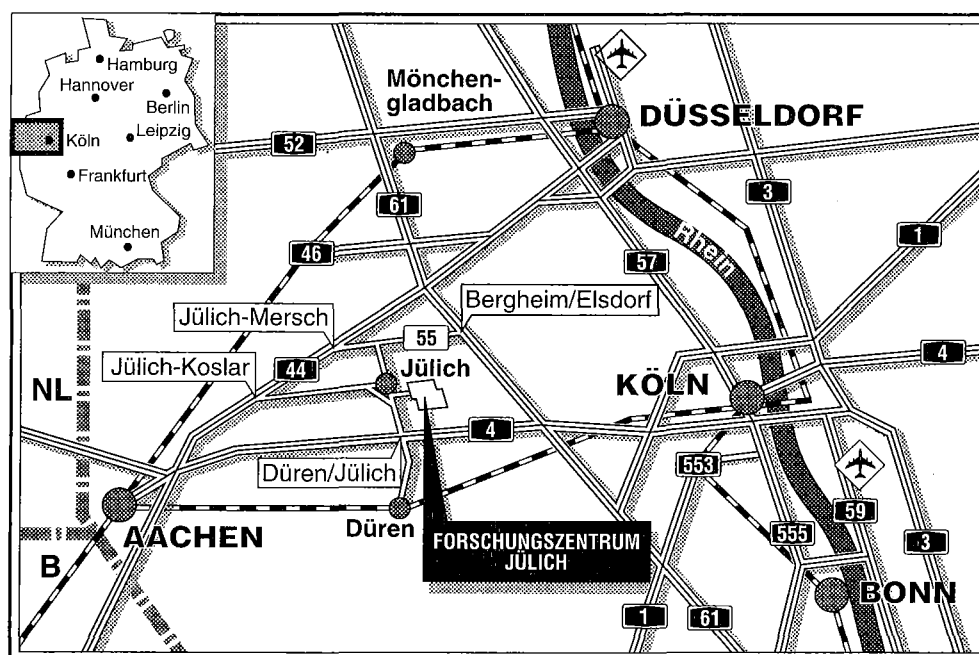


Institut für Festkörperforschung

**Weichröntgenspektroskopie und
resonante Streuung an Siliziumkarbid**

Armin Müller-Lerwe



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3194

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3194

D38 (Diss. Universität Köln)

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: 833 556-70 kfa d

Weichröntgenspektroskopie und resonante Streuung an Siliziumkarbid

Armin Müller-Lerwe

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels Weichröntgenspektroskopie an der Si $L_{2,3}$ -Kante die elektronische Struktur von SiC an einkristallinen Proben der 3C, 6H und 4H-Modifikationen untersucht. Mit der Weichröntgenabsorption (SXA) wird die lokale partielle Zustandsdichte (LPDOS) des Leitungsbandes (CB), mit der Weichröntgenemission (SXE) die des Valenzbandes (VB), spektroskopiert.

Die Experimente erfolgten an der Undulatorbeamline BW3 bei DESY in Hamburg. Dort wurde monochromatische Synchrotronstrahlung bei der SXA- bzw. der Anregung der Proben für die SXE-Messungen der Proben genutzt. Die SXA-Spektren und je ein gemessenes, hochenergetisch angeregtes SXE-Spektrum (Anregungsenergie: 148,8 eV) wurde mit DOS Rechnungen und Spektren aus der Literatur verglichen. Es wurden weiterhin SXE-Spektren für verschiedene Anregungsenergien im Bereich der $L_{2,3}$ -Absorptionsschwellen gemessen. Diese niederenergetisch angeregten SXE-Spektren wurden im Rahmen der Theorie der resonanten inelastischen Röntgenstreuung (XRIS) diskutiert und mit Bandstrukturechnungen verglichen.

Aus den SXA-Spektren ergaben deutliche Unterschiede in den CB der drei Modifikationen, während die hochenergetisch angeregten SXE-Spektren nur sehr geringe Abweichungen voneinander zeigten. Der Vergleich mit DOS Rechnungen von Park et al. ergab eine gute Übereinstimmung mit diesen Spektren, wobei die Abweichungen durch den Unterschied zwischen der gemessenen LPDOS und der berechneten totalen DOS erklärt werden konnten. Die Bestimmung der Bandlücken, 3C: 2,2 eV, 6H: 2,89 eV und 4H: 3,29 eV, ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturwerten. Dabei ergeben sich die Unterschiede in den Werten hauptsächlich durch eine Verschiebung des Leitungsbandminimums (CBM) zu höheren Energien.

Die zeigten eine Abhängigkeit bezüglich der Anregungsenergie, die in der XRIS-Theorie durch einen kohärenten Streuanteil in diesen Spektren erklärt werden kann. Dieser Anteil resultiert dabei aus der Kohärenz zwischen dem SXA- und SXE-Prozeß, wodurch nur jeweils VB-Zustände aus bestimmten Teilen der Brillouin-Zone zu den Spektren beitragen. Dies ermöglicht es, die Bandstruktur der Probe zu untersuchen.

Ein Vergleich mit den Bandstrukturechnungen von Park et al. zeigte dabei nicht die gleiche Übereinstimmung, wie die daraus berechnete DOS, was darauf beruht, daß die DOS eine Integration der Anzahl der Zustände der Bandstruktur über die gesamte Brillouin-Zone ist, wodurch die Information der Position einzelner Zustände bezüglich des k -Vektors, die in der Bandstruktur vorhanden sind, verlorengehen. Die gemessenen niederenergetisch angeregten SXE-Spektren wurden durch Bandstrukturechnungen von Käckell et al. besser erklärt.

Nach der XRIS-Theorie nimmt der Anteil der kohärenten Streuung ab, je größer der Unterschied zwischen der Anregungsenergie und der Energiewert der Absorptionskante ist. Dies konnte durch die Spektren gezeigt werden.

Inhaltsverzeichnis:

1 EINLEITUNG	1
1.1 SPEKTROSKOPIE.....	1
1.2 SILIZIUMKARBID.....	4
2 WEICHRÖNTGENSPEKTROSKOPIE	7
2.1 WEICHRÖNTGENABSORPTION.....	8
2.2 WEICHRÖNTGENEMISSION.....	8
2.3 THEORIE	9
2.3.1 SXA und SXE im Zweistufenbild.....	9
2.3.2 SXA und SXE als inelastische Streuung	12
2.4 SATELLITEN IN SXA- UND SXE-SPEKTREN	18
2.5 MONOCHROMATISCHE SYNCHROTRONSTRAHLUNG	20
2.6 VERBREITERUNG DER STRUKTUREN IN DEN SPEKTREN	21
3 EXPERIMENTELLER AUFBAU	23
3.1 SXA-MESSUNG	23
3.1.1 Messung des Probenstromes	24
3.1.2 Messung der Fluoreszenzausbeute	25
3.2 SXE-MESSUNG.....	28
3.2.1 Energiedispersive Elemente.....	28
3.2.2 Detektor	30
4 SILIZIUMKARBID	33
4.1 KRISTALLSTRUKTUR UND POLYTYPEN	33
4.2 SXA-SPEKTREN	34
4.2.1 Vergleich mit Literaturspektren	38
4.2.2 Vergleich mit theoretischen Ergebnissen	39
4.3 SXE-SPEKTREN.....	41
4.3.1 Energetisch hochangeregte Spektren	47
4.3.2 Vergleich mit Literaturspektren	48
4.3.3 Vergleich mit theoretischen Ergebnissen	48
4.4 KOHÄRENTE RESONANTE STREUUNG	50
4.4.1 $^{3}\text{C-SiC}$	51
4.4.2 $^{4}\text{H-}$ und $^{6}\text{H-SiC}$	60
5 ERGEBNISSE UND AUSBLICK	67
6 ANHANG.....	71
6.1 SYNCHROTRONSTRAHLUNG	71
6.2 BERECHNUNG DER EINZELSPEKTREN	74
6.3 ENERGIEBICHUNG UND AUFLÖSUNG IN DEN SXE-SPEKTREN	75
6.4 VERHÄLTNISS VON L_2 - ZU L_3 -ABSORPTION.....	75
7 QUELLENVERZEICHNIS:	77

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AZ	Ausgangszustand
CB	Leitungsband
CBM	Leitungsbandminimum
DOS	Zustandsdichte
EY	Elektronenausbeute
EZ	Endzustand
FY	Fluoreszenzausbeute
GZ	Grundzustand
LPDOS	lokale partielle Zustandsdichte
PES	Photoemissionsspektroskopie
SR	Synchrotronstrahlung
SXA	Weichröntgenabsorption
SXE	Weichröntgenemission
SXF	Weichröntgenfluoreszenz
SXS	Weichröntgenspektroskopie
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
XRIS	resonante inelastische Röntgenstreuung
ZZ	Zwischenzustand

1 Einleitung

1.1 Spektroskopie

In den modernen Naturwissenschaften sind viele Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften der Materie entwickelt worden. Eine der vielseitigsten davon ist die Spektroskopie. Dies ist die Lehre der Erzeugung, Beobachtung, Registrierung und Deutung von Spektren, wobei ein Spektrum die Darstellung der Abhängigkeit von elektromagnetischer oder Teilchenstrahlung bezügl. der Wellenlänge, Frequenz oder anderen geeigneten Größen ist [1].

Die Spektroskopie mit elektromagnetischer Strahlung und Elektronen ist, aufgrund deren vielfältigen Wechselwirkungen mit dem elektronischen System, zur wichtigsten Untersuchungsmethode für die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern geworden.

Die meisten physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sind durch seine Elektronenverteilung bestimmt. Entscheidend sind dabei für viele Eigenschaften die Valenzelektronen, die auch die chemische Bindung

Tabelle 1.1: Bandlücke einiger Halbleiter für 0 K aus [2].

Halbleiter:	Bandlücke [eV]	Halbleiter:	Bandlücke [eV]
Si	1,17	InP	1,42
Ge	0,74	GaAs	1,52
Diamant	5,4	GaP	2,32

im Festkörper bewirken. Die energetischen Zustände dieser Elektronen liegen im Festkörper so dicht beieinander, das sich einzelne sog. Energiebänder ergeben., die von Bandlücken, d.h. Energiebereichen ohne erlaubte Elektronenzustände, getrennt sind. Dabei werden die Bänder, in denen sich im energetischen Grundzustand (GZ) des Festkörpers Valenzelektronen befinden, Valenzbänder (VB, engl. „valence band“) genannt. Bänder, die im GZ keine Elektronen enthalten nennt man Leitungsbander (CB, engl. „conduction band“). Ist das oberste VB nur teilweise besetzt, so ist der Festkörper ein Metall. Bei einem Material, dessen VB im GZ vollständig besetzt ist, spricht man entweder von einem Halbleiter oder einem Isolator. Entscheidend für diese Einteilung ist dabei die Größe der Bandlücke (E_g) zwischen dem obersten Valenzbandzustand (VBM, engl. „valence band maximum“) und dem untersten Leitungsbandzustand (CBM, engl. „conduction band minimum“). Der Übergang zwischen Halbleiter und Isolator ist dabei fließend, i.a. wird Diamant (Bandlücke ca. 5.4 eV bei 0 K [2]) noch als Halbleiter bezeichnet. In Tabelle 1.1 sind einige Halbleiter mit ihren Bandlücken aufgelistet.

Eine spektroskopische Untersuchungsmethode für Valenzbänder ist die Photoemissionsspektroskopie (PES) (siehe Abbildung 1.1). Dabei wird die Energie eines einfallenden Photons $h\nu_{\text{abs}}$ von einem Elek-

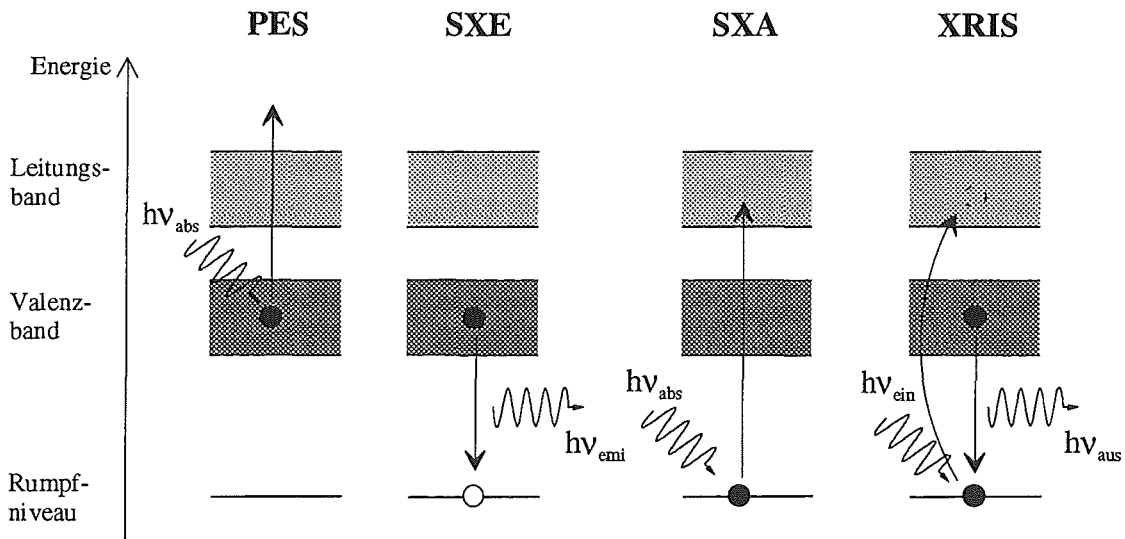


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Elektronenübergänge bei der Photoemissionsspektroskopie, der Weichröntgenemission und -absorption, sowie der resonanten inelastischen Streuung von Weichröntgenphotonen.

tron der Probe absorbiert, das dann, bei entsprechend großen Energie der Photons, aus dem Festkörper austreten kann und registriert wird. Die kinetische Energie E_{kin} dieses Photoelektrons ergibt sich zu

$$E_{kin} = h\nu_{abs} - E_{BV} - \Phi. \quad (1)$$

Dabei ist E_{BV} die Bindungsenergie des Elektrons im Valenzbandzustand und Φ die Austrittsarbeit des Festkörpers. Die Bindungsenergie und Austrittsarbeit sind relativ zu einer Bezugsenergie, in Halbleitern meist das VBM, angegeben. Die Anzahl der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie entspricht der Zustandsdichte (DOS, engl. „density of states“) in den Bändern. Durch eine winkelabhängige Messung der PES ist es weiterhin möglich, zusätzliche Informationen bezügl. des Impulses der Valenzbandelektronen zu erhalten.

Eine andere Art der Valenzbandspektroskopie ist durch den Übergang von Valenzbandelektronen in ein unbesetztes Rumpfniveau („Rumpfloch“), bei der die entsprechende Energiedifferenz frei wird, möglich. Die freiwerdende Energie kann durch ein Photon abgestrahlt werden (siehe Abbildung 1.1). Dabei ergibt sich die Energie des Photons $h\nu_{emi}$ zu

$$h\nu_{emi} = E_{BC} - E_{BV}, \quad (2)$$

wobei E_{BC} die Bindungsenergie des Elektrons im Rumpfniveau, relativ zum VBM, ist.

Entsprechend der Energiedifferenz zwischen Valenzbandzuständen und Rumpflöchern, liegt die Energie der emittierten Photonen bei vielen Materialien im „weichen“ Röntgenbereich (engl. „soft x-rays“). Der Emissionsprozeß wird dann als Weichröntgenemission (SXE, engl. „soft x-ray emission“) bezeichnet.

Die Leitungsbänder von Festkörpern können mit Hilfe der Weichröntgenabsorption (SXA, engl. „soft x-ray absorption“) spektroskopiert werden. Bei diesem Prozeß wird ein einfallendes Photon der Energie $h\nu_{\text{abs}}$ von einem Rumpfelektron absorbiert (Photoabsorption), das dabei vom Rumpfniveau in einen unbesetzten CB-Zustand überwechselt (siehe Abbildung 1.1). Dabei gilt die Beziehung

$$h\nu_{\text{abs}} = E_{\text{BC}} - E_{\text{L}}, \quad (3)$$

wobei E_{L} die Bindungsenergie des Elektrons im Leitungszustand ist. Diese hat, relativ zum VBM, gegenüber E_{BC} und E_{BV} das entgegengesetzte Vorzeichen.

Wenn die Energie des Photons im Weichröntgenbereich (bis 5 keV) liegt, ist die Photoabsorption die dominierende Wechselwirkung mit dem Festkörper (siehe Abbildung 1.2). SXA und SXE werden unter dem Oberbegriff der Weichröntgenspektroskopie (SXS, engl. „soft x-ray spectroscopy“) zusammengefaßt.

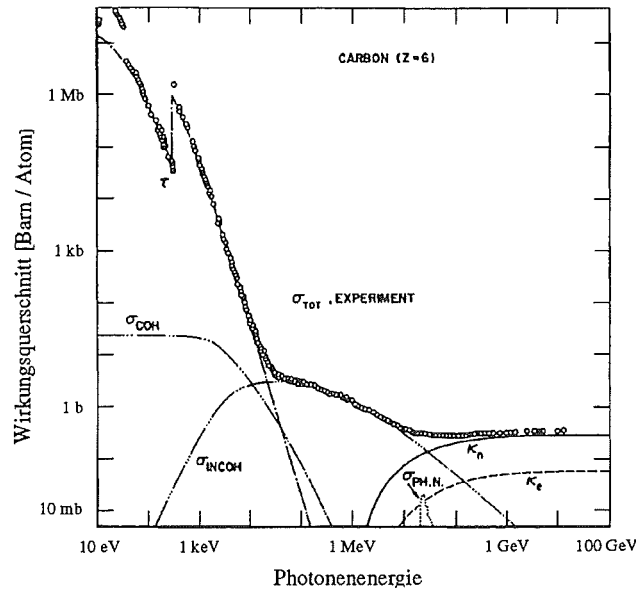


Abbildung 1.2: Experimentell bestimmter totaler Wirkungsquerschnitt für Photonen in Kohlenstoff, mit den verschiedenen Anteilen durch Photoeffekt (τ), kohärente (σ_{coh}) bzw. inkohärente (σ_{incoh}) Streuung, Paarbildung (κ_e und κ_n) und Photoabsorption im Kern (σ_{ph}) nach Ref. [3].

Die SXA ist darüber hinaus eine Möglichkeit, das für den AZ der SXE erforderliche Rumpfloch zu erzeugen. Dabei wird dann der folgende SXE-Prozeß auch als Weichröntgenfluoreszenz (SXF, engl. „soft x-ray fluorescence“) bezeichnet. Der gesamte Prozeß, SXA plus SXF, muß i.a. als ein kohärenter Prozeß gesehen werden, bei dem es zu Resonanzeffekten kommt. Dies wird dann als resonante inelastische Streuung (XRIS, engl. „x-ray resonant inelastic scattering“) bezeichnet (siehe Abbildung 1.1). Ist dabei die Energie des einfallenden Photons $h\nu_{\text{ein}}$ bzw. die des auslaufenden Photons $h\nu_{\text{aus}}$, so ergibt sich folgende Beziehung

$$h\nu_{abs} - h\nu_{emi} = E_{BV} - E_L. \quad (4)$$

Die Messungen zur elektronischen Struktur des SiC, die in dieser Arbeit dokumentiert sind, wurden mit SXA sowie mit SXF durchgeführt, wobei die SXF-Spektren auch bezügl. der XRES untersucht wurden. Als Strahlungsquelle diente Synchrotronstrahlung (SR, engl. „synchrotron radiation“) (siehe Kapitel 6.1), die zum einen eine hohe Intensität besitzt und andererseits eine kontinuierliche Änderung der Photonenenergie ermöglicht. Die experimentellen Arbeiten wurden dafür am „Deutschen Elektronensynchrotron“ (DESY) in Hamburg ausgeführt.

1.2 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid, auch Korund genannt, ist ein chemisch sehr stabiles Material, das aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften für weite technische Bereiche relevant ist. Es ist nach dem Diamant eines der härtesten Materialien und besitzt eine hohe Temperaturbeständigkeit in Verbindung mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit (siehe Tabelle 1.3). Es wird daher industriell z.B. als Schleifmittel und Hochtemperaturwerkstoff verwendet.

Für die Halbleiterindustrie ist SiC ein sehr interessantes Material, da es neben diesen Eigenschaften ein Halbleiter mit einer sehr großen Bandlücke ist. Hinzu kommt, daß es verschiedene SiC-Modifikationen mit unterschiedlichem E_g existieren. Dies ergibt, in Verbindung mit der Temperaturbeständigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, ideale Voraussetzungen für den Einsatz bei hohen Temperaturen bzw. großen elektrischen Leistungen und hohen Frequenzen. In Tabelle 1.3 sind einige für die Halbleiteranwendungen wichtige Größen für zwei SiC-Modifikationen und drei andere, technisch relevante Halbleiter angegeben. Bauelemente, in denen SiC Verwendung findet, sind z.B. Gleichrichterdiolen, Feldeffekttransistoren u.ä. [4]. Zum Vergleich verschiedener Halbleiter sind für verschiedene Anwendungsbereiche Gütezahlen definiert, in die die jeweilig wichtigen Größen eingehen.

Tabelle 1.2: Gütezahlen nach Johnson und Keyes für SiC im Vergleich zu Si und GaAs (aus [5]).

	Si	GaAs	SiC
$z_J [\text{V}^2\text{s}^{-2}]$	$3 \cdot 10^{23}$	$3 \cdot 10^{24}$	$3 \cdot 10^{26}$
$z_K [\text{Ws}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$7 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^8$

Halbleiter für die Anwendung in schnellen Bauelementen und/oder in integrierten Schaltungen werden nach der Keyes Zahl (z_K) beurteilt, diese ist durch

$$z_K = \kappa \sqrt{\frac{c v_s}{4\pi\epsilon_r}} \quad (5)$$

definiert [6], wobei κ die Wärmeleitfähigkeit, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante und v_s die Sättigungsdriftgeschwindigkeit ist.

Tabelle 1.3: Eigenschaften einiger Halbleitermaterialien (aus [4])

Eigenschaft	Si	GaAs	GaP	3C-SiC	6H-SiC
Bandlücke [eV]	1,1	1,4	2,3	2,3	3,0
Max. Arbeitstemperatur [K]	600	760	1250	1200	
Schmelzpunkt [K]	1690	1510	1740	2100 (Subl.)	2100 (Subl.)
Physikalische Stabilität	gut	mäßig	mäßig	ausgezeichnet	ausgezeichnet
Elektronenbeweglichkeit [cm ² /Vs]	1400	8500	350	1000	400
Beweglichkeit d. Löcher [cm ² /Vs]	600	400	100	40	40
Durchschlagsfestigkeit [10 ⁵ V/cm]	3	4	7	—	40-50
Wärmeleitfähigkeit [W/cm K]	1,5	0,5	0,8	3	5
Sättigungsdriftgeschw. der Elektronen [10 ⁷ cm/s]	1	2	—	2,5	2,5
Dielektrizitätskonstante	11,8	12,8	11,1	10,0	10,0

Für die Anwendungen bei hohen Frequenzen bzw. Leistungen ist die Johnson-Zahl (z_J) [7] der geeignete Vergleichsmaßstab. Sie ist definiert als

$$z_J = \frac{E_b^2 v_s^2}{4\pi}. \quad (6)$$

Dabei ist E_b die Durchschlagsfestigkeit des Materials.

In beiden Fällen gilt, daß ein Material um so geeigneter für die Anwendungen ist, je größer der Wert der entsprechenden Gütezahl ist.

Die Ursache dafür, daß die Bedeutung von SiC für die Halbleitertechnik in den letzten Jahren stark zugenommen hat, liegt in den verbesserten Herstellungsmöglichkeiten von einkristallinen Schichten und Kristallen, die für die Anwendungen in Halbleiterbausteinen notwendig sind [8]. Inzwischen können neben einkristallinen Schichten aus kubischem SiC (β -SiC oder 3C-SiC genannt), auf Si-Wafern, mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) [9] und chemischer Gasphasendeposition (CVD) [10], auch einkristalline Filme der beiden hexagonalen Modifikationen 4H und 6H auf polykristallinen Substraten aus 6H-SiC mittels CVD [11,4] hergestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die VB- und CB-Zustände solcher einkristallinen Schichten, 3C-SiC auf Si (Wafer) und 4H- bzw. 6H-SiC auf polykristallinem 6H-SiC, mit SXA und SXE untersucht.

2 Weichröntgenspektroskopie

Der Bereich im Spektrum der elektromagnetischen Strahlung, der als Röntgenbereich bezeichnet wird, ist nicht eindeutig definiert. Im weiteren soll, in Anlehnung an Ref. [12], unter Röntgenstrahlung die elektromagnetische Strahlung verstanden werden, die eine Wellenlänge von ca. $40 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ besitzt. Dies ist gemäß der Relation

$$E[\text{eV}] \cdot \lambda[\text{nm}] = h \cdot c \cong 1239,8 \text{ eV} \cdot \text{nm} , \quad (7)$$

ein Energiebereich von 30 eV bis 1240 keV. An den Bereich der Röntgenstrahlung schließt sich auf der niederenergetischen Seite der Bereich der Ultravioletten Strahlung (UV) an. Auf der hochenergetischen Seite des Röntgenbereiches folgt der Bereich der Gammastrahlung.

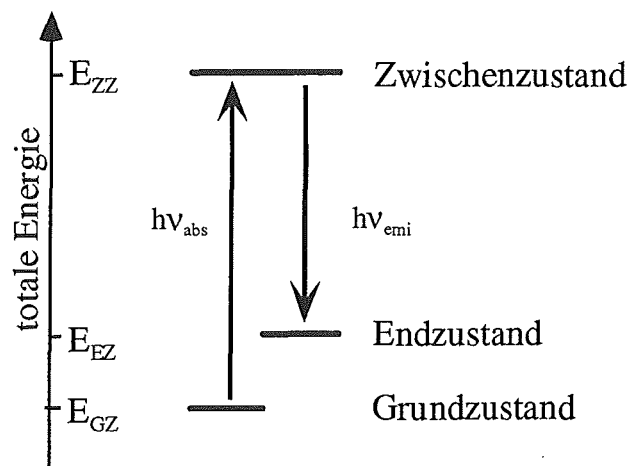


Abbildung 2.1: Prinzip der Absorption und Emission als Zweistufenprozeß auf der Skala der totalen Energie. Die Photonenenergien ergeben sich zu $h\nu_{abs} = E_{ZZ} - E_{GZ}$ und $h\nu_{emi} = E_{ZZ} - E_{EZ}$.

Innerhalb des Röntgenbereiches bezeichnet man Strahlung mit hoher Energie als „harte“ Röntgenstrahlung und den mit der niedrigen Energie analog als „weiche“ Röntgenstrahlung. Der exakte Bereich, den die „weiche“ Röntgenstrahlung (im weiteren Weichröntgenstrahlung, engl. „soft x-ray radiation“, genannt) umfaßt, ist in der Literatur nicht einheitlich definiert. Eine Abgrenzung ist durch die unterschiedlichen experimentellen Techniken in der Röntgenspektroskopie möglich. Oberhalb von 1 keV werden Kristalle als energiedispersive Komponenten in den Spektrometern genutzt. Im Bereich unterhalb von ca. 1 keV Photonenenergie werden hierfür Gitteroptiken verwendet. Im weiteren soll nun der Energiebereich von 30 eV bis 1000 eV, entsprechend den Wellenlänge zwischen 40 und 1,24 nm, als Weichröntgenbereich definiert werden.

Die Energie der Weichröntgenstrahlung liegt im Bereich der Energiedifferenzen von Rumpf- und Valenzelektronen. Daher können durch die Anregung von Rumpfelektronen in die unbesetzten Zustände

diese Zustände spektroskopiert werden. Andererseits ist es durch den Übergang von Elektronen aus den besetzten Zuständen in ein zuvor erzeugtes Rumpfloch möglich, die besetzten Zustände zu spektroskopieren. Den ersten Vorgang nennt man Weichröntgenabsorption, den letzteren Weichröntgenemission.

2.1 Weichröntgenabsorption

Bei einem SXA-Prozeß wird ein einfallendes Röntgenphoton der Energie $h\nu_{\text{abs}}$ an einem Atom einer Probe absorbiert, das dabei vom Grundzustand in einen energetisch um $h\nu_{\text{abs}}$ höherliegenden angeregten Zustand übergeht (siehe Abbildung 2.1). Die Wahrscheinlichkeit für diese Wechselwirkung des Photons mit einem einzelnen Atom wird durch den Wirkungsquerschnitt $\sigma(h\nu)$ bestimmt. Abbildung 1.2 zeigt den Verlauf von $\sigma(h\nu)$ für Kohlenstoff. Daraus erkennt man, daß im Energiebereich der Weichröntgenstrahlung bei der Wechselwirkung der Photonen mit dem Elektronensystem der Photoeffekt dominiert.

Da der Wirkungsquerschnitt auf ein Atom bezogen ist, die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit N_V aber materialabhängig ist, definiert man eine Größe

$$\mu(h\nu) = N_V \cdot \sigma(h\nu), \quad (8)$$

die als Extinktions- oder linearen Absorptionkoeffizient bezeichnet wird.

Die Anfangsintensität eines einfallenden Röntgenstrahls (I_0) nimmt gemäß

$$I(h\nu, x) = I_0 \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot x}, \quad (9)$$

in der Probe ab, wobei x der zurückgelegte Weg des Strahles ist. Nach dieser Formel ist es möglich, den Extinktionkoeffizienten einer Probe mit definierter Dicke d zu bestimmen, indem man die Intensitäten I_0 und I mißt.

Für Weichröntgenstrahlung liegt $\mu(h\nu)$ bei den meisten Festkörper in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 m^{-1} , so daß die Intensität nach ca. 70-700 nm auf die Hälfte abgefallen ist. Somit ist eine direkte Messung von $\mu(h\nu)$ über die Intensitäten nur bei sehr dünnen Proben möglich. Da das System jedoch aus dem angeregten Zustand durch nachfolgende Prozesse in einen energetisch niedrigeren Zustand überwechselt, ist es möglich, mit Hilfe dieser Folgeprozesse $\mu(h\nu)$ indirekt zu bestimmen. Dies geschieht z.B. bei der Messung der Elektronenausbeute (EY, engl. „electron yield“), wobei die Anzahl der, aufgrund der Folgeprozesse von der Probe emittierten, Elektronen bestimmt wird. Eine andere Methode ist die Messung der Fluoreszenzausbeute (FY, engl. „fluorescence yield“), die entsprechend die Intensität von Fluoreszenzphotonen mißt (siehe dazu Kapitel 3.1.2).

2.2 Weichröntgenemission

Der dominierende Folgeprozeß ist dabei der Auger-Prozeß, bei dem ein Elektron aus einem energetisch höherliegendem Zustand in den Rump fzustand übergeht und den dabei freiwerdenden Energiebetrag auf ein anderes Elektron (Augerelektron) überträgt. Das Augerelektron bewegt sich dann durch den Festkör-

per, wobei es diesen i.a. auch verlassen kann. Den Augerprozeß ist ein sog. „strahlungsloser“ Übergang und die entsprechende Spektroskopie wird Augerelektronenspektroskopie (AES) genannt.

Ein anderer mögliche Folgeprozeß ist ein strahlender Übergang, bei dem ebenfalls ein Elektron in das Rumpfniveau überwechselt, wobei die freiwerdende Energie jedoch durch ein Photon mit der entsprechenden Energie $h\nu_{\text{emi}}$ abgestrahlt wird (siehe Abbildung 2.1). Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dieses strahlenden Übergangs gegenüber dem Augerprozeß liegt im Bereich der Weichröntgenstrahlung in der Größenordnung von 10^{-3} . Die SXE stellt den inversen Prozeß zur SXA dar. Da ein Rumpfloch die Voraussetzung für die SXE ist, muß dieses in einem vorangegangenen Prozeß (z.B. SXA, Elektronenstoßanregung etc.) erzeugt werden.

2.3 Theorie

2.3.1 SXA und SXE im Zweistufenbild

Im folgenden wird nun angenommen, daß SXA und SXE als jeweils unabhängige Stufen eines Mehrstufenprozesses behandelt werden können.

Da SXA und SXE inverse Prozesse sind, können sie mit dem gleichen Formalismus beschrieben werden, wobei sie sich durch die verschiedenen Ausgangs- und Endzustände unterscheiden.

Ein geeigneter theoretischer Ausgangspunkt zu ihrer Beschreibung ist „Fermi's Goldene Regel“ für die Übergangswahrscheinlichkeit $\omega_{i \rightarrow f}$ zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ und einem Endzustand $|f\rangle$

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - h\nu), \quad (10)$$

wobei der Operator $\hat{V}$ die Wechselwirkung zwischen dem Photon und dem Elektronensystem beschreibt. Da die Wellenlänge der Weichröntgenstrahlung (1,24-40 nm) wesentlich größer ist als die Ausdehnungen der lokalen Wellenfunktionen der Rumpfstände (welche in den EZ der SXA und den AZ der SXE eingehen), kann der Wechselwirkungsoperator $\hat{V}$ durch den Dipoloperator $\hat{r}$ ersetzt werden („Dipolapproximation“)

Weiterhin gilt Relation 10 für diskrete Zustände und muß für die Betrachtung von Festkörperzuständen (kontinuierliche Zustandsdichten (DOS) im Valenz- und Leitungsbändern) bezüglich der Energie integriert werden [13]. Somit ergibt sich mit der Nebenbedingung der Energieerhaltung

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle f | \hat{r} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho(E), \quad (11)$$

wobei $\rho(E)$ die Zustandsdichte (DOS, engl. „density of states“) ist.

Abbildung 2.2 zeigt das Einelektronenbild des SXA- bzw. SXE-Prozesses im Festkörper. Dabei nähert man die Wechselwirkung der anderen Elektronen mit dem einzelnen Elektron, welches von einem Ni-

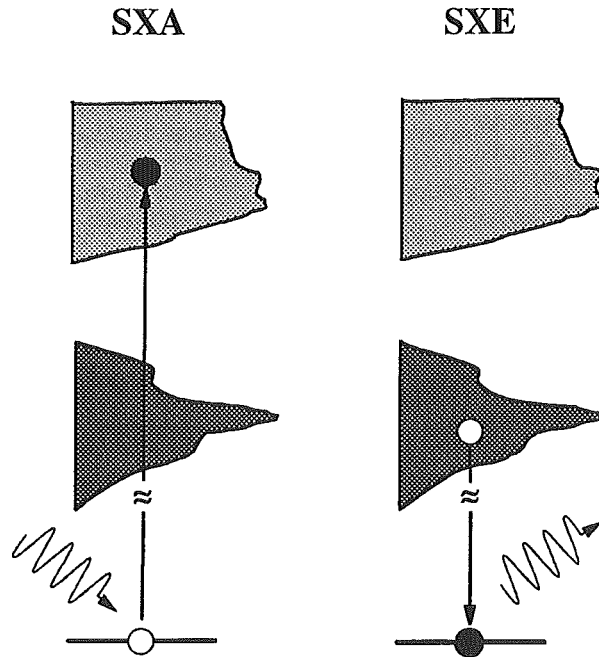


Abbildung 2.2: Schema des SXA- und SXE-Prozesses im Einelektronenbild:

SXA: Absorption eines Photons bei Übergang eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in das Leitungsband

SXE: Übergang eines Elektrons vom Valenzband in ein unbesetztes Rumpfniveau unter Ausstrahlung eines Photons

veau in ein anderes wechselt, durch ein mittleres Feld und kann dann die Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ nach Einteilchenwellenfunktionen entwickeln.

Wenn das Übergangsmatrixelement $|\langle f | \hat{f} | i \rangle|^2$ energieunabhängig ist, so ist laut Relation 11 die Übergangswahrscheinlichkeit $\omega_{i \rightarrow f}$ proportional zur Zustandsdichte $\rho(E)$. Dies ist i.a. nicht der Fall, aber die Änderungen (innerhalb des Energiebereiches eines SXA- bzw. SXE-Spektrums) sind klein gegenüber der Variation der Zustandsdichte. Daher gilt in erster Näherung mit den obigen Aussagen:

Ein SXA-Spektrum wird durch die Dichte der unbesetzten Zustände bestimmt.

Ein SXE-Spektrum wird durch die Dichte der besetzten Zustände bestimmt.

In einem anderen Punkt hat das Übergangsmatrixelement jedoch einen entscheidenden Einfluß. Denn die Winkelintegration in Verbindung mit dem Dipoloperator $\hat{f}$ darin führt dazu, daß für die SXA- und SXE-Prozesse die Dipolauswahlregeln

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = \pm 1, 0 \quad \Delta s = 0 \quad (12)$$

gelten (l : Bahndrehimpuls, m : z -Komponente von l und s : Spin des Elektrons).

Als Konsequenz für die Relation 11 ergibt sich aus den Auswahlregeln im Einelektronenbild folgender Sachverhalt. Für den stark lokalisierten Zustand im Rumpfniveau ist der Drehimpuls definiert (l und s sind bestimmt), nicht jedoch bei den Zuständen im Valenz- und Leitungsband, die durch Blochwellen beschrieben werden können. Diese können aber bezüglich des Drehimpulses l entwickelt werden [14,15]. Da nun der Übergang des Elektrons den Auswahlregeln unterliegt, kann es bei der SXA nur in Zustände des Leitungsbandes wechseln (und umgekehrt bei der SXE aus den entsprechenden Zuständen des Valenzbandes kommen), in deren Entwicklung Wellenfunktion mit dem entsprechendem l vorhanden sind. Es wird daher nur der Teilbereich der Zustandsdichte, der die Projektion auf Funktionen mit wohldefinierter Drehimpulssymmetrie ist, durch den SXA- bzw. SXE-Prozeß erreicht.

Mit Hilfe der Auswahlregel aus (12) kann man aus (11) die folgenden Relationen ableiten [14].

Für die SXA-Spektroskopie ergibt sich der Wirkungsquerschnitt σ für einen Rump fzustandes mit s-Symmetrie

$$\sigma_s(E_{abs}) \propto N_p(E) \cdot M_{s,p}^2, \quad (13)$$

bzw. bei einem Rump fzustand mit p-Symmetrie

$$\sigma_p(E_{abs}) \propto \left[N_s(E) \cdot M_{p,s}^2 + \frac{2}{5} N_d(E) \cdot M_{p,d}^2 \right]. \quad (14)$$

Dabei ist N_l die DOS der unbesetzten Zustände mit l -Symmetrie und E_{abs} die Energie des absorbierten Photons. Die Energie E der Endzustände ist bezogen auf das Fermi-Niveau und es gilt $E = E_{abs} - E_c$, wobei E_c die Bindungsenergie des Rumpfelektrons bezügl. des Fermi-Niveaus ist. $M_{a,b}$ ist das radiale Matricelement des entsprechenden Überganges, welches nach der Winkelintegration verbleibt.

D.h. ist der EZ der SXA durch ein Rumpfloch mit s-Symmetrie gegeben, so ist das Spektrum proportional zu der auf p-Symmetrie projizierten DOS des CB. Im Falle eines Rumpfloches mit p-Symmetrie, trägt die auf s- und d-projizierte DOS des CB zum Spektrum bei.

Bei der SXE bestimmt entsprechend das Rumpfloch im AZ, welche Projektion der DOS des VB das Spektrum bestimmt. Man erhält für Rumpflöcher mit s-Symmetrie

$$I_s(E_{emi}) \propto E_{emi}^3 \cdot N_p(E) \cdot M_{s,p}^2 \quad (15)$$

und für solche mit p-Symmetrie

$$I_p(E_{emi}) \propto E_{emi}^3 \left[N_s(E) \cdot M_{p,s}^2 + \frac{2}{5} N_d(E) \cdot M_{p,d}^2 \right]. \quad (16)$$

E_{emi} ist die Energie des emittierten Photons und E die Energie des VB-Zustandes, wobei $E = E_{emi} - E_c$ ist. Als Referenz für E und E_c dient wiederum die Energie des Fermi-Niveaus.

Damit werden, analog zur SXA, die Spektren durch die auf p-Symmetrie projizierte DOS der VB bestimmt, wenn im AZ der SXE ein Rumpfloch mit s-Symmetrie vorliegt. Bei einem Rumpfloch mit p-Symmetrie ist es die auf s- und d-Symmetrie projizierte DOS des VB, die zum Spektrum beiträgt.

Im Unterschied zur SXA erscheint in den obigen Formeln für die SXE zusätzlich der Faktor E^3 . Dies resultiert aus der Anzahl der Freiheitsgrade der emittierten Photonen, die ein Teil des EZ in der SXE sind.

Durch die Integration bezüglich der Radialkomponente in den Matrixelementen folgt, daß nur die Zustände am SXA- bzw. SXE-Prozeß beteiligt sein können, deren Blochwellen eine nicht verschwindende Amplitude in der Umgebung um das beteiligte Atom besitzen. Somit wird sowohl hinsichtlich des Drehimpulses als auch des Ortes nur ein bestimmter Teil der Zustandsdichte erreicht. Das bedeutet:

SXA und SXE spektroskopieren eine lokale partielle Dichte der unbesetzten bzw. besetzten Zustände (LPDOS).

Der Informationsradius bezüglich des Ortes ist in der Größenordnung des Atomabstandes im Material. Daher ist es möglich, in einem Material, welches verschiedene Atomarten enthält, die elektronische Struktur in der Umgebung der einzelnen Atomarten getrennt voneinander zu untersuchen [16,17].

Es fragt sich nun, welche LPDOS letztendlich mittels SXA und SXE untersucht werden kann. Bei beiden Prozessen unterscheiden sich Ausgangs- und Endzustand durch die Anwesenheit eines Rumpflochs, welches einen starken Einfluß auf den Potentialverlauf im Atom und damit auf die energetischen Niveaus der Elektronen hat. Weiterhin besitzt das System im EZ ein zusätzliches Elektron im Leitungsband bzw. ein Loch im Valenzband. Daher unterscheidet sich die LPDOS für die verschiedenen Zustände des Atoms voneinander, und es ist nicht direkt einsichtig, welche LPDOS man mißt (diese Fragestellung ergibt sich auch bei anderen Spektroskopiemethoden). Zur Zeit ist man allgemein der Auffassung, daß sowohl die SXA- als auch SXE-Spektren durch die LPDOS der Endzustände bestimmt werden. Dies bezieht sich nicht allein auf die in den Spektren gemessenen Energien, sondern auch auf die Intensitäten [18]. Es gibt allerdings keine theoretischen Beweise für diese sog. „final state rule“. Es gibt jedoch Plausibilitätsbeweise, wie z.B. von Barth und Grossman [18]

2.3.2 SXA und SXE als inelastische Streuung

Im obigen Abschnitt wurde gezeigt, daß im Falle der Unabhängigkeit des SXA- und SXE-Prozesses bei der SXF neben der Energieerhaltung die Dipolauswahlregeln die Art der beteiligten Zustände einschränken. Dies bedeutet, daß die Form der gemessenen Spektren bei der SXF unabhängig von der Größe der Anregungsenergie ist und nur von der LPDOS bestimmt wird.

Bei mit Synchrotronstrahlungsanregung durchgeführten SXF-Experimenten wurde in einigen Systemen eine Abhängigkeit der gemessenen Spektren bezüglich der Anregungsenergie gefunden [19,20]. Diese Beobachtungen wurden aber meist mittels Vielelektronenprozessen, z.B. Shake-up-Satelliten, innerhalb

des Zweistufenbildes der SXF erklärt (z.B. in Ref. [21]). Ma et al. führten eine solche Abhängigkeit bei Messungen an Diamant auf resonante inelastische Streuung zurück [22]. Aus dieser Interpretation folgt, daß die beteiligten Prozesse, SXA und SXF, nicht mehr als unabhängig voneinander betrachtet werden können. In diesem Bild, das im folgendem erläutert wird, wird der SXA- zusammen mit dem darauffolgendem SXF-Prozeß als Einstufenprozeß aufgefaßt.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung von Photonen mit Materie, der wie folgt geschrieben werden kann [23]

$$H_{\text{ww}} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}, \quad (17)$$

wobei $\mathbf{p}$ ein Differentialoperator ist und die Wechselwirkung mit einem Elektron beschreibt. $\mathbf{A}$ ist der entsprechende Feldoperator, der auf Photonenzustände wirkt. Der erste Term beschreibt somit die Wechselwirkung, an der ein Photon und ein Elektron beteiligt ist (sind mehrere Elektronen beteiligt, so muß über alle summiert werden), der zweite dagegen zwei-Photonen Prozesse, z.B. normale inelastische Streuung, Beugung etc.. Des weiteren werden nun speziell Prozesse betrachtet, bei denen ein Photon der Energie $\hbar\omega_1$ auf die Probe trifft und ein zweites mit $\hbar\omega_2$ emittiert wird. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ergibt sich mit der Bornschen Näherung [22,24]

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_f \left| \langle f | \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_1 | i \rangle \right. \\ \left. + \frac{e}{mc} \sum_m \left[\frac{\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | m \rangle \langle m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m / 2} + \frac{\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | m \rangle \langle m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | i \rangle}{E_i - E_m + \hbar\omega_2} \right] \right|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_f), \quad (18) \end{aligned}$$

wobei Γ_m die Lebensdauer des Zwischenzustandes und $\hbar\omega_0 = E_f - E_i$ ist. Die Summationen laufen zum einen über alle Endzustände und dabei für jeden Endzustand wiederum über alle Zwischenzustände.

Der erste Term in (18) beschreibt die normale inelastische Streuung. Die übrigen zwei Terme beschreiben die anomale inelastische Streuung des Photons, die einen resonanten (zweiter Term) und einen nichtresonanten (dritter Term) Anteil besitzt. Zur Veranschaulichung der drei Streuprozesse wurden in Abbildung 2.3 ihre Raum-Zeit Diagramme (Feynman Diagramme) abgebildet. Dabei sind die Photonen durch Wellenlinien und die Zustände durch gerade Linien dargestellt. Die Zeit läuft in diesen Diagrammen von unten nach oben ab. In der Nähe der Resonanz ($\hbar\omega_1 = E_m - E_i$) ist das Verhältnis D des resonanten Termes der anomalen Streuung gegenüber dem nichtresonanten zu

$$D = \left[\frac{2\hbar(\omega_1 - \omega_2)}{\Gamma_m} \right]^2 \quad (19)$$

Dies bedeutet, daß die resonante Streuung gegenüber der nichtresonanten um so stärker dominiert, je kleiner Γ_m (in eV) ist, d.h. je kürzer die Lebensdauer des Zwischenzustandes ist. Mit anderen Worten, je schneller die Emission auf die Absorption folgt, desto größer ist der resonante Streuanteil am gesamten Wirkungsquerschnitt.

Wir betrachten nun im folgenden Anregungen an einer Absorptionskante und vernachlässigen zunächst den nichtresonanten Term in (18). Weiterhin soll nur die anomale Streuung behandelt werden, bei dem ein Elektron aus einem Rumpfniveau unter Absorption eines einfallenden Photons $\hbar\omega_1$ in einen unbesetzten Zustand übergeht und im weiteren ein Valenzelektron unter Emission eines zweiten Photons $\hbar\omega_2$ das Rumpfniveau auffüllt. Dieser Prozeß ist auch als resonante Ramanstreuung (RRS) bekannt. In der Vergangenheit hat man die Röntgenabsorption und -emission als unabhängige Prozesse betrachtet, da die resonante inelastische Streuung zwar durch die theoretischen Formeln beschrieben wurde, die gemessenen Spektren jedoch hinreichend gut erklärt werden konnten. Somit gab es keinen Bedarf, die resonante inelastische Streuung zur Erklärung der Spektren hinzuzuziehen. Neuere SXE-Messungen zeigen jedoch Effekte, die durch resonante inelastische Streuung von Röntgenstrahlung zu erklären sind [26,27]. Im weiteren wird die resonante inelastische Streuung von Röntgenstrahlung mit XRIS (engl. „x-ray resonant inelastic scattering“) bezeichnet.

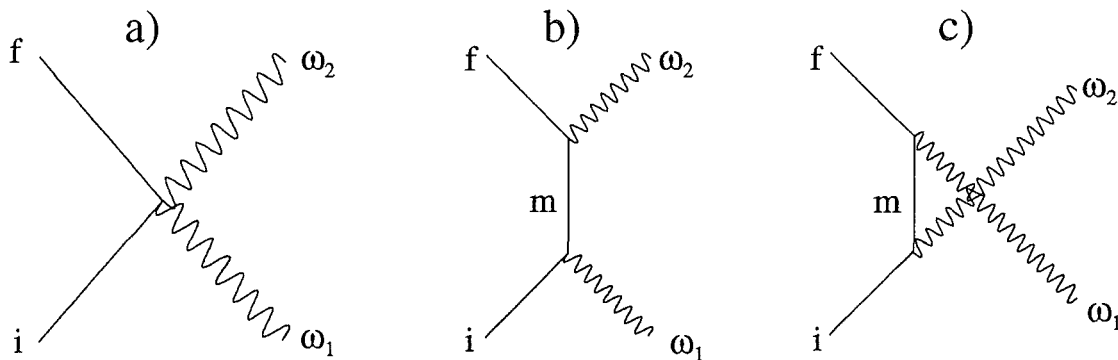


Abbildung 2.3: Darstellung der Streuprozesse aus Formel (18) im Raum-Zeit Diagramm: a) normale inelastische Streuung, b) resonante und c) nichtresonante anomale Streuung.

Betrachtet man nun XRIS an einem kristallinen Festkörper im Einteilchenbild für den Fall, daß der Endzustand ein delokalisiertes Elektron-Loch-Paar besitzt, so ergibt sich folgendes Bild:

Im Ausgangszustand sind alle elektronischen Zustände bis zur Valenzbandkante bzw. bis zum Fermi-niveau besetzt (Grundzustand). Der Endzustand hingegen besitzt ein Elektron mit Impuls $\mathbf{k}_1$, in einem im AZ unbesetzten elektronischen Niveau, sowie ein Loch mit $\mathbf{k}_2$ im Valenzband. Der Zwischenzustand ist bestimmt durch ein Rumpfloch mit Wellenfunktion $|c\rangle$ und Energie ε_c und einem Photoelektron mit $|e^*\rangle$ und ε_e . Der Zerfall des Rumpfloches geschieht durch ein Valenzelektron aus dem Zustand $|h^*\rangle$

mit der Energie ε_h . Die angeregten Zustände sind mit * gekennzeichnet. Setzt man diese Funktionen in Gleichung (18) ein so ergibt sich für den resonanten Term [22]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left| \sum_{c, e, h} \frac{\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle \langle h^* | \mathbf{k}_2 \rangle \langle c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | h^* \rangle \langle e^* | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | c \rangle}{\varepsilon_c - \varepsilon_e - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m / 2} \cdot S^2 \right|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi}). \quad (20)$$

S^2 ist dabei das Überlappintegral aller an der Emission und Absorption nicht beteiligter Elektronen. An Absorptionskanten gilt meist $S^2 = 1$, während es oberhalb davon kleiner wird. [25].

Vernachlässigt man nun den Einfluß des Rumpfloches, so sind die Einteilchenwellenfunktionen $|e^*\rangle$ und $|h^*\rangle$ Blochwellenfunktionen und durch ihren $\mathbf{k}$ -Vektor bestimmt. Aus der Orthogonalität der Wellenfunktionen folgt dann

$$\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_e} \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{k}_2 | h^* \rangle = \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_h}, \quad (21)$$

wobei $\mathbf{k}_e$ bzw. $\mathbf{k}_h$ der Impuls des angeregten Elektrons bzw. des Valenzbandloches ist. Y. Ma [22] entwickelt nun die Wellenfunktion des lokalisierten Rumpflochzustandes nach atomaren Rumpffunktionswellenfunktionen φ_c (z.B. Si 2p in SiC) in Form der Summe

$$|c\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}_c \mathbf{R}} \varphi_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (22)$$

über die Gitterplätze $\mathbf{R}$ der Atome [22]. Da nun die Energie ε_c konstant und somit unabhängig von $\mathbf{R}$ und $\mathbf{k}_c$ ist, kann man die Summation über $\mathbf{k}_c$ in (20) durch die über $\mathbf{R}$ ersetzen, wobei gilt

$$\sum_{\mathbf{k}_c} e^{i\mathbf{k}_c (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} = N \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}. \quad (23)$$

Setzt man dies mit den Blochwellenfunktionen für die angeregten Zustände

$$|e^*\rangle = e^{i\mathbf{k}_e \mathbf{r}} u_e(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad |h^*\rangle = e^{i\mathbf{k}_h \mathbf{r}} u_h(\mathbf{r}) \quad (24)$$

und den Photonenamplituden

$$\mathbf{A}_1 = A_0 \mathbf{e}_1 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{A}_2 = A_0 \mathbf{e}_2 e^{i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}} \quad (25)$$

($\mathbf{e}$: Polarisationsvektor des Photons) in Formel (20) ein, so ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt von XRES:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\mathbf{k}_h} \left| \sum_{\mathbf{k}_e} M_{c,h} \frac{M_{e,c}}{\varepsilon_c(\mathbf{k}_e) - \varepsilon_c - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m / 2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e)} \right|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi}). \quad (26)$$

Dabei gilt für die Matrixelemente in der Dipolnäherung (siehe Kapitel 2.3.1)

$$M_{e,c} = \int u_e \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_1 \varphi_c d^3 \mathbf{r} \text{ bzw. } M_{c,h} = \int \varphi_c \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_2 u_h d^3 \mathbf{r}, \quad (27)$$

wobei die entsprechenden Dipolauswahlregeln aus (12) auch hier zur Anwendung kommen.

Für die Energie $\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$ des angeregten Elektrons ergibt sich aus der Resonanzbedingung

$$\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) - \varepsilon_c = \hbar\omega_1 \quad (28)$$

Mit dieser Beziehung folgt dann, aus der Energieerhaltung des gesamten Fluoreszenzprozesses

$$\varepsilon_e - \varepsilon_h = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2, \quad (29)$$

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) - \varepsilon_c = \hbar\omega_2. \quad (30)$$

Dies entspricht dem Ergebnis für die normale Emission eines Photons.

Zusätzlich ergibt sich aus (26) jedoch eine weitere Bedingung für die Impulse des beteiligten Elektrons, des Valenzbandloches sowie der Photonen. Dies ergibt sich aus der Summation über die Atompositionen $\mathbf{R}$ im dritten Term, für den gilt

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e)} = N \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e, \mathbf{G}}, \quad (31)$$

wobei $\mathbf{G}$ ein reziproker Gittervektor ist. Die Summe erfolgt über den kohärenten Bereich des Photonenfeldes. Daraus folgt, das die Impulserhaltung bei der XRIS als weitere Bedingung verlangt:

$$\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h + \mathbf{G}. \quad (32)$$

Formel (26), aus der die Impulserhaltung als zusätzliche Bedingung bei der resonanten anomalen Streuung von Röntgenphotonen an kristallinen Festkörpern folgt, wurde erstmals von Ma [22] 1994 formuliert. Die Summe über $\mathbf{R}$ enthält zusätzliche Informationen über die Struktur des Kristalls um das das Photon absorbierende Atom und ähnelt somit dem Strukturfaktor in der Röntgenbeugung. Dies wird z.B. deutlich, wenn man $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h$ und $u_e(\mathbf{r}) = u_h(\mathbf{r})$ setzt. Formel (26) gibt dann die anomale elastische Streuung von Röntgenstrahlen wieder und aus (32) folgt: $\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 = \mathbf{G}$ (Bragg-Bedingung).

Ma bezeichnet daher die resonante inelastische Streuung als eine Verallgemeinerung der anomalen Streuung, wobei XRIS, bei dem der Endzustand durch ein delokalisiertes Elektron-Loch-Paar gekennzeichnet ist, ein Teil der anomalen inelastischen Streuung von Röntgenstrahlen ist.

Die Konsequenzen aus (26) sind somit zum einen die Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Anregungsenergie, was sich nun nicht nur auf die Gesamtintensität, sondern auch auf die Form. Aus (32) folgt, daß, wenn nach der Absorption das Photoelektron sich im Zustand mit $\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$, befindet, bei der Emission nur Valenzbandzustände mit

$$\mathbf{k}_h = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1 + \mathbf{k}_e \text{ und } \varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = \varepsilon_c + \hbar\omega_2 \quad (33)$$

beteiligt sein können. D.h. konkret, daß, da die möglichen Zustände des Photoelektrons anregungsenergieabhängig sind, auch die an der Emission beteiligten Zustände davon abhängen und somit die Form des Emissionsspektrums.

Als weitere Konsequenz ist das Emissionsspektrum auch winkelabhängig und auch abhängig von der Polarisation des einfallenden Photons. Eine Diskussion dieser Abhängigkeiten, bei höheren Photonenenergien, findet man in Referenz [22].

Im Wellenlängenbereich der Weichröntgenstrahlung kann der Impulsübertrag zwischen den Photonen und der Probe vernachlässigt werden ($q=h\nu/c \ll k_e$) und damit auch die Winkelabhängigkeit, wodurch sich Gleichung (16) vereinfacht zu $k_e = k_h$. D.h. im Bandstrukturbild erscheint der Übergang von Anfangszustand in den Endzustand als vertikale Linie zwischen dem VB-Loch und dem CB-Elektron, ähnlich einem direkten optischen Übergang.

Für Fluoreszenzmessungen an der C 1s Absorptionskante von Diamant [26] fanden Johnson und Ma [27] eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit den XRIS Rechnungen, wenn ein Anteil der kohärenten Streuintensität von 30 - 50 % an der Gesamtintensität angenommen wird.

Im folgenden soll nun erläutert werden, welche Faktoren den Anteil der kohärenten resonanten Streuung an der gesamten Streuintensität beeinflussen.

Voraussetzung für die resonante Streuung ist nach Formel (26), daß sowohl das Photoelektron im Zwischenzustand als auch der Valenzbandzustand, aus dem das Elektron stammt, welches das Rumpfloch auffüllt, einen definierten Impuls $\mathbf{k}$ besitzen und somit als Blochwellenfunktion dargestellt werden können. Dies bedeutet wiederum, daß sie im Ortsraum vollkommen delokalisiert sind. Daher führen alle Prozesse, die zu einer Lokalisierung dieses Elektrons bzw. Valenzbandzustandes beitragen, zu einer Minderung des resonanten Streuanteils. Den größten Einfluß hierbei besitzt das Coulombpotential des Rumpfloches, dessen Auswirkungen auf die Wellenfunktionen der VB- und CB-Zustände in den Theorien für Exzitonen untersucht wurden [28]. Demnach kann die Wellenfunktion nicht als einzelne Blochwelle beschrieben werden, sondern als eine Summe von Blochwellenfunktionen

$$|e^*\rangle = \sum_{\mathbf{k}} A_e(\mathbf{k} - \mathbf{k}_e) \cdot |\mathbf{k}\rangle \quad \text{und} \quad |h^*\rangle = \sum_{\mathbf{k}} A_h(\mathbf{k} - \mathbf{k}_h) \cdot |\mathbf{k}\rangle. \quad (34)$$

Ebenso ist nun die Wellenfunktion des CB-Elektrons im Endzustand eine Summe von Blochwellenfunktionen mit der Amplitudenfunktion $A(\mathbf{k})$. Ist nun die Wechselwirkung des CB-Elektrons mit dem Rumpfloch klein, so ist $A(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_e)$ und man erhält die ursprünglichen Ergebnisse. Im anderen Grenzfall, wenn das Photoelektron in ein lokalisiertes Orbital angeregt wird und der Zustand, aus dem das Elektron des Emissionsprozesses stammt, ebenfalls lokalisiert ist, so ist $\langle \mathbf{k}_1 | e^* \rangle$ und $\langle \mathbf{k}_2 | h^* \rangle \approx 1$. Dies bedeutet, daß die gesamte Brillouin-Zone zu (20) beiträgt und sich somit der kohärente Streuanteil nicht vom inkohärenten unterscheidet. Im allgemeinen wird ein Zustand vorliegen, der zwischen diesen beiden Extremen liegt. Diese Bedingung für den Impuls bzw. die Delokalisierung des Elek-

tron-Loch-Paare im Endzustand bezeichnet Ma als räumliche Kohärenzbedingung der resonanten Streuung.

Darüber hinaus gibt es eine weitere Bedingung für die resonante Streuung, nämlich die zeitliche Kohärenz zwischen dem Absorptions- und Emissionsprozeß. Dies folgt aus (19), nach dem der Anteil der resonanten zur nichtresonanten Streuung von der Lebensdauer des Zwischenzustandes abhängig ist. Je kürzer diese Lebensdauer ist, desto größer ist der Anteil der resonanten Streuung. In die Lebensdauer des Zwischenzustandes geht zum einen die Lebensdauer des Photoelektrons $1/\Gamma_e$ und zum anderen die des Rumpfloches $1/\Gamma_c$ ein. Für die resonante Streuung gilt dann die Bedingung $1/\Gamma_c \ll 1/\Gamma_e$, d.h. der Zerfall des Rumpfloches muß vor einer Wechselwirkung des Photoelektrons stattfinden. Eine weitere Zeitskala ist durch die Relaxation des Gitters um das Rumpfloch gegeben. Zu dieser Phononenrelaxation in SXE-Spektren wurden einige theoretische [29,30] und experimentelle [31,32] Arbeiten durchgeführt. Die charakteristische Größe der Phononrelaxationszeit ist $1/\hbar\omega_D$, wobei ω_D die Debye-Frequenz ist. Auch hierbei gilt für die Kohärenz, daß die Lebensdauer des Rumpfloches kleiner sein muß als die Relaxationszeit der Phononen $1/\Gamma_c \ll 1/\hbar\omega_D$. Ist $1/\Gamma_c \sim 1/\hbar\omega_D$, so kann nur eine unvollständige Relaxation des Gitters stattfinden [30]. Mit $\Gamma_{1s} \approx \hbar\omega_D \approx 0,2$ eV für Diamant gab Ma mit

$$e^{-\hbar\omega_D/\Gamma_{1s}} \quad (35)$$

den resonanten Streuanteil mit ungefähr 40 % an [22], der im Bereich des Wertes von 30 -40 %, der aus dem Vergleich der experimentellen Daten mit den Rechnungen [27] ermittelt wurde, liegt.

Weiterhin kann die Kohärenz zwischen der Absorption und Emission durch andere Wechselwirkung des Photoelektrons, z.B. mit Plasmonen, zerstört werden. Einige mögliche Prozesse werden in [22] aufgezeigt.

Der Unterschied zwischen dem Einstufenprozeß der resonanten inelastischen Streuung und dem in Kapitel 2.3.1 dargelegten Bild eines Zweistufenbildes liegt darin, daß bei der XRIS im ZZ keine Wechselwirkung der Photoelektrons stattfinden darf. Im Bild der SXA und SXE als Zweistufenprozeß ist hingegen nur das Rumpfloch, welches bei der SXA erzeugt wird, für die SXE wichtig. Was zwischenzeitlich mit dem Photoelektron passiert, ist unerheblich.

2.4 Satelliten in SXA- und SXE-Spektren

Neben den für den SXA- und SXE-Prozeß beschriebenen Zuständen, zwischen denen der Hauptübergang stattfindet, gibt es andere Zustände, deren Energie sich von diesen nur wenig unterscheidet. Dadurch sind, wenn diese zusätzlichen Zustände angeregt werden können, weitere Übergänge möglich, die in den Spektren als zusätzliche Peaks, sog. „Satelliten“, erscheinen. Systematisch teilt man diese Satelliten ein in „initial state“ und „final state“ Satelliten. Bei ersteren unterscheidet sich der Ausgangszustand (initial state) durch eine zusätzliche Anregung vom Ausgangszustand des Hauptüberganges. Diese zusätzliche Anregung bleibt während des Überganges bestehen und findet sich auch im Endzustand. Bei

final state Satelliten ist der Ausgangszustand mit dem des Hauptübergangs identisch, während des Überganges erfolgt jedoch eine zusätzliche Anregung, durch die sich die Endzustände unterscheiden. Die Art der zusätzlichen Anregungen kann unterschiedlicher Natur sein, z.B. Excitonen, Plasmonen, Elektronen-Loch Paar etc.

Da der Ausgangszustand für die SXA der Grundzustand des Systems ist, können hierbei keine initial state Satelliten im Spektrum erscheinen. Anders bei der SXE, wo ja zunächst eine Anregung erfolgen muß, um ein Rumpfloch zu erzeugen. Hierbei sind zusätzliche Anregungen möglich, die dann Ausgangszustand beim SXE-Prozeß sind. In Abbildung 2.4 sind einige mögliche Zustände und ihre relative energetische Lage zueinander dargestellt. Beispielhaft sind hier die Zustände mit einem zusätzlichen

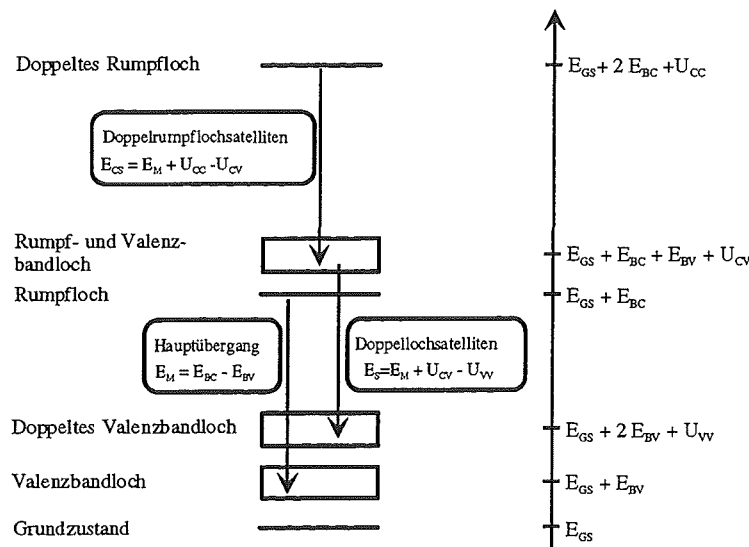


Abbildung 2.4: Energetische Lage von Initial state Satelliten. U_{ij} bezeichnet die Loch-Loch Wechselwirkung, wobei c ein Rumpf- und v ein Valenzbandloch indiziert. E_{Bi} ist die Bindungsenergie eines entsprechenden Loches.

Rumpf- bzw. Valenzbandloch dargestellt, sowie die Terme die zu den jeweiligen Gesamtenergien der Zustände beitragen. Dabei gilt, daß die Coulombwechselwirkung zwischen zwei Rumpflöchern (U_{CC}), aufgrund der größeren Lokalisierung der Rumpf- gegenüber den Valenzbandlöchern größer ist als die Wechselwirkung (U_{CV}) zwischen diesen beiden. Noch etwas schwächer ist die Wechselwirkung (U_{VV}) zwischen zwei Valenzbandlöchern. Dies ergibt somit i.a. eine Verschiebung zu höheren Energien (siehe Abbildung 2.4). Durch die Auswertung der Energieunterschiede der Peaks in SXE-Spektren ist es auch möglich, Aussagen über diese Bindungs- bzw. Wechselwirkungsenergien zu erhalten. Im Falle, daß die Wechselwirkung U_{VV} größer ist als U_{CV} , ergibt sich eine Verschiebung der Energie des Satellitenpeaks E_S zu niedrigeren Energien gegenüber der des Hauptübergangspeaks E_M . Daher können „Initial state“

Satelliten prinzipiell in SXE-Spektren sowohl auf der höher- als auch der niederenergetischen Seite des Hauptpeaks liegen.

Final state Satelliten können sowohl in SXA- als auch SXE-Spektren zu beobachten sein. Da der Endzustand durch die zusätzliche Anregung energetisch über dem des Hauptüberganges liegt, sind die Satelliten bei SXA zu höheren und bei SXE zu niedrigeren Energien hin verschoben.

Die Intensität der Satellitenpeaks ist meist sehr viel kleiner als die des Hauptübergangspeaks. Einige Arten von Satelliten sind in Referenz [16] näher beschrieben.

2.5 Monochromatische Synchrotronstrahlung

Für die Durchführung einer SXE-Messung müssen die Atome der Probe angeregt werden, um einen AZ des SXE-Prozesses zu erreichen. Dies geschah in der Vergangenheit (bis 1978) hauptsächlich durch Elektronenstoßanregung (z.B. [72]). Dabei werden Elektronen mit hoher Energie (> 1 keV) auf die Probe geschossen. Die Elektronen des Strahls wechselwirken dabei mit denen der Probe, wobei durch Stoßprozesse Energie auf die Elektronen der Probe übertragen wird. Der Energieübertrag bei jedes einzelnen Stoßes hängt dabei von den konkreten Stoßparametern ab und ist daher unterschiedlich groß. Ist dabei z.B. die auf ein Elektron übertragene Energie größer als die Energie der angestrebten Anregung, so kann der überschüssige Energiebetrag zu einer zusätzlichen Anregung, z.B. eines Exzitons führen. Neben der erwünschten Anregung, z.B. einem 2p-Rumpfloch, entstehen daher auch Anregungen von Rumpflöchern mit zusätzlichem Exziton, Doppelrumpflöchern etc., die dann im SXE-Spektrum als „initial state“ Satelliten erscheinen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß durch Elektronenstoßanregung z.B. in SiC neben den gewünschten Si 2p- auch C 1s- Rumpflöcher erzeugt werden. Dadurch kommt es neben der Si $L_{2,3}$ - auch zur C K-Emission, deren Energie ca. dreimal größer ist, wodurch sich im Spektrometer eine Überlagerung des Si-Spektrums mit der 3. Ordnung des C-Spektrums ergibt. Dadurch wird die Interpretation der Spektren erheblich erschwert, z.T. sogar unmöglich.

Bei der Absorption eines Photons durch die Probe überträgt dieses seine Energie $\hbar\omega$ vollständig auf ein Elektron, wodurch nur Anregungen entstehen können, deren Energie der des absorbierten Photons entspricht. Bei Einfall von monochromatischen Photonen mit $\hbar\omega_1$ ist somit nur eine Anregung möglich, was die Entstehung von „initial state“ Satelliten ausschließt. Dies wurde von Rubensson et al. 1988 erstmals gezeigt [19]. Durch SR in Verbindung mit Monochromatoren ist es möglich, die Energie der Photonen über den gesamten Weichröntgenbereich kontinuierlich zu variieren und somit jede in diesem Energiebereich liegende Anregung selektiv durchzuführen. Durch Variation der Anregungsenergie ist es auch erst möglich, die resonante Streuung in der Nähe einer Absorptionskante zu untersuchen. Auf der anderen Seite ist es möglich, durch die kontinuierliche Veränderung der Photonenenergie SXA-Messungen im gesamten Weichröntgenbereich durchzuführen.

Ein weiterer Vorteil der Anregung mittels Photonen liegt in deren großer Eindringtiefe in Verbindung mit der selektiven Anregung. Dies ermöglicht es, zusammen mit der entsprechend großen Austrittstiefe

der bei der SXE emittierten Photonen, tiefliegende „vergrabene“ Schichten zu untersuchen, ohne die Probe zu schädigen [33].

2.6 Verbreiterung der Strukturen in den Spektren

Die Breite der Elektronenbänder in Absorptions- bzw. Emissionsspektren wird von mehreren Faktoren bestimmt, von denen hier die drei wichtigsten erwähnt werden sollen.

Zum ersten wird durch die Heisenbergsche Unschärferelation folgender Zusammenhang zwischen der Energieunschärfe eines Zustandes und dessen Lebensdauer hergestellt

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar. \quad (36)$$

D. h., ein Zustand mit einer endlichen Lebensdauer besitzt generell keine scharfe Energie, sondern, je kürzer die Lebensdauer, desto unschärfer ist seine Energie definiert. Da nun alle angeregten Zustände nur eine begrenzte Zeit existieren, besitzen sie keine scharfe Energie. Somit werden die Peaks in den Spektren um so breiter, je kürzer die Verweildauer des Systems in den entsprechenden angeregten Zuständen ist. Dies wird als Lebensdauererweiterung bezeichnet und äußert sich in Form einer Lorentzverbreiterung der Peaks.

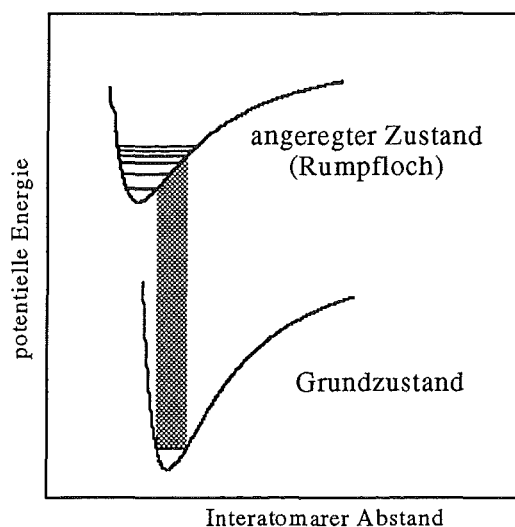


Abbildung 2.5: Schematischer Potentialverlauf mit Schwingungsniveaus des Grundzustandes sowie eines energetisch angeregten Zustandes. Die Schraffur zeigt die möglichen Übergänge aus einem Schwingungsniveau im GZ in verschiedene Schwingungsniveaus eines angeregten Zustandes.

Ein weiterer Mechanismus der Linienverbreiterung ist durch Vibrationen der Atome im Festkörper gegeben. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abbildung 2.5 die Energiepotentiale eines Systems für den Grundzustand und einen angeregten Zustand qualitativ dargestellt. Die Variable der Abszisse beschreibt dabei die Gesamtheit der interatomaren Abstände in der Umgebung des betrachteten Atoms. Die Gleichgewichtslage des Kernabstandes ist hier im angeregten Zustand als kleiner angenommen

(z.B. durch Anregung eines Rumpfloches im Kation eines Salzes). Nun ist, unter der Annahme, daß die Bewegung der Kerne langsam ist im Vergleich zur Elektronenrelaxationszeit zwischen beiden Zuständen (Born–Oppenheimer Näherung), dieser Übergang als senkrechte Linie darstellbar. Daher erreicht ein Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes i.a. nicht nur ein Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustandes. Dies ist durch den schraffierten Bereich in der Abbildung angedeutet. Jeder dieser Übergänge in unterschiedliche Schwingungsniveaus besitzt eine geringfügig andere Energie und führt durch Überlagerung, da man sie i.a. nicht auflösen kann, zu einer Verbreiterung des beobachteten Übergangspeaks. Die Form der Verbreiterung ist nicht lorentzisch und kann somit von der Lebenszeitverbreiterung unterschieden werden. Ein weiterer Aspekt aus Abbildung 2.5 ist, daß die beobachtete Energie des Übergangs nicht dem Energieunterschied zwischen den beiden Vibrationsgrundzuständen entspricht.

Bei ionischen Verbindungen unterscheiden sich die Potentialverläufe der Kerne für die Zustände, die bei der SXA– und SXE–Spektroskopie beteiligt sind, nur wenig voneinander, so daß die Vibrationsverbreiterung der Peaks in den Spektren relativ klein ist. Größeren Einfluß hat dieser Verbreiterungsmechanismus bei elektronischen Spektroskopiearten, bei denen ein Elektron (=Ladungsträger) aus dem System entfernt bzw. hinzugefügt wird.

Schließlich hängt der Einfluß der Vibrationszustände auch vom Verhältnis der Übergangszeit zwischen den elektronischen Zuständen und der Relaxationszeit der Kerne, die durch Wechselwirkung mit Phononen in den Schwingungsgrundzustand gelangen. Eine Diskussion für einfache Metalle findet sich hierzu bei Mahan [29] und Almladh [30].

Weiterhin ist die Peakbreite natürlich durch die Energieauflösung des Experimentes gegeben. Die Auflösung des verwendeten Spektrometers wird in Kapitel 3.2 diskutiert.

3 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Experimente zur Weichröntgenspektroskopie wurden am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Dort diente die Undulatorbeamline BW3 [34] am Speicherring DORIS III als Strahlungsquelle. Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Experimentes. Eine weitergehende Erklärung zur Synchrotrontechnik findet sich in Kapitel 6.1 und in den Referenzen [35, 36, 37]. Hier sei nur erwähnt, daß die Synchrotronstrahlung eine sehr hohe Intensität (Photonenfluß) und eine hohe Brillanz aufweist, sowie vor allem auch ein weites kontinuierliches Strahlungsspektrum abdeckt. Dadurch ist zum einen die Ausbeute der SXE–

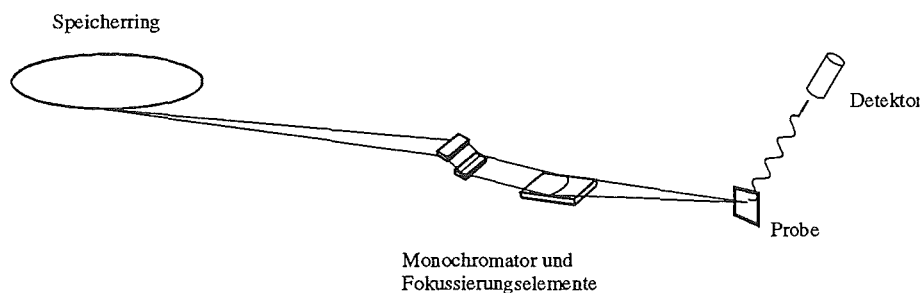


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Weichröntgenspektroskopieexperimentes an einem Speicherring.

Übergänge in der Probe so groß, daß eine Messung möglich wird. Zum anderen kann, mittels geeigneter Monochromatoren, ein Strahl mit gut definierter und kontinuierlich variierbarer Energie für die Experimente genutzt werden.

Die Messungen der SXA und SXE im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Ultrahochvakuum (UHV: Druck $<10^{-9}$ hPa) durchgeführt. Eine besondere Präparation der Proben im UHV ist, aufgrund des geringen Einflusses der Oberfläche gegenüber dem Volumen bei der Weichröntgenspektroskopie, nicht notwendig und die UHV-Apparatur besteht im wesentlichen aus einer kleinen Kammer zum Einschleusen der Proben, einem Transfersystem, sowie der Meßkammer, in der sich die Meßanordnung befindet [38].

3.1 SXA–Messung

Die Absorption der Weichröntgenstrahlung durch die Probe wurde mit Hilfe zweier unterschiedlicher Methoden gemessen. Zum einen über die Probenstrommessung und zum anderen durch die Messung des Fluoreszenzausbeute (FY). Beide Methoden messen die Absorption auf indirektem Wege und werden nachfolgend erläutert.

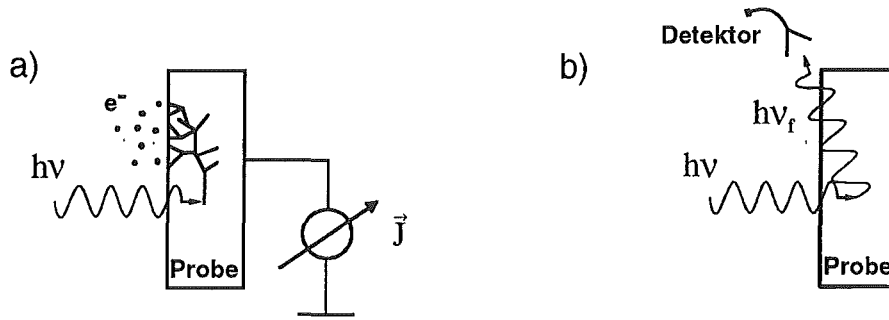


Abbildung 3.2: Prinzip der Messung der Absorption mittels des Probenstromes (a) und des Fluoreszenzausbeute (b).

3.1.1 Messung des Probenstromes

Die Relaxation des durch die Absorption angeregten Systems erfolgt in erster Linie durch Augerprozesse (s. Kapitel 2.2). Dabei werden Augerelektronen von den betreffenden Atomen emittiert und bewegen sich zunächst durch den Festkörper. Einen Teil ihrer Energie übertragen sie auf weitere Elektronen, von denen sich manche, abhängig von der erhaltenen Energie, dann ebenfalls frei durch den Festkörper bewegen. Abhängig von der Energie des Augerelektrons, seines Entstehungsortes, sowie der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Probenmaterial, ist ein Teil dieser Elektronen in der Lage, den Festkörper zu verlassen. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen (siehe Abbildung 3.3) können nur Anregungen, die in einer dünnen Schicht unterhalb der Oberfläche stattfinden, Elektronen aus dem Festkörper auslösen. Die Dicke dieser Schicht liegt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen.

Auf diese Weise entsteht ein Potentialgefälle zwischen der Probe und der Umgebung, welches bei elektrischer Kontaktierung durch einen Strom $\vec{J}$ ausgeglichen wird (siehe Abbildung 3.2). Unter der Annahme, daß im statistischen Mittel die Anzahl der Elektronen, die den Festkörper verlassen, pro relaxierendem Rumpfloch in dieser Schicht konstant ist, ist der Betrag J dieses Stromes proportional der Anzahl der SXA-Prozesse. Da die Eindringtiefe der Weichröntgenphotonen mit ca. 100–200 nm wesentlich größer ist, als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, trägt nur der Teil (I_{abs}) der einfallenden Strahlintensität I_0 zu diesem Prozeß bei, den die oben erwähnte Schicht, deren Dicke zu x_{max} angenommen wird, von der Probe absorbiert. Mit $\mu(h\nu) \cdot x_{max} \ll 1$ ergibt sich durch Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung 9 nach $\mu(h\nu) \cdot d$

$$J \propto I_{abs} = I_0 (1 - e^{-\mu(h\nu_{abs}) \cdot x_{max}}) = I_0 \cdot x_{max} \cdot \mu(h\nu_{abs}). \quad (37)$$

Um nun bei der Messung Schwankungen der Strahlintensität (I_0) des Undulators zu berücksichtigen, wurde diese auf gleiche Weise durch den Betrag J_{ref} des Stromes an einem Molybdännetz, das in den einfallenden Strahl gebracht wurde, ermittelt. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(h\nu)$ und damit auch der Exkursionskoeffizient $\mu(h\nu)$ von Molybdän ändert sich in dem verwendeten Energiebereich (ca. 80–

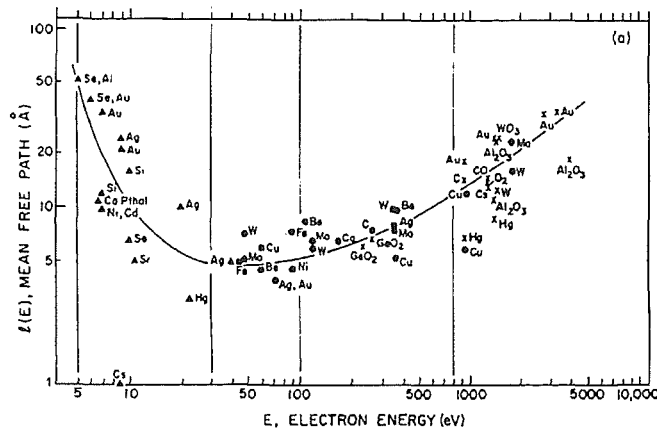


Abbildung 3.3: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in verschiedenen Materialien (nach [39]).

150 eV) nur wenig und besitzt keine Strukturen. Vernachlässigt man für die folgende Betrachtung diese Änderung und nimmt $\mu(h\nu)$ als konstant an, so wirkt sich dies nicht auf die Strukturen im Verlauf von J aus. Der Betrag des Stromes J_{ref} ist dann entsprechend Gleichung 37 proportional zu I_0 und d . Es ergibt sich für den Quotienten der Strombeträge J und J_{ref}

$$\frac{J}{J_{\text{ref}}} \propto \frac{\mu(h\nu)}{\text{konst.}}. \quad (38)$$

Der Betrag der beiden Ströme wurde mit einem Pico- (J) bzw. Nanoamperemeter (J_{ref}) gemessen und mit Hilfe von A/D Wandlern in einen Computer eingelesen und weiterverarbeitet.

3.1.2 Messung der Fluoreszenzausbeute

Bei der Messung der Absorption mittels der Fluoreszenzausbeute nutzt man die Relaxation des durch die SXA angeregten Systems durch SXE-Prozesse aus. Man unterscheidet dabei zwischen der Messung des totalen Fluoreszenzausbeute, bei der man die Anzahl aller emittierten Fluoreszenzphotonen erfasst und des partiellen Fluoreszenzausbeute, wo nur Photonen eines bestimmten Energiebereiches gemessen werden.

Der Zusammenhang der detektierten Photonenintensität ist komplizierter und wird im folgenden kurz skizziert. Wie oben erwähnt wurde, liegt die Eindringtiefe der einfallenden Weichröntgenphotonen bei etwa 100 - 200 nm und somit ist die entsprechende Tiefe (Austrittstiefe), aus der Weichröntgenphotonen den Festkörper noch verlassen können, von der gleichen Größenordnung. Beide Größen hängen letztendlich vom entsprechenden Wirkungsquerschnitt der Atome in der Probe ab, und aus Abbildung 1.2 ist ersichtlich, daß dieser für Photonen energetisch unmittelbar oberhalb einer Absorptionskante höher ist als für solche, die ein wenig unterhalb der Kante sind. An den Absorptionskanten ist daher die Eindringtiefe der absorbierten Photonen kleiner, als die Austrittstiefe der emittierten Photonen. Aufgrund dieses Sachverhaltes kann es zu einem Sättigungseffekt im Detektorsignal kommen. Um dies zu veran-

schaulichen sind in Abbildung 3.4 zwei Grenzfälle der Versuchsanordnung aufgezeigt. Bei der ersten trifft der einfallende Photonenstrahl auf der Probeoberfläche unter einem sehr kleinen Winkel α auf und der Detektor mißt die Photonen, die die Probe unter einem großen Winkel β verlassen. Im zweiten Fall ist der Winkel α groß und β klein. Im ersten Fall werden die einfallenden Photonen in einer gegenüber ihrem in der Probe zurückgelegten Weg sehr geringen Entfernung zur Oberfläche absorbiert. Somit haben die entsprechenden emittierten Photonen, die die Probe unter dem Winkel β verlassen, einen sehr kurzen Weg in der Probe zurückzulegen, und gelangen daher fast alle zum Detektor. Eine Variation des Wirkungsquerschnittes für die einfallenden Photonen bewirkt nur eine kleine Änderung der Dicke der Schicht, in der die Absorption stattfindet. Folglich ändert sich die Anzahl der vom Detektor registrierten emittierten Photonen im Grenzfall nicht.

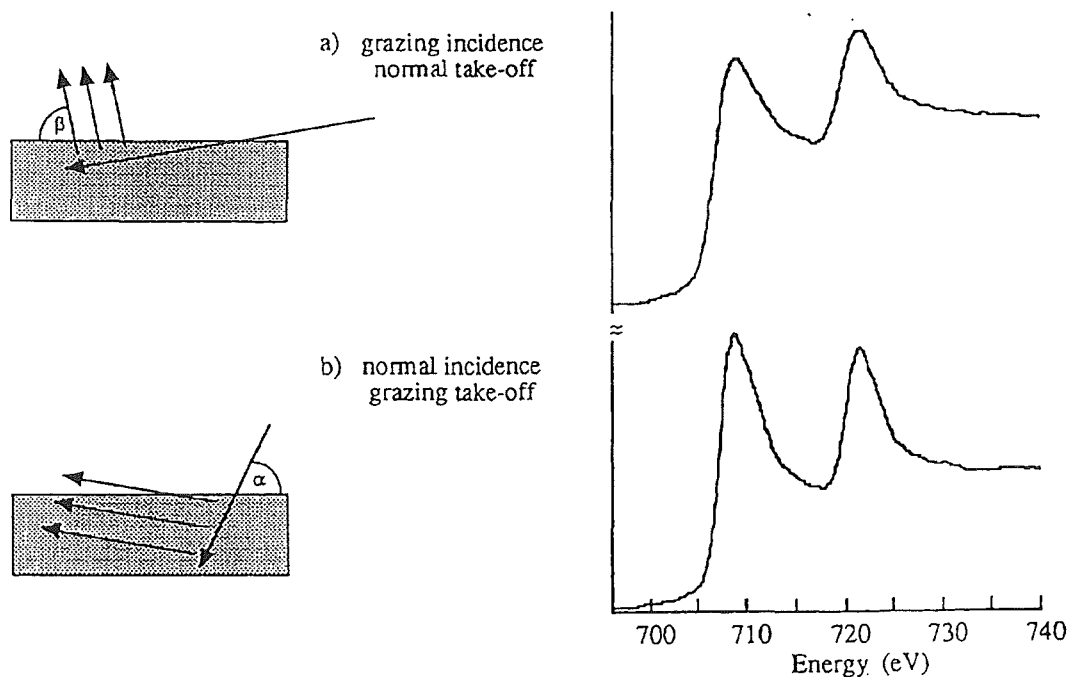


Abbildung 3.4: Einfluß der Meßgeometrie auf den Sättigungseffekt bei der Fluoreszenzausbeute. a) „grazing incidence-normal takeoff“, b) „normal incidence-grazing takeoff“ Geometrie. Beispielhaft ist jeweils das entsprechende $L_{2,3}$ -Absorptionsspektrum einer 25 nm dicken Fe-Schicht angegeben (aus [40]).

Anders im zweiten Fall; hierbei ist die Dicke der Schicht, in der die einfallenden Photonen absorbiert werden, aufgrund des größeren Winkels α wesentlich größer als im ersten Fall. Außerdem müssen die Photonen, die unter dem Winkel β emittiert werden, einen längeren Weg durch die Probe zurücklegen. Dies bewirkt, daß nur die emittierten Photonen den Detektor erreichen, die in einer dünneren Schicht als die, in der die Absorption stattfindet, erzeugt werden. Daher ist das Detektorsignal abhängig von der Anzahl der in dieser Schicht absorbierten Photonen, und damit von der Dicke dieser Schicht und vom

Extinktionskoeffizienten der Probe. Da sich die Dicke der Schicht aufgrund des kleinen Winkels β nur wenig ändert, wird das Detektorsignal stärker von dem Extinktionskoeffizienten bestimmt.

Sei μ_n der Extinktionskoeffizient für ein Rumpfniveau n und $\mu_{tot} = \mu_n + \mu_a$ der totale Extinktionskoeffizient der Probe, wobei μ_a die Absorption durch andere Rumpfniveaus, Valenzelektronen und andere Atomarten beschreibt. Weiterhin ist $h\nu$ die Energie des einfallenden und $h\nu_f$ die des emittierten Photons. Die gemessene Intensität $I_n(h\nu)$, bei einem einfallenden Strahl der Intensität $I_0(h\nu)$ und einer Probe der Dicke d , ist dann [41]:

$$I_n(h\nu) \propto I_0(h\nu) \cdot \frac{\mu_n(h\nu)}{\mu_{tot}(h\nu) + \mu_{tot}(h\nu_f) \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}} \cdot \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{\mu_{tot}(h\nu)}{\sin \alpha} + \frac{\mu_{tot}(h\nu_f)}{\sin \beta} \right) d \right) \right] \quad (39)$$

Somit ist die Intensität des Fluoreszenzsignales i.a. nicht proportional zum Extinktionskoeffizienten, sondern ist auch abhängig vom totalen Extinktionskoeffizienten, der Probendicke und der Geometrie der Meßanordnung. Proportionalität gilt im Fall der „normal incidence - grazing takeoff“ Anordnung, die jedoch oft schwer zu realisieren ist.

Für dicke, verdünnte Proben gilt, daß $\mu_{tot}(h\nu) \approx \mu_{tot}(h\nu_f) = \text{konst.}$ und der Betrag des Exponenten der e-Funktion sehr groß ist. Damit folgt aus (39) $I_n/I_0 \propto \mu_n(h\nu)/\text{konst.}$ Als verdünnte Proben werden Materialien bezeichnet, die aus mindestens zwei Atomsorten bestehen und eine sehr geringe Konzentration einer oder mehrerer Atomsorten besitzen.

Im Falle von sehr dünnen Filmen $d \ll 1$ ist der Betrag des Exponenten sehr klein und die Exponentialfunktion in (39) kann entwickelt werden. Das Ergebnis läßt sich gegen den Nenner des ersten Bruches kürzen, wobei sich als Ergebnis $I_n/I_0 \propto \mu_n(h\nu) \cdot \sin \alpha$ ergibt. Außerdem fanden Eisebitt et al. [17] eine Methode, den Extinktionskoeffizient $\mu_n(h\nu)$ auch für konzentrierte Proben aus zwei Messungen, die in unterschiedlichen Meßgeometrien durchgeführt werden, zu bestimmen.

Die Messungen des Fluoreszenzausbeute im Rahmen dieser Arbeit wurden in einer „normal incidence - grazing takeoff“ Geometrie durchgeführt.

Die Vorteile der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten durch die Probenstrommessung liegen in der einfachen Durchführbarkeit dieser Methode und der einfachen Beziehung des Meßsignals zum Extinktionskoeffizienten. Demgegenüber wird das Fluoreszenzsignal, aufgrund der großen Eindring- und Austrittstiefe des Photonen, nur sehr wenig durch Oberflächeneffekte beeinflusst und ist somit „bulksensitiv“. Auch ist es dadurch möglich, das Signal einer „vergrabenen“, d.h. unter der Oberfläche liegenden, Schicht zu messen [17].

3.2 SXE-Messung

3.2.1 Energiedispersive Elemente

Für die selektive Messung von Photonen werden energie- bzw. wellenlängendispersive Elemente benötigt. Dies sind z.B. Transmissionsoptiken für den Teil des elektromagnetischen Spektrums unterhalb 10 eV Photonenenergie oder aber Kristalle für den Röntgenbereich (Braggreflektion) oberhalb etwa 1000 eV.

Im Bereich der Weichröntgenstrahlung von 10–1000 eV sind jedoch beide Methoden nicht praktikabel, da zum einen die Wellenlänge der Photonen größer ist als der Abstand der Kristallebenen in den gängigen Kristallen ($\Rightarrow$ somit keine Braggreflektion möglich) und zum anderen die Photonen in diesem Energiebereich von den möglichen transmissionsoptischen Materialien absorbiert werden. Einen Aus-

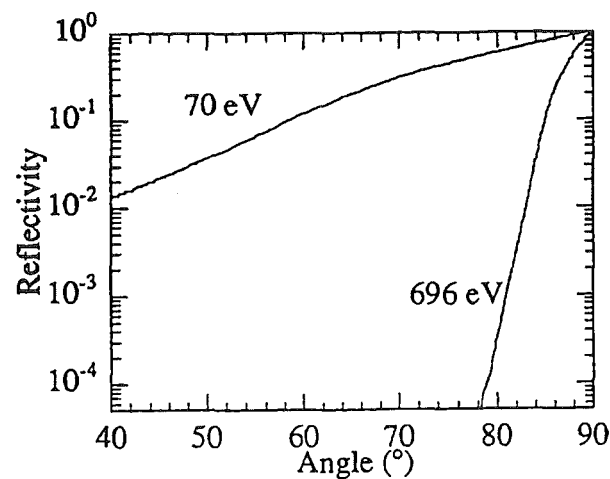


Abbildung 3.5: Reflektivität einer 37,7 nm dicken Platinschicht für Weichröntgenstrahlung von 70 eV und 696 eV (aus [42]).

weg bieten für diesen spektralen Bereich Gitteroptiken, wobei diese in streifendem Einfall („grazing incidence“), d.h. der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Gitternormalen ist nahe 90°; beleuchtet werden. Der Grund dafür ist die niedrige Reflektivität bei steileren Einfallswinkeln (siehe Abbildung 3.5). Dies erklärt, warum die meisten Weichröntgenspektrometer mit Gitteroptiken arbeiten.

Weiterhin wird für die Fokussierung der emittierten Strahlung die Rowlandgeometrie [43] verwendet. Dabei nutzt man aus, daß, bei einem sphärischen Gitter mit Radius R , ein Röntgenstrahl, der durch einen Eintrittspalt auf dieses Gitter fällt, energieselektiv auf dem Kreis mit dem Radius $R/2$ fokussiert wird. Die Lage des Kreises ist dabei durch den Radius ($R/2$) und die Punkte des Eintrittspaltes und des Gitters definiert. Die höherenergetische Strahlung (kleinere Wellenlänge) wird auf dem Kreisbogen näher zum Gitter hin fokussiert. Mit einem Detektor, der entlang des Rowlandkreises verfahren wird, kann dann die Intensität der Emission energieabhängig gemessen werden.

Emissions-Messung

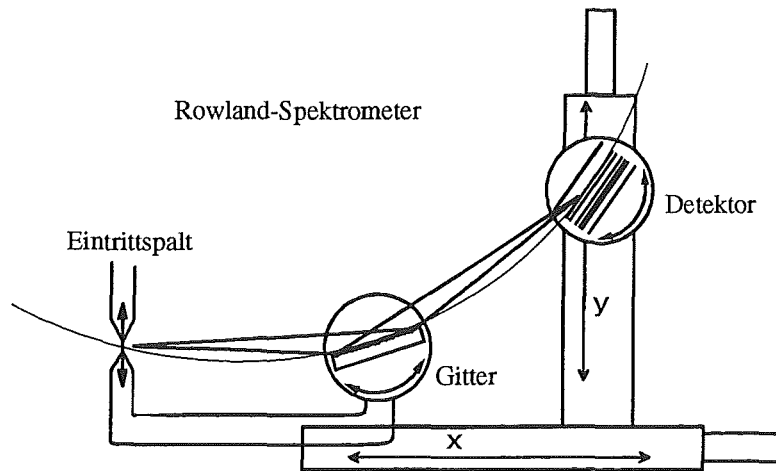


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des SXE-Spektrometers von Rubensson et al. [38].

Das für die Messungen in dieser Arbeit benutzte Spektrometer wurde von Rubensson et al. [38] aufgebaut und ist in Abbildung 3.6 schematisch gezeichnet. Um den gesamten Weichröntgenbereich abzudecken, besitzt es vier austauschbare Gitter, deren Parameter in Tabelle 3.1 wiedergegeben sind. Die Eintrittspalthöhe (h_s) ist wählbar zu 10, 30, 60 oder 200 μm bei einer Spaltbreite von 0-0,5 cm. Die durch den Eintrittspalt begrenzte Auflösung $\lambda/\Delta\lambda$ eines perfekt justierten Rowlandspektrometers ist [44]

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{R}{h_s} \cdot \frac{m\lambda}{d \cdot 1,1}, \quad (40)$$

mit d : Gitterlinienabstand und m : Beugungsordnung.

Für die gemessenen Spektren wurde ein Gitter mit $R=3710 \text{ mm}$ und $d=1/600 \text{ mm}$ verwendet, sowie die Intensitäten in der ersten Beugungsordnung gemessen. Damit ergibt sich für eine Photonenenergie von 100 eV (entsprechend $\lambda=12,4 \text{ nm}$):

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \approx 27 \cdot 10^3 \mu\text{m} \cdot \frac{1}{h_s}, \quad (41)$$

und damit Werte für $\lambda/\Delta\lambda$ bei den verschiedenen Spalthöhen zu 2700, 900, 450 und 135. D. h. je kleiner die Eintrittspalthöhe desto höher die Auflösung. Demgegenüber steht der Intensitätsverlust durch den kleineren Spalt, wodurch sich das Signal-Rauschverhältnis verschlechtert. Dies ist auch die Ursache dafür, daß man in der Regel nicht mit höheren Beugungsordnungen arbeitet.

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

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

Die Wahl der Höhe des Eintrittspaltes ist immer ein Kompromiß zwischen der gewünschten Auflösung und der vorhandenen Strahlungsintensität. Da die Relaxation von geeignet angeregten Systemen hauptsächlich durch Augerprozesse geschieht, ist die Zahl der SXE-Prozesse (Faktor 10^{-3} gegenüber Augerzerfällen) und damit auch die Strahlungsintensität sehr klein. Die emittierte Strahlung wird zudem isotrop in alle Richtungen ausgesandt. Bei einem Abstand vom Spalt zur Probe von 10 mm gelangen somit beim 200 μm Eintrittspalt ca. $8 \cdot 10^{-5}$ der ausgesandten Photonen in das Spektrometer.

3.2.2 Detektor

Für die Intensitätsmessung wurde ein Mikrokanalplattendetektor mit einer resistiven Anode verwendet. Die Mikrokanalplatten [45] (MCP, engl. „multi channel plates“) dienen als Elektronenvervielfacher. Sie bestehen aus bleihaltigem Glas, durch das sich feine parallellaufende Kanäle (Durchmesser ca. 8-12 μm) im Abstand von ca. 10-15 μm ziehen. Diese Kanäle sind um ca. 8° gegen die Plattennormale gekippt. Die Oberfläche der MCP wird mit einem speziellen thermischen Verfahren in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt [46], um die Austrittsarbeit für die Elektronen zu erniedrigen. Legt man nun eine Hochspannung ($< 1 \text{ kV}$) zwischen den beiden Plattenseiten an, so wirkt diese als Elektronenvervielfacher. Im Detektor sind nun zunächst zwei solcher MCP's zu einer Einheit verbunden, wobei die Richtungen ihrer Kanäle ein V bilden, auch Chevronanordnung genannt. Danach folgt in einem geringen Abstand ein weiterer Stapel mit drei MCP's in Z-Anordnung (s. Abbildung 3.7).

Ein auf die Oberfläche des Detektors auftreffendes Röntgenphoton setzt dort ein Photoelektron frei, welches in den MCP's eine Elektronenkaskade auslöst, die dann auf die Anode auftrifft. Dort wird die Ladung über vier an den Ecken der Anode angebrachte Kontakte abgeleitet. Durch Quotientenbildung kann dann der Auftreffpunkt des Strompulses ermittelt werden. Auf diese Weise ist eine Ortsauflösung von ca. 50 μm möglich [47]. Um die Effizienz der Auslösung des primären Photoelektrons zu erhöhen ist die Oberfläche des Detektors mit CsI, das eine geringe Austrittsarbeit besitzt, bedampft [48, 49]. Zusätzlich ist über dem Detektor ein Netz angebracht, welches auf einem negativen Potential bezüglich der Detektoroberfläche liegt. Dadurch werden Photoelektronen, die vom Detektor weg emittiert werden auf diesen zurückreflektiert und damit auch nachgewiesen. Dies steigert ebenfalls die Nachweiseffektivität. Eine Beschreibung der Arbeitsweise und Parameter eines MCP-Detektors findet sich in Referenz [50].

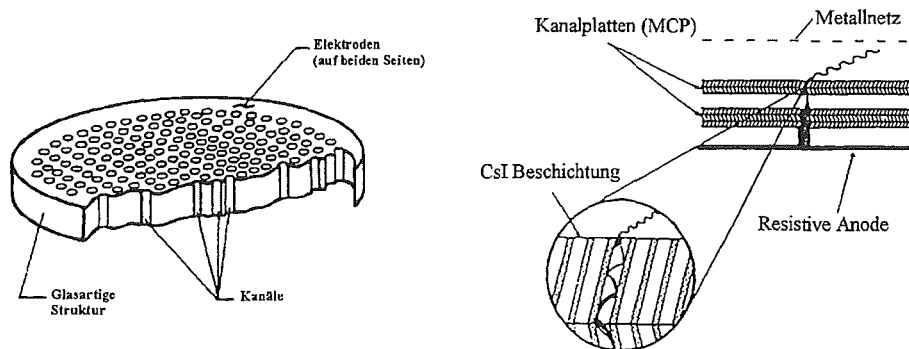


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer Mikrokanalplatte (MCP) und eines damit aufgebauten ortsauflösenden Detektors (aus [45] und [51]).

Die resistive Anode des verwendeten Detektors ist 20 mm lang (Richtung entlang des Rowlandkreises) und 40 mm breit. Die Signale werden in einem Computer in einem Feld mit $1024 \cdot 32$ (entsprechend Länge · Breite) Zellen abgespeichert. Dies ergäbe eine Auflösung entlang des Rowlandkreises von ca. 20 μm (1024 Kanäle auf 20 mm) und verschlechtert somit die eigentliche Detektorauflösung (ca. 50 μm) nicht. Durch die Einteilung der Breite der Fläche in 32 Kanäle erhält man bei einer Messung 32 verschiedene Spektren, deren Intensitäten aufsummiert werden. Dies etwas aufwendige Verfahren ist notwendig, da die einzelnen Spektren vor ihrer Summation gegeneinander verschoben werden müssen, weil Strahlung gleicher Energie nicht parallele Linien sondern Parabeln senkrecht zur Rowlandkreisebene ergeben, einen sog. Smile [52].

Als letztes ist abzuschätzen, wann das spektrale Auflösungsvermögen durch den Detektor bzw. den Eintrittspalt limitiert wird. Bei einer lateralen Auflösung Δl des Detektors und tangentialer Stellung desselben zum Rowlandkreis, ergibt sich für das spektrale Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ [52]

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{mR\lambda}{d \cos \beta} \cdot \frac{1}{\Delta l}, \quad (42)$$

mit β : Ausfallswinkel der am Gitter gebeugten Strahlung der Wellenlänge λ .

Für $\Delta l = 50 \mu\text{m}$ ergibt sich mit $R = 3710 \text{ mm}$, $d = 1/600 \text{ mm}$, $\lambda = 12,4 \text{ nm}$ und $\beta = 82,25^\circ$ in erster Beugungsordnung ($m=1$) die Auflösung zu: $\lambda/\Delta\lambda \approx 4100$. D.h. bei einer Wellenlänge von 12,4 nm (entsprechend 100 eV) ist in der ersten Beugungsordnung die Auflösung nicht durch den Detektor sondern durch die Spalthöhe h_s begrenzt. Die theoretisch erreichbaren Auflösungen für eine Photonenenergie von 100 eV sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Auflösung des Spektrometers bei 100 eV Photonenenergie

Spalthöhe [μm]	10	30	60	200
$\lambda/\Delta\lambda$	2700	900	450	135
Energieauflösung [meV]	37	111	222	500

Durch Dejustierung der Anordnung von Spalt, Gitter und Detektor gegenüber der idealen Rowlandgeometrie wird die tatsächliche Auflösung immer kleiner als diese theoretischen Werte sein. Quantitative Überlegungen zum Einfluß der Dejustierung finden sich in Referenz [52]. Bei den für diese Arbeit gemessenen Spektren war es möglich, durch Reflexion von monochromatisierter Synchrotronstrahlung an der Probe die jeweilige Auflösung des Spektrometers zu bestimmen (siehe Kapitel 6.3).

4 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid (SiC) ist ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke (2,2-3,3 eV) chemischer Stabilität und anderen physikalischen Eigenschaften (z.B. große Temperaturbeständigkeit), durch die es für den Aufbau von Halbleiterbauelementen für spezielle Anwendungen geeignet ist (siehe Kapitel 1).

4.1 Kristallstruktur und Polytypie

SiC kristallisiert in verschiedenen Modifikationen, von denen bis heute über einhundert bekannt sind. Die einfachsten davon sind eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Form vom Zinkblendetyp, sowie eine hexagonale (hcp) Form vom Wurtzittyp. Alle anderen Formen sind Polytypen mit einer entweder hexagonalen oder rhomboedrischen Einheitszelle. Als Polytypie bezeichnet man Stapelfolgen von Atom-ebenen, die eine sehr lange Wiederholungseinheit entlang einer Kristallachse besitzen [54]. Die Polytypen des SiC können durch ihre Stapelfolgen von dichtgepackten Atomebenen entlang der c-Achse der

Tabelle 4.1: Beispiele der verschiedenen Notationen von SiC Modifikationen aus [53].

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

hexagonalen Zelle (beim rhomboedrischen Typ kann eine hexagonale Pseudozelle definiert werden) bzw. der 111-Richtung beim kubischen Typ systematisch beschrieben werden. Diese langen Stapelfolgen werden auch als natürliche Übergitter (engl. natural superlattice) bezeichnet, und deren Aufbau wird durch Superzellen beschrieben. Dabei werden hauptsächlich zwei Notationsverfahren angewendet. Zum einen die Ramsdell Notation [55], deren Bezeichnung besteht aus der Anzahl der Atomebenen in der kürzesten Wiederholungsfolge und einem Buchstaben (H,C bzw. R), der die Symmetrie der Einheitszelle angibt. Die zweite Nomenklatur geht auf Wyckoff und Jagodzinski zurück [56,57], dabei werden die Atomebenen einer Wiederholungsfolge anhand ihrer zwei Nachbarn in „kubische“ (k) und „hexagonale“ (h) Ebenen unterteilt. k-Ebenen besitzen zwei unterschiedliche, h-Ebenen zwei identische Nachbarebenen. Nach dieser Nomenklatur wird in der Literatur auch häufig die sog. Hexagonalität (engl. „hexagonalism“) einer Modifikation verwendet, die das Verhältnis von h- zu k-Ebenen angibt. In Tabelle 4.1 sind die Stapelfolgen, Notationen und Hexagonalität für einige SiC-Modifikationen angegeben.

Der Grund der Ausbildung von verschiedenen Polytypen beim Kristallwachstum von SiC ist Gegenstand eingehender Untersuchungen [58,59,60], da dieses Verständnis für die Kristallzucht wichtig ist und gute Einkristalle eine Voraussetzung für den Einsatz des Materials in der Halbleitertechnik ist. Obwohl mehr als einhundert verschiedene Modifikationen von SiC bekannt sind, die jeweils unterschiedliche Eigenschaften besitzen, sind bis jetzt nur wenige Typen von technologischem Interesse [61]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nur wenige Typen in einkristalliner und reiner Form hergestellt werden können. Dies ist zur Zeit möglich bei den SiC-Typen 3C, 4H und 6H. 3C-SiC wird für die Halbleiteranwendungen meist auf einem Si-Wafer aufgebracht. Dies ist für 4H- und 6H-SiC zur Zeit nicht möglich. Es ist jedoch möglich, diese beiden Modifikationen einkristallin auf einem 6H-SiC Substrat wachsen zu lassen. Die drei Modifikationen wurden in Form von einkristallinen Schichten auf Silizium bzw. 6H-SiC im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Proben wurden bei der Firma CREE [62] in den USA gekauft. Einige Spezifikationen der Proben sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tabelle 4.2: Spezifikationen der untersuchten SiC Proben.

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

4.2 SXA-Spektren

In Abbildung 4.1 sind die gemessenen Absorptionsspektren für die $L_{2,3}$ -Kante des Siliziums in SiC dargestellt. Bei der $L_{2,3}$ Absorption wird ein Elektron aus dem 2p-Rumpfniveau in einen freien Zustand im Leitungsband angehoben. Da das 2p Rumpfniveau durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in zwei Niveaus, $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$, aufgespalten ist, gibt es zwei mögliche Übergänge. Der Energieunterschied der beiden Niveaus beträgt bei elementarem Silizium 0,6 eV [37]. Bei zunehmender Energie des einfallenden Photons wird zunächst der Übergang vom $2p_{3/2}$ Rumpfniveau in das Leitungsband möglich (L_3 Absorption) und dann der Übergang vom energetisch tieferliegenden $2p_{1/2}$ Niveau (L_2 Absorption). Die gemessenen SXA-Spektren sind somit eine Überlagerung des L_2 - und des L_3 -Spektrums.

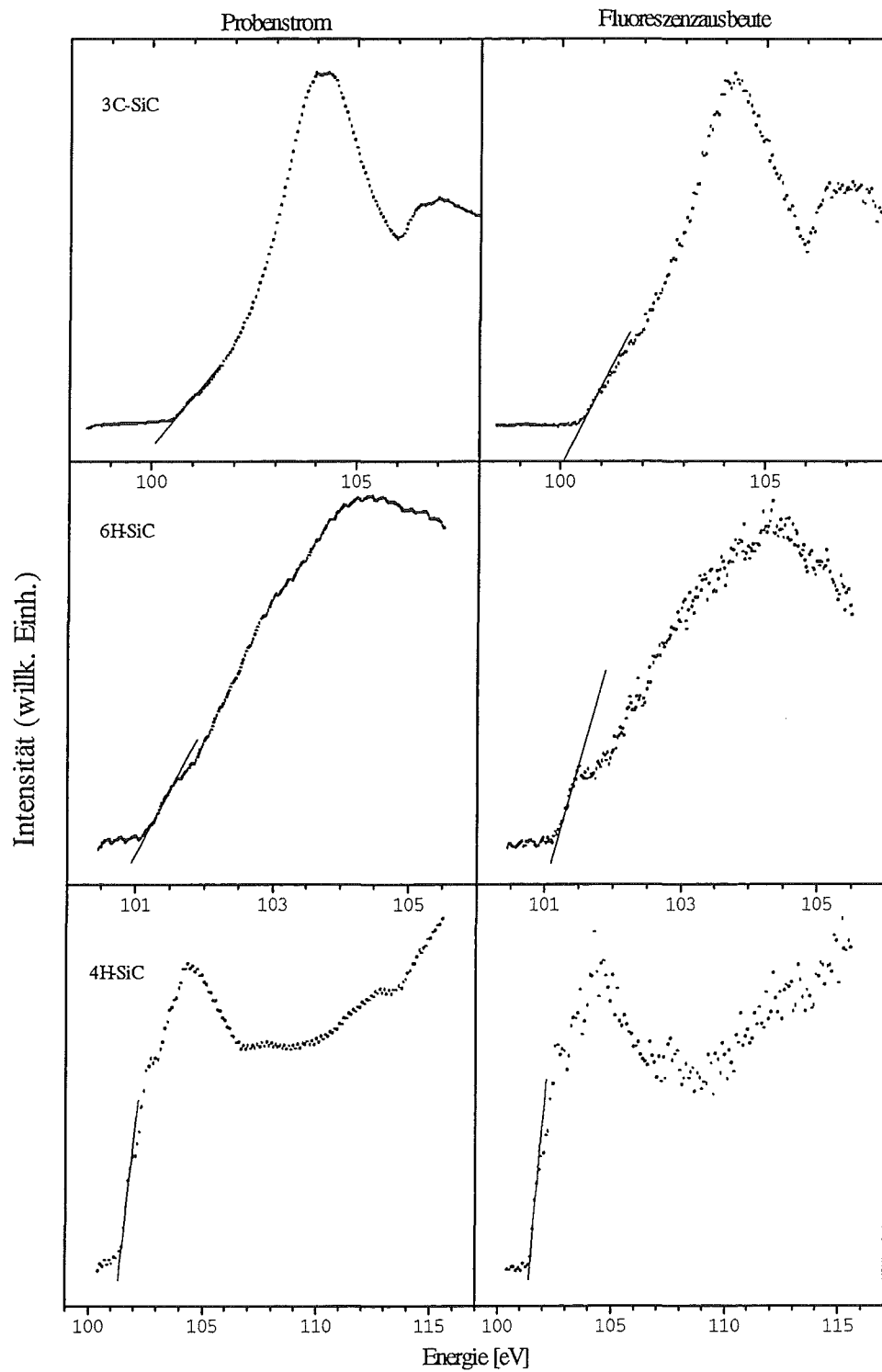


Abbildung 4.1: Si $L_{2,3}$ -Absorptionsspektren von SiC gemessen mit Hilfe des Probenstromes bzw. der Fluoreszenzausbeute. Die eingezeichneten Geraden dienen zur Bestimmung der L_3 -Absorptionskante.

Die in Abbildung 4.1 eingezeichneten Geraden wurden zur Bestimmung der L_3 -Absorptionskante benutzt. Dazu wurde zunächst eine Gerade durch die Messpunkte unterhalb der Absorptionsschwelle gelegt. Dann wurde eine zweite Gerade an die gemessene Kurve im Bereich der „ersten“ Steigung gefittet. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden wurde als der gesuchte Wert der Absorptionskante genommen.

Die L_2 -Absorptionskanten, die um 0,6 eV höher liegen, sind in den Spektren durch eine Schulter zu erkennen. Die Lagen der Absorptionskanten sind in Abbildung 4.2 eingezeichnet. Die ermittelten Werte für die L_3 -Absorptionskante enthält Tabelle 4.3.

Die Bestimmung der Kante eines Spektrums auf die oben beschriebene Weise, ist nur im Falle einer linearen Steigung im Bereich der Kante exakt. Je größer die Abweichung der tatsächlichen Kurve von einer Geraden ist, desto größer ist der Meßfehler. Durch die Form der Spektren erschien diese Methode jedoch die geeignetste zu sein. Die Bestimmung der Kante durch den Wendepunkt der Kurve, der bei Stufenfunktionen den korrekten Wert liefert, ist hier nicht geeignet, da keine Fermikante gemessen wurde und auch die Spektren nicht auf einen stufenförmigen Verlauf an der Absorptionskante schließen lassen. Der Fehler des durch die Geraden ermittelten Wertes wurde abgeschätzt, indem der Bereich, in dem die zweite Gerade gefittet wurde, variiert wurde.

Tabelle 4.3: Aus der Messung des Probenstromes und der Fluoreszenzausbeute ermittelte Werte für die L_3 -Absorptionskante von SiC.

SiC-Probe	3C	6H	4H
L_3 -Kante [eV]: Probenstrom	100,56 ($\pm 0,05$)	101,15 ($\pm 0,05$)	101,46 ($\pm 0,05$)
Fluoreszenzausbeute	100,57 ($\pm 0,05$)	101,18 ($\pm 0,05$)	101,46 ($\pm 0,05$)

Der Vergleich der Spektren des Probenstromes gegenüber der Fluoreszenzausbeute zeigt ein wesentlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis im ersteren Fall. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Fluoreszenzsignal, aufgrund der Dominanz des Augerprozesses gegenüber der SXE, sehr klein ist verglichen mit dem Probenstrom. Der Verlauf der Spektren stimmt jedoch gut überein. Dies zeigt, daß die Messung über den Probenstrom nicht durch Oberflächeneffekte und andererseits die Messung der Fluoreszenzausbeute nicht durch Sättigungseffekte beeinträchtigt wurde.

In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, daß sich die Spektren für die verschiedenen SiC-Typen voneinander unterscheiden. Um dies zu verdeutlichen und einen Vergleich mit berechneten DOS zu ermöglichen, wurde aus den gemessenen Spektren mittels einer rekursiven Formel (siehe Kapitel 6.2) das L_3 - bzw. L_2 -Spektrum berechnet. In Abbildung 4.2 sind die gemessenen $L_{2,3}$ - und reduzierten L_3 -Absorptionsspektren für die Probenstrommessung abgebildet. Dabei wurde die L_3 -Absorptionskante als Energienullpunkt definiert.

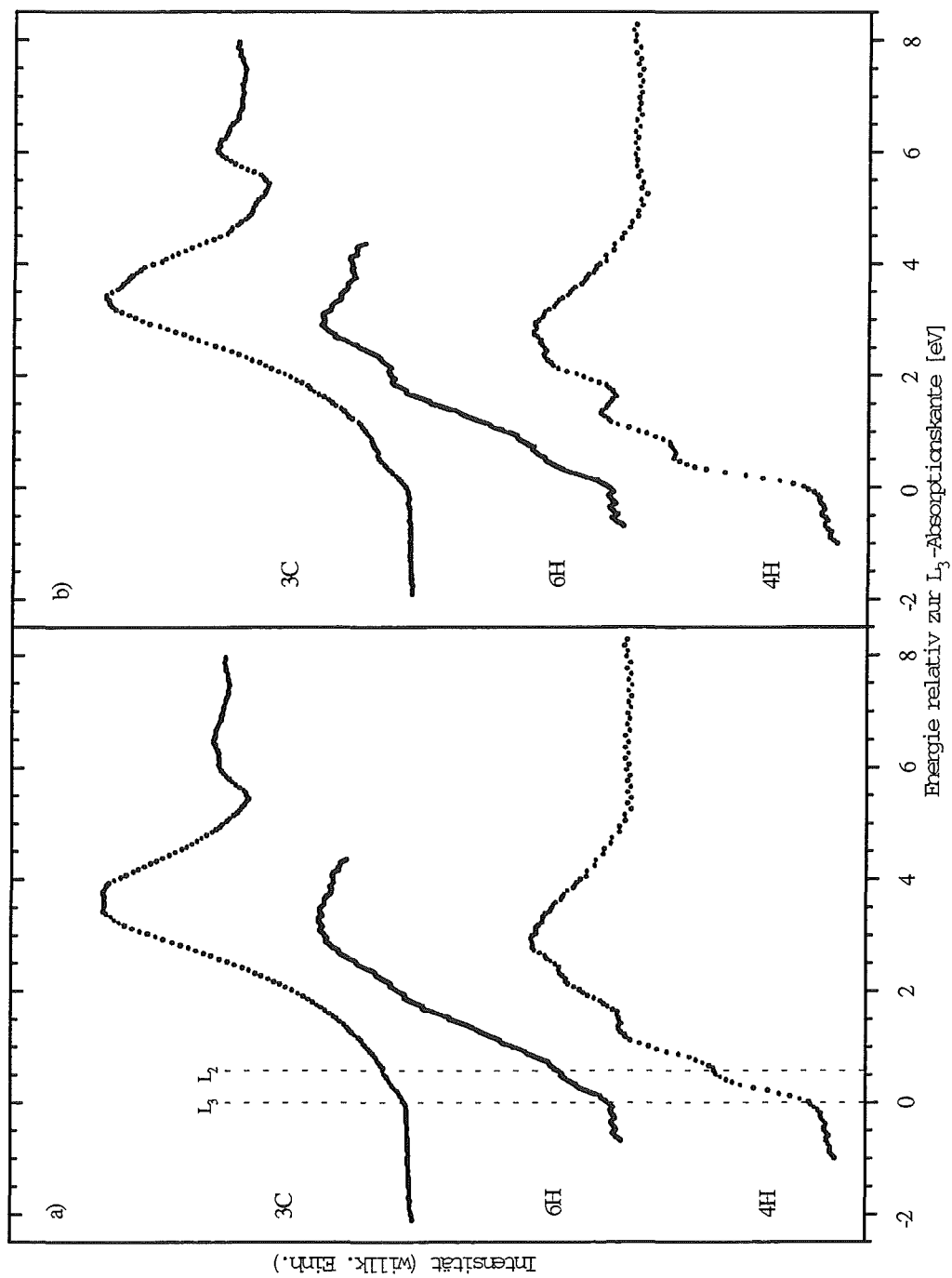


Abbildung 4.2: a) Mittels des Probenstroms gemessene Si $L_{2,3}$ -Absorptionsspektren für 3C-, 6H- und 4H-SiC. Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen die Lage der L_2 und L_3 -Kanten in den Spektren.

b) Durch eine Rekursionsformel (siehe Kapitel 6.2) aus a) reduzierte L_3 -Absorptionsspektren.

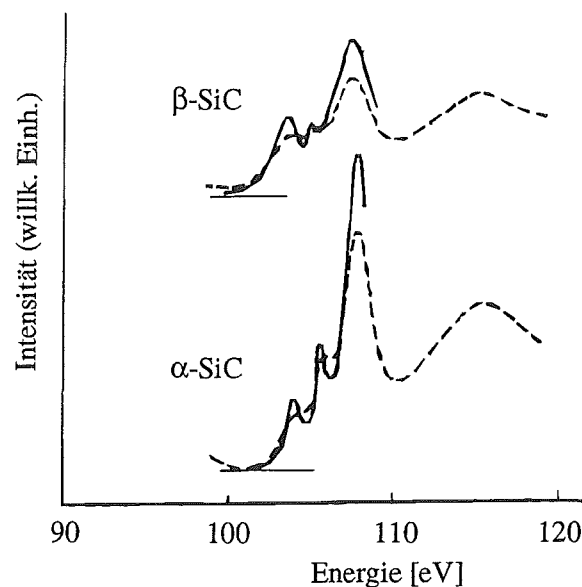


Abbildung 4.3: SXA-Spektren für α - und β -SiC nach Zhukova et al. [63]. Die gestrichelte Linie zeigt die Messung, während die durchgezogene Linie eine Korrektur bezüglich einer Verzerrung beinhaltet (Einzelheiten siehe Ref. [63]).

Das L_3 -Absorptionsspektrum für 3C-SiC zeigt eine im Vergleich zu den beiden anderen Spektren flache Anfangssteigung. Weiterhin zeigt es einen ausgeprägten ersten Peak bei 3,5 eV. Nach einem Minimum bei ca. 5,4 eV gibt es einen weiteren asymmetrischen Peak bei 6 eV

Das Absorptionsspektrum für 6H-SiC zeigt einen steileren Anstieg an der L_3 -Kante als beim 3C-SiC. Darüber hinaus zeigt es ein Maximum bei 2,9 eV und eine Schulter bei ca. 2 eV. Auch ist im Spektrum eine Schulter bei ca. 0,7 eV vorhanden. Dagegen sind die im Spektrum regelmäßig auftretenden Zacken keine echten Strukturen, sondern durch die Messung bedingt.

Das Absorptionsspektrum von 4H-SiC zeigt an der L_3 -Kante gegenüber den zwei anderen Spektren den steilsten Anstieg. Dabei ist zunächst eine ausgeprägte Schulter bei ca. 0,7 eV zu sehen. Danach gibt es zunächst einen Peak bei 1,37 eV, worauf, nach einer weiteren Schulter bei 2,32 eV, ein Peak bei 2,73 eV folgt. Weiterhin fällt die Intensität im Bereich bis ca. 5 eV deutlich ab, um dann bis 8 eV relativ konstant zu bleiben.

4.2.1 Vergleich mit Literaturspektren

Zhukova et al. [63] führten 1968 Messungen der Fluoreszenzausbeute an α - und β -SiC durch. Die entsprechenden Spektren (siehe Abbildung 4.3) zeigen über einen Energiebereich von ca. 100 eV bis 120 eV jeweils vier Peaks. Für β -SiC (3C-SiC) stimmt der qualitative Verlauf des Spektrums mit dem von uns gemessenen Spektrum (siehe Abbildung 4.1) nicht gut überein. Zhukova et al. finden zum einen drei Peaks im Bereich bis 110 eV, einen bei 103,7 eV und zwei weitere bei 105,1 eV und 107,7 eV, wohingegen sich in den von uns gemessenen Spektren in diesem Bereich nur zwei Peaks bei ca. 104,1 eV und 107 eV befinden. Zum anderen besitzt in unserem Spektrum der niederenergetische Peak

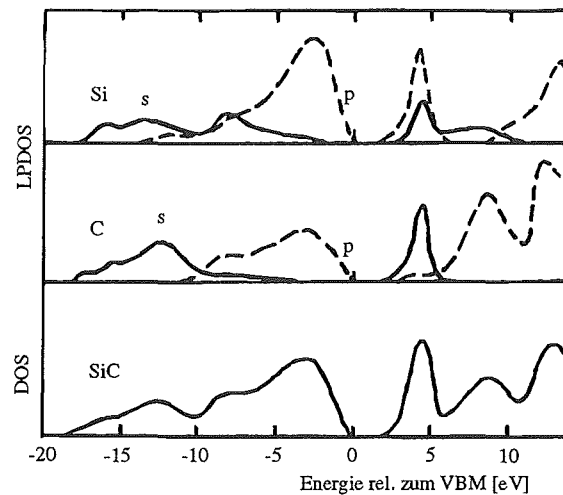


Abbildung 4.4: Von Li et al. [64] berechnete lokale partielle und totale Zustandsdichten von 3C-SiC.

mehr Intensität als der höherenergetische, während bei Zhukova et al. der Peak bei 107,7 eV wesentlich mehr Intensität zeigt als die beiden anderen.

Ein Vergleich von Zhukovas Spektrums der hexagonalen Probe mit unserem Spektrum für 4H-SiC ergibt, daß der Verlauf der Spektren nicht übereinstimmt. Zhukova findet im Energiebereich bis 120 eV zunächst zwei Schultern, bei 104,1 eV und 105,8 eV. Darauf folgt ein sehr starker Peak bei 108 eV und ein weiterer breiterer und schwächerer Peak bei 115,8 eV. Dies entspricht nicht unserem gemessenen Spektrum für 4H-SiC und es ist daher zu vermuten, daß die hexagonale Probe bei Zhukova aus der 6H-SiC Modifikation bestand. Dafür kann ebenfalls sprechen, daß das Maximum in unserem Spektrum für 6H-SiC bei 104,4 eV der Schulter bei 104,1 eV in Zhukovas Spektrum entsprechen könnte. Ein weitergehender Vergleich ist nicht möglich, da der Verlauf der Absorption für 6H-SiC von uns nur bis 106 eV durchgeführt wurde und andererseits in den Spektren von Zhukova keine kleineren Strukturen in diesem Bereich aufgelöst werden konnten.

4.2.2 Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Li und Lin-Chung haben die Bandstruktur von 3C-SiC, sowie daraus die LPDOS berechnet [64]. Dabei bestimmten sie die Bandstruktur mittels der „Tight binding method“ mit semiempirischen Ausdrücken für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Systems, wobei nur die nächsten und übernächsten Nachbaratome berücksichtigt werden. Dabei wurden die Parameter in der Rechnung so gewählt, daß der Wert der Bandlücke mit dem experimentellen Ergebnis von 2,4 eV (bei $T = 4$ K) übereinstimmt. Die DOS wurde mit einer rekursiven Methode [65] ermittelt.

Die Ergebnisse für die DOS bzw. LPDOS sind in Abbildung 4.4 gezeigt, wobei das VBM als Energie-nullpunkt definiert ist. Übereinstimmend mit dem gemessenen Spektrum, zeigt die Rechnung der s-LPDOS einen ausgeprägten Peak. Dieser Peak liegt in der Rechnung ca. 1,5 eV oberhalb der Kante

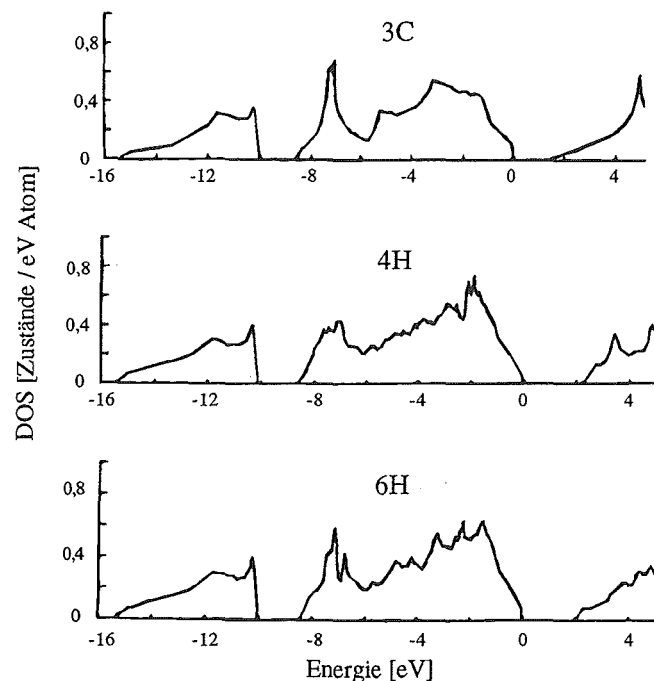


Abbildung 4.5: Totale DOS der 3C-, 4H- und 6H-SiC-Modifikationen nach Park et al. [69].

des s-LPDOS Leitungsbandes, was mit dem gemessenen Wert von 3,5 eV nicht übereinstimmt. Weiterhin findet sich in der Rechnung ein Minimum bei ca. 2,9 eV, sowie ein schwach ausgeprägtes Maximum bei ca. 5,7 eV. Diese beiden Merkmale finden sich in dem gemessenen Spektrum ebenfalls nicht wieder. Zum einen liegt das Minimum im Spektrum an einer anderen Stelle und zum anderen ist der Peak bei 6 eV wesentlich ausgeprägter als das Maximum in der Rechnung. Die Unterschiede zwischen der Rechnung und den gemessenen Spektren können darin begründet sein, daß zu den gemessenen Spektren neben der Si s- auch die d-LPDOS beiträgt. Weiterhin wird nach der „Final state rule“ das Spektrum durch die Zustandsdichte des Endzustandes bestimmt, der ein Rumpfloch plus einem CB-Elektron enthält, während die Rechnungen für den Grundzustand durchgeführt wurden.

Zur totalen Zustandsdichte von 3C-SiC wurden sehr viele Rechnungen veröffentlicht [66,67,68]. Die neusten Ergebnisse hierzu stammen von Park et al. [69], die, neben der Bandstruktur und der totalen DOS von 3C-SiC, auch entsprechende Rechnungen für 6H-, 4H- und 2H-SiC durchgeführt haben. Abbildung 4.5 zeigt die von Park berechneten totalen Zustandsdichten, wobei wie bei Li die Energie des VBM den Energienullpunkt definiert. Bei dem folgenden Vergleich der Rechnungen mit den Messungen werden die Energien jedoch alle bezüglich des jeweiligen CBM angegeben.

Beim 3C-SiC stimmt der Verlauf der totalen DOS des Leitungsbandes hierbei wesentlich besser mit dem gemessenen Spektrum überein. Es zeigt sich eine im Vergleich zu den Kurven bei 6H- und 4H-SiC flache Steigung an der Bandkante und im weiteren ein deutlicher Peak bei ca. 3,45 eV. Diese Peakposition stimmt mit der gemessenen von 3,38 eV sehr gut überein. Zwischen der Bandkante und dem Peak

erscheint in der Rechnung keine weitere Struktur. Demgegenüber ist im Spektrum eine Schulter bei ca. 0,6 eV vorhanden.

Die gerechnete DOS für 6H-SiC besitzt mehrere kleine Strukturen. Der in der Messung beobachtete Peak bei 2,95 eV, könnte durch das Maximum bei ca. 2,8 eV erklärt werden, welches aus einer Doppelspitze besteht. Das im gemessenen Spektrum keine Doppelstruktur sichtbar ist kann seine Ursache in der Lebensdauer verbreiterung der Strukturen haben. Weiterhin besitzt die Zustandsdichte bei ca. 2 eV einen Peak, dem im Spektrum die Schulter bei 2 eV, wiederum unter Berücksichtigung einer Lebensdauer verbreiterung, entsprechen könnte. Weiterhin besitzt die Zustandsdichte bei ca. 0,4 eV eine Schulter, nach der die Steigung der Kurve wesentlich flacher verläuft als vorher. Dies ist im Spektrum nicht zu beobachten, sondern es besitzt in diesem Bereich die Schulter bei ca. 0,7 eV. Im Vergleich zum 3C-SiC ist sowohl in den Messungen als auch in den Rechnungen eine größere Steigung an der Bandkante vorhanden..

Im Falle des 4H-SiC zeigt die Rechnung zwei Peaks bei ca. 1,2 und 2,6 eV, die durch ein breites Minimum getrennt sind. Diese Strukturen können die gemessenen Peaks bei 1,3 eV und 2,83 eV erklären. In den Messungen ist jedoch kein breites Minimum zu erkennen, sondern im Gegensatz dazu besitzt das Spektrum eine weitere Schulter bei 2,32 eV, die sich in der Rechnung nicht wiederfindet. Weiterhin ist im Spektrum eine Schulter bei ca. 0,7 eV vorhanden, der die Schulter bei ca. 0,4 eV in der Zustandsdichte entsprechen könnte. Ebenso wie beim 6H-SiC ist die Steigung an der Leitungsbandkante sowohl in den Spektren als auch in der Zustandsdichte größer als für 3C-SiC.

Die gute Übereinstimmung der berechneten totalen DOS mit den Messungen bedeutet, daß die Zustände in der Nähe der Leitungsbandkante zu einem großen Teil s-artigen Charakter haben und zur Si s-LPDOS beitragen. Lubinsky und Mitarbeiter [67] gaben in ihren Bandstrukturrechnungen für das unterste Leitungsband s-artigen Charakter an, was diese Interpretation unterstützt.

4.3 SXE-Spektren

In Abbildung 4.6 bis Abbildung 4.8 sind die für verschiedene Anregungsenergien gemessenen SXE-Spektren der drei SiC-Proben dargestellt. Die einzelnen Anregungsenergien sind neben den Kurven angegeben. Die Intensitäten wurden durch E^3 dividiert und die Fläche unterhalb der einzelnen Graphen im Bereich von 88 - 99 eV normiert.

Die generelle Form ähnelt sich bei allen Spektren. Zunächst steigt die Intensität bei ca. 98 eV in Form einer Kante steil an, worauf sich im Bereich bis ca. 92 eV eine Art Plateau anschließt. Dann folgt ein Peak bei ca. 90-91 eV, dem nach einem steilen Abfall der Intensität bei ca. 88 eV ein Minimum folgt. Im Bereich unterhalb von 88 eV ist ein weiterer flacherer Peak zu sehen. Bei Anregungen oberhalb der L_2 -Absorptionskante (3C: 101,2 eV, 6H: 101,8 eV bzw. 4H: 102,2 eV) kommt es, analog zu den Absorptionsspektren, zu einer Überlagerung der L_2 - und L_3 -Emissionsspektren. Dies ist in den Spektren durch die Verbreiterung der Strukturen und einen Shift der Kante um 0,6 eV zu höheren Energien hin zu erkennen. Unterschiede in den Spektren bestehen vor allem in unterschiedlichen Intensitätsverhält-

nissen und Breiten der beschriebenen Strukturen und kleineren Strukturen, die im Bereich des Plateaus zu sehen sind.

Der Energiewert der L_3 -Emissionskante wurde, analog zur Ermittlung der L_3 -Absorptionskante, mittels zweier Geraden bestimmt und ist in den Graphen eingezeichnet. Dies entspricht dem Energiewert des Übergang aus dem energetisch höchstliegendem Valenzbandniveaus (VBM) in das $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau.

Die Größe der Bandlücke zwischen dem Leitungs- und Valenzband der drei SiC-Modifikationen entspricht der Differenz zwischen der Absorptionsenergie des Überganges aus einem Rump fzustand in den energetisch niedrigsten Leitungsbandzustand (VBM) und der Emissionsenergie des Überganges des höchsten Valenzbandzustandes in diesen Rump fzustand. Somit kann dieser Wert aus dem Energieunterschied zwischen der L_3 - Absorptions- und L_3 -Emissionskante ermittelt werden. Mit den ermittelten Werten ergaben sich die in Tabelle 4.4 angegebenen Größen der Bandlücken. Dabei fällt der vom Hersteller angegebene Wert für die Bandlücke von 6H-SiC von 3,03 eV auf. Dies ist aber lt. Hersteller nur ein aus den Literaturangaben für die Exzitonenlücke und -bindungsenergie errechneter Wert. Diese Werte wurden jedoch bei 4 K gemessen [70], wohingegen die beiden anderen Werte für 6H-SiC bei 300 K gelten. Daran ist auch beispielhaft die Temperaturabhängigkeit der Bandlücken für 6H-SiC zu erkennen.

Tabelle 4.4: Aus den gemessenen L_3 -Absorptions- und Emissionskanten berechnete Werte der Bandlücken für 3C-, 6H- und 4H-SiC.

SiC Modifikation	L_3 -Absorptionskante [eV]	L_3 -Emissionskante [eV]	gemessene Bandlücke [eV]	Bandlücke lt. Literatur [53] [eV]	Bandlücke lt. Hersteller [eV]
3C	100,56 ($\pm 0,05$)	98,26 ($\pm 0,03$)	2,30	2,2	2,2
6H	101,17 ($\pm 0,05$)	98,28 ($\pm 0,02$)	2,89	2,86	3,03
4H	101,46 ($\pm 0,05$)	98,17 ($\pm 0,02$)	3,29		3,26

Eine mögliche Schwierigkeit bei der Bestimmung der Bandlücke liegt darin, daß eine Verschiebung der Kante im SXA-Spektrum aufgrund eines Rumpfexzitons vorliegen kann. Ein Rumpfexziton führt im SXA-Spektrum abhängig von seiner Bindungsenergie zu einem einzelnen Peak vor der Absorptionskante oder führt, wenn die Bindungsenergie kleiner ist als die experimentelle Auflösung, zu einer Verschiebung der Absorptionskante. In den SXA-Spektren ist kein Hinweis auf ein Rumpfexziton zu erkennen und die gute Übereinstimmung der gemessenen Bandlücken mit den Literaturwerten deutet ebenfalls darauf hin, daß kein deutlich meßbarer exzitonscher Shift in den Spektren vorliegt.

Diese gute Übereinstimmung zeigt ebenfalls, daß in den SXE-Spektren keine Verschiebung der Emissionsenergie z.B. aufgrund der Relaxation des angeregten Zustandes bezüglich Vibrationen vorliegt.

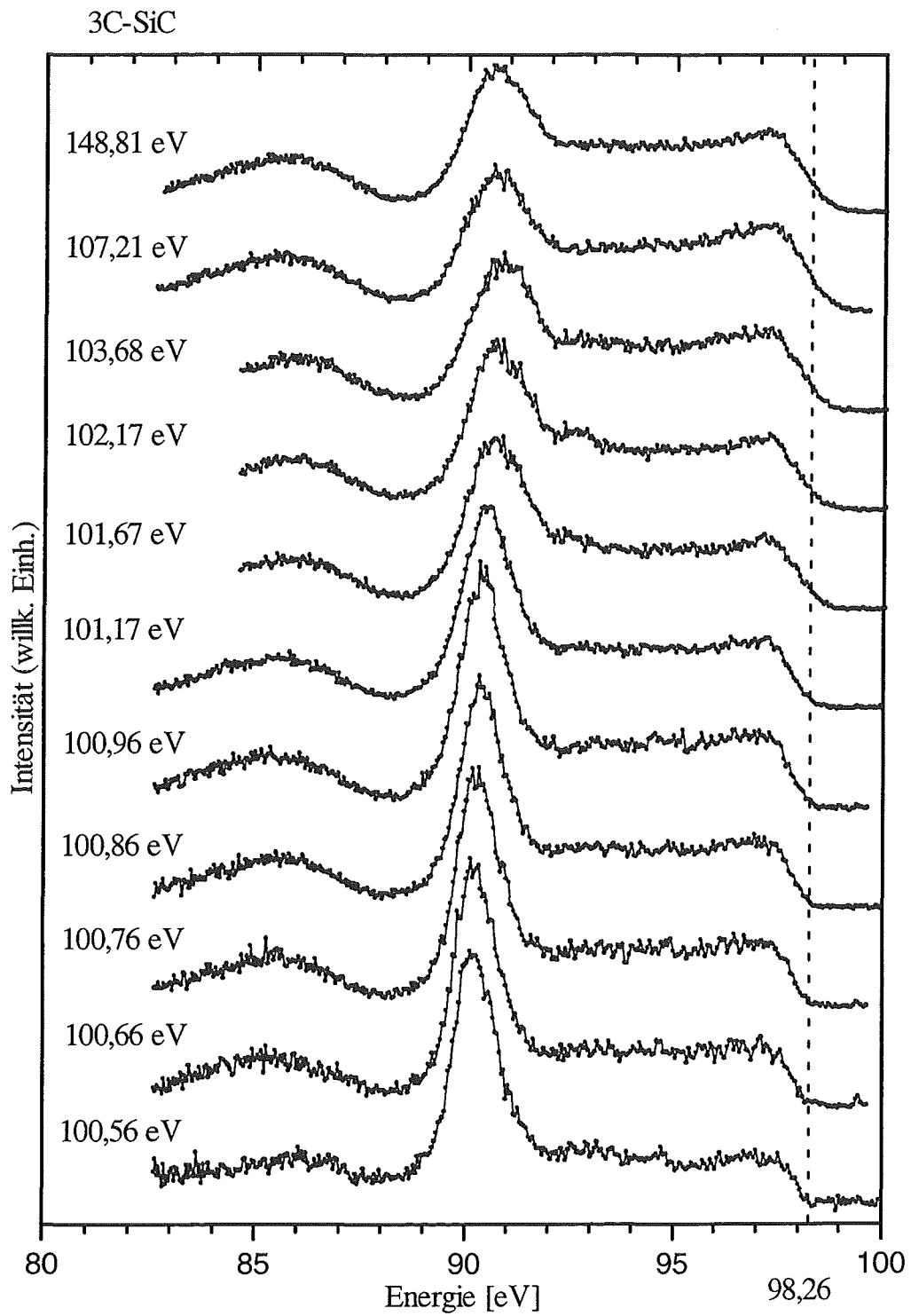


Abbildung 4.6: SXE-Spektren von 3C-SiC bei verschiedenen Anregungsenergien. Die senkrechte gestrichelte Linie kennzeichnet die aus den Spektren bestimmte Lage der L_3 -Emissionskante.

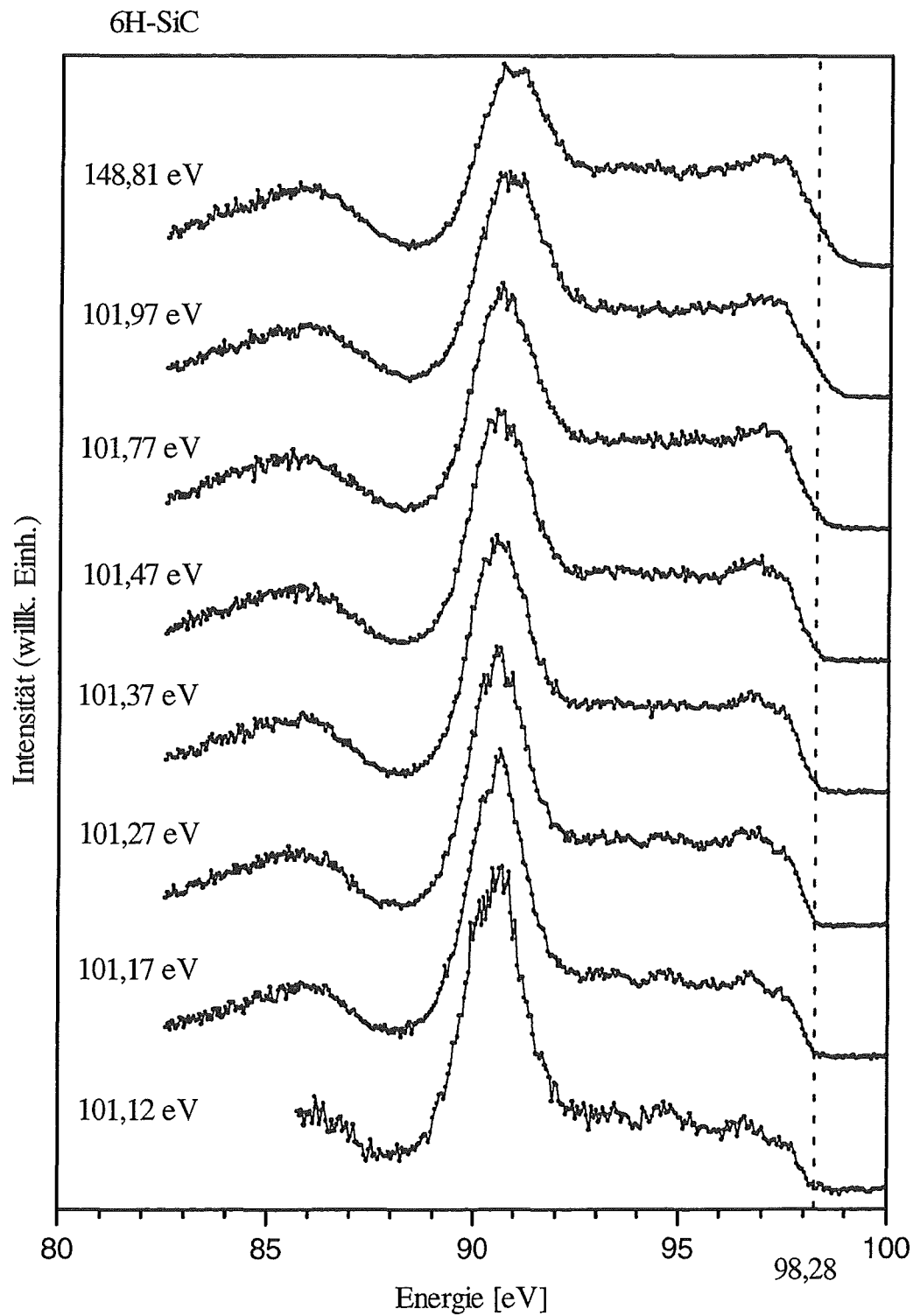


Abbildung 4.7: SXE-Spektren von 6H-SiC bei verschiedenen Anregungsenergien. Die senkrechte gestrichelte Linie kennzeichnet die aus den Spektren bestimmte Lage der L_3 -Emissionskante.

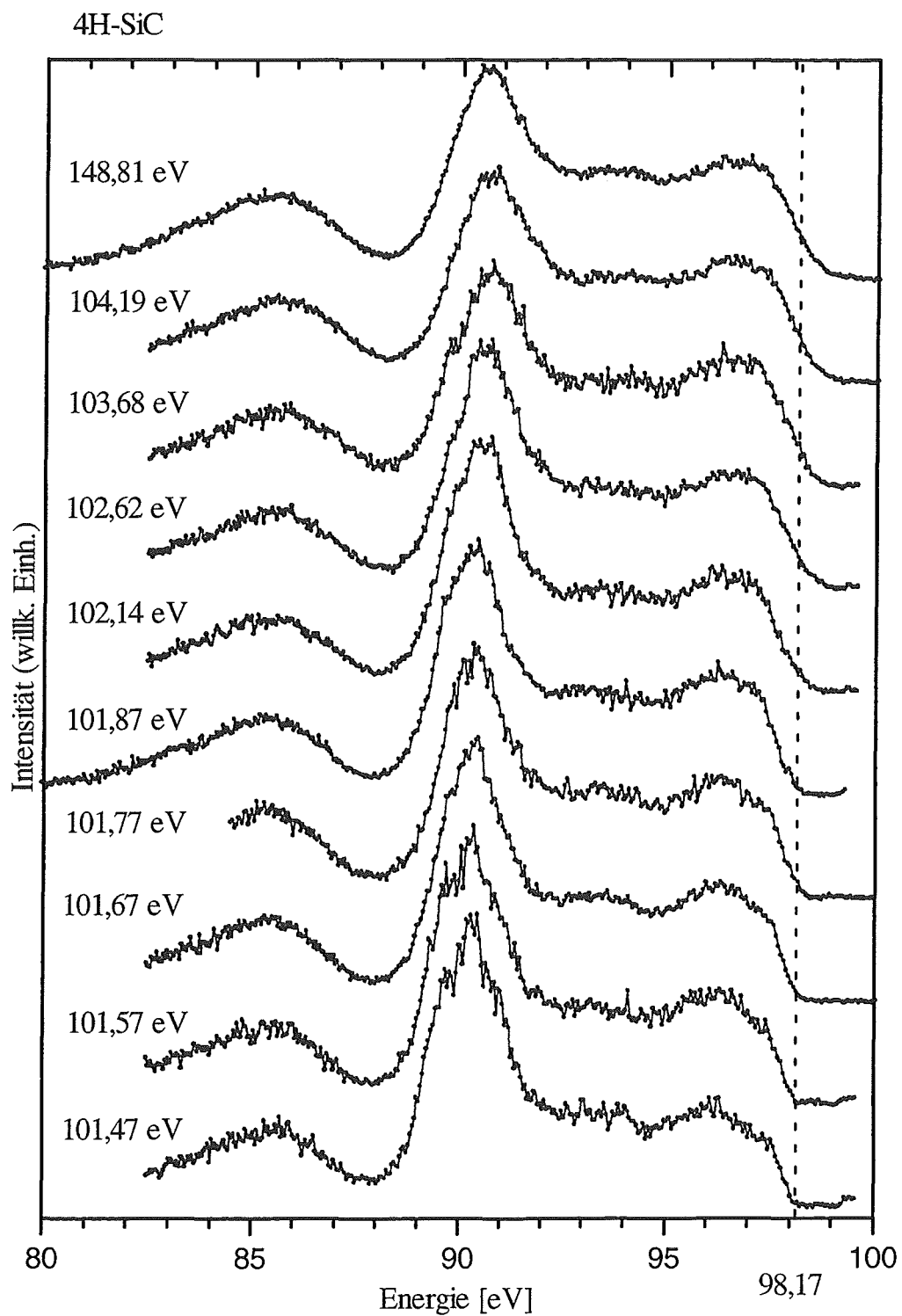


Abbildung 4.8: SXE-Spektren von 4H-SiC bei verschiedenen Anregungsenergien. Die senkrechte gestrichelte Linie kennzeichnet die aus den Spektren bestimmte Lage der L₃-Emissionskante.

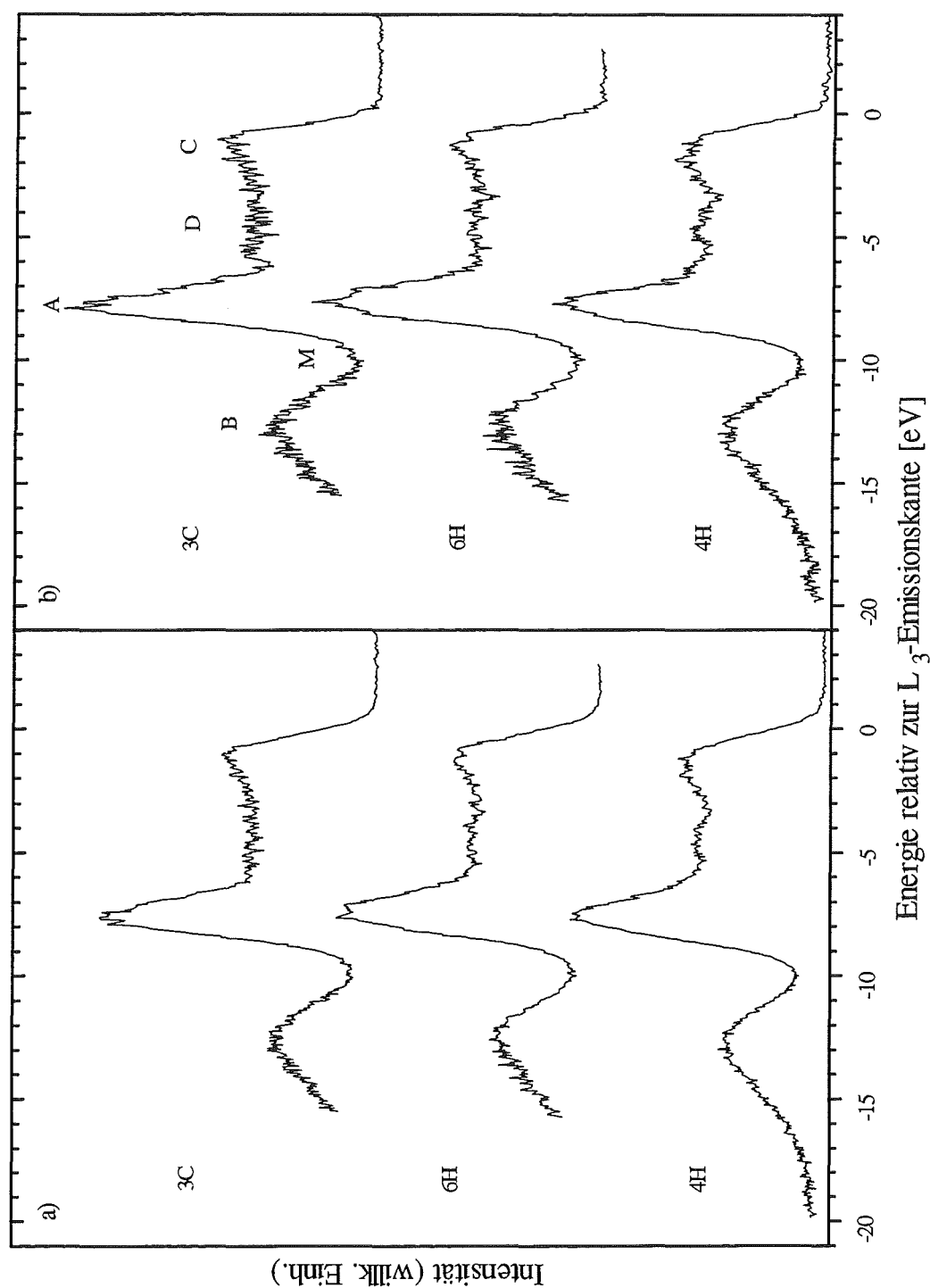


Abbildung 4.9: a) Vergleich der, mit einer Anregungsenergie von 148,81 eV gemessenen, $L_{2,3}$ -SXE Spektren der drei Proben.

b) Aus a) rekursiv berechnete L_3 -SXE Spektren. Die Buchstaben bezeichnen Strukturen, auf die im Text näher eingegangen wird.

Zunächst wird ein Vergleich der Emissionsspektren der einzelnen SiC-Typen untereinander, sowie mit Berechnungen der DOS durchgeführt. Da die Spektren eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen, was auf die resonante Streuung zurückzuführen ist, wird zunächst ein Vergleich der hochenergetisch angeregten Spektren, mit einer Anregungsenergie von 148,81 eV, mit Berechnungen der DOS durchgeführt. Da diese Anregungsenergie weit oberhalb der Absorptionsschwellen liegt, sind diese Spektren nicht durch resonante Streuung bestimmt, sondern durch die LPDOS der gesamten Brillouin-Zone (siehe Kapitel 2.3.2). Anschließend werden dann die Spektren der einzelnen Modifikationen bezüglich der resonanten Streuung diskutiert.

Als erstes wurden aus den hochenergetisch angeregten Spektren, analog zu den Absorptionsspektren, die zugehörigen L_3 -Emissionsspektren errechnet. Abbildung 4.9 zeigt die entsprechenden Spektren. Die L_3 -Emissionskante wurde dabei zum Energienullpunkt definiert. Dies erleichtert den Vergleich mit den Rechnungen, da dort i.a. das VBM als Nullpunkt genommen wird.

4.3.1 Energetisch hochangeregte Spektren

Man erkennt in Abbildung 4.9, daß alle Spektren durch ein starkes Minimum bei ca. -10 eV in zwei Bereiche unterteilt werden. Im weiteren wird der Bereich unterhalb des Minimums als unteres und der oberhalb als oberes Valenzband bezeichnet.

Das untere VB gleicht sich in allen drei Spektren weitgehend und zeigt wenig Struktur. Die Intensität steigt im Bereich von -10 bis -12,5 eV relativ gleichmäßig an und besitzt bei ca. -12,5 bis -13 eV ein Maximum B. Danach fällt die Intensitätskurve wieder ab, wobei dieser Abfall flacher ist als der vorhergehende Anstieg. Das Ende des Bandes ist nur im Spektrum von 4H-SiC zu erkennen und liegt bei etwa -17 eV.

Das obere Valenzband ist strukturierter und weist auch leichte Unterschiede zwischen den drei Spektren auf. Es wird jeweils dominiert vom Peak (A) bei ca. -7,5 eV. Während die Peakposition in den drei Spektren nahezu gleich ist (7,6 eV für 3C und 4H, 7,4 eV für 6H), nimmt die Breite (FWHM) des Peaks von 2,25 eV (3C) über 2,5 eV (6H) auf 2,9 eV (4H) zu. Dabei wird der Peak asymmetrischer, da sich die hocheenergetische Seite des Peaks stärker verändert, während der Verlauf der niederenergetischen Seite nahezu gleich ist. Die relative Höhe des Peaks nimmt mit zunehmender Breite ab und ist für 6H-SiC um 5 %, für 4H-SiC um 10 % geringer als bei 3C-SiC. Weiterhin ist in allen Spektren unterhalb der Valenzbandkante ein Peak C, dessen Breite ebenfalls mit wachsender Hexagonalität zunimmt. Im Bereich D von -4 bis -5 eV ist im 4H-SiC Spektrum ein flacher „Peak“. Bei 4H-SiC ist dort auch ein, allerdings sehr schwaches, Maximum zu erkennen, wohingegen in diesem Bereich das Spektrum von 3C-SiC strukturlos ist.

4.3.2 Vergleich mit Literaturspektren

In der Literatur wurden bis heute vier Arbeiten über 3C-SiC veröffentlicht, in denen die $Si L_{2,3}$ Emission gemessen wurden. Die erste Messung stammt aus den Jahre 1940 und wurde von O'Byron und Skinner

durchgeführt [71]. Ähnliche Messungen wurden von G. Wiech 1967 an 3C- und 6H-SiC wiederholt [72]. Bei beiden Messungen wurden die Proben durch Elektronen angeregt (Energie 2,5 - 3,5 keV). Weitere Messungen, bei denen die Proben (α - bzw. β -SiC) durch Röntgenstrahlung angeregt wurden, haben Zhukova et al. [63] 1968 durchgeführt. Daneben gibt es eine neuere Arbeit über 3C-SiC von Shek et al. [73] aus dem Jahre 1994, in der, neben Photoemissionsspektren, ein Si $L_{2,3}$ -Emissionsspektrum gemessen wurde, das mit 130 eV Photonen angeregt wurde. Alle diese Spektren stimmen qualitativ sehr gut mit den in dieser Arbeit gemessenen 3C-SiC Spektren überein.

In den Spektren von Zhukova et al. erscheint jedoch ein weiterer Peak bei 94,5 eV, der vermutlich von der C K-Emission in dritter Ordnung stammt (siehe Kapitel 2.5). Sie berichten weiterhin von kleinen Unterschieden in den Spektren der zwei Proben, ohne diese genauer quantifizieren zu können.

Wiech beschreibt keinen der von uns beobachteten Unterschiede für die Spektren von 3C- und 6H-SiC. Da in seinen Messungen ebenfalls C K-Emission die Si-Spektren überlagerte, korrigierte er dies durch eine Rechnung. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß er keine Unterschiede bemerkte. Er gab eine Auflösung bezüglich der Wellenlänge für seine Messung von 0,33 Å an. Dies entspricht für 100 eV Photonenenergie ca. 0,266 eV. Die mit einer Anregungsenergie von 148,8 eV gemessenen SXE-Spektren von 3C- und 6H-SiC stimmen innerhalb dieser Auflösungsgrenzen überein. In unseren Messungen wurde die Auflösung durch den von der Probe in das Spektrometer reflektierten Strahl der anregenden Photonen direkt bestimmt und betrug ca. 0,21 eV (siehe Kapitel 6.3).

Für die 4H-SiC sind bisher keine SXE-Spektren veröffentlicht worden.

Im Vergleich mit den veröffentlichten Spektren ist, neben der erstmaligen Messung von 4H-SiC, zu bemerken, daß Unterschiede in den Spektren auftreten, die zuvor nicht beobachtet wurden. Dies in durch die C K-Emission oder auch durch schlecht charakterisierte hexagonale SiC Proben. Dabei ist in den oben aufgeführten Messungen unklar, welche Modifikationen bei den hexagonalen Proben vorlagen oder ob die verwendeten Proben aus verschiedenen Modifikationen bestanden. Die von uns verwendeten hexagonalen Proben sind reine Modifikationen und gut charakterisiert..

4.3.3 Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Im Vergleich des 3C-SiC Spektrums mit der Berechnung der Si s-LPDOS von Li und Lin-Chung (siehe Abbildung 4.4), sieht man zunächst, daß diese Zustandsdichte im Bereich von 0 bis ca. -1,7 eV Null ist. Das Spektrum zeigt hier jedoch Intensität, die an der Valenzbandkante steil ansteigt, bei -1 eV einen Peak (C) und dann im Bereich (D) von -2 bis -6 eV ein Plateau besitzt. In der Rechnung steigt die Zustandsdichte in diesem Bereich nahezu linear an. Dieser Unterschied zwischen dem SXE-Spektrum und der Rechnung von Li, wurde von Shek et al. [73] auf Zustände mit d-Symmetrieanteil zurückgeführt, die zu den Spektren beitragen (siehe Gleichung (16)). Diese Interpretation wird auch durch PES-Messungen von Parrill und Bermudez [74] gestützt. Dabei konnte Peak C nicht beobachtet werden, als man mit

Photonenenergien von 1253,6 eV (Mg $K\alpha_{1,2}$ Linie) anregte, wobei das Spektrum durch Si 3s-artige Zustände dominiert wird. Li berechnete keine d-LPDOS und sagt auch nichts darüber aus.

Übereinstimmend mit der Messung erscheint in den Rechnungen ein Peak bei ca. -8 eV, sowie ein Minimum bei -10 eV. In der Messung ist der entsprechende Peak A jedoch viel stärker ausgeprägt, was deutlich wird bei einem Vergleich seiner Peakhöhe im Verhältnis zur Höhe von Peak B. Dieses ist in der Messung ca. 2,5:1, während das entsprechende Verhältnis in der Rechnung ungefähr eins ist. Die Breite (FWHM) des Peaks bei -8 eV in der Rechnung ist ungefähr 2 eV und stimmt damit mit der von Peak A überein.

Die berechnete Zustandsdichte im Bereich unterhalb von -10 eV besitzt zwei Maxima, bei ca. -13,5 eV und -16 eV. In der Messung wurde ein Peak (B) bei -12,5 eV gemessen, der dem ersten Maximum entsprechen könnte. Die Form der beiden Peaks ist schwer zu vergleichen, da die Skalierung im Spektrum und der Rechnung nicht gleich ist. Somit bleibt nur die Feststellung, daß die Intensitätsverhältnisse zwischen den Strukturen innerhalb Rechnung und dem Spektrum nicht übereinstimmen. Im Bereich bis -16 eV nimmt die Intensität im Spektrum gleichmäßig ab und es ergibt sich kein Hinweis auf ein weiteres Maximum.

Abschließend ist zu sagen, daß die Rechnungen der Si s-LPDOS von Li das gemessene Spektrum nicht gut erklärt. Die Übereinstimmungen beschränken sich auf die Position von Peak A und des Minimums M. Die Unterschiede zum Spektrum können auch nicht alleine mit zusätzlichen d-artigen Zuständen erklärt werden, die zum Spektrum beitragen. Lubinsky et al. [67] geben in ihren Bandstrukturechnungen den dominierenden Symmetriecharakter der Elektronenbänder an. Demzufolge haben die Zustände bei ca. -8 eV C 2p, Si 3s und Si 3p-Charakter, was bedeutet, daß die d-LPDOS in diesem Bereich sehr klein ist.

Im weiteren erfolgt nun der Vergleich der Spektren mit der von Park berechneten totalen DOS (siehe Abbildung 4.5). Da die Zustandsdichte im oberen Valenzband durch die p-artigen Zustände dominiert wird, beschränken wir uns hier auf einen Vergleich im Energiebereich unterhalb von -6 eV.

Die berechnete DOS für das untere Valenzband ist für alle drei Modifikationen qualitativ gleich. Die DOS steigt bei ca. -10 eV zunächst steil an, vergleichbar mit der Valenzbandkante am VBM, und hat im Anschluß an diese Kante einen scharfen Peak. Danach durchläuft die Zustandsdichte ein flaches Minimum, besitzt bei ca. -11,8 eV ein Maximum, worauf sich ein langsamer Abfall der Zustandsdichte anschließt. Das Bandende befindet sich bei ca. -15,4 eV.

Die gemessenen Spektren sind in diesem Bereich ebenfalls gleich. Es ist jedoch kein vergleichbar steiler Anstieg der Intensität zu sehen und auch nur ein Peak (B) bei -12,5 eV. Im Bereich des unteren VB wird die DOS s-artigen Elektronenbändern mit C 2s- und Si 3s-Charakter zugeschrieben [67,73,74]. Somit könnten die Unterschiede zwischen unseren Spektren und den Rechnungen von Li et al. durch die C s-LPDOS erklärt werden. Dem steht entgegen, daß auch in 3C-SiC Photoemissionsspektren nur ein Maximum in diesem Bereich auftritt, dessen Form der des Peaks B ähnelt [73,74].

Die Ursache für diese Unterschiede liegt aber eher in der Lebensdauerverbreiterung dieser Strukturen in den Spektren.

Eine Verbreiterung des unteren VB führt u.a. dazu, daß die gemessene Kante bei -10 eV zu höheren Energien wandert. In den Spektren liegt das Minimum M bei -10 eV. Dies bedeutet, daß das untere VB energetisch tiefer liegt, als in den Rechnungen angegeben. Park et al. benutzen in ihren Rechnungen die LDA, wodurch die Zustände in der gerechneten Bandstruktur energetisch zu dicht beieinanderliegen und die Bandstruktur quasi „kontrahiert“ ist. Dies wird direkt deutlich an den Werten für die Bandlücke zwischen dem VB und dem CB, die in den Rechnungen 1,24 eV für 3C-, 1,98 eV für 6H- und 2,14 eV für 4H-SiC betragen, wobei Park et al. keine Korrektur, z.B. nach der GW-Approximation, angeben. Die experimentellen Werte hingegen sind wesentlich größer (siehe Tabelle 4.4). Da die Energien in der Bandstruktur nicht korrigiert sind, kann dies den Unterschied zwischen der energetischen Lage des Minimums M in den Spektren und der Bandlücke im Valenzband der Bandstruktur erklären.

Im oberen Valenzband zeigt in den Rechnungen im Bereich von -7 bis -8 eV für die drei SiC-Typen eine sehr unterschiedliche Struktur. Bei 3C-SiC zeigt sich ein sehr hoher und schmaler Peak (FWHM < 1 eV), während dort bei 6H-SiC ein Doppelpeak ist und sich bei 4H-SiC ein Struktur mit mehreren kleinen Peaks auf einem breiten Maximum findet. In den Spektren liegt in diesem Bereich Peak A, der nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Spektren aufweist. Dies bedeutet, daß diese Strukturen in der totalen DOS nicht durch s-artige Zustände bestimmt werden. Aus Photoemissionsmessungen [74] ergab sich für 3C-SiC, daß die Zustände im Bereich von -8 eV s- und p-artigen Charakter besitzen. Aus den Spektren ergibt sich, daß dies ebenso für 4H- und 6H-SiC gilt.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den SXA- und SXE-Spektren zeigt, daß sich die hauptsächlichen Unterschiede in den Zustandsdichten zwischen den drei Modifikationen im CB ergeben, während sich im VB nur sehr geringe Abweichungen in den Spektren ergeben. Sehr deutlich wird dies bei der Bestimmung der Bandlücke. Die unterschiedlichen Werte sind hier vor allem auf eine Verschiebung des CBM zurückzuführen (siehe Tabelle 4.4).

4.4 Kohärente resonante Streuung

In Abbildung 4.6 bis Abbildung 4.8 ist zu sehen, daß sich die mit verschiedenen Anregungsenergien gemessenen Spektren der SiC-Modifikationen voneinander unterscheiden. Der auffälligste Unterschied ist an Peak A zu beobachten, dessen Breite mit steigender Anregungsenergie zunimmt, während gleichzeitig das Verhältnis seiner Peakhöhe zur Intensität des Bereiches D abnimmt. Der besonders starke Zuwachs der Peakbreite bei den Anregungsenergien oberhalb 101,2 eV ist durch die einsetzende L_2 -Emission zu erklären. Auch ist in den höherangeregten Spektren der Peak C nahe der Bandkante zu beobachten, der in den niedrigangeregten Spektren nicht zu sehen ist und mit steigender Anregungsenergie anwächst. In den Spektren von 4H-SiC ist ein Peak im Bereich D stets zu sehen, während bei 6H-SiC dieser Bereich nur bei den Anregungsenergien unterhalb von 101,27 eV etwas strukturiert erscheint. Im Bereich unterhalb 88 eV, unteres Valenzband, sind in den Spektren keine Unterschiede

erkennbar. Im Spektrum für 3C-SiC ist, bei einer Anregungsenergie von 102.17 eV, ein schwacher Peak bei ca. 92,5 eV zu sehen, der bei anderen Anregungsenergien nicht zu erkennen ist. Im weiteren betrachten wir zunächst die Spektren für 3C-SiC.

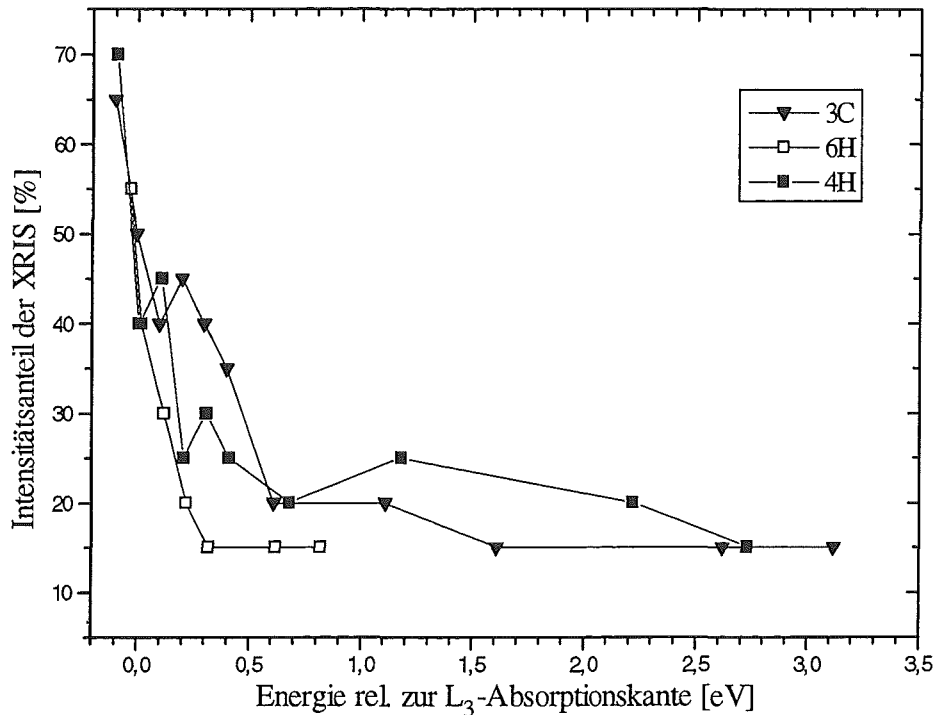


Abbildung 4.10: Prozentualer Anteil der kohärenten Streuintensität an der Gesamtintensität bei verschiedenen Anregungsenergien für 3C-, 6H- und 4H-SiC.

4.4.1 3C-SiC

Nach der Theorie in Kapitel 2.3.2 sind die Unterschiede in den Spektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien auf die resonante Streuung zurückzuführen. Dabei ist der Anteil der nichtresonanten Streuung gegenüber der resonanten um so größer, je weiter die Anregungsenergie von der Absorptionskante entfernt ist (siehe Gleichung 19). Die Ursache dafür liegt in der Streuung des angeregten Elektrons, die die für die resonante Streuung notwendige Kohärenz zerstört. Die Streuwahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons steigt mit der Größe der Anregungsenergie, da, wenn die Energie des Elektrons bezügl. des VBM doppelt so groß ist wie die der Bandlücke E_g , neben der Streuung an Phononen Streuung an VB-Elektronen möglich ist. Da bei dieser Elektron-Elektron Streuung das VB-Elektron in das Leitungsband angehoben wird, wächst die Anzahl der möglichen Streupartner für das angeregte Elektron mit dessen Energie.

Für unsere Messungen bedeutet dies, daß die resonante Streuung für das hochangeregte Spektrum (Anregungsenergie 148,81 eV) vernachlässigbar ist. Daraus wurde das entsprechende L_3 -Emissionsspektrum berechnet (siehe Kapitel 6.2), welches als Referenzspektrum für den nichtresonanten Streuanteil in den unterhalb der L_2 -Absorptionskante angeregten Spektren diente. Dieses Referenz-

renzspektrum wurde anteilmäßig so weit von diesen Spektren subtrahiert, daß die resultierenden Spektren (XRIS-Spektren), die den resonanten Streuanteil beinhalten, minimal wurden, ohne negativ zu sein. Abbildung 4.12 zeigt die so ermittelten Spektren.

Der prozentuale Anteil der XRIS an der Gesamtintensität gegenüber der Anregungsenergie ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Dabei zeigt sich eine sehr starke Abnahme des kohärenten Streuanteiles in den SXE-Spektren.

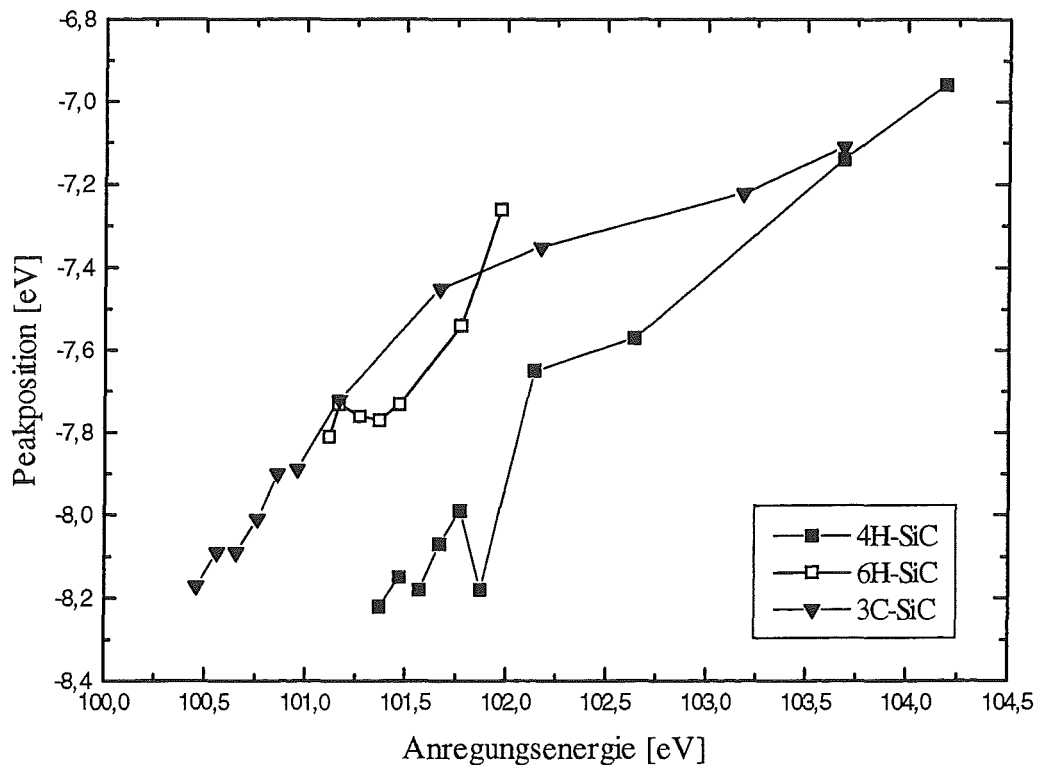


Abbildung 4.11: Position von Peak a aus den XRIS-Spektren in Abhängigkeit der Anregungsenergie für die drei SiC-Proben.

Für die übrigen Emissionsspektren (Anregungsenergie 101,67 - 107,21 eV) konnte das L_3 -Emissionsspektrum von 148,81 eV nicht als Referenzspektrum dienen, da hierbei auch die L_2 -Emission beachtet werden muß. Das mit 148,81 eV Anregungsenergie gemessene Spektrum kann ebenso nicht als Referenz dienen. Das Verhältnis der L_3 - und L_2 -Absorption bei Anregungsenergien nahe der Absorptionskante i.a. nicht gleich zwei zu eins ist, wie aufgrund der Elektronenanzahl im $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Rumpfniveau weit oberhalb der Kante, sondern wird wesentlich durch die Zustandsdichte in den unteren CB-Zuständen beeinflusst. Daher wurde zunächst dieses Verhältnis für die entsprechenden Anregungsenergien aufgrund der in Kapitel 4.2 ermittelten L_2 - und L_3 -Absorptionsspektren ermittelt (siehe Tabelle 6.1, Seite 75). Nach diesem Verhältnis wurden nun L_3 - und L_2 -Emissionsspektrum (Anregungsenergie: 148,81 eV) addiert. Das für die jeweiligen Anregungsenergien resultierende Spektrum diente dann als Referenzspektrum. Die damit durch Subtraktion erhaltenen XRIS-Spektren sind in

Abbildung 4.13 zu sehen. Das schlechtere Signal/Rausch Verhältnis gegenüber den Spektren in Abbildung 4.12 ist darauf zurückzuführen, daß die Gesamtintensität der resonanten Streuung kleiner wird, während das statistische Rauschen gleichbleibt.

Zunächst erkennt man in Abbildung 4.12, daß die XRES Spektren die höchste Intensität im Bereich um -8 eV besitzt. Bei einer Anregungsenergie von 100,46 eV erkennt man einen Peak (a) bei -8,17 eV, der um ca. -0,4 eV gegenüber Peak A im hochenergetisch angeregten Spektrum, das durch den inkohärenten Anteil der XRES bestimmt wird, (siehe Abbildung 4.9) verschoben ist. Peak a verschiebt sich mit zunehmender Anregungsenergie zu höheren Energien hin (siehe Abbildung 4.11). Die Breite des Peaks variiert dabei zwischen 0,98 und 1,46 eV. Im übrigen Energiebereich ist keine Intensität zu sehen. Anders bei den Spektren in Abbildung 4.13, in denen neben Peak a zwei weitere Strukturen zu erkennen sind. Zum einen im Bereich von -5 bis -6 eV, in dem vor allem bei einer Anregungsenergie von 102,17 eV eine Struktur (d) zu sehen ist. Diese Struktur ist auch in den anderen Spektren (außer 107,21 eV) zu erkennen, in denen sie aber nicht so ausgeprägt ist. Außerdem ist, außer bei 102,17 eV Anregungsenergie, in allen Spektren im Bereich (c) von 0 bis -5 eV Intensität vorhanden, die bei 107,21 eV das Spektrum sogar dominiert. Im Bereich unterhalb -10 eV sind ebenfalls leichte Unterschiede zu sehen, bei denen das Maximum (b) bei ca. -11,5 eV verschieden starke Intensität besitzt.

Die genannten Unterschiede in den XRES-Spektren sollten nach der Theorie durch die Bandstruktur erklärt werden. In der Literatur findet sich eine große Zahl an Veröffentlichungen über die Bandstruktur von 3C-SiC (z.B. [67,75,76]). Die neuesten Bandstrukturrechnungen die neben 3C-SiC auch für die 4H- und 6H-SiC Modifikationen durchgeführt wurden, stammen von Park et al. [69] sowie Käckell et al. [77].

Beide Rechnungen beruhen auf einer selbstkonsistenten Pseudopotentialmethode unter Verwendung der lokalen Dichtefunktionalnäherung (LDA, engl. „local density-functional approximation“) [78,79]. In beiden Rechnungen ergibt sich aufgrund der LDA ein zu kleiner Wert für die Bandlücke. Käckell et al. geben für ihre Werte von E_g eine Korrektur nach Bechstedt und DelSole [80] mit der GW Approximation [81] an. Damit ergeben sich die Werte der Bandlücke bei Käckell et al. zu 2,40 eV für 3C-, 3,09 eV für 6H- und 3,31 eV für 4H-SiC. Der Unterschied zu den von uns gemessenen Werten ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, und die Werte von Käckell et al. stimmen mit bei tiefen Temperaturen (ca. 4 K) gemessenen Literaturwerten von E_g gut überein [53]. Park gab keine korrigierten Werte für E_g an, wobei seine Werte von den unkorrigierten Werten von Käckell um maximal 0,05 eV abweichen.

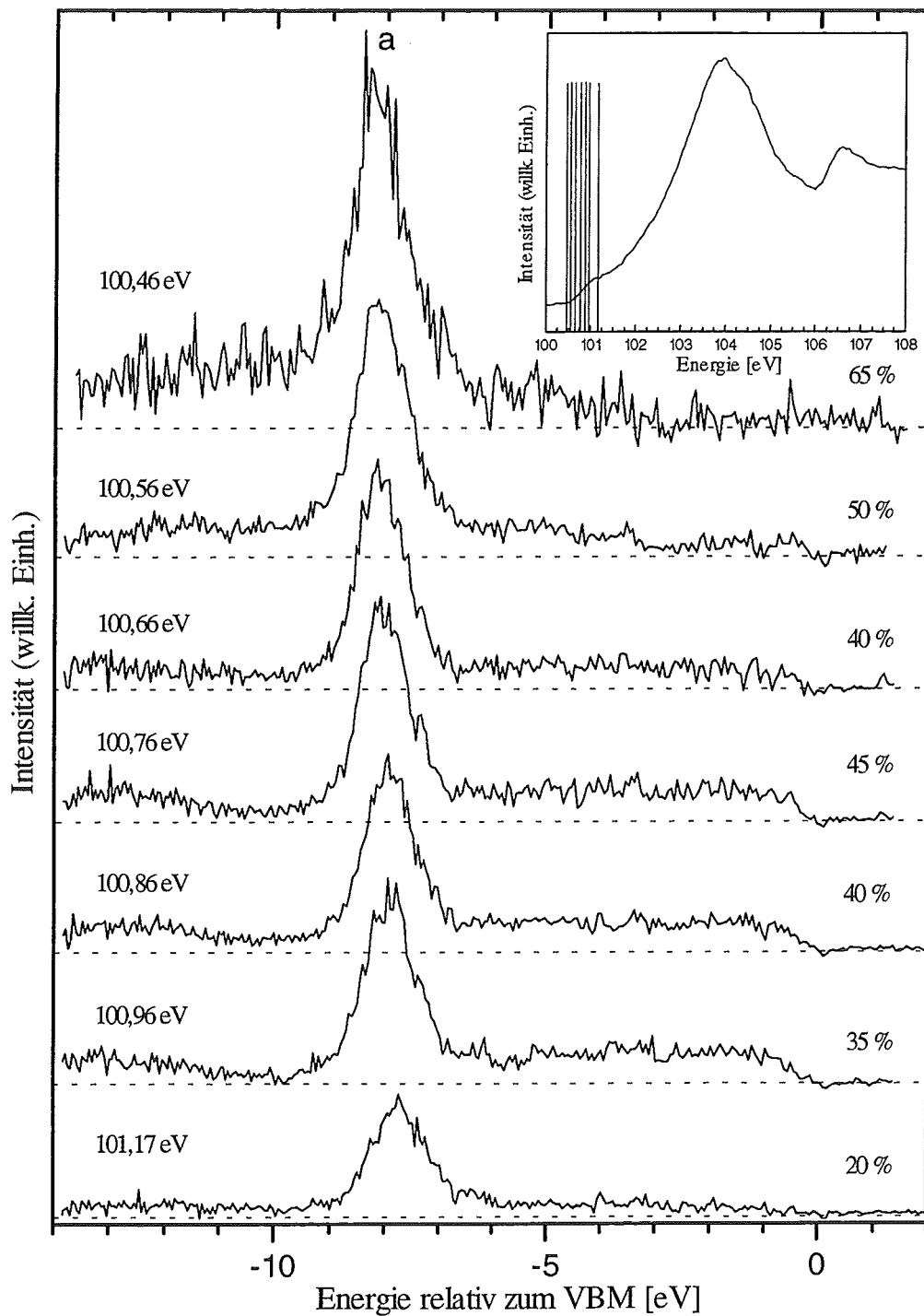


Abbildung 4.12: XRIS-Spektren des kohärenten Streuteils für verschiedene Anregungsenergien bei 3C-SiC. Die Größe des Streuteils an der Gesamtintensität ist für die einzelnen Anregungsenergien angegeben. Die Bestimmung des kohärenten Anteil in den SXE-Spektren wird im Text erläutert. Die kleine Graphik in der oberen Ecke zeigt die Lage der Anregungsenergien im Absorptionsspektrum.

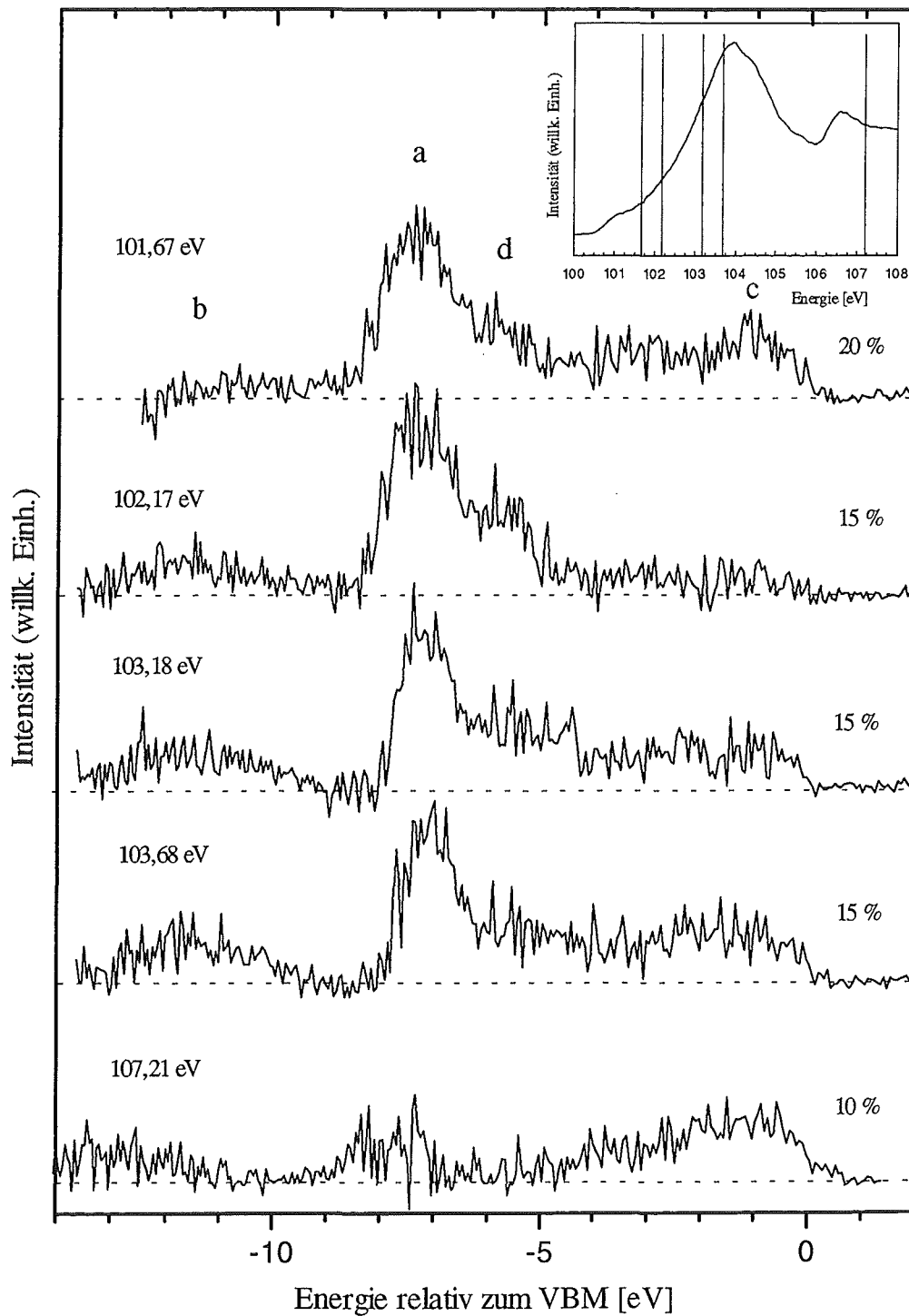


Abbildung 4.13: XRD-Spektren des kohärenten Streuanteils für verschiedene Anregungsenergien bei 3C-SiC. Die Größe des Streuanteils an der Gesamtintensität ist für die einzelnen Anregungsenergien angegeben. Die Bestimmung des kohärenten Anteils in den SXE-Spektren wird im Text erläutert. Die kleine Graphik in der oberen Ecke zeigt die Lage der Anregungsenergien im Absorptionsspektrum.

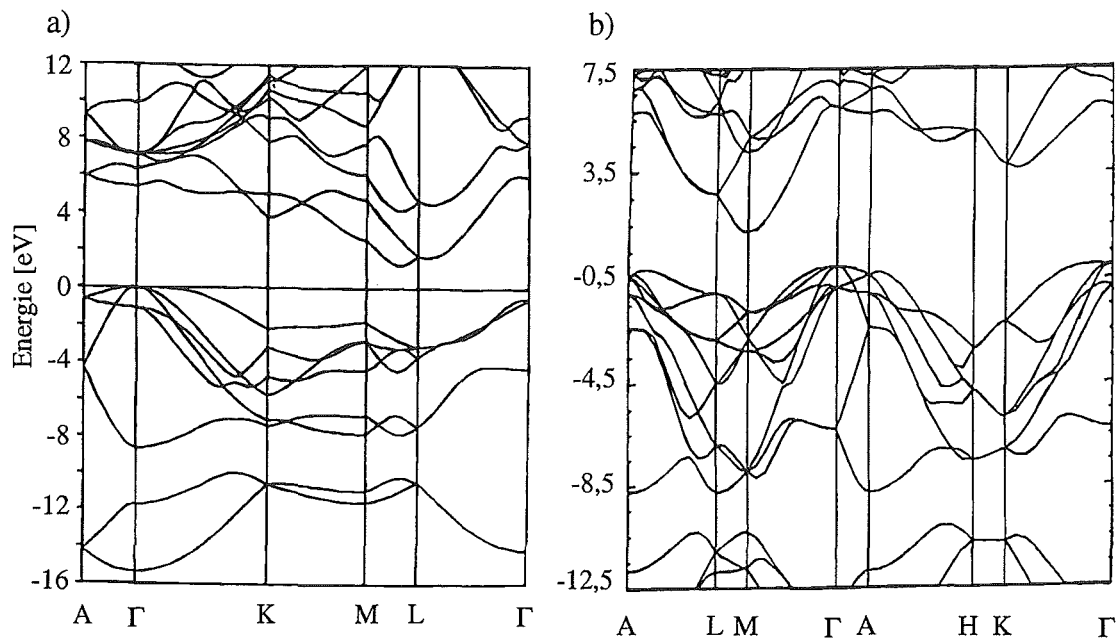


Abbildung 4.14: Auf die hexagonale Brillouin-Zone projizierte Bandstruktur von 3C-SiC a) nach Park et al. [69] bzw. b) nach Käckell et al. [77].

Abbildung 4.14 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für 3C-SiC, wobei die Energien der Zustände nicht mit Hilfe der GW Approximation korrigiert sind. Auf der Ordinate sind die Energien der elektronischen Zustände aufgetragen, dabei wurde bei Park das VBM als Energienullpunkt definiert. Käckell et al. geben die Energien in ihren Bandstrukturenberechnungen relativ zum Nullpunkt der von ihnen gewählten Pseudopotentiale an, wodurch bei ihren Rechnungen das VBM bei einer Energie von 2,5 eV liegt. Zur Vereinfachung der folgenden Betrachtungen wurden die Bandstrukturen von uns um -2,5 eV verschoben, so daß die Energie des VBMs bei 0 eV liegt. Auf der Abszisse ist die Richtung des $\mathbf{k}$ -Vektors der Zustände in der Brillouin-Zone des hexagonalen Gitters (siehe Abbildung 4.15 b) angegeben, wobei die Punkte mit hoher Symmetrie angegeben sind. Dabei wurde die Bandstruktur statt für die kubische Brillouin-Zone (Abbildung 4.15 a) als Projektion auf die hexagonale Brillouin-Zone dargestellt [69].

Die Valenzbandzustände, die bei einer gegebenen Anregungsenergie zur kohärenten resonanten Streuung beitragen, können mit Hilfe der Bandstrukturen graphisch ermittelt werden. Dazu geht man folgendermaßen vor (siehe Kapitel 2.3.2):

Zunächst bestimmt man die entsprechend der Anregungsenergie möglichen Zustände im CB. Die $\mathbf{k}$ -Vektoren dieser Zustände bestimmen, aufgrund der Impulserhaltung, den möglichen $\mathbf{k}$ -Vektor der Valenzbandelektronen, die den Rumpflochzustand auffüllen können. Die zugehörigen VB-Zustände liegen in der Bandstruktur senkrecht unterhalb der möglichen CB-Zustände und sind durch die Schnittpunkte der entsprechenden Senkrechten zu diesen CB-Zuständen mit den Elektronenbändern im VB gegeben.

Dies wurde in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 für eine Anregungsenergie von 100,46 eV in den beiden Bandstrukturen von 3C-SiC durchgeführt. Dabei ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils nur ein Teil der Brillouin-Zone angegeben. Die Unschärfe in der Anregung wurde hierbei zu 0,1 eV angenommen. Sie hängt zum einen von der Energieunschärfe der einfallenden Photonen ab, die bei unseren Messungen ca. 50 meV betrug, und zum anderen von der Lebensdauer des Rumpfloches. Es gibt experimentell ermittelte Werte für die Lebensdauer eines Si 2p-Rumpfloches in Molekülen. So wurde für Silan (SiH_4) von Bozek et al.[82] die Lebensdauer des Si 2p-Rumpfloches mit ~ 45 meV angegeben. Aufgrund dieser Werte wurde die Energieunschärfe von uns zu 0,1 eV abgeschätzt.

In Abbildung 4.16 b) und Abbildung 4.17 b) sind die zur XGIS beitragenden Bereiche in der Brillouin-Zone für eine Anregungsenergie von 102,17 eV eingezeichnet. Bei dieser Anregungsenergie findet sowohl L_3 - als auch L_2 -Anregung statt, weshalb in den Abbildungen jeweils zwei Energien für die CB-Zustände möglich sind, die um 0,6 eV (Spin-Bahn Aufspaltung des Si 2p-Niveaus) auseinanderlie-

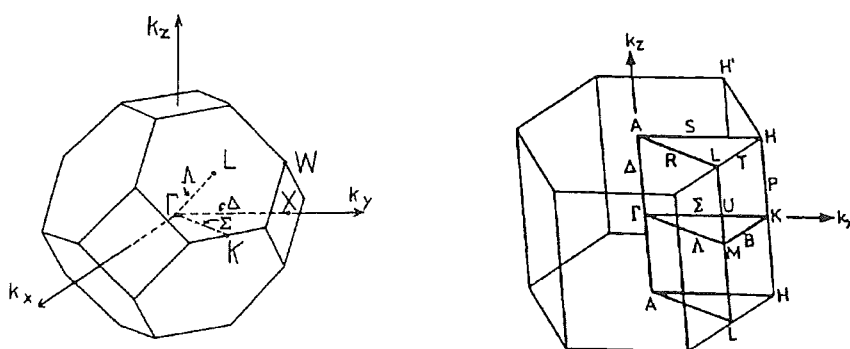


Abbildung 4.15: Brillouin-Zonen a) des kubisch-flächenzentrierten und b) des hexagonalen Gitters mit Symmetriepunkten (aus [83] bzw. [77]).

gen.

Durch den Vergleich mit den entsprechenden Spektren sollen nun die zwei verschiedenen Bandstrukturen diskutiert werden. Im weiteren wird das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 100,46 eV Spektrum 1 genannt, das mit 102,17 eV Anregungsenergie entsprechend Spektrum 2.

Die Valenzbandzustände, die zu Peak a im Spektrum 1 beitragen, könnten in der Bandstruktur von Park aus den beiden Elektronenbändern stammen, die bei ca. -6,9 und -7,8 eV verlaufen (siehe Abbildung 4.16 a). Wenn beide Bänder zu Spektrum 1 beitragen, so muß, da hierin nur ein Peak zu sehen ist, die Lebensdauererweiterung entsprechend groß sein. Dies würde für Spektrum 2 bedeuten, daß dort ebenfalls ein Peak an ungefähr der gleichen Stelle sein müßte, da nach der Bandstruktur bei 102,17 eV in beiden Bändern bei den gleichen Energien Zustände zu XGIS beitragen. Dies ist in Spektrum 2 nicht zu beobachten, sondern Peak a wandert bei höheren Anregungsenergie zu höheren Energien (siehe Abbildung 4.11).

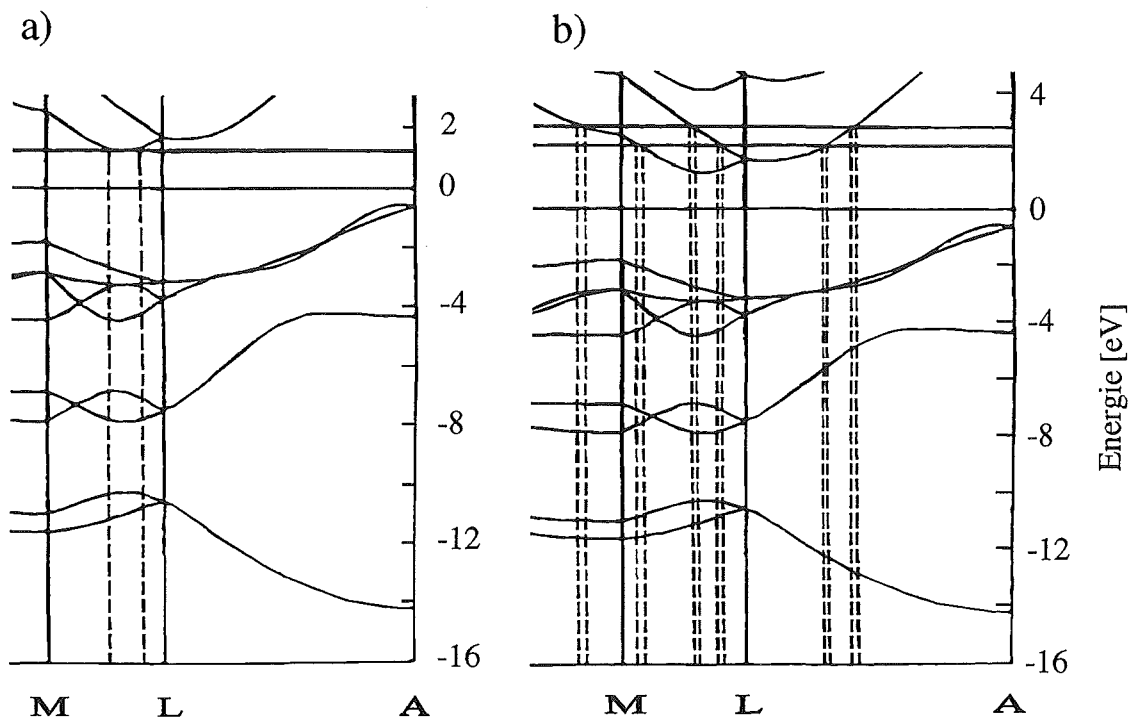


Abbildung 4.16: Ausschnitt aus der auf die hexagonale Brillouin-Zone projizierte Bandstruktur von 3C-SiC nach Park et al. [69]. Die eingezeichneten Linien begrenzen die Teile der Brillouin-Zone, die bei einer Anregungsenergie von a) 100,46 eV bzw. b) 102,17 eV zur Intensität der kohärenten Streuanteile beitragen (Einzelheiten hierzu im Text).

Nimmt man an, daß von den beiden Elektronenbändern eines sehr viel stärker in Si s-LPDOS zu sehen wäre, so müßte es dasjenige sein, das in Abbildung 4.16 a) die Zustände bei -7,8 eV beschreibt, da nur dieses bei höheren Anregungsenergien einen Shift von Peak a zu höheren Energien erklärt. Unter dieser Annahme kann jedoch der weitere Shift zu höheren Energien von Peak a nicht erklärt werden, da bei einer Anregungsenergie von 103,18 eV in der Bandstruktur von Park keine Zustände mit höheren Energien in dem Elektronenband erreicht werden. Auch sollte in Spektrum 2 Intensität bei -8,17 eV zu beobachten sein, da die entsprechenden Zustände in der Bandstruktur bei -7,8 eV zu XRIS beitragen sollten (siehe Abbildung 4.16 b). Auch eine Erklärung der Struktur d bei -5,7 eV in Spektrum 2 ist mit Hilfe der Bandstruktur von Park nicht möglich. In Abbildung 4.16 b) sind bei -5,5 eV zwar Zustände die zu XRIS beitragen sollten, diese sollten im Spektrum für 101,68 eV auch auftreten. Da sie dort CB-Zuständen entsprechen, die durch L_3 -Absorption erreicht werden, die bei dieser Anregungsenergie ca. dreimal stärker ist (siehe Tabelle 6.1 Seite 75) als die L_2 -Absorption, während dies bei 102,17 eV durch L_2 -Absorption geschieht, sollte Struktur d im Spektrum für 101,68 eV ausgeprägter sein, als bei 102,17 eV.

Die aus den Rechnungen von Käckell resultierende Bandstruktur von 3C-SiC weist gegenüber der von Park berechneten deutliche Unterschiede auf (siehe Abbildung 4.17). Die Zustände für die XRIS für Spektrum 1 sind in Abbildung 4.17 a abzulesen. Peak a läßt sich durch die drei Elektronenbänder erklä-

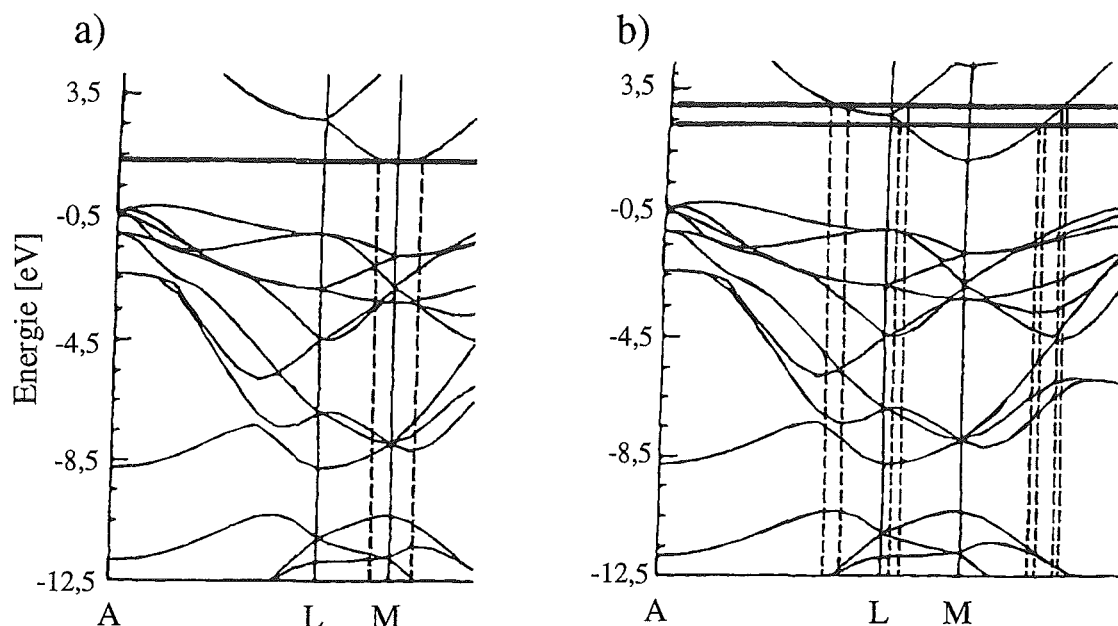


Abbildung 4.17: Ausschnitt aus der auf die hexagonale Brillouin-Zone projizierte Bandstruktur für 3C-SiC nach Käckell et al. [77]. Die eingezeichneten Linien begrenzen die Teile der Brillouin-Zone, die bei einer Anregungsenergie von a) 100,46 eV bzw. b) 102,17 eV zur Intensität der kohärenten Streuanteile beitragen (Einzelheiten hierzu im Text).

ren, die sich bei ca. -7,9 eV in einem Punkt zusammenlaufen. Der Shift von Peak a bei höheren Anregungsenergien läßt sich hier erklären, wenn nur die oberen beiden Bänder zur Si s-LPDOS beitragen. Für eine Anregungsenergie von 102,17 eV ergibt sich die in Abbildung 4.17 b dargestellte Situation. Mit der obigen Annahme tragen die Zustände bei -7,6 bis -8,2 eV und bei -8,7 eV nicht zur Si s-LPDOS bei und tragen daher nicht zu den gemessenen Spektren bei. Somit erklärt sich Peak a aus den Zuständen bei -6,9 bis -7,5 eV. Dies ergibt eine Energieverschiebung für Peak a von 0,7 eV zwischen diesen beiden Anregungsenergien, was die gemessene Verschiebung von 0,8 eV gut wiedergibt. Die Struktur d in Spektrum 2 wird durch die Elektronenbänder, die sich bei ca. -5,5 eV schneiden (siehe Abbildung 4.17 b) erklärt. Der Energieunterschied zu den Zuständen für Peak a beträgt 1,7 eV und stimmt ebenfalls mit dem gemessenen Wert von 1,6 eV gut überein. Da die CB-Zustände, die den VB-Zuständen bei -5,5 eV impulsmäßig entsprechen, über die L_3 -Absorption erreicht werden, tragen diese VB-Zustände zum XRIS-Spektrum bei 101,68 eV Anregungsenergie nicht bei. Somit ist Peak d in diesem Spektrum nicht gleichermaßen ausgeprägt, da dort nur die Zustände bei -5,5 eV aus dem Elektronenband zwischen L und M Intensität ergeben.

Im Bereich unterhalb des VBM ist in den Spektren in Abbildung 4.13, außer bei 102,17 eV Anregungsenergie, ein Maximum (c) zu sehen. Dies erklärt sich damit, daß bei diesen Anregungsenergien Zustände aus der oberen Elektronenbändern in der Nähe des A und Γ Punktes zu den Spektren beitragen. Daß Spektrum 2 im entsprechenden Energiebereich keine Intensität zeigt, kann daran liegen, daß ein zu großer inkohärenter Streuanteil abgezogen wurde.

Der Vergleich der beiden Bandstrukturechnungen für 3C-SiC ergibt, daß sich die XRIS-Spektren mit Hilfe der Rechnungen von Käckell erklären lassen, während dies mit denen von Park nicht möglich ist. Für die Diskussion der XRIS-Spektren von 4H- und 6H-SiC wird im folgenden nur die Bandstruktur von Käckell berücksichtigt.

4.4.2 4H- und 6H-SiC

Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 zeigen die XRIS-Spektren für 4H- bzw. 6H-SiC. Bei beiden Modifikationen werden die Spektren, wie auch bei 3C-SiC, durch einen Peak a dominiert. Im Gegensatz zu den hochenergetisch angeregten Spektren in Abbildung 4.9 zeigen sich in den XRIS-Spektren deutliche Unterschiede zwischen den drei SiC-Modifikationen. In Abbildung 4.18 ist dies am Beispiel der an der jeweiligen L_2 -Absorptionskante angeregten Spektren gezeigt. Hierbei zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Form von Peak a, dessen Breite mit steigender Hexagonalität der Probe zunimmt. Dabei ist bei 6H-SiC gegenüber 3C-SiC nur eine Zunahme auf der höherenergetischen Seite zu sehen, während dies für 4H-SiC auf beiden Seiten geschieht.

Abbildung 4.11 zeigt die Peakposition des Peaks a in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Bei beiden SiC-Typen wandert der Peak im Mittel bei höherer Anregungsenergie zu höheren Energien. Dies ist durch den Verlauf der beteiligten Elektronenbänder in den Bandstrukturen (siehe Abbildung 4.21) erklärbar.

Für 4H-SiC liegt das CBM im M-Punkt der Brillouin-Zone. Im Energiebereich von -6,5 bis -8,5 eV, in dem Peak a liegt, befinden sich vier Elektronenbänder. Die untersten beiden Bänder besitzen bei M ein Minimum, wodurch bei steigender Anregungsenergie die Zustände in diesen Bändern, die zu Peak a beitragen, bei höheren Energien liegen und Peak a sich somit zu höheren Energien verschiebt. Bei einer Anregungsenergie an der L_2 -Absorptionskante tragen diese untersten Zustände wiederum zu Peak a bei, was die Verschiebung der Peakposition bei 101,87 eV zu niedrigeren Energien in Abbildung 4.20 erklärt.

Bei 6H-SiC gilt die gleiche Erklärung, wobei die beteiligten Bänder die vier Bänder im Bereich von -6,7 eV bis -7,5 eV am M-Punkt der Brillouin-Zone sind. Dies würde auch die Verschiebung von Peak a um 0,4 eV, zu höheren Energien hin, erklären, die in Abbildung 4.11 für die jeweiligen Absorptionsenergien an den L_3 -Absorptionskanten abzulesen ist.

Aus den Bandstrukturen ergeben sich für die drei SiC-Typen bei der entsprechenden Anregungsenergie ($\Delta E \approx 0,1$ eV) der L_3 -Absorptionskante die Breite (FWHM) von Peak a zu ca. 0,8 eV bei 3C-, 1,1 eV bei 6H- und 2,5 eV bei 4H-SiC. Die äquivalenten Werte aus den XRIS-Spektren sind 1,3 eV, 1,7 eV und 2,9 eV.

In den XRIS-Spektren von 4H-SiC ist stets Intensität im Bereich von -5 bis 0 eV vorhanden, wobei sich jedoch keine deutlichen Strukturen abzeichnen. In den Spektren für 6H-SiC ist im gleichen Bereich kaum Intensität vorhanden. Der Grund hierfür ist aus den Bandstrukturen heraus nicht ablesbar, denn

da in diesem Bereich in den Gesamtspektren (Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8) Intensität vorhanden ist, und somit auch entsprechend s- bzw. d-LPDOS, sollten die entsprechenden Zustände in den Elektronenbänder auch zu den XRES-Spektren Intensität beitragen. Eine Erklärung dafür, daß dies in den Spektren in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 nicht gesehen wird, ist, daß die in den bei den jeweiligen Anregungsenergien beteiligten Bereichen der Brillouin-Zone liegenden Zustände nicht zur s- bzw. d-LPDOS beitragen. Um dies zu prüfen, sind daher Berechnungen der LPDOS notwendig, die man dann mit den Spektren vergleicht.

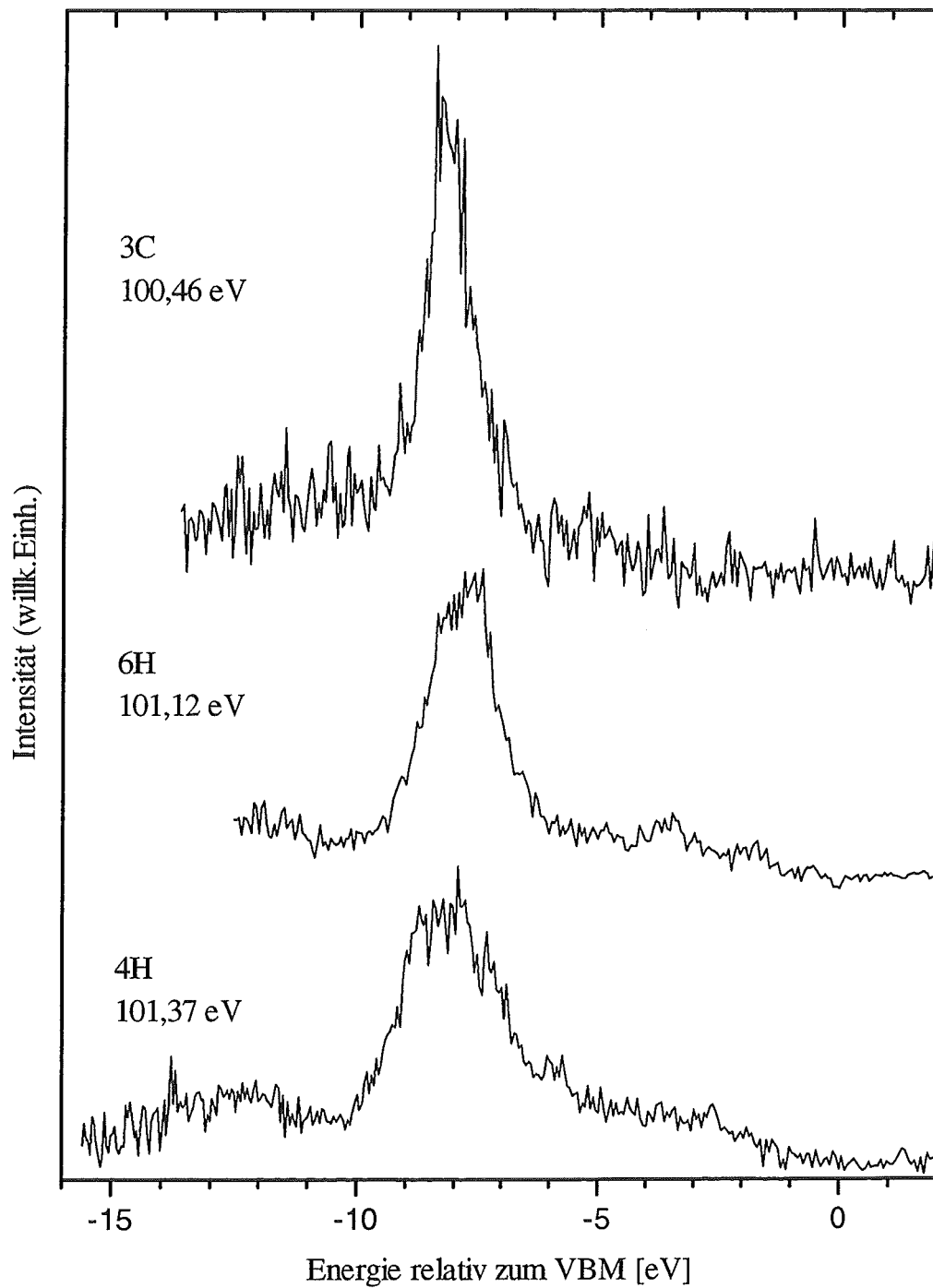


Abbildung 4.18: Vergleich der kohärenten XRES-Spektren mit Anregungsenergie an der L_3 -Absorptionskante für die drei Proben.

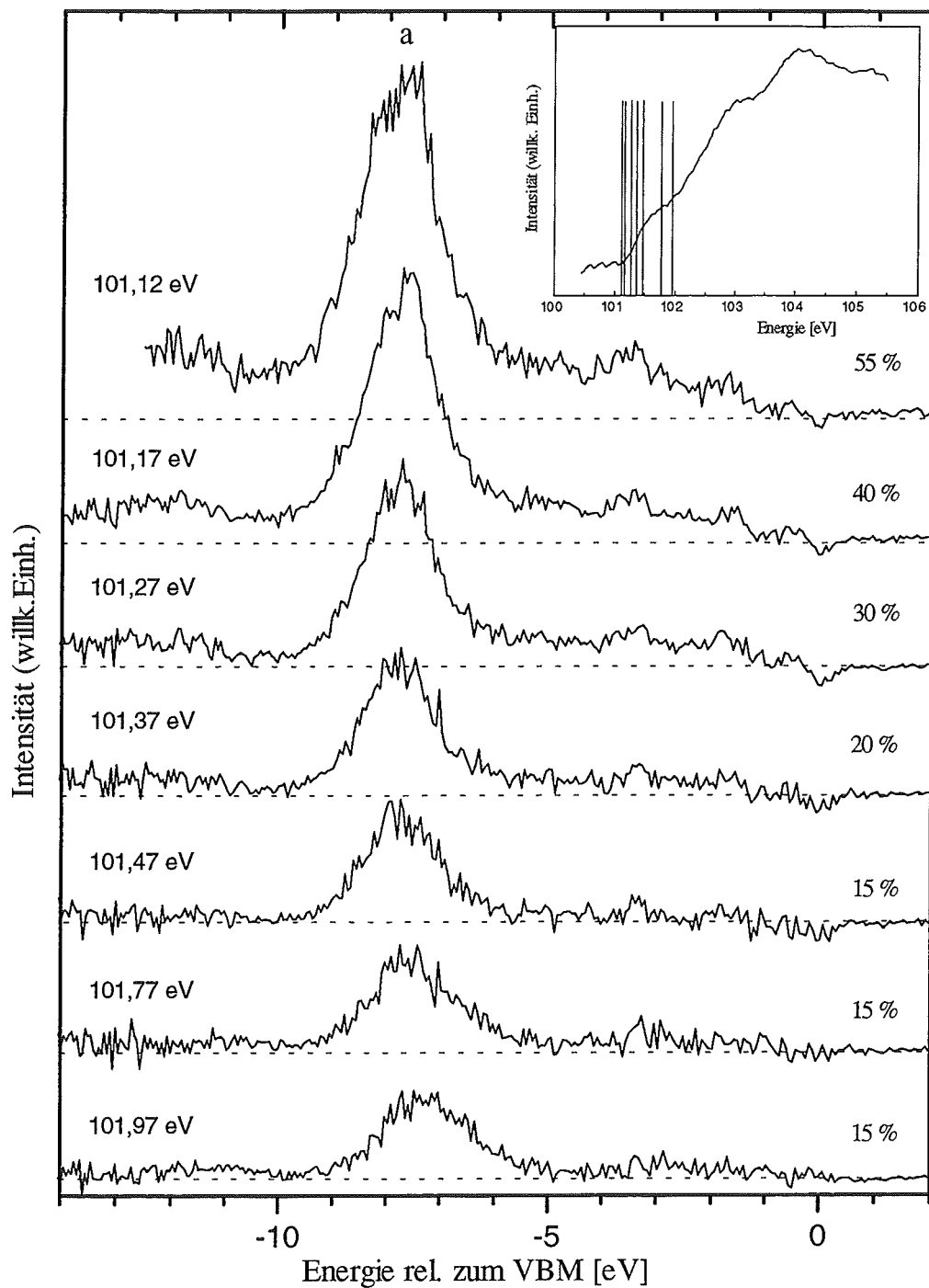


Abbildung 4.19: XRIS-Spektren des kohärenten Streuanteils für verschiedene Anregungsenergien bei 6H-SiC. Die Größe des Streuanteils an der Gesamtintensität ist für die einzelnen Anregungsenergien angegeben. Die Bestimmung des kohärenten Anteils in den SXE-Spektren wird im Text erläutert. Die kleine Graphik in der oberen Ecke zeigt die Lage der Anregungsenergien im Absorptionsspektrum.

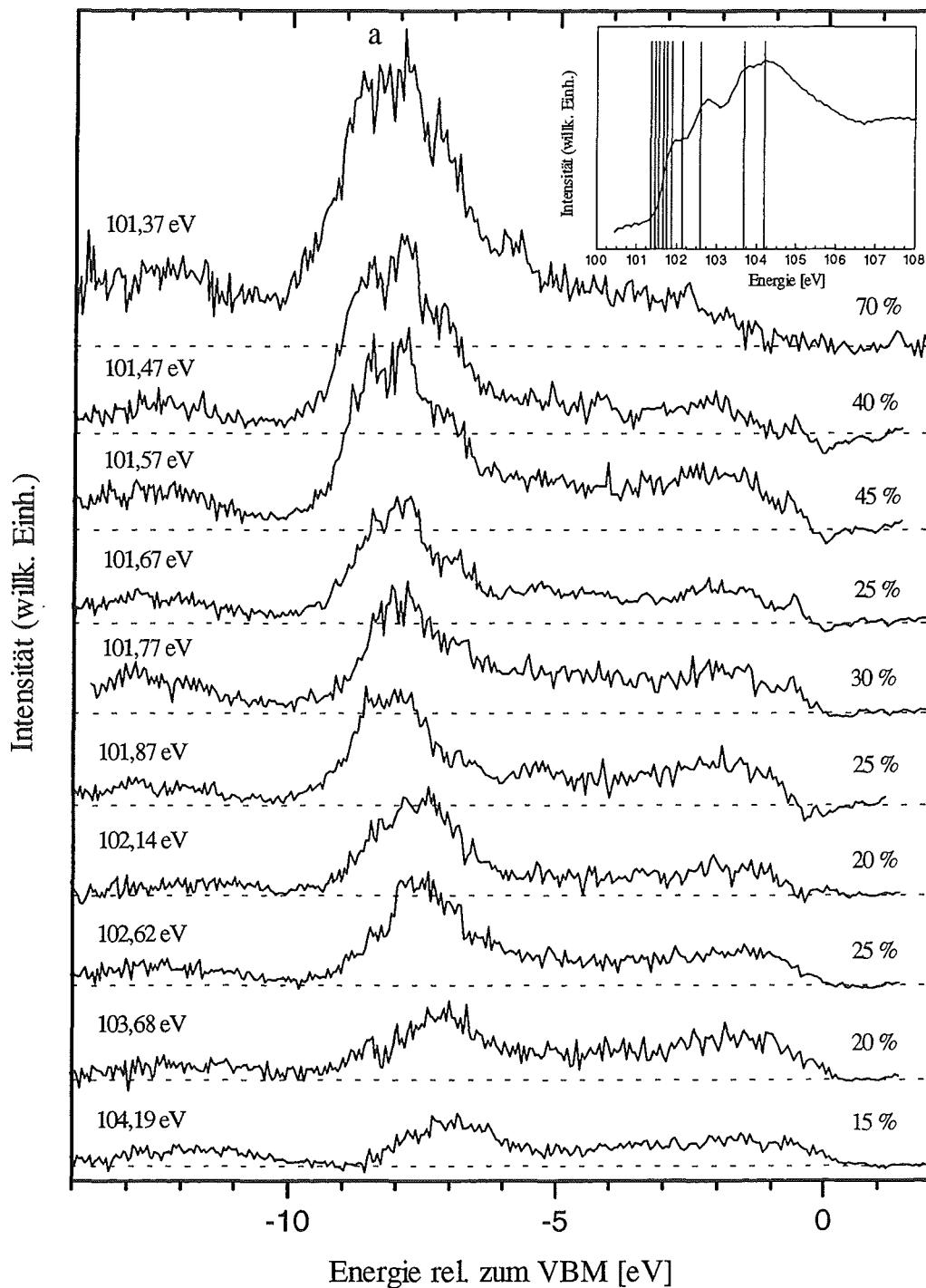
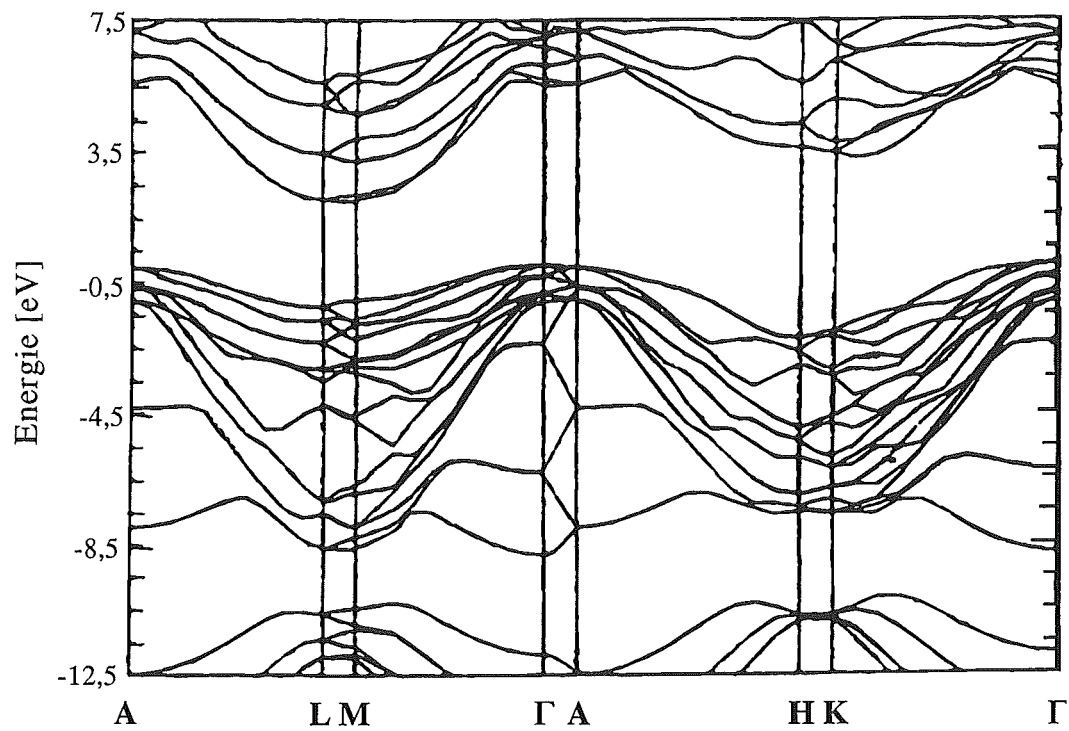


Abbildung 4.20: XPS-Spektren des kohärenten Streuanteils für verschiedene Anregungsenergien bei 4H-SiC. Die Größe des Streuanteils an der Gesamtintensität ist für die einzelnen Anregungsenergien angegeben. Die Bestimmung des kohärenten Anteils in den SXE-Spektren wird im Text erläutert. Die kleine Graphik in der oberen Ecke zeigt die Lage der Anregungsenergien im Absorptionsspektrum.

a) 6H-SiC



b) 4H-SiC

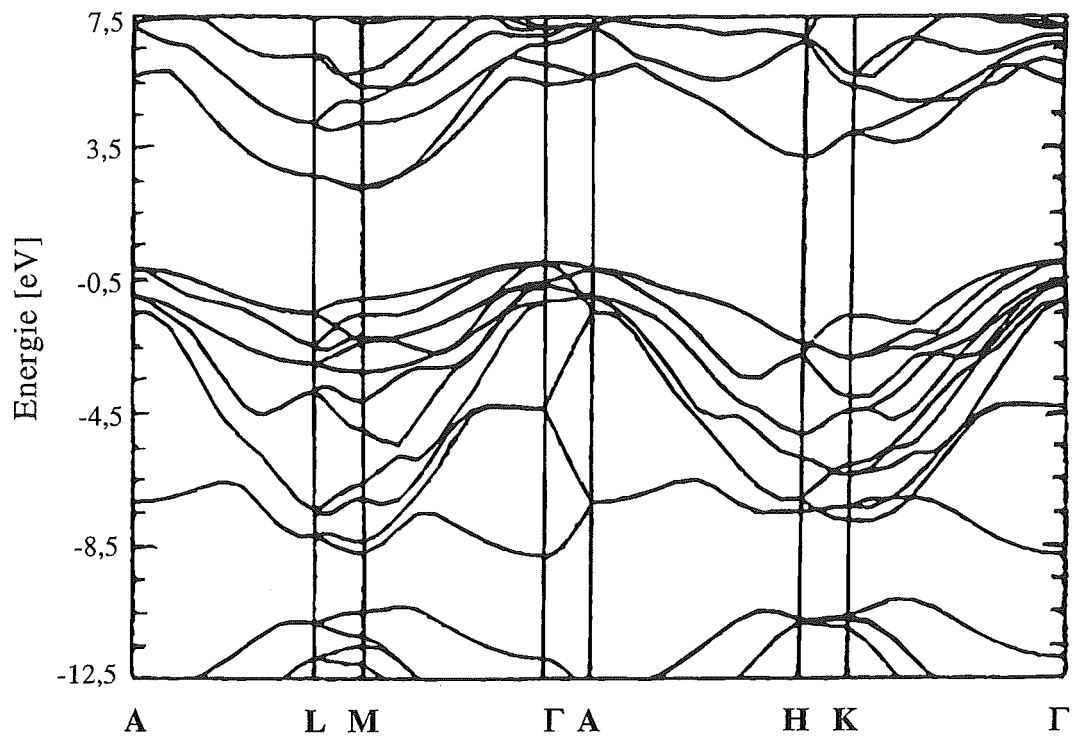


Abbildung 4.21: Bandstruktur von a) 6H- und b) 4H-SiC nach Käckell et al. Die Energieskala wurde um 2,5 eV verschoben, so daß die Energie des VBMs gleich Null ist.

5 Ergebnisse und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Messungen zur Bestimmung der elektronischen Struktur des VB und CB in Siliziumkarbid mit Hilfe der Weichröntgenspektroskopie an der Si $L_{2,3}$ -Absorptionskante durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, daß die SXE-Spektren eine deutliche Abhängigkeit bezügl. der Anregungsenergie aufweisen. Dies wurde für SiC erstmalig an der kubischen 3C- und der hexagonalen 6H- bzw. 4H-Modifikation gemessen. Die Abhängigkeit konnte im Rahmen der Theorie der XRIS erklärt werden.

Die gemessenen SXA- und hochenergetisch angeregten SXE-Spektren sind proportional zur Si s- und d-LPDOS des Leitungsbandes bzw. Valenzbandes. In den Messungen zeigten sich in den SXA-Spektren deutliche Unterschiede zwischen den drei Modifikationen, während die SXE-Spektren nur geringfügig voneinander abwichen.

Bei dem Vergleich des gemessenen hochenergetisch angeregten SXE-Spektren für 3C-SiC mit entsprechenden Literaturspektren zeigten sich keine erkennbaren Abweichungen. Die im Vergleich zu diesem Spektrum gesehenen Unterschiede für 6H-SiC wurden in einer früheren Messung, wahrscheinlich aufgrund der Anregung der C K-Absorption, deren dritte Ordnung in der Messung das Si $L_{2,3}$ -Spektrum überlagert, nicht gesehen. Dies wurde in unseren Experimenten durch die selektive Anregung mit Synchrotronstrahlung vermieden.

SXA- und SXE-Messungen an 4H-SiC sind im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt worden.

Ein Vergleich der Spektren von 3C-SiC mit Rechnungen der entsprechenden Si s-LPDOS von Li et al. zeigten nur geringe Übereinstimmung.

Weiterhin wurden die Spektren mit der von Park et al. angegebenen totalen DOS für die drei Modifikationen verglichen. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der DOS des CB, im Bereich bis ca. 5 eV oberhalb des VBM, und den entsprechenden SXA-Spektren. Im Bereich des VB, das durch eine Bandlücke in zwei Teilbänder geteilt ist, kann die DOS den Verlauf des Spektrums im unteren Teil des VB gut erklären. Das bedeutet, daß die Zustände in den unteren Teilen des VB und CB hauptsächlich s-artige Symmetrie besitzen.

Die Bandlücke zwischen den zwei Teilbändern des Valenzbandes liegt in den Bandstrukturrechnungen im Vergleich mit den entsprechenden Spektren bei etwas zu hohen Energien. Die DOS des oberen VB zeigt bei Park et al. große Unterschiede zwischen den drei SiC-Modifikationen, was in den Spektren nicht zu sehen ist. Dies resultiert daraus, daß in diesem Energiebereich die VB Zustände hauptsächlich p-artige Symmetrie besitzen.

Die bei den drei Modifikationen gemessenen kleinen Unterschiede in den hochenergetisch angeregten Spektren sind aufgrund der Zustände mit p-artiger Symmetrie nicht durch den Vergleich mit der totalen DOS zu erklären, sondern nur mit entsprechende Rechnungen der LPDOS.

Aus den SXA- und SXE-Spektren wurden, mittels der L_3 -Absorptions- bzw. Emissionskanten, die Bandlücken zwischen VB und CB ermittelt. Dabei ist zu sehen, daß sich die unterschiedlichen Größen der Bandlücken hauptsächlich aus den unterschiedlichen Energiewerten der L_3 -Absorptionskanten ergaben. Dem entspricht, daß sich in den SXE-Spektren bezüglich der Energie der Valenzbandoberkante kaum Unterschiede ergaben, während die Absorptionsspektren der drei Modifikationen sehr unterschiedlich sind. Die Bandlücken ergaben sich zu 2,2 eV für 3C-, 2,89 eV für 6H- und 3,29 eV für 4H-SiC, mit einem Fehler von $\pm 0,1$ eV. Dies stimmt mit den entsprechenden Literaturwerten sehr gut überein.

Nachdem die DOS Rechnungen von Park mit den hochenergetisch angeregten SXE-Spektren gut übereinstimmten, wurden die entsprechenden Bandstrukturen mit den übrigen SXE-Spektren verglichen, deren Anregungsenergien in der Nähe der L_3 -Absorptionskanten lagen. Nach der Theorie der XRIS setzen sich diese Spektren demnach aus einem kohärenten und einem nichtkohärent gestreuten inelastischen Anteil zusammen. Dabei folgt aus der Impulserhaltung, daß, unter Vernachlässigung der Impulse der beteiligten Photonen, das Leitungselektron und das Valenzloch des Endzustandes bei der kohärenten Streuung den gleichen k -Vektor besitzen. Da bei einer gegebenen Anregungsenergie nur CB-Zustände mit bestimmten k -Vektoren erreicht werden, tragen bei der kohärenten Streuung nur die VB-Zustände mit den entsprechenden k -Vektoren bei. Da die SXE-Spektroskopie zudem elementspezifisch ist und andererseits eine bezügl. der Drehimpulssymmetrie partielle DOS bestimmt, ist durch die XRIS eine sehr genaue Untersuchung der Bandstruktur eines Festkörpers möglich.

Durch Bestimmung des nichtkohärenten Anteils über das L_3 -Spektrum bei einer Anregungsenergie von 148,81 eV war es möglich, aus den niedrigangeregten Spektren die entsprechenden XRIS-Spektren zu ermitteln. Der prozentuale Anteil der XRIS konnte somit bestimmt werden. Er lag bei Anregungsenergien an der L_3 -Absorptionskante für 4H- bei 70 %, für 3C- bei 65 % und für 6H-SiC bei 55 %. Für höhere Anregungsenergien fand sich eine starke Abnahme des XRIS Anteils. Der Verlauf ist bei allen drei Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit ungefähr gleich, bei Anregungsenergien ab etwa 0,5 eV oberhalb der L_3 -Absorptionskante ist der XRIS-Anteil auf 15 - 20 % abgefallen.

In den XRIS-Spektren zeigen sich deutliche Unterschiede, sowohl für unterschiedliche Anregungsenergien bei derselben Probe, als auch zwischen den Proben. Dies wurde versucht anhand der Bandstrukturechnungen von Park et al. qualitativ zu erklären. Dabei ergab sich, daß die XRIS-Spektren im Rahmen der Bandstrukturechnungen nicht ausreichend erklärt werden konnten, obwohl die daraus berechnete DOS die SXA- und hochenergetisch angeregten SXE-Spektren gut beschrieb. Mit einer Bandstrukturechnung von Käckell et al., zu der jedoch keine DOS veröffentlicht wurde, ist es möglich, die energetische Position der Strukturen in den XRIS-Spektren abzuleiten.

Die Messungen in dieser Arbeit haben gezeigt, daß es durch die XRIS möglich ist, nicht nur die Zustandsdichte von Festkörpern zu untersuchen, sondern auch seine Bandstruktur. Eine Voraussetzung hierfür ist eine kontinuierlich variierbare, energetisch schmale Anregungsenergie, wie sie die Syn-

chrotronstrahlung bietet. Für die Auswertungen solcher Messungen ist es notwendig, daß nicht nur die Bandstruktur bzw. die DOS der untersuchten Materialien berechnet werden, sondern auch die aus den jeweiligen Anregungsenergie folgenden XRIS-Spektren. Dafür müßte vor allem auch die LPDOS berechnet werden. Somit ist eine enge Zusammenarbeit zwischen der Theorie und dem Experiment notwendig, um diese neue Untersuchungsmethode der Bandstruktur richtig zu nutzen.

Als weiterführende experimentelle Arbeiten an SiC sind vor allem Messungen an der C K- und Si K-Absorptionskante, die die hier beschriebenen Meßdaten ergänzen, angebracht.

6 Anhang

6.1 Synchrotronstrahlung

Beschleunigt man elektrisch geladene Teilchen, so emittieren diese Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung. Dieses Prinzip wird in vielen technischen und wissenschaftlichen Anwendungen ausgenutzt, z.B. mittels Antennen oder als Bremsstrahlung in Röntgenröhren. Die Abstrahlcharakteristik eines sich auf einer Kreisbahn bewegenden Elektrons wurde schon Ende des 19ten Jahrhunderts von J. Larmor untersucht [84] und ist in Abbildung 6.1 a) wiedergegeben. Aufgrund der Lorentztransformation ändert sich diese Abstrahlcharakteristik im Laborsystem des Beobachters jedoch drastisch, wenn sich das Teilchen mit relativistischen Geschwindigkeiten v ($\beta = v/c \approx 1$) bewegt. Dieser Fall ist in Abbildung 6.1 b) wiedergegeben. Die Strahlung wird dabei vollständig in Form eines Kegels, dessen Achse in der Bahnebene des Teilchens, tangentiell in dessen Bewegungsrichtung liegt, abgegeben. In der Bahnebene ist die Strahlung dabei linear polarisiert (Polarisationsvektor parallel zur Bahnebene). Oberhalb bzw. unterhalb der Bahnebene ist sie zirkular polarisiert.

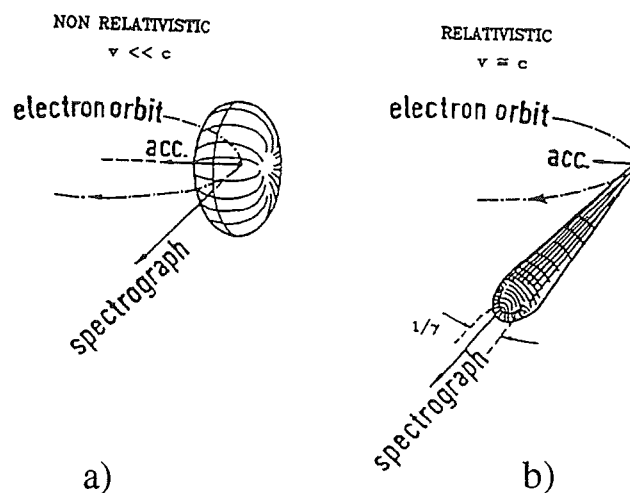


Abbildung 6.1: Abstrahlungscharakteristik eines nichtrelativistischen (a) bzw. relativistischen (b) Elektrons im Laborsystem ($\gamma = E/mc^2$).

Experimentell wurde diese Art der Strahlung, nachdem sie theoretisch vorausgesagt worden war, zum ersten Mal in den vierziger Jahren beobachtet. Man nannte diese Art der Strahlung dann Synchrotronstrahlung, was auf einen Typ von Beschleunigern (Synchrotron) zurückgeht, mit dem sie erzeugt werden kann. Zunächst war die Synchrotronstrahlung nur ein Abfallprodukt bei der Erzeugung hochenergetischer Teilchen. Mittlerweile wird sie in Speicherringen, in denen hochrelativistische Teilchen zirkulieren, gezielt erzeugt und für Experimente genutzt. Dabei wird den Teilchen die bei jedem Umlauf abgestrahlte Energie durch Nachbeschleunigung in Hohlraumresonatoren wieder zugeführt. Dadurch ist es

möglich, daß die Teilchen über mehrere Stunden im Speicherring umlaufen und Synchrotronstrahlung erzeugt wird.

Neben den Ablenkmagneten, die dazu benötigt werden, die Teilchen auf ihrer geschlossenen Bahn zu halten, und mit deren Hilfe zunächst die Synchrotronstrahlung erzeugt wurde, wurden weitere spezielle Magnetanordnungen entwickelt. Diese sog. Wiggler und Undulatoren dienen nur zur Strahlungserzeugung, ohne die Bewegungsrichtung der Teilchen insgesamt zu ändern. Abbildung 6.2 zeigt schematisch die dafür benutzten Magnetanordnungen. Ein Teilchen, daß eine solche Anordnung durchfliegt, wird periodisch senkrecht zu seiner ursprünglichen Flugrichtung ausgelenkt. Dabei strahlt es Synchrotronstrahlung ab, die in einen kleinen Raumwinkel in Richtung der z-Achse in Abbildung 6.2 emittiert wird. Bei einem Undulator sind die Magnete im Gegensatz zum Wiggler so angeordnet, daß die entlang der Flugbahn des Teilchens in z-Richtung emittierte Strahlung für bestimmte Wellenlängen positiv interferiert. Dies ist in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Durch die Interferenz besitzt das Strahlungs-

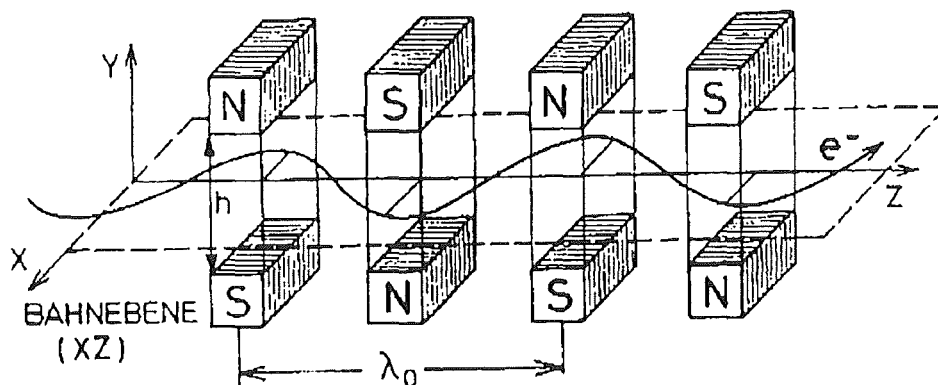


Abbildung 6.2: Magnetanordnung und daraus resultierende Flugbahn eines Elektrons in einem Wiggler oder Undulator (aus [85]).

spektrum eines Undulator scharfe Intensitätsmaxima bei bestimmten Wellenlängen. Für eine genauere Diskussion dieser Phänomene wird auf die angegebene Literatur [35,36,86] verwiesen.

Die von den Ablenkmagneten bzw. Wiggler oder Undulatoren emittierte SR besitzt ein kontinuierliches Spektrum. Durch den Einsatz von geeigneten Monochromatoren kann dann auch monochromatische SR erzeugt werden. Je nach Wellenlänge bzw. Energie der gewünschten SR, werden dabei Gitter (bis ca. 2 keV Photonenenergie) oder Kristalle (ab ca. 0,8 keV) als wellenlängen- bzw. energiedispersive Elemente benutzt.

Die quantitative Charakterisierung einer Strahlenquelle geschieht mit Hilfe der Größen Fluß, spektrale Strahlstärke (auch Brightness) und Brillanz. Dabei bezeichnet der Fluß $F(E)$ die totale Intensität der Quelle in einem Spektralbereich, die spektrale Strahlstärke $F(E, \Psi)$ den Fluß pro Raumwinkel und die Brillanz $F(E, \Psi, x, y)$ die spektrale Strahlstärke bezogen auf die effektive Quellgröße.

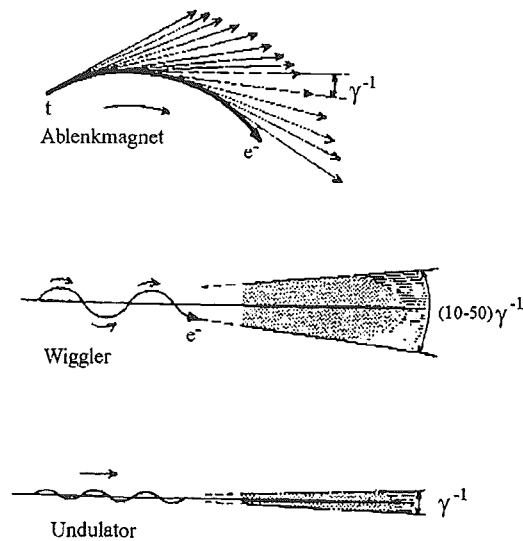


Abbildung 6.3: Abstrahlung von Synchrotronstrahlung an einem Ablenkmagneten, einem Wiggler und einem Undulator ($\gamma = E/mc^2$) aus Ref. [85].

Die Einheiten ergeben sich zu:

$$F(E): \frac{\text{Photonen}}{s \cdot 0,1\% \Delta E / E}$$

$$F(E, \Psi): \frac{\text{Photonen}}{s \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0,1\% \Delta E / E}$$

$$F(E, \Psi, x, y): \frac{\text{Photonen}}{s \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0,1\% \Delta E / E}$$

In Abbildung 6.4 ist die Brillanz für verschiedene Strahlungsquellen im Wellenlängenbereich von 10^{-1} bis $10^4 \text{ \AA}$ dargestellt. Dabei ist zu sehen, daß die Synchrotronstrahlungsquellen über einen weiten Wellenlängenbereich die höchste Brillanz besitzen und nur im Bereich oberhalb von $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ von Lasern übertroffen werden. Als nächste Generation der Synchrotronstrahlungsquellen sind „Freie Elektronenlaser“ (FEL) geplant und auch schon im Bau. Nähere Informationen hierzu und eine ausführliche Herleitung und Beschreibung der Physik und Technik der Synchrotronstrahlung und -erzeugung ist in den Referenzen [35,36,86]

Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Experimente, wurden an der Undulatorbeamline BW3 des Speicherrings DORIS III am Deutschen Elektronensynchrotron in Hamburg durchgeführt. Der verwendete Monochromator ist ein modifizierter Typ des SX-700 und wurde von R. Reininger et al. entworfen [87]. Als Strahlungsquelle bei DORIS III dienen Positronen mit einer Energie von 4,5 GeV. Der Speicherring besitzt einen Umfang von etwa 300 m und liefert bei einem durchschnittlichen Anfangsstrom von

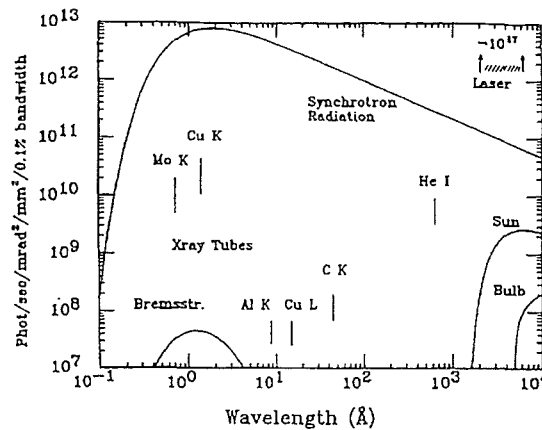


Abbildung 6.4: Brillanz einiger Strahlungsquellen aus [85].

120 mA über mehrere Stunden hinweg SR. Er wird mit Positronen betrieben, da ein Positronenstrahl durch die Wechselwirkung mit den im Ring vorhandenen positiven Restgasionen nicht so stark gestreut wird wie ein entsprechender Elektronenstrahl und daher die Lebenszeit des Strahls größer ist.

6.2 Berechnung der Einzelspektren

Die SXA-Spektren und hochenergetisch angeregten SXE-Spektren bestehen aus einer Überlagerung der entsprechenden L_2 - und L_3 -Spektren. Unter der Voraussetzung, daß die Spektren um 0,6 eV (Spin-Bahn-Aufspaltung der Si 2p-Niveaus) und einem Intensitätsverhältnis zwischen L_3 - und L_2 -Spektren von zwei zu eins (aufgrund der Zahl der Zustände für das $2p_{3/2}$ bzw. $2p_{1/2}$ -Niveau), ergibt sich das Gesamtspektrum $G(E)$ zu

$$G(E) = 2 \cdot S_{L_3}(E) + S_{L_2}(E + 0,6), \quad (43)$$

wobei S die entsprechenden Einzelspektren von L_2 bzw. L_3 sind.

Daher können nun unter der Voraussetzung, daß der Funktionswert der Einzelspektren in einem Intervall von 0,6 eV bekannt ist, die Einzelspektren, beginnend an einer Grenze des Intervalls, rekursiv berechnet werden.

Dies ist für die betrachteten $L_{2,3}$ -Spektren durchgeführt, wobei in den Absorptionsspektren unterhalb der L_3 -Absorptionskante die Intensität verschwindet und die Berechnungen von dort ausgehend durchgeführt wurden. Bei den SXE-Spektren wurde ebenfalls bei dem niederenergetischen Ende des Spektrums begonnen, wobei das Intervall von 0,6 eV unterhalb der Spektren jeweils linear interpoliert wurde. Die so berechneten Spektren entsprechen den L_3 -Spektren. Als Probe wurden dann diese Spektren mit den entsprechend 0,6 eV verschobenen und intensitätsmäßig durch zwei dividierten L_2 -Spektren addiert und

mit den gemessenen verglichen. Dabei ergaben sich keine Abweichungen. Die Berechnung wurde mit Hilfe eines kurzen Computerprogrammes, Programmiersprache „Microsoft QuickBasic“, durchgeführt.

6.3 Energieeichung und Auflösung in den SXE-Spektren

Die Energieeichung der SXE-Spektren wurde direkt mittels der Synchrotronstrahlung durchgeführt. Dazu wurden jeweils vor und nach den einzelnen Messungen ein Eichspektrum aufgenommen. Dabei wurde SR mit vier unterschiedlichen Energien über die Probe in das Spektrometer hineinreflektiert. Die Positionen der vier Energien bezügl. ihrer Position (d.h. Kanal) auf dem Detektor wurde bestimmt und mit diesen vier Wertepaaren eine Parabel gefittet, die die Beziehung zwischen der Position und der Energie beschreibt. Durch den Vergleich der Eichung vor und nach einer Messung konnte ebenso eine mögliche Verschiebung bestimmt werden. Für die Messungen wurden keine solche Verschiebungen beobachtet.

Weiterhin konnte mit den Eichmessungen die Energieauflösung der Messungen bestimmt werden. Aufgrund der planaren Form des Detektors, wodurch die Oberfläche nur an max. zwei Punkten auf dem Rowlandkreis liegt, ist dabei die Auflösung über die gesamte Detektorlänge (20 mm) nicht konstant.

Für die Bestimmung der Auflösung des Spektrometers bei den Messungen wurden die Peaks der Eichspektren mit einer Gaußfunktion gefittet und die FWHM der Fitkurven bestimmt. Dies ergab, daß über die Detektorlänge die max. Auflösung bei ca. 0,15 eV lag und die schlechteste Auflösung ca. 0,25 eV betrug. In den Messungen wurde der Detektor so plaziert, daß die Auflösung auf der hochenergetischen Seite, d.h. an der VB-Kante und dem oberen Energien des Leitungsbandes, maximal war ($\leq 0,2$ eV). Entsprechend ist die Auflösung bei niedrigeren Energien, d.h. im unteren VB-Bereich schlechter, was jedoch aufgrund der höheren Lebensdauerverbreiterung der Strukturen in diesem Bereich toleriert werden kann.

6.4 Verhältnis von L_2 - zu L_3 -Absorption

Tabelle 6.1: Verhältnis von L_2 - zu L_3 -Absorption bei 3C-, 4H- und 6H-SiC für verschiedene Anregungsenergien.

3C-SiC					
Anregungsenergie [eV]	101,67	102,17	103,18	103,68	107,21
L_3/L_2 -Absorption	3,07	3,68	3,34	2,94	1,79
4H-SiC					
Anregungsenergie [eV]	102,62	103,68	104,19		
L_3/L_2 -Absorption	2,84	2,63	2,24		
6H-SiC					
Anregungsenergie [eV]	101,97				
L_3/L_2 -Absorption	4,45				

7 Quellenverzeichnis

- [1] O.-A. Neumüller, „Basis-Römp: Taschenbuch der Chemie, ihrer Randgebiete und Hilfswissenschaften“, Band 2, 1. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1977, Seite 627.
- [2] Ch. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, 9. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1991, Seite 222.
- [3] J. H. Hubbell, H. A. Grimm und I. Øverbø, J. Phys.Chem. Ref. Data **9**, 1023 (1980).
- [4] P. A. Ivanov und V. E. Chelnokov, Semicond. Sci. Technol. **7**, 863 (1992).
- [5] W. v. Münch in: Landolt-Börnstein, herausgegeben von O. Madelung, M. Schulz und H. Weiss, Neue Serie, Band 17, Teilband c, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1984, Seite 404.
- [6] R. W. Keyes, „Silicon Carbide“, University of South Carolina Press, Columbia, S. C., 1974, Seite 534.
- [7] A. Johnson, RCA Rev. **26**, 163 (1965).
- [8] H. Matsunami, Physica B **185**, 65 (1993).
- [9] V. M. Airaksinen, J. Kaitila, H. Niemi, J. Lahtinen und J. Saarilahti, Physica Scripta **T54**, 205 (1994).
- [10] A. Addamiano und P. Klein, J. Cryst. Growth **70**, 291 (1984).
- [11] S. Karmann, C. Haberstroh, F. Engelbrecht, W. Suttrop, A. Schöner, M. Schadt, R. Helbig, G. Pensl, R. A. Stein und S. Leibenzeder, Physica B **185**, 75 (1993).
- [12] O.-A. Neumüller, Basis-Römp: „Taschen-Lexikon der Chemie, ihrer Randgebiete und Hilfswissenschaften“, Band 2 M-Z, 1. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1977
- [13] S. Wieder, „The foundations of Quantum Theorie“, Academic Press, New York and London, 1973.
- [14] D. A. Goodings and R. Harris, J. Phys. C **2**, 1808 (1969).
- [15] T. Jarlborg and P.O. Nilsson, J. Phys. C **12**, 265 (1978)
- [16] J.-E. Rubensson, „Electronic structure determination by soft x-ray emission spectroscopy“ in: 23. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1992)
- [17] S. Eisebitt, „Electronic and Geometric Structure of Buried COSi_2 Layers investigated with Photon-in Photon-out Spectroscopies“, Diplomarbeit, Universität zu Köln, erschienen in: Berichte des Forschungszentrum Jülich, Jül 2715 (1993)
- [18] U. von Barth and G. Grossman, Phys. Rev. B **25**, 5150 (1982)
- [19] J.-E. Rubensson, N. Wassdahl, G. Bray, J. Rindstedt, R. Nyholm, S. Cramm, N. Mårtensson and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. **60**, 1759 (1988)
- [20] N. Wassdahl, J.-E. Rubensson, G. Bray, P. Glans, P. Bleckert, R. Nyholm, S. Cramm, N. Mårtensson and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. **64**, 2807 (1990)
- [21] J.-E. Rubensson, D. Mueller, R. Shuker, D. L. Ederer, C. H. Zhang, J. Jia and T. A. Callcott, Phys. Rev. Lett. **64**, 1047 (1990)
- [22] Y. Ma, Phys. Rev. B **49**, 5799 (1994)
- [23] J. J. Sakurai, „Advanced Quantum Mechanics“, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA (1967), Kapitel 2

- [24] M. Blume, J. Appl. Phys: **57**, 3615 (1985)
- [25] E. A. Stern and S. M. Heald in: „*Handbook on Synchrotron Radiation*“, Band 1B, E.-E. Koch (Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983, Seite 955ff.
- [26] Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P. D. Johnson, J.-E. Rubensson, T. Böske, W. Eberhardt and S. D. Kevan, Phys. Rev Lett. **69**, 2598 (1992)
- [27] P. D. Johnson and Y. Ma, Phys. Rev. B **49**, 5024 (1994)
- [28] F. Bassini and M. Altarelli in: „*Handbook on Synchrotron Radiation*“, E.-E. Koch (Hrsg.), North Holland, Amsterdam, 1983, Band 1a, Seite 463
- [29] G. D. Mahan, Phys. Rev B **15**, 4587 (1977)
- [30] C.-O. Almbladh, Phys. Rev B **16**, 4343 (1977)
- [31] W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, K. E. Miyano, D. L. Ederer, D. R. Mueller and C.-C. Kao, Phys. Rev. B **47**, 140 (1993)
- [32] K. E. Miyano, D. L. Ederer, T. A. Callcott, Q.-Y. Dong, J. J. Jia, L. Zhou and D. R. Mueller, Phys. Rev. B **49**, 5929 (1994)
- [33] S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, M. Nicodemus, T. Böske, S. Blügel, W. Eberhardt, K. Radermacher, S. Mantl and G. Bihlmayer, Phys. Rev. B **50**, 18330 (1994)
- [34] C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin und T. Möller, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **337**, 603, (1994).
- [35] E.E. Koch (Hrsg.), „*Handbook on Synchrotron Radiation*“, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- [36] 23. IFF-Ferienkurs, „*Synchrotronstrahlung zur Erforschung der Materie*“, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1992.
- [37] D. Vaughan (Hrsg.), „*x-ray data booklet*“, 2. Auflage, Lawrence Berkley Laboratory, University of California, April 1986.
- [38] J.-E. Rubensson, H. Feilbach, T. Böske, S. Eisebitt, J. Lauer, J. Lüning und W. Eberhardt, to be published.
- [39] C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 212 (1974).
- [40] W. Clemens, „*Magnetic Circular Dichroism and Resonant X-Ray Scattering at the $L_{2,3}$ Absorption Edges of 3d-Transition Metals in Magnetic Layer-Systems*“, Dissertation, Universität zu Köln, erschienen als: Bericht des Forschungszentrum Jülich, Jül-2994 (December 1994).
- [41] J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown und P. Eisenberger, Solid State Comm. **23**, 679, (1977)
- [42] C. Blessing, „*Bestimmung optischer Konstanten durch winkelabhängige Reflektivitäts und Photoemissionsmessungen mit VUV-Synchrotronstrahlung*“, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Interner Bericht DESY F-41, HASYLAB 88-11 (1988).
- [43] J. A. R. Samson, „*Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1967.
- [44] J. Nordgren, H. Ågren, C. Nordling und K. Siegbahn, Ann. Acad. Reg. Sci. Ups. **21**, 21 (1978).
- [45] J.L. Wiza, Nucl. Instrum. and Methods **162**, 587, (1979)
- [46] R. L. Green und K. B. Blodgett, J. Am. Ceramic Soc. **31**, 89 (1948).

- [47] C. Firmani, E. Ruiz, C. W. Carlson, M. Lampton und F. Paresce, *Rev. Sci. Instr.* **53**, 570 (1979)
- [48] G. W. Fraser, M. A. Barstow, J. F. Pearson, M. J. Whiteley und M. Lewis, *Nucl. Instrum. & Methods* **224**, 272 (1984).
- [49] D. G. Simons, G. W. Fraser, P. A. J. de Korte, J. F. Pearson und L. de Jong, *Nucl. Instrum. & Methods* **A261**, 579 (1987).
- [50] H. Hagedorn, „*Inbetriebnahme und Test eines orts- und zeitauflösenden Photonendetektors für hochaufgelöste Lumineszenzspektroskopie*“, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Interner Bericht DESY F41, HASYLAB 89-10 (1989).
- [51] J. Lüning, „*Soft X-Ray Spectroscopy of Porous Silicon and Potassium Halides*“, Diplomarbeit, Universität zu Köln, erschienen als: Bericht des Forschungszentrum Jülich, Jül 3064 (May 1995)
- [52] C. Lorenz, „*Entwurf, Aufbau und Charakterisierung eines Spektrometers für weiche Röntgenfluoreszenz von Metallen in der Gasphase*“, Dissertation, Universität Hamburg, Interner Bericht DESY, HASYLAB 93-07 (1993).
- [53] W. von Münch in: Landolt-Börnstein, herausgegeben von O. Madelung, M Schulz und H. Weiss, Neue Serie, Band 17, Teilband a, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982, Seite 133.
- [54] Ch. Kittel: „*Einführung in die Festkörperphysik*“, 9. Auflage, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, Wien, 1991, Seite 41.
- [55] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **32**, 64 (1947).
- [56] Ralph W. G. Wyckoff: „*Crystal Structures*“, Second Edition, Vol. 1, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1982, Seite 113ff.
- [57] H. Jagodzinski, *Acta Cryst.* **2**, 201 (1949).
- [58] C. Cheng, R. J. Needs und V. Heine, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 1049 (1988).
- [59] C. Cheng, V. Heine und I. L. Jones, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5097 (1990).
- [60] C. Cheng, V. Heine und R. J. Needs, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5115 (1990).
- [61] P. A. Ivanov und V. E. Chelkov, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 863 (1992).
- [62] CREE Research Inc., 2810 Meridian Parkway, Durham, N.C. 27713, USA.
- [63] I. I. Zhukova, V. A. Fomichev, A. S. Vinogradov und T. M. Zimkina, *Sov. Phys.-Solid State* **10**, 1097 (1968).
- [64] Y. Li und P. J. Lin-Chung, *Phys. Rev B* **36**, 1130 (1987).
- [65] R. Haydock, V. Heine und M. J. Kelly, *J. Phys. C* **5**, 2845 (1975).
- [66] L. A. Hemstreet, Jr. Fong und C. Y. Fong, *Solid State Comm.* **9**, 643 (1971).
- [67] A. R. Lubinsky und D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* **11**, 1537 (1975).
- [68] V. I. Gravilenko, S. I. Frolov und N. I. Klyui, *Physica B* **185**, 394 (1993).
- [69] C. H. Park, Byoung-Ho Cheong, Keun-Ho Lee und K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **49**, 4485 (1994).
- [70] W. J. Choyke, D. R. Hamilton und L. Patrick, *Phys. Rev.* **139**, A 1262 (1965).
- [71] H. M. O'Bryan und H. W. Skinner, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **176**, 229 (1940).
- [72] G. Wiech, *Z. Physik* **207**, 428 (1967).

- [73] M. L. Shek, K. E. Miyano, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott und D.L.Ederer, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 1079 (1994).
- [74] T. M. Parrill und V.M. Bermudez, Solid State Comm. **63**, 231 (1987).
- [75] M. Rohlfing, P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993).
- [76] M. Willatzen, M. Cardona und N. E.Christensen, Phys. Rev. B **51**, 13150 (1995)
- [77] P. Käckell, B. Wenzien und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50**, 10761 (1994).
- [78] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136 B**, 864 (1964).
- [79] W. Kohn und L.J. Sham, Phys. Rev. **140 A**, 1133 (1965).
- [80] F. Bechstedt und R. Del Sole, Phys. Rev. B **38**, 7710 (1988).
- [81] M. S. Hybertsen und S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [82] J. D. Bozek, G. M Bancroft, J. N. Cutler und K. H. Tan, Phys. Rev. Lett. **65**, 2757 (1990).
- [83] L.A. Hemstreet, J.R und C.Y. Fong, Phys. Rev. B **6**, 1464 (1972).
- [84] J. Larmor, Phil. Mag. **44**, 503 (1897).
- [85] V Saile, „*Properties of Synchrotron Radiation*“ in: 23. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.), Jülich, 1992.
- [86] 18. IFF-Ferienkurs: „*Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung*“, Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.), Jülich, 1987.
- [87] R. Reininger und V. Saile, Nucl. Instr. and Meth. A **288**, 343 (1990).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für elektronische Eigenschaften des Instituts für Festkörperforschung am Forschungszentrum Jülich und am Deutschen Elektronensynchrotron in Hamburg durchgeführt. Vorab möchte ich allen danken, die zu ihrer Vollendung beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. W. Eberhardt für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen. Seine fachliche Kompetenz und Erfahrung trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Dr. J.-E. Rubensson möchte ich recht herzlich danken für seine hervorragende Betreuung dieser Arbeit, einige Grappa's und eine sehr angenehme und lustige Arbeitsatmosphäre, sowohl bei den Messungen am Synchrotron als auch im Büro.

Ebenfalls für die sehr gute Zusammenarbeit in der „SXE-Gruppe“ bedanke ich mich bei C. Ellmers und J. Lüning. Mit letzterem verbinden mich vor allem die Nachtschichten am Synchrotron mit vielen interessanten Diskussionen und Exkursionen im WWW.

Probleme (eingebildete und tatsächliche) mit unseren Computern und der Software wurden von J. Lauer stets schnell und gründlich behoben. Ebenso wurden unsere Wünsche und Probleme elektronischen Art von H. Pfeifer rasch erfüllt oder beseitigt. Beiden möchte ich hierfür und für viele interessante Diskussionen und Belehrungen danken.

Meine Defizite bezüglich der Konstruktion diverser UHV-Bauteile wurden durch die Unterstützung von B. Küpper und H. Feilbach mehr als ausgeglichen.

Die Fertigung dieser Bauteile wurde stets schnell und sorgfältig von den Mitgliedern der IFF-Werkstatt durchgeführt, wobei ich vor allem Herrn Müller, Herrn Hirtz und Herrn Reinboth danke. Einen besonderen Dank möchte ich hierbei auch Herrn B. Rademacher für seine vielen Ratschläge und Hilfen aussprechen.

Weiterhin danke ich O. Björneholm, S. Kakar und allen Mitgliedern von HASYLAB für ihre Unterstützung während der Messungen am Synchrotron in Hamburg.

Allen Mitgliedern des Instituts für Elektronische Eigenschaften möchte ich hier danken für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit innerhalb des Instituts. Besonders danke ich auch J. Gollnick für ihre Hilfe bei Bewältigung unterschiedlichster verwaltungstechnischer Probleme (z.B. Reisekostenabrechnung).

Zuletzt möchte ich Herrn Prof. Dr. Dietz danken, der sich freundlicherweise bereiterklärte diese Arbeit zu begutachten.

Jül-3194
Februar 1996
ISSN 0944-2952