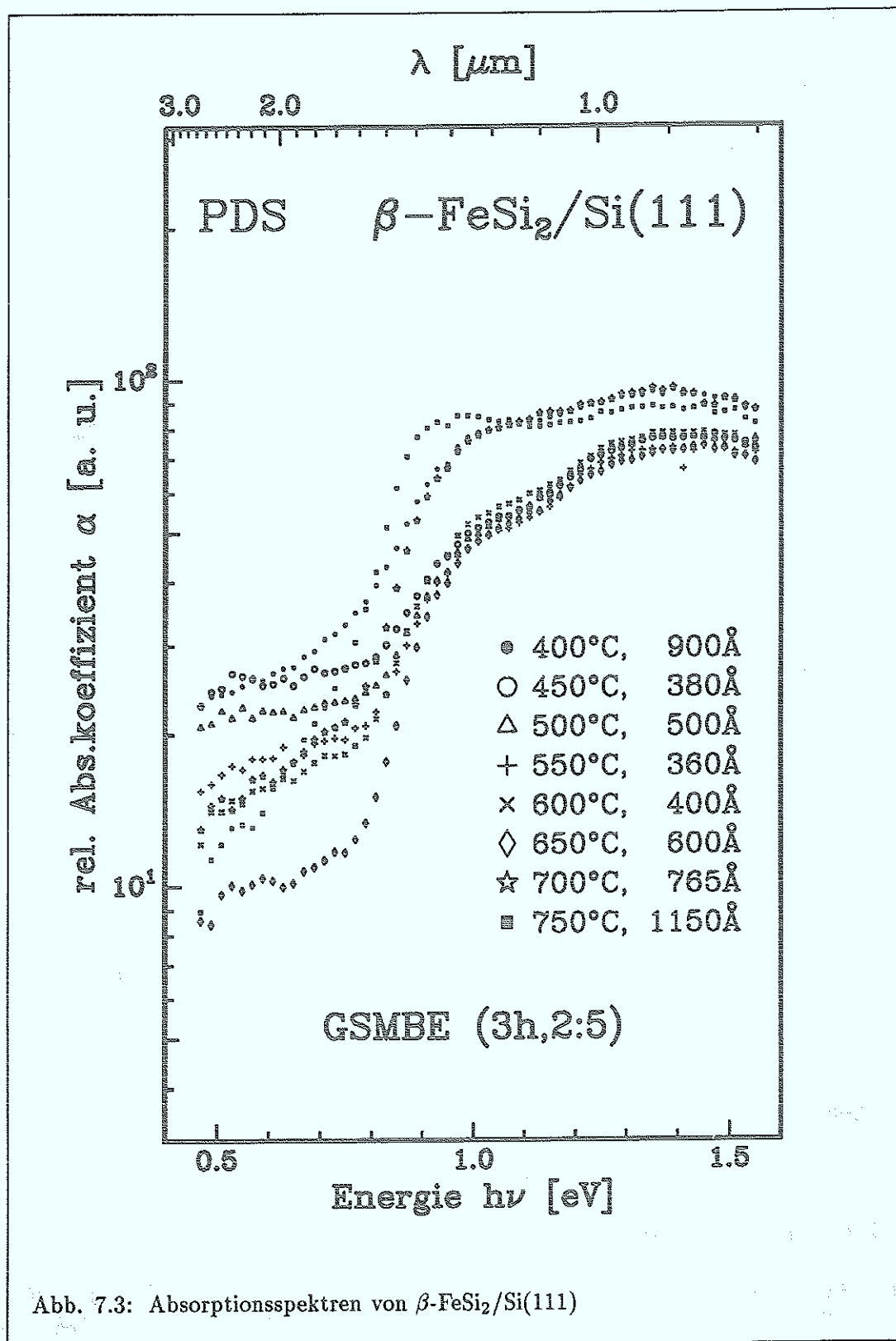
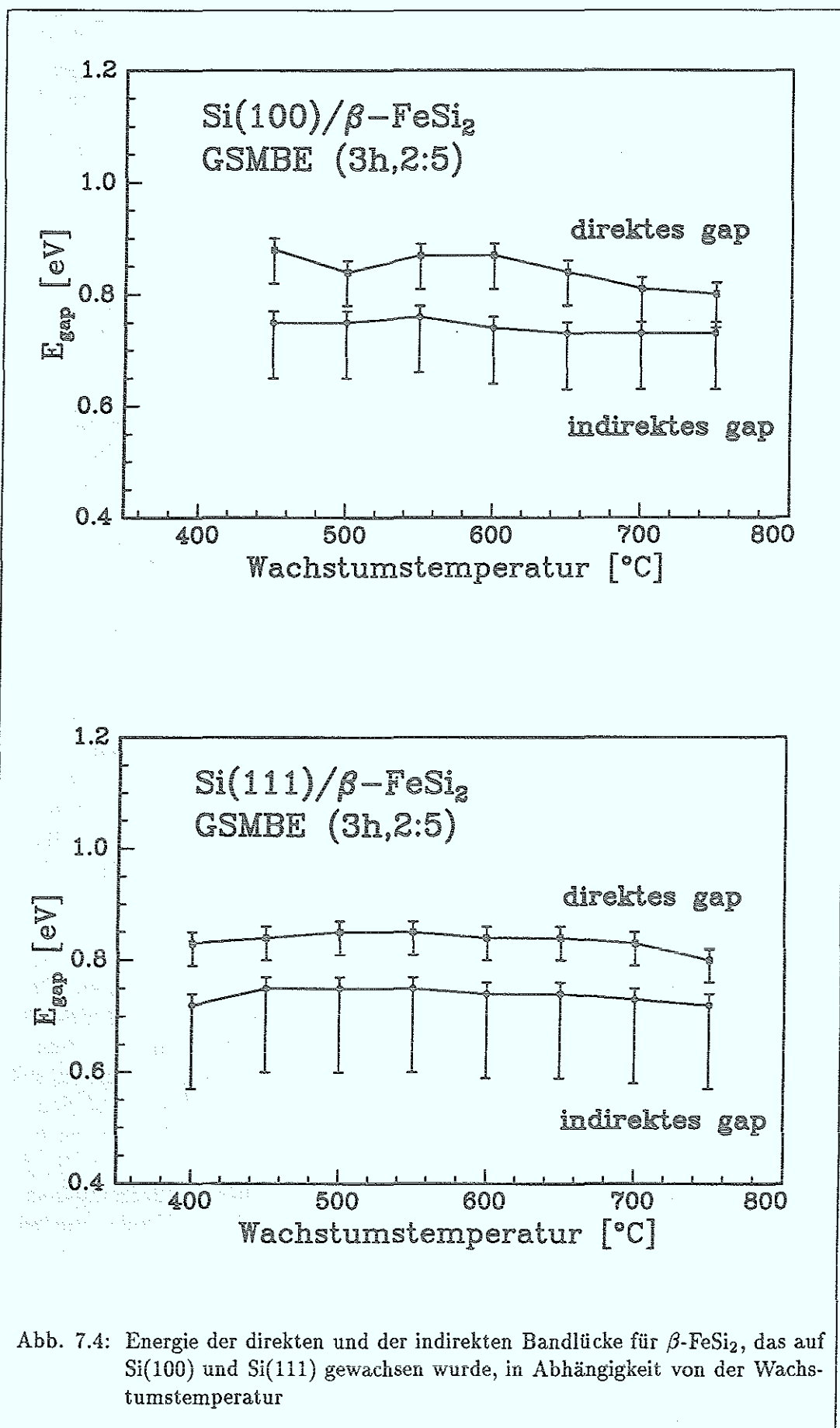


Abb. 7.3 zeigt die Absorptionsspektren von β -FeSi₂, das auf Si(111) gewachsen wurde.

7.1.2 Diskussion

Die durchgeführten Absorptionsstudien mit PDS zeigen, daß die Spektren eine Überlagerung von Defektabsorption und direktem bzw. indirektem Bandübergang wiedergeben.





Der Defektuntergrund ist bei allen Proben sehr hoch. Die Ursache dafür ist in der Vielzahl von strukturellen Defekten (Korngrenzen, etc.) zu suchen. Durch Vergleich der Absorptionsspektren erkennt man, daß die Defektdichte mit steigender Wachstumstemperatur abnimmt. Über die Art dieser Defekte können zunächst keine weiteren Aussagen getroffen werden, da sich mit der Wachstumstemperatur der Proben auch deren Schichtdicke ändert, wenn die Depositionszeit konstant gehalten wird. Durch Vergleich der Absorptionsspektren von Proben, die bei derselben Wachstumstemperatur mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt werden, ließen sich Aussagen darüber treffen, ob sich die Defekte hauptsächlich in der Silizidschicht oder an den Grenzflächen befinden.

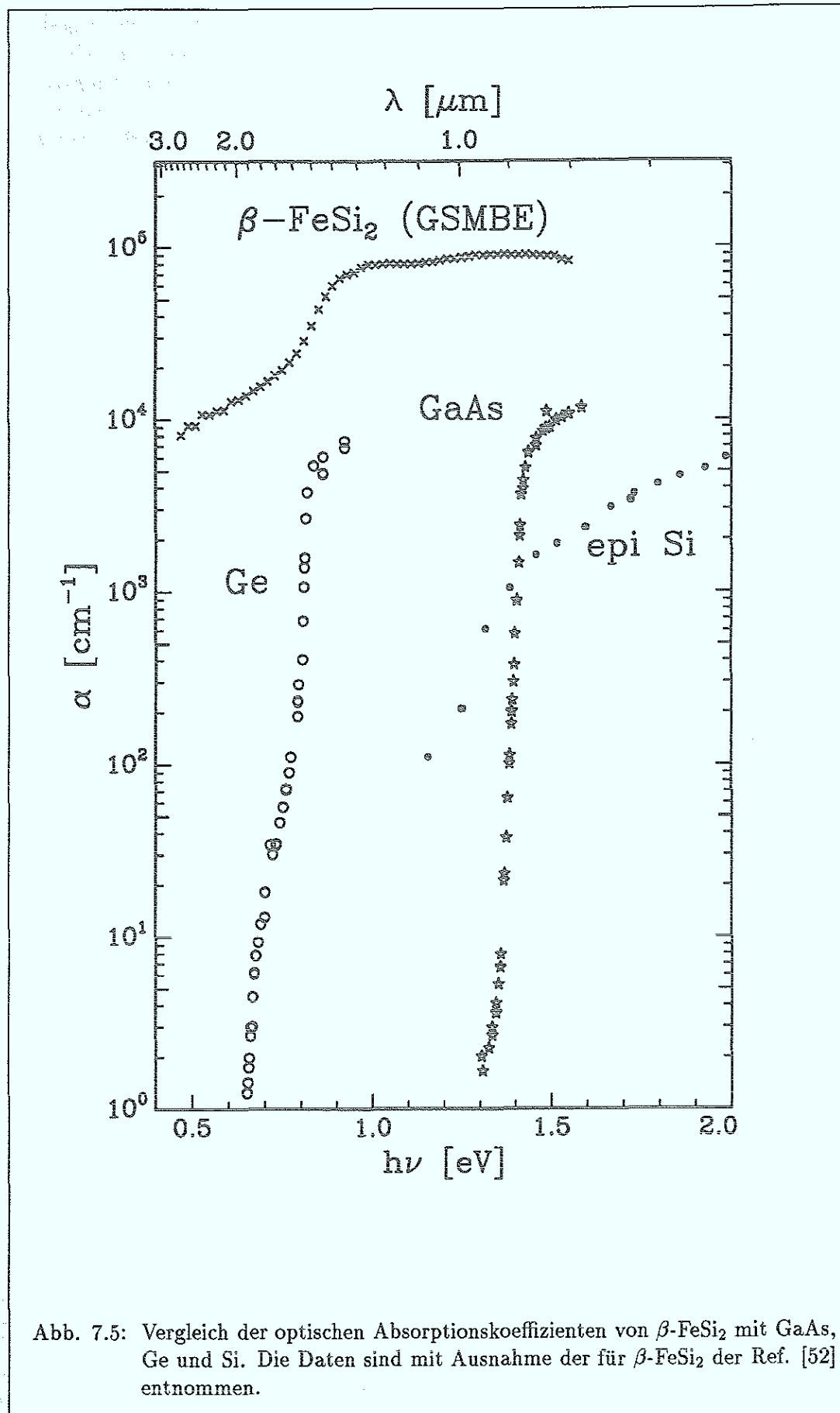
Abb. 7.5 zeigt ein Absorptionsspektrum von β -FeSi₂ im Vergleich mit GaAs, Ge und Si. Dieser Vergleich verdeutlicht die Bedeutung der hohen Defektdichte für die Anwendbarkeit von β -FeSi₂. Zur Zeit ist die Defektdichte sicherlich noch zu hoch um elektronische Bauelemente auf der Basis von β -FeSi₂ herzustellen.

Das wichtigste Ergebnis dieser systematischen Untersuchung der Proben mit PDS ist der Beweis dafür, daß das von uns mit GSMBE hergestellte β -FeSi₂ ein indirekter Halbleiter ist. Eindeutig zu identifizieren ist eine direkte Bandlücke von 0.85 eV und eine indirekte Bandlücke von 0.75 eV. Bislang stellte sich die Frage, warum β -FeSi₂, das auf Si(111) mit einer vergleichsweise guten kristallinen Qualität hergestellt werden konnte, ein vollkommen strukturloses Spektrum bei Untersuchungen mit der Photolumineszenzspektroskopie (PL) zeigte [65]. Die Antwort auf diese Frage ist, daß β -FeSi₂ ein indirekter Halbleiter ist. Daher ist die Wahrscheinlichkeit für radiative Übergänge der Elektronen aus dem Leitungsband in das Valenzband um einen Faktor $10^3 - 10^4$ kleiner, als für einen direkten Halbleiter [92]. Hinzu kommt noch eine sehr hohe Defektdichte, die die nicht-radiative Rekombination von Exzitonen stark begünstigt. Dennoch ist von einigen Arbeitsgruppen berichtet worden, daß Untersuchungen mit der PL-Spektroskopie zu deutlichen Signalen führte. Radermacher [49] beobachtete an vergrabenem β -FeSi₂, auf dem sich eine defektreiche Siliziumdeckschicht befand, ein PL-Signal bei 0.8 eV. Dieses Signal konnte aber auf Versetzungen in der Siliziumdeckschicht zurückgeführt werden. Bei diesem Signal könnte es sich möglicherweise um die D1-Linie (0.812 eV) [93] handeln.

Regolini et. al. [86] veröffentlichten PL-Spektren von β -FeSi₂, das auf Si(111) mit einem CVD-Prozeß hergestellt wurde. Deutlich zu erkennen ist ein Peak mit hoher Intensität bei 0.94 eV und ein Peak mit geringerer Intensität bei 0.75 eV. Der Peak mit hoher Intensität wurde dem direkten Bandübergang in β -FeSi₂ zugeordnet. Bei dem Peak mit geringerer Intensität handelt es sich nach Meinung der Autoren um radiative Übergänge aus tiefen Störstellen in der Bandlücke. Die Verschiebung der direkten Bandlücke von 0.85 eV zu 0.94 eV führen Regolini et. al. auf Verspannungen in der Silizidschicht zurück, die ihrer Meinung nach durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und β -FeSi₂ entstehen und bei den hohen Wachstumstemperaturen von ca. 850°C die optischen und elektrischen Eigenschaften von β -

FeSi_2 signifikant ändern. Da im Rahmen dieser Veröffentlichung keine Angaben über die kristalline Qualität der Silizidschichten gemacht wird, kann die Ursache für die PL-Signale nicht zweifelsfrei geklärt werden. Bei den hohen Wachstumstemperaturen stellt sich die Frage, ob die Silizidschicht zusammenhängend ist, oder ob zwischen Inseln aus $\beta\text{-FeSi}_2$ das Siliziumsubstrat einen Einfluß auf das PL-Spektrum hat. Eine Arbeit von Sauer et. al. [93] läßt auch hier vermuten, daß der Peak mit hoher Intensität, der bei einer Energie von 0.94 eV liegt, vielleicht ebenfalls mit Versetzungen im Silizium korreliert, wobei hierbei die D3-Linie (0.934 eV) in Frage käme.

Die oben diskutierte optische Charakterisierung von $\beta\text{-FeSi}_2$ läßt den Schluß zu, daß dieses Materialsystem ungeeignet ist als Grundlage für lichtemittierende Bauelemente, wie z. B. Halbleiterlaser, Leuchtdioden, etc. Allerdings sind durchaus Anwendungen denkbar, bei denen der große optische Absorptionskoeffizient von $\beta\text{-FeSi}_2$ eine wichtige Rolle spielt, wie das z. B. bei Solarzellen und IR-Detektoren der Fall ist. Zur Zeit beschäftigen sich mehrere Arbeitsgruppen mit dem Einsatz von $\beta\text{-FeSi}_2$ in der Solartechnik ([94], [95]).



7.2 Elektrische Charakterisierung

In dem Kapitel 6.3 ist bereits erwähnt worden, daß β -FeSi₂, das mit unterschiedlichen Epitaxieverfahren hergestellt wurde, sehr hoch p-dotiert ist. Regolini et. al. [86] bestimmten die Ladungsträgerkonzentration in ihren Proben zu 10^{19}cm^{-3} bei einer Beweglichkeit der Ladungsträger, die bei optimierten Proben etwa $15 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ beträgt. Oostra et. al. [96] untersuchten β -FeSi₂, das mit IBS auf Si(111) und Si(100) hergestellt wurde, und bestimmten in diesen Schichten die Löcherkonzentration zu $5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit der Ladungsträger von etwa $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Diese Arbeiten befinden sich in Übereinstimmung mit einer theoretischen Arbeit von Christensen [17], der auf der Grundlage von Bandstrukturberechnungen für β -FeSi₂ ebenfalls sehr kleine Beweglichkeiten erwarten läßt. Der flache Verlauf des Valenz- und des Leitungsbandes führt dazu, daß die effektiven Massen der Löcher und Elektronen sehr groß sind (Kapitel 2.2). Desweiteren führt Christensen die kleinen Beweglichkeiten der Ladungsträger nicht auf unzureichende Kristallinität der untersuchten Proben zurück, sondern auf eine ungewöhnlich starke Elektron-Phonon-Kopplung in diesem System. Die Stärke dieser Wechselwirkung kann beschrieben werden durch einen dimensionslosen Kopplungsparameter S . O'Donnell und Chen [97] leiteten auf der Grundlage einer Arbeit von Varshni [98] einen Zusammenhang zwischen der Bandlückenenergie und der Temperatur ab:

$$E_{\text{gap}}(T) = E_{\text{gap}}(T = 0) - S \cdot \langle \hbar\omega \rangle \left[\coth \frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2kT} - 1 \right] \quad (7.3)$$

Unter der Voraussetzung, daß die mittlere Phononenergie $\langle \hbar\omega \rangle$ bekannt ist, läßt sich aus dieser Gleichung die Kopplungskonstante S bestimmen.

$$\left(\frac{\partial E_{\text{gap}}}{\partial T} \right)_{\text{max}} = -2k \cdot S \quad (7.4)$$

Giannini et. al. [89] bestimmten mit linearer Transmissionsmessung die Bandlückenenergie von polykristallinem β -FeSi₂ in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit diesen Messungen konnte die Kopplungskonstante zu $S = 6.22$ bestimmt werden. Dieser Wert ist sehr hoch, wie ein Vergleich mit anderen Materialien zeigt: Si ($S = 1.49$) [99], GaAs ($S = 3.0$) [100], GaP ($S = 3.35$) [100]. Der experimentelle Beleg für die starke Elektron-Phonon-Kopplung in dem System β -FeSi₂ läßt nicht erwarten, daß eine verbesserte Qualität des Probenmaterials die Beweglichkeit der Ladungsträger aufgrund der verringerten Störstellenstreuung signifikant erhöht.

7.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Damit die Silizidschichten in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften charakterisiert werden können, sind diese auf hochohmigem Substrat gewachsen worden.

Das Si(100) Substrat hat einen spezifischen Widerstand von ca. 6500–13000 Ωcm (p-dotiert) und das Si(111) Substrat hat einen spezifischen Widerstand von ca. 4000 Ωcm (n-dotiert). Durch eine Widerstandmessung zwischen zwei Ohmschen Kontakten auf den Proben läßt sich der Einfluß des Substrats auf die elektrischen Messungen abschätzen. Hierbei wird von dem ungünstigsten Fall ausgegangen, daß die Silizidschicht und das Substrat als zwei zueinander parallele Widerstände betrachtet werden könne, durch die der Meßstrom fließt. Eine solche Abschätzung zeigt, daß der Einfluß des Substrats bei einer angenommenen Dicke der Silizidschicht von 500 Å auf Si(100) ca. 4% beträgt, während er bei Proben, die auf Si(111) gewachsen wurden ca. 10% beträgt.

Abb. 7.6 zeigt die Dotierung, die Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration von β -FeSi₂, das bei Temperaturen zwischen 400 und 750°C auf Si(100) und Si(111) gewachsen wurde. Die dargestellten Messungen sind bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

1. β -FeSi₂/Si(100)

Die gewachsenen Silizidschichten sind p-dotiert. Die Konzentration der Ladungsträger liegt bei etwa 10^{19}cm^{-3} und deren Beweglichkeit variiert zwischen $6\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ (400°C) und $15\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ (650°C).

2. β -FeSi₂/Si(111)

In diesem Fall zeigen die gewachsenen Silizidschichten n-Dotierung. Die Ladungsträgerkonzentration liegt zwischen $5 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ (750°C) und $5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ (450°C). Die Beweglichkeit der Ladungsträger variiert zwischen $40\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ (450–500°C) und $95\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ (700°C).

Abb. 7.7 zeigt die Leitfähigkeit und den Hall-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur einer Probe, die bei 700°C auf Si(111) gewachsen wurde. Die Leitfähigkeit dieser Probe nimmt stetig von $10(\Omega\text{cm})^{-1}$ bei Raumtemperatur auf $2(\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 70 K ab. Der Hall-Koeffizient hat oberhalb von 250 K ein negatives Vorzeichen, unterhalb von 250 K hat er ein positives Vorzeichen. Diese Messung ist mehrere Male wiederholt worden und in allen Fällen ließ sich bei 250 K dieser Vorzeichenwechsel beobachten.

7.2.2 Diskussion

Die geringe Beweglichkeit ($\mu_H = 6 \dots 15\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$) und die hohe Konzentration ($p \approx 10^{19}\text{cm}^{-3}$) der Ladungsträger in den auf Si(100) gewachsenen Eisendisilizidschichten entspricht den bekannten Daten in der Literatur. Die elektrischen Messungen an β -FeSi₂, das auf Si(111) gewachsen wurde, ergeben ein nicht erwartetes Resultat. Bisher ist in der Literatur keine Arbeit bekannt, in der von β -FeSi₂ berichtet wird, das ohne Zusatz von Donatoren n-Dotierung zeigt. Die im Vergleich zu auf Si(100) gewachsenen Proben zeigen eine um einen Faktor

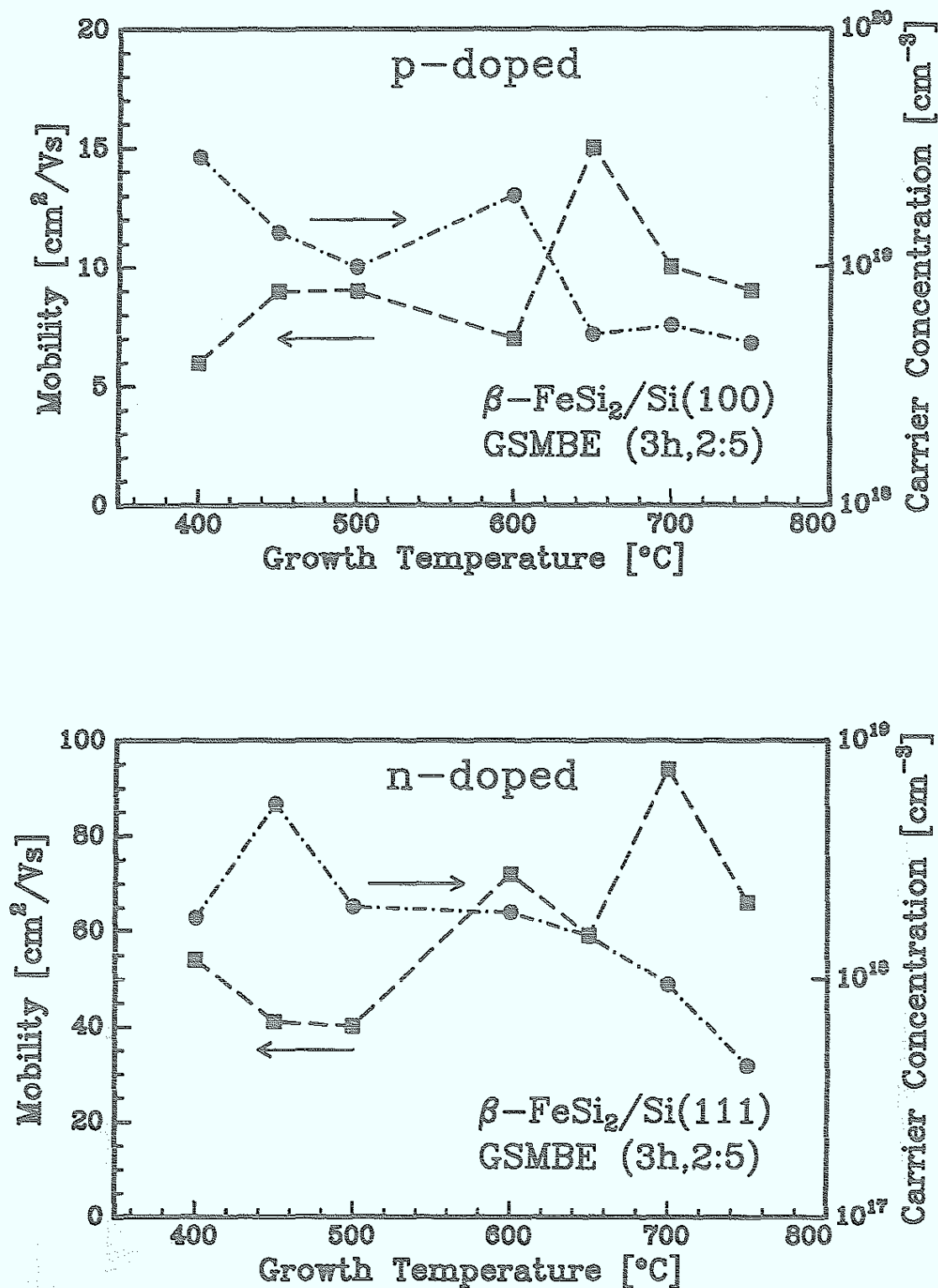
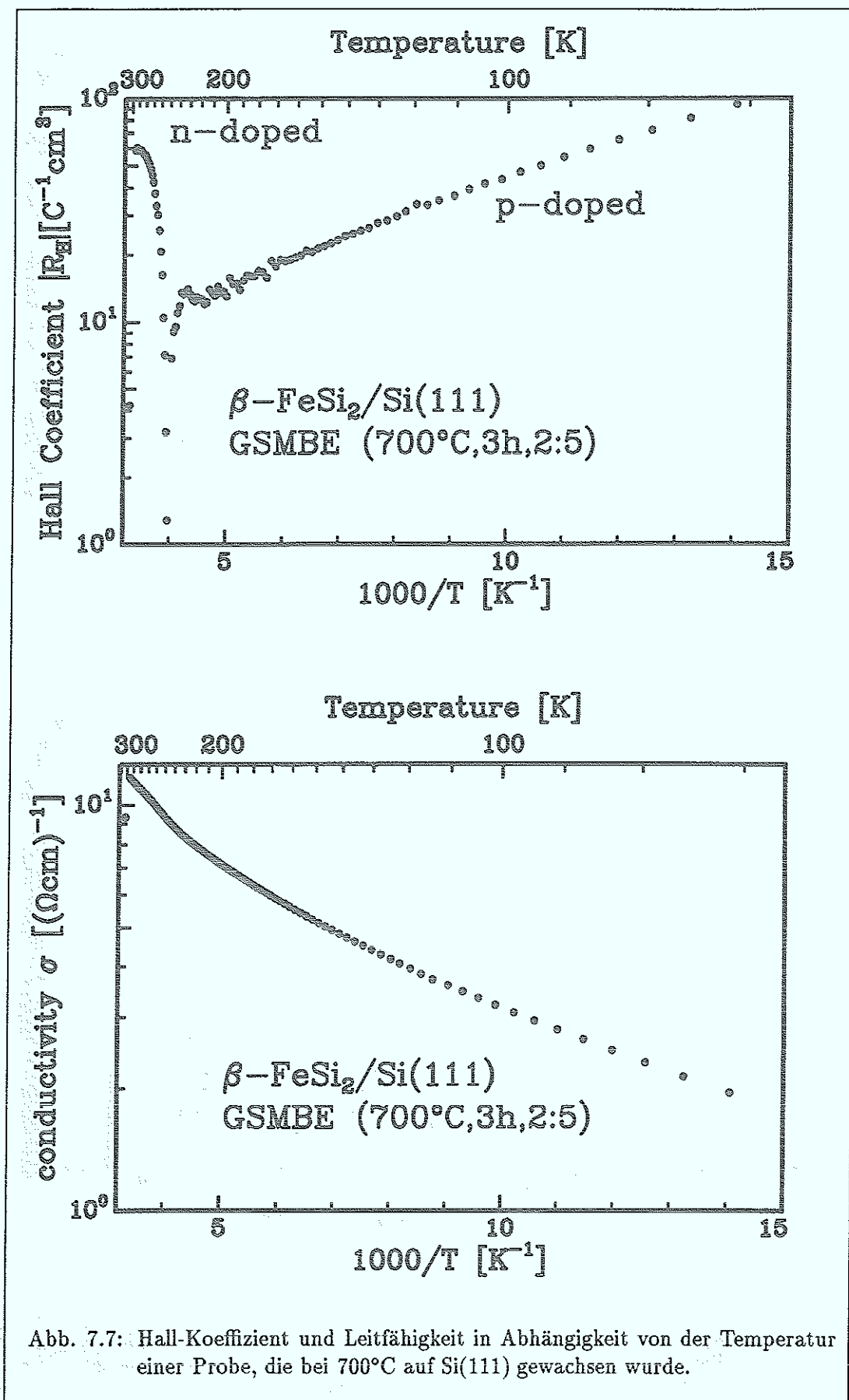


Abb. 7.6: Dotierung, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration von $\beta\text{-FeSi}_2$ bei Raumtemperatur, das bei Temperaturen zwischen 400 und 750 $^{\circ}\text{C}$ auf Si(100) und Si(111) gewachsen wurde.



zehn geringere Ladungsträgerkonzentration und eine Raumtemperaturbeweglichkeit der Ladungsträger von bis zu $96 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Beweglichkeiten in dieser Größenordnung sind bisher ausschließlich von Radermacher [49] an mit IBS hergestelltem β -FeSi₂ beobachtet worden, wobei diese Schichten dennoch p-Dotierung zeigten. Das Problem der Dotierung wird ebenfalls deutlich durch den Verlauf des Hall-Koeffizienten mit der Temperatur. Der Vorzeichenwechsel bei 250 K bedarf einer ausführlichen Diskussion. Ein solcher Vorzeichenwechsel ist bekannt von Systemen wie p-dotiertem InSb [52], das eine sehr kleine Bandlücke von 0.3 eV hat. Oberhalb von einer bestimmten Temperatur, die von der Akzeptordichte abhängt, werden Elektronen thermisch aktiviert und abhängig von dem Verhältnis der Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern wird der Hall-Koeffizient negativ (Gl. 3.92), so daß es scheint, als wäre dieses Material n-dotiert. Bei Temperaturerniedrigung 'frieren' diese Elektronen aus und der Hall-Koeffizient wechselt sein Vorzeichen von negativ nach positiv. Unter der Annahme, daß β -FeSi₂, das auf Si(111) gewachsen wurde, p-dotiert ist, sind Rechnungen durchgeführt worden, die belegen, daß die elektrischen Eigenschaften dieses Systems nicht in Analogie zu p-InSb betrachtet werden können. Zunächst ist angenommen worden, daß die Akzeptordichte $N_a = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ beträgt. Unter dieser Voraussetzung findet ein Vorzeichenwechsel des Hall-Koeffizienten bei 250 K genau dann statt, wenn die Beweglichkeit der Elektronen um einen Faktor $3 \cdot 10^7$ größer ist, als die der Löcher. Diese Bedingung steht allerdings in Widerspruch zu der Arbeit von Christensen [17], in der gezeigt wird, daß in dem System β -FeSi₂ die Beweglichkeit der Elektronen und der Löcher in der gleichen Größenordnung liegt. Die effektiven Massen der Löcher und der Elektronen sind nahezu identisch und beide Ladungsträgerarten unterliegen der starken Elektron-Phonon-Kopplung, die wie Giannini et. al. [89] zeigten, einen größeren Einfluß auf die Transporteigenschaften hat, als die Störstellenstreuung aufgrund der hohen Dichte an strukturellen Defekten. Allerdings unterliegen die Elektronen und die Löcher unterschiedlichen Streumechanismen, so daß die Annahme einer etwas höheren Beweglichkeit der Elektronen gerechtfertigt ist. Unter der Annahme, daß die Beweglichkeit der Elektronen um einen Faktor fünf größer ist, als die der Löcher, findet der Vorzeichenwechsel bei 250 K genau dann statt, wenn die Akzeptordichte $N_a = 10^{11} \text{cm}^{-3}$ beträgt. Da in unseren Schichten die Dichte der elektrisch aktiven strukturellen Defekte um einige Größenordnungen höher ist, führt die Annahme von p-dotiertem β -FeSi₂ nicht zum Verständnis der elektrischen Eigenschaften. Die einzige Erklärung, die sich anbietet, ist die, daß es sich bei dem auf Si(111) gewachsenem β -FeSi₂ um einen kompensierten Halbleiter handelt. Die Interpretation der elektrischen Messungen an β -FeSi₂ ist Gegenstand der aktuellen Diskussion und kann an dieser Stelle nicht weitergeführt werden. Auf der Grundlage von Kapitel 6.3 erscheint allerdings schon jetzt die Berücksichtigung einer inhomogen dotierten Schicht β -FeSi₂ als ein wichtiges Kriterium zum Verständnis der elektrischen Eigenschaften dieses Systems.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die GSMBE ein geeignetes Verfahren ist um dicke, epitaktische Eisendisilizidschichten in guter Qualität herzustellen. Erstmals wurde hier das epitaktische Wachstum von β -FeSi₂, das mit diesem Verfahren hergestellt wurde, auf Si(100) untersucht, das als Substrat für Anwendungen in der MOS-Technik aufgrund der geringen Defektdichte an der Si/SiO₂ Grenzfläche von großer Bedeutung ist [8].

Untersuchungen mit SEM und HREELS haben gezeigt, daß die Silizidschichten bei einem Düsenvordruckverhältnis der Prozeßgase SiH₄ und Fe(CO)₅ von 2:5 die beste Oberflächenmorphologie besitzen.

Die Wachstumsraten und die Kristallinität des β -FeSi₂ wurde mit RBS untersucht. Der lineare Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Depositionszeit ist ein Hinweis darauf, daß es sich bei dem Herstellungsprozeß um eine echte Co-Deposition handelt. Die Wachstumsraten sind allerdings sehr gering. Sie liegen bei zunehmender Wachstumstemperatur zwischen 2 und 8 Å/min. Bei gleicher Substrattemperatur ist die Wachstumsrate von β -FeSi₂ auf Si(100) größer als bei dem Wachstum auf Si(111). Die Wachstumsraten sind für beide Substrate bei Temperaturen bis zu 600°C nahezu konstant. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt ein Anstieg der Wachstumsraten mit der Temperatur. Verantwortlich für diesen Anstieg ist das Verschwinden der Oberflächenpassivierung mit Wasserstoff, die eine Folge der Zerlegung des Silans ist. Unterhalb von 600°C desorbiert dieser Wasserstoff nur teilweise, wodurch das Wachstum limitiert wird.

Zur Beurteilung der Kristallinität der abgeschiedenen Silizidschichten diente das 'Minimum Yield' χ_{min} bei Messungen des Channelings mit RBS. β -FeSi₂, das auf Si(100) gewachsen wurde, zeigt in allen untersuchten Fällen ein χ_{min} oberhalb von 95%, was auf eine schlechte Kristallinität der Proben schließen läßt. Bei der Verwendung von Si(111) als Substrat wurden für das χ_{min} Werte von bis zu 57% gemessen, was unter Berücksichtigung der komplexen Kristallstruktur des β -FeSi₂ auf eine sehr gute Qualität der abgeschiedenen Silizidschichten hinweist. Mit einem Si(100) Wafer, der mit einer SiO₂ Maske strukturiert war, konnte die Möglichkeit des selektiven Wachstums von β -FeSi₂ mit der GSMBE auf Silizium gezeigt werden, was gerade in bezug auf mögliche Anwendungen des β -FeSi₂ von großem Interesse ist. Bisher konnte selektives Wachstum unter den gegebenen Bedingungen nur bei 700°C erreicht werden. Aufnahmen mit dem SEM zeigten, daß die selektiv gewachsenen Schichten eine schlechte Morphologie besitzen. Durch geeignete Variation der Herstellungsparameter (z.B. Temperatur, Düsenvordruckverhältnis) sollte die Qualität der selektiv gewachsenen Schichten optimiert werden.

Untersuchungen mit LEED und TED zeigten, daß β -FeSi₂ bei der Epitaxie auf Si(100) ausschließlich mit der epitaktischen Orientierung β -FeSi₂(100)||Si(100) aufwächst. Bei Wachstum auf Si(111) sind hier zwei verschiedene Temperaturbereiche zu unterscheiden: Oberhalb von 600°C wächst β -FeSi₂ mit der von mit SPE gewachsenen Proben bekannten epitaktischen Orientierung β -FeSi₂(101) oder (110)||Si(111). Unterhalb von 600°C findet man in unseren Proben die ungewöhnliche Orientierung β -FeSi₂(100)||Si(111). Untersuchungen mit HREELS, UPS, TEM und HRTEM zeigen, daß bei diesen Wachstumstemperaturen an der Grenzfläche zwischen Si(111) und β -FeSi₂(100) eine wenige Monolagen dicke Schicht γ -FeSi₂ stabilisiert werden kann. Die Variation in der Schichtdicke dieser γ -Phase ist typisch für ein Stranski-Krastanov-Wachstum. Diese Phase hat die Funktion eines elastischen Puffers für das weitere Wachstum von β -FeSi₂. γ -FeSi₂ konnte mit HREELS und UPS auch auf Si(100) nachgewiesen werden, allerdings nicht mit TEM und HRTEM. Daher kann nicht entschieden werden, ob γ -FeSi₂ während des Wachstums von β -FeSi₂ relaxiert oder wie im Fall des Wachstums auf Si(111) an der Grenzfläche stabilisiert wird. Cross-section-TEM-Aufnahmen von β -FeSi₂, das auf Si(100) gewachsen wurde, zeigen eine starke Oberflächen- und Grenzflächenrauhigkeit, die möglicherweise verhindert, daß die γ -Phase im TEM und HRTEM sichtbar wird.

Aufgrund der vierfachen Symmetrie der idealen Si(100) Oberfläche und der zweifachen Symmetrie der β -FeSi₂ Flächen gibt es für das Wachstum zwei verschiedene azimuthale Orientierungen, die gegeneinander um 45° verdreht sind. Für die Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(111) gibt es durch die sechsfache Symmetrie des Substrats drei verschiedene azimuthale Orientierungen, die jeweils um 120° gegeneinander verdreht aufwachsen. Die unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften zwischen Substrat und β -FeSi₂ führen zu einem Multidomänenwachstum, das die Anwendbarkeit von β -FeSi₂ für elektronische Bauelemente erschwert. Dieses Multidomänenwachstum könnte eventuell unterdrückt werden, wenn β -FeSi₂ selektiv auf Strukturen gewachsen wird, die jeweils eine azimuthale Orientierung begünstigen. Die kleinen Korngrößen (200-1000 nm) erfordern jedoch eine aufwendige Strukturierung mit der Elektronenstrahlolithografie.

Untersuchungen mit HREELS und UPS zeigten die Existenz einer sehr hoch p-dotierten Schicht β -FeSi₂ an der Oberfläche. Simulationen der HREEL-Spektren lassen auf eine Löcherkonzentration von etwa $p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ schließen. Die Adsorption von Wasserstoff reduziert die Dotierung der Anreicherungsrandsschicht und führt zu einer homogen dotierten Schicht β -FeSi₂. Die Ursachen für das Auftreten dieser Anreicherungsrandsschicht kann zum einen darin liegen, daß möglicherweise Oberflächenzustände das Fermi-niveau 'pinnen' und die Bänder an der Oberfläche so verbiegen, daß eine Akkumulationsschicht von Löchern entsteht. Zum anderen ist es auch möglich, daß durch schnellere Abpumpen von SiH₄ nach Abschalten der Epitaxie das Fe(CO)₅ einen Eisenüberschuß an der Oberfläche verursacht, die ebenfalls eine Anreicherung von Löchern zur Folge hätte. Mit den zur Verfügung stehenden oberflächensensitiven Meßmethoden UPS und XPS

konnten bisher keine Hinweise auf eine Anreicherung von Eisen an der Oberfläche des β -FeSi₂ nachgewiesen werden. Auf der Grundlage der durchgeführten Versuche kann keiner der beiden Interpretationsansätze ausgeschlossen werden.

Elektrische Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß es sich bei dem von uns hergestelltem β -FeSi₂ um einen kompensierten Halbleiter handelt. In diesem Zusammenhang könnte die Berücksichtigung einer inhomogen dotierten Schicht β -FeSi₂ ein Schlüssel zum Verständnis dieser Untersuchungen werden. DLTS-Messungen könnten eventuell Informationen über die Lage der Donator- und Akzeptorniveaus geben. Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften dieses Materialsystems sollte fortgesetzt werden, da die Transporteigenschaften ein wesentliches Kriterium für den Einsatz von β -FeSi₂ in der Halbleiterelektronik sind. Messungen des optischen Absorptionskoeffizienten mit der PDS ergaben, daß es sich bei dem β -FeSi₂ um einen indirekten Halbleiter handelt. Die systematische Auswertung der Absorptionsspektren von Proben, die sowohl auf Si(100) als auch auf Si(111) gewachsen wurden, zeigte einen direkten Übergang von 0.85 eV und einen indirekten Übergang von 0.75 eV. Der indirekte Charakter der Bandlücke erklärt auch das Ausbleiben jeglicher Strukturen in den PL-Spektren. Die optischen Untersuchungen mit PDS, die in Übereinstimmung sind mit Messungen von Radermacher [49], Schäfer [65] und Giannini et. al. [89], haben eine sehr große Bedeutung für die Anwendbarkeit von β -FeSi₂, da unter dieser Voraussetzung der Einsatz von β -FeSi₂ als Basismaterial für lichtemittierende Bauelemente unmöglich erscheint. Das indirekte Minimum des Leitungsbandes liegt zwar in der Nähe des Γ -Punktes der Brillouinzone, so daß für den Fall, daß die Schicht verspannt aufwächst, dieses indirekte Minimum möglicherweise energetisch höher liegt als das direkte Minimum des Leitungsbandes. Allerdings wird die Gitterfehl-anpassung vollständig durch Versetzungen ausgeglichen, so daß es nicht möglich ist, verspanntes β -FeSi₂ auf Silizium zu wachsen.

Es erscheint allerdings vielversprechend das bisher benutzte SiH₄ durch Si₂H₆ (Disilan) auszutauschen. Disilan zerlegt sich bereits bei Temperaturen von ca. 500°C, so daß es eventuell möglich ist eine Siliziumdeckschicht auf dem β -FeSi₂ abzuscheiden. Hierdurch ließe sich ein räumliches 'confinement' erzeugen, durch das die Eisendisilizidschicht möglicherweise Photolumineszenzsignale zeigt. Das Fazit der obigen Untersuchungen bleibt jedoch, daß mit β -FeSi₂ nicht das Ziel realisiert werden konnte, optoelektronische Bauelemente auf Siliziumbasis zu entwickeln. Gute Anwendungsmöglichkeiten eröffnet allerdings die Photovoltaik, da sich β -FeSi₂ aufgrund seines sehr großen optischen Absorptionskoeffizienten als Basismaterial für Solarzellen anbietet.

1. 在 1949 年以前，中国是一个半殖民地半封建国家，政治、经济、文化各方面都受到外国势力的控制。在政治上，帝国主义列强通过不平等条约，在中国享有特权，操纵中国的内政外交。在经济上，外国资本控制了中国的金融、工业和交通。在文化上，帝国主义推行文化侵略，企图使中国沦为它们的附庸。

2. 1949 年 10 月 1 日，中华人民共和国宣告成立，标志着中国结束了半殖民地半封建社会，进入了新民主主义社会。这是中国历史上一个伟大的转折点。

3. 新中国成立后，中国共产党领导全国人民进行了土地改革、镇压反革命、抗美援朝等一系列重大斗争，巩固了新生政权，恢复了国民经济。

4. 1956 年，中国完成了对农业、手工业和资本主义工商业的社会主义改造，实现了从新民主主义到社会主义的转变，建立了社会主义制度。

5. 在社会主义建设时期，中国共产党领导全国人民进行了大规模的社会主义建设，取得了巨大的成就。但是，由于“左”倾错误的干扰，特别是“大跃进”和“文化大革命”，给国家和人民带来了严重的灾难。

6. 1978 年 12 月，中国共产党十一届三中全会召开，作出了把党和国家的工作重心转移到经济建设上来，实行改革开放的伟大决策。

7. 改革开放以来，中国取得了举世瞩目的成就，经济快速发展，人民生活水平显著提高，国际地位日益增强。

8. 进入 21 世纪，中国进入了全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化建设的新阶段。

9. 中国共产党第十八次全国代表大会提出了全面建成小康社会和全面深化改革开放的目标。

10. 党的十九大提出了新时代中国特色社会主义思想，明确了新时代我国社会主要矛盾已经转化为人民日益增长的美好生活需要和不平衡不充分的发展之间的矛盾。

11. 当前，中国正处于实现中华民族伟大复兴的关键时期，面临着许多新的机遇和挑战。

12. 我们要坚持中国共产党的领导，坚持中国特色社会主义道路，坚持改革开放，为实现中华民族伟大复兴的中国梦而努力奋斗。

13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Höfflinger, *Neuere Entwicklungen der Silizium-Mikroelektronik*, IFF - Ferienschule, 1990
- [2] U. König, *Silizium/Germanium-Heterostrukturen*, IFF - Ferienschule, 1990
- [3] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, 1976
- [4] T.P. Pearsall, H. Temkin, J.C. Bean, S. Luviy, *Electron. Device Lett.*, **7**, 260, 1986
- [5] Q. Mi, X. Xiao, J.C. Sturm, L.C. Lenchyshyn, M.L.W. Thewalt, *Appl.Phys.Lett.*, **60**, 3177, 1992
- [6] H. Mündler, *Oxidationsverfahren poröser Silizium-Schichten*, ISI - Jahresbericht, 1992
- [7] M.C. Bost, J.E. Mahan, *J.Appl.Phys.*, **58**(7), 2696, 1985
- [8] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Auflage, Wiley New York, 1981
- [9] L. Pauling, A.M. Soldate, *Acta.Cryst.*, **1**, 212, 1948
- [10] L.T. Vinh, J. Chevrier, J. Derrien, *Phys.Rev.B*, **46**(24), 15946, 1992
- [11] S.K. Sharma, W.A. Theiner, H.P. Geserich, *Phys.Stat.Sol. (a)*, **25**(K65), 1974
- [12] J. Chevrier, P. Stocker, L.T. Vinh, J.M. Gay, J. Derrien, *Europhys.Lett.*, **22**(6), 449-454, 1993
- [13] X.W. Lin, M. Behar, J. Desimani, H. Bernas, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, *Appl.Phys.Lett.*, **63**(1), 105, 1993
- [14] P.Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques, *Acta.Cryst.*, **27**, 1209, 1971

- [15] N. Cherief, C. D'Antterroches, R.C. Cinti, T.A. Nguyen Tan, J. Derrien, Appl.Phys.Lett., **55**(16), 1671, 1989
- [16] A. Rizzi, H. Moritz, H. Lüth, J.Vac.Sci.Techn.A, **9**(3), 912, 1991
- [17] N.E. Christensen, Phys.Rev.B, **42**(11), 7148, 1990
- [18] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder, H. von Känel, Appl.Surf.Sci., **56-58**, 421-426, 1992
- [19] H. Moritz, B.N.E. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi, H. Lüth, J.Vac.Sci.Techn.B, **10**(4), 1704, 1992
- [20] A.V. de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, Europhys.Lett., **18**(7), 595, 1992
- [21] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, J.Appl.Phys., **68**(4), 1726, 1990
- [22] J. Chevrier, J.Y. Natoli, I. Berbezier, A. Ronda, J. Derrien, Solid State Phenomena, **32-33**, 39-50, 1993
- [23] J. de la Figuera, A.L.V. de Parga, J. Alvarez, J. Ibanez, C. Ocal, R. Miranda, Surf.Sci., **264**, 45-54, 1992
- [24] T.E. Crumbacker, J.Y. Natoli, I. Berbezier, J. Derrien, J.Cryst.Growth, **127**, 158-164, 1993
- [25] S.S. Lau, J.S.Y. Feng, Thin Solid Films, **25**, 415, 1975
- [26] R.T. Tung, J.M. Gibson, Appl.Phys.Lett., **42**, 888, 1983
- [27] S. Mantl, Materials Science Reports, **8**(1-2), 1992
- [28] K. Radermacher, S. Mantl, R. Apetz, C. Dieker, H. Lüth, Materials Science and Engineering B, **12**, 115-118, 1992
- [29] D. Gerthsen, K. Radermacher, C. Dieker, S. Mantl, J.Appl.Phys., **71**(8), 1992
- [30] A. Schüppen, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1993

- [31] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier, Y. Shapira,
Appl.Phys.Lett., **60**(8), 1992
- [32] H. Froitzheim, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Springer Verlag,
1977
- [33] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, 2. Auflage, Springer Verlag,
1993
- [34] H. Lüth,
Surf.Sci., **126**, 126, 1983
- [35] C. Lohe, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1993
- [36] Ph. Lambin, J.P. Vigneron, A.A. Lucas,
Phys.Rev.B, **32**(12), 8203, 1985
- [37] H. Ibach,
Festkörperprobleme XI, 1971
- [38] Ph. Lambin, J.P. Vigneron, A.A. Lucas, A. Dereux,
Physica Scripta, **35**, 343–353, 1987
- [39] C.N. Berglund, W.E. Spicer,
Phys.Rev.A, **136**(4), 1030, 1964
- [40] B. Feuerbacher, R.F. Willis,
J.Phys. C Solid State Physics, **9**, 169, 1976
- [41] B.N.E. Rösen, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, 1991
- [42] M.P. Seah, W.A. Dench,
Surface and Interface Analysis, **1**(1), 2, 1979
- [43] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH
Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985
- [44] C.D. Wagner, W.M. Riggs, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*,
Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn.,
USA, 1978
- [45] N. Martensson, *Surface Analysis*, TU Rosenberg
- [46] R. Kohleick, *Software zum Fitten von Photoelektronenspektren*, (ISI) KFA
Jülich, 1993
- [47] M. Prutton, *Surface Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1975
- [48] B. Schäfer, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1990

- [49] K. Radermacher, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1993
- [50] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Opt.*, **20**, 1333, 1981
- [51] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, Inc., 1972
- [52] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, 3. Auflage, Springer Verlag, 1985
- [53] L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports*, **13**, 1-9, 1958
- [54] J.J. Lander, J. Morrison, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2089, 1962
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerter, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120, 1983
- [56] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Techn. A*, **3**(3), 1502, 1985
- [57] J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1), 154, 1986
- [58] B.N.J. Persson, J.E. Demuth, *Phys. Rev. B*, **30**(10), 5968, 1984
- [59] R. Wiesendanger, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt, *Surf. Sci.*, **232**, 1-5, 1990
- [60] G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg, *Surface Science Reports*, **9**, 167-292, 1989
- [61] A. Mazur, J. Pollmann, *Phys. Rev. B*, **26**, 7086, 1982
- [62] J.E. Rowe, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 421, 1974
- [63] P. Koke, A. Goldmann, W. Mönch, G. Wolfgarten, J. Pollmann, *Surf. Sci.*, **152-153**, 1001-1006, 1985
- [64] Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono, T. Sakanoto, *Journal of the Physical Society of Japan*, **59**(2), 657-661, 1990
- [65] H.C. Schäfer, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1993
- [66] H.C. Schäfer, B.N.E. Rösen, H. Moritz, A. Rizzi, B. Lengeler, H. Lüth, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(18), 1993

- [67] A. Rizzi, private communication
- [68] M. Hollfelder, private communication
- [69] D. Gerthsen, private communication
- [70] N.M. Russell, W.G. Breiland,
J.Appl.Phys., **73**(7), 1993
- [71] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach, P.A. Halbert,
J.Chem.Phys., **92**(5), 1990
- [72] S.K. Kulkarni,
Surf.Sci., **219**, 26-35, 1990
- [73] H. Hardtdegen, private communication
- [74] T. Stoica, L. Vescan,
J.Cryst.Growth, **131**, 32-40, 1993
- [75] H.P. Tang, L. Vescan, C. Dieker, K. Schmidt, H. Lüth, H.D. Li,
J.Cryst.Growth, **125**, 301-310, 1992
- [76] S. Lagomarsino, F. Scarinci, G. Savelli, C. Giannini, P. Castrucci, M.G. Grimaldi,
J.Appl.Phys., **71**(3), 1224, 1992
- [77] K. Radermacher, S. Mantl, D. Gerthsen, C. Dieker, H. Lüth,
NIM B, **80-81**, 831-834, 1993
- [78] J.E. Mahan, V. Le Thanh, J. Chevrier, I. Berbezier, J. Derrien, R.G. Long,
J.Appl.Phys., **74**(3), 1747, 1993
- [79] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner,
J.Appl.Phys., **68**(1), 93, 1990
- [80] Y. Zheng, A. Taccoen, M. Gandais, J.F. Petroff,
J.Appl.Cryst., **26**, 388-395, 1992
- [81] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro, R. Miranda,
Phys.Rev.B, **45**(24), 14042, 1992
- [82] U. Backes, H. Ibach,
Solid State Communications, **48**(5), 445, 1983
- [83] D. Gerthsen, H.C. Schäfer, B. Rösen, A. Rizzi, H. Moritz, H. Lüth,
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 134: Section 4, Paper presented at Microsc.
Semicond. Mater. Conf., Oxford, 5-8 April 1993

- [84] Ph. Lambin, J.P. Vigneron, A.A. Lucas,
Computer Physics Communications, **60**, 351–364, 1990
- [85] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief, R.C. Cinti,
J.Appl.Phys., **69**(1), 352, 1991
- [86] J.L. Regolini, F. Trincat, I. Sagnes, Y. Shapira, G. Bremond, D. Bensahel,
IEEE Transactions on Electron Devices, **39**(1), 200, 1992
- [87] B.N.E. Rösen, H.Ch. Schäfer, C. Dieker, H. Lüth, D. Gerthsen, A. Rizzi,
J.Vac.Sci.Techn. B, **11**(4), 1407, 1993
- [88] M. Komabayashi, K. Hijikata, S. Ido,
Jap.J.Appl.Phys., **29**(6), 1118–1121, 1990
- [89] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, P.Castrucci,
Phys.Rev.B, **45**(15), 8822, 1992
- [90] R. Eppenga,
J.Appl.Phys., **68**(6), 3027, 1990
- [91] F. Marabelli, private communication
- [92] A. Hartmann, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, 1993
- [93] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz,
Appl.Phys. A, **36**, 1–13, 1985
- [94] M. Powalla, K. Herz,
Appl.Surf.Sci., **65-66**, 482–488, 1993
- [95] F. Fenske (HMI Berlin), private communication
- [96] D.J. Oostra, C.W.T. Bulle-Lieuwma, D.E.W. Vandenhoudt, F. Felten, J.C.
Jans,
J.Appl.Phys., **74**(7), 4347, 1993
- [97] K.P. O'Donnell, X. Chen,
Appl.Phys.Lett., **58**(25), 2924, 1991
- [98] Y.P. Varshni,
Physica, **34**, 149, 1967
- [99] W. Bludau, A. Onton, W. Heinke,
J.Appl.Phys., **45**, 1846, 1974
- [100] M.B. Panish, H.C. Casey,
J.Appl.Phys., **40**, 163, 1969

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. H. Lüth, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich anzufertigen.
- Herrn Dipl.-Phys. B.N.E. Rösen für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und sein Engagement, das mir eine gute Einarbeitung in die Gebiete der Eisensilizide, UHV-Technik, Oberflächenanalytik, ... ermöglichte. Mein Dank gilt auch seiner kritischen Durchsicht des Manuskripts und der wertvollen Anregungen.
- Frau Dr. A. Rizzi (Universität Modena, Italien) für die wertvollen Diskussionen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Die kritische Durchsicht des Manuskripts und die zahlreichen wertvollen Anregungen waren mir eine unentbehrliche Hilfe. Die Zusammenarbeit mit ihr habe ich stets als außerordentlich produktiv und angenehm empfunden.
- Frau Dipl.-Ing. C. Dieker für die unzähligen TEM/HRTEM-Bilder, die von sehr großer Bedeutung für diese Arbeit waren. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle ihren unermüdlichen Einsatz und die allen Erwartungen übertreffende Geschwindigkeit, mit der diese Bilder angefertigt wurden.
- Frau Dr. D. Gerthsen (IFF) für die aufschlußreichen Diskussionen, die wesentlich zur Analyse und Interpretation der TEM/HRTEM-Bilder beigetragen haben.
- Herrn Dipl.-Ing. J. Klomfaß für die Durchführung der PDS-Messungen.
- Herrn Dr. R. Carius für die Diskussionen zur Interpretation der PDS-Messungen.
- Herrn Dipl.-Phys. K. Schmidt für die Durchführung und Simulation der RBS-Messungen.
- Herrn Dipl.-Phys. T. Klocke für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Hall-Messungen, allen Fragen rund um den PC und insbesondere bei Problemen mit TeX.

JUL-2398

April 1994

ISSN 0944-2952