

Epitaxie und Charakterisierung von neuartigen Halbleiter-Heterostrukturen auf Basis von unterschiedlichen Strukturtypen des Siliziums

**Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik der Gottfried
Wilhelm Leibniz Universität Hannover zur Erlangung des
akademischen Grades Doktor-Ingenieur genehmigte Dissertation**

von Dipl.-Ing. Jan Krügener

geboren am 02.02.1982 in Hannover

2012

1. Referent: Prof. Dr. A. Fissel
2. Referent: Prof. Dr. C. Tegenkamp
Tag der Promotion: 11.07.2012

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung von Bedingungen für die Molekularstrahlepitaxie (MBE) von Si-Übergittern und -Polytypen. Für die Herstellung von Si-Polytypen ist es notwendig, Stapelfehler in die kubische Gitterstruktur des Siliziums einzubauen. Die periodische Anordnung dieser Stapelfehler führt zu künstlichen Si-Strukturen wie Übergittern oder Polytypen. Die physikalische und elektronische Charakterisierung der künstlichen Si-Strukturen bildet den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit.

Das epitaktische Si-Wachstum auf einer $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche führt unter bestimmten Bedingungen zur Entstehung eines solchen Stapelfehlers. Die Entstehung des Stapelfehlers hängt hierbei stark von der Borbedeckung der $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche ab, weshalb im Rahmen dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften von borbedeckten $\text{Si}(111)$ -Oberflächen systematisch untersucht wurden. Aus Untersuchungen mit Hilfe der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) und der ultravioletten Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurden Bedingungen für die Präparation defektfreier $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberflächen bestimmt.

Homogene Si-Übergitter waren bisher auf Bereiche mit den Dimensionen der Stufenabstände der verwendeten Substrate beschränkt. Die kohärente Keimbildung auf benachbarten Terrassen, die durch Stufen mit einer Höhe von einer atomaren (111)-Doppellage begrenzt werden, führt durch das laterale Wachstum der Keime auf benachbarten Terrassen und deren Koaleszenz zur Ausbildung von Kristalldefekten an den Stufenkanten. Da die Präparation von stufenfreien Substraten nicht möglich ist, wurden kleine definierte Bereiche (Mesas) auf $\text{Si}(111)$ hergestellt. In einem epitaktischen Wachstumsprozess wurden die Stufen auf den Mesas ausgewachsen. Auf diese Weise konnten bis zu $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große, atomar glatte Bereiche auf $\text{Si}(111)$ hergestellt werden.

Das Wachstum von künstlichen Si-Strukturen auf n-dotierten Substraten, führt zur Ausbildung von einseitig abrupten pn-Übergängen. Diese pn-Dioden wurden mit Kapazitäts-Spannungs-(CV-) und temperaturabhängigen Strom-Spannungs-(IV-)Messungen elektrisch charakterisiert. Die Ergebnisse der IV-Messungen weisen deutliche Abweichungen von der klassischen Shockley-Read-Hall-Theorie auf. Als Ursache für dieses Verhalten werden B-Cluster an der metallurgischen Grenzfläche der pn-Übergänge diskutiert.

Abstract

The purpose of this work is to define molecular beam epitaxial (MBE) conditions for the preparation of Si-polytypes and -superlattices. For the preparation of Si-polytypes, it is necessary to introduce stacking faults into the cubic structure of silicon. A periodic alignment of stacking faults results in artificial Si-structures like superlattices or polytypes. The physical and electronic characterization of the artificial Si-structures sets the second key focus of this work.

Epitaxial Si-growth on a $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ surface leads under certain conditions to the formation of such a stacking fault. Since the formation of the stacking fault highly depends on the boron coverage of the $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ surface structure, systematic investigations regarding the electronic structure of the boron covered $\text{Si}(111)$ surface were performed within the framework of this work. From investigations with reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), conditions for the preparation of defect-free $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ surfaces were determined.

Up to now homogeneous Si-superlattices were restricted to areas in the range of the step distances of the substrates used. Coherence of islands formed on adjacent terraces, which are displaced by the height of one atomic step, leads to the formation of defects at the step edges. Since the preparation of step-free substrates is not possible, small defined areas (mesas) were fabricated on $\text{Si}(111)$. The steps on the mesa surfaces were eliminated by epitaxial growth. Thus, up to $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ large, atomically flat areas were prepared on $\text{Si}(111)$.

Growth of artificial Si-structures on n-type substrates, results in the formation of an one-sided abrupt pn-junction. These pn-diodes were characterized electrically by measuring capacitance-voltage-(CV-) and temperature-dependent current-voltage-(IV-)characteristics. The results of the IV-investigations show distinct deviations compared with classical Shockley-Read-Hall theory. As a reason for this behaviour, the presence of B-cluster at the metallurgical interface of the pn-junction is discussed.

Schlagwörter: Molekularstrahlepitaxy, Silizium, Polytypismus

Keywords: molecular beam epitaxy, silicon, polytypism

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Molekularstrahlepitaxie	13
2.1	Thermodynamischer Ansatz für die Beschreibung epitaktischen Wachstums	14
2.2	Kinetische Beschreibung des epitaktischen Wachstums	15
2.3	Die Si(111)-Oberfläche	17
2.4	Epitaxie auf Si(111)	19
2.5	Adsorbat-induzierte Si(111)-Oberflächenstruktur	21
3	Messmethoden	23
3.1	Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion	23
3.1.1	Entstehung von RHEED-Beugungsbildern	25
3.1.2	Oberflächenstruktur und Rekonstruktionen	28
3.1.3	Zeitabhängige RHEED-Intensitäts-Messungen	30
3.2	Photoelektronenspektroskopie	32
3.2.1	Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie	34
3.2.2	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie	36
3.3	Rasterkraftmikroskopie	36
3.4	Transmissions Elektronen Mikroskopie - TEM	40
3.5	Elektrische Charakterisierung	43
3.5.1	Die pn-Diode	44
3.5.2	Hall-Effekt	52
3.5.3	Messungen nach van der Pauw	55
3.5.4	Vier-Spitzen-Messungen	57
4	Anlagenbeschreibung und Probenreinigung	61
4.1	Balzers MBE	61
4.2	DCA S1000 MBE	62
4.3	Probenreinigung	64
5	Epitaxie von Siliziumübergittern und -polytypen	69

6	RHEED-Untersuchungen des epitaktischen Wachstums	73
6.1	Bestimmung der Borbedeckung	73
6.2	Einfluss der Borbedeckung	74
6.3	Einfluss der Substrattemperatur	79
6.4	Untersuchung der Bor-Segregation	80
7	Elektronische Struktur der Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-B-Oberfläche	85
7.1	Einfluss der Borbedeckung	86
7.2	Einfluss der Substrattemperatur	94
7.3	Einfluss der Temperdauer	101
7.4	Oberflächensegregation von Bor	101
7.5	Einfluss der Oberflächenpräparation auf das Segregationsverhalten	108
7.6	Segregationsverhalten für Wachstums- und Temperzyklen	111
7.7	Zusammenfassung	112
8	Herstellung von Mesa-Strukturen	115
8.1	Fotolithografie	116
8.2	Reaktives Ionenätzen	117
8.3	Prozessablauf für die Herstellung von Mesa-Strukturen .	119
9	Epitaxie stufenfreier Mesa-Oberflächen auf Si(111)	123
10	Elektrische Charakterisierung von Siliziumübergittern	137
10.1	Kapazitäts-Spannungs-Messungen	140
10.2	Strom-Spannungs-Messungen	143
10.2.1	Inhomogene Siliziumübergitter	143
10.2.2	Homogene Siliziumübergitter	154
10.2.3	Zusammenfassung	157
10.3	Spezifischer Widerstand und Hallbeweglichkeit	157
11	Zusammenfassung und Ausblick	165
A	Maskendesign	169

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AM	Amplitudenmodulation
ARUPS	winkelaufgelöste UPS
ARXPS	winkelaufgelöste XPS
DB	Decaboran $B_{10}H_{14}$
DiB	Diboran B_2H_6
DL	Doppellage
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
ERDA	Rückstredetektionsanalyse
FCC	kubisch flächenzentriertes Kristallgitter
FH	Faulted Half der (7×7) -Einheitszelle
FLP	Fermi level pinning
HF	Fluorwasserstoffsäure
HMDS	Hexamethyldisilan $C_6H_{19}NSi_2$
IC-AFM	Intermittierender-Kontakt-AFM
LB	Leitungsband
LEEM	Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen
LFM	Querkraft Rasterkraftmikroskopie
MBE	Molekularstrahlepitaxie

Abkürzungsverzeichnis

ML	Monolage
MOCVD	metallorganische Gasphasenepitaxie
NC-AFM	Nicht-Kontakt-AFM
PES	Photoelektronenspektroskopie
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflektion
RIE	Reaktives Ionenätzen
RLZ	Raumladungszone
SBZ	Oberflächenbrillouinzone
SC1	Standart Clean 1
SC2	Standart Clean 2
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SRH	Shockley-Read-Hall
STM	Rastertunnelmikroskop
TAT	defektunterstütztes Tunneln
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskopie
THEED	Transmitive hoch Energie Elektronen Diffraktometrie
UH	Unfaulted Half der (7×7) -Einheitszelle
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XPS	röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

ΔE_v	relative Verschiebung des Valenzbandes
E	Teilchenenergie
E_B	Bindungsenergie
E_d	Migrationsbarriere zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen auf einer Oberfläche
E_F	Fermi-Niveau
E_g	Bandlücke
E_{ion}	Ionisationsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
E_{rel}	Relaxationsenergie
E_s	Desorptionsenergie von der Oberfläche in die Gasphase
α	Kontaktwinkeln zwischen Film und Substrat
δ	Gangunterschied
ϵ	gesamte Permittivität des Halbleiters
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	relative Permittivität des Halbleiters
γ	Verkipfungswinkel der Substratoberflächen zur idealen Kristallorientierung
\hbar	reduziertes Plank'sches Wirkungsquantum
λ	Wellenlänge
λ_D	Debye-Länge
λ_s	Migrationslänge
μ_n	Elektronenbeweglichkeit
μ_p	Löcherbeweglichkeit
ω	Anregungsfrequenz

Abkürzungsverzeichnis

ω_0	Resonanzfrequenz
ω_R	Resonanzfrequenz der gedämpften Schwingung
ϕ	Austrittsarbeit
ϕ_{Mesa}	Mesa-Dimensionen
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_s	Flächenwiderstand
σ	elektrische Leitfähigkeit
σ_f	Grenzflächenspannung zwischen Umgebung und Film
σ_{if}	Grenzflächenspannung zwischen Film und Substrat
σ_s	Grenzflächenspannung zwischen Umgebung und Substrat
τ_0	Minoritätsladungsträgerlebensdauer
τ_s	Lebensdauer eines adsorbierten Atoms bis zur Desorption
θ	Braggwinkel
ϑ	Emissionswinkel von Photoelektronen
a	Abstand der Potentialmulden auf einer Oberfläche
A_E	Oberflächeneinheit zelle
c	Raumdiagonale der Einheitszelle
c_B	Borbedeckung
c_{Licht}	Lichtgeschwindigkeit
D	Dämpfung
$D_{p,n}$	Diffusionskonstanten
D_s	Diffusionskoeffizient von Atomen auf einer Oberfläche
F	Kraft
f	atomare Schwingungsfrequenz

F'	Kraftgradient
h	Plank'sches Wirkungsquantum
$h\nu$	Energie des Lichtes
I	Ionisationsenergie
I_0	Sättigungsstrom
$I_{RG,0}$	Sättigungs-Rekombination/-Generationsstrom
J	Stromdichte
k	Boltzmannkonstante
k_{\perp}	oberflächensenkrechte Anteil des Wellenvektors
k_{\parallel}	oberflächenparallele Anteil des Wellenvektors
m	Masse
m_0	Teilchenruhemasse
n	Elektronenkonzentration
$N_{A,D}$	Dotierstoffkonzentration
$N_{C,V}$	effektive Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
p	Löcherkonzentration
p_t	Teilchenimpuls
Q	Symmetriefaktor für Messungen nach van der Pauw
q	Elementarladung
r	Hall-Streufaktor
R_H	Hall-Koeffizient
R_{SH}	Shuntwiderstand
R_s	Serienwiderstand

Abkürzungsverzeichnis

s	Federkonstante
s_{eff}	effektive Federkonstante
T	absolute Temperatur
U_H	Hall-Spannung
U_{bi}	Diffusionsspannung
V_0	inneres Potential
V_t	Thermospannung
W	Raumladungszonenweite
$W_{p,n}$	Raumladungszonenweiten im Halbleiter
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Basisvektoren des realen Gitters
\vec{B}	Magnetfeld
\vec{E}_H	durch Lorenzkraft induziertes elektrisches Feld
\vec{F}	Lorenzkraft
\vec{G}	reziproker Gittervektor
\vec{k}	Wellenvektor des einfallenden Strahls
\vec{k}_0	Wellenvektor des gebeugten Strahls
\vec{v}	Driftgeschwindigkeit
a_1^*, a_2^*	Basisvektoren des reziproken Gitters

1 Einleitung

Der Nobelpreis für Physik ging im Jahre 2000 zur einen Hälfte an Jack Kilby für “seinen Anteil an der Entwicklung des integrierten Schaltkreises” und zur anderen Hälfte an Herbert Kroemer und Zhores Alferov für die “Entwicklung von Halbleiter-Heterostrukturen, die in der Hochgeschwindigkeits- und Optoelektronik eingesetzt werden” [1]. Als Halbleiter-Heterostruktur wird die funktionale Kombination von Halbleitern mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften bezeichnet. Die Funktion einer solchen Struktur wird überwiegend durch die Eigenschaften der Grenzfläche der verwendeten Halbleiter bestimmt (Zitat von Herbert Kroemer: “the interface is the device” [2]). Mit der Etablierung epitaktischer Verfahren, wie der Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy - MBE) und der metallorganischen Gasphasenepitaxie (engl. metal organic chemical vapor phase epitaxy - MOCVD), in den 1980er Jahren, wurde die Herstellung von Heterostrukturen stark vereinfacht. Die epitaktischen Herstellungsverfahren ermöglichen die gezielte Einstellung der strukturellen Eigenschaften von Halbleiter-Heterostrukturen.

Hieraus ergibt sich einer der wichtigsten Vorteile von Hetero- gegenüber Homostrukturen für das Bauelementedesign: Die Möglichkeit der definierten Einstellung der elektronischen Parameter, z. B. durch Dotierung, Lage der Bandkanten (Potentialbarrieren). Dieser zusätzliche Freiheitsgrad ermöglichte die Entwicklung von heute allgegenwärtigen Bauelemente wie beispielsweise LEDs (engl. light-emitting diode) und Lasern. Die Haupteinsatzgebiete von Halbleiter-Heterostrukturen sind insbesondere die Optoelektronik (Laser, Fotozellen, LEDs, ...) und die Hochfrequenz-Elektronik (z. B. Hetero-Bipolar-Transistoren - HBT, resonante Tunneldioden - RTD, ...). Typische Materialien für Hetero-Strukturen sind III-V-Verbindungshalbleiter wie etwa GaAs, AlAs, GaInP und SiGe [2, 3]. Trotz der heute hochentwickelten epitaktischen Herstellungsverfahren treten noch immer Probleme (Defekte) an den Grenzflächen auf, z. B. Durchmischung, Streuung von Ladungsträgern an Grenzflächenladungen.

Neben neuen Konzepten für Bauelemente (z. B. Lamellen-Feld-Effekt-Transistor - FinFET, Transistoren aus/mit Kohlenstoffnanoröhrchen), bietet die gezielte Veränderung von Kristallstrukturen eine andere mögliche Lösung dieses Problems [4, 5, 6, 7]. Diesbezüglich werden Heterostrukturen aus einem Material mit verschiedener kristalliner Strukturen wie etwa Wurzit/Zinkblende oder Lonsdaleite/Diamant diskutiert [4, 8, 9, 10, 11, 12]. Diese Strukturen haben gegenüber gewöhnlichen Heteroübergängen viele Vorteile, wie z. B. kohärente, defektfreie Grenzflächen.

Die Eigenschaft von Materialien in verschiedenen stabilen Kristallkonfigurationen aufzutreten wird Polymorphismus genannt. Das bekannteste Material das in verschiedenen Kristallkonfigurationen auftritt ist der Kohlenstoff (Graphit, Diamant). Ein Sonderfall des Polymorphismus ist der Polytypismus bei dem sich die Änderung der Anordnung der Netzebenen nur in einer Richtung ändert. Für kubisch flächenzentrierte/hexagonale Gitter ist dies die [111]- bzw. die [0001]-Richtung [13, 14]. Bekannte Vertreter dieser polytypen Materialien sind II-VI-Verbindungshalbleiter, Gruppe-III Nitride und Siliziumcarbid (SiC) [11]. Die Strukturänderung kann in diesem Fall über eine Drehung der kubischen Struktur um 180° um die Oberflächennormale beschrieben werden. Die periodische Einführung dieser so genannten Rotationszwillinge in die kubische Struktur führt zu neuen Kristallstrukturen, z. B. hexagonalen oder rhomboedrischen Stapelsequenzen (Abb. 1.1). Nach Ramsdell werden die so entstehenden Stapelsequenzen nach der Kristallstruktur (C - kubisch, H - hexagonal, R - rhomboedrisch) und nach der Periodizität (z. B. 2H, 15R, ...) benannt (Abb. 1.1) [15]. Auch wenn die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Polytypen gleich ist, so unterscheiden sie sich in ihren elektronischen Eigenschaften (z. B. Bandlücke, Ladungsträgerbeweglichkeiten).

Das Auftreten von Polytypen und deren Eigenschaften wird auch für den wohl bekanntesten Halbleiter Silizium untersucht [8, 9, 10, 16, 17, 18, 19]. Die gezielte Herstellung von heteropolytypischen Strukturen, d. h. Heterostrukturen aus verschiedenen Siliziumpolytypen, würde neue Anwendungsgebiete für Silizium schaffen (z. B. resonante Tunnelioden, Fotozellen). Theoretische Untersuchungen zeigen, dass hexagonales Silizium wie kubisches ein indirekter Halbleiter ist und sich mit zunehmender Hexagonalität die Bandlücke von 1,16 eV für 6H-Silizium auf 0,99 eV für 2H-Silizium reduziert [8, 16, 17]. Die Änderung der Bandlücke wird hierbei im besonderen Maße durch die Kristallfeld-

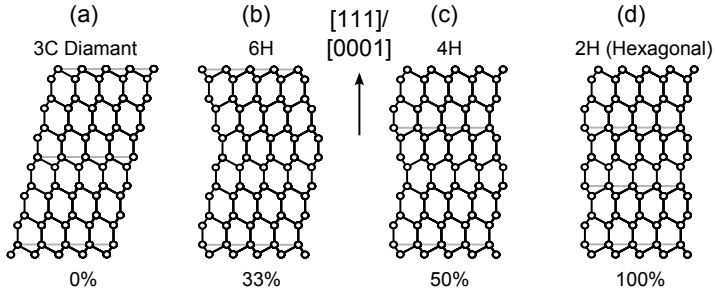


Abbildung 1.1: Strukturen verschiedener Polytypen nach [15] und Grad der Hexagonalität.

aufspaltung des Valenzbandes aufgrund der Strukturänderung bestimmt (Tab. 1.1). So führt die Kombination aus 3C- und 2H-Silizium zu einem Typ-I-Halbleiterübergang, bei dem die Elektronen und die Löcher im hexagonalen Polytyp lokalisiert sind. Die Kombination von 3C-Silizium mit hexagonalen Polytypen mit größerer Einheitszelle, wie 4H oder 6H, resultiert in einem Typ-II-Übergang mit lokalisierten Elektronen im kubischen und Löchern im hexagonalen Teil [8, 17]. Tabelle 1.1 fasst einige der wichtigsten Unterschiede und Eigenschaften der unterschiedlichen Polytypen des Siliziums zusammen.

Die Herstellung nicht-kubischen Siliziums ist bisher nur unter extremen Bedingungen, wie hohen Drücken und Temperaturen möglich [23]. So wurde hexagonales Silizium in Eindruckexperimenten [24, 25], mit Hilfe von Laserablation [26] und nach dem Lasertempnen dünner, amorpher Siliziumschichten [27] nachgewiesen. Für eine technische Nutzung wäre die gezielte Präparation mit Hilfe epitaktischer Prozesse notwendig, d. h. es müssen Bedingungen für die periodische Änderung der Kristallorientierung (Stapelfehler) geschaffen werden (Defekt-Engineering). Die periodische Änderung der epitaktischen Wachstumsparameter könnte so zu unterschiedlichen Polytypen führen. Für SiC wurde das Auftreten eines Stapelfehlers und der damit einhergehenden Änderung der Kristallorientierung, für das Wachstum auf einer modifizierten Oberflächenstruktur vorgeschlagen [28, 29]. Ein ähnlicher Effekt wurde für die Molekularstrahlepitaxie von Silizium auf stark borbedecktem Si(111), bereits vor über 20 Jahren beschrieben [30]. Eine anfängliche Borbedeckung

	3C-Si	6H-Si	4H-Si	2H-Si
Hexagonalität (%)	0	33	50	100
a (Å)	5,43 [20]	3,84 [21]	3,84 [22]	3,80 [23]
c (Å)	5,43 [20]	18,59 [21]	12,54 [22]	6,28 [23]
E_g (eV)	1,17	1,16	1,13	0,99
ΔE_v (meV)		135	157	235
Heteroübergang		Typ-II	Typ-II	Typ-I

Tabelle 1.1: Ausgewählte Eigenschaften der verschiedenen polymorphen Siliziumtypen nach [16, 17]. a ist die Gitterkonstante, c die Raumdiagonale der Einheitszelle, E_g die Bandlücke und ΔE_v die Veränderung des Valenzbandes relativ zu kubischem Silizium.

von 1/3 ML Bor führte hierbei zu einer Änderung der Stapelfolge. Die periodische Anordnung dieser Zwillingsgrenzen könnte so zu neuartigen Siliziumstrukturen führen. Für große Abstände der Stapelfehler werden die entstehenden Strukturen als Übergitter bezeichnet, die für geringer werdende Abstände der Stapelfehler in neuartige Kristallstrukturen (z. B. von kubisch zu hexagonal) übergehen. In bisherigen Untersuchungen zur Herstellung von Siliziumübergittern werden 2 unterschiedliche Ansätze für die Präparation der notwendigen Borbedeckung verfolgt:

1. Tempern hoch bordotierter Substrate bei 900 °C - 1250 °C (Oberflächensegregation) [31].
2. Beschichtung mit Bor aus einem Elektronenstrahlverdampfer bzw. einer Hochtemperatur-Effusionszelle [32].

Auch wenn für die Oberflächenpräparation durch Segregation bereits erste Übergitterstrukturen hergestellt wurden [33], so ist die Integration in die bestehende Siliziumtechnologie schwierig. Einerseits können die hohen benötigten Temperaturen zu Problemen, wie der Bor-Clusterbildung [34], der Sauerstoffdiffusion und der Bildung von Siliziumcarbid, führen. Zum Anderen wäre eine Beschränkung auf ausschließlich hoch bordotierte Substrate vorhanden. Eine mögliche Lösung für diese Probleme bietet die Beschichtung mit elementarem Bor, da im direkten Vergleich die verwendeten Temperaturen deutlich geringer sind und keine Beschränkung auf eine bestimmte Substratdotierung vorhanden ist. Die so hergestellten

Übergitter sind jedoch bisher auf relativ kleine Bereiche, von den Dimensionen der Stufenabstände der verwendeten Substrate, beschränkt. Die Übergitter sind meist durch inkohärente Zwillingsgroßkorngrenzen begrenzt, die ihren Ursprung an den ursprünglichen Stufenkanten haben. Die kohärente Keimbildung auf benachbarten Terrassen, die durch Stufen mit einer Höhe von einer atomaren (111)-Doppellage ($3,14 \text{ \AA}$) begrenzt werden, führt durch das laterale Wachstum der Keime auf benachbarten Terrassen und deren Koaleszenz während des weiteren Schichtwachstums zur Ausbildung von Kristalldefekten an den Stufenkanten [32, 35]. Die Verwendung von Substraten ohne Fehlschnitt, d. h. mit exakter [111]-Orientierung, wäre eine mögliche Alternative. Da Siliziumsubstrate ohne Stufen und mit Dimensionen von einigen Zentimetern jedoch selbst bei höchstem präparativen Aufwand nicht realisierbar sind, ist es notwendig definierte stufenfreie Bereiche, so genannte Mesas, auf Si(111) herzustellen. Für die Herstellung von Heterostrukturen unterschiedlicher Kristallstrukturen des SiC beispielsweise wurde gezeigt, dass die Epitaxie auf stufenfreien Substraten die Bildung von Defekten verhindert [36].

Die systematische Untersuchung der Eigenschaften von borinduzierten Si(111)-Oberflächenstrukturen bildet eine zentrales Thema dieser Arbeit. Hierbei steht insbesondere die Defektidentifizierung im Fokus der Untersuchungen. Die Identifikation von Defekten und ihr Einfluss auf das epitaktische Wachstum von künstlichen Siliziumstrukturen bilden deshalb zusammen einen wesentlichen Teil der experimentellen Untersuchungen. Weiterhin sollen atomar glatte Mesastrukturen auf Si(111) hergestellt werden, um einen möglichen Einfluss von Stufenkanten auf die Präparation homogener Siliziumübergitter zu bestimmen. Aus den durchgeführten Untersuchungen sollen Bedingungen für die Präparation großflächiger Siliziumübergitter und -Polytypen abgeleitet werden. Die so hergestellten modifizierten Siliziumstrukturen werden abschließend elektrisch charakterisiert.

Im Folgenden wird die Gliederung dieser Dissertation kurz dargestellt. In Kapitel 2 werden die Grundlagen des epitaktischen Wachstums für das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie erläutert. Kapitel 3 behandelt die grundlegenden Eigenschaften der in den folgenden Kapiteln verwendeten Messmethoden der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (engl. reflection high-energy electron diffraction - RHEED), der Photoelektronenspektroskopie, der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy - AFM) sowie der für eine elektrische Charakte-

risierung notwendigen Grundlagen. Eine Beschreibung der verwendeten MBE-Anlagen und der Probenpräparation ist in Kapitel 4 dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden detaillierte Untersuchungen der zeitabhängigen RHEED-Reflexintensitäten zum epitaktischen Wachstumsverhalten von Silizium auf unterschiedlich borbedeckten Si(111)-Oberflächen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 6 zusammengefasst. Weiterhin wurde die elektronische Struktur unterschiedlich stark borbedeckter Si(111)-Oberflächen mit Hilfe der ultravioletten Photoelektronenspektroskopie (engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy - UPS) untersucht (Kapitel 7). Ein Prozessablauf für die Herstellung von Mesa-Strukturen ist in Kapitel 8 dargestellt. Kapitel 9 behandelt die durchgeführten Untersuchungen für die Präparation stufenfreier Mesa-Oberflächen auf Si(111). Die in den vorhergegangenen Kapiteln ermittelten Prozessparameter wurden für das Wachstum von Siliziumübergittern genutzt, deren elektrische Charakterisierung in Kapitel 10 dargestellt ist. Kapitel 11 fasst die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf Anwendungen von Silizium mit modifizierter Kristallstruktur und auf zukünftige Arbeiten.

2 Molekularstrahlepitaxie

Der Begriff Epitaxie leitet sich ab von den griechischen Wörtern $\epsilon\pi\iota$ (epi - positionieren) und $\tau\alpha\xi\iota\zeta$ (taxis - geordnet). Epitaxie beschreibt das geordnete Positionieren von Atomen, wobei die Ordnung von einem kristallinen Substrat vorgegeben wird. Damit epitaktisches Wachstum möglich wird, müssen Kristallstruktur und Symmetrie von Substrat und Schichtmaterial ein Mindestmaß an Übereinstimmung aufweisen (engl. matching). Ist dies gewährleistet, können kristalline Schichten hoher Qualität hergestellt werden. Neben der Schichtqualität kann zudem Einfluss auf die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht sowie deren Defektdichte genommen werden.

Im Allgemeinen wird bei der Epitaxie zwischen Homo- und Heteroepitaxie unterschieden. Bei Homoepitaxie entspricht das Schichtmaterial dem Substrat. Sind Schicht und Substrat aus unterschiedlichen Materialien, so wird von Heteroepitaxie gesprochen. Ein Beispiel hierfür ist das Wachstum von SiGe auf Silizium, z. B. für einen Hetero-Bipolar-Transistor.

Bei der Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy - MBE) wird unter Ultrahochvakuumbedingungen (engl. ultra high vacuum - UHV, Drücke kleiner als 10^{-7} mbar) das zu wachsende Schichtmaterial aus einer Quelle verdampft. Aufgrund der UHV-Bedingungen tritt in MBE-Anlagen eine molekulare Strömung auf, in der die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Die mittlere freie Weglänge ist hierbei viel größer als der Abstand von Quelle und Substrat. Zudem kann aufgrund der UHV-Bedingungen der Einbau von Verunreinigungen in die Schicht weitgehend ausgeschlossen werden. Ein großer Vorteil der MBE im Vergleich zu anderen Verfahren ist, dass die Substrattemperatur unabhängig von der Temperatur des zu verdampfenden Materials eingestellt werden kann. Epitaktisches Wachstum ist somit auch fernab vom thermischen Gleichgewicht möglich.

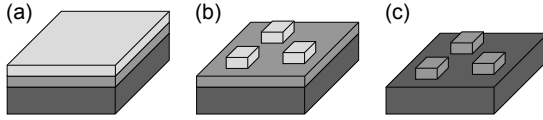


Abbildung 2.1: In der Epitaxie auftretende Wachstumsmoden: (a) Frank-van der Merwe, (b) Stranski-Krastanov, (c) Vollmer-Weber.

2.1 Thermodynamischer Ansatz für die Beschreibung epitaktischen Wachstums

Für das epitaktische Wachstum werden 3 Wachstumsmoden unterschieden: Frank-Van der Merwe, Vollmer-Weber und Stranski-Krastanov (Abb. 2.1) [37]. Die Unterschiede zwischen diesen Modi lassen sich mit Hilfe des Benetzungsverhaltens der Substratoberfläche durch das Schichtmaterial erklären (Kapilarmodell) [38]. Hierfür werden die Grenzflächenspannungen zwischen Umgebung und Substrat (σ_s), Film und Substrat (σ_{if}) und Umgebung und Film (σ_f) sowie der Kontaktwinkel (α) zwischen Film und Substrat betrachtet.

$$\sigma_s - \sigma_{if} = \sigma_f \cdot \cos(\alpha) \quad (2.1)$$

Mit Gl. 2.1 kann so das Zustandekommen der verschiedenen Wachstumsmodi erklärt werden, wie im Folgenden näher beschrieben.

Frank-Van der Merwe Beim Frank-Van der Merwe-Wachstum, auch Lage-für-Lage-Wachstum (engl. layer-by-layer) genannt, bildet sich zunächst eine Schicht perfekt aus, bevor sich neue Nuklei auf dieser Schicht bilden. Für dieser Wachstumsmodus gilt:

$$\sigma_s > \sigma_f + \sigma_{if} \quad (2.2)$$

d. h. es erfolgt eine komplette Benetzung der Oberfläche. Im Idealfall bilden sich 2-dimensionale Keime aus (Abb. 2.1a) [39, 40]. Diese wachsen im weiteren Beschichtungsprozess aus und es kommt zu einer Koaleszenz der Keime, bevor es zu einer erneuten Keimbildung auf den

bereits gebildeten Inseln kommt. Das Frank-van der Merwe-Wachstum beschreibt eine Form des homoepitaktischen Wachstums.

Vollmer-Weber Vollmer-Weber-Wachstum, auch Inselwachstum genannt, tritt auf wenn

$$\sigma_s < \sigma_f + \sigma_{if} \quad (2.3)$$

gilt. Es bilden sich dreidimensionale (3D) Inseln, die nicht nur in horizontaler Richtung sondern auch in vertikaler Richtung weiterwachsen (Abb. 2.1c) [41]. Auf den gebildeten Inseln kann, vor der Koaleszenz der Inseln, erneute Keimbildung einsetzen.

Stranski-Krastanov Dieser Wachstumsmodus ist eine Mischform von Frank-van der Merwe und Vollmer-Weber und kann bei der Heteroepitaxie auftreten. Die ersten Schichten wachsen im Frank-Van der Merwe-Modus (Gl. 2.2), die folgenden im Vollmer-Weber-Modus (Gl. 2.3). Bis zu einer kritischen Schichtdicke wächst die Schicht verspannt auf dem Substrat. Ab der kritischen Schichtdicke wächst die Schicht in 3D-Inseln weiter (Abb. 2.1b). Auf diese Weise werden Spannungen, die durch Unterschiede in den Gitterkonstanten von Substrat und Schicht entstehen, abgebaut [42].

Stufenfluss Neben den 3 vorher beschriebenen kann es zudem zum Wachstum im so genannten Stufenfluss (engl. step-flow) kommen. Auf stark gestuften Oberflächen bzw. bei hohen Temperaturen bilden sich auf den vorhandenen Terrassen keine Keime, da hier die Migrationslänge der ankommenden Atome größer ist als der Terrassenabstand. Die Atome werden daher bevorzugt in Stufenkanten und Kinken eingebaut.

2.2 Kinetische Beschreibung des epitaktischen Wachstums

Die oben beschriebenen Wachstumsmoden dienen in erster Linie der Abschätzung des zu erwartenden Wachstums und der hieraus resultierenden Schichtmorphologie. Für eine exakte Beschreibung ist es notwendig die atomaren Prozesse während des Schichtwachstums zu verstehen. Am Beispiel der Molekularstrahl-Homoepitaxie von Silizium werden im Folgenden die wichtigsten Prozesse beschrieben.

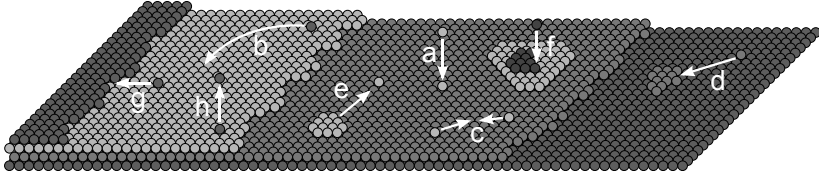


Abbildung 2.2: Atomare Prozesse während des Schichtwachstums: (a) Adsorption, (b) Migration, (c) Nukleation, (d) Einbau in Keime, (e) Freisetzung aus Keim, (f) Adsorption auf Keim, (g) Einbau in Kinke bzw. Stufe, (h) Desorption. Nach [43].

Treffen Atome aus dem Molekularstrahl auf eine Oberfläche (Adsorption, Abb. 2.2a), wandern diese, sofern genügend Energie vorhanden ist, auf der Oberfläche umher (Migration, Abb. 2.2b). Mehrere Atome können zusammen Keime bilden (Nukleation, Abb. 2.2c), die durch den Einbau weiterer Atome zu stabilen Inseln werden (Abb. 2.2d) oder durch die Abgabe von Atomen zerfallen (Abb. 2.2e). Zudem können die Atome an Stufen oder Kinken in das vorhandene Gitter eingebaut werden (Abb. 2.2g) oder bei genügend hoher Energie wieder desorbieren (Abb. 2.2h). Die hier beschriebenen Mechanismen gelten natürlich auch für die neu gebildeten Inseln (Abb. 2.2f) [43].

Die mittlere Migrationslänge λ_s der adsorbierten Atome kann mit Hilfe der Einstein'schen Gleichung beschrieben werden [44]:

$$\lambda_s^2 = D_s \tau_s \quad (2.4)$$

Der Diffusionskoeffizient D_s und die Lebensdauer τ_s eines adsorbierten Atoms auf der Oberflächen bis zu dessen Desorption ergeben sich zu:

$$D_s = a^2 f^{-1} \exp\left[\frac{-E_d}{kT}\right] \quad (2.5)$$

$$\tau_s = f^{-1} \exp\left(\frac{E_s}{kT}\right) \quad (2.6)$$

mit a dem Abstand der Potentialmulden auf der Oberfläche, f der

Schwingungsfrequenz der Atome, E_d Migrationsbarriere zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen auf der Oberfläche, E_s der Desorptionsenergie von der Oberfläche in die Gasphase, k der Boltzmannkonstante und T der absoluten Temperatur. Aus den Gleichungen 2.4 bis 2.6 ergibt sich die mittlere Diffusionslänge zu:

$$\lambda_s = a \cdot \exp \left[\frac{E_s - E_d}{2kT} \right] \quad (2.7)$$

mit E_d der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion.

Für die Bildung von Keimen auf Terrassen müssen sich 2 oder mehr Atome innerhalb einer Zeit $< \tau_s$ auf der Oberfläche treffen. Ein Keim der durch den Einbau/das Abgeben, eines Atoms stabil/instantil wird, heißt kritischer Keim [45]. Das heißt, dass die freie Energie des Keims bis zu seiner kritischen Größe zunimmt und ab der kritischen Größe abnimmt und sich der Energie des Volumenmaterials nähert. Das Maximum der freien Keimbildungsenergie bestimmt somit die Größe des kritischen Keims.

2.3 Die Si(111)-Oberfläche

Im Gegensatz zum Volumenmaterial, besitzen ideale Kristalloberflächen freie Bindungen. Für die Oberfläche würde dies eine hohe Oberflächenenergie und somit einen energetisch ungünstigen Zustand bedeuten. Eine Verringerung der Oberflächenenergie kann durch eine Umordnung der Oberflächenatome, z. B. durch die Bildung von Doppelbindungen erreicht werden. Diese Veränderung der Oberflächensymmetrie wird als Rekonstruktion bezeichnet. Für Si(111) sind eine Vielzahl von Rekonstruktionen bekannt, wobei sich im Gleichgewicht immer die energetisch günstigste Oberflächenstruktur einstellt. Unterhalb von 1100 K ist das die (7×7) - und oberhalb die 1×1 -Oberfläche (siehe Abb. 2.3) [46, 47, 48, 49].

Abbildung 2.4 zeigt das 1985 von Tagayanagi *et al.* entwickelte Dimer-Adatom-Stacking Fault (DAS)-Modell der (7×7) -Oberfläche [51]. Bestätigt wurde dieses Modell u. a. durch rastertunnelmikroskopische (engl. scanning tunneling microscopy - STM) Untersuchungen [52] sowie mit Hilfe der Elektronenbeugung bzw. -spektroskopie [53, 54]. Die Einheitszelle der (7×7) -Rekonstruktion ist 49 Mal größer als die flächeneinheitszelle der volumenterminierten Si(111)-Oberfläche. Die

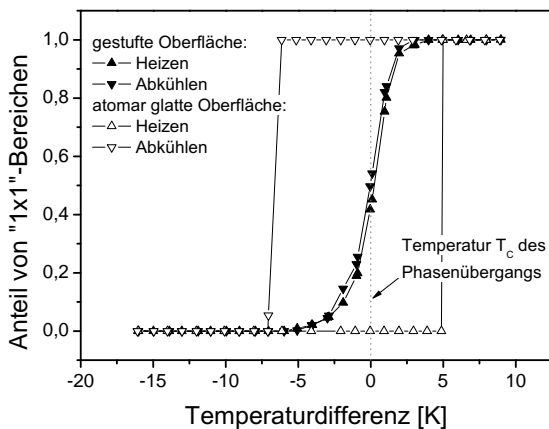


Abbildung 2.3: Flächenanteil von "1 × 1"-Domänen als charakteristisches Signal für den Phasenübergang von (7 × 7)-"1 × 1" als Funktion der Temperatur. Für Substrate mit Stufenabständen kleiner 4 μm ist keine Hysterese messbar. Stufenabstände von über 4 μm führen zu einer Hysterese im Phasenübergang; nach [50].

Rekonstruktion erfasst die ersten 4 Monolagen (ML). Die erste Monolage besteht aus 12 Adatomen (graue Kreise), die zum Teil besetzte Zustände besitzen. Die nächste Doppellage (DL, offene Kreise) bildet zum einen Bindungen zu den Adatomen aus zum anderen den Übergang zur Volumenstruktur (gefüllte Kreise). Bei den so genannten Restatomen handelt es sich um Atome der zweiten Lage in der Nähe der Adatome (Abb. 2.4). In einer Hälfte der Einheitszelle entspricht die Stapelfolge der Atome einem Stapelfehler zwischen der 3. und 4. Atomlage, weshalb diese Hälfte auch als "Faulted Half" (FH) und die andere als "Unfaulted Half" (UH) bezeichnet wird. Die beiden Hälften der (7×7) -Einheitszelle werden durch Dimere begrenzt. Die Ecken der Einheitszelle werden durch die so genannten Ecklöcher (engl. corner holes) gebildet (Abb. 2.4). Im Vergleich zur unrekonstruierten Oberfläche reduziert sich die Anzahl der freien Bindungen von 49 auf 19 [43]. Des Weiteren besitzt die (7×7) -Oberfläche eine 4,1 % höhere Atomdichte als die unrekonstruierte Oberfläche [43], was in STM-Untersuchungen experimentell bestätigt werden konnte [55].

2.4 Epitaxie auf Si(111)

Das epitaktische Wachstum auf der Si(111)-Oberfläche wird bereits seit über 20 Jahren intensiv erforscht, siehe z. B. [43, 56]. Aus diesem Grund werden im Folgenden ausschließlich die grundlegenden Eigenschaften genannt und erläutert.

In [111]-Richtungen wächst Silizium ausschließlich in Doppellagen [57, 58, 59]. Der Grund hierfür liegt in der tetraedischen Kristallstruktur des Siliziums (Diamantstruktur, Abb. 2.5) begründet. In [111]-Richtung unterscheiden sich die aufeinander folgenden Atomlagen wie folgt: eine Lage besteht aus Atomen die mit 3 Atomen in der vorhergehenden Lage und nur mit einem Atom der folgenden Lage verbunden sind. In Abhängigkeit der obersten Lage besitzt die Oberfläche also 3 oder 1 freie Bindung pro Atom. Da der erste Fall einem energetisch ungünstigeren Zustand entspricht, wächst Silizium in [111]-Richtungen in Doppellagen, so dass die oberste Lage immer nur eine freie Bindung pro Atom besitzt. Eine Doppellage entspricht $1,56 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² und der Abstand zweier Doppellagen beträgt (3,14 Å).

Das homoepitaktische Wachstumsverhalten auf Si(111) hängt stark von der (7×7) -Rekonstruktion und deren Perfektion ab [43]. Bilden sich

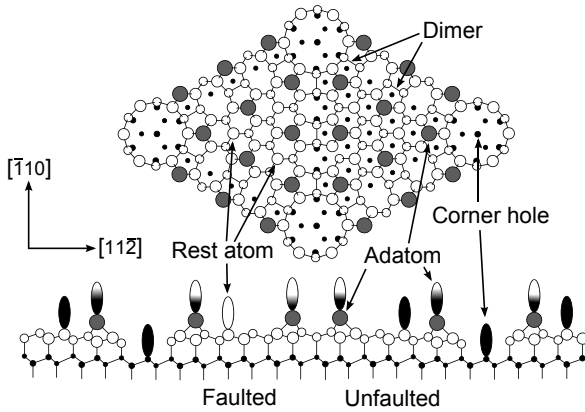


Abbildung 2.4: DAS-Modell der Si(111)(7 × 7)-Oberflächenrekonstruktion nach Takayanagi [51]. Im oberen Teil ist eine Draufsicht und im unteren ein Querschnitt durch die Mitte der Einheitszelle dargestellt. Die Rekonstruktion besteht aus 4 Lagen: Die 1. Lage besteht aus Adatomen, die 2. Lage aus Restatomen, die 3. Lage bildet Dimere aus und in der 4. Lage befinden sich die Ecklöcher.

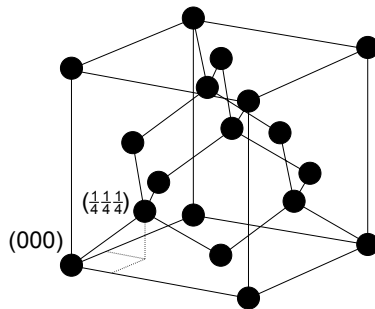


Abbildung 2.5: Diamantstruktur von Silizium nach [60].

mehrere (7×7) -Bereiche auf der Si(111)-Oberfläche, so können diese um einen Teil der Einheitszelle gegeneinander verschoben sein (Domänen). Treffen unterschiedliche Domänen während der weiteren Bildung der Oberflächenstruktur aufeinander, kommt es aufgrund der gegeneinander verschobenen Symmetrie zur Ausbildung von Domänengrenzen. Diese dienen insbesondere bei geringen Wachstumstemperaturen als bevorzugte Nukleationszentren [61]. Auf der ungestörten (7×7) -Oberfläche, d. h. ohne bzw. zwischen Domänengrenzen, bilden sich während des anfänglichen Wachstums amorphe Silizium-Ansammlungen (engl. cluster) auf der "Unfaulted Half" der Flächeneinheitszelle [62]. Im weiteren Wachstumsprozess kristallisieren die amorphen Ansammlungen zu 2-dimensionalen Inseln aus [43]. Aus der Symmetrie der (111)-Oberfläche ergibt eine sechseckige Keimform (Abb. 2.6). Experimentell werden hingegen dreieckige Formen während des Wachstums beobachtet ($T \sim 700$ K), z. B. [43]. Die dreieckige Form entsteht aufgrund einer Anisotropie der Kantenenergien der Inseln. Die $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ -Kanten besitzen eine freie Bindung je Atom und die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Kanten je zwei freie Bindungen je Atom (Abb. 2.6). Aufgrund der Kantenrekonstruktion ist jedoch die Energie der $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ -Kanten mit $0,26$ eV/Å fast doppelt so groß wie die Energie der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Kanten mit $0,14$ eV/Å [63]. Da die Inseln in die $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ -Richtungen schneller wachsen als in $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen, werden die Inseln durch Kanten senkrecht zu den $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen begrenzt. Mit zunehmender Wachstumstemperatur verschwindet diese Anisotropie der Kantenenergien und die Inseln weisen eine immer rundere Form auf [64].

2.5 Adsorbat-induzierte Si(111)-Oberflächenstruktur

Wird eine Si(111) (7×7) -Rekonstruktion mit Fremdatomen der Hauptgruppen III oder V (Aluminium, Bor, Gallium, Indium, Antimon) bedeckt, wird die freie Energie der Oberfläche durch Bindung der Atome mit den Siliziumatomen der Oberfläche reduziert. Eine Bedeckung mit Fremdatomen von $\frac{1}{3}$ ML führt zur Ausbildung einer stabilen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion. Die Adatome besetzen in der Regel die T_4 -Adatom-Position (Abb. 2.7a) [66, 67, 68]. Hierdurch werden immer 3 Siliziumbindungen mit einem Fremdatom abgesättigt. Eine andere Möglichkeit ist die H_3 -Adatom-Position, T_4 ist jedoch energetisch günstiger [54].

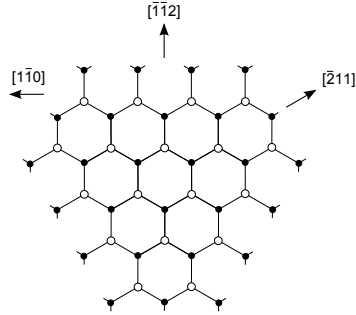


Abbildung 2.6: Schema der volumenterminierten Si(111)-Oberfläche ohne Rekonstruktion nach [65].

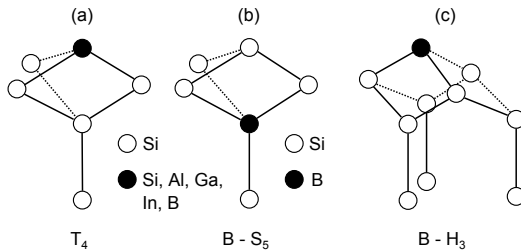


Abbildung 2.7: (a) Adatom-Modell eines Gruppe III- bzw. V-Elementes auf der T_4 Adatomposition. (b) Bor auf S_5 -Position unter einem Siliziumadatom in T_4 -Position. (c) Bor auf der H_3 -Adatomposition. Nach [54, 69].

Bor kann neben T_4 und H_3 noch eine andere Position in der Oberfläche einnehmen. In einem thermisch aktivierten Prozess (ab ~ 970 K) tauschen die Boratome den Platz mit Siliziumatomen auf S_5 -Positionen (Abb. 2.7b) [70]. Berechnungen zeigen, dass die S_5 -Position für Bor thermodynamisch günstiger ist als eine der beiden Adatom-Positionen [71]. Diese Konfiguration ist thermisch sehr stabil [72] und verhält sich elektrisch wie eine Dotierung [73].

3 Messmethoden

Im folgenden Kapitel werden einige physikalische Grundlagen der verwendeten Untersuchungsmethoden wie der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED), der Photoelektronenspektroskopie (PES) und der Rasterkraftmikroskopie (AFM) beschrieben. Die für eine elektrische Charakterisierung der hergestellten Siliziumüberstrukturen notwendigen Grundlagen (pn-Übergang, Hall-Effekt, Vier-Spitzen-Methode und Messungen nach van der Pauw), werden am Ende dieses Kapitels zusammengefasst.

3.1 Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion

Die Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (engl. reflection high-energy electron diffraction - RHEED) ist eine weit verbreitete Methode zur *in situ* Analyse von Kristalloberflächen und epitaktischen Wachstumsprozessen. Trifft ein hochenergetischer Elektronenstrahl (typisch 10 - 30 keV [74]) in einem flachen Winkel ($0,5 - 4^\circ$) auf eine Kristalloberfläche, wird er dort gebeugt und reflektiert. Die gebeugten und reflektierten Elektronen werden mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms sichtbar gemacht und die Intensitätsverteilung des entstehenden Beugungsbildes kann an einem Computer analysiert werden. Aufgrund einer geringen Informationstiefe, von wenigen atomaren Lagen, und der Messgeometrie eignet sich RHEED in besonderem Maße für die Integration in MBE-Anlagen (siehe Abb. 3.1). Folgende Informationen lassen sich so über eine Kristalloberfläche sammeln:

- Qualität der Oberflächenstruktur
- Kristallorientierung und -struktur (Symmetrien und Gitterkonstanten des Oberflächengitters)
- Morphologie der Oberfläche (glatt, rau, gestuft)

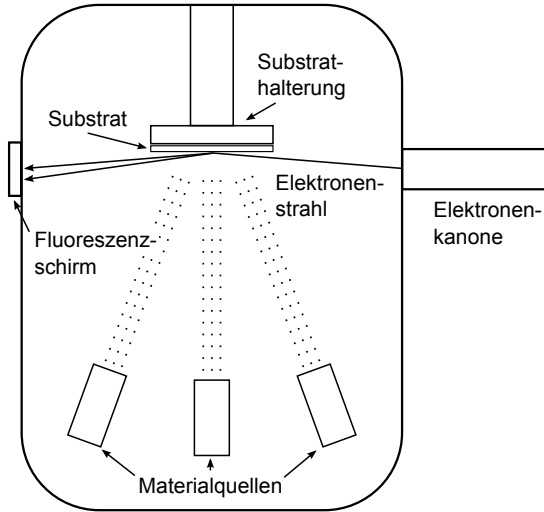


Abbildung 3.1: Schema eines in eine MBE integrierten RHEED-Systems.

Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit der Ratenbestimmung und der Temperatureichung durch spezifische Phasenübergänge von Oberflächenstrukturen. Für die Beschreibung der entstehenden Beugungsbilder im RHEED existieren zwei Ansätze. Die kinematische Streutheorie behandelt ausschließlich die Welleneigenschaften der Elektronen, es wird ausschließlich elastische Streuung betrachtet. In der dynamischen Streutheorie werden die Teilcheneigenschaften der Elektronen mit berücksichtigt. Im direkten Vergleich liefert letztere eine exaktere Beschreibung der auftretenden Phänomene, da auch inelastische Mehrfachstreuungen der Elektronen berücksichtigt werden. Für die Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse, genügt eine rein kinematische Betrachtungsweise. Für weiterführende Betrachtungen sei auf die Literatur verwiesen, z. B. [74, 75].

3.1.1 Entstehung von RHEED-Beugungsbildern

In der kinematischen Streutheorie kann das Beugungsverhalten des Elektronenstrahls mit Hilfe der Bragg-Gleichung (Gl. 3.1) beschrieben werden [76]:

$$b\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

$$\lambda = \frac{h}{p_t} \quad (3.2)$$

λ ist die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen, h das Plank'sche Wirkungsquantum, p_t der Impuls der Teilchen, b eine natürliche Zahl (Beugungsordnung), d der Abstand zweier Netzebenen und θ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebene, der so genannte Braggwinkel. Ist der Gangunterschied (δ in Abb. 3.2) zwischen zwei gebeugten Wellen ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge so tritt konstruktive Interferenz auf.

Für die Entstehung von Beugungsreflexen muss die Laue-Bedingung (vektorielle Form der Bragg-Gleichung, Gl. 3.4) erfüllt sein: Die Differenz des Wellenvektors \vec{k} , der einfallenden Welle, und des Wellenvektors \vec{k}_0 , des gebeugten Strahls, muss gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} sein [74].

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.3)$$

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad (3.4)$$

Bedingt durch die Beugungsgeometrie ist die Informationstiefe von RHEED sehr gering, d. h. die Informationen stammen ausschließlich von der Oberfläche und nicht aus dem Kristallvolumen. Im Falle dieses zweidimensionalen Flächengitters entartet das dreidimensionale Punktgitter des Volumenkristalls zu einem zweidimensionalen Liniengitter (reziproke Gitterstangen) [78]. Die reziproken Gitterstangen verlaufen parallel zur Oberflächennormalen der Probe. Die Basisvektoren des reziproken Oberflächengitters (a_1^* , a_2^*) lassen sich mit Hilfe der Basisvektoren des realen Gitters (\vec{a}_1 , \vec{a}_2), eines Vektors $\vec{n} = (0, 0, 1)$ normal zur Oberfläche und der Fläche der Flächeneinheitszelle (A_E) bestimmen [79].

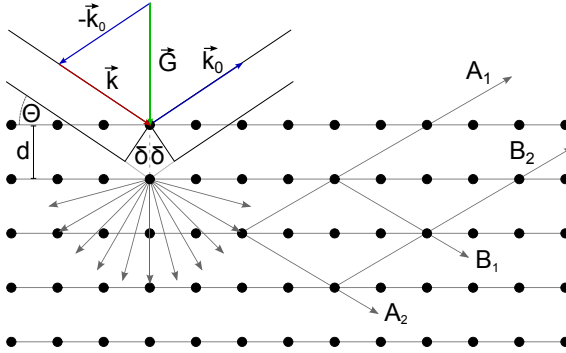


Abbildung 3.2: Bragg Beugungsgeometrie und schematische Entstehung von Kikuchi-Linien nach [77].

$$\begin{aligned}
 a_1^* &= 2\pi \vec{a}_2 \times \vec{n} / A_E & (3.5) \\
 a_2^* &= 2\pi \vec{n} \times \vec{a}_1 / A_E \\
 A_E &= \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{n})
 \end{aligned}$$

Ein Modell für die Beschreibung der Beugungseffekte bietet die Ewald-Konstruktion. Um den Anfangspunkt von \vec{k}_0 wird eine Kugel (Ewaldkugel) mit dem Radius $|\vec{k}_0|$ (Gl. 3.6) konstruiert. Die auf einem Fluoreszenzschirm sichtbaren Intensitätsmaxima sind Projektionen der Schnittpunkte von reziprokem Gitter mit der Ewaldkugel (Abb. 3.3). Aufgrund der hohen Energien der Elektronen ist es notwendig den Wellenvektor relativistisch zu betrachten. Für eine Beschleunigungsspannung von 20 kV beträgt die Abweichung zur nicht relativistischen Betrachtung etwa 1 %.

$$|\vec{k}_0| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \frac{E^2}{c_{\text{Licht}}^2}} \quad (3.6)$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ist das reduzierte Plank'sche Wirkungsquantum, m_0 die Ruhemasse der Elektronen, E die Energie der Elektronen und c_{Licht} die Lichtgeschwindigkeit.

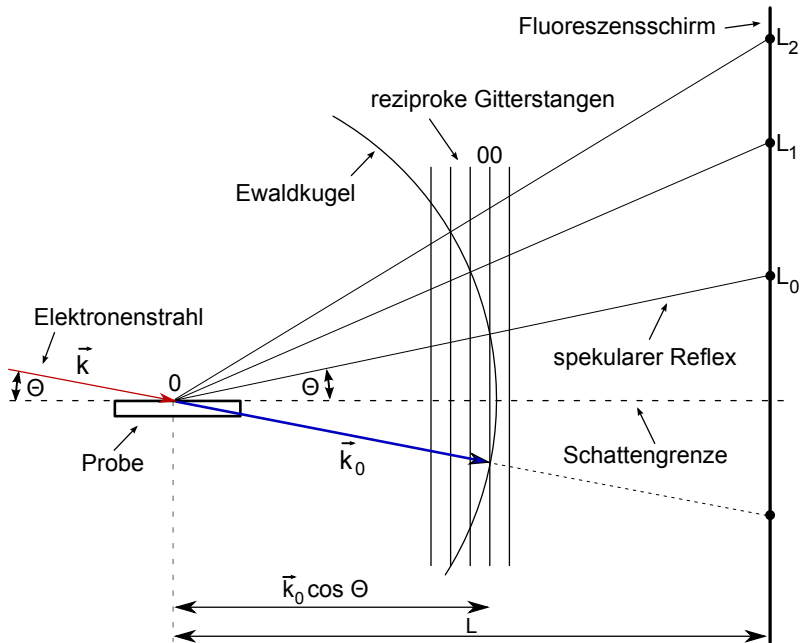


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion der Beugungseffekte an Oberflächen [80, 74].

Die einfallenden Elektronen können an der Oberfläche nicht nur gebeugt sondern auch inelastisch gestreut werden [77, 81]. Einige dieser inelastisch gestreuten Elektronen genügen der Bragg-Bedingung (Gl. 3.1) für bestimmte Netzebenen, z. B. A_1 und A_2 in Abbildung 3.2. Werden diese Strahlen gebeugt, entstehen die Strahlen B_1 und B_2 . Aufgrund der Beugung besitzen die Strahlen A_1 und A_2 jedoch eine verringerte und die Strahlen B_1 und B_2 eine erhöhte Intensität. Das bedeutet dass für A_1 eine dunkle und für B_2 eine helle Linie im RHEED-Bild sichtbar ist. Diese so genannten Kikuchi-Linien stammen, im Gegensatz zu den Beugungsreflexen der Oberfläche, aus dem oberflächennahen Volumenmaterial der Probe [82]. Aus diesem Grund sind die Kikuchi-Linien ausschließlich vom Kristall und dessen Orientierung abhängig und bieten daher eine sehr gute Möglichkeit für die *in situ* Bestimmung von Kristallorientierungen. A_2 und B_1 sind unter RHEED-Bedingungen aufgrund der Schattengrenze (siehe Abb. 3.3) nicht sichtbar.

Da der Radius der Ewaldkugel viel größer ist als der Abstand der reziproken Gitterstäbe, besteht das Beugungsbild einer ideal glatten Oberfläche aus punktförmigen Reflexen, die auf den so genannten Laue-Ringen angeordnet sind (Abb. 3.4a) [74, 83]. Reale Kristalloberflächen weisen hingegen immer Defekte, z. B. atomare Stufen, auf. Dies führt zu einer Verbreiterung der reziproken Gitterstangen, weshalb der Schnitt von Ewaldkugel und reziproken Gitterstangen meist streifenförmig ist (Abb. 3.4b) [83]. Weiterhin kann ein Einfluss von thermischen Schwingungen, Divergenz und inhomogener Geschwindigkeitsverteilung (Oberfläche der Ewaldkugel wird zur Kugelschale) der Elektronen im Strahl auf das Beugungsbild nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sind auf der Oberfläche dreidimensionale Inseln vorhanden, kommt es aufgrund der Beugungsgeometrie zu Transmissionseffekten. Das entstehende Beugungsbild zeigt Reflexe die auf Linien liegen welche der Volumensymmetrie entsprechen (Abb. 3.4c). Für polykristalline Oberflächen besteht das Beugungsbild aus Halbkreisen (Abb. 3.4d). Die Entstehung der Halbkreise ist analog zur Pulverdiffraktometrie (Debye-Scherrer-Verfahren), siehe z. B. [76].

3.1.2 Oberflächenstruktur und Rekonstruktionen

RHEED macht die Periodizität der Oberfläche sichtbar. Diese kann in erheblichem Maße von der Struktur der Flächenelementarzelle abweichen. Dies kann unter anderem durch Umordnungsprozesse an der Oberfläche

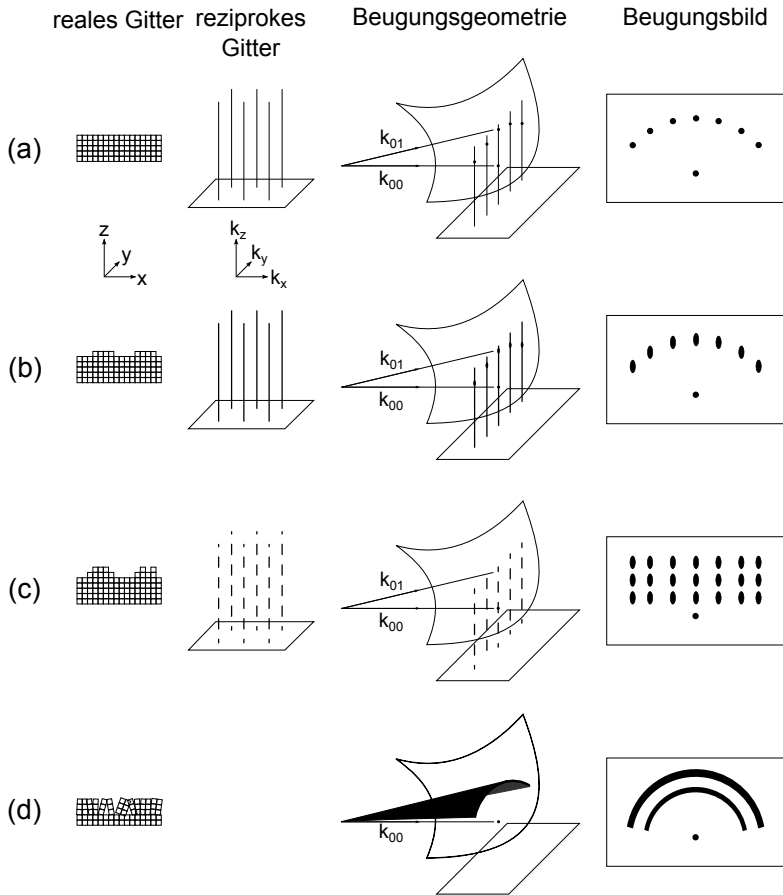


Abbildung 3.4: RHEED-Beugungsbilder, reziprokes Gitter und Beugungsgeometrie für verschiedene Oberflächenmorphologien: (a) ideal glatt, (b) gestuft, (c) stark gestuft bzw. 3D-Inseln, (d) polykristallin. Nach [83].

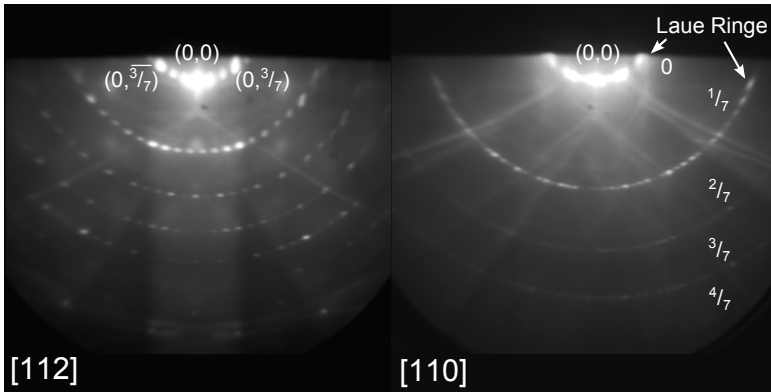


Abbildung 3.5: RHEED-Beugungsbilder einer Si(111)(7 × 7)- Oberflächenrekonstruktion in [112]- und [110]-Richtungen für eine Beschleunigungsspannung von 20 keV.

(Oberflächenrekonstruktion) geschehen. Abbildung 3.5 zeigt RHEED-Beugungsbilder der unter Kapitel 2.3 beschriebenen Si(111)(7 × 7)-Oberflächenrekonstruktion. Die Si(111)(7 × 7)-Oberflächenrekonstruktion ist nur bis etwa 1100 K stabil und oberhalb bildet sich eine "1 × 1"-Phase aus [47, 48, 49]. Der Phasenübergang findet innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls (kleine Hysterese) statt (siehe Abschn. 2.3).

3.1.3 Zeitabhängige RHEED-Intensitäts-Messungen

Eine weitere wichtige Anwendung von RHEED ist die Kontrolle des epitaktischen Wachstums. Hierzu wird die Intensität eines Reflexes, in der Regel die des spekularen, während des Wachstums aufgezeichnet. Im Falle eines zweidimensionalen Wachstums durch Keimbildung auf der Oberfläche, zeigt die Intensität des spekularen Reflexes einen oszillierenden Verlauf (Abb. 3.6). Im Rahmen der kinematischen Streutheorie wird von folgendem Modell ausgegangen. Ist die Oberfläche ideal glatt, ist die Intensität des Reflexes am höchsten (Abb. 3.6a). Bilden sich Inseln auf der Oberfläche, d. h. wird diese rauer (Abb. 3.6b), verringert sich die Intensität des Reflexes aufgrund von Streuprozessen an den Inselkanten. Bei einem Bedeckungsgrad von 0,5 (Abb. 3.6c) sollte die

höchste Inseldichte erreicht sein und die reflektierte Intensität ist am geringsten. Im weiteren Wachstumsprozess kommt es zur Koaleszenz der Inseln, d. h. die Oberfläche glättet sich und die Intensität nimmt wieder zu (Abb. 3.6d) bis die Schicht wieder glatt und die Intensität maximal ist (Abb. 3.6e). Eine Oszillation entspricht dem Wachstum einer atomaren Lage. Weitere Modelle für die Beschreibung der Oszillationen sind in der Literatur zu finden, z. B. [74].

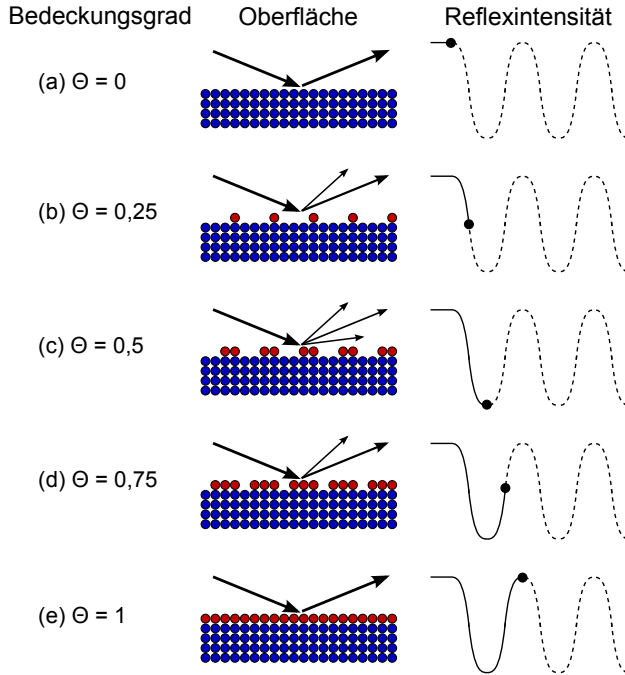


Abbildung 3.6: Entwicklung der RHEED spekulär reflektierten Intensität als Funktion der Oberflächenmorphologie nach [84]. Eine Oszillation entspricht dem Wachstum einer atomaren Lage.

Dieses Verhalten gilt nur für den Fall eines idealen zweidimensionalen Wachstums. Aufgrund nicht vollständig gefüllter Atomlagen sind RHEED-Oszillationen im realen Experiment gedämpft, d. h. die Ampli-

tude der Oszillationen nimmt stetig ab. Bei stark gestuften Probenoberflächen oder hohen Wachstumstemperaturen kann es zum Wachstum im Stufenfluss-Mechanismus kommen [43]. RHEED-Intensitäts-Oszillationen treten in diesen Fall nicht auf, da sich die Rauheit der Oberfläche im Mittel nicht ändert. Dies kann zur Identifikation des Wachstumsmodus genutzt werden.

Neben intrinsischen (z. B. Si(111)(7 × 7)) existieren auch durch Adsorbate induzierte Oberflächenrekonstruktionen (z. B. Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B), die durch eine Anlagerung der Adsorbatome entstehen können. Die Struktur bzw. die Perfektion einer solchen Rekonstruktion hängt in der Regel von der Menge und Art des Adsorbates ab. Die Kenntnis der Art der Überstruktur und des Übergangs, bietet während der Ansammlung des Adsorbates auf der Oberflächenstruktur, z. B. durch Beschichtung, eine einfache Möglichkeit der Ratenbestimmung. Die Intensitäten von RHEED-Reflexen die charakteristisch für die Überstruktur sind, werden während der Beschichtung aufgezeichnet. Sättigen die Intensitätsverläufe und ist die Bedeckung für diesen Fall bekannt, kann die Rate exakt bestimmt werden.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Grundlage der Photoelektronenspektroskopie (PES) ist der äußere Photoelektrische Effekt, welcher 1886 erstmals durch Hertz und Hallwachs untersucht und 1905 von Albert Einstein theoretisch erklärt wurde [85]. Eingesetzt werden photoelektronenspektroskopische Verfahren heute z. B. für die Elementanalyse, die Analyse von Bindungszuständen oder für die Messung der elektronischen Struktur.

Wird eine Probenoberfläche mit Licht bestrahlt, wird die Energie der Photonen auf die Elektronen der Probe übertragen (Abb. 3.7). Ist die Energie der Photonen größer als die Austrittsarbeit der Probe, so können Elektronen die Oberfläche verlassen. Die Austrittsarbeit ist die Energie, die benötigt wird um ein Elektron vom Fermi-Niveau auf Vakuumniveau anzuheben. Die austretenden Elektronen haben eine kinetische Energie (E_{kin}), die direkt proportional zur Energie des eingestrahlt Lichtes ist:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - E_B \quad (3.7)$$

$h\nu$ ist die Energie des Lichtes, ϕ die Austrittsarbeit der Probe und

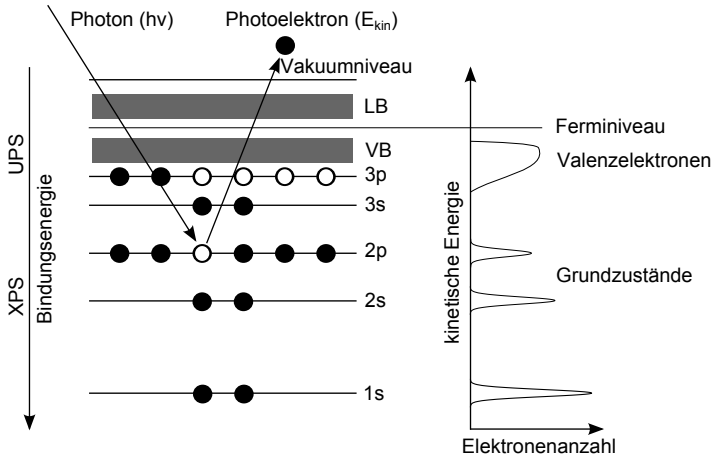


Abbildung 3.7: Schematischer Photoemissionsprozess am Beispiel des Siliziums mit Schalenmodell (links) und zugehörigem Photoelektronenspektrum (rechts).

E_B die Bindungsenergie der Elektronen. Nachdem die Photoelektronen die Oberfläche verlassen haben, können sie mit Hilfe von Detektoren, z. B. mit einem Halbkugelanalysator, erfasst werden. Liegen Probe und Analysator auf dem selben Potential, liegen auch beide Fermi-Niveaus auf einem Potential. Mit Kenntnis der Austrittsarbeit des Analysators kann somit die Bindungsenergie der detektierten Elektronen bestimmt werden. Gleichung 3.7 ist eine Näherung unter der Annahme, dass sich der Zustand des Festkörpers nach der Emission eines Photoelektrons nicht ändert, d. h. dass sich die Lage der Energieniveaus nach dem Ionisieren nicht ändert. Diese Näherung wird Koopmans Theorem [86], nach dem niederländischen Physiker T.C. Koopmans, genannt. Folge dieser Näherung ist, dass die Ionisationsenergie E_{ion} gleich der negativen Orbitalenergie, sprich der Bindungsenergie, ist. Werden Relaxationsprozesse (E_{rel}) der Elektronenendzustände berücksichtigt, ergibt sich die Bindungsenergie zu:

$$E_B = E_{ion} - E_{rel} \quad (3.8)$$

Typische Lichtquellen für die PES sind je nach Anregungsenergie und Anwendung Gasentladungen, Röntgenquellen oder Synchrotronstrahlung. Photoelektronenspektroskopische Messmethoden zeichnen sich im Allgemeinen durch eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit aus, da die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper gewöhnlich wenige Nanometer beträgt [87, 83]. Je nach Anregungsenergie wird in der Praxis zwischen ultravioletter (engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy - UPS, ca. 10 - 100 eV) und röntgeninduzierter (engl. X-Ray photoelectron spectroscopy - XPS, z. B. 1486,6 eV für Al $K\alpha$) Photoelektronenspektroskopie unterschieden. Die Unterschiede und spezifischen Anwendungsgebiete der beiden Methoden werden im Folgenden genauer beschrieben.

3.2.1 Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie

Aufgrund der kleinen Anregungsenergien, ca. 10 – 100 eV, und der geringen Linienbreite ist die UPS ideal geeignet, um schwach gebundene Elektronen (Valenzelektronen) anzuregen. Diese Elektronen, d. h. die Elektronen mit den höchsten kinetischen Energien in einem UPS-Spektrum (siehe Abb. 3.7 und Gl. 3.7), entstammen den obersten besetzten Energieniveaus eines Materials. Bei Halbleitern ist dies die Valenzbandoberkante (engl. valence band maximum - VBM) und bei Metallen die Fermikante. Aus diesem Grund ist es mit UPS möglich, die Strukturen von Valenzbändern oder Defektzuständen nahe der Valenzbandkanten zu messen.

Die im Photoemissionsprozess entstehenden Photoelektronen werden in alle Richtungen emittiert. Winkelaufgelöste Messungen der Photoelektronen (engl. angle resolved UPS - ARUPS) erlauben die Bestimmung der kinetischen Energie für einen bestimmten Winkel (ϑ). Dies entspricht einem Wellenvektor bzw. dem Moment im reziproken Raum (Oberflächen-Brillouin-Zone). Das Moment im Vakuum ist gegeben durch die Gleichungen 3.9 bis 3.11. Die Veränderung des Detektionswinkels ermöglicht so die Bestimmung von \vec{k} über einen großen Bereich der Brillouin-Zone der Oberfläche. Abbildung 3.8 zeigt die Brillouin-Zone erster Ordnung eines kubisch flächenzentrierten Gitters (engl. face centered cubic - FCC). Aufgrund der geringen Energien, reicht für die UPS eine nicht-relativistische Betrachtung des Wellenvektors aus.

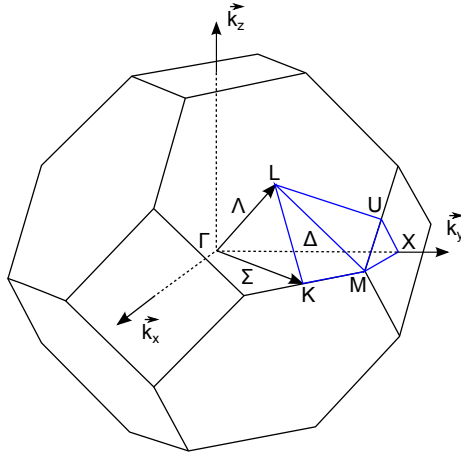


Abbildung 3.8: Brillouin-Zonen eines FCC-Kristalls. Punkte hoher Symmetrie sind mit Γ , L etc. bezeichnet, z. B. liegt der Punkt X in $[100]$ -Richtung in der Mitte der Oberflächenbrillouin-Zone. Nach [60].

$$|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2m_0 E_{kin}}}{\hbar} \quad (3.9)$$

$$k_{||} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E_{kin}} \cdot \sin\vartheta \quad (3.10)$$

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 (E_{kin} \cos^2\vartheta + V_0)} \quad (3.11)$$

$k_{||}$ ist der zur Oberfläche parallele und k_{\perp} der senkrechte Anteil des Momentes. V_0 ist das innere Potential und entspricht der Energiedifferenz von Valenzbandunterkante zum Vakuumniveau [88]. In einem UPS-Spektrum finden sich auch immer Intensitäten hervorgerufen durch Sekundärelektronen, die aus inelastischen Streuprozessen stammen. Durch Mehrfachstreuprozesse ist der Sekundärelektronenuntergrund stark geglättet, weshalb die scharfen Strukturen ausschließlich von Primärelektronen stammen.

3.2.2 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

Durch die höheren Anregungsenergien, typisch sind 1253,6 eV (Mg $K\alpha$) und 1486,6 eV (Al $K\alpha$), im Vergleich zur UPS, ist es mit der XPS möglich, Elektronen aus energetisch tiefer liegenden Orbitalen anzuregen. Verlassen diese Elektronen die Probe, kann ihre kinetische Energie gemessen und mit Gleichung 3.7 ihre Bindungsenergie bestimmt werden. Die Bindungsenergie eines Elektrons ist charakteristisch für das Atom eines Elements und das Orbital aus dem es stammt. Die Intensität der Maxima in einem XPS-Spektrum ist proportional zur Häufigkeit eines Elementes und der Anregungswahrscheinlichkeit des Orbitals. Diese Methode eignet sich daher zur Elementanalyse [89].

Zusätzlich zu den Photoelektronenpeaks treten häufig auch Auger-Elektronen-Peaks in XPS-Spektren auf. Die Entstehung der Auger-Elektronen unterliegt einem anderen Prozess, siehe z. B. [90]. Neben einer quantitativen Elementanalyse ist es mit der XPS möglich verschiedene Bindungszustände, wie etwa den Oxidationszustand, einzelner Elemente zu ermitteln. So verschieben sich zum Beispiel die charakteristischen Peaks eines Elementes bei Abgabe (Aufnahme) eines Elektrons zu höherer (niedriger) Bindungsenergie (engl. core level shift). Je nach Bindungszustand gibt es Unterschiede in der Bindungsenergie von einigen 100 meV bis zu einigen eV, dieser Effekt wird chemische Verschiebung (engl. chemical shift) genannt.

Über winkelaufgelöste XPS-Messungen (engl. angle resolved XPS - ARXPS) können Stöchiometrie und Bindungsverhältnisse der oberflächennahen Bereiche (wenige nm) analysiert werden. Für größere Winkel zwischen Oberflächennormalen und Detektionswinkel resultiert eine geringere effektive Informationstiefe der emittierten Elektronen. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Literatur verwiesen, z. B. [91].

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy - AFM) wird eingesetzt um Oberflächenmorphologien abzubilden. Die Stärke der Methode liegt in der hohen vertikalen Auflösung, im Bereich von wenigen Å, bei geringem bis keinem präparativen Aufwand. Bei der AFM wird die zu untersuchende Oberfläche mit einer feinen Spitze, die sich an einer Blattfeder, dem so genannten Cantilever befindet, abgerastert. Aufgrund von interatomaren Kräften (z. B. Coulombkraft, van der

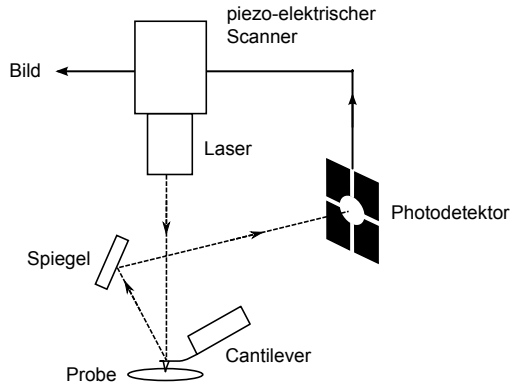


Abbildung 3.9: Prinzipieller AFM-Aufbau nach [92].

Waals-Kraft) wird der Cantilever, je nach Oberflächenmorphologie, unterschiedlich stark gebogen. Die Verbiegung und somit auch die Kraft auf die Spitze kann über einen Laser und einen Photodetektor gemessen und diese Information in ein Abbild der Oberfläche umgesetzt werden. Ein möglicher AFM-Aufbau ist in Abbildung 3.9 zu sehen [92].

Werden die interatomaren Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Messspitze und Probenoberfläche betrachtet, dominieren je nach Abstand abstoßende oder anziehende Kräfte (Abb. 3.10). In Abhängigkeit der Eigenschaften der Probenoberfläche (hart/weich, glatt/rau,...) können AFM-Messungen für einen kleinen/großen Abstand zwischen Messspitze und Oberfläche durchgeführt werden. Für kleine Abstände (abstoßende Kräfte) wird der Betriebsmodus als Kontakt-Modus und für größere Abstände (anziehende Kräfte) als Nicht-Kontakt-Modus bezeichnet. Eine Mischform der beiden Modi bildet der Intermittierende-Kontakt-Modus.

Im Kontakt-Modus befinden sich Spitze und Probe in direktem Kontakt weshalb zwischen beiden starke abstoßende Kräfte wirken (Abb. 3.10 Kontakt-Bereich). Im Kontakt-Modus kann die Oberflächentopographie auf zwei Arten gemessen werden, entweder bei konstanter Cantileverhöhe (engl. constant height) oder bei konstanter Kraft auf die Spitze (engl. constant force). Bei konstanter Cantileverhöhe kann aus der Änderung der Reflexion des Laserstrahl infolge einer Verbiegung

des Cantilevers, mit Hilfe eines positionsabhängigen Photodetektors ein Abbild der Oberflächentopologie erstellt werden. Alternativ kann über einen Rückführmechanismus die Kraft auf die Spitze konstant gehalten und aus der Höheninformation eines piezo-elektrischen Scanners (siehe Abb. 3.9) ein Abbild der Oberflächentopologie erstellt werden [93, 94].

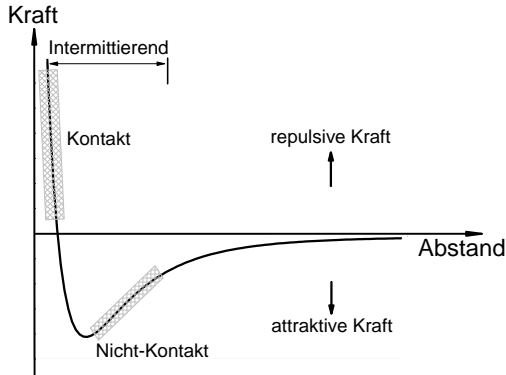


Abbildung 3.10: Interatomare Kraft in Abhängigkeit des Abstandes von Probenoberfläche und Cantileverspitze. Markiert sind die Bereiche der verschiedenen Betriebsmodi Kontakt, Nicht-Kontakt und Intermittierend. Nach [94].

Der geringe Abstand und die starken Kräfte erlauben es hohe Abtastraten bis etwa 5 Hz zu verwenden. Der Einsatz von 4 Quadranten Photodetektoren ermöglicht neben der Verbiegung des Cantilevers in vertikaler Richtung auch die Messung von dessen Torsion um seine Längsachse. Eine Veränderung der Torsion geht mit einer Änderung der Reibung zwischen Probenoberfläche und Cantilever einher. Der Betriebsmodus der sich diesen Effekt zunutze macht heißt Querkraft-AFM (engl. lateral force microscopy - LFM). Ein Nachteil der Kontakt-Modi in der AFM besteht darin, dass sich Messspitze und Probe aufgrund des direkten Kontaktes beschädigen können [94]. Dies kann jedoch durch die Messung im Nicht-Kontakt-Modus verhindert werden.

Der Nicht-Kontakt-Modus (engl. non-contact - NC-AFM) nutzt die Änderung der Resonanzfrequenz eines schwingenden Cantilevers als

indirekte Methode zur Bestimmung der Oberflächentopographie. Hierbei schwingt der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz einige 10 Å bis 100 Å über der Probe. Ein Vorteil des größeren Abstandes liegt darin, dass die Oberflächentopographie einer Probe berührungslos und zerstörungsfrei abgebildet werden kann. Durch den größeren Abstand von Spitze und Probe dominieren im Nicht-Kontakt-Modus anziehende Kräfte (Abb. 3.10 Nicht-Kontakt-Bereich), welche viel geringer als die abstoßenden und deshalb schwieriger zu messen sind. Als Folge der geringeren Wechselwirkung von Spitze und Probe sind die Messraten kleiner als beim Kontakt-AFM. Die Resonanzfrequenz eines Cantilevers ergibt sich zu [92]:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{s_{eff}}{m}} \quad (3.12)$$

$$s_{eff} = k - F' \quad (3.13)$$

Hierbei ist ω_0 die Resonanzfrequenz des ungedämpften Systems, s_{eff} die effektive Federkonstante des Cantilevers, m die Masse des Cantilevers, s die Federkonstante eines frei schwingenden Cantilevers und F' ein Kraftgradient. Die Amplitude A der Schwingung (erzwungene Schwingung) berechnet sich zu:

$$A = \frac{\frac{F}{m}}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2D \cdot \omega)^2}} \quad (3.14)$$

$$\omega_R = \sqrt{\omega_0^2 - 2D^2} \quad (3.15)$$

Mit der Anregungsfrequenz ω , der Kraft F , der Dämpfung D und der Resonanzfrequenz ω_R der gedämpften Schwingung.

Nähert sich der schwingende Cantilever einer Probenoberfläche in einem Bereich in dem der Kraftgradient positiv und steigend ist, so folgt aus den Gleichungen 3.12 und 3.12 eine verringerte Resonanzfrequenz. Verändert sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers, so ändert sich auch die Amplitude seiner Schwingung bei gleichbleibender Anregungsfrequenz (Gl. 3.14), was insbesondere bei einer Anregung in der Nähe der Resonanzfrequenz gilt (Abb. 3.11a). Dieser Effekt bildet die Grundlage für die Amplituden Modulationstechnik (engl. amplitude

modulation - AM) bei der der Cantilever mit einer Frequenz angeregt wird, die etwas höher als seine freie Resonanzfrequenz ist. Bei einer Annäherung von Spitze und Probe verringert sich nach Gleichung 3.14 die Schwingungsamplitude. Die Amplitudenänderung hängt dabei direkt mit einer Änderung des Kraftgradienten auf die Spitze und somit auch mit dem Abstand von Spitze und Probe zusammen. Ähnlich wie beim Kontakt-AFM mit konstanter Kraft, wird hier die Amplitude über einen Rückführungsmechanismus konstant gehalten, d. h. der mittlere Abstand bleibt konstant, und aus der Höheninformation des piezo-elektrischen Scanners (Abb. 3.9) ein Abbild der Oberflächentopographie erstellt [92].

Eine Kombination von Kontakt- und NC-AFM führt zu Intermittierenden-Kontakt-AFM (engl. intermittent-contact - IC-AFM). Im Vergleich zum NC-AFM wird der schwingende Cantilever näher an die Probenoberfläche gebracht, so dass die Spitze die Oberfläche bei voller Auslenkung leicht berührt, weshalb dieser Modus auch Tapping-Mode genannt wird. Die Anregungsfrequenz des Cantilevers liegt hierbei ein wenig unter seiner freien Resonanzfrequenz. Aus Gleichung 3.14 folgt, dass sich die Amplitude bei Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche erhöht (Abb. 3.11b). IC-AFM ist eine wichtige AFM Technik da sie viele Vorteile von Kontakt-AFM, z. B. hohe Messgeschwindigkeit und NC-AFM, keine bis geringe mögliche Beschädigung der Probe, miteinander verbindet [92].

3.4 Transmissions Elektronen Mikroskopie - TEM

Zur strukturellen Analyse der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Siliziumübergitterstrukturen, wird die Transmissions Elektronen Mikroskopie eingesetzt. Bei der TEM wird die zu untersuchende Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl (60 - 400 keV Beschleunigungsspannung) durchstrahlt und so nahezu ein reales Bild der Probe abgebildet. Der Aufbau eines Transmissions Elektronen Mikroskops (schematisch in Abb. 3.12) ähnelt dem eines Lichtmikroskops, mit dem Unterschied dass das Linsensystem nicht aus optischen sondern aus elektromagnetischen Linsen besteht. Damit der Elektronenstrahl nicht gestreut und/oder abgelenkt wird, bevor er auf die Probe trifft, herrschen in der TEM-Kammer UHV-Bedingungen.

Der Elektronenstrahl wird in der Elektronenquelle mittels Glühkatho-

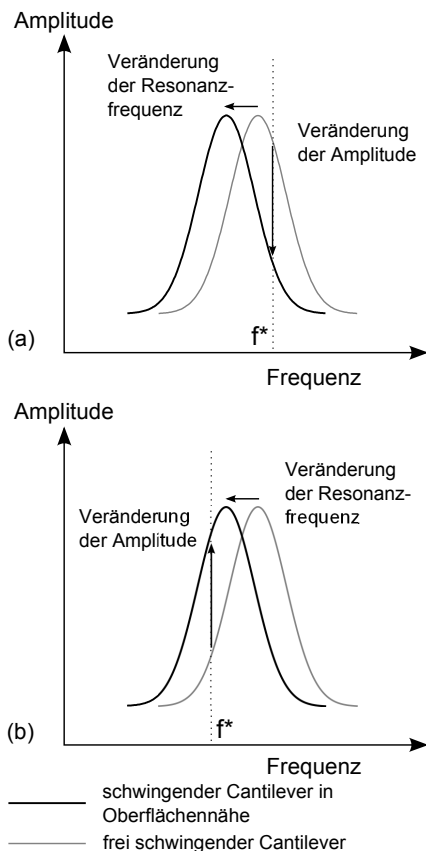


Abbildung 3.11: Auswirkung der Resonanzfrequenzänderung für die Amplitudenentwicklung. (a) Ansprechkurve eines Cantilevers für Nicht-Kontakt-AFM bei einer verringerten Amplitude aufgrund einer verringerten Resonanzfrequenz. (b) Ansprechkurve eines Cantilevers für Intermittierenden-Kontakt-AFM bei einer erhöhten Amplitude aufgrund einer erhöhten Resonanzfrequenz. f^* ist die Anregungsfrequenz des Cantilevers. Nach [92].

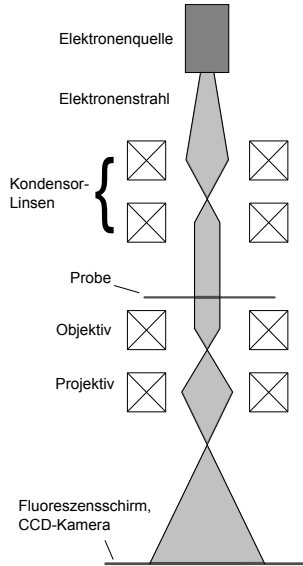


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau für die Transmissions Elektronen Mikroskopie.

de oder Feldemission erzeugt. Bei einer Quelle mit Glühkathode wird diese erhitzt und emittiert dadurch Elektronen. Eine Quelle, die auf Feldemission basiert, emittiert Elektronen wenn am Filament ein hohes elektrisches Feld anliegt. Nach dem Verlassen der Elektronenquelle wird der Elektronenstrahl mit Hilfe eines elektrischen Feldes beschleunigt. Anschließend wird der Strahl mit den Kondensorlinsen fokussiert und auf die Probenoberfläche projiziert. Treffen Elektronen auf die Probe, können folgende Wechselwirkungen stattfinden:

1. Elektronen passieren die Probe ohne gestreut und/oder gebeugt zu werden.
2. Elektronen werden durch positiv geladenen Atomkern abgelenkt, wobei fast keine Energie verloren geht (elastische Streuung).
3. Elektronen stoßen mit Atomhüllen zusammen, wobei relativ viel Energie verloren geht (inelastische Streuung).

Das entstehende Bild der Probe wird anschließend mit einer Objektiv- und einer Projektivlinse vergrößert und auf einen Fluoreszenzschirm projiziert. Das auf dem Schirm entstehende Bild kann wie bei RHEED mit einer CCD-Kamera beobachtet und an einem angeschlossenen PC weiterverarbeitet werden.

Neben einem realen Abbild ist es mit einem TEM möglich noch viele andere Informationen über die Probe zu gewinnen. Atome höherer Ordnungszahl streuen den Elektronenstrahl stärker und erscheinen im Bild dunkler als Atome niedrigerer Ordnungszahlen. Durch diesen so genannten Massenkontrast ist es möglich, Aussagen über die relative Massenunterschiede der im Bild vorhandenen Bereiche zu machen. Mit Hilfe von anderen in ein TEM integrierbaren Methoden ist eine genauere Analyse der Probenzusammensetzung möglich. Als wichtigste Beispiele sind die energiedispersive bzw. wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy/wave length dispersive X-ray spectroscopy - EDX/WDX) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy - EELS) zu nennen. Bei EDX und WDX wird in der Probe entstehende Röntgenstrahlung und bei EELS der Energieverlust des transmittierten Elektronenstrahls analysiert. Zusätzlich zum realen Abbild und einer chemischen Analyse ist es möglich, ein Beugungsbild der Probe aufzunehmen (engl. transmission high-energy electron diffraction - THEED).

Damit die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt werden kann, ist ein enormer Präparationsaufwand notwendig. Die Dicke einer TEM-Probe beträgt einige 10 bis wenige 100 nm. Zuerst wird die Probe mit einer Wafersäge auf einen Bruchteil eines Millimeters (typisch 0,1 mm) geschnitten. Anschließend wird die Probe mittels Ionendünnen auf die gewünschte Dicke gebracht. Zu beachten ist, dass die Probe nicht zu dünn gemacht wird, da auch immer eine dünne Schicht der Probe durch die Präparation amorphisiert wird. Dies kann dazu führen, dass die abzubildende Struktur nicht mehr zu erkennen ist.

3.5 Elektrische Charakterisierung

Für die Herstellung künstlicher Siliziumstrukturen wird eine starke Borbedeckung zur Oberflächenmodifikation verwendet. Es ist anzunehmen, dass die hergestellten Überstrukturen hoch p-dotiert sind und zusammen mit einem n-Substrat einen pn-Übergang ausbilden. Der

Einfluss der Schichtstrukturen auf die Charakteristik der pn-Dioden kann mit Hilfe elektrischer Messungen bestimmt werden. Die Grundlegenden Eigenschaften von pn-Dioden werden deshalb im Folgenden näher beschrieben. Weiterhin spielen der spezifische Widerstand und die Ladungsträgerbeweglichkeiten eine bedeutende Rolle für das elektrische Verhalten der Überstrukturen. Die Bestimmung dieser Parameter wird mit Hilfe von Hall-Beweglichkeitsmessung nach van der Pauw sowie Widerstandsmessungen nach van der Pauw und der Vier-Spitzen-Methode durchgeführt.

3.5.1 Die pn-Diode

Die pn-Diode ist das grundlegende Bipolarbauelement, welches durch die Verbindung von p- und n-dotierten Halbleitergebieten gebildet wird. Für einen abrupten pn-Übergang führen die hohen Konzentrationsunterschiede der Majoritätsladungsträger an der metallurgischen Grenze (M in Abb. 3.13a) zur Diffusion von Löchern aus dem p- ins n-Gebiet und von Elektronen aus dem n- in das p-Gebiet. Die diffundierten Ladungen hinterlassen ortsfeste negative Ladungen im p- und positive im n-Gebiet. In dieser so genannten Raumladungszone (RLZ) bildet sich aufgrund der unbeweglichen Ladungen ein elektrisches Feld aus (Abb. 3.13). Der hierdurch hervorgerufene Driftstrom ist dem Diffusionsstrom entgegengesetzt. Im thermischen Gleichgewicht heben sich beide Ströme auf, sodass sich eine konstante Weite der RLZ einstellt. Die Verteilung der ionisierten Dotieratome ist in Abbildung 3.13b dargestellt. Aufgrund des starken Abfalls am Rand der RLZ kann diese Verteilung durch Rechtecke angenähert werden (Verarmungsnäherung). Die Weite der RLZ in beiden Gebieten wird bestimmt durch die Bedingung der Ladungsträgerneutralität beschrieben werden:

$$\begin{aligned}W_p \cdot N_A &= W_n \cdot N_D \\W &= W_p + W_n\end{aligned}\tag{3.16}$$

W ist die gesamte RLZ-Weite, $W_{p,n}$ die RLZ-Weiten im p- und n-Gebiet. $N_{A,D}$ sind die Dotierstoffkonzentrationen im p- und n-Gebiet. Der in Abbildung 3.13c dargestellte Verlauf des elektrischen Feldes ist die Lösung der eindimensionalen Poisson-Gleichung. Aus dem Feldver-

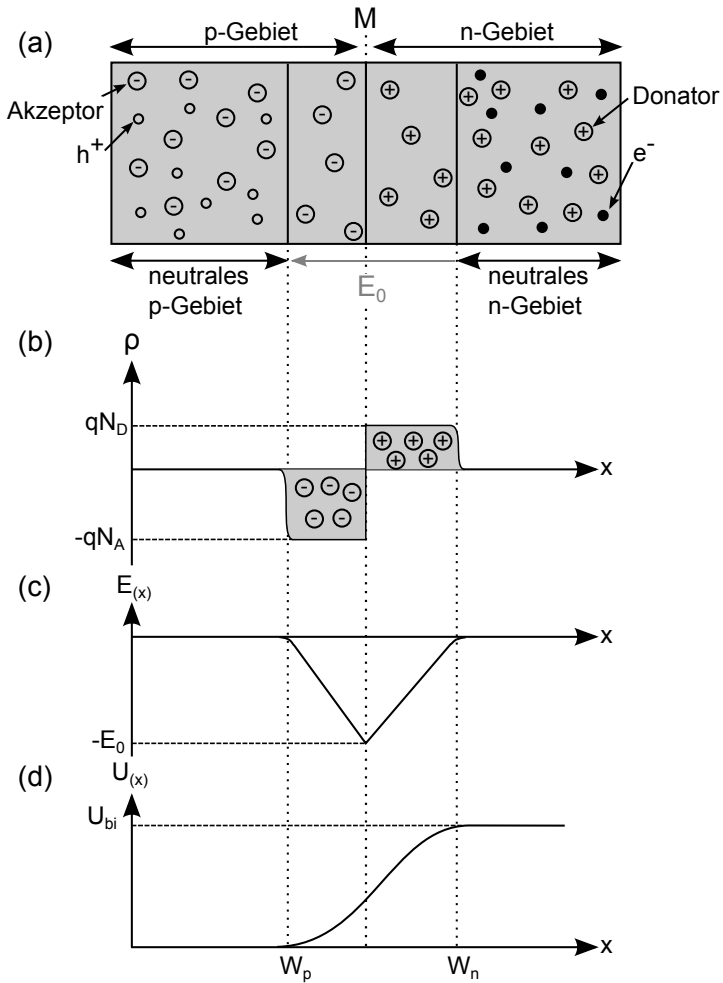


Abbildung 3.13: Schematische Eigenschaften eines abrupten pn-Übergangs im thermischen Gleichgewicht nach [95, 96]: (a) metallurgischer Aufbau und Raumladungszone, (b) Raumladungsdichteverlauf in der Raumladungszone, (c) Feld- und (d) Potentialverlauf.

lauf lässt sich über $U = \int E_{(x)} dx$ der Verlauf des elektrischen Potentials berechnen. Die gesamte Spannung die im thermischen Gleichgewicht über einem pn-Übergang abfällt wird eingebaute bzw. Diffusionsspannung (U_{bi}) genannt (Abb. 3.13d). Auf eine detaillierte Herleitung wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen, z. B. [95]. Die Diffusionsspannung berechnet sich zu:

$$U_{bi} = \frac{kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{N_A \cdot N_D}{n_i^2} \right) \quad (3.17)$$

$$n_i = \sqrt{N_C \cdot N_V} \exp \left(\frac{-E_g}{2kT} \right) \quad (3.18)$$

$$N_C = 6,2 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \quad (3.19)$$

$$N_V = 3,5 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \quad (3.20)$$

n_i ist die intrinsische Ladungsträgerdichte, E_g die Bandlücke und $N_{C,V}$ die effektiven Zustandsdichten von Silizium im Leitungs- bzw. im Valenzband. Eine Vielzahl der charakteristischen Eigenschaften eines pn-Übergangs lassen sich aus der Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmen. Auf eine detaillierte Herleitung der idealen Diodenkennlinie wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen, z. B. [97].

Flusspolung

In Flusspolung wirken das eingebaute und das angelegte elektrische Feld in entgegengesetzte Richtungen. Die Weite der RLZ wird somit verringert. Der dominierende Transportmechanismus der Ladungsträger ist die Diffusion. Die hieraus resultierende Strom-Spannungs-Charakteristik kann durch Gleichung 3.21 beschrieben werden [97].

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{kT} \right) - 1 \right] \quad (3.21)$$

$$I_0 = \left(\frac{q \cdot D_p}{L_p \cdot N_D} + \frac{q \cdot D_n}{L_n \cdot N_A} \right) \cdot n_i^2 \quad (3.22)$$

Hierbei ist I_0 der Sättigungsstrom, $D_{p,n}$ sind Diffusionskonstanten und $L_{p,n}$ Diffusionslängen. Gleichung 3.21 gilt nur für den Fall, dass

keine Rekombination von Ladungsträgern, d. h. keine Vernichtung von Elektronen-Loch-Paaren, auftritt. Mögliche Arten der Rekombination sind die Band-zu-Band-Rekombination, Rekombination über Energieniveaus innerhalb der Bandlücke (Traps) oder die Auger-Rekombination. Im Folgenden wird ausschließlich Rekombination über Traps betrachtet. Die einfachste Beschreibung dieses Rekombinationsstromes bietet die Shockley-Read-Hall-Theorie (SRH) [98]. Unter der Annahme eines einzigen Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke ergibt sich der Rekombinationsstrom I_{RG} zu:

$$I_{RG} = I_{RG,0} \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (3.23)$$

$$I_{RG,0} = \frac{q \cdot n_i \cdot W}{2 \cdot \tau_0} \quad (3.24)$$

$I_{RG,0}$ ist der Rekombinationssättigungsstrom, τ_0 ist die Minoritätsladungsträgerlebensdauer und W die Weite der RLZ. Die Minoritätsladungsträgerlebensdauer wird von der Anzahl und Art der Rekombinationszentren bestimmt. Für die vollständige Dioden-Charakteristik müssen beide Stromanteile, Diffusion und Rekombination, berücksichtigt werden. Der Gesamtstrom der Diode ergibt sich zu :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] + I_{RG,0} \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (3.25)$$

Reale Dioden besitzen zudem immer einen Serienwiderstand der z. B. durch Kontaktwiderstände hervorgerufen wird (Abb. 3.14). Die Spannung U der idealen Diodenkennlinie nach Shockley (Gl. 3.21) [97] wird durch einen korrigierten Term ($U - IR_s$) ersetzt (Gl. 3.15). Das Auftreten von parasitären Strompfaden parallel zur Diode, z. B. direkte ohmsche Verbindung von p- und n-Gebiet, wird mit Hilfe eines Shuntwiderstandes R_{SH} beschrieben (Abb. 3.14). Für die mathematische Beschreibung einer realen Diode, muss der durch den Shuntwiderstand fließende Strom berücksichtigt werden. Der korrigierte Gesamtstrom

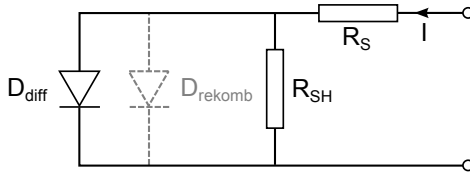


Abbildung 3.14: 2-Dioden-Ersatzschaltbild bestehend aus einer idealen Diode D_{diff} , einer Diode D_{rekomb} für die Stromanteil der Rekombination, einem Serienwiderstand R_S und einem Shuntwiderstand R_{SH} .

ergibt sich so zu:

$$\begin{aligned}
 I &= I_0 \left[\exp\left(\frac{qU - IR_s}{kT}\right) - 1 \right] & (3.26) \\
 &+ I_{RG,0} \left[\exp\left(\frac{qU - IR_s}{2kT}\right) - 1 \right] \\
 &+ \frac{U - IR_s}{R_{SH}}
 \end{aligned}$$

Aus einer gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie kann, unter der Annahme eines unendlich hohen Shuntwiderstandes, der Serienwiderstand graphisch ermittelt werden (Abb. 3.15). Hierzu wird der durch Diffusion dominierte Kennlinienbereich in halblogarithmischer Auftragung durch eine Gerade angenähert und zu höheren Spannungen hin extrapoliert (Abb. 3.25). Für hohe Spannungen, d. h. ab etwa 1 V für Silizium, wird für einen konstanten Strom die Differenzspannung ΔU von gemessener Charakteristik und der extrapolierten Geraden bestimmt. Über folgende Formel kann dann der Serienwiderstand berechnet werden:

$$R_s = \frac{\Delta U}{I} \quad (3.27)$$

Abbildung 3.15 zeigt eine durch Gleichung 3.26 beschreibbare Diodenkennlinie, unter der Annahme eines unendlich hohen Shuntwiderstandes.

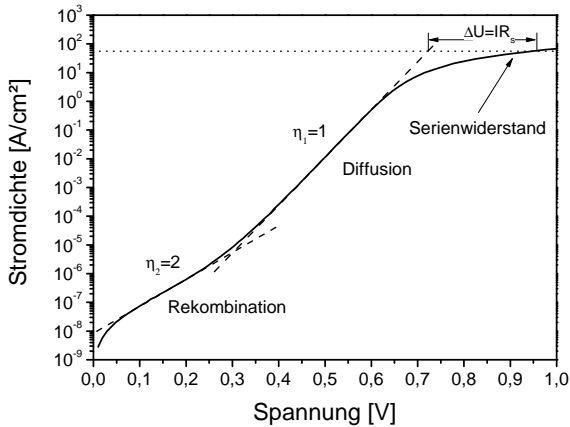


Abbildung 3.15: Kennlinie einer realen Siliziumdiode nach [99].

Für niedrige Spannungen bis etwa 0,25 V dominiert der Rekombinationsstrom, von 0,25 V bis 0,6 V der Diffusionsstrom. Für höhere Spannungen ab $\sim 0,6$ V wird der Einfluss des Serienwiderstandes deutlich sichtbar. Aus Gleichung 3.25 folgt, dass die Steigung der Kennlinie charakteristisch für den dominierenden Transportmechanismus ist. Die Einführung des so genannten Idealitätsfaktors η als Maß der Steigung führt zu:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{\eta kT} \right) - 1 \right] \quad (3.28)$$

$$\eta = \frac{1}{V_t \cdot \left(\frac{\partial \ln(I)}{\partial U} \right)} \quad (3.29)$$

mit $\eta = 1 \dots 2$ und der thermischen Spannung $V_t = \frac{kT}{q}$. Gleichung 3.28 erlaubt eine einfache Beschreibung der IV-Charakteristik, die jedoch nur in begrenzten Abschnitten, in denen ein Transportmechanismus den Gesamtstrom dominiert, gültig ist. Eine Analyse der Steigung der gemessenen Kennlinie ermöglicht so eine Aussage über den vorherrschenden

Transportmechanismus. In Bereichen mit Idealitätsfaktoren von $\eta = 1$ dominiert der Diffusionsstrom und in Bereichen von $\eta = 2$ der Rekombinationsstrom. In der Literatur wird auch von Idealitätsfaktoren von über 2 berichtet, die mit dem Auftreten von komplexeren Defekten und den damit einhergehenden defektinduzierten Transportmechanismen in Verbindung gebracht werden, z. B. [100, 101].

$$\begin{aligned}
 I &= I_0 \left[\exp\left(\frac{q(U - IR_s)}{\eta_1 kT}\right) - 1 \right] \\
 &+ I_{RG,0} \left[\exp\left(\frac{q(U - IR_s)}{\eta_2 kT}\right) - 1 \right] \\
 &+ \frac{U - IR_s}{R_{SH}}
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Aus den Gleichungen der Sättigungssperströme (Gl. 3.22 und 3.24) folgt, dass für steigende Temperaturen der Diffusionsstrom das Verhalten der Diode dominiert. Das heißt, dass sich der Idealitätsfaktor einer Diode mit zunehmender Temperatur einem Wert von 1 annähert.

Sperrpolung

In Sperrpolung wirken das eingebaute und das angelegte elektrische Feld in die gleiche Richtung, weshalb die RLZ-Weite in diesem Fall vergrößert wird. Für Sperrspannungen, die viel größer als die thermische Spannung ($\frac{kT}{q}$) sind, sättigt der Sperrstrom und entspricht dem Sättigungssperström (Gl. 3.22). Die Stromgleichung der idealen Diode ist auch in Sperrpolung gültig. In einer realen Diode können in der RLZ Ladungsträger (Elektronen-Loch-Paare) generiert werden. Der aus der Generation resultierende Strom entspricht dem Rekombinations-sättigungsstrom (Gl. 3.24). Aufgrund der direkten Abhängigkeit des Generationssättigungsstrom von der Weite der RLZ (Gl. 3.24), sättigt der Generationsstrom, im Gegensatz zum Diffusionssättigungsstrom der idealen Diode, nicht. Für hohe Sperrspannungen dominiert der Generationsstrom die IV-Charakteristik eines pn-Übergangs.

Aus der Bedingung der Ladungsneutralität, der Diffusionsspannung (Gl. 3.17) und dem Verlauf des elektrischen Feldes ergibt sich, für den Fall des thermischen Gleichgewichts die Raumladungszonenweite zu

(Verarmungsnaherung) [95]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) U_{bi}} \quad (3.31)$$

mit der Permittivität $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ des Halbleiters. Für den einseitig abrupten pn-Übergang, d. h. wenn eine Gebiet sehr viel höher dotiert ist, vereinfacht sich Gl. 3.31 zu:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q N_{A,D}} U_{bi}} \quad (3.32)$$

Die Bestimmung der RLZ-Weite nach Gleichung 3.32 gilt nur unter der Annahme der Verarmungsnaherung. Für eine genauere Beschreibung der RLZ-Eigenschaften muss zusätzlich zur Störstellenkonzentration die Konzentration der Majoritätsladungsträger in der Poisson-Gleichung berücksichtigt werden. U_{bi} muss in den Gleichungen 3.31 und 3.32 durch $(U_{bi} - \frac{2kT}{q})$ ersetzt werden. Der Korrekturfaktor $\frac{2kT}{q}$ ergibt sich aus der realen Verteilung der Majoritäten am Rande der RLZ [102]. Für den einseitig abrupten pn-Übergang ergibt sich die Verarmungszonenweite zu:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q N_{A,D}} \left(U_{bi} - \frac{2kT}{q} \right)} \quad (3.33)$$

Wird über dem pn-Übergang eine äußere Spannung U eingepreßt, ergibt sich die Weite der RLZ zu:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q N_{A,D}} \left(U_{bi} - U - \frac{2kT}{q} \right)} \quad (3.34)$$

Aus der Betrachtung des pn-Übergangs als spannungsabhängige Kapazität (Varaktor), ergibt sich die Kapazität der Verarmungszone analog zum Plattenkondensator, zu:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{W} = \frac{\epsilon \cdot A}{\sqrt{\frac{2\epsilon}{q N_{A,D}} \left(U_{bi} - U - \frac{2kT}{q} \right)}} \quad (3.35)$$

mit der Fläche A . Umstellen und Differenzieren von Gleichung 3.35

führt zu:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon A^2 N_{A,D}} \left(U_{bi} - U - \frac{2kT}{q} \right) \quad (3.36)$$

$$\frac{d(1/C^2)}{dU} = -\frac{2}{q\epsilon A^2 N_{A,D}} \quad (3.37)$$

Aus einem gemessenen Verlauf der Sperrschichtkapazität als Funktion der Spannung lassen sich, mit Hilfe der Gleichungen 3.36 und 3.37, die Diffusionsspannung des pn-Übergangs und die Dotierung im niedriger dotierten Bereich bestimmen. Die maximale Auflösung dieser Methode wird begrenzt durch die Debye-Länge (Gl. 3.38), weshalb geringe lokale Änderungen der Dotierung nicht erfasst werden können [103]. Für mit 10^{17} cm^{-3} dotiertem Silizium ergibt sich bei Raumtemperatur eine Debye-Länge von etwa 13 nm.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{q^2 N_{A,D}}} \quad (3.38)$$

3.5.2 Hall-Effekt

An einem stromdurchflossenen Leiter, der sich in einem Magnetfeld befindet, kann eine Spannung senkrecht zum Magnetfeld und zur Stromrichtung (mathematisches Rechtssystem) gemessen werden (Abb. 3.16). Dieser Effekt wird, nach seinem Entdecker Edwin Hall, Hall-Effekt genannt [104]. Auf bewegte Ladungen wirkt in einem stationären magnetischen Feld die Lorentzkraft 3.39.

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (3.39)$$

\vec{F} ist die Lorentzkraft, q die Ladung des Teilchens, \vec{v} die Driftgeschwindigkeit der Elektronen und \vec{B} das magnetische Feld. Die Kraft auf die Ladungen führt zu einer Veränderung der Ladungsträgerkonzentration, die wiederum zur Ausbildung eines elektrischen Feldes (E_H) führt. Die sich aufgrund dieses elektrischen Feldes einstellende Spannung, wird als Hall-Spannung (U_H) bezeichnet. U_H ist direkt proportional zur

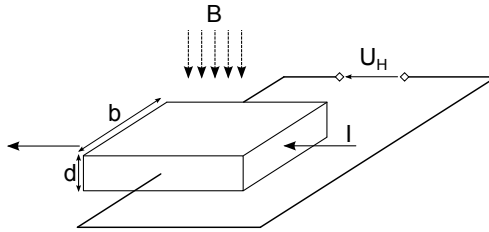


Abbildung 3.16: Prinzipieller Aufbau zur Bestimmung der Hall-Spannung U_H .

Magnetfeldstärke (B) und umgekehrt proportional zur Ladungsträgerkonzentration (n, p).

$$U_H = \int_0^b E_H \cdot ds = E_H \cdot b = \frac{J \cdot B}{q \cdot n, p} \cdot b \quad (3.40)$$

b ist die Breite der Probe über der die Hall-Spannung gemessen wird, J die Stromdichte und B der Betrag des Magnetischen Feldes (siehe Abb. 3.16). Aus Gleichung 3.40 ergibt sich die Definition des Hall-Koeffizienten R_H zu:

$$R_H = \frac{r}{q \cdot p} \text{ für } p\text{-Leitung} \quad (3.41)$$

$$R_H = -\frac{r}{q \cdot n} \text{ für } n\text{-Leitung} \quad (3.42)$$

Der Hall-Streufaktor r ist definiert als [102, 105]:

$$r = \frac{\langle \tau_m^2 \rangle}{\langle \tau_m \rangle^2} \approx 1 \quad (3.43)$$

Aus der gemessenen Hall-Spannung kann so direkt die Ladungsträgerkonzentration berechnet und mit dem Vorzeichen der Hall-Spannung der Leitungstyp bestimmt werden. Die Gleichungen 3.41 und 3.42 gelten

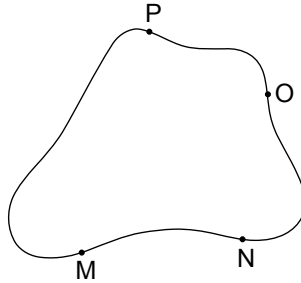


Abbildung 3.17: Messgeometrie nach van der Pauw [106].

nur für den Fall, dass ein Leitungstyp dominiert. Sind in der Probe beide Ladungsträgertypen vorhanden, so ergibt sich der Hall-Koeffizient zu [105]:

$$R_H = r \cdot \frac{\mu_p^2 \cdot p - \mu_n^2 \cdot n}{q \cdot (\mu_p \cdot p + \mu_n \cdot n)^2} \quad (3.44)$$

μ_p ist die Löcherbeweglichkeit, μ_n die Elektronenbeweglichkeit, p die Löcherkonzentration und n die Elektronenkonzentration. Aus der Hall-Spannung U_H (Gl. 3.40) und der Stromdichte ($J = \frac{I}{b \cdot d}$) ergibt sich R_H zu:

$$R_H = \frac{U_H \cdot d}{B \cdot I} \quad (3.45)$$

Mit Hilfe des Hall-Koeffizienten kann die Hall-Beweglichkeit μ_H berechnet werden, die als das Produkt des Hall-Koeffizienten und dem spezifischen Leitwert σ definiert ist [102]:

$$\mu_H \equiv |R_H \cdot \sigma| \quad (3.46)$$

3.5.3 Messungen nach van der Pauw

Aus dem Hall-Koeffizienten lässt sich somit die Ladungsträgerkonzentration in der Probe bestimmen. Eine Möglichkeit für die Messungen des Hall-Koeffizienten und des spezifischen Leitwerts ist mit der Vier-Punkt-Messmethode nach van der Pauw [106]. Für eine Messung nach van der Pauw, werden 4 Punktkontakte an den Seiten einer beliebig geformten Probe angebracht (Abb. 3.17). Zwischen jeweils 2 Kontakten wird ein Strom eingepreßt und zwischen den 2 verbleibenden Kontakten die sich einstellende Spannung gemessen. Ein wesentlicher Vorteil der van der Pauw-Methode gegenüber anderen Methoden ist die Möglichkeit weitgehend unabhängig von der Probengeometrie, sowie ohne Kenntnis der Abstände der Elektroden die Leitfähigkeit und den Hall-Koeffizienten über eine definierte Fläche bestimmen zu können. Damit eine Messung nach van der Pauw möglich ist, muss die Probe folgende Kriterien erfüllen:

1. Die Schichtdicke der zu messenden Schicht muss über die Probe homogen sein.
2. Die Kontakte müssen punktförmig sein.
3. Die Kontakte müssen ohm'sches Verhalten aufweisen.
4. Die Probe bzw. Schicht darf keine Löcher haben.

Abbildung 3.17 zeigt eine mögliche Geometrie nach [106]. Das Verhalten der eingepreßten Ströme und der gemessenen Spannungen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [106]:

$$\exp\left(\frac{\pi d}{\rho} \cdot \frac{U_{MN}}{I_{PO}}\right) + \exp\left(\frac{\pi d}{\rho} \cdot \frac{U_{ON}}{I_{PM}}\right) = 1 \quad (3.47)$$

Das Lösen dieser Gleichung ist nur mit Hilfe von numerischen Verfahren möglich, kann aber durch Einführen von Symmetrien zu folgender Gleichung vereinfacht werden [106]:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \cdot \ln 2} \cdot \left[\frac{U_{MN}}{I_{PO}} + \frac{U_{ON}}{I_{PM}} \right] \cdot f(Q) \quad (3.48)$$

ρ ist der spezifische Widerstand der Probe, d die Dicke der zu messenden Schicht, U_{MN} die Spannung zwischen Punkt M und N, I_{PO} der Strom zwischen P und O, U_{ON} und I_{PM} entsprechend. Q ist ein Symmetrie- und f ein Korrekturfaktor, der rein geometrische Anisotropien berücksichtigt. Q ist für folgende Bedingungen definiert:

$$\begin{aligned} \text{für } \frac{U_{MN}I_{PM}}{I_{PO}U_{ON}} > 1 \rightarrow Q &= \frac{U_{MN}I_{PM}}{I_{PO}U_{ON}} \\ \text{für } 0 < \frac{U_{ON}I_{PO}}{I_{PM}U_{MN}} < 1 \rightarrow Q &= \frac{U_{ON}I_{PO}}{I_{PM}U_{MN}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Ist die Asymmetrie der Probe nicht sehr groß ($Q < 10$), kann folgende Näherung für f verwendet werden:

$$f = 1 - 0,34657 \cdot A - 0,09236 \cdot A^2 \text{ mit } A = \left[\frac{Q-1}{Q+1} \right]^2 \quad (3.50)$$

Mit den Gleichungen 3.48 und 3.50 kann somit der spezifische Widerstand einer Schicht mit beliebigen lateralen Abmessungen bestimmt werden. Symmetrische Probengeometrien, z. B. Quadrat oder Kleeblattstruktur, erlauben eine weitere Vereinfachung von Gleichung 3.48 zu:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \left[\frac{U_{MN}}{I_{PO}} \right] \quad (3.51)$$

Für die Messung des Hall-Koeffizienten wird in zwei gegenüberliegende Kontakte, z. B. M und O, ein Strom I_{MO} eingepreßt und die Spannung über den freien Kontakten, N und P (U_{NP}), gemessen und das Verhältnis von gemessener Spannung zu gemessenem Strom gebildet:

$$\frac{U_{NP}}{I_{MO}} = R_{MO,NP} \quad (3.52)$$

Anschließend wird die Probe in ein homogenes Magnetfeld der Feldstärke B gebracht und die Änderung von $R_{MO,NP}$ ($\Delta R_{MO,NP}$) bestimmt. Daraus ergibt sich der Hall-Koeffizient R_H zu:

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{MO,NP} \quad (3.53)$$

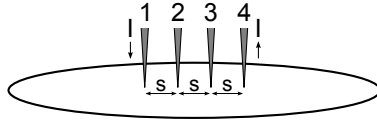


Abbildung 3.18: Schematischer Aufbau einer Vier-Spitzen-Messung nach [99].

3.5.4 Vier-Spitzen-Messungen

Bei einer herkömmlichen Zweipunkt-Messung wird die Probe an zwei Punkten, zum Beispiel durch Nadeln, kontaktiert. Der gemessene Gesamtwiderstand ergibt sich hierbei zu [99]:

$$R_T = \frac{U}{I} = 2R_N + 2R_K + 2R_{ST} + R_{HL} \quad (3.54)$$

U ist die gemessene Spannung und I der gemessene Strom. Der gemessene Gesamtwiderstand setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Kontaktes R_N (Nadelwiderstand), dem Kontaktwiderstand zwischen Metall und Halbleiter R_K , dem Streuwiderstand R_{ST} und dem Widerstand des Halbleiters R_{HL} . R_K und R_{ST} können in der Regel nicht separat gemessen werden, weshalb sich die Interpretation des gemessenen Widerstands als überaus schwierig erweist.

Um dieses Problem zu umgehen, werden vier Spitzen eingesetzt. Die Spitzen werden gewöhnlich in einer Reihe mit äquidistanten Abständen zueinander angeordnet. In die beiden äußeren Spitzen wird ein Strom eingepreßt und über die beiden inneren eine Spannungsdifferenz gemessen (Abb. 3.18). R_K und R_{ST} treten bei den stromführenden Spitzen weiterhin auf. Für die Spannungsmessung können R_K und R_{ST} aufgrund der geringen Messströme für Spannungsmessungen vernachlässigt werden. Nach [99] folgt der spezifische Widerstand einer beliebig geformten Probe zu:

$$\rho = 2\pi s F_{korrr} \cdot \frac{U}{I} \quad (3.55)$$

s ist der Abstand der Spitzen zueinander und F_{korrr} ein Korrekturfak-

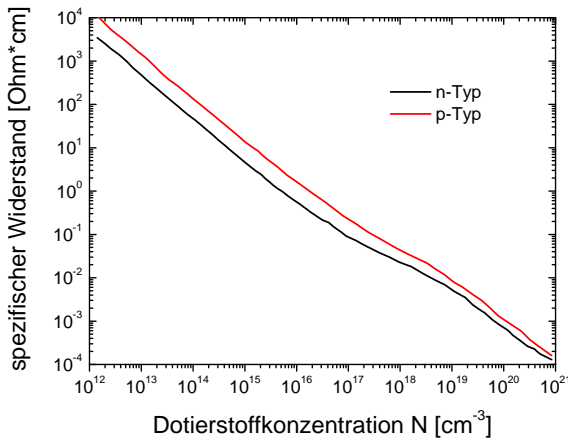


Abbildung 3.19: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration für p- und n-dotiertes Silizium [95].

tor, der von der Probengeometrie und der Messposition auf der Probe abhängt. Für dünne Schichten ergibt sich der Korrekturfaktor zu [99]:

$$F_{korrr} = \frac{\frac{d}{s}}{2 \cdot \ln(2)} \quad (3.56)$$

d ist die Dicke der zu messenden Schicht. Unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors ergibt sich eine vereinfachte Form für den spezifischen Widerstand:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{U}{I} = 4,532d \frac{U}{I} \quad (3.57)$$

Aus Gleichung 3.57 geht hervor, dass der berechnete spezifische Widerstand direkt von der Schichtdicke abhängig ist, d. h. der spezifische Widerstand kann nicht direkt aus den gemessenen Größen bestimmt werden. Der um die Schichtdicke reduzierte spezifische Widerstand wird als Flächenwiderstand bzw. Schichtwiderstand (ρ_s) bezeichnet und ergibt

sich direkt aus den gemessenen Größen [99]:

$$\rho_S = \frac{\rho}{d} = 4,532 \frac{U}{I} \quad (3.58)$$

Mit Kenntnis des spezifischen Widerstands und des Leitungstyps kann mit Abbildung 3.19 eine Aussage über die Dotierstoffkonzentration einer Probe gemacht werden.

4 Anlagenbeschreibung und Probenreinigung

4.1 Balzers MBE

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsuntersuchungen wurden an einer MBE-Anlage der Firma Balzers durchgeführt. Die Anlage besteht aus 4 durch Plattenventile voneinander getrennte Vakuumkammern (Abb. 4.1). Ausgelegt ist die Anlage für 6"-Wafer. Das Kernstück der Balzers-MBE bildet die Wachstumskammer. Silizium wird aus einem Elektronenstrahlverdampfer und Bor aus einer Hochtemperatur-Effusionszelle verdampft. Abbildung 4.1 zeigt die Positionen der Quellen in der Kammer.

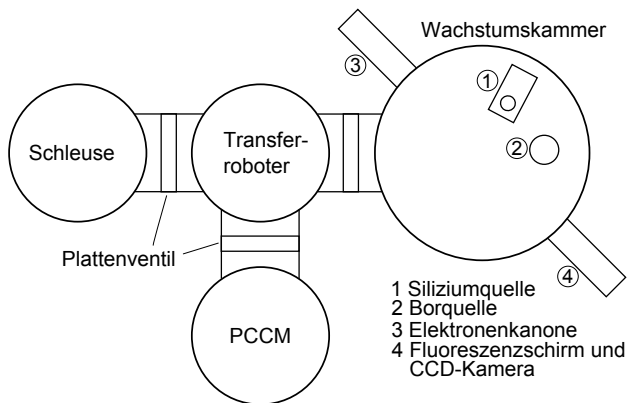


Abbildung 4.1: Aufbau Balzers MBE.

Neben den Quellen ist in der Wachstumskammer ein RHEED-System (Staib) vorhanden. Die Elektronenbeugung wurde zum Einen zur Unter-

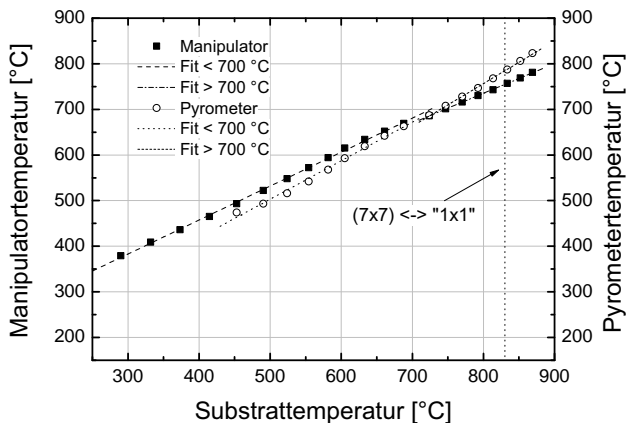


Abbildung 4.2: Temperaturkalibration der Substrattemperatur der Balzers-MBE.

suchung des epitaktischen Wachstums und zum Anderen zur Ratenkontrolle eingesetzt. In der Mitte der Wachstumskammer befindet sich ein Manipulator, der eine Höhenverstellung und eine azimutale Drehung (z. B. Rotation während des Wachstums) des Wafers erlaubt.

Die Heizertemperatur wird über ein PtRh/Pt-Thermoelement (Typ S) hinter dem Heizer gemessen und mit Hilfe eines Reglers eingestellt. Die Kalibration der realen Substrattemperatur wurde mit einem NiCr/Ni-Thermoelement (Typ K) auf der Substratvorderseite durchgeführt. Zusätzlich wurde die Substrattemperatur mit einem Pyrometer gemessen. Abbildung 4.2 zeigt die aufgenommenen Kalibrationskurven. Die Temperatur für den Phasenübergang zwischen (7×7) - und 1×1 -Oberflächenstruktur wurde nach der Kalibration mit 830 °C gemessen (siehe Abschnitt 2.3).

4.2 DCA S1000 MBE

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen wurden an einer MBE-Anlage der Firma DCA Instruments durchgeführt. Die Anlage besteht

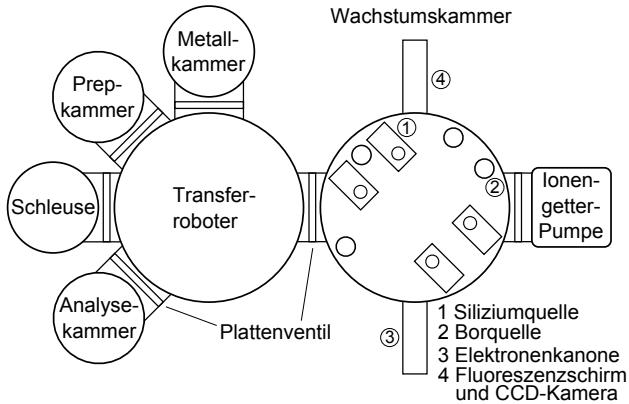


Abbildung 4.3: Aufbau DCA MBE.

auf 6 Kammern und kann Wafer bis 200 mm aufnehmen. In Folgenden werden die Wachstums- und die Analyse-kammer kurz beschrieben, da nur sie für diese Arbeit relevant sind.

In der Wachstumskammer können Silizium aus einem Elektronenstrahlverdampfer und Bor aus einer Hochtemperatur-Effusionszelle verdampft werden. Zur *in situ*-Überwachung des Wachstums verfügt die Kammer über ein RHEED-System (Staib). An der Analyse-kammer befinden sich eine Röntgenquelle, Typ "XR3E2-Twin" von Microtech, ein Halbkugelanalysator, "TG547-1" von VG Scientific, und eine UV-Lichtquelle, "UVS 10/35" von Specs. In der Analyse-kammer befindet sich ein Manipulator, der eine Rotation der Proben um eine Achse senkrecht zur Einstrahlrichtung der Röntgenstrahlung erlaubt. Hierdurch sind winkelabhängige Untersuchungen möglich (siehe Abschnitt 3.2).

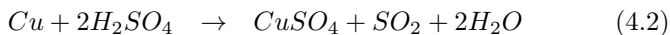
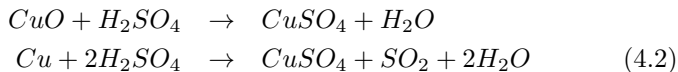
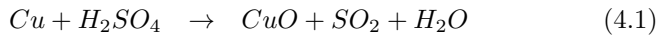
Die UV-Lichtquelle basiert auf einer Bogenentladung, die in einer Hohlkathode stattfindet. Mögliche Anregungsgase sind Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) und Wasserstoff (H). Im Rahmen dieser Arbeit wurde Helium mit einer Anregungsenergie (He I) von 21,22 eV verwendet. Gemessen wurde in $[11\bar{2}]$ -Richtung der Probenoberfläche.

4.3 Probenreinigung

Für die Strukturierung von Substraten und Schichten sowie deren Reinigung, steht im Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) der Universität Hannover, eine Prozesslinie für die Siliziumtechnologie unter Reinraumbedingungen zur Verfügung. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Verfahren und Methoden werden im Folgenden beschrieben. Um eine möglichst saubere Probenoberfläche zu erhalten, werden alle Proben vor dem Prozessieren bzw. nach dem Strukturieren nasschemisch gereinigt und anschließend in einem Ozonplasma ohne zusätzliche Temperaturzufuhr oxidiert. Dieses hochreine Oxid schützt das Substrat vor Verunreinigungen aus der Umgebung und wird später in einer modifizierten Shiraki-Reinigung bei leichtem Siliziumangebot ($\sim 1 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}$) *in situ* entfernt [107].

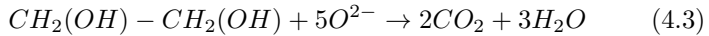
PIRANHA

Zur Entfernung anorganischer (Metalle) und organischer (Fette, Öle, Resistreste) Kontaminationen wird ein nasschemisches Verfahren eingesetzt, das als PIRANHA bezeichnet wird ($T = 120^\circ\text{C}$). Die saure Lösung besteht aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in einem Mischungsverhältnis von 4:1 bis 7,5:1. Die beiden Säuren bilden zusammen Carosche Säure (Peroxomonoschwefelsäure, H_2SO_5). Da Carosche Säure nicht sehr beständig ist, zerfällt sie sofort wieder in Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, wobei freie O^{2-} Radikale gebildet werden. Metalle werden zu Metalloxiden oxidiert. Die Gleichungen 4.1 und 4.2 zeigen beispielhaft die Oxidation von Kupfer zu Kupfersulfat. Bei Metallen die unedler als Kupfer sind, bildet sich H_2 anstelle von Wasser.



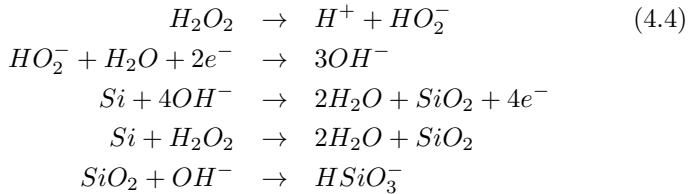
Neben der Oxidation von Metallen werden mit PIRANHA Fette, durch das Entziehen von Wasserstoff und Sauerstoff, aufgespalten. Bei dieser Reaktion wird Kohlendioxid (CO_2) frei. Gleichung 4.3 zeigt die

Reaktionsgleichung von Ethylenglycol mit PIRANHA.



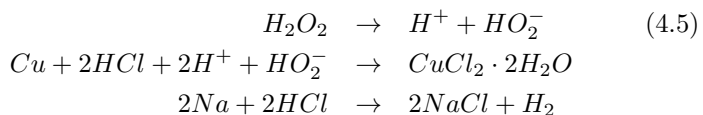
Standard Clean 1 - SC1

Für die Entfernung von Partikeln sowie organischer Kontaminationen die mit PIRANHA nicht vollständig aufgespalten werden können, wird Standard Clean 1 (SC1) verwendet ($T = 50 - 70^\circ C$) und bildet Zusammen mit SC2 die so genannte RCA-Reinigung [108]. Die basische Lösung besteht aus Ammoniumhydroxid (NH_4OH), Wasserstoffperoxid und deionisiertem Wasser (DI-Wasser) im Mischungsverhältnis von 1:1:5 bis 1:2:7 [108]. Das Wasserstoffperoxid oxidiert die Siliziumoberfläche (Gl. 4.4) unter den vorhandenen Partikeln. Gleichzeitig wird das entstehende Siliziumdioxid abgetragen (Gl. 4.4) und die Partikel werden von der Oberfläche gelöst.

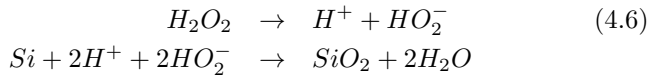


Standard Clean 2 - SC2

Metallische Verunreinigungen von Siliziumoberflächen werden mittels Standard Clean 2 (SC2) entfernt bzw. löslich gemacht ($T = 50 - 70^\circ C$). Die saure Lösung besteht aus Chlorwasserstoff (HCl), Wasserstoffperoxid und DI-Wasser im Mischungsverhältnis von 1:1:6 bis 1:2:8 [108]. Es bilden sich lösliche Metall-Komplexe und Chloride, z. B.:

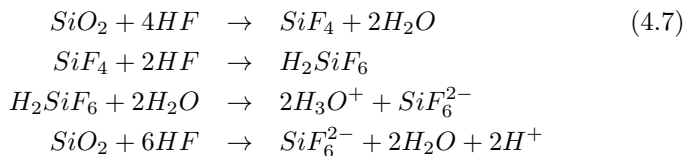


Zudem bildet sich auf der Siliziumoberfläche ein sauberes chemisches Oxid:



Fluorwasserstoffsäure - HF

Fluorwasserstoffsäure (HF) wird eingesetzt um die während einer SC2-Reinigung entstandenen Metalloxide und/oder SiO_2 zu entfernen. Ein HF-Dip besteht aus mit DI-Wasser verdünnter Fluorwasserstoffsäure, im Mischungsverhältnis von 1:50 bis 1:100. Die Reaktionsgleichung für die Entfernung von Siliziumdioxid ist in Gleichung 4.7 dargestellt.



Nach dem HF-Dip sind freie Bindungen an der Oberfläche mit Wasserstoff abgesättigt (siehe Gl. 4.7) und die Waferoberfläche ist hydrophob, d. h. wasserabweisend. Diese Oberfläche bleibt nach dem HF-Dip etwa 30 min. stabil [109].

UV-Ozon-Reinigung

Nach der nasschemischen Reinigung werden die Wafer einer trockenen UV-Ozon-Reinigung unterzogen. Hier werden auf der Oberfläche verbliebene Reste von Kohlenstoffverunreinigungen entfernt und ein hochreines Siliziumdioxid erzeugt. In einer Sauerstoffatmosphäre werden die Wafer mit UV-Licht aus einer Niederdruckquecksilberlampe bestrahlt. Das emittierte UV-Licht setzt sich vorwiegend aus Strahlung der Wellenlängen $\lambda = 254 \text{ nm}$ (4,9 eV) und $\lambda = 185 \text{ nm}$ (6,7 eV) zusammen. Der $\lambda = 254 \text{ nm}$ Anteil beträgt etwa 75% und der $\lambda = 185 \text{ nm}$ Anteil 7% der Intensität. Die Energie der UV-Strahlung genügt um atomare Bindungen, deren Bindungsenergie geringer ist als die Photonenenergie,

Bindungen	Si-H	Si-Si	Si-C	Si-F	Si-O
[kJmol ⁻¹]	310	327	452	525	800
[eV]	3,2	3,4	4,5	5,4	8,3
Bindungen	H-H	H-O	O=O	C-H	CH-H
[kJmol ⁻¹]	432	423	495	335	536
[eV]	4,5	4,4	5,1	3,5	5,6
Bindungen	CH₃-H	CH₃-OH	HCO=OH	C-C	C=O
[kJmol ⁻¹]	423	377	377	600	1075
[eV]	4,4	3,9	3,9	6,2	11,1

Tabelle 4.1: Bindungsenergien möglicher Oberflächenverunreinigungen auf Siliziumoberflächen nach [110].

aufzubrechen. Tabelle 4.1 zeigt die Bindungsenergien einiger ausgewählter Adsorbate.

Molekularer Sauerstoff (O_2) absorbiert einen großen Teil der $\lambda = 185$ nm Strahlung was zur Bildung von Sauerstoffradikalen führt. Diese bilden zusammen mit molekularem Sauerstoff Ozon (O_3). Dieses zerfällt bei Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm zu je einem einfach aktivierten Sauerstoffmolekül und -atom. Der Sauerstoff reagiert mit Kohlenstoffverbindungen zu meist flüchtigen Substanzen. Das UV-Licht ist in der Lage Kohlenstoffverbindungen aufzubrechen, so dass leichter oxidierbare Fragmente entstehen (fotounterstützte Oxidation). Die entstehenden freien Siliziumbindungen werden mit Sauerstoff abgesättigt, wodurch ein dünnes, hochreines Oxid entsteht.

5 Epitaxie von Siliziumübergittern und -polytypen

Das epitaktische Wachstum von Silizium auf einer $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche kann unter bestimmten Bedingungen zur Ausbildung eines Stapelfehlers an der anfänglichen Grenzfläche führen [30]. Die genaue Ursache dieser Zwillingsbildung ist noch nicht vollständig geklärt. Aus thermodynamische Betrachtungen gehen keine eindeutigen Aussagen hervor. So wurde bereits gezeigt, dass Bor keine besonders starke Bindung zur Grenzfläche des Stapelfehlers hat und dass die Energien der Strukturen mit und ohne Stapelfehler nahezu identisch sind [111]. Vielversprechender erscheint eine Erklärung über eine kinetische Betrachtung des Wachstums im Zusammenhang mit der borpassivierten Oberflächenstruktur. Eine perfekte $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Struktur verhält sich wie eine Oberfläche bei der van der Waals-Epitaxie. Aufgrund der fehlenden freien Bindungen der Oberfläche, entsteht während des anfänglichen Wachstums kein struktureller Stress zwischen Substrat und Schicht. Es existieren also nur schwache van der Waals-Kräfte an der Grenzfläche. Während des Siliziumwachstums verändert sich das RHEED-Beugungsbild von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ in (1×1) , was einer unrekonstruierten Oberfläche entspricht. Die Grenzfläche bleibt also während des Wachstums stabil.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass sich die Keime an Positionen bilden, die nicht denen des Volumens entsprechen. Aufgrund des flachen Oberflächenpotentials, werden die ankommenden Siliziumatome zunächst Plätze in der Nähe der T_4 -Positionen einnehmen. Die T_4 -Adatome werden so ein Teil der sich bildenden Keime ohne eine maßgebliche Bindung zu ihnen zu besitzen. Für Temperaturen oberhalb von 400°C , wurde in STM-Untersuchungen das Wachstum von amorphen Inseln beobachtet, die ab einer kritischen Größe zu epitaktischen Inseln mit der Dicke einer atomaren Doppellage auskristallisieren [73].

Die Entstehung des Stapelfehlers könnte somit durch den Einbau von Siliziumadatomen in T_4 -Positionen in die anfänglich gebildeten Keime erklärt werden. Verschieben sich die T_4 -Adatome während der Kristallisation der Keime um eine atomare Doppellage ohne sich lateral zu bewegen, so wächst die neue Doppellage im Vergleich zum Substrat in Zwillingsposition.

Charakteristisch für die Entstehung des oben beschriebenen Stapelfehlers, ist das anfängliche Wachstum in 2 DL [112, 113]. Das anfängliche 2 DL-Wachstum geht nach wenigen atomaren Lagen wieder in das für die Homoepitaxie auf Si(111) bekannte DL-Wachstum über.

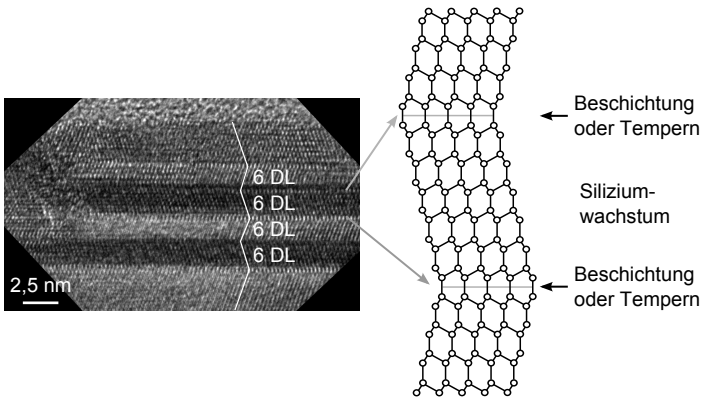


Abbildung 5.1: TEM-Querschnittsaufnahme einer lokal begrenzten Siliziumübergitterstruktur mit einer 6-fachen Periodizität (links, [114]) und schematische Darstellung der Kristallstruktur (rechts).

Aus den bisher bekannten experimentellen Befunden ergibt sich die Möglichkeit der gezielten Herstellung von Silizium mit modifizierter Kristallstruktur. Die periodische Reproduktion $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche kann über 2 Methoden erreicht werden (Abb. 5.1 rechts):

1. Tempern hoch bordotierter Substrate bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1250 °C oder
2. Beschichtung der Oberfläche mit Bor aus einem Elektronenstrahlverdampfer oder einer Hochtemperatur-Effusionszelle.

Erste Untersuchungen bestätigen die Möglichkeit der Herstellung künstlicher Siliziumstrukturen [31]. Eine periodische Präparation des oben beschriebenen Stapelfehlers kann so zu einer Modifikation der Kristallstruktur führen. Für große Abstände der Stapelfehler werden die entstehenden Strukturen als Übergitter bezeichnet, die für geringer werdende Abstände der Stapelfehler in neuartige Kristallstrukturen (z. B. von kubisch zu hexagonal) übergehen.

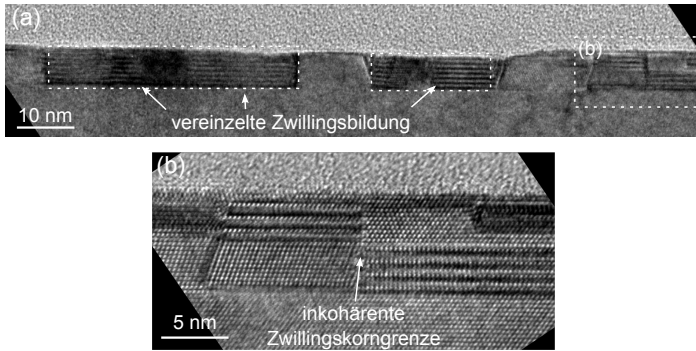


Abbildung 5.2: TEM-Aufnahmen einer inhomogenen Siliziumübergitterstruktur [115].

In Abbildung 5.2 sind TEM-Querschnittsaufnahmen einer Siliziumübergitterstruktur mit vielen verschiedenen strukturellen Defekten dargestellt. Über weite Bereiche der Probe ist eine Zwillingsbildung nur vereinzelt sichtbar. So zeigen die in Abbildung 5.2a hervorgehobenen Bereiche nur eine einmalige Zwillingsbildung an der ursprünglichen Grenzfläche von Substrat und Schicht. In diesen Bereichen sind regelmäßige horizontale Kontraste sichtbar. Diese so genannten Moire-Kontraste entstehen durch die Überlagerung von verzwillingten und unverzwillingten Bereichen, die sich in Blickrichtung hintereinander befinden. Es handelt sich somit nicht um die erwünschten Übergitterstrukturen. In Abbildung 5.2b ist dieser Effekt in einer höheren Auflösung ebenfalls sichtbar.

Die defektfreien Strukturen sind auf relativ kleine Bereiche, mit den Dimensionen der Stufenabstände der verwendeten Substrate, beschränkt. Dies wurde unter anderem auf das Vorhandensein von Stufen auf

den Substratoberflächen zurückgeführt. Die kohärente Keimbildung auf benachbarten Terrassen, die durch Stufen mit einer Höhe von einer atomaren (111)-Doppellage ($3,14 \text{ \AA}$) begrenzt werden, führt durch das laterale Wachstum der Keime auf benachbarten Terrassen und deren Koaleszenz während des weiteren Schichtwachstums zur Ausbildung von Kristalldefekten (inkohärente Zwillingskorngrenzen, Abb. 5.2 und 5.3). Das Wachstum von ausgedehnten Siliziumüberstrukturen wird soweit verhindert.

Eine weitere Ursache kann die Ausbildung unterschiedlicher Überstrukturdomänen sein. Hervorgerufen durch eine zu geringe Borkonzentration, kann es zur Bildung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und (7×7) -Domänen kommen, welche durch ungeordnete Bereiche voneinander getrennt sind [116]. Das Wachstum auf den unterschiedlichen Bereichen kann ebenfalls zur Bildung von Defekten führen.

Aus diesen bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass die Herstellung von Siliziumübergittern und -polytypen bisher aufgrund von Defekten bzw. Imperfektionen der Substratoberflächen beschränkt ist. Ziele der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, sind zum einen die systematische Untersuchung der Defektstruktur und zum anderen die Identifikation von Defekten der $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ -Oberfläche. In diesen Untersuchungen sollen Bedingungen für die Präparation perfekter, d. h. defektfreier, $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ -Oberflächen ermittelt werden, die für die Herstellung von homogenen Siliziumübergitterstrukturen genutzt werden sollen.

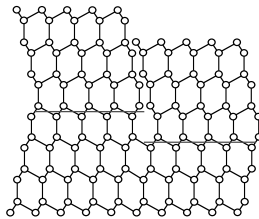


Abbildung 5.3: Schema für die Bildung einer inkohärenten Zwillingskorngrenze aufgrund von Keimbildung auf benachbarten Terrassen und deren Koaleszenz.

6 RHEED-Untersuchungen des epitaktischen Wachstums

Wie unter Abschnitt 3.1 gezeigt, erlaubt RHEED die Bestimmung der Oberflächenstruktur und, in zeitabhängigen Untersuchungen, des Wachstumsverhaltens. Da die Perfektion der Oberflächenstruktur von der Bormenge an der Oberfläche abhängig ist [117], sollte diese auch einen bedeutenden Einfluss auf das epitaktische Wachstum von Silizium auf einer solchen Oberfläche haben. Hierzu muss zunächst die Borbedeckung bestimmt werden.

6.1 Bestimmung der Borbedeckung

Die Intensitätsverläufe charakteristischer Überstruktureflexe über der Zeit während der Beschichtung sind charakteristisch für den Übergang von (7×7) zu $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Die Transformation der Oberflächenstruktur ist nach einer Beschichtung mit $1/3$ ML Bor abgeschlossen [117]. Abbildung 6.1 zeigt den Verlauf der RHEED-Intensitäten während der Beschichtung mit elementarem Bor bei 900 K. Ab einer Bedeckung von etwa 0,2 ML Bor steigt die Intensität des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktureflexes stark an und sättigt bei einer Bedeckung von $1/3$ ML; die Intensität des (7×7) -Überstruktureflexes verhält sich genau entgegengesetzt.

Das RHEED-Beugungsbild zeigt für Borbedeckungen zwischen 0,1 ML und 0,3 ML eine Überlagerung von (7×7) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Überstruktureflexen. Abbildung 6.2b zeigt dies für eine mit 0,15 ML Bor bedeckten Si(111)-Oberfläche. Diese Beobachtung deckt sich mit STM-Untersuchungen in denen für Borbedeckungen zwischen 30 % und 45 % das Auftreten von (7×7) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Domänen gezeigt wurde [116].

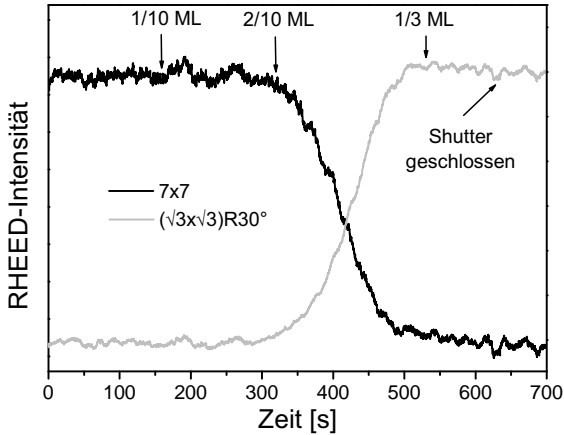


Abbildung 6.1: Beispiel für den Übergang zwischen 2 Überstrukturen während der Beschichtung von Si(111)(7×7) mit Bor. RHEED-Intensitäten von (7×7)- und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Überstrukturreflexen als Funktion der Zeit während der Borbeschichtung bei 900 K.

6.2 Einfluss der Borbedeckung

Für das epitaktische Wachstum auf einer Si(111)(7×7)-Oberfläche entspricht der Verlauf der RHEED-Intensitätsschwankungen dem Wachstum von Siliziumdoppellagen wie unter Abschnitt 2.4 beschrieben (Abb.6.3a). Auf einer stark borbedeckten (1 ML) Si(111):B-Oberfläche wurde epitaktisches Wachstum über Keimbildung von 2-Doppellagen hohen Keimen berichtet [113, 118]. Dies könnte damit erklärt werden, dass die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche im Vergleich zur (7×7) keine freien Bindungen besitzt. Die Bildung 3-dimensionaler Keime ist energetisch günstiger als die Bildung 2-dimensionaler Inseln. Der Einfluss unterschiedlicher Überstrukturdomänen auf der initialen Oberfläche, kann mit zeitabhängigen RHEED-Messungen untersucht werden.

Hierzu wurde eine Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -Oberfläche durch die Be-

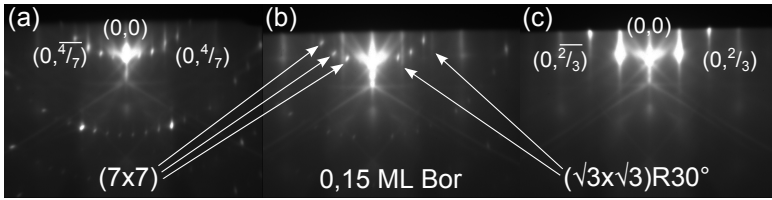


Abbildung 6.2: RHEED-Beugungsbilder in $[11\bar{2}]$ -Richtung einer Si(111)(7×7)- (a), einer mit 0,15 ML Bor-bedeckten Si(111)- (b) und einer vollständig ausgeprägten Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B-Oberfläche mit einer Borbedeckung von etwa 0,5 ML (c). Für (b) ist eine deutliche Überlagerung von (7×7)- und ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Überstrukturreflexen sichtbar.

schichtung mit 0,25 ML Bor bei 900 K und anschließendem Tempern bei 1000 K für 15 min. präpariert. Die RHEED-Oszillationen für das Wachstum auf dieser borbedeckten Oberfläche sind anfänglich unregelmäßig und werden nach wenigen Oszillationen regelmäßig (Abb. 6.3b). Das erste Intensitätsmaximum ist schon bei einer Bedeckung von 1,4 ML Silizium sichtbar. Eine Verschiebung der Oszillationen um diese 1,4 ML zu geringerer Siliziumbedeckung erlaubt einen einfacheren Vergleich des unterschiedlichen Wachstumsverhaltens (Abb. 6.3c). Die Abstände der Intensitätsmaxima entsprechen dem Wachstum von Siliziumdoppellagen wobei sich jedoch die Intensitäten unterscheiden. Bei Bedeckungen von 2 ML und 6 ML sind schwache und bei 4 ML und 8 ML sind starke Maxima sichtbar. Für höhere Siliziumbedeckungen werden die Oszillationen regelmäßiger mit einer Periode von Doppellagen. Da sich das Wachstum auf (7×7) und ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) unterscheidet, kann der Verlauf der RHEED-Intensitätsoszillationen als Überlagerung von unterschiedlichen Wachstumsmechanismen interpretiert werden.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurde eine Si(111)-Oberfläche sukzessive mit Bor, im Bereich von $0 \leq c_B \leq 0,5$ ML, bei 900 K beschichtet und bei 1000 K für 15 min. getempert. Während des anschließenden Siliziumwachstums bei 700 K wurde die Intensität des spekulär reflektierten RHEED-Strahls für die unterschiedlichen Borbedeckungen aufgezeichnet (Abb. 6.4). Ohne Bor ($c_B = 0$) entsprechen

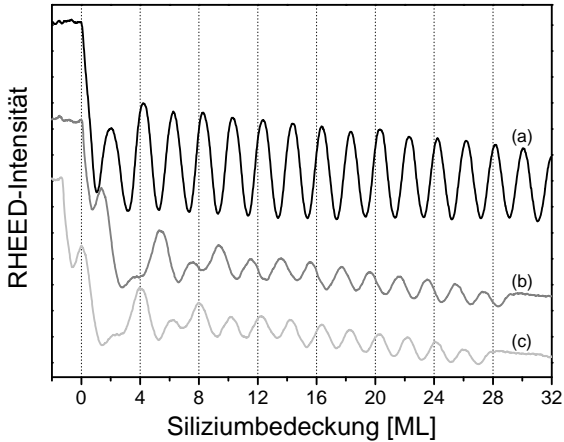


Abbildung 6.3: Intensität des spekulär reflektierten RHEED-Strahls während des epitaktischen Siliziumwachstums bei 700 K auf Si(111)(7×7) (a) und auf Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B bei einer initialen Borbedeckung von 0,25 ML (b). (c) ist Kurve (b) um 1,4 ML zu geringerer Bedeckung verschoben.

die gemessenen Intensitätsverläufe einem Doppellagenwachstum. Eine Bedeckung von 0,1 ML führt bereits zu einer Veränderung im RHEED-Intensitätsverlauf. Das erste Intensitätsmaximum erscheint schon nach einer Siliziumbedeckung von 1,5 ML. Eine Erhöhung der Borbedeckung auf 0,2 ML führt zu einer stärkeren Verschiebung des ersten Maximums zu einer geringeren Siliziumbedeckung von 1 ML. Das zweite und dritte Maximum ist bei 3 ML bzw. 5 ML zu sehen, wobei das dritte stärker ausgeprägt ist. Trotz dieser Verschiebung handelt es sich noch immer um Doppellagenwachstum. Für Borbedeckungen ab 0,3 ML ist das erste Maximum nur noch als Schulter im anfänglichen Intensitätsabfall sichtbar. Das zweite Maximum verschwindet für zunehmende Borbedeckung vollständig. Zudem verschiebt sich das erste sichtbare Maximum weiter hin zu geringerer Siliziumbedeckung. Für $c_B = 0,5$ ML sind

ausschließlich bei 4 ML und 8 ML Siliziumbedeckung Intensitätsmaxima sichtbar, d. h. dass das anfängliche Wachstum ausschließlich über 2-Doppellagenwachstum stattfindet.

Für Borbedeckungen unter 0,5 ML ist deshalb davon auszugehen, dass an der Oberfläche (7×7) -, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstrukturbereiche sowie ungeordnete Bereiche dazwischen koexistieren [119, 120, 121]. Die anfängliche Verschiebung der ersten RHEED-Oszillationen kann so durch die Nukleation auf den ungeordneten Bereichen und später auf den Überstruktur-Domänen erklärt werden. Zudem sollte sich das Wachstum auf (7×7) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Bereichen stark voneinander unterscheiden (siehe Abschnitt 2). Da die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - im Vergleich zur (7×7) -Oberfläche im Idealfall keine freien Bindungen besitzt, sollte sie sehr inert sein (van der Waals-Oberfläche) [109]. Das Wachstum 2-dimensionaler Inseln mit der Höhe einer atomaren Doppellage auf einer van der Waals-Oberfläche würde aufgrund vieler freier Bindungen zu einem energetisch ungünstigen Zustand führen. Eine Minimierung der Keimenergie kann durch die Bildung von größeren, höheren Keimen, die zunächst ungeordnet sind, erreicht werden. Für die Epitaxie von Silizium auf $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ bei 400°C wurde in STM-Untersuchungen das Auftreten von amorphen Silizium-Clustern während des anfänglichen Wachstums beobachtet [73]. Ab einer kritischen Größe von 3-5 nm kristallisierten diese aus und bildeten epitaktische Inseln.

Ab einer Schichtdicke von 8 ML geht das anfängliche 2 DL- wieder in das für die Homoepitaxie auf $\text{Si}(111)$ bekannte Doppellagenwachstum über. Dies lässt auf einen geringen bis keinen Einfluss der Grenzfläche auf das weitere epitaktische Wachstum schließen. Während des anfänglichen Siliziumwachstums verändert sich das RHEED-Beugungsbild von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ zu (1×1) , was einer unrekonstruierten Oberfläche entspricht. Ab einer Schichtdicke von etwa 1,5 nm (~ 5 DL) werden im RHEED-Beugungsbild Reflexe einer (7×7) -Oberflächenrekonstruktion sichtbar. Ein anschließendes Tempern der Schicht für 10 min. bei 1000 K führt wieder zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion was auf eine starke Oberflächensegregation des Bors schließen lässt. Untersuchungen bezüglich der Oberflächensegregation werden in den Abschnitten 6.4 und 7.4 behandelt.

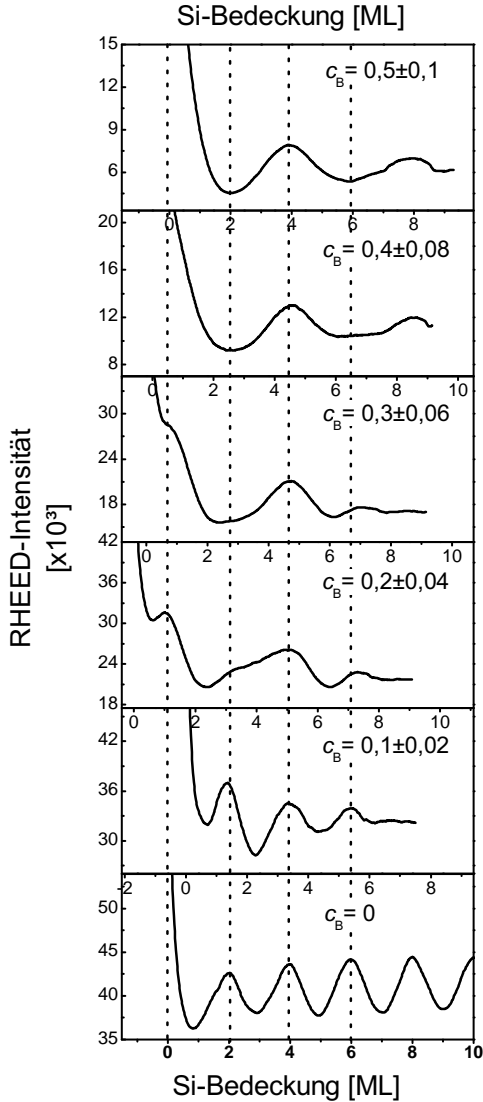


Abbildung 6.4: Intensität des spekulär reflektierten RHEED-Strahls als Funktion der Siliziumbedeckung während des epitaktischen Siliziumwachstums bei 700 K für verschiedene Borbedeckungen (c_B)

6.3 Einfluss der Substrattemperatur

Um den Einfluss der Substrattemperatur während der Epitaxie von Silizium auf $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ zu untersuchen, wurde $\text{Si}(111)$ mit 0,5 ML Bor bei 900 K beschichtet und anschließend bei 1000 K für 15 min. getempert. Auf diese Oberfläche wurde Silizium bei Temperaturen zwischen 700 K - 800 K epitaktisch aufgewachsen. Die während des Wachstums aufgezeichneten RHEED-Intensitätsoszillationen sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

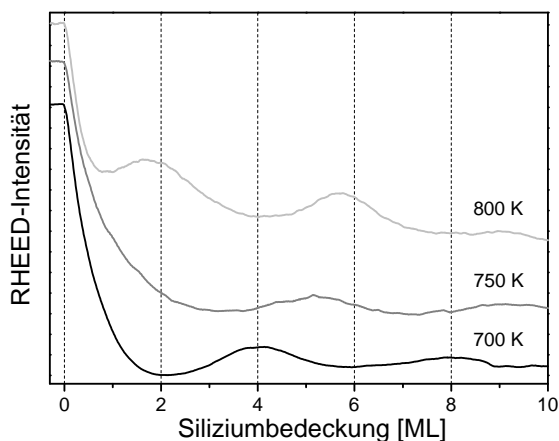


Abbildung 6.5: RHEED-Intensitäten während des Siliziumwachstums auf einer $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ -Oberfläche für verschiedene Substrattemperaturen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur eine Änderung des Wachstumsverhaltens zur Folge hat. Während für 700 K 2-Doppellagenwachstum mit Intensitätsmaxima bei 4 ML und 8 ML auftritt, verschiebt sich für 750 K das erste sichtbare Maximum hin zu 5 ML Siliziumbedeckung. Im anfänglichen Intensitätsabfall ist die Ausbildung einer Intensitätsschulter zu erkennen. Für 800 K verstärkt sich dieser Effekt und das erste Maximum wird bereits bei 1,9 ML sicht-

bar. Dieses Verhalten kann durch eine erhöhte Oberflächenmobilität der ankommenden Siliziumatome bei höheren Temperaturen erklärt werden. Da die Oberflächenmigration thermisch aktiviert ist (Abschnitt 2), können ankommende Siliziumatome Defekte der Oberflächenstruktur erreichen bevor sie auf den inerten Bereichen Inseln bilden. Darüber hinaus kann es bei Migrationslängen im Bereich der Stufenabstände des Substrates vermehrt zum Wachstum im Stufenfluss-Mechanismus kommen.

6.4 Untersuchung der Bor-Segregation

Für das Wachstum von Siliziumübergittern ist es von großem Interesse ob die Oberflächenstruktur durch Oberflächensegregation von vergrabenem Bor präpariert werden kann. Hierbei ist das generelle Verhalten des Bors von Interesse: Bleibt es in der Grenzfläche? Wenn ja bis zu welcher Temperatur? Findet Oberflächensegregation statt und wenn ja wieviel Bor segregiert?

Wie in Abschnitt 6.2 gezeigt, reagiert das epitaktische Wachstum auf einer $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ -Oberfläche sehr empfindlich auf eine Veränderung der Borbedeckung. Das heißt eine geringe Borbedeckung ist vorteilhaft für die Untersuchung der Oberflächensegregation. Vor diesem Hintergrund wurde das epitaktische Wachstumsverhalten auf einer mit 0,25 ML Bor bedeckten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche für mehrere Siliziumwachstums- und Temperzyklen untersucht. Abbildung 6.6 zeigt die RHEED-Intensitätsverläufe für das Wachstum nach der Borbeschichtung (Abb. 6.6a), nach 2 Wachstums-/Temperzyklen (Abb. 6.6b) sowie nach 5 Zyklen (Abb. 6.6c). Ein Zyklus entspricht dem Wachstum von 5 ML Silizium bei 700 K und einem anschließenden Tempern für 10 min bei 1000 K. Wie unter Abschnitt 6.2 gezeigt, ist das anfängliche epitaktische Wachstum stark von der Oberflächenstruktur abhängig. Eine Verschiebung der Intensitätsverläufe ist hier jedoch nicht zu erkennen, was auf eine Reproduktion der Oberflächenstruktur infolge von Oberflächensegregation und eine sehr geringe Volumendiffusion der Boratome schließen lässt. Da sich auch nach mehrfachem Wachstum und Tempern keine signifikante Änderung im Wachstumsverhalten ergibt, ist es höchst wahrscheinlich dass die unter Abschnitt 6.2 vermuteten Defekte, intrinsischer Natur sind. Für zu geringe Borbedeckungen wurde in STM-Untersuchungen beobachtet, dass die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur lokal

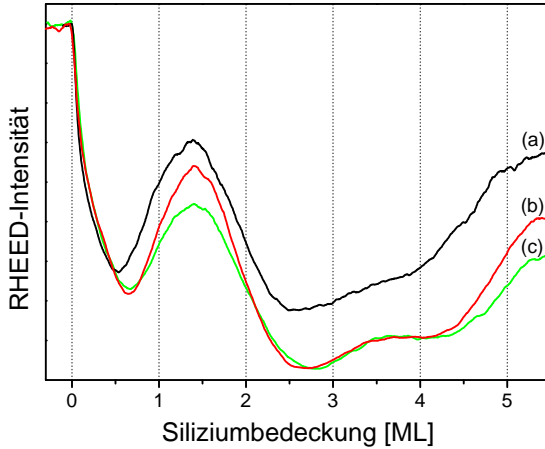


Abbildung 6.6: RHEED-Intensität als Funktion der Siliziumbedeckung während des Siliziumwachstums bei 700 K auf einer mit 0,25 ML Bor bedeckten Si(111)-Oberfläche. Nach der Borbeschichtung (a), nach 2 Wachstums-/Temperzyklen (b) und nach 5 Zyklen (c). Nach der Beschichtung und jedem Siliziumwachstum 10 min. Tempern bei 1000 K.

ausschließlich durch Siliziumatome gebildet wird. Hierbei befinden sich Siliziumatome sowohl in der T_4 -Adatomposition und in der S_5 -Position übereinander [116, 122]. Diese Konfiguration besitzt im Gegensatz zur perfekten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche noch freie Bindungen der Adatome, welche als bevorzugte Keimzentren während des epitaktischen Wachstums dienen können.

Die weitgehende Reproduktion der Oberflächenstruktur konnte auch in Experimenten mit höherer Borbedeckung bestätigt werden. Hier wurde zunächst Si(111) mit 1 ML Bor beschichtet und anschließend bei 1080 K für 10 min. getempert. Anschließend wurden 10 Wachstums-/Temperzyklen mit folgenden Parametern durchgeführt: 4 DL Siliziumwachstum bei 600 K und 10 min. Tempern bei 1080 K (Abb. 6.7). Erst beim neunten Wachstumszyklus (Abb. 6.7c) zeigt sich eine kleine

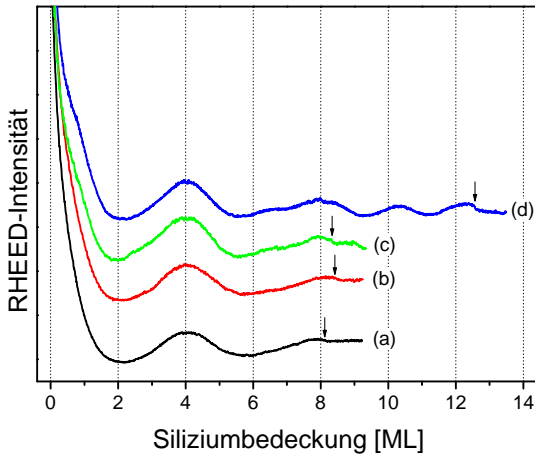


Abbildung 6.7: RHEED-Intensität als Funktion der Siliziumbedeckung während des Siliziumwachstums bei 600 K auf einer mit 1 ML Bor bedeckten Si(111)-Oberfläche. Nach der Borbeschichtung (a), nach 3 Wachstums-/Temperzyklen (b), nach 8 Zyklen (c) und nach dem 9. Zyklus (d). Nach der Beschichtung und jedem Siliziumwachstum 10 min Tempern bei 1080 K. Die Pfeile geben den Zeitpunkt der Wachstumsunterbrechung an.

Schulter im Intensitätsabfall des anfänglichen Wachstums. Zudem sind für höhere Bedeckungen, zwischen 6 ML und 8 ML, bereits Änderungen in den Intensitätsverläufen sichtbar. Ab dem zehnten Wachstumszyklus treten diese Effekte noch deutlicher hervor was auf eine Verringerung der Borkonzentration in der Oberfläche hindeutet (Abb. 6.7d). Diese Ergebnisse zeigen, dass eine periodische Reproduktion der Oberflächenstruktur durch Oberflächensegregation über viele Wachstums-/Temperzyklen stabil möglich ist.

7 Elektronische Struktur der $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass das epitaktische Wachstum von Silizium auf der $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche stark von der anfänglichen Borbedeckung abhängt. Aufgrund eines Ladungstransfers vom Silizium in T_4 - zum Bor in S_5 -Positionen besitzt die ideale $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche keine freien Bindungen. Die reale Oberflächenstruktur hingegen enthält Defekte die durch Inhomogenitäten während der Oberflächenpräparation hervorgerufen werden [73]. Solche Defekte, wie etwa freie Bindungen, können als Zentren für das in den RHEED-Untersuchungen vermutete defektinduzierte Wachstum dienen (Abschn. 6.2). Neben Oberflächenzuständen durch freie Bindungen, existieren weitere charakteristische Zustände die durch Bindungen der Atome untereinander verursacht werden. Winkelaufgelöste UPS-Messungen erlauben eine Charakterisierung der elektronischen Oberflächenstruktur innerhalb der Oberflächenbrillouinzone (engl. surface Brillouin zone - SBZ, Abb. 7.1).

Neben der Untersuchung und Identifikation auftretender Defekte, soll die elektronische Struktur der Oberfläche in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen (Borbedeckung, Substrattemperatur während der Beschichtung, anschließende Temperaturbehandlung, Reproduktion der Oberflächenstruktur durch Oberflächensegregation) bestimmt werden. Weiterhin soll die Oberflächenposition des Bors (T_4 oder S_5) nach der Beschichtung bzw. nach einer anschließenden Temperaturbehandlung der Oberfläche, aus den dargestellten Ergebnissen bestimmt werden.

Zur Bestimmung der optimalen Bedingungen für die Detektion von Oberflächenzuständen mit UPS, wurden ARUPS-Messungen an einer $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Oberfläche in $[11\bar{2}]$ -Oberflächenrichtung durchgeführt. Nahe dem Fermi-Niveau (0 eV) sind die für die (7×7) -Rekonstruktion charakteristischen Oberflächenzustände, S_1 - freie Bindungen der Ada-

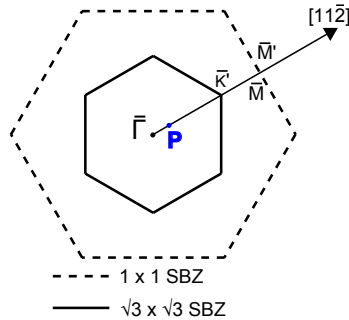


Abbildung 7.1: Geometrie der Oberflächenbrillouinzone (engl. surface Brillouin zone - SBZ) der (1×1) und der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche. Der mit P markierte Punkt in $[11\bar{2}]$ -Richtung entspricht einem Emissionswinkel von 5° .

tome, S_2 - frei Bindungen der Ecklöcher und von Atomen in der Nähe der Adatome und S_3 - rückwärtige Bindung der Adatome, zu erkennen [123, 124]. Im Gegensatz zu den Oberflächenzuständen S_1 ($\sim 0,25$ eV) und S_2 ($\sim 0,9$ eV), zeigt S_3 eine ausgeprägte Dispersion. Die Zustände höherer Bindungsenergien können Hybridzuständen der Bindungselektronen des Siliziums zugeordnet werden, z. B. Si 3p bei 4,5 eV [125, 126].

Der optimale Emissionswinkel, d. h. der Winkel mit der größten Empfindlichkeit bezüglich freier Bindungen an der Oberfläche, wurde aus den in Abbildung 7.2 gezeigten ARUPS-Untersuchungen bestimmt. Die Intensität der drei Zustände ist für einen Emissionswinkel von 5° maximal, weshalb dieser Winkel im Rahmen der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen gewählt wurde (Punkt P in der SBZ, Abb. 7.1).

7.1 Einfluss der Borbedeckung

Aus den vorhergegangenen RHEED-Untersuchungen (Abschn. 6.2) geht hervor, dass es für Borbedeckungen unterhalb von 0,5 ML nicht zur Ausbildung einer perfekten $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche kommt.

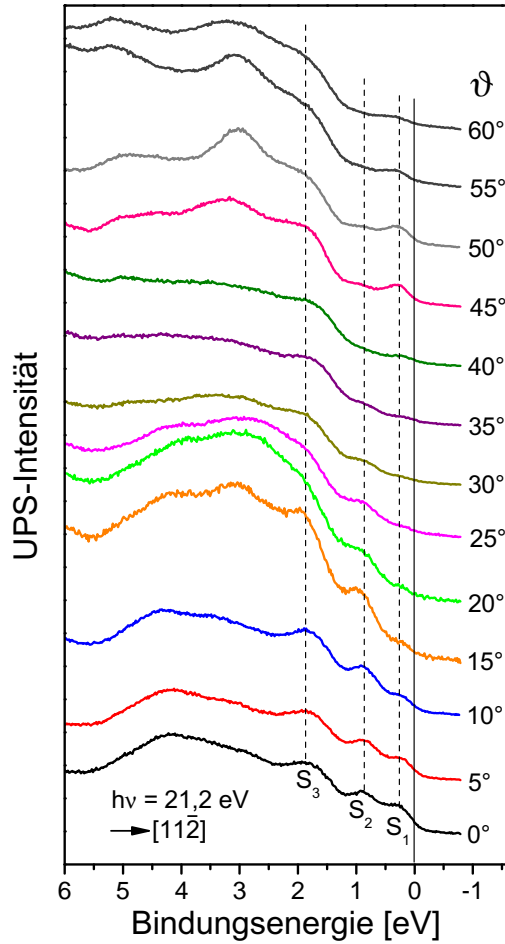


Abbildung 7.2: UPS-Spektren der Si(111)(7×7)-Oberfläche für verschiedene Emissionswinkel (ϑ) entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung. S_1 , S_2 und S_3 bezeichnen die für die Oberflächenrekonstruktion charakteristischen Oberflächenzustände.

Trifft dies zu, sollte die Borbedeckung einen bedeutenden Einfluss auf die elektronische Struktur der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Oberfläche haben. Da sich die $\text{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-B-Oberfläche}$ auch für Borbedeckungen unterhalb der in Abschnitt 6.2 ermittelten kritischen Menge ausbilden sollte, wurde in ersten Untersuchungen eine etwas geringere Borbedeckung von 0,45 ML verwendet (Abb. 7.3). Hierzu wurde eine $\text{Si}(111)(7\times 7)$ -Oberfläche (Abb. 7.3a) bei 900 K mit Bor beschichtet (Abb. 7.3b) und für 10 min. bei 1000 K getempert (Abb. 7.3c). Anschließend wurden auf dieser Oberfläche 4 DL Silizium bei 700 K gewachsen und wiederum bei 1000 K für 10 min. getempert (Abb. 7.3d).

Nach der Borbeschichtung ist keine Intensität in der Nähe der S_1 - und S_2 -Zustände erkennbar, was auf eine Passivierung der freien Oberflächenbindungen durch Bor, zurückzuführen ist (Abb. 7.3b). Die für höhere Bindungsenergien erkennbare Intensität kann, aufgrund ihrer energetischen Lage zum Hybridzustand, einem verschobenen S_3 -Zustand zugeordnet werden [54, 127]. Im direkten Vergleich zur (7×7) -Oberfläche verschiebt sich S_3 um 0,15 eV zu geringerer Bindungsenergie ($S_3 \rightarrow A_3$) und der Hybridzustand ist viel stärker ausgeprägt. Eine Aussage ob sich Bor auf T_4 - oder S_5 -Positionen befindet ist unter den untersuchten Bedingungen nicht möglich. Nach dem Tempern ist eine Intensität bei 0,4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus sichtbar (Abb. 7.3c). Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein eines Oberflächenzustandes aufgrund freier Bindungen. STM-Untersuchungen an mit elementarem Bor beschichteten $\text{Si}(111)$ -Oberflächen zeigen ab einer Borbedeckung von 45 %, eine Mischung aus Bor- und Siliziumatomen in T_4 -Positionen ohne Bor auf S_5 [72]. Silizium auf T_4 - und S_5 -Positionen führt zu einer freien Siliziumbindung. Der Intensitätsverlauf des UPS-Spektrums entspricht für höhere Bindungsenergien dem Spektrum direkt nach der Beschichtung (Abb. 7.3b). Das Auftreten des mit A_1 bezeichneten Zustandes (Abb. 7.3c) steht somit im Zusammenhang mit einer defektbehafteten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Oberfläche aufgrund von freien Siliziumbindungen. Dies bestätigt die aus den RHEED-Untersuchungen gezogene Vermutung des Auftretens von Oberflächendefekten für eine unzureichende Borbedeckung. Der Zustand A_1 ist auch nach der Siliziumbeschichtung und einer anschließenden Temperaturbehandlung noch vorhanden. Dass die Intensität von A_1 nach dem Siliziumwachstum nicht zugenommen hat, lässt auf eine starke Oberflächensegregation von Bor schließen.

Für die Bestimmung von Bedingungen für die Herstellung perfekter, d. h. defektfreier, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Oberflächen wurde in weiteren Experimen-

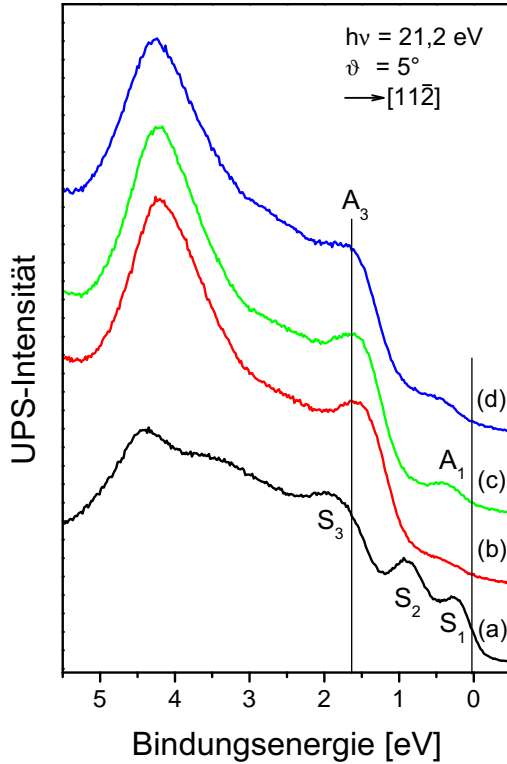


Abbildung 7.3: UPS-Spektren einer Si(111)(7×7) (a), einer bei 900 K mit 0,45 ML borbeschichteten Si(111)-Oberfläche (b), nach anschließendem Tempern bei 1000 K für 10 min. (c) und nach anschließendem Wachstum von 8 ML Silizium und Tempern bei 1000 K für 10 min. (d).

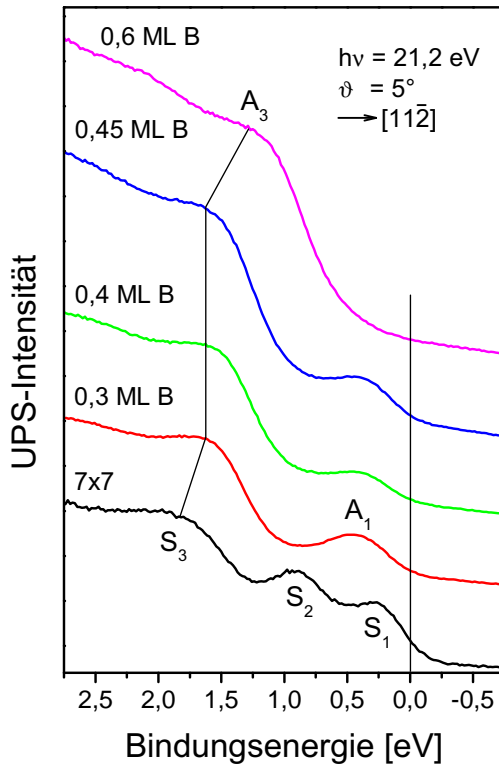


Abbildung 7.4: UPS-Spektren für eine sukzessive Erhöhung der Borbedeckung auf einer $\text{Si}(111)$ -Oberfläche im Bereich von 0 - 0,6 ML.

ten eine höhere anfängliche Borbedeckung verwendet. Die Borbedeckung wurde sukzessive bis auf 0,6 ML erhöht (Abb. 7.4). Charakteristisch für Bedeckungen zwischen 0,3 ML und 0,45 ML ist das Auftreten des Oberflächenzustandes A_1 . Für eine Borbedeckung von 0,6 ML tritt A_1 nicht auf, d. h. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur ist nahezu perfekt. Im Vergleich zur (7×7) -Oberfläche, ist eine noch stärkere Verschiebung des S_3 -Zustandes, um 0,55 eV zu geringerer Bindungsenergie, zu erkennen. Ein ähnliche Verschiebung wurde bereits für die Oberflächenpräparation mittels HBO_2 , bei Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML, berichtet [128]. Aus der zusätzlichen Verschiebung des Spektrums für $c_B = 0,6$ ML resultiert eine Bindungsenergie von 0,4 eV für den Oberflächendefekt.

Für die Interpretation der in den UPS-Untersuchungen festgestellten Verschiebung können aus der Literatur bekannte Untersuchungen herangezogen werden. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an (7×7) -Oberflächen zeigen unabhängig von der Dotierung, dass sich das Fermi-Niveau 0,63 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befindet. Dies deutet darauf hin, dass das Fermi-Niveau an der Oberfläche, in Folge der hohen Oberflächenzustandsdichte, fixiert (engl. Fermi level pinning - FLP) ist [129]. Ähnlich Betrachtungen lassen sich auch bezüglich der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche anstellen. Für defektreiche $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächen kann deshalb vermutet werden, dass das Fermi-Niveau an Oberflächenzuständen fixiert wird. In Photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurde ein solcher Effekt für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche bereits beschrieben [130].

Aus der Position von A_3 relativ zu S_3 ergibt sich, für Borbedeckungen zwischen 0,3 ML und 0,45 ML, eine Position des Fermi-Niveaus von etwa 0,5 eV oberhalb des Valenzbandmaximums (VBM). Für die perfekte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche ergibt sich ein Fermi-Niveau von 0,1 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Die Lage des Fermi-Niveaus in Bezug auf das VBM, deutet auf eine Bandverbiegung an der Oberfläche an (Abb. 7.6).

Eine mögliche Ursache für die Bandverbiegung könnte eine Volumendiffusion von Bor sein. Dies würde zur Bildung einer hoch p-dotierten Schicht nahe der Oberfläche führen. Für $c_B = 0,6$ ML ist von einer starken Bandverbiegung von 1 eV für die verwendeten Substrate auszugehen. Eine Volumendiffusion von Bor bei Temperaturen um 1000 K wurde bereits in der Literatur beschrieben [72, 131].

Die Unterschiede der in den RHEED- (Abschnitt 6.2) und UPS-Untersuchungen ermittelten Borbedeckung für eine perfekte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -

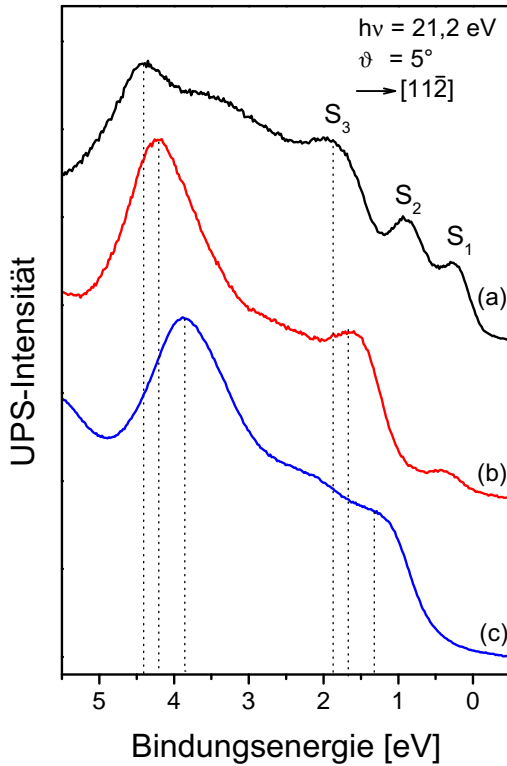


Abbildung 7.5: UPS-Spektren für $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ (a), für $c_B = 0,45 \text{ ML}$ (b) und $c_B = 0,6 \text{ ML}$ (c). Die gepunkteten Linien zeigen die Positionen der Volumen- und der rückwärtigen Zustände.

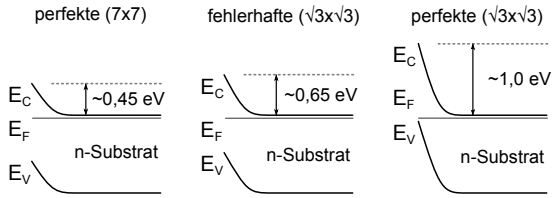


Abbildung 7.6: Bandverbiegung für die (7×7) -, die fehlerhafte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und die perfekte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche auf einem n-dotiertem Substrat.

Oberflächenstruktur können wie folgt erklärt werden. Während der Borbeschichtung beteiligen sich zunächst alle Boratome an der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion. Im anschließenden Temperschritt wandert überschüssiges Bor auf Positionen in der Oberfläche. Weiterhin ist anzunehmen, dass eine teilweise Volumendiffusion des Bors bis zur Sättigungsgrenze stattfindet. Die für die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenstruktur vorhandene Bormenge ist aus diesem Grund nach der Temperung geringer. Darüber hinaus kann die Bildung von Bor-Bor-Bindungen nicht ausgeschlossen werden. Die notwendige Borbedeckung ist deutlich höher als die für die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur zu erwartende $1/3$ ML. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für die Oberflächenpräparation mit HBO_2 bei 1175 K beobachtet [128]. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase bildete sich auch für Bedeckungen über $c_B = 1/3$ ML weiter aus und war erst für Bedeckungen um 5 ML vollständig ausgebildet.

Nach der ersten Temperung ist keine merkliche Volumendiffusion von Bor mehr festzustellen, was durch die unter Abschnitt 6.4 beschriebenen RHEED-Untersuchungen zur Oberflächensegregation unterstützt wird. Für eine deutliche Verarmung der Borkonzentration in der Oberfläche müsste sich das Wachstumsverhalten ändern, was jedoch nicht der Fall ist.

Die bisher dargestellten Ergebnisse zur elektronischen Struktur der borinduzierten Si(111)-Oberfläche lassen keinen Schluss über die Oberflächenposition des Bors nach der Beschichtung zu. Die Position des Bors sollte jedoch einen Einfluss auf die elektronische Struktur der Oberflächen haben.

7.2 Einfluss der Substrattemperatur

Im Folgenden soll der Einfluss der Substrattemperatur während der Borbeschichtung und einer thermischen Nachbehandlung auf die elektronische Struktur der borbedeckten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche genauer untersucht werden. Außerdem sollte es mit UPS möglich sein die Oberflächenposition des Bors, T_4 oder S_5 , für unterschiedliche Präparationsbedingungen zu bestimmen. Hierzu wurden 0,6 ML Bor bei 810 K bzw. 860 K (Abb. 7.7b & c) auf $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ aufgebracht, mit 0,6 ML Bor bei 860 K beschichtet und anschließend für 10 min. bei 1000 K, 1080 K und 1130 K getempert (Abb. 7.7d - f).

Alle 5 Proben zeigen eine ausgeprägte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion im RHEED. Die UPS-Spektren zeigen keine Unterschiede. Dieser Umstand scheint verwunderlich da im untersuchten Temperaturbereich, nach aus der Literatur bekannten Untersuchungen, ein Positionswechsel des Bors von T_4 auf S_5 stattfinden sollte. Für Untersuchungen an Grundzuständen von Bor in Silizium mit XPS [131] und Austrittsarbeitsmessungen an borbedeckten $\text{Si}(111)$ -Oberflächen mit STM [116] wurden Temperaturen von ≥ 1073 K für den Positionswechsel beobachtet. Dies kann einerseits bedeuten, dass es mit UPS nicht möglich ist die beiden Zustände zu unterscheiden. Andererseits wurden die Borbedeckung in den XPS-Untersuchungen mit Boroxid (B_2O_3) als Borquelle hergestellt [131]. Ein Einfluss von Sauerstoff auf die Untersuchungen kann daher nicht ausgeschlossen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Oberflächenstruktur in bedeutendem Maße vom verwendeten Quellenmaterial für die Präparation der Oberflächenbedeckung abhängt. Unterstützt wird diese Vermutung durch STM-Untersuchungen in denen eine $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur mit Decaboran (DB) ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) beschichtet und anschließend bei über 770 K getempert wurde um Wasserstoff zu desorbieren. Selbst nach dem Tempern bei 900 K waren im RHEED nur ungeordnete Oberflächenstrukturen sichtbar [132]. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen hingegen selbst für geringere Temperaturen eine geordnete Oberflächenstruktur im RHEED. Dies lässt den Schluss zu, dass sich Bor schon bei relativ geringen Temperaturen vornehmlich auf S_5 -Positionen befindet.

Die Bor-Silizium-Bindung (2,0 - 2,1 Å) ist im Vergleich zur Silizium-Silizium-Bindung (2,35 Å) sehr kurz [133]. Dies würde eine starke Spannung in der Oberfläche verursachen, weshalb es fragwürdig ist ob sich Bor bei mittleren Temperaturen (≥ 810 K) ausschließlich auf T_4 -Positionen

befindet. Die Vermutung liegt nahe, dass das Bor schon während der komplexen Transformation von (7×7) in $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Positionen in der Oberfläche einnimmt, selbst bei relativ geringen Temperaturen um 800 K. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Verschiebung der UPS-Spektren zu höheren Energien im Vergleich zu (7×7) was auf eine effektive Dotierung der Oberfläche durch den Einbau von Bor hindeutet (z. B. Abb. 7.4 und Abb. 7.6).

Die perfekte $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche besitzt im Vergleich zur $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Oberfläche nur noch 2 Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus, einen bei 1,2 eV (A_3 , Abb. 7.4) und einen bisher unbekanntes bei 2,1 eV (A_4). Für die Präparation einer defektfreien $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche wird, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, eine deutlich höhere Bedeckung als der theoretische Wert von $1/3$ ML benötigt. Eine Agglomeration (Cluster-Bildung) des zusätzlichen Bors wäre eine mögliche Ursache hierfür. Die Bildung amorpher Bor-Cluster während der Beschichtung einer $\text{Si}(111)$ -Oberfläche mit elementarem Bor wurde bereits in STM-Untersuchungen beobachtet [72]. Die Rekonstruktion der Oberflächenstruktur war für eine Borbedeckung von 45 % vollständig ausgebildet. Eine darüber hinaus gehende Bedeckung führte zur Ausbildung amorpher Bor-Cluster die erst nach einem Tempersschritt bei über 1100 K verschwanden. In Anbetracht der vergleichbaren Präparationsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass der Zustand bei 2,1 eV durch Bor-Cluster auf der Oberfläche hervorgerufen wird. Unterstützt wird diese Aussage dadurch, dass der Zustand nicht für Bedeckungen unter 0,6 ML auftritt (z. B. Abb. 7.3).

Eine Möglichkeit der Identifikation der in den UPS-Spektren sichtbaren Strukturen, ist die Beschichtung einer $\text{Si}(111)$ -Oberfläche mit ungeordnetem Bor. Hierzu wurde eine $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Oberfläche mit 0,6 bzw. 1,3 ML Bor bei 670 K beschichtet (Abb. 7.8). Die geringe Temperatur soll die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur weitgehend verhindern, so dass vornehmlich Zustände des Bors sichtbar sein sollten. Nach der Beschichtung wurden die Proben bei 1130 K für 10 min. getempert.

Die gemessenen UPS-Spektren unterscheiden sich sehr stark von denen die nach der Borbeschichtung bei höheren Temperaturen aufgenommen wurden und zeigen 3 charakteristische Emissionsbänder. Das erste Band erstreckt sich von 0,5 bis 5 eV mit einer Schulter bei 1,3 eV und einem Maximum bei 4 eV. Das zweite Band hat sein Maximum bei 6,5 eV und das 3. reicht von 9 eV bis zum Sekundärelektronenpeak (SE in Abb. 7.8) bei etwa 16 eV.

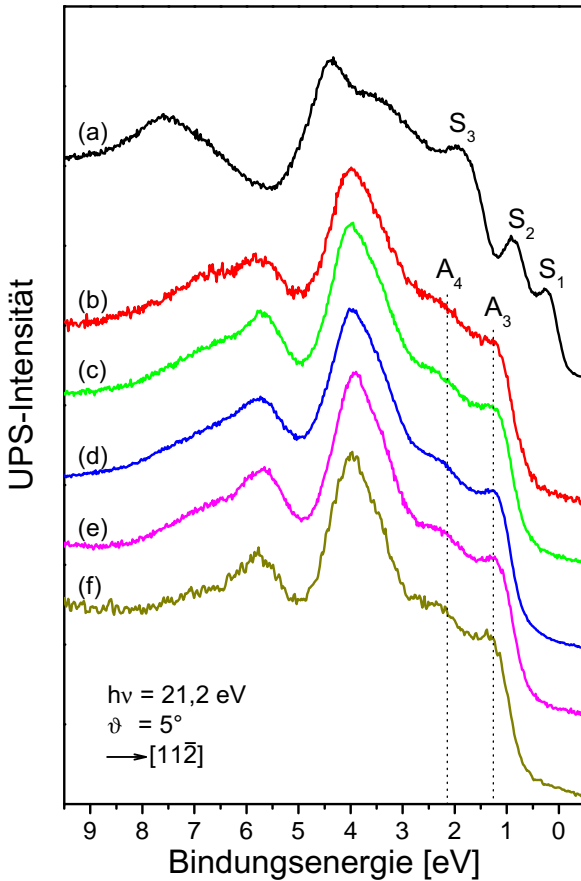


Abbildung 7.7: UPS-Spektren für $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ (a), $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberflächen die durch Beschichtung mit 0,6 ML bei 810 K (b) und 860 K (c) hergestellt wurden und Proben die mit 0,6 ML Bor bei 860 K beschichtet und anschließend für 10 min. bei 1000 K (d), 1080 K (e) und 1130 K (f) getempert wurden.

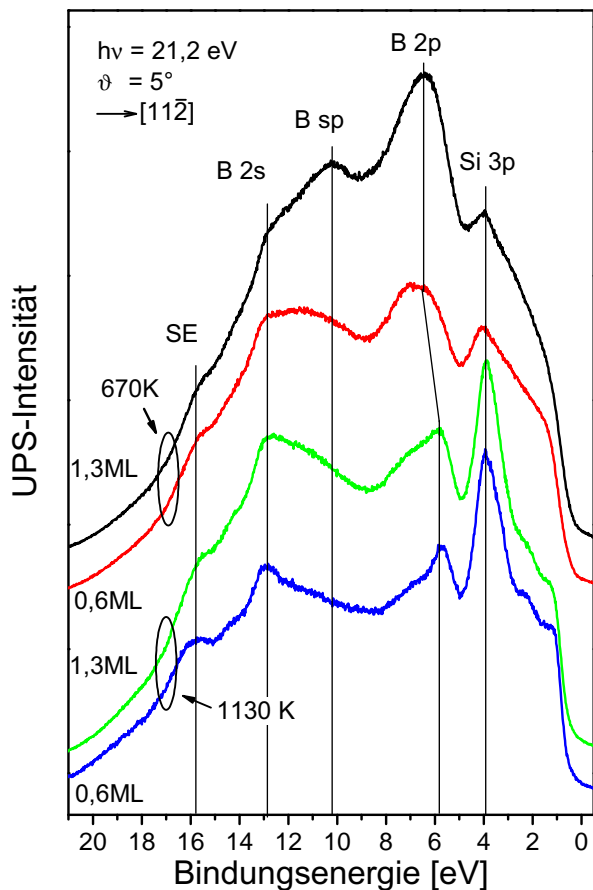


Abbildung 7.8: UPS-Spektren einer bei 670 K mit 0,6 ML (rot) bzw. 1,3 ML (schwarz) Bor-bedeckten Si(111)-Oberfläche. Das grüne bzw. blaue Spektrum wurde nach 10 min. Temperung bei 1130 K aufgenommen.

Für die höhere Bedeckung von 1,3 ML sind eine Intensitätsschulter bei 13 eV und ein Intensitätsmaximum bei 10 eV sichtbar, wohingegen für $c_B = 0,6$ ML zwei kleinere Maxima bei 11,5 und 13 eV auftreten. Zudem verstärken sich die Intensitätsbänder um 6,5 eV und 10 eV mit steigender Borbedeckung. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an mit Diboran (DiB) beschichteten Si(111)-Oberflächen [134], mit DiB beschichteten Mo(100)-Oberflächen [135] und an Eisenboriden [136] deuten darauf hin, dass das Band bei 6,5 eV von B $2p$ -Emission verursacht wird. Das Maximum bei 13 eV entsteht durch B $2s$ -Emission. Bei einer Bedeckung von $c_B = 1,3$ ML resultiert das Maximum bei 10 eV höchst wahrscheinlich von B sp -Hybridisierung, d. h. es existieren wahrscheinlich größere Bor-Cluster auf der Oberfläche. Der Peak bei 4 eV verändert sich nicht mit der Bedeckung. Es kann deshalb vermutet werden, dass er vornehmlich durch Siliziumzustände überlagert durch Zustände des Bors hervorgerufen wird.

Die gemessenen UPS-Spektren lassen die Vermutung zu, dass sich Bor bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich auf der Oberfläche befindet und Cluster bildet, was gut zu früheren Untersuchungen für die Borbeschichtung bei 900 K passt [116]. Für geringere Temperaturen und höhere Bedeckungen, scheint die Bildung hybridisierter Bor-Cluster gegenüber der Bildung einer Überstruktur zu dominieren.

Anschließendes Tempern der Proben für 10 min. bei 1130 K führt zu einer drastischen Veränderung der Spektren, welche jetzt vergleichbar mit Spektren nach einer Borbeschichtung bei höheren Temperaturen sind. Das ursprünglich bei 6,5 eV vorhandene Band verliert sehr stark an Intensität, besonders für $c_B = 1,3$ ML. Dies ist vergleichbar mit Untersuchungen für die Hochtemperaturbehandlung von 1,1 ML B auf Mo(100) [135], wo in diesem Zusammenhang ein Einbau von Bor in die Oberfläche vermutet wurde. Nach dem Tempern bleibt ein kleines Band mit einem zu 5,8 eV verschobenen Maximum und einer Intensitätsschulter zur höherenergetischen Seite zurück. Das Maximum bei 5,8 eV kann B $2p$ Zuständen zugeschrieben werden. Die Verschiebung dieses Maximums resultiert aus einem effektiven Einbau des Bors in die Oberflächen und dem sich daraus einstellenden Ladungstransfer von Silizium zum Bor (Dotierung). Die Schulter kann Silizium Hybridzuständen ($3sp$) zugeschrieben werden. Im Weiteren ist erkennbar, dass nach dem Tempern das Maximum bei 10 eV (B sp) was ein Verschwinden größerer Bor-Cluster andeutet. Das Maximum bei 13 eV bleibt weiterhin sichtbar und könnte aus B $2p$ resultieren. Im Bereich geringerer Energien

wird das Intensitätsmaximum bei 4 eV deutlicher und zwischen 4 eV und 1,3 eV verbleibt nur ein Maximum bei 2,1 eV sichtbar. Dieser Zustand wird sehr wahrscheinlich durch kleinere Bor-Cluster hervorgerufen. Ein Ursprung für diese Cluster könnte die verwendete Borquelle sein, in der elementares Bor verdampft wird. Für diesen Fall sind bereits eine Vielzahl dreidimensionaler Bor-Cluster im Teilchenstrahl vorhanden [137]. Andererseits neigt Bor bei hohen Konzentrationen auch im festen Zustand dazu sich zu Clustern unterschiedlicher Form und Größe zusammenzuschließen [138, 139, 140, 141]. Das Gleiche kann auch für überschüssiges Bor auf Oberflächen erwartet werden. Es können 2 Möglichkeiten für das Vorhandensein von Bor-Clustern auf der Oberfläche diskutiert werden: 1. direkte Adsorption oder 2. selbstorganisierte Bildung.

Im Falle adsorbierter Cluster sollte das Maximum bei 2,1 eV auch für geringere Substrattemperaturen auftreten. Dies wird jedoch nicht beobachtet und kann deshalb hier ausgeschlossen werden. Zudem würde die direkte Adsorption zu dreidimensionalen Clustern führen welche weniger stabil als zweidimensionale sind [142]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Cluster aufgrund von überschüssigem Bor und der anschließenden Temperaturbehandlung bilden.

Die Stabilität dieser Cluster hängt dabei stark von deren Größe und Struktur ab [142]. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen und *ab initio* Berechnungen an freien Bor-Clustern zeigen das Auftreten eines elektronischen Zustandes bei 2,2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus für planare B_{12}^- -Cluster was sehr nahe der hier ermittelten Energie ist [143]. Das Band zwischen 4 eV und 1 eV nach der Borbeschichtung bei niedrigen Temperaturen kann verschiedenen Bindungszuständen des Bors zugeschrieben werden. Eine Vielzahl von Zuständen des auf der Oberfläche befindlichen Bors und Bor-Clustern wurden in diesem Energiebereich bereits gefunden [143, 144, 145, 146, 147]. Trotz dieser Hinweise für das Auftreten von Bor-Clustern auf der mit 0,6 ML Bor beschichteten Si(111)-Oberfläche, sind weitere Untersuchungen nötig, um das Auftreten des Zustandes A_4 bei 2,1 eV Bindungsenergie zu erklären.

Die Ergebnisse der UPS-Untersuchungen wurden durch RHEED-Aufnahmen während der Beschichtung gestützt, welche keine Beugungseffekte im Zusammenhang mit größeren Bor-Clustern mit weiträumiger Ordnung zeigten. Nach der Beschichtung mit 0,6 ML B bei 670 K zeigen die RHEED-Aufnahmen der Si(111)-Oberfläche eine Überlagerung von

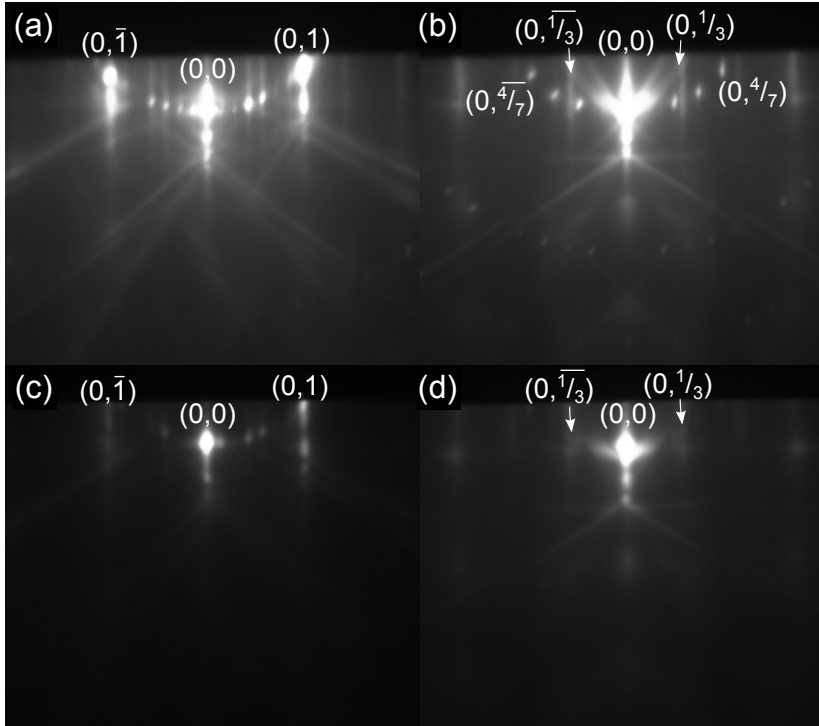


Abbildung 7.9: RHEED-Aufnahmen für $\text{Si}(111)$ mit $c_B = 0,6$ ML in (a) $\langle 110 \rangle$ und (b) $\langle 112 \rangle$ Azimuth und für $c_B = 1,3$ ML in (c) $\langle 110 \rangle$ und (d) $\langle 112 \rangle$ Azimuth.

(7×7) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Bereichen (Abb. 7.9). Eine Erhöhung der Borbedeckung auf 1,3 ML führt zu einer Verringerung des $(7 \times 7)/(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Reflex-Intensitäts-Verhältnisses aufgrund größerer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und kleinerer (7×7) -Bereiche. Dies stimmt mit früheren STM-Untersuchungen überein, in denen für die Überstrukturbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche bei geringeren Temperaturen größere Mengen Bor benötigt wurden [70]. In Kombination mit den vorherigen RHEED-Untersuchungen lässt sich die Menge des an der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Überstrukturbildung beteiligten Bors zu 0,15 und 0,25 ML für $c_B = 0,6$ bzw. 1,3 ML abschätzen.

7.3 Einfluss der Temperdauer

Da der Positionswechsel der Boratome eine thermische Aktivierung benötigt, sollte die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenstruktur neben der Temperatur auch von der Temperdauer abhängen. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Experimenten der Einfluss der Temperdauer auf die elektronische Struktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche für unterschiedliche Substrattemperaturen untersucht. Hierfür wurde Si(111) mit 0,6 ML Bor bei 860 K beschichtet und anschließend bei 1080 K und 1130 K für verschiedene Dauern getempert (Abb. 7.10).

Nach dem Tempern für 20 min. bei 1080 K, sind im zugehörigen UPS-Spektrum keine Unterschiede auszumachen. Nach 40 min. ist für 1080 K eine kleine Verschiebung ($\sim 0,1$ eV) des Spektrums hin zu geringerer Bindungsenergie sichtbar. Dies könnte die Bildung von Oberflächen-defekten andeuten (siehe Abschnitt 7.1). Das Tempern für 10 min. bei 1130 K führt zu einer erheblichen Verschiebung des Spektrums um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie. Eine Erhöhung der Temperdauer auf 20 min. führt zu der Ausbildung des vorher beschriebenen Defektzustandes bei 0,4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Aus dem direkten Vergleich kann vermutet werden, die Defektdichte nach dem Tempern bei 1130 K größer als bei 1080 K ist. Dies deutet eine Verarmung der Bor-Oberflächenkonzentration aufgrund von Bordiffusion in das darunter liegende Siliziumvolumen, verstärkt für 1130 K, an. XPS-Untersuchungen an borbedeckten Si(111)-Oberflächen zeigten bereits nach dem Tempern bei 1073 K eine Verringerung der B $1s$ -Intensität [131]. Dies deutet auf eine starke Volumendiffusion des Bors hin. Unterstützende UPS-Untersuchungen zeigten zudem einen Zustand kurz unterhalb des Fermi-Niveaus, der auf eine unzureichende Menge von Bor an der Oberfläche zurückgeführt wurde [131]. Der Zustand bei 2,1 eV bleibt nach dem Tempern weiterhin bestehen, d. h. dass vorhandene Bor-Cluster nicht vollständig verschwinden.

7.4 Oberflächensegregation von Bor

Für die Präparation bzw. Herstellung von auf Silizium basierenden Heterostrukturen ist es von großer Bedeutung herauszufinden ob es möglich ist eine perfekte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche durch Oberflächensegregation von Bor zu realisieren. Anderenfalls muss die Borbedeckung nach

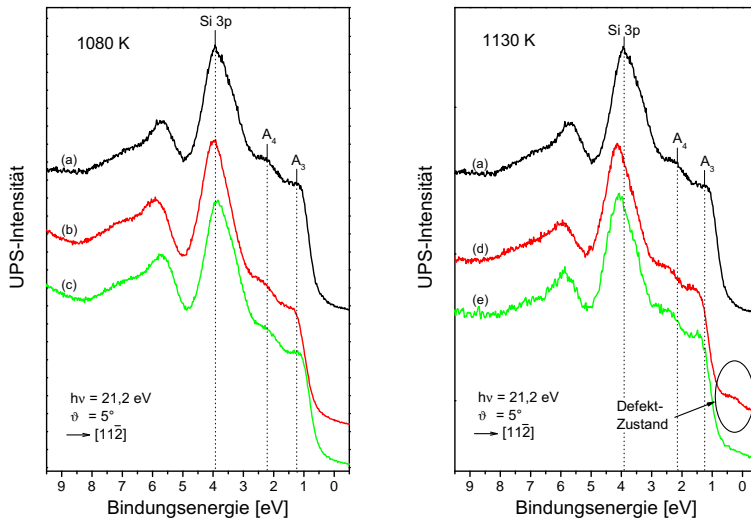


Abbildung 7.10: UPS-Spektren einer defektfreien $\text{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (a) und nach dem Tempern bei 1080 K für 40 min. (b) und 20 min. (c), sowie nach dem Tempern bei 1130 K für 20 min. (d) und 10 min. (e).

dem Siliziumwachstum wieder erhöht werden. Da eine Diffusion bzw. Segregation von Bor-Clustern weitgehend ausgeschlossen werden kann, sollte der Zustand A_4 , sofern durch Bor-Cluster verursacht, nach dem Siliziumwachstum nicht mehr sichtbar sein. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung der elektronischen Struktur der Si(111)-Oberfläche nach der Oberflächensegregation von vergrabener Bor in Abhängigkeit der Zeit und Substrattemperatur untersucht. Ausgangspunkt für die folgenden Experimente sind mit 0,6 ML bei 860 K mit Bor beschichtete Si(111)-Oberflächen welche nach der Beschichtung für 10 min. bei 1000 K getempert wurden. Die so präparierten Oberflächen besaßen keine freien Siliziumbindungen und das überschüssige Bor sollte in einer gleichgewichtsähnlichen Konfiguration vorliegen.

Zuerst wurden bei 700 K 20 DL Silizium auf die oben genannte Oberfläche aufgewachsen und für verschiedene Dauern bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Als Obergrenze für die Temperatur wurde die Temperatur festgelegt bei der selbst 4 DL dicke verzwilligte Siliziumschichten noch stabil gegenüber einer Umordnung in die unverzwilligte Orientierung sind [148]. Für höhere Temperaturen kann ein Umkippen der Schicht in die Orientierung des Substrates nicht ausgeschlossen werden. Begleitende RHEED-Untersuchungen während der Prozessierung zeigten das vorher (Abschnitt 6.2) schon beschriebene Auftreten einer (1×1) -Oberfläche während des Siliziumwachstums. Die (1×1) geht während des weiteren Wachstum in eine (7×7) -Rekonstruktion über. Nach dem anschließendem Tempern zeigte die Oberfläche wieder eine gut ausgebildete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion im RHEED, was bereits eine erhebliche Oberflächensegregation des Bors andeutet. In Abbildung 7.11 sind die UPS-Spektren von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächen nach dem Tempern bei 980 K - 1040 K dargestellt.

Im Vergleich zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche direkt nach der Beschichtung fällt auf, dass der Zustand A_4 bei 2,1 eV nicht mehr vorhanden ist. Dies könnte auf darauf hindeuten, dass an diesen Oberflächen keine Bor-Cluster vorhanden sind. Unterstützt wird die Aussage durch frühere Untersuchungen der Borsegregation in Silizium, in denen die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Bor, der Auflösung von Bor-Clustern zugeschrieben wurde [149]. An dieser Stelle kann dennoch nicht *a priori* ausgeschlossen werden, dass sich noch immer Bor-Cluster an der Grenzfläche befinden, da stabile Bor-Cluster in Silizium bereits nach der Implantation von Bor und anschließenden Tempern nachgewiesen wurden [139].

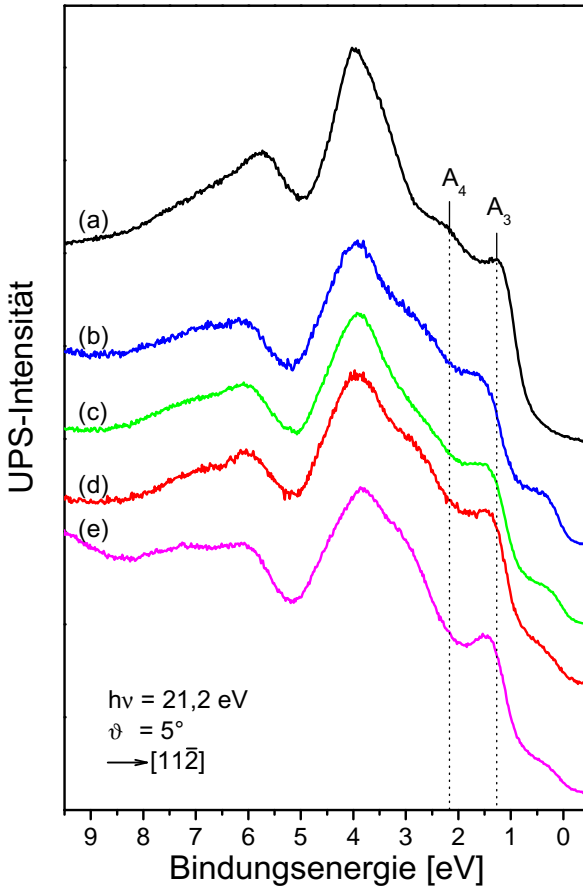


Abbildung 7.11: UPS-Spektren einer defektfreien $\text{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (a) und nach dem Wachstum von 20 DL Silizium und anschließendem Tempern für 10 min. bei 980 K (b) - 1040 K (e).

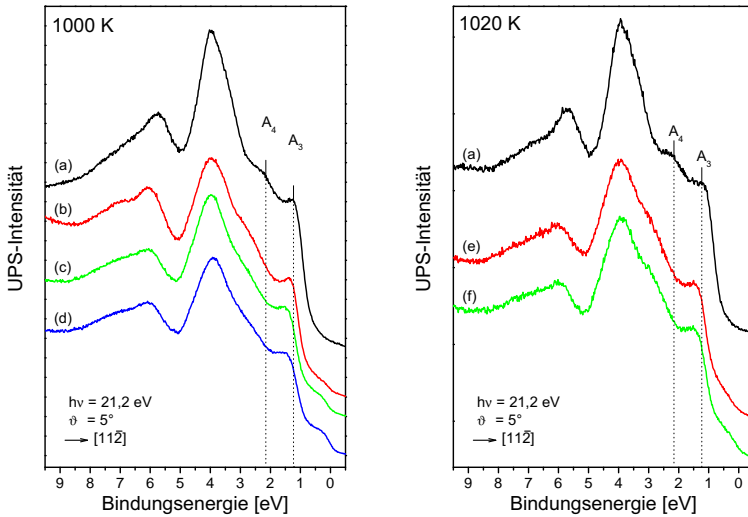


Abbildung 7.12: UPS-Spektren einer defektfreien $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (a), nach dem Wachstum von 20 DL Silizium und anschließendem Tempern bei 1000 K für 45 min. (b), 25 min. (c), 10 min. (d) sowie bei 1020 K für 20 min. (e) und 10 min. (f).

Die in Abbildung 7.11 gezeigten UPS-Spektren der getemperten Proben zeigen eine Verbreiterung des Intensitätsmaximums um 4 eV hin zu höheren Energien. Die Form des Maximums ähnelt dem der (7×7) -Oberfläche und wird vermutlich durch einen teilweisen Einbau der ursprünglichen 0,6 ML Bor in die gewachsene Schicht verursacht [129, 150, 151]. Dies wird begleitet durch ein stärker ausgeprägtes Maximum bei 1,5 eV aufgrund einer besseren Ordnung der Struktur, in der sich Bor ausschließlich auf S_5 -Positionen befindet. Bei 0,4 eV ist der mit freien Siliziumbindungen in Verbindung gebrachte Oberflächenzustand sichtbar, was auf eine unzureichende Menge an Bor in der Oberfläche schließen lässt. Zudem sind die Spektren um 0,3 eV zur höherenergetischen Seite verschoben was wie vorher (z. B. Abb. 7.1) bereits erläutert als FLP interpretiert werden kann. Die Intensität des Oberflächendefektes verringert sich mit zunehmender Temperatur, d. h. es segregiert mehr Bor an die Oberfläche für höhere Temperaturen. Die Oberflächensegregation sollte somit über die Volumendiffusion dominieren. Einen weiteren Hinweis auf dieses Verhalten liefern die in Abschnitt 6.2 dargelegten Ergebnisse der RHEED-Untersuchungen der Oberflächensegregation von Bor. Aus der Literatur bekannte Untersuchungen für die elastische Rückstreudetektionsanalyse (engl. elastic recoil detection analysis - ERDA) von unter 15 nm Silizium vergrabener Bor zeigen, für Temperaturen zwischen 973 K und 1173 K, eine starke Oberflächensegregation des Bors [152].

Auch wenn die bisherigen Ergebnisse eine starke Oberflächensegregation von Bor zeigen, ist es bisher nicht klar ob eine perfekte, defektfreie Oberflächenstruktur durch Segregation hergestellt werden kann. Aus diesem Grund wurde in den nächsten Experimenten die Temperdauer bei gleichbleibender Temperatur variiert. Die Ausgangslage bilden $\text{Si}(111)$ -Oberflächen die mit 0,6 ML Bor bei 860 K beschichtet und mit 20 DL Silizium bei 700 K bedeckt wurden. Anschließend wurden die Proben bei 1000 K, 1020 K und 1040 K für unterschiedliche Dauern getempert (Abb. 7.12 und 7.13). Bei 1000 K ist es selbst nach 45 min. nicht möglich eine defektfreie Oberfläche herzustellen, der Defektzustand A_1 ist noch immer sichtbar (Abb. 7.12b). Das heißt, dass die thermische Aktivierung bei 1000 K nicht ausreicht, um genügend Bor an der Oberfläche zu sammeln, obwohl im RHEED eine gut ausgebildete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion sichtbar ist. Eine perfekte, defektfreie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche wurde durch Tempern für 30 min. bei 1040 K erhalten (Abb. 7.13b). Dies bedeutet, dass es unter bestimmten Bedingungen möglich ist eine Oberfläche ohne

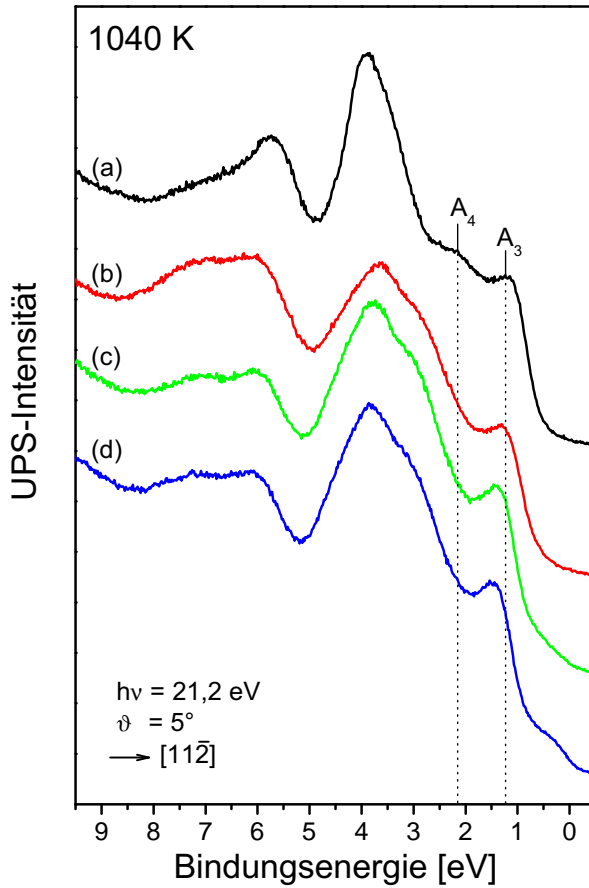


Abbildung 7.13: UPS-Spektren einer defektfreien $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (a) und nach dem Wachstum von 20 DL Silizium und anschließendem Tempern bei 1040 K für 30 min. (b), 20 min. (c) und 10 min. (d).

deutlich sichtbare Oberflächendefekte durch Oberflächensegregation von 0,6 ML Bor, vergraben unter 20 DL Silizium, herzustellen. Die Segregation kann durch die Bewegung der Dotieratome von höherenergetischen substitutionellen Gitterplätzen zu niederenergetischen Positionen in der Oberfläche beschrieben werden [153]. Die so gebildete Oberfläche besitzt die geringste Oberflächenenergie [54, 70, 151, 153, 154].

7.5 Einfluss der Oberflächenpräparation auf das Segregationsverhalten

Unter Abschnitt 7.2 wurde gezeigt, dass sich die UPS-Spektren, und somit auch die elektronische Struktur der Oberflächen, für eine Beschichtung mit Bor bei 810 K - 860 K und dem anschließenden Temperschnitt bei 1000 K - 1130 K für 10 min. nicht unterscheiden. Als Konsequenz dieses Ergebnisses sollte sich die elektronische Struktur der Oberflächen nach dem Siliziumwachstum und einer anschließenden Temperung nicht unterscheiden.

Zeitabhängige UPS-Untersuchungen zeigen für längere Temperzeiten (~ 40 min. für 1080 K) eine Abnahme der Borkonzentration an der Oberfläche. Auch wenn die UPS-Spektren keinen Unterschied aufzeigen, soll der Einfluss des anfänglichen Temperns auf das Wachstum von Silizium-Überstrukturen genauer untersucht werden. Hierzu wurden zwei $\text{Si}(111)(7\times 7)$ -Oberflächen bei 860 K mit 0,6 ML Bor beschichtet wobei nur eine im Anschluss für 10 min. bei 1080 K getempert wurde. Anschließend wurden auf beide Oberflächen 16 DL Silizium aufgewachsen und bei 1080 K für 10 min. getempert. Abbildung 7.14 zeigt die aufgenommenen UPS-Spektren nach dem letzten Temperschnitt.

Ohne den ersten Temperaturschritt ähnelt das UPS-Spektrum (Abb. 7.14b) einer defektbehafteten $\text{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-B-Oberfläche}$. Mit einem Temperschnitt nach der Borbeschichtung zeigt das UPS-Spektrum weder einen Defektzustand bei 0,4 eV noch eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie (Abb. 7.14c). Das Spektrum ist vergleichbar mit denen in Abbildungen 7.12 und 7.13 dargestellten Spektren. Erklärt werden kann dieses Verhalten über ein einfaches Modell. Nach dem ersten Tempern befindet sich ein schmaler hoch bordotierter Bereich direkt unterhalb der Oberfläche (Löslichkeitsgrenze etwa $10^{19}/\text{cm}^3$ [155]). Die Oberfläche selbst ist durch die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Struktur noch höher dotiert (ca. 1/3 ML auf eine Si-DL: $\sim 8\times 10^{21}/\text{cm}^3$). Das Wachstum einer dünnen,

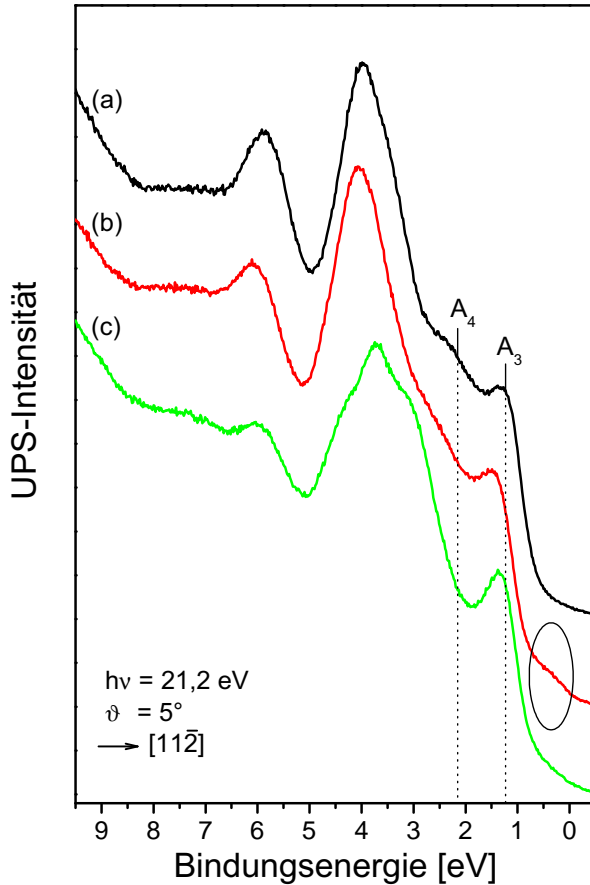


Abbildung 7.14: UPS-Spektren einer defektfreien ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Oberfläche (a); nach der Beschichtung mit 0,6 ML Bor bei 860 K, dem Wachstum von 16 DL Silizium und anschließendem Tempern für 10 min. bei 1080 K (b); nach der Beschichtung mit 0,6 ML Bor, Tempern für 10 min. bei 1080 K, dem Wachstum von 16 DL Silizium und anschließendem Tempern für 10 min. bei 1080 K (c).

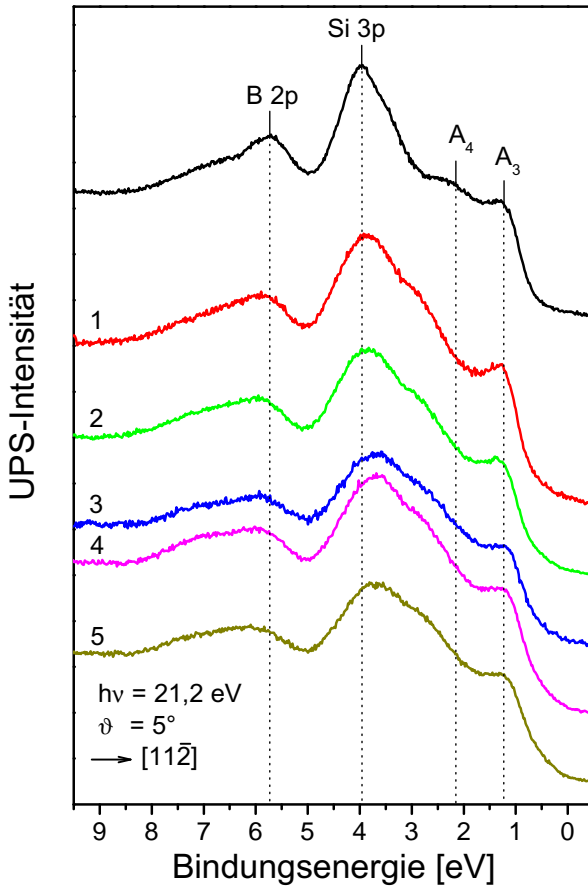


Abbildung 7.15: UPS-Spektren für die defektfreie $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ -Oberfläche (schwarz) und nach mehreren Silizium-Wachstums-/Temper-Zyklen (1-5). Jeder Zyklus besteht aus dem Wachstum von 8 DL Silizium bei 700 K und anschließendem Tempern für 10 min. bei 1080 K.

intrinsic Siliziumschicht führt zu einem großen Konzentrationsgradienten zwischen Schicht und Substrat weshalb eine Volumendiffusion in diese Richtung gegenüber dem Substrat favorisiert werden kann. Weiterhin besitzt die S_5 -Position die energetisch günstigste Konfiguration für das Bor [151]. Der erste Tempersschritt dient so der Bildung einer Quasi-Diffusionsbarriere in Richtung Substrat. Ohne den ersten Tempersschritt, d. h. ohne die Quasi-Diffusionsbarriere, ist eine Diffusion von Bor in das oberflächennahe Substratvolumen wahrscheinlicher. Die Anreicherung von Bor in der Oberfläche wird somit ausschließlich durch die geringere Energie in Oberflächen- gegenüber den Volumenpositionen erreicht. Dies zeigt, dass trotz der gleichen elektronischen Struktur der unterschiedlich präparierten Oberflächenstrukturen, auf einen Tempersschritt nach der Borbeschichtung nicht verzichtet werden sollte.

7.6 Segregationsverhalten für Wachstums- und Temperzyklen

Abschließend wurde die Bildung der Oberflächenrekonstruktion durch Segregation für mehrere Silizium-Wachstums-/Temper-Zyklen auf einer anfänglich defektfreien ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Oberfläche untersucht (Abb. 7.15). Dies entspricht der Herangehensweise für die Herstellung künstlicher Silizium-Strukturen durch Oberflächenegregation von Bor. Jeder Zyklus besteht aus dem Wachstum von 8 DL Silizium bei 700 K gefolgt von einem 10 minütigen Tempern bei 1080 K. 8 DL dicke Siliziumschichten sollten bei dieser Temperatur noch stabil gegen eine Umordnung in die unverzwilligte Orientierung sein [148]. Vor dem ersten und nach jedem Zyklus wurden UPS-Messungen durchgeführt. Nach den ersten 3 Zyklen ist kein Defektzustand im Spektrum sichtbar und erst nach dem 4. Zyklus, d. h. nach 32 DL Silizium, deutet eine Erhöhung der Intensität bei 0,5 eV auf eine leichte Verarmung der Bor-Oberflächenkonzentration hin.

Die gleiche kritische Schichtdicke für das Auftreten von Oberflächendefekten nach der Oberflächensegregation von Bor, wurde bereits in den unter Abschnitt 6.4 dargestellten RHEED-Untersuchungen ermittelt. Für eine anfängliche Borbedeckung von 1 ML, wurde nach dem 8. Wachstums-/Temperzyklus von 4 DL Silizium, d. h. für insgesamt 32 DL, eine Veränderung des anfänglichen Wachstumsverhaltens nachgewiesen. Diese Veränderung wurde mit dem Auftreten von Oberflächendefekten

aufgrund einer Verarmung der Oberflächenkonzentration von Bor in Verbindung gebracht.

Auffällig ist, dass sich die Spektren mit zunehmender Anzahl an Zyklen zu geringeren Bindungsenergien verschieben. Für die mit 20 DL Silizium beschichteten Proben ist eine solche Verschiebung nicht zu sehen (z. B. Abb. 7.11). Einerseits kann dies bedeuten, dass die Oberfläche metallisch wird und sich das Fermi-Niveau in das Valenzband verschiebt [156]. Es kann aber auch bedeuten, dass das Valenzbandmaximum durch die in [111]-Richtung entstehenden Stapelfehler im Abstand weniger Monolagen modifiziert wird. In künstlichen Siliziumstrukturen, wie zum Beispiel hexagonalem Silizium, spaltet sich das dreifach entartete Valenzband des kubischen Kristalls in ein zweifach entartetes und ein niedrigeres Band auf. Dies wird als Kristallfeldaufspaltung bezeichnet. Die Kristallfeld-Aufspaltung nimmt mit zunehmender Hexagonalität zu [8, 17].

7.7 Zusammenfassung

Die $\text{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-B-Oberfläche}$ präpariert durch Beschichtung mit elementarem Bor zeigt in Abhängigkeit der Borbedeckung zwei charakteristische elektronische Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus. Für Borbedeckungen unterhalb von 0,6 ML wurden freie Bindungen im Zusammenhang mit dem Fehlen von Bor unter Siliziumatomen als typischer Defekt in den UPS-Untersuchungen identifiziert. Die Energie des Defektes wurde zu 0,4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus bestimmt. Diese freien Bindungen können als bevorzugt Keimzentren wirken, die zu einem inhomogenen Schichtwachstum führen.

Für Borbedeckungen oberhalb von 0,45 ML wurde ein elektronischer Zustand mit einer Energie von 2,1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus gefunden. Das Auftreten dieses Zustandes wurde nicht für Borbedeckungen $\leq 0,45$ ML und $\text{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-B-Oberflächen}$ präpariert durch Oberflächensegregation vergrabener Bors beobachtet. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass dieser Zustand deshalb mit einer bei erhöhter Bor-Konzentration stattfindenden Bildung von Bor-Clustern auf der Oberfläche in Zusammenhang steht. Diese wird möglicherweise unter Einbeziehung von Siliziumatomen mit freien Bindungen erfolgen, die dadurch abgesättigt werden. Die Cluster sind sehr stabil, was sich durch das Auftreten des Zustandes selbst nach dem Tempern bei 1130 K zeigt.

Elektronische Oberflächenzustände im Zusammenhang mit dem Auftreten von freien Bindungen führen zu einer Fixierung des Fermi-Niveaus, wie es auch für die (7×7) -rekonstruierte Si(111)-Oberfläche charakteristisch ist. Für Oberflächen ohne Oberflächenzustände aufgrund freier Bindungen tritt auf n-dotierten Si(111) eine starke Bandverbiegung von nahezu 1 eV auf.

Die defektfreie Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberflächenstruktur ist bei Temperaturen < 1130 K stabil. Bei höheren Temperaturen setzt verstärkt Volumendiffusion verbunden mit der Bildung von Oberflächendefekten ein.

Eine perfekte Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberflächenstruktur wurde durch Oberflächensegregation von nominal 0,6 ML Bor, das unter einigen ML Silizium epitaktisch vergraben wurde, nach thermischer Behandlung für einige 10 min. $T > 1020$ K erhalten.

8 Herstellung von Mesa-Strukturen

Bisher ließen sich Silizium-Übergitter nur über sehr kleine Bereiche homogen herstellen [32]. Dies wurde unter Anderem auf das Vorhandensein von Stufen auf den Substratoberflächen zurückgeführt. Die kohärente Keimbildung auf benachbarten Terrassen, die durch Stufen mit einer Höhe von einer atomaren (111)-Doppellage ($3,14 \text{ \AA}$) begrenzt werden, führt durch das laterale Wachstum der Keime auf benachbarten Terrassen und deren Koaleszenz während des weiteren Schichtwachstums zur Ausbildung von Kristalldefekten (inkohärente Zwillingskorngrenzen, Abb. 5.3). Dies begrenzt das Wachstum homogener Zwillingsübergitter auf etwa die Dimensionen der Terrassenbreite. Die Alternative wäre in dieser Hinsicht die Verwendung von Substraten ohne Stufen, d. h. Substrate mit einer exakten [111]-Orientierung. Siliziumsubstrate ohne Stufen mit Dimensionen von einigen Zentimetern sind jedoch selbst bei höchstem präparativen Aufwand nicht realisierbar. Der einzige Ausweg in diesem Zusammenhang ist deshalb das Wachstum der Strukturen auf kleineren, definierten Substratbereichen (Mesa). Diese Bereiche bieten die Möglichkeit der Präparation stufenfreier Oberflächen (siehe Kapitel 9) und somit die Realisierung defektfreier Strukturen. Dies wurde bereits für die Herstellung von Heterostrukturen unterschiedlicher Kristallstrukturen des SiC gezeigt, bei der die Epitaxie auf stufenfreien Substraten die Bildung von Defekten verhinderte [36].

Die für die Herstellung von Mesa-Strukturen auf Si(111) benötigten Teilschritte, Fotolithografie und reaktives Ionenätzen, werden im Folgenden behandelt. Im Anschluss wird der komplette Prozessablauf der Mesa-Herstellung dargestellt. Die Geometrie der verwendeten Strukturen und deren Verteilung über die Waferoberfläche sind in Anhang A beschrieben.

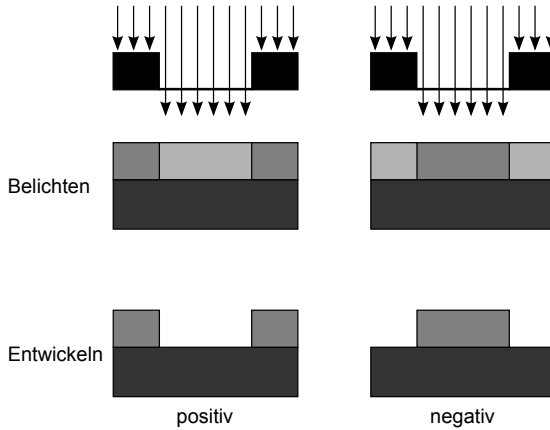


Abbildung 8.1: Vergleich von Positiv- und Negativprozess bei der Lithografie, nach [95].

8.1 Fotolithografie

Fotolithografie wird zur Strukturierung von Substraten und/oder von Schichten auf Substraten benutzt. Hierzu wird ein fotosensitiver Lack mit Hilfe einer Lackschleuder auf eine Oberfläche aufgebracht, anschließend belichtet und entwickelt. Nach dem Entwickeln bleiben je nach Prozess, negativ oder positiv, die belichteten (negativ) bzw. die nicht belichteten (positiv) Bereiche auf der Oberfläche zurück (Abb. 8.1). Die frei liegende Oberfläche kann anschließend strukturiert, z. B. durch Ätzen, oder anderweitig prozessiert werden (z. B. Ionenimplantation, selektive Beschichtung). Abschließend wird der verbliebene Lack nasschemisch (Remover) entfernt.

Der Lack besteht in der Regel aus 2 Komponenten und einem Lösungsmittel. Die erste Komponente ist ein Polymer (Phenolharz), auch Novolack genannt, das beim Entfernen des Lösungsmittels aushärtet. Die zweite Komponente ist ein fotosensitives Material (Naphthachinondiazid), das mit dem Polymer eine chemische Verbindung eingeht, wodurch fotosensitive Makromoleküle entstehen.

Die Belichtung kann auf 3 verschiedene Arten geschehen: Kontaktbelichtung, Proximity-Belichtung, Projektionsbelichtung. Bei der Kontakt-

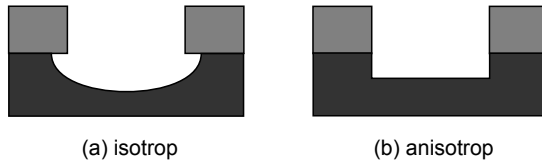


Abbildung 8.2: Ätzprofile für isotropes (a) und anisotropes (b) Ätzen.

belichtung befindet sich die Maske im Kontakt mit dem Lack weshalb die Maske nach und nach verschleißt. Dies kann mit der Proximitybelichtung umgangen werden indem ein geringer Abstand von einigen $10\ \mu\text{m}$ zwischen Maske und Lack eingehalten wird. Kontakt- und Proximitybelichtung erlauben ausschließlich die 1:1 Abbildung von Strukturen und sind damit für aktuelle Prozesse mit Strukturbreiten von einigen $10\ \text{nm}$ nicht einsetzbar. Hierfür wird in der Regel die Projektionsbelichtung eingesetzt bei der die Maske über optische Linsen verkleinert auf den Lack projiziert wird. Ein Nachteil gegenüber den beiden vorher genannten Verfahren besteht darin dass immer nur kleine Bereiche gleichzeitig belichtet werden können, d. h. die Waferoberfläche muss abgerastert werden [95].

Für die im Rahmen dieser Arbeit benötigten fotolithografischen Arbeitsschritte wurde Kontaktbelichtung verwendet. Hierzu kam ein Süss MA150 Mask Aligner für die Belichtung zum Einsatz.

8.2 Reaktives Ionenätzen

Der Strukturübertrag der mit der Lithografie erstellten Strukturen auf eine Schicht bzw. auf einen Wafer geschieht mit Hilfe von Ätzverfahren. Klassisch nasschemisches Ätzen erlaubt hohe Ätzraten bei relativ einfacher Handhabung, hat aber häufig den Nachteil einer geringen Selektivität zwischen Schicht und Ätzmaske. Zudem wirken nasschemische Ätzverfahren in der Regel isotrop, d. h. in alle Richtungen gleich (Abb. 8.2a). Aus diesem Grund kann es beim Strukturübertrag zum Unterätzen der Maskenschicht oder im Extremfall zum Ablösen dieser kommen.

Eine andere Möglichkeit des Ätzens bieten Trockenätzverfahren, wobei hier zwischen reaktiven und nicht reaktiven Verfahren unterschieden

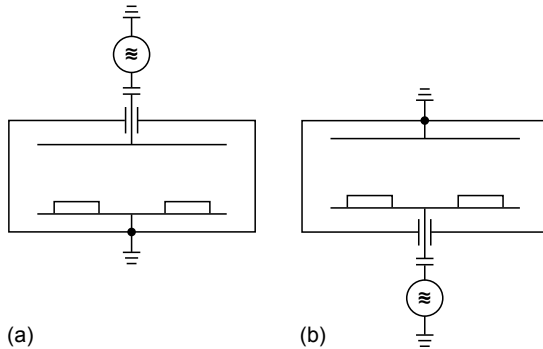


Abbildung 8.3: Unterschied zwischen reaktivem Ionenätzen und Plasmaätzen in einem Parallelplattenreaktor. (a) Plasmaätzen, (b) reaktives Ionenätzen. Nach [157].

wird. Das Trockenätzen findet in einem evakuierbaren Reaktor, z. B. Parallelplattenreaktor, statt, in dem ein eingelassenes Gas über ein eingekoppeltes elektrisches Feld zur Glimmentladung (Plasma) gebracht wird. Der Ätzprozess der nicht reaktiven Trockenätzverfahren geschieht in der Regel durch ballistischen Abtrag von Material durch einen gerichteten Teilchenstrahl, z. B. Argonionen. Ein wichtiger Nachteil dieser Methode ist die geringe bis nicht vorhandene Selektivität von Schicht und Ätzmaske [157].

Reaktive Trockenätzverfahren, wie z. B. Plasmaätzen oder reaktives Ionenätzen (engl. reactive ion etching - RIE), entstehen durch die Einführung von reaktiven Gasen in den Ätzprozess. Das Prozessgas kann über eine chemische Reaktion das zu ätzende Material abtragen. Geschieht der Ätzprozess ausschließlich über den Beschuss von Ionen, Elektronen oder Photonen, kann bei einer gerichteten Anregung anisotrop geätzt werden (Abb. 8.2b) [157]. Abbildung 8.3 zeigt die prinzipielle Anordnung eines Parallelplattenreaktors wie er für das Plasma- (Abb. 8.3a) und das reaktive Ionenätzen (Abb. 8.3b) eingesetzt werden kann. Über einen Gaseinlass wird das Prozessgas in den evakuierten Reaktor eingelassen.

Die Proben liegen beim RIE auf einer Elektrode, die kapazitiv mit einer hochfrequenten Spannung gekoppelt ist wohingegen die gegen-

überliegende Elektrode leitend mit der Reaktorwand verbunden ist. Die gegenüberliegende Elektrode hat somit eine größere effektive Fläche weshalb die Elektrode mit den Proben ein höheres elektrische Potential annimmt. Die im Plasma entstehenden Ionen treffen so mit einer höheren Energie auf die Proben als auf die obere Elektrode; der Ätzvorgang ist anisotrop [157].

8.3 Prozessablauf für die Herstellung von Mesa-Strukturen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mesa-Strukturen (siehe Anhang A), werden auf 100 mm-Wafern hergestellt. Die Strukturierung wird mit Hilfe von Fotolithografie und anschließendem Ätzen mit RIE durchgeführt. Unter Atmosphärenbedingungen bildet sich auf Siliziumoberflächen ein dünnes natürliches Oxid (SiO_2) von etwa 1 nm Dicke [158]. Der verwendete Lack weist ein schlechtes Haftverhalten auf SiO_2 auf, weshalb die Wafer vor dem Belackern mit Hexamethyldisilan (HMDS) bedampft werden. HMDS verbessert die Haftung und verhindert ein mögliches Ablösen des Lacks. Der Fotolack wird mit einer Lackschleuder bei 4000 U/min. aufgebracht und im Anschluss für 50 s bei 110 °C auf einer Heizplatte ausgebacken. Hierbei werden die sich im Lack befindenden Lösungsmittel ausgetrieben und so ein Verkleben von Lack und Maske während der Kontaktbelichtung vermieden. Die Belichtungsdauer beträgt 8 s. Nach dem Belichten wird der Wafer für etwa 45 s entwickelt und anschließend mit DI-Wasser abgespült, um ein Überentwickeln zu vermeiden. Die Qualität der Strukturen wird abschließend in einem Lichtmikroskop kontrolliert.

Das Übertragen der Lackstrukturen auf den Wafer wird in einem RIE-Schritt erreicht. Als Ätzgas für Silizium wird SF_6 verwendet. Bei einem Prozessdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer eingekoppelten Leistung von 30 W ergibt sich eine Ätzrate von etwa 120 nm/min.

Nach dem Ätzen wird der restliche Lack mit einem Remover und Ultraschallunterstützung in 4 min. bei 80 °C entfernt. Zum Abschluss werden die Wafer mit PIRANHA, SC1 und 1 %iger HF gereinigt, um evtl. noch vorhandene Lackreste und andere organische Verunreinigungen auf der Oberfläche zu entfernen (siehe Abschnitt 4.3).

	Prozessschritt	Geräte	Parameter	Sollwert	Kommentar
1	HMDS	Temperofen	15 min. Tempern 10 min. Bubbeln 5 min. Tempern		
2	Belacken	Lackschleuder	10 s 1500 U/min. 50 s 4000 U/min. 10 s Herunterfahren	~ 1,3 µm	Lack: S1813 Rezept: Rez1
3	Auspacken	Heizplatte	50 s 110 °C		
4	Belichten	MA150	Hartkontakt 8 s Belichtung 8 s Erstbelichtung		Masker: Si "Layer 1"
5	Entwickeln	Nassbank	30 - 60 s	schlierenfrei	Entwickler: MF-24A
6	Spülen	Nassbank			DI-Wasser
7	Trocknen	Rinser Dryer	1500 U/min. + N ₂		
8	Strukturkontrolle	Konfokalmikroskop			
9	Ätzen	RIF-Anlage	SF ₆ 30 W 2 min.		
10	Lack entfernen	Ultraschallbad	80 °C 4 min.		Remover: 1165
11	Spülen	Nassbank			DI-Wasser
12	Trocknen	Rinser Dryer	1500 U/min. + N ₂		
13	Strukturkontrolle	Konfokalmikroskop			

Tabelle 8.1: Detaillierter Ablaufplan inklusive Prozessparametern für die Herstellung von Mesas - Teil 1

8.3 Prozessablauf für die Herstellung von Mesa-Strukturen

	Prozessschritt	Geräte	Parameter	Sollwert	Kommentar
14	PIRANHA	Nassbank PIRANHA-Becken	50 % H_2O 40 % H_2SO_4 10 % H_2O_2 10 min. 120 °C		
15	Spülen	Quick Dump Rinser	10 s Vorspülen 10 s Spülen 10 s Sprühspülen 10 min. Endspülen	Leitwert: 6 MΩ	
16	HF-Dip	Nassbank	1 % 1 min.		
17	Spülen	Überstrombecken		Leitwert: 10 MΩ	
18	SC1	NH_3 -Becken	80 % H_2O 10 % NH_3 10 % H_2O_2 70 °C 10 min.		
19	Spülen	Quick Dump Rinser	10 s Vorspülen 10 s Spülen 10 s Sprühspülen 10 min. Endspülen	Leitwert: 6 MΩ	
20	HF-Dip	Nassbank	1 %		
21	Spülen	Überstrombecken		Leitwert: 10 MΩ	
22	Trocknen	Rinser Dryer	1500 U/min. + N_2		

Tabelle 8.2: Detaillierter Ablaufplan inklusive Prozessparametern für die Herstellung von Mesas - Teil 2

9 Epitaxie stufenfreier Mesa-Oberflächen auf Si(111)

Zur Herstellung stufenfreier Mesa-Oberflächen bieten sich zwei Methoden an: die selbst-kontrollierte Planarisierung bei hohen Substrattemperaturen und das Auswachsen der Stufen durch Epitaxie. Die Planarisierung in einem Hochtemperaturschritt erfordert Temperaturen oberhalb 1300 K, um einzelne, frei bewegliche Silizium-Adatome aus vorhandenen Stufenkanten herauszulösen bzw. zu sublimieren. Diese hohen Temperaturen führen oftmals zur Ausbildung von Löchern in den Oberflächen [159, 160] und sind darüber hinaus in den für diese Arbeit verfügbaren MBE-Anlagen nicht realisierbar.

In den hier durchgeführten Untersuchungen sollen deshalb für die Planarisierung der Mesa-Strukturen die vorhandenen Stufen zu den Kanten der Mesas ausgewachsen werden. Hierfür ist es erforderlich, dass das Wachstum über den Stufenfluss-Mechanismus erfolgt, d. h. um eine weitere Keimbildung auf den stufenfreien Bereichen zu verhindern, muss die Migrationslänge der Siliziumadatome auf der Siliziumoberfläche mindestens im Bereich der Mesa-Abmessungen liegen. Nur unter diesen Bedingungen ist es möglich, durch Stufenfluss das Auswachsen aller Stufen zu den Stufenkanten zu ermöglichen. In den wenigen bisher veröffentlichten Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich bei einer Wachstumstemperatur von 1125 K und Wachstumsraten von 0,22 nm/s stufenfreie Bereiche von etwa 10 μm nach einer Stunde Beschichtungszeit auf größeren Mesas (25 \times 25 μm^2) realisieren lassen [161]. Die berichtete Größe der stufenfreien Mesas betrug jedoch nur 4 \times 4 μm^2 .

Das Auswachsen von Stufen ist wesentlich bestimmt durch die Lebensdauer eines Adatoms auf einer Oberfläche und der Adatomdichte als Funktion der Rate. Es ergibt sich folgende Proportionalität zwischen dem maximalen Abstand zweier Stufen λ , der absoluten Temperatur T

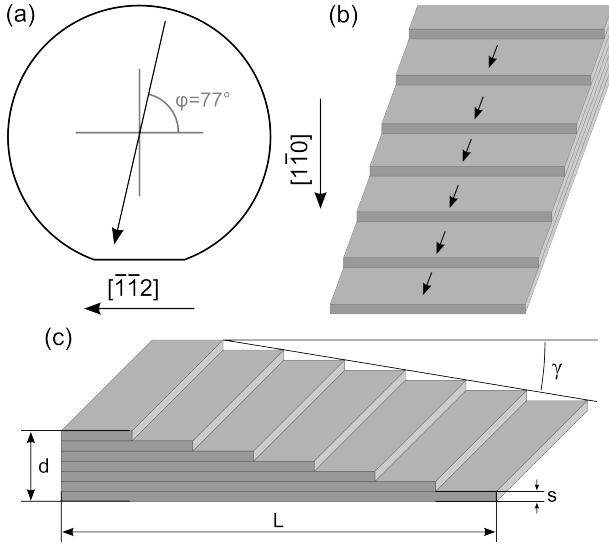


Abbildung 9.1: (a) Richtung des azimuthalen Fehlschnitts der verwendeten Substrate. (b) aus dem Fehlschnitt in (a) zu erwartende Stufenorientierung. (c) Skizze für eine geordnete Stufenkonfiguration und die zugehörigen geometrischen Parameter.

und dem Teilchenfluss R [162]:

$$\lambda^2 \propto \frac{\exp\left[\frac{-E_d}{kT}\right]}{R} \quad (9.1)$$

Mit E_d der Migrationsbarriere zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen auf der Oberfläche. Die Ausdehnung der stufenfreien Bereiche ist somit abhängig von folgenden Prozessparametern:

- Anzahl der vorhandenen Stufen (Fehlschnitt) und der während der Beschichtung aufgebrauchten Materialmenge,
- Substrattemperatur während des Wachstums,
- Beschichtungsrate.

Die Dicke $d_{Schicht}$ der insgesamt zu wachsenden Siliziumschicht, hängt

neben dem Fehlschnitt (Verkipfungswinkel γ) der Substratoberfläche gegenüber der Kristallorientierung auch von den Dimensionen des Mesas (ϕ_{Mesa}) ab:

$$d_{Schicht} = \frac{\phi_{Mesa} \cdot \tan(\gamma)}{2} \quad (9.2)$$

In den Wachstumsexperimenten werden Mesas mit folgenden Dimensionen verwendet: $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. Die Mesas wurden auf Si(111)-Substraten mit geringem ($< 0,1^\circ$) Fehlschnitt hergestellt. Der azimuthale Winkel des Fehlschnitts führt für die unprozessierten Substrate zu einer Stufenkonfiguration, in der die Stufen parallel zu den oberen und unteren Kanten der Mesas verlaufen. Auf den Mesas befinden sich die obersten Stufen am oberen Rand der Mesas (Abb. 9.1a und b). Für die gegebene Fehlorientierung ist eine minimal zu wachsende Schichtdicke zur Eliminierung der Stufen im Auswuchsprozess von bis zu 15 nm für die größten Mesas notwendig.

Aus Gleichung 9.1 geht hervor dass die Substrattemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Diffusionslänge der Adatome auf einer Oberfläche und somit auch auf die maximale stufenfreie Fläche hat [43, 44, 162, 163, 164]. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Substrattemperatur auf die Oberflächenmorphologie und der maximalen stufenfreien Fläche auf den Mesas dargelegt. Für das epitaktische Wachstum wurde die Substrattemperatur zwischen 1030 K und 1120 K variiert. Die Wachstumsdauer ist vom Maß der Fehlorientierung der Mesa-Oberflächen abhängig, d. h. von der Anzahl der Stufen vor der Planarisierung. Die Wachstumsdauer betrug 1 Stunde bei einer konstanten Rate von 1 nm/min., was einer Schichtdicke von 60 nm entspricht. Aus der Literatur bekannte AFM-Untersuchungen zeigen, dass sich ab etwa dem Vierfachen, der minimal benötigten Schichtdicke zum Auswachsen von Mesa-Strukturen, ein maximaler Stufenabstand einstellt [161].

Nach dem Wachstum bei 1030 K besitzen alle Mesas-Oberflächen regelmäßige, stufenpyramidenartige Strukturen mit einer Stufenhöhe von 1 Silizium Doppellage ($3,14 \text{ \AA}$). Bei den sichtbaren Stufen handelt es sich fast ausschließlich um Stufen mit $\bar{1}\bar{1}2$ -Orientierung (siehe Abschn. 2.3). Weiterhin sind Stufenbündel (engl. step bunches) mit ähnlichen Abständen für alle Mesagrößen sichtbar. Auf den Mesas sind Inseln mit Durchmessern von $0,6 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ zu erkennen. Aus den Inseldurchmessern und den stufenfreien Bereichen in der Umgebung der

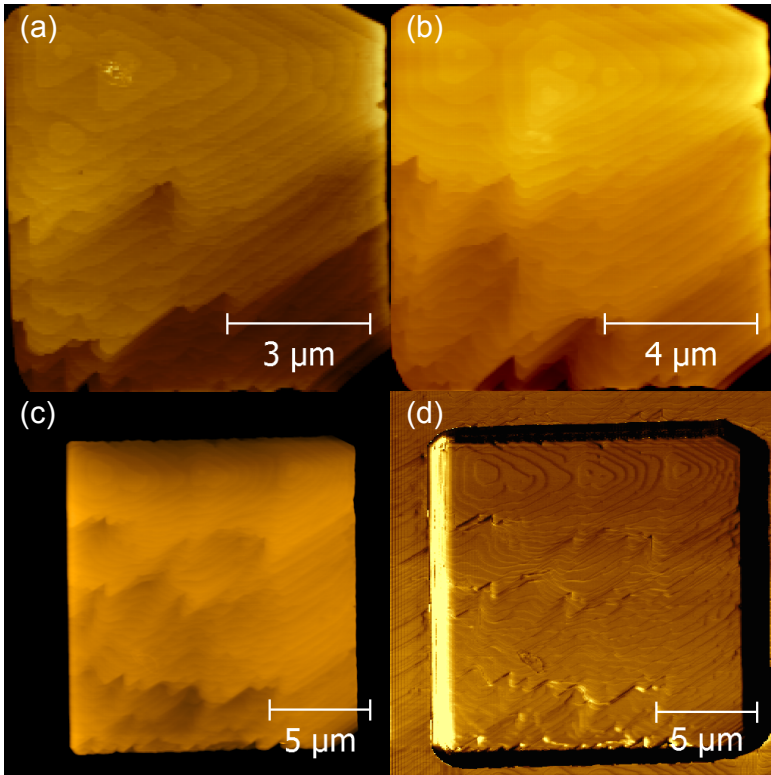


Abbildung 9.2: AFM- (a - c) und LFM-Aufnahmen (d) eines $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ (a), eines $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (b) und eines $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (c, d) Mesas nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1030 K und einer Rate von 1 nm/min. Kleine stufenfreie Bereiche von etwa $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ sind auf den oberen Bereichen der Mesas sichtbar.

Inseln lässt sich die Migrationslänge, der Siliziumatome während des Wachstums, zu $0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ abschätzen. In der Literatur wurden für vergleichbare Wachstumsbedingungen ähnliche Werte für die Migrationslänge berichtet [163]. Abbildung 9.2 zeigt AFM- und LFM-Aufnahmen einer $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ (a), einer $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (b) und einer $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (c, d) Mesa-Oberfläche.

Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 1060 K führt zu einer deutlichen Änderung der Oberflächenmorphologie. Im Zentrum der Mesas ist nur noch eine große Insel vorhanden (Abb. 9.3). Da der Durchmesser der Insel ein Ausdruck der Migrationslänge ist, deutet eine Vergrößerung der Insel, auf einer Erhöhung der Migrationslänge hin. Im Vergleich zum Wachstum bei 1030 K ist die Variation Inselfläche wesentlich höher. Stufenbündel treten für keine Mesagröße mehr auf. Aus der Größe der Inseln und der stufenfreien Bereich in der direkten Umgebung, lässt sich die Migrationslänge zu ungefähr $2 \mu\text{m}$ abschätzen. So führt eine kleine Variation in den Oberflächen- bzw. Wachstumsbedingungen zu einer deutlichen Änderung in den Migrationslängen.

Ausgangspunkt für die Betrachtungen hinsichtlich dieser Fluktuationen ist das Auftreten spezieller Oberflächenstrukturen unter bestimmten Bedingungen. Wie unter Abschnitt 2.3 beschrieben, hängt die Oberflächenstruktur der Si(111)-Oberfläche von der Temperatur ab. Für Temperaturen unterhalb 1100 K zeigt die Oberfläche eine (7×7) - und oberhalb eine 1×1 -Rekonstruktion. Untersuchungen bezüglich des Massentransportes auf diesen beiden Oberflächenstrukturen zeigen einen 20-fach höheren Massentransport auf der 1×1 -Struktur [165]. Darüberhinaus zeigten andere Untersuchungen, dass die Stabilität der Oberflächenphasen neben der Temperatur auch von der Übersättigung abhängt [166]. Unter einem Siliziumfluss wird die 1×1 -Phase, mit einer erhöhten Adatomdichte [55], stabilisiert. Das heißt die 1×1 -Phase kann auch bei geringeren Temperaturen stabilisiert werden. STM-Untersuchungen zeigen, dass für Temperaturen nahe der Übergangstemperatur, beide Oberflächenstrukturen in Form von Domänen auftreten [167]. Bei geringen Stufenabständen entstehen (7×7) -Domänen im Bereich der oberen Kante einer Stufe, 1×1 -Domänen unterhalb der Stufenkante [168]. Für größere Terrassen bilden sich (7×7) -Bereiche auch im Zentrum der Terrassen. Das heißt, die Anzahl und Anordnung der verschiedenen Domänen der Oberflächenstrukturen hängt von der Temperatur, der Siliziumrate und den Stufenabständen ab. Leichte Fluktuationen in den Wachstumsbedingungen und der Oberflächenmorphologie beeinflussen

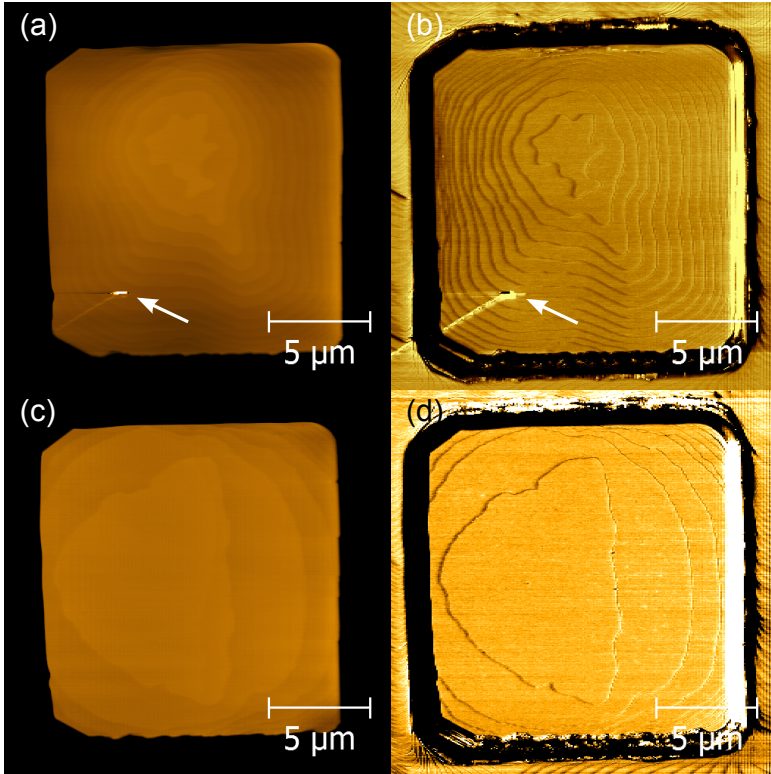


Abbildung 9.3: AFM- (a, c) und LFM-Aufnahmen (b, d) verschiedener $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1060 K und einer Rate von 1 nm/min. Der mit dem weißen Pfeil gekennzeichnete Kontrast ist ein Messartefakt.

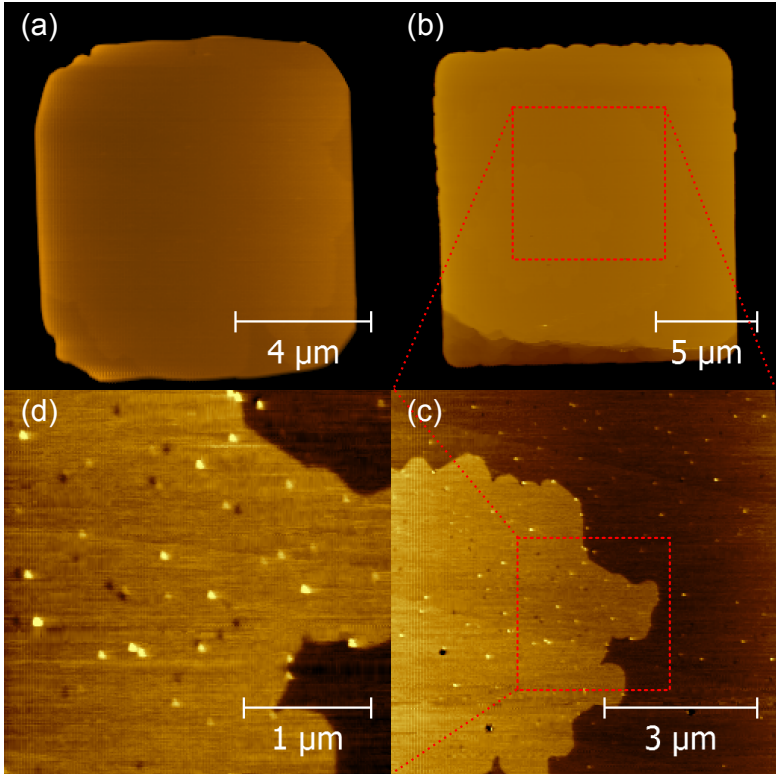


Abbildung 9.4: AFM-Aufnahmen nach dem Wachstum von 60 nm Silizium bei 1080 K. Übersichtsaufnahme eines atomar glatten $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ Mesas (a), Detailaufnahmen mit höherer Auflösung (b - d) zeigen dreieckige Defekte mit Dimensionen von etwa 100 nm.

das Auftreten der unterschiedlichen Oberflächenstrukturen. Die damit einhergehende Änderung des Massentransportes hat somit einen direkten Einfluss auf die resultierende Oberflächenmorphologie und bietet eine mögliche Erklärung für die starke Variation der Oberflächenmorphologie nach dem Wachstum bei 1060 K.

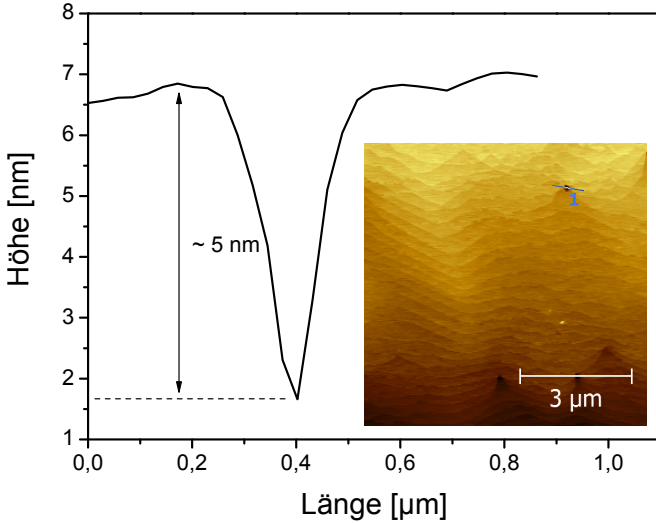


Abbildung 9.5: Höhenprofil eines durch Verunreinigungen entstandenen Defektes zwischen den Mesa-Strukturen (Einsatz) nach dem Wachstum von 60 nm Silizium bei 1060 K.

Eine weitere Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 1080 K führt zu noch größeren stufenfreien Bereichen. Einige der $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ großen Mesas sind stufenfrei (Abb. 9.4a). Lediglich für die $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas nur noch ein Stufenbündel sichtbar, das sich nahe der Mesakante befindet. Für alle Mesa-Größen sind auf den stufenfreien Bereichen kleine Strukturen sichtbar (Abb. 9.4b - c). AFM-Aufnahmen mit höherer Auflösung zeigen kleine dreieckige Inseln und Löcher (Anti-Inseln) mit lateralen Abmessungen von etwa 100 nm. Ein Höhenprofil der Defekte zeigt, dass ihre Höhe bzw. Tiefe typischerweise einer atomaren DL entspricht. Mögliche Ursachen für Defekte sind z. B. Schraubenversetzungen oder Verunreinigungen auf der anfänglichen Oberfläche [169]. Für den letzten Fall wären

die Defekte typischer Weise runde Löcher mit einer Tiefe von wenigen nm. Abbildung 9.5b zeigt durch Verunreinigungen induzierte Defekte zwischen den Mesas nach dem Siliziumwachstum. Solche Defekte wurden jedoch nur zwischen den Mesas gefunden, weshalb Verunreinigungen als Ursache für die dreieckigen Strukturen auf den Mesas ausgeschlossen werden können.

Ähnliche Defekte wurden in LEEM-Untersuchungen der Oberflächenmorphologie während des Temperns nahe dem (7×7) - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phasenübergang gefunden [168]. In anderen Untersuchungen wurde, nach dem Tempern einer von 1173 K (1×1) auf 523 K (7×7) abgeschreckten Si(111)-Oberfläche, die Bildung von dreieckigen Inseln mit Dimensionen um 100 nm beobachtet [55]. Die 1×1 -Oberflächenstruktur besitzt eine um 4,1 % höhere Adatomdichte als die (7×7) -Phase [55]. Während des Abschreckens werden die überschüssigen Atome aus der Oberflächenstruktur "gedrückt" und können aufgrund der hohen Abkühlrate nicht bis zur nächsten Stufenkante wandern. Es bildet sich eine ungeordnete Schicht aus Siliziumatomen. Anschließendes Tempren bei moderaten Temperaturen (~ 873 K) führt zur Ausbildung epitaktischer Inseln dreieckiger Form [55].

Nach dem Wachstum bei 1120 K sind die meisten $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ und wenige $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Mesas stufenfrei (Abb. 9.6). Auf den $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas ist nur noch eine große Insel mit einem Durchmesser von bis zu $10 \mu\text{m}$ sichtbar. Die für 1080 K beschriebenen dreieckigen Defekte sind nicht vorhanden. Es ist nicht auszuschließen, dass solche Defekte für höhere Temperaturen vorhanden sind, welche sich während des Abkühlens wieder auflösen.

Abbildung 9.7 zeigt deutlich eine starke Änderung der stufenfreien Bereiche zwischen 1030 K und 1060 K. Eine einfache thermische Aktivierung würde zu einer unrealistisch hohen Aktivierungsenergie, im Bereich von 10 eV, führen. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits im LEEM-Untersuchungen zu Änderungen der Oberflächenmorphologie in der Nähe des Phasenübergangs beschrieben [168]. Dies wurde auf einen deutlich höheren Massentransport auf der 1×1 - gegenüber der (7×7) -Struktur zurückgeführt. In früheren rasterelektronenmikroskopischen (engl. scanning electron microscopy - SEM) Untersuchungen des epitaktischen Wachstums im Temperaturbereich des (7×7) - 1×1 -Phasenübergangs konnte hingegen kein spezifischer Einfluss der Oberflächenphasen auf den Stufenabstand festgestellt werden [163]. Dies wurde auf die hohen verwendeten Wachstumsraten zurückgeführt.

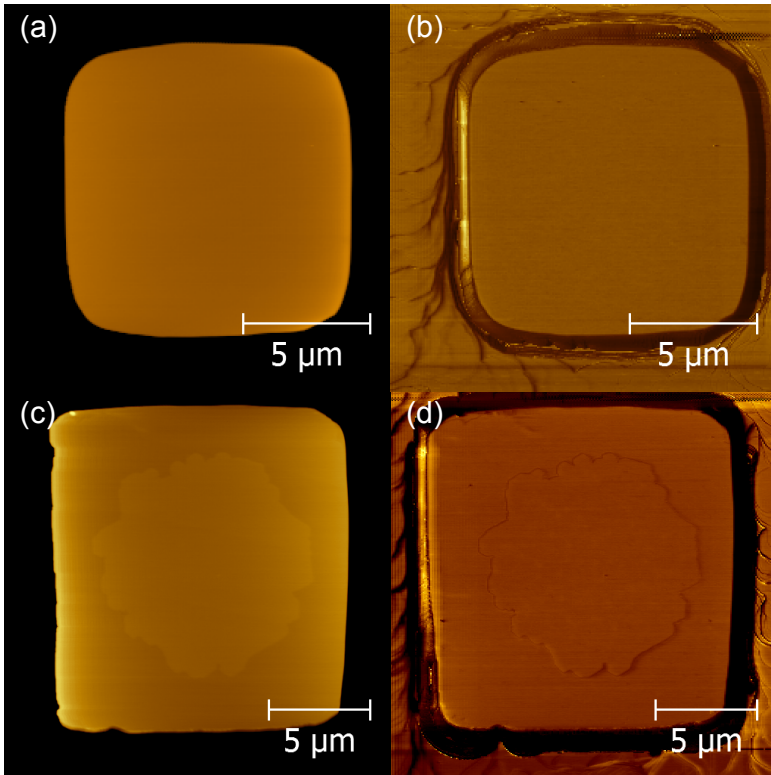


Abbildung 9.6: AFM- und LFM-Aufnahmen nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1120 K und einer Rate von 1 nm/min. Einige $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Mesas besitzten atomar glatte Oberflächen (a, b). Auf den $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas (c, d) ist noch eine große Insel mit Durchmessern von bis zu $10 \mu\text{m}$ vorhanden.

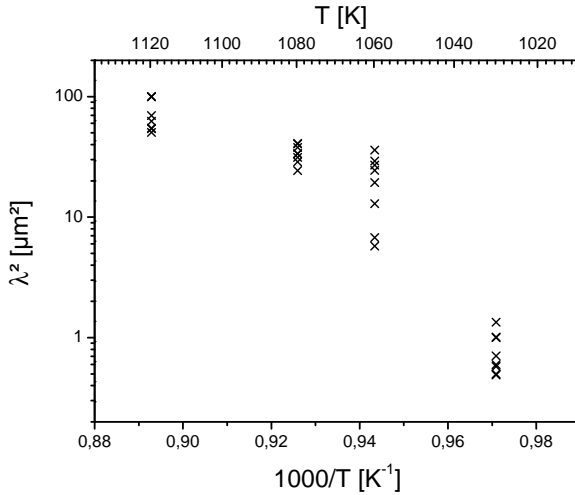


Abbildung 9.7: Arrheniusgraph der maximalen stufenfreien Fläche (λ^2) für eine Wachstumsrate von 1 nm/min.

Neben der Substrattemperatur während des Wachstums, sollte die Wachstumsrate einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie haben [44, 63, 170]. Das Wachstumsverhalten wurde bei 1080 K für eine höhere Wachstumsrate von 1,5 nm/min. untersucht. Werden für Temperaturen knapp unterhalb des Phasenübergangs "1 × 1"-Domänen durch einen erhöhten Siliziumfluss stabilisiert, sollte es möglich sein mit einer höheren Rate, größere stufenfreie Bereiche herzustellen [166].

Die Variation der Wachstumsrate von 1 auf 1,5 nm/min. hat auf die Oberflächenmorphologie der $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ Mesas keinen merklichen Einfluss. Die Oberflächen sind bis auf kleine "Fransen" an den Mesakanten atomar glatt und es befinden sich kleine dreieckige Strukturen aus den glatten Bereichen (Abb. 9.8b). Die $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas zeigen jedoch Unterschiede in der Oberflächenmorphologie. Neben einer deutlich geringeren maximalen Inselfläche, besitzten die Mesas ein Stufenbündel knapp unterhalb der Mesamitte (Abb. 9.8c).

Das Wachstum wird bei 1080 K durch das Verhalten einer Oberflä-

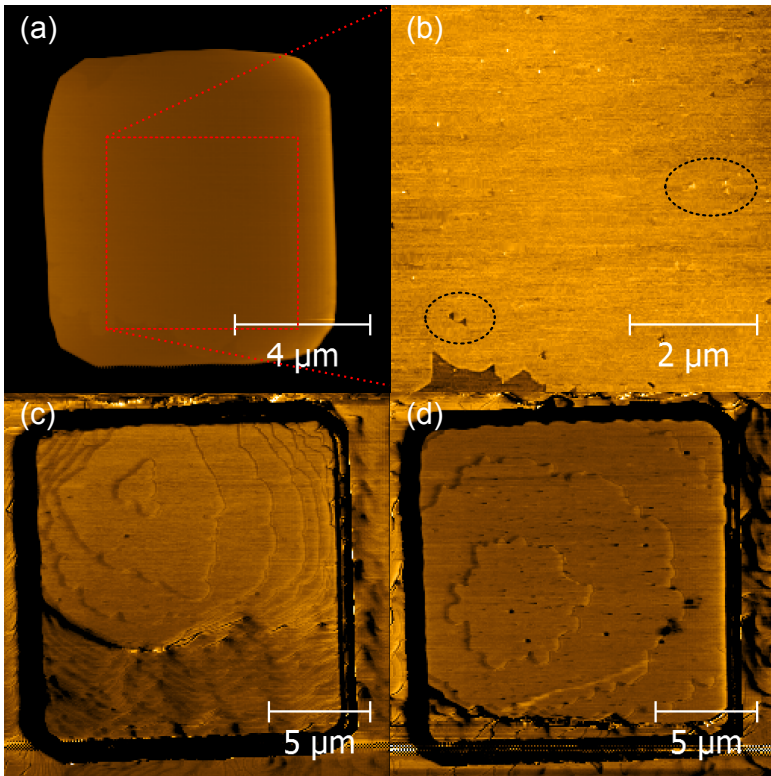


Abbildung 9.8: AFM- (a, b) und LFM-Aufnahmen (c, d) nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1080 K und einer Rate von 1,5 nm/min. (a - c) und 1 nm/min. (d). Die Oberflächen der $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ Mesas sind weitgehend stufenfrei (a), besitzen jedoch die oben beschriebenen dreieckigen Defekte (b). Im direkten Vergleich der Wachstumsraten für die $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas befindet sich der, für diese Temperatur prominente, step bunch bei 1,5 nm/min. (c) weiter in der Mitte des Mesa als bei 1 nm/min. (d).

chenstruktur dominiert, sowohl für 1 nm/min. als auch für 1,5 nm/min. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei 1080 K und einem Siliziumfluss überwiegend die 1×1 -Oberflächenstruktur das Wachstum bestimmt.

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse, führen zu folgenden Bedingungen für die Herstellung stufenfreier Mesa-Strukturen auf Si(111): Unterhalb von 1080 K ist es für die untersuchten Wachstumsbedingungen nicht möglich, stufenfreie Bereiche mit den Dimensionen eines Mesas herzustellen. Oberhalb von 1080 K können $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ Mesas stufenfrei hergestellt werden, jedoch weisen die Oberflächen aller Mesagrößen kleine dreieckige Strukturen auf. Für 1120 K sind diese Strukturen verschwunden und zudem einige $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Mesas stufenfrei. Auf den $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas sind nur noch wenige Stufen und keine Stufenbündel mehr vorhanden.

10 Elektrische Charakterisierung von Siliziumübergittern

Siliziumübergitterstrukturen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, sind stark p-dotiert und bilden mit den verwendeten n-Typ-Substraten einen pn-Übergang aus. Die elektrische Charakterisierung dieser pn-Dioden wird im Folgenden behandelt. Für die Bestimmung der elektrischen Parameter der Silizium-Heterostrukturen wurden Kapazitäts-Spannungs- (CV-) und temperaturabhängige Strom-Spannungs-(IV-)Messungen durchgeführt. Unterstützend wurden Messungen des spezifischen Widerstandes (Vier-Spitzen-Methode, van der Pauw) und der Hallbeweglichkeit (van der Pauw) durchgeführt. Im Folgenden wird zunächst die Prozessierung und somit der Aufbau der verwendeten Proben dargestellt.

Es wurden insgesamt 2 Proben auf n-dotierten (Phosphor, $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ - $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 100 mm-Wafern für die elektrische Charakterisierung hergestellt (Tab. 10.1). Die Wafer wiesen einen Fehlschnitt von unter $0,09^\circ$ (Stufenabstand $> 200 \text{ nm}$) auf. Für die elektrische Kontaktierbarkeit wurden die pn-Dioden auf der Vorder- und der Rückseite mit Aluminium beschichtet. Ob die so entstehenden Metall-Halbleiterkontakte ein ohm'sches Verhalten aufweisen, lässt sich über einen Vergleich der Austrittsarbeit von Aluminium ($\phi_{Al} = 4,28 \text{ eV}$ [171]) und der Elektronenaffinität von Silizium ($\chi_{Si} = 4,05 \text{ eV}$ [102]) bestimmen (Abb. 10.1a und c). Die Bedingung für einen ohm'schen Metall-Halbleiterkontakt ist für einen p-Halbleiter (n-Halbleiter) $\phi_{Metall} > \chi_{HL}$ ($\phi_{Metall} < \chi_{HL}$). Für den umgekehrten Fall, d. h. für $\phi_{Metall} < \chi_{HL}$ ($\phi_{Metall} > \chi_{HL}$) verhält sich der p-Al-Kontakt (n-Al-Kontakt) wie eine Schottky-Diode [102].

Ein n-Al-Kontakt mit ohm'schen Verhalten lässt sich über eine hohe Dotierung der oberflächennahen Bereiche des Halbleiters erreichen. Analog zur einseitig abrupten pn-Diode bildet sich am Metall-

Probennummer	1	2
Beschreibung	inhomogen	homogen Mesas
Borbeschichtung	0,6 ML Bor @ 860 K + 10 min @ 1080 K	1 ML Bor @ 860 K + 10 min @ 1080 K
Wachstum	3,75 nm Si @ 700 K + 10 min @ 1080 K	9 x 1,25 nm Si @ 600 K + 10 min @ 1080 K
	7 x 1,25 nm Si @ 700 K + 10 min @ 1080 K	2,5 nm Si @ 600 K + 10 min @ 1080 K
	2,5 nm Si @ 700 K + 10 min @ 1080 K	
	25 nm Al	25 nm Al

Tabelle 10.1: Proben für die elektrische Charakterisierung mit CV- und IV-Messungen.

Halbleiterübergang eine Verarmungszone der Weite $W_{Met,HL}$ aus [102]:

$$W_{Met,HL} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{qN_{A,D}} \left(U_{bi} - U - \frac{kT}{q} \right)} \quad (10.1)$$

Für sehr hohe Dotierungen des Halbleiters, wird die Breite der Verarmungszone so schmal, dass Ladungsträger nahezu ungehindert hindurchtunneln können (Abb. 10.1b). Ein solcher Tunnelkontakt weist ein ohm'sches Verhalten auf.

Eine solche hohe Dotierung der Halbleiteroberflächen wurde für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben mit Hilfe der Ionenimplantation präpariert. Die Waferrückseiten wurden hierzu vor der Beschichtung mit Aluminium mit einer Dosis von $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ Arsenionen implantiert. Die Aktivierung der Arsenatome wurde in einem Hochtemperaturschritt bei $980 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s erreicht. Eine Abschätzung nach Gleichung 10.1 ohne angelegte Spannung ($U = 0V$), der Barrierenhöhe $U_{bi} = \phi_{Al} - \chi_{Si} = 0,23eV$ und einer oberflächennahen Dotierung von über $1,0 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ergibt eine Verarmungszonenbreite von unter 1,6 nm. Diese Dicke sollte gering genug sein um ein Tunneln von Ladungsträgern durch die Schottkybarriere zu ermöglichen.

Für die elektrische Charakterisierung von Siliziumübergittern wurden

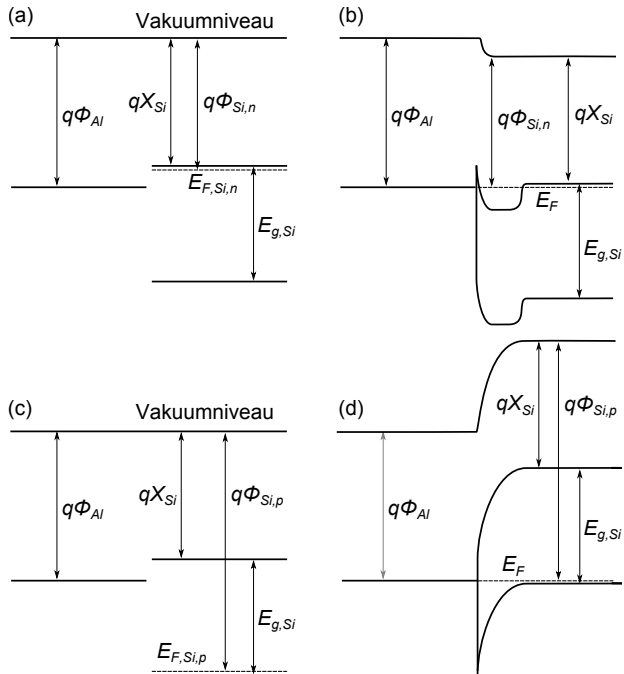


Abbildung 10.1: Schematische Bandverläufe für Al-n+ (a & b) bzw. Al-p+ (c & d) Metall-Halbleiterübergänge wie sie für die elektrische Charakterisierung der pn-Übergänge hergestellt wurden.

2 Probe untersucht. Das Übergitter der Probe 1 wurde auf gestuften Si(111)-Substraten gewachsen. Für die elektrische Kontaktierbarkeit der Schichtstapel, wurden *in situ* Aluminiumkontakte aufgedampft. Die elektrische Separation der einzelnen pn-Dioden wurde mit einem RIE-Prozess erreicht. Das Übergitter der zweiten Probe wurde auf stufenfreien Mesas gewachsen. Im Anschluss wurden die Kontakte für die elektrische Charakterisierung hergestellt (siehe Anhang A). Unter der Annahme, dass sich während der Herstellung von Siliziumübergittern Defekte an Stufenkanten bilden, werden die Strukturen auf Probe 1 im Folgenden als inhomogene Siliziumübergitter bezeichnet. Die auf den stufenfreien Mesas hergestellten Übergitter werden als homogen bezeichnet (Probe 2). Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung inhomogener und homogener Siliziumübergitter sind im Folgenden dargestellt.

10.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Aus frequenzabhängigen CV-Messungen (Abb. 10.2, Probe 1) lässt sich aus der Steigung der reziproken quadratischen Kapazität als Funktion der Spannung (Abb. 10.3), mit Gleichung 10.2 eine Substratdotierung von $1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ermitteln. Unter der Annahme, dass sich das anfänglich aufgebraute Bor bis zur Löslichkeitsgrenze auf den gesamten Schichtstapel homogen verteilt, ergibt sich eine Dotierung von $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für das p-Gebiet [155]. Für einen einseitig abrupten pn-Übergang mit den Dotierungen $N_D = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $N_A = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ergibt sich eine Diffusionsspannung von 0,99 V bei 300 K (Gl. 10.3). Hierbei handelt es sich um eine Abschätzung, da die für die Berechnung der Diffusionsspannung verwendete Formel nur für nicht entartete Halbleiter gilt.

$$\begin{aligned} N_D &= -\frac{2}{q\epsilon A^2 \frac{d(1/C^2)}{dU}} \\ &= 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \end{aligned} \quad (10.2)$$

Aus den CV-Messungen ergibt sich eine geringere Diffusionsspannung von 0,97 V (Abb. 10.3). In den unter Abschnitt 7.1 dargestellten Untersuchungen bezüglich der elektronischen Struktur der borinduzierten

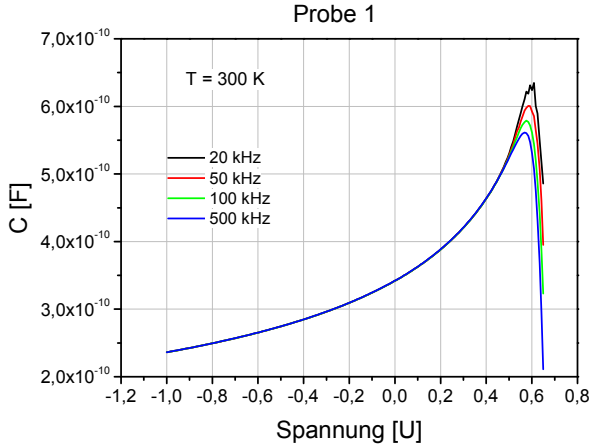


Abbildung 10.2: frequenzabhängige CV-Messungen inhomogener Siliziumüberstrukturen bei 300 K (Probe 1).

Oberflächenstruktur, wurde für die perfekte Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B-Oberfläche ein vergleichbarer Wert von etwa 1 eV für die Bandverbiegung ermittelt. Hierzu wurde die Veränderung des Fermi-Niveaus in Abhängigkeit der Borbedeckung mit der Position des Fermi-Niveaus der (7 × 7)-Oberfläche verglichen. Die starke Verschiebung des Fermi-Niveaus wurde auf eine hohe p-Dotierung der Oberfläche zurückgeführt. Zusammen mit den verwendeten n-Typ-Substraten bildete sich ein pn-Übergang aus.

Wird die aus den CV-Messungen ermittelte Diffusionsspannung als Basis für die Berechnung von N_A nach Gleichung 10.4 verwendet, so ergibt sich eine Dotierung von $1,17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ im p-Gebiet.

$$U_{bi} = \frac{kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{N_A \cdot N_D}{n_i^2} \right) \quad (10.3)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow N_A &= \frac{n_i^2}{N_D} \cdot \exp \left(\frac{q \cdot U_{bi}}{kT} \right) & (10.4) \\ &= 1,17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

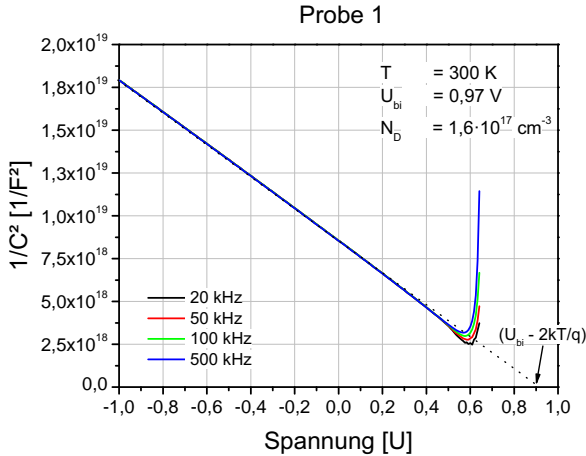


Abbildung 10.3: $1/C^2$ -Auftragung frequenzabhängiger CV-Messungen inhomogener Siliziumüberstrukturen bei 300 K (Probe 1).

Für hochdotierte Halbleiter sind die Näherungen die zu Gleichung 10.3 führen nicht mehr gültig. Für entartete, d. h. hoch dotierte, Halbleiter muss für die Berechnung der Fermi-Niveaus das vollständige Fermi-Integral verwendet werden. Eine einfachere Abschätzung bietet die Joyce-Dixon-Näherung für p-Halbleiter [102, 172]:

$$E_V - E_F \approx \frac{kT}{q} \left[\ln \left(\frac{N_A}{N_V} \right) + 2^{-3/2} \left(\frac{N_A}{N_V} \right) \right] \quad (10.5)$$

und für n-Halbleiter:

$$E_F - E_C \approx \frac{kT}{q} \left[\ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right) + 2^{-3/2} \left(\frac{N_D}{N_C} \right) \right] \quad (10.6)$$

mit den effektiven Zustandsdichten im Valenz- (N_V) bzw. Leitungsband (N_C). Mit Hilfe der aus den CV-Messungen bestimmten Diffusionsspannung lässt sich mit folgender Beziehung der Abstand von

Fermi-Niveau und Valenzbandkante im p-Halbleiter berechnen:

$$\begin{aligned}
 E_{F,p} - E_V &= E_g - (E_C - E_{F,n}) - qU_{bi} & (10.7) \\
 &= 1,12 \text{ eV} - 0,13 \text{ eV} - 0,97 \text{ eV} \\
 &= 20 \text{ meV}
 \end{aligned}$$

mit den Fermi-Niveaus im p- ($E_{F,p}$) bzw. im n-Halbleiter ($E_{F,n}$). Zusammen mit Gleichung 10.5 lässt sich die Dotierung im p-Gebiet berechnen: $1,29 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einer Abweichung von 10,3 % im Vergleich zur klassischen Berechnung. Die Menge an Bor in einer 15 nm dicken Schicht, die mit $1,29 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dotiert ist, entspricht 0,025 ML. Die anfänglich aufgebrauchte Menge betrug jedoch 0,6 ML. Nach dem Wachstum des untersuchten Schichtstapels zeigten die RHEED-Beugungsbilder eine perfekt ausgebildete Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberfläche, d. h. $\sim 1/3$ ML Bor befanden sich in der Oberfläche. Wo befinden sich die verbliebenen 0,25 ML Bor? Eine Erklärung würden die im Kapitel der UPS-Untersuchungen (Kap. 7) bereits diskutierten Bor-Cluster an der initialen Grenzfläche bieten. Diese Cluster können als Rekombinations- bzw. Generationszentren für Ladungen oder als Defekte für das defektunterstützte Tunneln dienen und sollten in (temperaturabhängigen) Strom-Spannungs-Messungen zu identifizieren sein.

10.2 Strom-Spannungs-Messungen

10.2.1 Inhomogene Siliziumübergitter

Im Gegensatz zu den CV-Messungen, zeigen IV-Messungen für unterschiedliche Messpunkte der selben Probe zum Teil deutliche Unterschiede in den gemessenen Verläufen. In Abbildung 10.4 sind exemplarisch 3 unterschiedliche Messkurven von Probe 1 in Flusspolung dargestellt. Für Messpunkt (a) wurde im Vergleich zu den Messpunkten (b) und (c) ein deutlich geringerer Strom im Bereich geringer Spannung (bis etwa 0,5 V) gemessen. Noch deutlicher zeigt sich dies im Verlauf des Idealitätsfaktors als Funktion der angelegten Spannung (Einsatz in Abb. 10.4). Für Messpunkt (a) entspricht der Verlauf der IV-Kennlinie einer Diode wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben. Für geringe Spannungen, bis $\sim 0,4$ V,

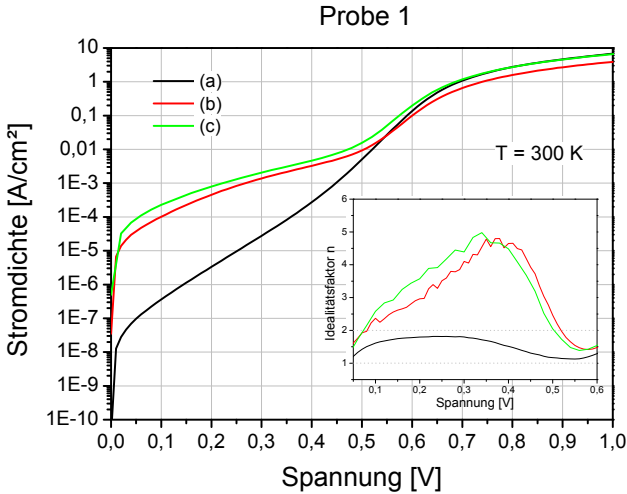


Abbildung 10.4: IV-Charakteristiken für verschiedene Messpunkte auf Probe 1 (inhomogene Siliziumübergitter). Im eingefügten Graphen sind die zugehörigen Idealfaktoren als Funktion der angelegten Spannung dargestellt.

dominiert Rekombination den Stromtransport ($\eta = 1,8$). Zwischen 0,4 V und 0,6 V ist die Diffusion dominierend ($\eta = 1,03$). Die Messpunkte (b) und (c) weichen hiervon ab und zeigen deutlich größere Idealfaktoren von knapp 5. Das Verhalten idealer pn-Übergänge, kann mit der Shockley-Read-Hall-Theorie beschrieben werden (siehe Abschn. 3.5.1). Eine Möglichkeit der Identifikation von der SRH-Theorie abweichender Transportmechanismen, bieten temperaturabhängige IV-Messungen.

Es existieren mehrere mögliche Erklärungen für das Auftreten von Idealfaktoren von > 2 . Zum Einen besteht die Möglichkeit, dass die Näherungen die zu der Beschreibung von Rekombinationsströmen gemacht wurden (siehe Abschn. 3.5.1) im hier dargestellten Fall nicht gültig sind. Zum Anderen wurden als mögliche Ursachen für ungewöhnlich hohe Idealfaktoren defektinduzierter Stromtransport über Shuntwiderstände [173], Tunneln aufgrund von Defektniveaus innerhalb der Bandlücke [174] und Rekombination aufgrund erhöhter Feldstärken [175] diskutiert.

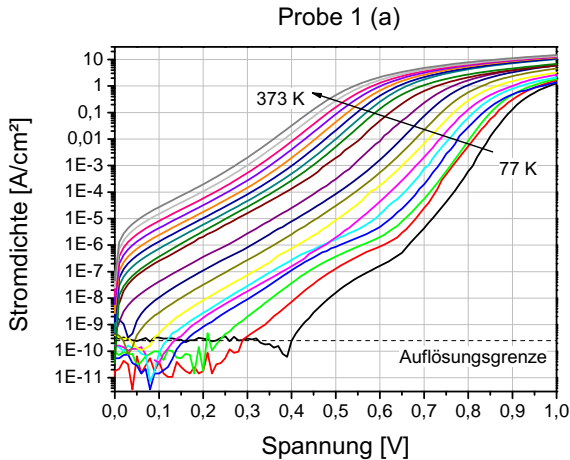


Abbildung 10.5: Temperaturabhängige IV-Charakteristiken einer inhomogenen Siliziumübergitterstruktur (pn-Übergang).

Abbildung 10.5 fasst die temperaturabhängigen (77 K bis 373 K) IV-Messungen für Probe 1 (a) zusammen. Für niedrige Temperaturen (77 K bis 160 K) besaßen die Messkurven eine ausgeprägte Schulter für Spannungen zwischen 0,4V und 0,7 V. Oberhalb von 160 K verschwindet diese Schulter. Die Idealitätsfaktoren als Funktion der angelegten Spannung, sind in Abbildung 10.6, für Temperaturen von 77 K bis 280 K, und in Abbildung 10.7, für Temperaturen von 303 K bis 373 K, dargestellt.

Für tiefe Temperaturen (77 K bis 160 K), ist in den Verläufen des Idealitätsfaktors ein ausgeprägtes Maximum, mit Werten von bis zu 7,8 zu erkennen. Ab 180 K zeigen die Verläufe ein deutlich schwächeres Maximum, das mit zunehmender Temperatur den Erwartungswert von 2 annimmt. Oberhalb von 280 K bewegen sich die Verläufe der Idealitätsfaktoren zwischen den beiden theoretischen Werten $\eta = 1$ für Diffusion und $\eta = 2$ für Rekombination nach SRH. Anhand der Verläufe des Idealitätsfaktors als Funktion der Spannung und der Temperatur (Abb. 10.6 und 10.7) ist ersichtlich, dass für zunehmende Temperaturen der Einfluss des Rekombinationsstroms auf die IV-Charakteristik der

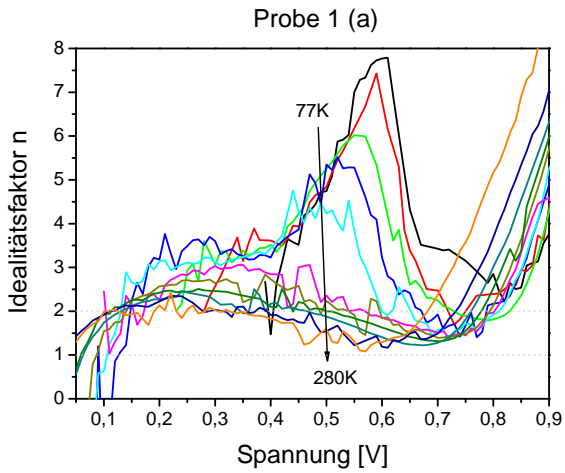


Abbildung 10.6: Idealitätsfaktor als Funktion der angelegten Spannung für Temperaturen zwischen 77 K und 280 K.

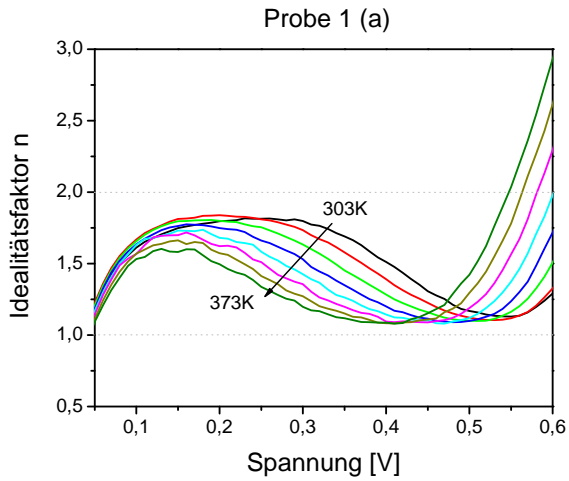


Abbildung 10.7: Idealtätsfaktor als Funktion der angelegten Spannung für Temperaturen zwischen 303 K und 373 K.

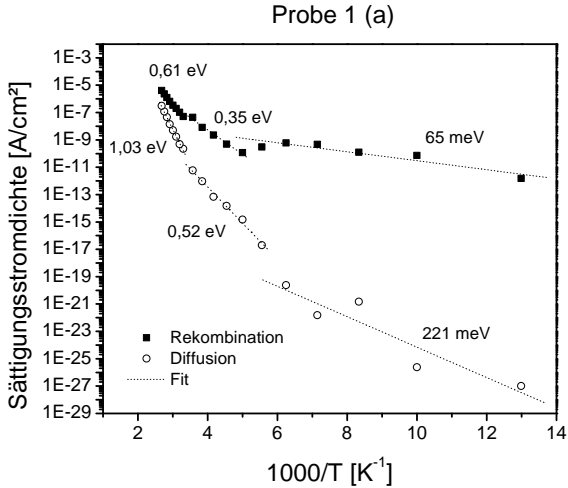


Abbildung 10.8: Arrheniusgraph der Sättigungsstromdichten der in Abbildung 10.5 dargestellten IV-Charakteristiken.

Diode abnimmt, d. h. für höhere Temperaturen dominiert der Stromtransport über Diffusion. Das Verhalten von Messpunkt (a) entspricht einem idealen durch die Shockley-Read-Hall-Theorie beschreibbaren pn-Übergang.

Die hohen Idealitätsfaktoren für Temperaturen unterhalb von 180 K (Abb. 10.6) deuten auf eine Änderung des vorherrschenden Ladungstransportmechanismus hin. Eine Möglichkeit für die Identifikation von Transportmechanismen ist die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichten für die Bereiche der Rekombination und Diffusion. Die Sättigungsstromdichten als Funktion der Temperatur für Messpunkt (a) sind in Abbildung 10.8 als Arrheniusgraph dargestellt. Die Verläufe zeigen für die Bereiche der Rekombination und Diffusion ein unterschiedliches Verhalten. In beiden Verläufen lassen sich 3 unterschiedliche Bereiche unterscheiden. Für hohe Temperaturen ($T > 300$ K), lassen sich Aktivierungsenergien von 0,61 eV für den Bereich der Rekombinationssättigungsstromdichten und von 1,03 eV für den Bereich der Diffusionssättigungsstromdichten aus dem Arrhenius-

graphen ermitteln (Abb. 10.8). Diese Aktivierungsenergien liegen nahe an den zu erwartenden Werten der halben Bandlücke ($E_g/2 = 0,56 \text{ eV}$) für den Transport über Rekombination und der gesamten Bandlücke ($E_g = 1,12 \text{ eV}$) für Diffusion. Dies deutete sich bereits aus den ermittelten Werten des Idealitätsfaktors an.

Für tiefe Temperaturen ($T < 180 \text{ K}$), ist die Sättigungsstromdichte für den Bereich der Rekombination nahezu temperaturunabhängig mit einer Aktivierungsenergie von 65 meV . Für eine Interpretation einer solchen geringen Temperaturunabhängigkeit, können Untersuchungen an pn-Übergängen aus anderen Materialien herangezogen werden. Das Auftreten von ungewöhnlich hohen Idealitätsfaktoren zusammen mit einer Temperaturunabhängigkeit der Sättigungsstromdichten wurde, für pn-Übergänge aus Diamant [176] und aus GaN [177], auf einen dominierenden Stromtransport über defektunterstütztes Tunneln (engl. trap-assisted tunneling - TAT) zurückgeführt. Eine Möglichkeit für die Identifikation von TAT ist eine Analyse der Steigung der gemessenen IV-Charakteristiken. Für den Stromtransport über TAT wurde von einer temperaturunabhängigen Steigung der gemessenen Kennlinien berichtet [176, 177]. Die hier dargestellten IV-Charakteristiken (Abb. 10.5) weisen hingegen eine Veränderung der Steigung im untersuchten Temperaturbereich auf. TAT kann für Probe 1 (a) somit weitgehend als Transportmechanismus ausgeschlossen werden.

Neben dem defektunterstützten Tunneln, wird in der Literatur die Rekombination über Donator-Akzeptor-Paare (engl. donator-acceptor-pair - DAP) als Ursache für Idealitätsfaktoren > 2 diskutiert [175, 173]. Für die Rekombination über DAP wird vermutet, dass sich 2 Defektniveaus innerhalb der Bandlücke ausbilden [101]. Die in Berechnungen für die Rekombination über DAP ermittelten Verläufe des Idealitätsfaktors, sind vergleichbar mit den hier dargestellten der Probe 1 (a) unterhalb von 180 K . Defektniveaus die von Bor-Clustern an der Grenzfläche hervorgerufen werden, könnten Rekombinationszentren darstellen. Für Bor existiert eine Vielzahl stabiler 2- und 3-dimensionaler Cluster-Konfigurationen, die sich neben ihrer Struktur auch in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden [137, 139, 143, 146, 178]. Für interstitielle Borcluster (BI) beispielsweise, wurde das Auftreten von 2 Ladungszuständen innerhalb der Siliziumbandlücke berichtet [178]. Die Zustände befinden sich $0,13 \text{ eV}$ und $0,37 \text{ eV}$ unterhalb des Leitungsbandes und entsprechen somit einer flachen und einer tiefen Störstelle. Eine andere Quelle von Rekombinationszentren könnten Defekte in den

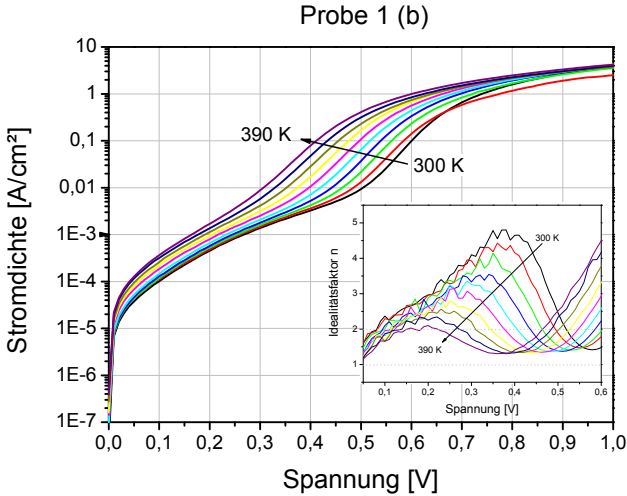


Abbildung 10.9: Temperaturabhängige IV-Charakteristiken des Messpunktes (b) aus Abb. 10.4. Im eingefügten Graphen sind die zugehörigen Idealitätsfaktoren als Funktion der angelegten Spannung dargestellt.

Übergitterstrukturen, wie z. B. inkohärente Zwillingskorngrenzen, sein. Weshalb dieses Verhalten ausschließlich für Temperaturen unterhalb von 180 K auftritt, kann an dieser Stelle jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Die Verläufe des Idealitätsfaktors als Funktion der Spannung für andere Messpunkte ((b) und (c)) deuten bereits darauf hin, dass auch für deutlich höhere Temperaturen, von der klassischen SRH-Theorie abweichende Mechanismen den Stromtransport in bestimmten Probenbereichen dominieren. Abbildung 10.9 zeigt die temperaturabhängigen (300 K bis 390 K) IV-Messungen für Messpunkt (b) aus Abbildung 10.4. Die Messkurven weisen zwischen $\sim 0,2$ V und $0,6$ V eine Schulter auf, deren Ausprägung mit zunehmender Temperatur abnimmt. Der Verlauf des Idealitätsfaktors als Funktion der Spannung zeigt für 300 K ein Maximum von 4,8 bei einer Spannung von etwa 0,4 V. Die Position des Maximums verschiebt sich für zunehmende Temperaturen zu geringerer Spannung (knapp 0,2 V für 390 K), wobei sich der Idealitätsfaktor dem

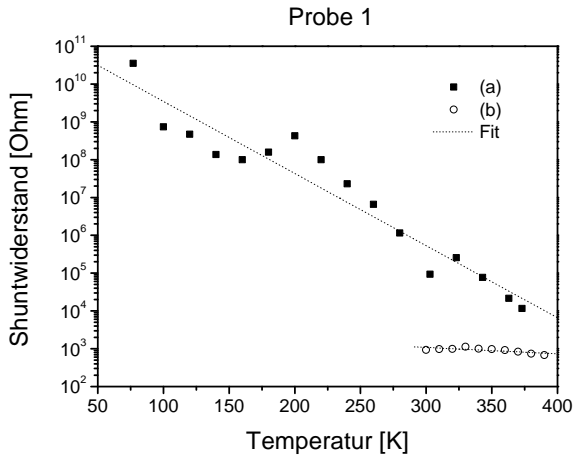


Abbildung 10.10: Shuntwiderstand als Funktion der Temperatur für die Dioden (a) und (b) aus Abbildung 10.4.

Wert von 2 annähert.

Untersuchungen von pn-Übergängen für Solaranwendungen, zeigen für eine systematische mechanische Beschädigung der pn-Übergänge, eine Erhöhung der Defektdichten [173]. Dies geht mit einer Erhöhung des Idealitätsfaktors einher. Als Ursache wurde die Rekombination über DAP diskutiert. Berechnungen des Idealitätsfaktors in Abhängigkeit der Kopplungsrate des DAP, der Lage der Energieniveaus innerhalb der Bandlücke und den Lebensdauern der Defekte [101, 173], zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier dargestellten Verläufen. Der direkte Vergleich lässt vermuten, dass für die inhomogenen Siliziumübergitter verschiedene Defekte auftreten, deren Überlagerung zu den ermittelten Verläufen des Idealitätsfaktors führt.

Wie bereits diskutiert, kann das Auftreten von Bor-Clustern an der metallurgischen Grenzfläche des pn-Übergangs, eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten in den untersuchten Proben darstellen. Ein weiterer Einfluss der zu ungewöhnlich hohen Idealitätsfaktoren führen kann, ist das Auftreten von Shuntwiderständen, z. B. durch Störungen an den Rändern der pn-Dioden. Die Separation der einzelnen Dioden,

mit Hilfe des reaktiven Ionenätzens könnte eine mögliche Quelle für die Entstehung von Shuntwiderständen an den Rändern der Dioden darstellen. Eine einfache Bestimmung des Shuntwiderstandes (R_{SH}) bietet die Methode nach Kaminski *et al.* [174]:

$$R_{SH} = \left[\left(\frac{dI}{dU} \right)_{U \rightarrow 0} - \frac{I_0}{\eta_{min} \cdot V_t} - \frac{I_{RG,0}}{\eta_{max} \cdot V_t} \right]^{-1} \quad (10.8)$$

mit $\eta_{min,max}$ dem minimalen bzw. maximalen Idealitätsfaktor, I_0 und $I_{RG,0}$ den Sättigungsstromdichten für η_{min} bzw. η_{max} und der Thermospannung $V_t = \frac{kT}{q}$. Für die Dioden (a) und (b) ergeben sich die in Abbildung 10.10 dargestellten Verläufe für R_{SH} in Abhängigkeit der Temperatur. Für beide Dioden nehmen die Shuntwiderstände mit zunehmender Temperatur exponentiell ab, wobei der Effekt deutlicher für Diode (a) ausgeprägt ist. Diode (a) weist zudem wesentlich größere Widerstandswerte von bis zu $3,5 \cdot 10^{10} \Omega$ (77 K) auf. Das Modell des Shuntwiderstandes fasst alle nicht-idealen Transportmechanismen in einem parasitären Widerstand zusammen. Eine genauere Aussage über die eigentlichen Transportmechnismen lässt das Modell jedoch nicht zu.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Probe 1 bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften ein stark inhomogenes Verhalten ausweist. Dieses Verhalten ist möglicherweise auf unterschiedliche Transportmechanismen in den verschiedenen Probenbereichen zurückzuführen. Dies soll im Weiteren im Temperaturbereich von 300 K bis 390 K untersucht werden. In Abbildung 10.11 sind die Verläufe der Sättigungsstromdichten der Messpunkte (a) und (b) im direkten Vergleich dargestellt. In diesem Bereich konnten für Probe 1 (a) Aktivierungsenergien von 1,03 eV für den Bereich der Diffusion und von 0,61 eV für den Bereich der Rekombination beobachtet werden. Für den Messpunkt (b) können aus dem Auftrag Aktivierungsenergien von 0,76 eV für den Bereich der Diffusion und von 38 meV für den Bereich der Rekombination ermittelt werden. Die Temperaturunabhängigkeit der Sättigungsstromdichte für den Bereich der Rekombination deutet auf einen Transport über einen Tunnelmechanismus hin.

Aufgrund der Komplexität der hier dargestellten Ergebnisse, ist eine Aussage bezüglich des Einflusses von Siliziumübergitterstrukturen auf die IV-Charakteristiken der untersuchten pn-Übergänge, schwer zu treffen. Dies wird noch erschwert durch das unterschiedliche Verhalten von verschiedenen Bereichen auf der Probe. So zeigen einige Messpunk-

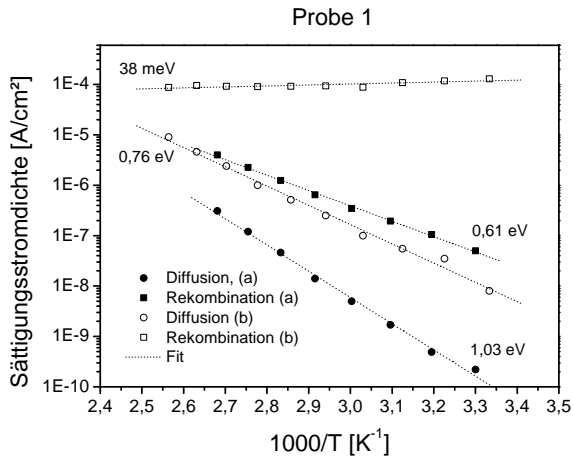


Abbildung 10.11: Arrheniusgraph der Sättigungsstromdichten für Messpunkt (a) und (b). Für Diode (a) zeigen beide Verläufe ein Arrheniusverhalten. Diode (b) zeigt ein anderes Verhalten für den “Rekombinationsstrom”.

te ein typisches Verhalten von pn-Übergängen andere hingegen das Auftreten von Transportmechanismen die von der klassischen Shockley-Read-Hall-Theorie abweichen (Tunneln, Rekombination über mehr als ein Defektniveau).

Der Einfluss von Defekten (z. B. Bor-Cluster an der Grenzfläche) auf die IV-Charakteristik eines pn-Übergangs, kann anhand von zusätzlichen Messungen an quasi-homogenen Siliziumübergitterstrukturen auf stufenfreien Mesas abgeschätzt werden. Werden die hohen Idealitätsfaktoren durch Defektzustände im Zusammenhang mit Bor-Clustern an der metallurgischen Grenzfläche des pn-Überganges verursacht, sollte dieser Effekt auch für die homogenen Siliziumübergitter auftreten. Im Folgenden werden deshalb die Ergebnisse vergleichender IV-Messungen an homogenen Siliziumübergitterstrukturen dargestellt.

10.2.2 Homogene Siliziumübergitter

Für die elektrische Charakterisierung homogener Siliziumübergitter wurden temperaturabhängige IV-Messungen an Probe 2 (Tab. 10.1) durchgeführt. In Abbildung 10.12 sind die entsprechenden IV-Kennlinien dargestellt. Die Verläufe des Idealitätsfaktors als Funktion der angelegten Spannung besitzen Maximale Werte von 2,16 (380 K) bis 2,85 (300 K). Die Spannungen bei denen die maximalen Idealitätsfaktoren auftreten liegen zwischen 0,15 V (380 K) und 0,25 V (300 K). Für die Minima ergeben sich Werte zwischen 1,26 und 1,37 (0,55 V bzw. 0,7 V).

Zunächst wurde der Shuntwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt (Abb. 10.13). Die Shuntwiderstände sind vergleichbar mit den für Probe 1 ermittelten. Dies zeigt, dass die Herstellung der Mesa-Strukturen keinen Einfluss auf parasitäre Strompfade parallel zum pn-Übergang hat.

Aus den Sättigungsstromdichten als Funktion der Temperatur, lässt sich für den Bereich der Rekombination eine Aktivierungsenergie von 0,26 eV und für den Bereich der Diffusion von 0,76 eV bestimmen. Die Aktivierungsenergie für den Bereich der Diffusion entspricht der von Probe 1 (b). Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsenergie für den Bereich der Rekombination, im untersuchten Temperaturbereich, nicht mit den für Probe 1 ermittelten Werten vergleichbar. Die Aktivierungsenergie von 0,26 eV liegt zwischen den Werten für Rekombination nach SRH (0,56 eV) und ~ 0 eV für einen Tunnelmechanismus. Genauere Aussagen lassen sich jedoch an dieser Stelle nicht treffen.

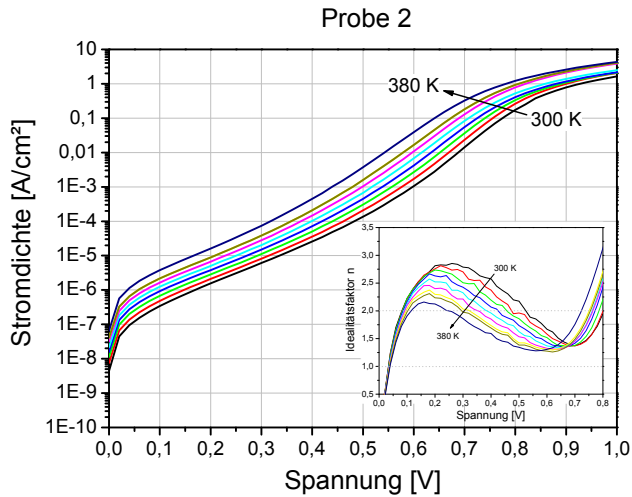


Abbildung 10.12: Temperaturabhängige IV-Charakteristiken einer homogenen Siliziumübergitterstruktur auf einem stufenfreien Mesa (Probe 2). Im eingefügten Graphen sind die zugehörigen Idealitätsfaktoren als Funktion der angelegten Spannung dargestellt.

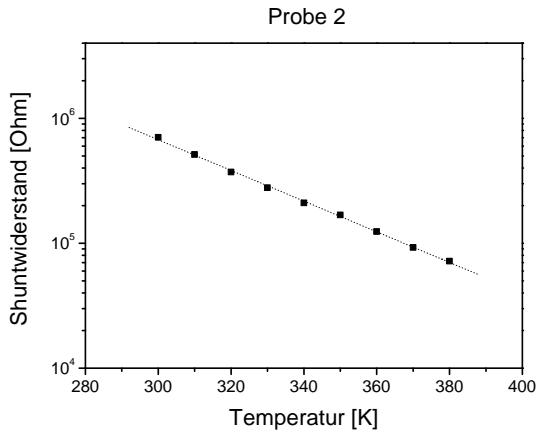


Abbildung 10.13: Shuntwiderstand als Funktion der Temperatur der Probe 2.

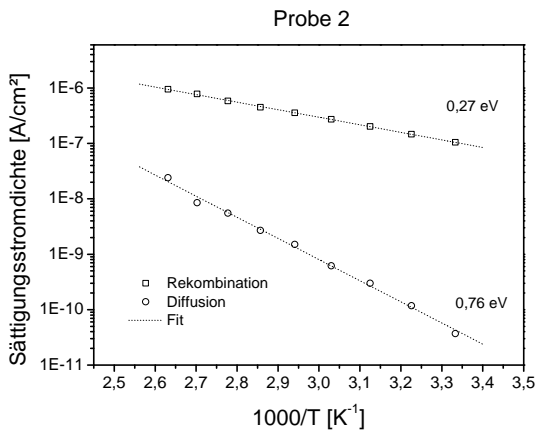


Abbildung 10.14: Arrheniusgraph der Sättigungsstromdichten der Probe 2.

10.2.3 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen der temperaturabhängigen IV-Messungen an homogenen und inhomogenen Siliziumüberstrukturen lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

- Die IV-Charakteristiken zeigen ein komplexes Verhalten bezüglich der Transportmechanismen auf.
- Die IV-Charakteristiken deuten auf einen Einfluss verschiedener Defekte auf das elektrische Verhalten der pn-Übergänge hin.
- Es ist sehr wahrscheinlich, dass Bor-Cluster an der metallurgischen Grenze des pn-Übergangs vorhanden sind, die Defektniveaus in der Bandlücke verursachen, die wiederum als Rekombinationszentren wirken.
- Ein Einfluss von Siliziumüberstrukturen auf die IV-Charakteristiken von pn-Übergängen bezüglich des Ladungstransportes konnte nicht festgestellt werden.
- Detailaussagen bezüglich einer Unterscheidung von homogenen und inhomogenen Siliziumübergittern sind für die hier beschriebenen Proben nicht möglich.

Aus den IV-Messungen lassen sich ausschließlich Aussagen bezüglich des Stromtransportes über einen pn-Übergang treffen. Ob oder welchen Einfluss die diskutierten Defekte auf den Ladungstransport in der Ebene, d. h. in den Übergitterstrukturen, haben, kann aus den IV-Messungen nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Messungen des spezifischen Widerstands und der Hallbeweglichkeit durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Folgenden dargestellt.

10.3 Spezifischer Widerstand und Hallbeweglichkeit

Die Messungen des spezifischen Widerstandes und der Hallbeweglichkeit wurden an inhomogenen Siliziumübergitterstrukturen sowie an Substraten (p- und n-Typ) durchgeführt. Es wurden 3 weitere Proben auf n-dotierten (Phosphor, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ - $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 100 mm-Wafern hergestellt (Tab. 10.2). Die hohe p-Dotierung der Übergitterstrukturen,

Probennummer	3 + 4	5
Beschreibung	inhomogen	inhomogen
Borbeschichtung	0,5 ML Bor @ 900 K + 10 min @ 1000 K	1 ML Bor @ 900 K + 10 min @ 1000 K
Wachstum	5 nm Si @ 700 K + 10 min @ 1000 K	9 x 1,25 nm Si @ 600 K + 10 min @ 1080 K
		2,0 nm Si @ 600 K + 10 min @ 1080 K
effektive Schichtdicke	4,4 nm	16,4 nm

Tabelle 10.2: Proben für die elektrische Charakterisierung mit Hilfe von Vier-Spitzen-Messungen, Widerstands- und Hallbeweglichkeitsmessungen nach van der Pauw.

im Vergleich zur Substratdotierung (einseitig abrupter pn-Übergang), führt zur Ausbildung einer etwa 100 nm dicken Verarmungsschicht (siehe Gl. 10.9), die die Übergitterstrukturen elektrisch vom Substrat isoliert. Ohne diese Isolation würde in einer Vier-Spitzen-Messung der effektive Widerstand von Schicht und Substrat ermittelt werden.

$$\begin{aligned}
 W &= \sqrt{\frac{2\epsilon}{qN_{A,D}} U_{bi}} & (10.9) \\
 &\approx 100 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Aus der maximalen Festkörperlöslichkeit von Bor in Silizium lässt sich für die gewachsenen Schichten eine zu erwartende Dotierung von etwa $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ abschätzen [155]. In Tabelle 10.3 sind die mit der Vier-Spitzen-Methode gemessenen spezifischen Widerstände und Schichtwiderstände der untersuchten Proben aufgeführt. An der Atmosphäre bildet sich auf den Siliziumoberflächen ein dünnes natürliches Oxid von etwa 1 nm [158]. Für das Wachstum von 1 nm Siliziumdioxid werden 0,6 nm Silizium verbraucht. Die effektive Dicke der gemessenen Schichten reduziert sich um diesen Betrag.

Die angegebenen Werte wurden aus zehn Messungen, verteilt über das Zentrum des Wafers, gemittelt. Neben den Schichtstrukturen wurden die Waferrückseiten gemessen, um zusätzliche Referenzwerte zu bekommen.

Probe	spezifischer Widerstand [Ωcm]	Schichtwiderstand [$\frac{\Omega}{\square}$]	Dotierung [cm^{-3}]
p-Typ R	5,88	111,92	$6,6 \cdot 10^{14}$
p-Typ V	6,69	127,37	$6 \cdot 10^{14}$
n-Typ R	$4,28 \cdot 10^{-2}$	0,82	$6 \cdot 10^{16}$
n-Typ V	$4,58 \cdot 10^{-2}$	0,87	$5,7 \cdot 10^{16}$
3 R	$5,09 \cdot 10^{-2}$	0,97	$5 \cdot 10^{16}$
3 V	$2,13 \cdot 10^{-5}$	38,86	(> 10^{21})
4 R	$8,46 \cdot 10^{-2}$	1,61	$2,8 \cdot 10^{16}$
4 V	$6,69 \cdot 10^{-5}$	121,5	(> 10^{21})
5 V	$4,54 \cdot 10^{-4}$	302,67	$2,8 \cdot 10^{20}$

Tabelle 10.3: Spezifische Widerstände und Schichtwiderstände aus Vier-Spitzen-Messungen bei Raumtemperatur. R bezeichnet eine Messung von der Rückseite der Probe, V von der Vorderseite. Die Dotierungen wurden aus Abbildung 3.19 ermittelt.

Für die Berechnung der spezifischen Widerstände wurde angenommen, dass die Dotierung in der gewachsenen Schicht homogen verteilt ist. Die mit Hilfe von Abbildung 3.19 ermittelten Dotierstoffkonzentrationen für die Referenzproben, sowie die aus den Rückseitenmessungen der Wafer bestimmten Werte, entsprechen den Spezifikationen der Wafer.

Die Messungen der Siliziumübergitterstrukturen ergaben einen spezifischen Widerstand, der um bis zu zwei Größenordnungen geringer ist, als der vorher aus der Dotierung abgeschätzte. Die gemessenen spezifische Widerstände liegen in der Größenordnung von Eisen ($1 \cdot 10^{-5} \Omega cm$) und Graphit ($8 \cdot 10^{-5} \Omega cm$) [179]. Dies deutet auf ein metallisches Verhalten hin, wie es bereits in früheren Untersuchungen für die Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B-Oberfläche beobachtet wurde [180, 181]. In diesen Untersuchungen wurde eine Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B-Oberfläche mit einigen zehn Nanometern amorphen Siliziums bedeckt und anschließend mit Hilfe von Hall-Messungen elektrisch charakterisiert.

Zusätzlich zu den Vier-Spitzen-Messungen, wurden an den Proben 3 bis 5 Hall-Messungen nach van der Pauw durchgeführt. Die Ergebnisse der Hall-Messungen sind in Tabelle 10.4 zusammengefasst. Die gemess-

Probe	spezifischer Widerstand [Ωcm]	Schicht- widerstand [$\frac{\Omega}{\square}$]	Dotierung [cm^{-3}]	Hall- beweglichkeit [$\frac{cm^2}{Vs}$]
p-Typ	6,68	127,25	$2,5 \cdot 10^{15}$	370,5
3	$3,67 \cdot 10^{-4}$	834,26	$3,28 \cdot 10^{20}$	51,8
4	$6,02 \cdot 10^{-4}$	1309,97	$2,39 \cdot 10^{20}$	45,6
5	$7,2 \cdot 10^{-4}$	439,22	$1,95 \cdot 10^{20}$	45,5

Tabelle 10.4: Spezifische Widerstände, Schichtwiderstände und Hallbeweglichkeiten aus Vier-Punkt-Messungen nach van der Pauw bei Raumtemperatur. Die Hallbeweglichkeiten wurden bei 0,6 T gemessen.

senen spezifischen Widerstände sind etwa eine Größenordnung höher als die aus den Vier-Spitzen-Messungen ermittelten. Anders als bei den Vier-Spitzen-Messungen kann die Ladungsträgerkonzentration direkt aus der Messung, d. h. dem Hall-Koeffizienten, bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.5.2):

$$R_H = \frac{1}{q \cdot N_{A,D}} \quad (10.10)$$

Die aus den ermittelten Hallkoeffizienten berechneten Dotierungen entsprechen, normiert auf die Schichtdicke, Löcherkonzentrationen zwischen $1,1 \cdot 10^{14} cm^{-2}$ (Probe 4) und $1,5 \cdot 10^{14} cm^{-2}$ (Probe 3). Diese Werte sind vergleichbar mit den für eine mit amorphem Silizium bedeckte Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B-Oberfläche ermittelten Konzentrationen (um $2 \cdot 10^{14} cm^{-2}$) [180, 181].

Die Ergebnisse der Hallbeweglichkeitsmessungen zeigen zum Teil ein von der Literatur abweichendes Verhalten. Für Probe 4 und 5 stimmen die gemessenen Hallbeweglichkeiten mit den in der Literatur berichteten Werten (25,9 cm^2/Vs - 36,6 cm^2/Vs) überein (Abb. 10.15) [182]. Für Probe 3 wurden etwa 20 % höhere Beweglichkeiten ermittelt. Die im Vergleich zum Volumenmaterial erhöhte Hallbeweglichkeit kann auf verschiedene Effekte zurückgeführt werden. Zum Einen auf eine Verspannung des Siliziums (engl. strained silicon) und zum Anderen auf die Lokalisierung von Ladungsträgern aufgrund einer hohen lokalen Dotierung.

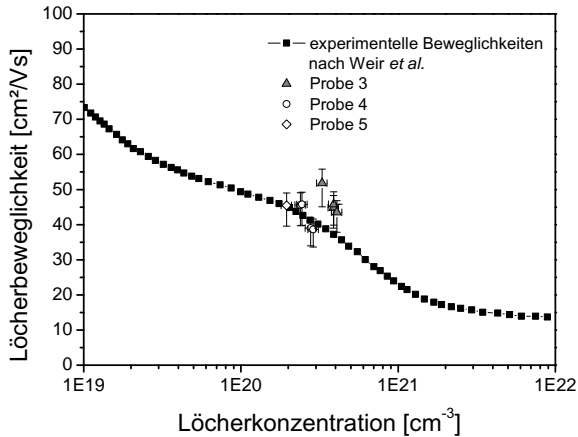


Abbildung 10.15: Lächerbeweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerdichte; nach [182]. Die Abschätzung des Messfehlers wurde nach van der Pauw [106] durchgeführt.

Die Verspannung von Silizium führt zu einer Veränderung der Bandstruktur, was zu einer Änderung der effektiven Massen der Ladungsträger (m^*) führt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist umgekehrt proportional zur effektiven Masse der Ladungsträger (siehe Gl. 10.11). Eine gezielte Verspannung von Silizium wird in MOSFETs zur Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeiten genutzt, z. B. [183, 184]. Eine Zugspannung (Druck) führt zu einer Erhöhung der Elektronen-(Lächer-)Beweglichkeit. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist definiert als:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau_m}{m^*} \quad (10.11)$$

mit τ_m der Zeit zwischen zwei Streuprozessen [102]. An den hier untersuchten Proben können zwei mögliche Effekte eine Verspannung der Schicht verursachen: die Verspannung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenstruktur und eine Verspannung aufgrund einer hohen Bordotierung. Für eine perfekte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion führt die, im Vergleich zum Silizium, geringe Bindungslänge des Bors, zu Zugspannung in der

Oberfläche [154]. Eine dünne, auf dieser Oberfläche gewachsene Schicht wäre somit auch zugverspannt. Zugverspannung hat auf die Löcherbeweglichkeit nur einen geringen Einfluss [184] und kann deshalb als Ursache für eine Erhöhung der Beweglichkeit ausgeschlossen werden. Eine hohe Bordotierung führt zu einer Änderung der Gitterkonstanten in der Schicht [185, 186, 187]. Die ermittelten Bordotierungen führen zu Gitterfehlanpassungen um $1 \cdot 10^{-3}$ für die Schicht (Zugspannung) [187]. Ein Einfluss dieser geringen Verspannung auf die Beweglichkeit kann somit ebenfalls ausgeschlossen werden.

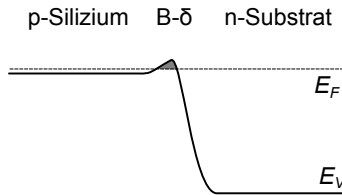


Abbildung 10.16: Schematischer Valenzbandverlauf einer Bor-Delta-Dotierung an der metallurgischen Grenze eines pn-Übergangs.

Neben einer Verspannung der Siliziumübergitterstruktur, kann eine Lokalisierung von Ladungsträgern aufgrund einer hohen lokalen Dotierung, als Ursache für eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit, diskutiert werden. Die perfekte borinduzierte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion entspricht einer Delta-Dotierung mit einer Löcherkonzentration von $2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Für die Präparation der Proben 3 bis 5 wurde die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenstruktur durch Beschichtung mit 0,5 ML bzw. 1 ML Bor hergestellt. Für das Wachstum von Silizium auf einer $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche, wurde beobachtet, dass für Wachstumstemperaturen unterhalb von 1173 K, ein Großteil des Bors an der anfänglichen Grenzfläche verbleibt [152]. Im Vergleich zu den hier hergestellten Proben (siehe Tab. 10.2) kann somit davon ausgegangen werden, dass an der anfänglichen Grenzfläche eine hohe lokale Borkonzentration vorliegt. Die starke Lokalisierung dieser hohen Dotierstoffkonzentration in der Grenzfläche kann zur Ausbildung eines A-förmigen Potentialtopfes im Valenzband führen (Abb. 10.16). Innerhalb dieses Potentialtopfes kommt es zur Ausbildung eines 2-dimensionalen Löchergases. Innerhalb des 2D Löchergases ist die

effektive Masse in der Ebene verringert [188], was zu einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit führt (Gl. 10.11).

Aufgrund des strukturellen Aufbaus der Proben, erscheint diese Erklärung für die erhöhte Hallbeweglichkeit von Probe 3 am stichhaltigsten. Genauere Aussagen würden Untersuchungen an größeren homogenen Bereichen zulassen, da in diesem Fall eine geringere Anzahl von Korngrenzen das Verhalten der Strukturen beeinflussen würden. Weiterhin kann kein Einfluss von Bor-Clustern an der Grenzfläche auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten festgestellt werden. Dieses Verhalten muss durch weitere Untersuchungen hinterfragt werden.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bedingungen für die Präparation von Siliziumübergittern und -polytypen erarbeitet. Das Wachstum in Zwillingposition erfordert die Ausbildung einer perfekten borinduzierten Oberflächenstruktur. Daher wurden die Eigenschaften von borinduzierten Si(111)-Oberflächenstrukturen systematisch untersucht. Die Identifikation von Defekten und ihr Einfluss auf das epitaktische Wachstum von neuartigen Siliziumstrukturen bildeten zusammen einen zentralen Teil der experimentellen Untersuchungen.

RHEED-Untersuchungen des epitaktischen Siliziumwachstums auf der borinduzierten Si(111)-Oberfläche haben gezeigt, dass der Wachstumsmodus von der Borbedeckung der Oberfläche beeinflusst wird. Mit Erhöhung der Borbedeckung erfolgte in einem durch Keimbildung dominierten Wachstum ein Übergang vom Doppellagen(DL)-Wachstum, wie es für die Epitaxie auf Si(111) charakteristisch ist, zu einem reinen Vierfachlagen(2DL)-Wachstum. Für das reine 2DL-Wachstum, das charakteristisch für die Wachstum in Zwillingorientierung ist, wurde eine kritische Bor-Bedeckung von $\geq 0,5$ ML abgeschätzt.

In weiteren RHEED-Untersuchungen wurde darüber hinaus gezeigt, dass Bor, das unter einer dünnen, epitaktischen Siliziumschicht vergraben wurde, unter bestimmten Bedingungen der thermischen Aktivierung bevorzugt an die Oberfläche segregiert und der Wachstumsmodus im nachfolgenden Beschichtungszyklus reproduziert werden kann.

UPS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B-Oberfläche in Abhängigkeit der Borbedeckung 2 charakteristische Oberflächenzustände besitzt. Für Borbedeckungen $< 0,6$ ML wurden freie Bindungen im Zusammenhang mit dem Fehlen von Bor unter Silizium-Adatomen als typischer Defekt in UPS-Messungen identifiziert, mit einer Energie von 0,4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Die freien Bindungen können als bevorzugte Keimbildungszentren wirken, die zu einem inhomogenen Wachstum führen. Im Falle der Borbeschichtung

mit einer Bedeckung von $\geq 0,6$ ML wurde ein elektronischer Zustand mit einer Energie von 2,1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus gefunden. Für Borbedeckungen $< 0,6$ ML und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächen präpariert durch Bor-Oberflächensegregation nach Hochtemperaturbehandlung wurde dieser Zustand in den UPS-Spektren nicht gefunden. Dieser elektronische Zustand könnte deshalb mit einer bei erhöhter Borkonzentration stattfindenden Bildung von Bor-Clustern auf der Oberfläche in Zusammenhang stehen. Dies wird möglicherweise unter Einbeziehung von Silizium-Adatomen mit freien Bindungen erfolgen, die dadurch abgesättigt werden. Die Cluster sind sehr stabil, was sich durch das Auftreten des Zustandes selbst nach Tempern bei 1130 K zeigt.

Die Möglichkeit der Präparation einer perfekten, d. h. defektfreien, Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B-Oberfläche durch Oberflächensegregation von vergrabener Bor, war Gegenstand weiterer Untersuchungen. Aus den durchgeführten RHEED- und UPS-Untersuchungen geht hervor, dass für eine einmalige Borbedeckung ($\geq 0,6$ ML) der Si(111)-Oberfläche, die mehrfache Wiederherstellung einer defektfreien ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion durch Oberflächensegregation möglich ist.

Neben Defekten der Oberflächenstruktur, wurde die Defektbildung an Stufenkanten als Ursache für die laterale Beschränkung der hergestellten Übergitterstrukturen diskutiert. Da die Herstellung von perfekt orientierten Substraten nicht möglich ist, wurden kleine stufenfreie Bereiche (Mesas) auf den vorhandenen Substraten hergestellt. Hierzu musste ein lithografischer Maskensatz entworfen werden, der es ermöglichte eine *in situ*-Charakterisierung der Wafer mit RHEED und gleichzeitig eine spätere elektrische Charakterisierung der Strukturen durchzuführen. Die Präparation der stufenfreien Oberflächen der Mesas geschah in einem homoepitaktischen Wachstumsschritt, bei dem die vorhandenen Stufen zu den Rändern der Mesas ausgewachsen wurden. Nach dem einstündigen Siliziumwachstum bei 1120 K und einer Rate von 1 nm/min., wiesen die Oberflächen bis zu $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großer Mesas keine Stufen mehr auf.

Mit den aus den RHEED- und UPS-Untersuchungen bestimmten Bedingungen, wurden auf den atomar glatten Mesa-Strukturen homogene Siliziumübergitter hergestellt und diese elektrisch charakterisiert. Aus den durchgeführten CV-Messungen ergab sich eine effektive Dotierung der gewachsenen Schichten von $1,29 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Messungen des spezifischen Widerstandes inhomogener Siliziumübergitter mit Hilfe der Vier-Spitzen-Methode zeigten noch höhere Dotierstoffkonzentrationen

von bis über 10^{20}cm^{-3} . Die gemessenen IV-Charakteristiken weichen zu Teil deutlich von der klassischen Shockley-Read-Hall-Theorie ab. Wahrscheinlich ist, dass dieses Verhalten aufgrund von Bor-Clustern an der metallurgischen Grenzfläche hervorgerufen wird. Ein Einfluss der Schichtstapel auf die IV-Charakteristiken konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin waren Hinweise auf einen Einfluss von stufenfreien Oberflächen auf die gemessenen IV-Charakteristiken nicht feststellbar. Messungen der Hallbeweglichkeit zeigten für dünne (4,4 nm) hoch bordotierte Schichten eine etwa 20 % höhere Beweglichkeit als in der Literatur beschrieben. Als Ursache wurde die Lokalisierung von Ladungsträgern aufgrund der Ausbildung eines Potentialtopfes im Valenzband diskutiert.

Ein denkbare Einsatzgebiet für künstliche Siliziumstrukturen ist, in Hinsicht auf die Modifizierung der Bandstruktur, die Photovoltaik. Dünne hoch bordotierte Schichten können zudem als Emitterkontaktierung in der Photovoltaik eingesetzt werden. In der Sensorik, z. B. für UV-Photodetektoren, können sich flache pn-Übergänge aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lichts, positiv auf die Empfindlichkeit auswirken. Darüber hinaus tragen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum grundlegenden Verständnis der elektronischen Struktur der borinduzierten Si(111)-Oberfläche bei.

Aufgrund der Komplexität der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, sind noch einige Fragestellungen bezüglich der Herstellung künstlicher Strukturtypen des Siliziums ungeklärt. In folgenden Wachstumsuntersuchungen könnten so Siliziumübergitterstrukturen verschiedener Periodizität hergestellt und abschließend elektrisch charakterisiert werden. Desweiteren ist die Untersuchung von Bor-Clustern an der Grenzfläche eine interessante Fragestellung, die eventuell mit speziellen Verfahren der TEM oder durch Untersuchungen mit der "deep level transient spectroscopy" (DLTS), beantwortet werden kann.

A Maskendesign

Für die Herstellung von Mesa-Strukturen und der Metallkontakte für eine spätere elektrische Charakterisierung der Strukturen auf den Mesas, wurde ein lithographischer Maskensatz entworfen. Für das Maskendesign mussten dabei folgende Kriterien erfüllt werden:

- Realisierung möglichst großer Mesas mit Kantenlängen, die ein Auswachsen von Stufen ermöglichen und gleichzeitig noch eine elektrische Kontaktierung mit den zur Verfügung stehenden technologischen Möglichkeiten erlauben.
- Anordnung der Mesas mit der Möglichkeit einer *in situ* Kontrolle der Oberfläche mit RHEED.
- Hohe Anzahl an Strukturen für statistische Aussagen.
- Möglichkeit der elektrischen Charakterisierung der Mesa-Strukturen mit Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV), Strom-Spannungs-Messungen (IV) sowie Widerstands- und Hallbeweglichkeitsmessungen nach van der Pauw.

Für die Herstellung der Mesa-Strukturen und ihrer elektrischen Charakterisierung sind insgesamt 4 Masken notwendig:

- Maske 1 (Layer 1): Im ersten Lithographie-Schritt werden 5 Bereiche (Chips) mit Mesa-Strukturen auf die Oberfläche eines 100 mm-Silizium-Wafers übertragen (A.1a). Der Abstand der Chips zueinander erlaubt hierbei eine *in situ* Kontrolle der Oberfläche mittels RHEED. Jeder Chip besteht aus 10×10 Einzelfeldern mit jeweils 63 Mesa-Strukturen, die sich wiederum in 3 verschiedene Mesa-Größen aufteilen: $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (A.1b). Da für die Herstellung der Gesamtstruktur (Mesa + Kontakte) insgesamt 4 Lithographie-Schritte benötigt werden, sind in jeweils einer Ecke der Einzelfelder (A.1c) Justiermarken vorhanden, die eine exakte Ausrichtung der Masken in jedem Strukturierungsschritt ermöglichen.

- Maske 2 – 4 (Layer 2 – 4): Mit den Masken 2 bis 4 sollen Strukturen für die elektrische Kontaktierung der Mesa auf das Substrat übertragen und die Kontaktbereiche gegeneinander elektrisch isoliert werden. Die Größe der elektrischen Kontakte von etwa $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ hängt ab von der erreichbaren Justiergenauigkeit und der mit einer Spitze bzw. einem Bonddraht noch kontaktierbaren Fläche. Für die laterale Widerstands- und Hallbeweglichkeitsmessung nach van der Pauw werden hierbei zunächst punktförmige Metallkontakte (Vias) hergestellt, die symmetrisch in den Ecken der Mesas angeordnet sind. Diese werden in einem nächsten Schritt mit größeren Metallkontakten verbunden, die als eigentliche Kontakte für die elektrischen Messungen dienen (A.1d). Für die CV-/IV-Messungen wird nur ein einfacher Metallkontakt auf der Vorderseite benötigt, der mit einem größeren Metallkontakt verbunden wird (A.1e). Der Kontakt auf der Substratrückseite wird durch Ionen-Implantation realisiert. Anschließend wird die gesamte Rückseite mit einem Metallkontakt versehen.

Der komplette Prozessablauf für die Herstellung der Mesa-Strukturen ist im Folgenden Schritten kurz zusammengefasst:

- Ionen-Implantation der Substratrückseite mit Arsen und anschließender Aktivierung der Dotanden (1. Teil des Rückseitenkontaktes)
- Mesa-Herstellung; Anhang 8
- Auswachsen der Mesa-Strukturen in der MBE-Anlage; Kapitel 9
- Wachstum von Silizium-Heterostrukturen auf den Mesa; Kapitel 6 und 7
- *In situ* Beschichtung mit 25 nm Aluminium
- Belackten des Substrates → Strukturieren des Aluminiums; Maske 2 (Layer 2)
- Belackten des Substrates → Maske 1 (Layer 1)
- Reaktives Ionenätzen mit SF_6 , 100 nm → elektrische Isolation der Mesa voneinander
- Beschichtung mit 50 nm Oxid mittels Sputtern

-
- Belacken des Substrates → Strukturieren des Oxids (Öffnen der VIA-Fenster); Maske 3 (Layer 3)
 - Beschichtung mit 150 nm Aluminium (Al)
 - Strukturieren des Aluminiums mittels Maske 4 (Layer 4)
 - Beschichtung der Substratrückseite mit 100 nm Al (2. Teil des Rückseitenkontaktes)

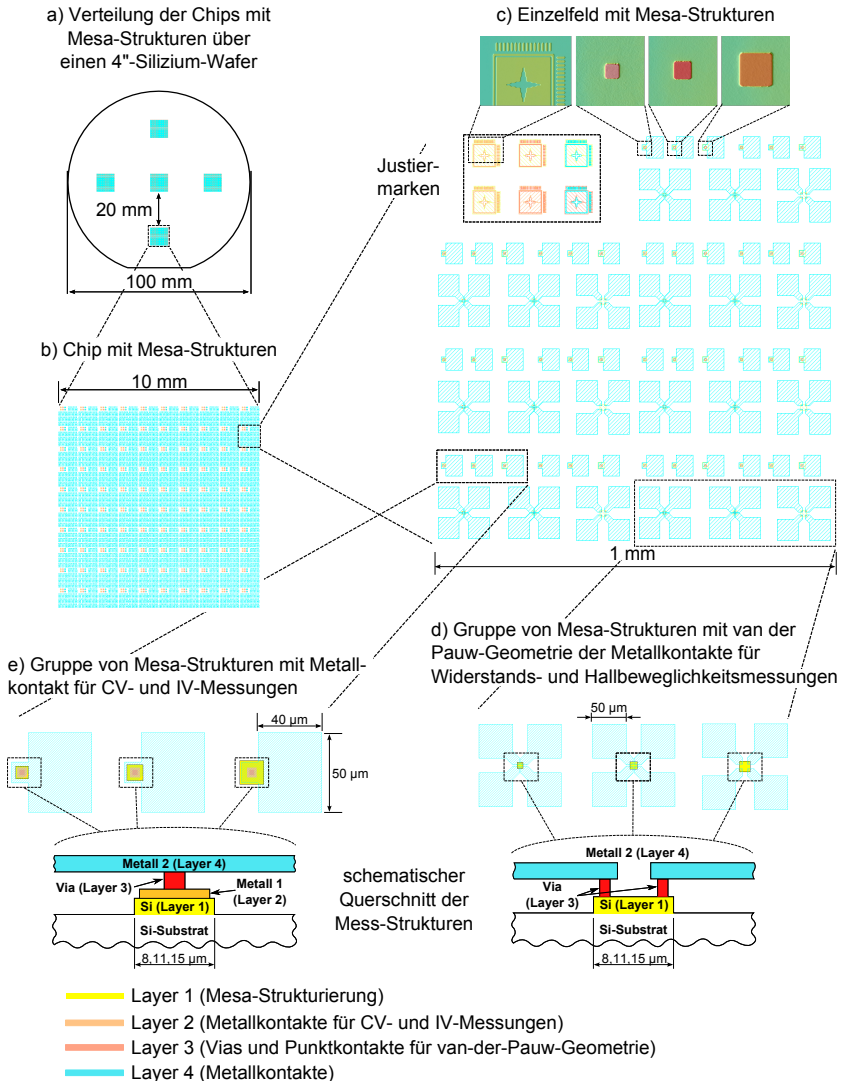


Abbildung A.1: Maskendesign für die Herstellung von Mesa-Strukturen

Tabellenverzeichnis

1.1	Ausgewählte Eigenschaften der verschiedenen polymorphen Siliziumtypen nach [16, 17]. a ist die Gitterkonstante, c die Raumdiagonale der Einheitszelle, E_g die Bandlücke und ΔE_v die Veränderung des Valenzbandes relativ zu kubischem Silizium.	10
4.1	Bindungsenergien möglicher Oberflächenverunreinigungen auf Siliziumoberflächen nach [110].	67
8.1	Detaillierter Ablaufplan inklusive Prozessparametern für die Herstellung von Mesas - Teil 1	120
8.2	Detaillierter Ablaufplan inklusive Prozessparametern für die Herstellung von Mesas - Teil 2	121
10.1	Proben für die elektrische Charakterisierung mit CV- und IV-Messungen.	138
10.2	Proben für die elektrische Charakterisierung mit Hilfe von Vier-Spitzen-Messungen, Widerstands- und Hallbeweglichkeitsmessungen nach van der Pauw.	158
10.3	Spezifische Widerstände und Schichtwiderstände aus Vier-Spitzen-Messungen bei Raumtemperatur. R bezeichnet eine Messung von der Rückseite der Probe, V von der Vorderseite. Die Dotierungen wurden aus Abbildung 3.19 ermittelt.	159
10.4	Spezifische Widerstände, Schichtwiderstände und Hallbeweglichkeiten aus Vier-Punkt-Messungen nach van der Pauw bei Raumtemperatur. Die Hallbeweglichkeiten wurden bei 0,6 T gemessen.	160

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturen verschiedener Polytypen nach [15] und Grad der Hexagonalität.	9
2.1	In der Epitaxie auftretende Wachstumsmoden: (a) Frank-van der Merwe, (b) Stranski-Krastanov, (c) Vollmer-Weber.	14
2.2	Atomare Prozesse während des Schichtwachstums: (a) Adsorption, (b) Migration, (c) Nukleation, (d) Einbau in Keime, (e) Freisetzung aus Keim, (f) Adsorption auf Keim, (g) Einbau in Kinke bzw. Stufe, (h) Desorption. Nach [43].	16
2.3	Flächenanteil von "1 × 1"-Domänen als charakteristisches Signal für den Phasenübergang von (7 × 7)-"1 × 1" als Funktion der Temperatur. Für Substrate mit Stufenabständen kleiner 4 µm ist keine Hysterese messbar. Stufenabstände von über 4 µm führen zu einer Hysterese im Phasenübergang; nach [50].	18
2.4	DAS-Modell der Si(111)(7 × 7)-Oberflächenrekonstruktion nach Takayanagi [51]. Im oberen Teil ist eine Draufsicht und im unteren ein Querschnitt durch die Mitte der Einheitszelle dargestellt. Die Rekonstruktion besteht aus 4 Lagen: Die 1. Lage besteht aus Adatomen, die 2. Lage aus Restatomen, die 3. Lage bildet Dimere aus und in der 4. Lage befinden sich die Ecklöcher.	20
2.5	Diamantstruktur von Silizium nach [60].	20
2.6	Schema der volumenterminierten Si(111)-Oberfläche ohne Rekonstruktion nach [65].	22
2.7	(a) Adatom-Modell eines Gruppe III- bzw. V-Elementes auf der T_4 Adatomposition. (b) Bor auf S_5 -Position unter einem Siliziumadatom in T_4 -Position. (c) Bor auf der H_3 -Adatomposition. Nach [54, 69].	22

3.1	Schema eines in eine MBE integrierten RHEED-Systems.	24
3.2	Bragg Beugungsgeometrie und schematische Entstehung von Kikuchi-Linien nach [77].	26
3.3	Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion der Beugungseffekte an Oberflächen [80, 74].	27
3.4	RHEED-Beugungsbilder, reziprokes Gitter und Beugungsgeometrie für verschiedene Oberflächenmorphologien: (a) ideal glatt, (b) gestuft, (c) stark gestuft bzw. 3D-Inseln, (d) polykristallin. Nach [83].	29
3.5	RHEED-Beugungsbilder einer Si(111)(7 × 7)- Oberflächenrekonstruktion in [112]- und [110]-Richtungen für eine Beschleunigungsspannung von 20 keV.	30
3.6	Entwicklung der RHEED spekulär reflektierten Intensität als Funktion der Oberflächenmorphologie nach [84]. Eine Oszillation entspricht dem Wachstum einer atomaren Lage.	31
3.7	Schematischer Photoemissionsprozess am Beispiel des Siliziums mit Schalenmodell (links) und zugehörigem Photoelektronenspektrum (rechts).	33
3.8	Brillouin-Zonen eines FCC-Kristalls. Punkte hoher Symmetrie sind mit Γ , L etc. bezeichnet, z. B. liegt der Punkt X in [100]-Richtung in der Mitte der Oberflächenbrillouin-Zone. Nach [60].	35
3.9	Prinzipieller AFM-Aufbau nach [92].	37
3.10	Interatomare Kraft in Abhängigkeit des Abstandes von Probenoberfläche und Cantileverspitze. Markiert sind die Bereiche der verschiedenen Betriebsmodi Kontakt, Nicht-Kontakt und Intermittierend. Nach [94].	38
3.11	Auswirkung der Resonanzfrequenzänderung für die Amplitudenentwicklung. (a) Ansprechkurve eines Cantilevers für Nicht-Kontakt-AFM bei einer verringerten Amplitude aufgrund einer verringerten Resonanzfrequenz. (b) Ansprechkurve eines Cantilevers für Intermittierenden-Kontakt-AFM bei einer erhöhten Amplitude aufgrund einer erhöhten Resonanzfrequenz. f^* ist die Anregungsfrequenz des Cantilevers. Nach [92].	41
3.12	Schematischer Aufbau für die Transmissions Elektronen Mikroskopie.	42

3.13	Schematische Eigenschaften eines abrupten pn-Übergangs im thermischen Gleichgewicht nach [95, 96]: (a) metallurgischer Aufbau und Raumladungszone, (b) Raumladungsdichteverlauf in der Raumladungszone, (c) Feld- und (d) Potentialverlauf.	45
3.14	2-Dioden-Ersatzschaltbild bestehend aus einer idealen Diode D_{diff} , einer Diode D_{rekomb} für die Stromanteil der Rekombination, einem Serienwiderstand R_S und einem Shuntwiderstand R_{SH}	48
3.15	Kennlinie einer realen Siliziumdiode nach [99].	49
3.16	Prinzipieller Aufbau zur Bestimmung der Hall-Spannung U_H	53
3.17	Messgeometrie nach van der Pauw [106].	54
3.18	Schematischer Aufbau einer Vier-Spitzen-Messung nach [99].	57
3.19	Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration für p- und n-dotiertes Silizium [95].	58
4.1	Aufbau Balzers MBE.	61
4.2	Temperaturkalibration der Substrattemperatur der Balzers-MBE.	62
4.3	Aufbau DCA MBE.	63
5.1	TEM-Querschnittsaufnahme einer lokal begrenzten Siliziumübergitterstruktur mit einer 6-fachen Periodizität (links, [114]) und schematische Darstellung der Kristallstruktur (rechts).	70
5.2	TEM-Aufnahmen einer inhomogenen Siliziumübergitterstruktur [115].	71
5.3	Schema für die Bildung einer inkohärenten Zwillingskorngrenze aufgrund von Keimbildung auf benachbarten Terrassen und deren Koaleszenz.	72
6.1	Beispiel für den Übergang zwischen 2 Überstrukturen während der Beschichtung von Si(111)(7×7) mit Bor. RHEED-Intensitäten von (7×7)- und ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- Überstrukturreflexen als Funktion der Zeit während der Borbeschichtung bei 900 K.	74

- 6.2 RHEED-Beugungsbilder in $[11\bar{2}]$ -Richtung einer Si(111)(7×7)- (a), einer mit 0,15 ML Bor-bedeckten Si(111)- (b) und einer vollständig ausgeprägten Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B-Oberfläche mit einer Borbedeckung von etwa 0,5 ML (c). Für (b) ist eine deutliche Überlagerung von (7×7)- und ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Überstruktureflexen sichtbar. 75
- 6.3 Intensität des spekulär reflektierten RHEED-Strahls während des epitaktischen Siliziumwachstums bei 700 K auf Si(111)(7×7) (a) und auf Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B bei einer initialen Borbedeckung von 0,25 ML (b). (c) ist Kurve (b) um 1,4 ML zu geringerer Bedeckung verschoben. 76
- 6.4 Intensität des spekulär reflektierten RHEED-Strahls als Funktion der Siliziumbedeckung während des epitaktischen Siliziumwachstums bei 700 K für verschiedene Borbedeckungen (c_B) 78
- 6.5 RHEED-Intensitäten während des Siliziumwachstums auf einer Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -B-Oberfläche für verschiedene Substrattemperaturen. 79
- 6.6 RHEED-Intensität als Funktion der Siliziumbedeckung während des Siliziumwachstums bei 700 K auf einer mit 0,25 ML Bor bedeckten Si(111)-Oberfläche. Nach der Borbeschichtung (a), nach 2 Wachstums-/Temperzyklen (b) und nach 5 Zyklen (c). Nach der Beschichtung und jedem Siliziumwachstum 10 min. Tempern bei 1000 K. 81
- 6.7 RHEED-Intensität als Funktion der Siliziumbedeckung während des Siliziumwachstums bei 600 K auf einer mit 1 ML Bor bedeckten Si(111)-Oberfläche. Nach der Borbeschichtung (a), nach 3 Wachstums-/Temperzyklen (b), nach 8 Zyklen (c) und nach dem 9. Zyklus (d). Nach der Beschichtung und jedem Siliziumwachstum 10 min Tempern bei 1080 K. Die Pfeile geben den Zeitpunkt der Wachstumsunterbrechung an. 82
- 7.1 Geometrie der Oberflächenbrillouinzone (engl. surface Brillouin zone - SBZ) der (1×1) und der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ der Si(111)-Oberfläche. Der mit P markierte Punkt in $[11\bar{2}]$ -Richtung entspricht einem Emissionswinkel von 5° . 86

7.2	UPS-Spektren der Si(111)(7 × 7)-Oberfläche für verschiedene Emissionswinkel (ϑ) entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung. S_1 , S_2 und S_3 bezeichnen die für die Oberflächenrekonstruktion charakteristischen Oberflächenzustände.	87
7.3	UPS-Spektren einer Si(111)(7 × 7) (a), einer bei 900 K mit 0,45 ML borbeschichteten Si(111)-Oberfläche (b), nach anschließendem Tempern bei 1000 K für 10 min. (c) und nach anschließendem Wachstum von 8 ML Silizium und Tempern bei 1000 K für 10 min. (d).	89
7.4	UPS-Spektren für eine sukzessive Erhöhung der Borbedeckung auf einer Si(111)-Oberfläche im Bereich von 0 - 0,6 ML.	90
7.5	UPS-Spektren für Si(111)(7×7) (a), für $c_B = 0,45$ ML (b) und $c_B = 0,6$ ML (c). Die gepunkteten Linien zeigen die Positionen der Volumen- und der rückwärtigen Zustände.	92
7.6	Bandverbiegung für die (7×7)-, die fehlerhafte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- und die perfekte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Oberfläche auf einem n-dotiertem Substrat.	93
7.7	UPS-Spektren für Si(111)(7×7) (a), Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B-Oberflächen die durch Beschichtung mit 0,6 ML bei 810 K (b) und 860 K (c) hergestellt wurden und Proben die mit 0,6 ML Bor bei 860 K beschichtet und anschließend für 10 min. bei 1000 K (d), 1080 K (e) und 1130 K (f) getempert wurden.	96
7.8	UPS-Spektren einer bei 670 K mit 0,6 ML (rot) bzw. 1,3 ML (schwarz) Bor-bedeckten Si(111)-Oberfläche. Das grüne bzw. blaue Spektrum wurde nach 10 min. Temperung bei 1130 K aufgenommen.	97
7.9	RHEED-Aufnahmen für Si(111) mit $c_B = 0,6$ ML in (a) $\langle 110 \rangle$ und (b) $\langle 112 \rangle$ Azimuth und für $c_B = 1,3$ ML in (c) $\langle 110 \rangle$ und (d) $\langle 112 \rangle$ Azimuth.	100
7.10	UPS-Spektren einer defektfreien Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B-Oberfläche (a) und nach dem Tempern bei 1080 K für 40 min. (b) und 20 min. (c), sowie nach dem Tempern bei 1130 K für 20 min. (d) und 10 min. (e).	102
7.11	UPS-Spektren einer defektfreien Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B-Oberfläche (a) und nach dem Wachstum von 20 DL Silizium und anschließendem Tempern für 10 min. bei 980 K (b) - 1040 K (e).	104

-
- 7.12 UPS-Spektren einer defektfreien $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (a), nach dem Wachstum von 20 DL Silizium und anschließendem Tempern bei 1000 K für 45 min. (b), 25 min. (c), 10 min. (d) sowie bei 1020 K für 20 min. (e) und 10 min. (f). 105
- 7.13 UPS-Spektren einer defektfreien $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (a) und nach dem Wachstum von 20 DL Silizium und anschließendem Tempern bei 1040 K für 30 min. (b), 20 min. (c) und 10 min. (d). 107
- 7.14 UPS-Spektren einer defektfreien $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche (a); nach der Beschichtung mit 0,6 ML Bor bei 860 K, dem Wachstum von 16 DL Silizium und anschließendem Tempern für 10 min. bei 1080 K (b); nach der Beschichtung mit 0,6 ML Bor, Tempern für 10 min. bei 1080 K, dem Wachstum von 16 DL Silizium und anschließendem Tempern für 10 min. bei 1080 K (c). 109
- 7.15 UPS-Spektren für die defektfreie $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B-Oberfläche (schwarz) und nach mehreren Silizium-Wachstums-/Temper-Zyklen (1-5). Jeder Zyklus besteht aus dem Wachstum von 8 DL Silizium bei 700 K und anschließendem Tempern für 10 min. bei 1080 K. 110
- 8.1 Vergleich von Positiv- und Negativprozess bei der Lithografie, nach [95]. 116
- 8.2 Ätzprofile für isotropes (a) und anisotropes (b) Ätzen. . 117
- 8.3 Unterschied zwischen reaktivem Ionenätzen und Plasmaätzen in einem Parallelplattenreaktor. (a) Plasmaätzen, (b) reaktives Ionenätzen. Nach [157]. 118
- 9.1 (a) Richtung des azimuthalen Fehlschnitts der verwendeten Substrate. (b) aus dem Fehlschnitt in (a) zu erwartende Stufenorientierung. (c) Skizze für eine geordnete Stufenkonfiguration und die zugehörigen geometrischen Parameter. 124

- 9.2 AFM- (a - c) und LFM-Aufnahmen (d) eines $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ (a), eines $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (b) und eines $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (c, d) Mesas nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1030 K und einer Rate von 1 nm/min. Kleine stufenfreie Bereiche von etwa $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ sind auf den oberen Bereichen der Mesas sichtbar. 126
- 9.3 AFM- (a, c) und LFM-Aufnahmen (b, d) verschiedener $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1060 K und einer Rate von 1 nm/min. Der mit dem weißen Pfeil gekennzeichnete Kontrast ist ein Messartefakt. 128
- 9.4 AFM-Aufnahmen nach dem Wachstum von 60 nm Silizium bei 1080 K. Übersichtsaufnahme eines atomar glatten $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ Mesas (a), Detailaufnahmen mit höherer Auflösung (b - d) zeigen dreieckige Defekte mit Dimensionen von etwa 100 nm. 129
- 9.5 Höhenprofil eines durch Verunreinigungen entstandenen Defektes zwischen den Mesa-Strukturen (Einsatz) nach dem Wachstum von 60 nm Silizium bei 1060 K. 130
- 9.6 AFM- und LFM-Aufnahmen nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1120 K und einer Rate von 1 nm/min. Einige $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Mesas besaßen atomar glatte Oberflächen (a, b). Auf den $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas (c, d) ist noch eine große Insel mit Durchmessern von bis zu 10 μm vorhanden. 132
- 9.7 Arrheniusgraph der maximalen stufenfreien Fläche (λ^2) für eine Wachstumsrate von 1 nm/min. 133
- 9.8 AFM- (a, b) und LFM-Aufnahmen (c, d) nach einer Stunde Siliziumwachstum bei 1080 K und einer Rate von 1,5 nm/min. (a - c) und 1 nm/min. (d). Die Oberflächen der $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ Mesas sind weitgehend stufenfrei (a), besaßen jedoch die oben beschriebenen dreieckigen Defekte (b). Im direkten Vergleich der Wachstumsraten für die $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Mesas befindet sich der, für diese Temperatur prominente, step bunch bei 1,5 nm/min. (c) weiter in der Mitte des Mesa als bei 1 nm/min. (d). . . 134

10.1	Schematische Bandverläufe für Al-n+ (a & b) bzw. Al-p+ (c & d) Metall-Halbleiterübergänge wie sie für die elektrische Charakterisierung der pn-Übergänge hergestellt wurden.	139
10.2	frequenzabhängige CV-Messungen inhomogener Siliziumüberstrukturen bei 300 K (Probe 1).	141
10.3	1/C ² -Auftragung frequenzabhängiger CV-Messungen inhomogener Siliziumüberstrukturen bei 300 K (Probe 1).	142
10.4	IV-Charakteristiken für verschiedene Messpunkte auf Probe 1 (inhomogene Siliziumübergitter). Im eingefügten Graphen sind die zugehörigen Idealitätsfaktoren als Funktion der angelegten Spannung dargestellt.	144
10.5	Temperaturabhängige IV-Charakteristiken einer inhomogenen Siliziumübergitterstruktur (pn-Übergang).	145
10.6	Idealitätsfaktor als Funktion der angelegten Spannung für Temperaturen zwischen 77 K und 280 K.	146
10.7	Idealitätsfaktor als Funktion der angelegten Spannung für Temperaturen zwischen 303 K und 373 K.	147
10.8	Arrheniusgraph der Sättigungsstromdichten der in Abbildung 10.5 dargestellten IV-Charakteristiken.	148
10.9	Temperaturabhängige IV-Charakteristiken des Messpunktes (b) aus Abb. 10.4. Im eingefügten Graphen sind die zugehörigen Idealitätsfaktoren als Funktion der angelegten Spannung dargestellt.	150
10.10	Shuntwiderstand als Funktion der Temperatur für die Dioden (a) und (b) aus Abbildung 10.4.	151
10.11	Arrheniusgraph der Sättigungsstromdichten für Messpunkt (a) und (b). Für Diode (a) zeigen beide Verläufe ein Arrheniusverhalten. Diode (b) zeigt ein anderes Verhalten für den "Rekombinationsstrom".	153
10.12	Temperaturabhängige IV-Charakteristiken einer homogenen Siliziumübergitterstruktur auf einem stufenfreien Mesa (Probe 2). Im eingefügten Graphen sind die zugehörigen Idealitätsfaktoren als Funktion der angelegten Spannung dargestellt.	155
10.13	Shuntwiderstand als Funktion der Temperatur der Probe 2.	156
10.14	Arrheniusgraph der Sättigungsstromdichten der Probe 2.	156

10.15	Löcherbeweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerdichte; nach [182]. Die Abschätzung des Messfehlers wurde nach van der Pauw [106] durchgeführt.	161
10.16	Schematischer Valenzbandverlauf einer Bor-Delta-Dotierung an der metallurgischen Grenze eines pn-Übergangs.	162
A.1	Maskendesign für die Herstellung von Mesa-Strukturen	172

Literaturverzeichnis

- [1] Zhores I. Alferov and Herbert Kroemer. Nobelpreis für Physik, 2000.
- [2] Herbert Kroemer. Nobel lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. *Rev. Mod. Phys.*, 73(3):783–793, October 2001.
- [3] Zhores I. Alferov. Nobel lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology. *Rev. Mod. Phys.*, 73(3):767–782, October 2001.
- [4] A. Fissel. Artificially layered heteropolytypic structures based on SiC polytypes: molecular beam epitaxy, characterization and properties. *Physics Reports*, 379(3-4):149 – 255, 2003.
- [5] Yutaka Ohno, Naoki Yamamoto, Kaoru Shoda, and Seiji Takeda. Intense Monochromatic Light Emission from Multiple Nanoscale Twin Boundaries in Indirect-gap AlGaAs Epilayers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(35):L830–L832, 2007.
- [6] Rienk E. Algra, Marcel A. Verheijen, Magnus T. Borgstrom, Lou-Fe Feiner, George Immink, Willem J. P. van Enckevort, Elias Vlieg, and Erik P. A. M. Bakkers. Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. *Nature*, 456(7220):369–372, November 2008.
- [7] Lijun Zhang, Jun-Wei Luo, Alex Zunger, Nika Akopian, Val Zwiller, and Jean-Christophe Harmand. Wide InP Nanowires with Wurtzite/Zincblende Superlattice Segments Are Type-II whereas Narrower Nanowires Become Type-I: An Atomistic Pseudopotential Calculation. *Nano Letters*, 10(10):4055–4060, 2010.
- [8] Misao Murayama and Takashi Nakayama. Electronic structures of hetero-crystalline semiconductor superlattices. *Journal of the Physical Society of Japan*, 61(7):2419–2433, 1992.

- [9] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and Alex Zunger. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46:10086–10097, Oct 1992.
- [10] Misao Murayama and Takashi Nakayama. Chemical trend of band offsets at wurtzite/zinc-blende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 49:4710–4724, Feb 1994.
- [11] Friedhelm Bechstedt and Peter Käckell. Heterocrystalline structures: New types of superlattices? *Physical Review Letters*, 75:2180–2183, Sep 1995.
- [12] San-huang Ke, Jian Zi, Kai-ming Zhang, and Xi-de Xie. Electronic structures and band offsets of heterocrystalline superlattices $(3C\text{-aln})_{3n}/(2H\text{-aln})_{2n}$ and $(3C\text{-sic})_{3n}/(2H\text{-sic})_{2n}$ ($n=1,2,3$). *Physical Review B*, 54:8789–8793, Sep 1996.
- [13] H. Baumhauer. Über die Kristalle des Carborundums. *Zeitschrift für Kristallographie*, 50:33–39, 1912.
- [14] C. J. Schneer. Polymorphism in one dimension. *Acta Crystallographica*, 8:279–285, 1955.
- [15] Lewis S. Ramsdell. Studies on silicon carbide. *Mineralogical Society of America*, 32:64–82, 1947.
- [16] C. Persson and E. Janzen. Electronic band structure in hexagonal close-packed Si polytypes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(47):10549, 1998.
- [17] C. Raffy, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations. *Physical Review B*, 66(7):075201, Aug 2002.
- [18] S. Q. Wang and H. Q. Ye. Ab initio elastic constants for the lonsdaleite phases of C, Si and Ge. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(30):5307, 2003.
- [19] Lin Gu, Yan Yu, Wilfried Sigle, Noritaka Usami, Susumu Tsukimoto, Joachim Maier, Yuichi Ikuhara, and Peter A. van Aken. Direct bandgap measurements in a three-dimensionally macroporous silicon 9R polytype using monochromated transmission electron microscope. *Applied Physics Letters*, 97(21):213102, 2010.

-
- [20] O. Madelung, editor. *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds Vol. 17a*. Springer Berlin, 1982.
- [21] Yoshinari Miyamoto and Mituji Hirata. Polytypism and amorphousness in silicon whiskers. *Journal of the Physical Society of Japan*, 44:181–190, 1978.
- [22] M. Hendriks, S. Radelarr, A.M. Beers, and J. Bloem. Additional X-Ray and Electron Diffraction Peaks of Polycrystalline Silicon Films. *Thin Solid Films*, 59-72:59–72, 1984.
- [23] R. H. Wentorf and J. S. Kasper. Two new forms of silicon. *Science*, 139(3552):338–339, 1963.
- [24] V. G. Eremenko and V. I. Nikitenko. Electron microscope investigation of the microplastic deformation mechanisms of silicon by indentation. *physica status solidi (a)*, 14(1):317–330, 1972.
- [25] A. Kailer, Y. G. Gogotsi, and K. G. Nickel. Phase transformations of silicon caused by contact loading. *Journal of Applied Physics*, 81(7):3057–3063, 1997.
- [26] Yan Zhang, Zafar Iqbal, Sankaran Vijayalakshmi, and Haim Grebel. Stable hexagonal-wurtzite silicon phase by laser ablation. *Applied Physics Letters*, 75(18):2758–2760, 1999.
- [27] Jin Hyeok Kim and Jeong Yong Lee. Hexagonal silicon formation by pulsed laser beam annealing. *Materials Letters*, 27(6):275 – 279, 1996.
- [28] M. C. Righi, C. A. Pignedoli, G. Borghi, R. Di Felice, C. M. Bertoni, and A. Catellani. Surface-induced stacking transition at SiC(0001). *Physical Review B*, 66:045320, Jul 2002.
- [29] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, and K. Heinz. Stacking Transformation from Hexagonal to Cubic SiC Induced by Surface Reconstruction: A Seed for Heterostructure Growth. *Physical Review Letters*, 82:2107–2110, Mar 1999.
- [30] R. L. Headrick, B. E. Weir, J. Bevk, B. S. Freer, D. J. Eaglesham, and L. C. Feldman. Influence of surface reconstruction on the orientation of homoepitaxial silicon films. *Physical Review Letters*, 65(9):1128–1131, Aug 1990.

- [31] H. Hibino, K. Sumitomo, and T. Ogino. Twinned epitaxial layers formed on Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-B. volume 16, pages 1934–1937. AVS, 1998.
- [32] A. Fissel, E. Bugiel, C. R. Wang, and H. J. Osten. Formation of twinning-superlattice regions by artificial stacking of Si layers. *Journal of Crystal Growth*, 290(2):392 – 397, 2006.
- [33] H. Hibino and T. Ogino. Growth of Si twinning superlattice. *Materials Science and Engineering B*, 87(3):214 – 221, 2001.
- [34] F. Thibaudau, T. P. Roge, Ph. Mathiez, Ph. Dumas, and F. Salvan. Cooperative Segregation of Boron at Si(111). *EPL (Europhysics Letters)*, 25(5):353, 1994.
- [35] A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang, and H.J. Osten. Formation of Si twinning-superlattice: First step towards Si polytype growth. *Materials Science and Engineering: B*, 134(2-3):138 – 141, 2006. EMRS 2006, Symposium V; Advanced Silicon for the 21st Century.
- [36] P. G. Neudeck, A. J. Trunek, D. J. Spry, J. A. Powell, H. Du, M. Skowronski, X. R. Huang, and M. Dudley. CVD Growth of 3C-SiC on 4H/6H Mesas. *Chemical Vapor Deposition*, 12(8-9):531–540, 2006.
- [37] M. A. Herman and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Verlag, 1996.
- [38] E. Bauer. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:372–394, 1958.
- [39] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-dimensional dislocations. iii. influence of the second harmonic term in the potential representation, on the properties of the model. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 200(1060):125–134, December 1949.
- [40] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-dimensional dislocations. ii. misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):216–225, August 1949.

-
- [41] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 119:277–301, 1926.
- [42] I. N. Stranksi and L. Krastanov. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse*, 146:797–810, 1938.
- [43] Bert Voigtländer. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surface Science Reports*, 43(5-8):127 – 254, 2001.
- [44] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 243(866):299–358, June 1951.
- [45] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399, 1984.
- [46] P.A. Bennett and M.W. Webb. The si(111) 7×7 to " 1×1 " transition. *Surface Science*, 104(1):74–104, March 1981.
- [47] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi, and G. Honjo. Direct observation of the phase transition between the (7×7) and (1×1) structures of clean (111) silicon surfaces. *Surface Science*, 109(2):353 – 366, 1981.
- [48] W. Telieps and E. Bauer. The $(7\times 7) \leftrightarrow (1\times 1)$ phase transition on Si(111). *Surface Science*, 162(1-3):163 – 168, 1985.
- [49] A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, A. L. Aseev, L. V. Sokolov, and S. I. Stenin. Reflection electron microscopy study of clean Si(111) surface reconstruction during the $(7\times 7) \leftrightarrow (1\times 1)$ phase transition. *Surface Science*, 254(1-3):90 – 96, 1991.
- [50] C.-W. Hu, H. Hibino, T. Ogino, and I.S.T. Tsong. Hysteresis in the (1×1) - (7×7) first-order phase transition on the Si(111) surface. *Surface Science*, 487(1-3):191–200, 2001.

- [51] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi. Structural analysis of Si(111)-7 x 7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(3):1502–1506, May 1985.
- [52] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth. Atomic and electronic contributions to si(111)-(7x7) scanning-tunneling-microscopy images. *Physical Review B*, 34:1388–1391, Jul 1986.
- [53] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn, and F. Jona. Atomic structure of si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)r30°-b by dynamical low-energy electron diffraction. *Phys. Rev. B*, 41(5):3276–3279, February 1990.
- [54] Efthimios Kaxiras, K. C. Pandey, F. J. Himpsel, and R. M. Tromp. Electronic states due to surface doping: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ B. *Physical Review B*, 41(2):1262–1265, Jan 1990.
- [55] Y.-N. Yang and E. D. Williams. High atom density in the "1x1" phase and origin of the metastable reconstructions on Si(111). *Physical Review Letters*, 72:1862–1865, Mar 1994.
- [56] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, and S. I. Stenin. Initial stages of silicon homoepitaxy studied by in situ reflection electron microscopy. *physica status solidi (a)*, 113(2):421–430, 1989.
- [57] T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta, and T. Kojima. Intensity oscillations of reflection high-energy electron diffraction during silicon molecular beam epitaxial growth. *Applied Physics Letters*, 47(6):617–619, 1985.
- [58] J. Aarts and P.K. Larsen. Monolayer and bilayer growth on Ge(111) and Si(111). *Surface Science*, 188(3):391–401, October 1987.
- [59] M. Ichikawa and T. Doi. Observation of si(111) surface topography changes during si molecular beam epitaxial growth using microprobe reflection high-energy electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 50(17):1141–1143, 1987.
- [60] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2009.

- [61] U. Kohler, J. E. Demuth, and R. J. Hamers. Scanning tunneling microscopy study of low-temperature epitaxial growth of silicon on Si(111)-(7 x 7). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(4):2860–2867, July 1989.
- [62] Tsuyoshi Hasegawa, Wataru Shimada, Hiroshi Tochihara, and Shigeyuki Hosoki. Dynamic observation of si-island growth on a si(111)-7x7 surface by high-temperature scanning tunneling microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 166(1-4):314–318, September 1996.
- [63] Eric Pearson, Tadayoshi Takai, Timur Halicioglu, and William A. Tiller. Computer modeling of Si and SiC surfaces and surface processes relevant to crystal growth from the vapor. *Journal of Crystal Growth*, 70(1-2):33 – 40, 1984.
- [64] Noriko Akutsu and Yasuhiro Akutsu. Statistical mechanical calculation of anisotropic step stiffness of a two-dimensional hexagonal lattice-gas model with next-nearest-neighbour interactions: application to Si(111) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(35):6635, 1999.
- [65] R. J. Phaneuf and Ellen D. Williams. Step-height-tripling transition on vicinal Si(111). *Physical Review B*, 41:2991–3003, Feb 1990.
- [66] John E. Northrup. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al: An Adatom-Induced Reconstruction. *Physical Review Letters*, 53(7):683–686, August 1984.
- [67] J. M. Nicholls, B. Reihl, and John E. Northrup. Unoccupied surface states revealing the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In adatom geometries. *Physical Review B*, 35(8):4137–4140, Mar 1987.
- [68] V. G. Lifshits, A. A. Daranin, and A. V. Zotov. *Surface phases on Silicon: Preparation, structure, and properties*. John Wiley & Sons, 1994.
- [69] T. M. Grehk, P. Mårtensson, and J. M. Nicholls. Occupied and unoccupied surface states on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:B surface. *Physical Review B*, 46(4):2357–2362, Jul 1992.

- [70] I.-W. Lyo, Efthimios Kaxiras, and Ph. Avouris. Adsorption of boron on Si(111): Its effect on surface electronic states and reconstruction. *Physical Review Letters*, 63(12):1261–1264, Sep 1989.
- [71] P. Bedrossian, Robert D. Meade, K. Mortensen, D. M. Chen, J. A. Golovchenko, and David Vanderbilt. Surface doping and stabilization of Si(111) with boron. *Physical Review Letters*, 63(12):1257–1260, Sep 1989.
- [72] T. Stimpel, J. Schulze, H. E. Hoster, I. Eisele, and H. Baumgärtner. In-situ STM studies of the self-assembling formation of boron surface phases on Si(111). *Applied Surface Science*, 162-163:384 – 389, 2000.
- [73] A. V. Zotov, M. A. Kulakov, B. Bullemer, and I. Eisele. Scanning tunneling microscopy study of Si growth on a Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B surface. *Physical Review B*, 53(19):12902–12906, May 1996.
- [74] Wolfgang Braun. *Applied RHEED: Reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*, volume 154. Springer, 1999.
- [75] P. K. Larsen and P. J. Dobson. *RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces*. Plenum Press, 1987.
- [76] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, 2009.
- [77] Ayahiko Ichimiya and Philip I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [78] E. Bauer. *Techniques for the Direct Observation of Structure and Imperfections Vol. II*. Interscience, 1969.
- [79] John E. Mahan, Kent M. Geib, G. Y. Robinson, and Robert G. Long. A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(5):3692–3700, 1990.
- [80] I. Hernández-Calderón and H. Höchst. New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction: α -Sn(001)

- and InSb(001) surfaces. *Physical Review B*, 27:4961–4965, Apr 1983.
- [81] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Verlag, 1984.
- [82] Seishi Kikuchi. Diffraction of cathode rays by mica. *Proceedings of the Imperial Academy*, 4:354–356, 1928.
- [83] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1994.
- [84] B.A. Joyce, P.J. Dobson, J.H. Neave, K. Woodbridge, Jing Zhang, P.K. Larsen, and B. Bølger. RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth – from multiple scattering to band offsets. *Surface Science*, 168(1-3):423–438, 1986.
- [85] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [86] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1(1-6):104 – 113, 1934.
- [87] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [88] Andrea Damascelli. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. *Physica Scripta*, T109:61–74, 2004.
- [89] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [90] Pierre Auger. *L'effect photoélectrique*. PhD thesis, Paris, 1926.
- [91] Peter J. Cumpson. Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 73(1):25 – 52, 1995.

- [92] Thermo Microscopes, 1171 Borregas Avenue Sunnyvale, California 94089. *User's Guide to Autoprobe*.
- [93] Peter Eaton and Paul West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [94] W. Richard Bowen, Nidal Hilal, Clive J. Roberts, Huabing Yin, Vasileios Koutsos, P. Rhodri Williams, Paul Melvyn Williams, Matthew Barrow, Daniel Johnson, Gordon McPhee, and Phil Dobson. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*. Butterworth Heinemann, 2009.
- [95] S. M. Sze. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley & Sons, 1985.
- [96] S. O. Kasap. *Principles of Electrical Engineering Materials and Devices*. Irwin McGraw-Hill, New York, 1997.
- [97] W. Shockley. the theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell System Rechnical Journal*, 28(i3):435–48, July 1949.
- [98] W. Shockley and Jr. Read, W. T. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys. Rev.*, 87(5):835–842, September 1952.
- [99] Dieter K. Schroder. *Semiconductor Material and Devices Characterization*. Wiley Interscience, 1998.
- [100] H. J. Queisser. Forward characteristics and efficiencies of silicon solar cells. *Solid-State Electronics*, 5(1):1–10, 1962.
- [101] O. Breitenstein, J. Bauer, P. P. Altermatt, and K. Ramspeck. Influence of defects on solar cell characteristics. *Solid State Phenomena*, 156-158:1–10, 2010.
- [102] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition*. John Wiley & Sons, 2007.
- [103] W.C. Johnson and P.T. Panousis. The influence of debye length on the C-V measurement of doping profiles. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 18(10):965 – 973, oct 1971.

- [104] E. H. Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3):287–292, September 1879.
- [105] Adrian C. Melissinos and James Napolitano. *Experiments in modern physics*. Academic Press, 1973.
- [106] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.
- [107] Akitoshi Ishizaka and Yasuhiro Shiraki. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(4):666–671, 1986.
- [108] W. Kern and D. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, 31 (2):187, 1970.
- [109] Ryosuke Mori, Yoshinao Kumagai, Masaya Tanaka, Masaki Yamamoto, and Fumio Hasegawa. Stability of Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-B surface in air. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 4B):L465–L467, 1996.
- [110] Gunther Lippert. *Verunreinigung in der Siliziummolekularstrahl-epitaxie*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, 1995.
- [111] Jianlin Chang and M. J. Stott. Si(111)/B Surface Reconstruction and Related Phenomena. *physica status solidi (b)*, 200(2):481–489, 1997.
- [112] H. Hibino and T. Ogino. Formation of twinned two-bilayer-high islands during initial stages of Si growth on Si(111)-B. *Surface Science*, 412-413:132–140, September 1998.
- [113] Yoshinao Kumagai, Ryosuke Mori, Kouichi Ishimoto, and Fumio Hasegawa. Influence of boron adsorption over Si(111) surface on Si molecular beam epitaxial growth studied by reflection high-energy electron diffraction. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 33(6 B):L817–L819, 1994.
- [114] A. Fissel, J. Krugener, E. Bugiel, T. Block, and H.J. Osten. Molecular beam epitaxial growth of si on heavily boron-doped si(111) surface: From initial stages to the growth of si polytypes. In

- Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2008. COMMAD 2008. Conference on*, pages 148–151, 28 2008-Aug. 1 2008.
- [115] Jan Krügener. Epitaxie und elektrische Charakterisierung niedrig-dimensionaler Schichtstrukturen auf Silizium. Master's thesis, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2008.
- [116] T. Stimpel, H. E. Hoster, J. Schulze, H. Baumgärtner, and I. Eisele. Formation and silicon overgrowth of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° boron surface phases on Si(111). *Materials Science and Technology*, 18(7):721–724(4), 2002.
- [117] Hiroyuki Hirayama, Toru Tatsumi, and Naoaki Aizaki. Reflection high energy electron diffraction and Auger electron spectroscopic study on B/Si(111) surfaces. *Surface Science*, 193(1-2):L47–L52, January 1988.
- [118] Yoshinao Kumagai, Kouichi Ishimoto, Ryosuke Mori, and Fumio Hasegawa. Temperature dependence of boron surface segregation in Si molecular beam epitaxial growth on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-b$ surface. *Journal of Crystal Growth*, 150(1 -4 pt 2):989–993, 1995. cited By (since 1996) 4.
- [119] T.-C. Shen, C. Wang, J. W. Lyding, and J. R. Tucker. STM study of surface reconstructions of Si(111):B. *Physical Review B*, 50(11):7453–7460, Sep 1994.
- [120] T. M. H. Wong, A. W. McKinnon, and M. E. Welland. An in-situ high temperature scanning tunnelling microscopy study of the boron-induced $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ reconstruction on the Si(111) surface. *Surface Science*, 328(3):227–236, May 1995.
- [121] T. Yamamoto, S. Ohara, K. Ezo, H. Kuriyama, K. Ishii, and S. Matsumoto. Initial stage of Si(111)-B surface reconstruction studied by scanning tunnelling microscopy. *Applied Surface Science*, 130-132:1–5, June 1998.
- [122] K. Miyake, T. Kaikoh, K. Hata, R. Morita, M. Yamashita, and H. Shigekawa. Intermediate structures appearing in the phase transition of Si(111) – 7×7 to $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})r30^\circ$ induced by $h\nu$ molecular irradiation. volume 17, pages 1596–1601. AVS, 1999.

- [123] Göran V. Hansson and Roger I. G. Uhrberg. Photoelectron spectroscopy of surface states on semiconductor surfaces. *Surface Science Reports*, 9(5-6):197 – 292, 1988.
- [124] R. J. Hamers and J. E. Demuth. Electronic Structure of Localized Si Dangling-Bond Defects by Tunneling Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 60(24):2527–2530, Jun 1988.
- [125] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, P. E. S. Persson, and S. A. Flodström. Photoemission study of the surface and bulk electronic structures of Si(111)7x7 and Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Al. *Physical Review B*, 31(6):3805–3810, Mar 1985.
- [126] H. J. Lewerenz. Surface scientific aspects in semiconductor electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 26:239–246, 1997.
- [127] Ph. Avouris, In-Whan Lyo, F. Bozso, and E. Kaxiras. Adsorption of boron on Si(111): Physics, chemistry, and atomic-scale electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(4):3405–3411, July 1990.
- [128] K. Higashiyama, S. Yamazaki, H. Ohnuki, and H. Fukutani. Surface states of boron-induced $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure on Si(111). *Solid State Communications*, 87(5):455–459, 1993.
- [129] F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak. Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces. *Physical Review B*, 28(12):7014–7018, Dec 1983.
- [130] A. B. McLean, L. J. Terminello, and F. J. Himpsel. Electronic structure of Si(111)-B($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° studied by Si 2p and B 1s core-level photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 41(11):7694–7700, April 1990.
- [131] R. Cao, X. Yang, and P. Pianetta. Characterization of the B/Si surface electronic structures. volume 11, pages 1817–1822. AVS, 1993.
- [132] P. J. Chen, M. L. Colaianni, and Jr. J. T. Yates. The thermal dissociation of decaborane on Si(111)-(7x7) and doping effects in the near surface region. *Journal of Applied Physics*, 72(7):3155–3160, 1992.

- [133] Yajun Wang, Robert J. Hamers, and Efthimios Kaxiras. Atomic structure and bonding of boron-induced reconstructions on $Si(001)$. *Physical Review Letters*, 74:403–406, Jan 1995.
- [134] F. Keith Perkins, R. A. Rosenberg, Sunwoo Lee, and P. A. Dowben. Synchrotron-radiation-induced deposition of boron and boron carbide films from boranes and carboranes: Decaborane. *Journal of Applied Physics*, 69(7):4103–4109, 1991.
- [135] T. B. Fryberger, J. L. Grant, and P. C. Stair. Adsorption of boron on molybdenum(100) and its effect on chemisorption of carbon monoxide, ethene, propene, and 3,3,3-trifluoropropene. *Langmuir*, 3(6):1015–1025, 1987.
- [136] D. J. Joyner and R. F. Willis. Photoelectron spectroscopy of the iron borides structure, bonding and magnetic behaviour. *Philosophical Magazine A*, 43(3):815–833, 1981.
- [137] Luke Hanley, Jerry L. Whitten, and Scott L. Anderson. Collision-induced dissociation and ab initio studies of boron cluster ions: determination of structures and stabilities. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20):5803–5812, 1988.
- [138] O. Cojocar-Mirédin, E. Cadel, F. Vurpillot, D. Mangelinck, and D. Blavette. Three-dimensional atomic-scale imaging of boron clusters in implanted silicon. *Scripta Materialia*, 60(5):285 – 288, 2009.
- [139] Kengo Ohmori, Noboru Esashi, Eisaku Atoro, Daisuke Sato, Hiroyuki Kawanishi, Yoshitsune Higashiguchi, and Yoshinori Hayafuji. Boron clusters in high-dose implanted silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(1):14–20, 2007.
- [140] G. Bisognin, D. De Salvador, E. Napolitani, A. Carnera, E. Bruno, S. Mirabella, F. Priolo, and A. Mattoni. Lattice strain induced by boron clusters in crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 21(6):L41, 2006.
- [141] Masakuni Okamoto, Kazunobu Hashimoto, and Kunio Takayanagi. Cubo-octahedral B_{12} clusters in silicon crystal. *Applied Physics Letters*, 70(8):978–980, 1997.

- [142] Ihsan Boustani. Structure and stability of small boron clusters. a density functional theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 240(1-3):135–140, June 1995.
- [143] Hua-Jin Zhai, Boggavarapu Kiran, Jun Li, and Lai-Sheng Wang. Hydrocarbon analogues of boron clusters-planarity, aromaticity and antiaromaticity. *Nature Materials*, 2(12):827–833, December 2003.
- [144] H. Kawanowa, R. Souda, K. Yamamoto, S. Otani, and Y. Gotoh. Electronic structure of graphitic boron at a $TaB_2(0001)$ surface. *Physical Review B*, 60(4):2855–2859, Jul 1999.
- [145] H. Kawanowa, K. Yamamoto, S. Otani, K. Kobayashi, Y. Gotoh, and R. Souda. ARUPS study of graphitic boron terminated $WB_2(0001)$ surface. *Surface Science*, 463(3):191–198, 2000.
- [146] Hua-Jin Zhai, Lai-Sheng Wang, Anastassia N. Alexandrova, and Alexander I. Boldyrev. Electronic structure and chemical bonding of B_5^- and B_5 by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 117(17):7917–7924, 2002.
- [147] B. Kiran, S. Bulusu, H.-J. Zhai, S. Yoo, X. Ch. Zeng, and L.-Sh. Wang. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B20 as the embryo of single-walled boron nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102:961–964, 2005.
- [148] H. Hibino and T. Ogino. Si twinning superlattice: Growth of new single crystal Si. *Surface Review Letters*, 7(5-6):631–635, 2000.
- [149] A. Yu. Kuznetsov, P. L ev eque, A. Hall en, B. G. Svensson, and A. Nylandsted Larsen. Self-interstitial migration during ion irradiation of boron delta-doped silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3(4):279 – 283, 2000.
- [150] W. Eberhardt, G. Kalkoffen, C. Kunz, D. Aspnes, and M. Cardona. Photoemission studies of 2p core levels of pure and heavily doped silicon. *physica status solidi (b)*, 88(1):135–143, 1978.

- [151] H. Q. Shi, M. W. Radny, and P. V. Smith. Boron segregation on the $si\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ surface. *Surface Review and Letters*, 10:201–205, 2003.
- [152] J. Schulze, H. Baumgärtner, C. Fink, G. Dollinger, I. Gentchev, L. Görgens, W. Hansch, H. E. Hoster, T. H. Metzger, R. Paniago, T. Stimpel, T. Sulima, and I. Eisele. Formation of silicon(111) boron surface phases and their influence on the epitaxial growth of silicon and germanium. *Thin Solid Films*, 369(1):10–15, 2000. cited By (since 1996) 7.
- [153] V. G. Zavodinsky, I. A. Kuyanov, and E. N. Chukurov. Computer study of boron segregation at the $Si(100) - 2 \times 1$ and $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(5):2709–2712, 1999.
- [154] R. L. Headrick, I. K. Robinson, E. Vlieg, and L. C. Feldman. Structure determination of the $Si(111):B(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ surface: Subsurface substitutional doping. *Physical Review Letters*, 63(12):1253–1256, Sep 1989.
- [155] G. L. Vick and K. M. Whittle. Solid solubility and diffusion coefficients of boron in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(8):1142–1144, August 1969.
- [156] J. E. Rowe, G. K. Wertheim, and D. M. Riffe. Silicon (2p) surface core-level line shape of $si(111)-B$. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(3):1020–1025, 1991.
- [157] Ingolf Ruge, Hermann Mader, Walter Heywang, and Rudolf Müller. *Halbleiter-Technologie*. Springer, 1991.
- [158] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *J. Appl. Phys.*, 68(3):1272–1281, August 1990.
- [159] Yoshikazu Homma, Noriyuki Aizawa, and Toshio Ogino. Ultra-Large-Scale Step-Free Terraces Formed at the Bottom of Craters on Vicinal Si(111) Surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 2B):L241–L243, 1996.

-
- [160] Kee-Chul Chang and Jack M. Blakely. Arrays of widely spaced atomic steps on Si(111) mesas due to sublimation. *Surface Science*, 591(1-3):133 – 141, 2005.
- [161] Doohan Lee, Jack M. Blakely, Todd W. Schroeder, and J. R. Engstrom. A growth method for creating arrays of atomically flat mesas on silicon. *Applied Physics Letters*, 78(10):1349–1351, 2001.
- [162] W.F. Chung, K. Bromann, and M.S. Altman. The transition to step flow growth on the clean and surfactant covered Si(111) surface studied by in-situ leem. *International Journal of Modern Physics B*, 16(28-29):4353–4362, 2002.
- [163] A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, and A. L. Aseev. Direct uhv rem observation of the behaviour of monatomic steps on the silicon (111) surface. *physica status solidi (a)*, 146(1):251–257, 1994.
- [164] A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, and A.L. Aseev. In situ reflection electron microscope observation of two-dimensional nucleation on Si(111) during epitaxial growth. *Thin Solid Films*, 281-282(0):20–23, August 1996.
- [165] H. Hibino, C.-W. Hu, T. Ogino, and I. S. T. Tsong. Diffusion barrier caused by 1x1 and 7x7 on si(111) during phase transition. *Physical Review B*, 64(24):245401, November 2001.
- [166] J. B. Hannon, J. Tersoff, M. C. Reuter, and R. M. Tromp. Influence of supersaturation on surface structure. *Physical Review Letters*, 89(26):266103, December 2002.
- [167] M. Hoshino, Y. Shigeta, K. Ogawa, and Y. Homma. STM and SEM studies on the character of triangular Si(111)-7x7 domains formed in quenched Si(111) surface. *Surface Science*, 365(1):29–37, September 1996.
- [168] H. Hibino, Y. Homma, C.-W. Hu, M. Uwaha, T. Ogino, and I.S.T. Tsong. Structural and morphological changes on surfaces with multiple phases studied by low-energy electron microscopy. *Applied Surface Science*, 237(1-4):51–57, October 2004.
- [169] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, and W. Telieps. Low-energy electron microscopy of semiconductor surfaces. *Journal of*

- Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(3):1007–1013, 1991.
- [170] T. Irisawa, Y. Arima, and T. Kuroda. Periodic changes in the structure of a surface growing under MBE conditions. *Journal of Crystal Growth*, 99(1-4):491 – 495, 1990.
- [171] Herbert B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729–4733, 1977.
- [172] W. B. Joyce and R. W. Dixon. Analytic approximations for the fermi energy of an ideal fermi gas. *Applied Physics Letters*, 31(5):354–356, 1977.
- [173] Silke Steingrube, Otwin Breitenstein, Klaus Ramspeck, Stefan Glunz, Andreas Schenk, and Pietro P. Altermatt. Explanation of commonly observed shunt currents in c-Si solar cells by means of recombination statistics beyond the shockley-read-hall approximation. *Journal of Applied Physics*, 110(1):014515, 2011.
- [174] A Kaminski, J. J Marchand, and A. Laugier. Non ideal dark i-v curves behavior of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51:221–231, February 1998.
- [175] Andreas Schenk and Ulrich Krumbein. Coupled defect-level recombination: Theory and application to anomalous diode characteristics. *J. Appl. Phys.*, 78(5):3185–3192, September 1995.
- [176] Y. Garino, T. Teraji, A. Lazea, and S. Koizumi. Forward tunneling current in 111-oriented homoepitaxial diamond p-n junction. *Diamond and Related Materials*, 21(0):33–36, January 2012.
- [177] Dawei Yan, Hai Lu, Dunjun Chen, Rong Zhang, and Youdou Zheng. Forward tunneling current in GaN-based blue light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 96(8):083504, 2010.
- [178] Péter Deák,  Gali, and Peter Pichler. Quantum mechanical studies of boron clustering in silicon. In Wolfgang E. Nagel, Michael Resch, and Willi Jager, editors, *High Performance Computing in Science and Engineering' 05*, pages 257–267. Springer Berlin Heidelberg, 2006.

- [179] David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, 2002.
- [180] R. L. Headrick, A. F. J. Levi, H. S. Luftman, J. Kovalchick, and L. C. Feldman. Electrical conduction in the $\text{si}(111)\text{:b-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ/\text{a-Si}$ interface reconstruction. *Physical Review B*, 43(18):14711–14714, June 1991.
- [181] A.V. Zotov, F. Wittmann, J. Lechner, S.V. Ryzhkov, V.G. Lifshits, and I. Eisele. Formation of buried a-Si/Al/Si, a-Si/Sb/Si and a-Si/B/Si interfaces and their electrical properties. *Journal of Crystal Growth*, 157(1-4):344–348, December 1995.
- [182] B. E. Weir, L. C. Feldman, D. Monroe, H.-J. Grossmann, R. L. Headrick, and T. R. Hart. Electrical characterization of an ultra-high concentration boron delta-doping layer. *Appl. Phys. Lett.*, 65(6):737–739, August 1994.
- [183] S.E. Thompson, M. Armstrong, C. Auth, M. Alavi, M. Buehler, R. Chau, S. Cea, T. Ghani, G. Glass, T. Hoffman, C.-H. Jan, C. Kenyon, J. Klaus, K. Kuhn, Zhiyong Ma, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, B. Obradovic, R. Nagisetty, Phi Nguyen, S. Sivakumar, R. Shaheed, L. Shifren, B. Tufts, S. Tyagi, M. Bohr, and Y. El-Mansy. A 90-nm logic technology featuring strained-silicon. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 51(11):1790 – 1797, nov. 2004.
- [184] N. Mohta and S.E. Thompson. Mobility enhancement. *Circuits and Devices Magazine, IEEE*, 21(5):18 – 23, sept.-oct. 2005.
- [185] J.-M. Baribeau and S. J. Rolfe. Characterization of boron-doped silicon epitaxial layers by x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 58(19):2129–2131, 1991.
- [186] H. Holloway and S. L. McCarthy. Determination of the lattice contraction of boron-doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 73(1):103–111, 1993.
- [187] Jiangbao Wang, Qiang Xu, Jian Yuan, Fang Lu, Henghui Sun, and Xun Wang. Effect of rapid thermal annealing on the strain relaxation in heavily boron doped silicon epitaxial layer. *Journal of Applied Physics*, 77(7):2974–2977, 1995.

- [188] E. F. Schubert. *Doping in III-V Semiconductors*. Cambridge University Press, 1993.

Publikationsverzeichnis

Im Rahmen dieser Arbeit bereits erschienene Publikationen:

1. J. Krügener, H.J. Osten, and A. Fissel. Ultraviolet photoelectron spectroscopic study of boron adsorption and surface segregation on Si(111). *Physical Review B*, 83:205303, 2011.
2. A. Fissel, J. Krügener, and H.J. Osten. Towards controlled molecular beam epitaxial growth of artificially stacked Si: Study of boron adsorption and surface segregation on Si(111). *Journal of Crystal Growth*, 323:144-149, 2011.
3. A. Fissel, J. Krügener, D. Schwendt, and H.J. Osten. Role of boron and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -B surface defects on the growth mode of Si on Si(111): A photoemission and electron diffraction study. *physica status solidi (a)*, 207:245-253, 2010.
4. A. Fissel, J. Krügener, and H.J. Osten. Influence of boron on the initial stages of Si molecular beam epitaxy on Si(1 1 1) studied by reflection high-energy electron diffraction. *Surface Science*, 603:477-481, 2009.

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Konferenzbeiträge:

1. J. Krügener, H.J. Osten, and A. Fissel. Formation of large step-free areas on Silicon. Deutscher MBE-Workshop 2011, 05. - 06.10.2011, Jerusalemkirche, Berlin, Germany.
2. J. Krügener, H.J. Osten, and A. Fissel. Nano engineering at artificial structures. LNQE Nanoday 2010, 30.09.2010, Leibniz Universität Hannover, Hannover, Germany.
3. A. Fissel, J. Krügener, and H.J. Osten. Towards controlled molecular beam epitaxial growth of artificially layered Si structures. 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2010), 22. - 27.08.2010, Berlin, Germany.

4. J. Krügener, H.J. Osten, and A. Fissel. Influence of surface preparation conditions on the surface defect structure of boron-covered Si(111): An ultraviolet photoelectron spectroscopy study. 37th Conference on the Physics and Chemistry of Surface and Interfaces (PCSI), 10. - 14.01.2010, Santa Fe, New Mexico, USA.
5. A. Fissel, J. Krügener, D. Schwendt, and H.J. Osten. Role of boron and surface defects on the growth mode of Si on Si(111): A photoemission and electron diffraction study. 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12), 05. - 10.06.2009, Weimar, Germany.
6. A. Fissel, J. Krügener, E. Bugiel, T. Block, and H.J. Osten. Molecular beam epitaxial growth of Si on heavily boron-doped Si(111) surface: From initial stages to the growth of Si polytypes. International Conference on Electronic Materials (ICEM)/2008 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices (COMMAD 08), July/August 2008, Sydney, Australia.

Sonstige Publikationen:

1. R. Dargis, A. Fissel, D. Schwendt, E. Bugiel, J. Krügener, T. Wietler, A. Laha, and H.J. Osten. Epitaxial Growth And Thermal Stability Of Silicon Layers On Crystalline Rare-Earth Metal Oxides. *Vacuum*, 85:523-526, 2010.
2. A. Fissel, R. Dargis, E. Bugiel, D. Schwendt, T. Wietler, J. Krügener, A. Laha, and H.J. Osten. Single-crystalline Si grown on single-crystalline Gd_2O_3 by modified solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 518:2546-2550, 2010.
3. S. Teichert, L. Wilde, J. Krügener, C. Baetz, and J. von Borany. High temperature XRD and electrical measurements on PCRAM materials. Biannual Report 2007/2008, Wissenschaftlich-Technische Berichte FZD, 517:29-32, 2009.

Sonstige Konferenzbeiträge:

1. T.F. Wietler, J. Ruhkopf, E.P. Rugeramigabo, D. Tetzlaff, J. Krügener, E. Bugiel, and H.J. Osten. Surfactant-Mediated Epitaxy of Germanium on Vicinal Silicon Substrates. 7th International Conference on Si Epitaxy and Heterostructures 2011, 28.08. - 01.09.2011, Leuven, Belgium.

2. J. Ruhkopf, T.F. Wietler, E.P. Rugeramigabo, D. Tetzlaff, J. Krügener, E. Bugiel, and H.J. Osten. Surfactant-mediated epitaxy of germanium layers on vicinal silicon substrates. DPG Frühjahrstagung 2011, 13. - 18.03.2011, Dresden, Germany.
3. R. Dargis, A. Fissel, D. Schwendt, E. Bugiel, J. Krügener, T.F. Wietler, A. Laha, and H.J. Osten. Epitaxial Growth of Silicon on Rare-Earth Metal oxide. 4th Symposium on Vacuum based Science and Technology, 21. - 23.09.2009, Koszalin- Kolobrzeg, Poland.
4. A. Fissel, R. Dargis, E. Bugiel, J. Krügener, T.F. Wietler, D. Schwendt, A. Laha, and H.J. Osten. Epitaxial Gd_2O_3 on strained $Si_{1-x}Ge_x$ layers: Growth and electrical characterization. E-MRS 2009, Symposium I, June 2009, Strassbourg, France.

Lebenslauf

Name	Jan Krügener
geboren am	02.02.1982
in	Hannover
seit 10/2008	wissenschaftlicher Mitarbeiter an Insitut für Materialien und Bauelemente der Elektronik an der Leibniz Universität Hannover
09/2008	Abschluss als Diplom-Ingenieur Diplomarbeit: "Epitaxie und elektrische Charakterisierung niedrig-dimensionaler Schichtstrukturen auf Silizium"
10/2002 - 09/2008	Studium der Elektrotechnik an der Leibniz Universität Hannover
11/2001 - 09/2002	Zivildienst
2001	Abitur am Fachgymnasium Technik Hannover

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben.

Herrn Prof. Andreas Fissel danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, für viele fruchtbare Gespräche und Anregungen sowie für seine fortwährende Unterstützung.

Herrn Prof. Christoph Tegenkamp danke ich für die Übernahme des Koreferates und Herrn Prof. H. Jörg Osten für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Tobias Wietler für die Diskussionen, Korrekturen und Hilfestellungen bedanken.

Den Herrn Dipl.-Ing. Dominik Tetzlaff und Herrn Dipl.-Phys. Dominik Schwendt für ihre moralische Unterstützung.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Eberhard Bugiel, für alle TEM-Aufnahmen bedanken.

Den Herrn Dipl.-Ing. Oliver Kerker und Guido Glowatzki für die Unterstützung wenn wieder einmal die Tücken der Technologie zugeschlagen haben. Den Herrn Hartmut Schwartz, Herrn Bernd Koch und Herrn Detlef Zech danke ich für ihre Hilfe und ihre Geduld mit mir.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken, insbesondere meiner Frau Susan und meiner Tochter Mia für ihre Unterstützung und Liebe.