

**Strukturbestimmung an ultradünnen SiO₂-Filmen auf
4H-SiC(0001) mittels Photoelektronenspektroskopie
und -beugung**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Mark Schürmann

Juli 2005

Erster Gutachter: Prof. Dr. C. Westphal
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Weber
Dritter Gutachter: Prof. Dr. K. Horn
Tag der mündlichen Prüfung: 29.08.2005

Inhaltsverzeichnis

Einführung	1
1 Physikalische Konzepte	7
1.1 Photoemissionsspektroskopie	7
1.2 Photoelektronenbeugung	13
1.3 Auswertung der Spektren und Beugungsmuster	22
1.4 Vergleich zwischen Experiment und Simulation	27
2 Experimenteller Aufbau	33
2.1 Goniometer	34
2.2 Elektronenstrahlverdampfer	36
2.3 Strahllinie U41-PGM bei BESSY II	37
3 Grundlagen zum untersuchten Material	39
3.1 Siliziumkarbid	39
3.2 Terminierung der hexagonalen Siliziumkarbidoberflächen	41
3.3 Siliziumoxid/Siliziumkarbid-Grenzschicht	42
4 Experimentelle Untersuchungen	51
4.1 Probenpräparation	51
4.2 XPS-Untersuchungen der oxidierten Oberflächen	55
4.3 Polarwinkelabhängigkeit der XPS-Intensität	59
4.3.1 Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten im Modell eines geschlossenen Siliziumoxidfilms	61
4.3.2 Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten im Modell einer teilweise mit Siliziumoxid bedeckten Oberfläche	63
4.4 Auswertung der Photoelektronenbeugungsdaten	66

4.4.1	Vergleich der experimentellen Photoelektronenbeugungsdaten . . .	67
4.4.2	Simulationsrechnungen und R-Faktor-Analysen	73
4.4.2.1	Si ⁺ -Komponente	74
4.4.2.2	SiO ₂ -Komponente	80
4.4.2.3	SiC-Komponente	89
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	98

Einführung

Siliziumkarbid ist ein Halbleitermaterial, welches nicht natürlich auf der Erde gefunden wird. Entdeckt wurde es im Jahre 1824 von Jöns Jakob Berzelius [1] im Rahmen seiner Arbeiten zur Diamantsynthese. Die Herstellung in größeren Mengen begann im Jahre 1890 unter dem (im Jahre 1893 geschützten) Namen Carborundum. Carborundum ist ein Schleifmittel, das noch heute breite Verwendung findet. Der Herstellungsprozeß wurde von Edward Goodrich Acheson entwickelt, der das bei dem so genannten Acheson-Prozeß [2] entstehende Material als Silizid des Kohlenstoffs bezeichnete. Er entdeckte es im Zuge seiner Suche nach einem Ersatz für Diamant und anderer Schleifmaterialien, die bis dahin verwendet wurden. Im Jahre 1893 entdeckte Henri Moissan erstmals natürliches Siliziumkarbid [3] in einem Meteoriten, der im Diablo Canyon in Arizona (USA) gefunden wurde. Nach ihm wurde das Mineral später Moissanit genannt und wird unter diesem Namen heute als synthetisch hergestellter Edelstein verkauft.

Im Jahre 1907 beobachtete der englische Ingenieur Henry Joseph Round zum ersten mal Elektroluminiszenz in einem Stück Siliziumkarbid [4] und schuf damit die erste LED. Ihre Lichtintensität war allerdings gering und der Umgang mit SiC so schwierig, daß die Forschungen auf diesem Gebiet bald eingestellt wurden und es lange Zeit keine Fortschritte mehr gab. Qualitativ hochwertige SiC Kristalle waren erst ab 1955 verfügbar. Sie wurden mittels des nach J. A. Lely benannten Lelyverfahrens [5] hergestellt. Dieses Verfahren ermöglichte erstmals die Herstellung qualitativ hochwertiger SiC-Einkristalle und sorgte für neues Interesse an diesem Material. Allerdings sind die bei diesem Verfahren entstehenden Einkristalle von unregelmäßiger Form und wachsen sehr langsam. Mit der Entdeckung des „verbesserten Lelyverfahrens“ im Jahre 1978 durch Tairov und Tsvetkov [6] wurde erstmals die Herstellung von hochwertigen Siliziumkarbidwafern in für industrielle Anwendungen geeigneter Geschwindigkeit und Güte möglich. Das führte zu einem Aufleben des Interesses an diesem Material, das nun für kommerzielle Anwendungen in Betracht kam. Die ersten kommerziell erhältlichen blauen Leuchtdioden wurden Anfang der 1990er

Jahre aus SiC hergestellt und SiC dient noch heute als Substratmaterial für blaue LEDs aus GaN, die leuchtstärker sind.

Des Weiteren werden Detektoren und Bauelemente aus SiC heute dort eingesetzt, wo die Siliziumtechnik an ihre Grenzen stößt. SiC ist relativ inert und strahlenresistent. Bauelemente auf SiC-Basis funktionieren noch bei hohen Temperaturen, hohen Frequenzen und hohen Spannungen. Darüber hinaus ist SiC ein wichtiges Material für optoelektronische Anwendungen im kurzwelligen Bereich. In jüngster Zeit öffneten Fortschritte in der Produktionstechnologie großer, qualitativ hochwertiger Siliziumkarbidkristalle neue Perspektiven für die Anwendung in kommerziellen Siliziumkarbidbauelementen [7]. Nakamura und Mitarbeiter entwickelten eine neue Methode des Wachstums großer Siliziumkarbideinkristalle, die die Anzahl der Versetzungen und anderer Defekte gegenüber dem verbesserten Lelyverfahren deutlich reduziert und gleichzeitig die Herstellung großer Substrate erlaubt [8].

Bei allen vielversprechenden Eigenschaften und allen Vorteilen, die Siliziumkarbid gegenüber Silizium bietet: Die Technik zur Herstellung von Bauelementen auf seiner Basis steckt noch in den Kinderschuhen. Anwendungen sind noch so teuer, daß sie sich nur bei besonderen Anforderungen wirtschaftlich lohnen und der Vorsprung der Siliziumtechnologie aufgrund der langjährigen intensiven Forschung ist gewaltig. Um Siliziumkarbid ein breiteres Anwendungsspektrum zu erschließen, ist es daher wichtig, die Entwicklungs- und Produktionskosten möglichst gering zu halten, indem möglichst viel der bereits existierenden Infrastruktur zur Silizium- und/oder Galliumarsenidbearbeitung verwendet wird. Diese Schritte sind zum Beispiel das Dotieren, die Kontaktierung, das Ätzen von Strukturen und auch die Herstellung von Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistoren (MOSFETs), um den Bau von integrierten Schaltkreisen zu ermöglichen. Bei letzterem sollte prinzipiell der Schritt zur Übertragung der Siliziumtechnologie auf Siliziumkarbid besonders einfach sein. Die isolierende Oxidschicht im MOSFET wird bei der Produktion von Siliziumbauelementen durch Oxidation des Siliziums in Sauerstoffatmosphäre hergestellt.

Für Siliziumkarbid sollte das ebenso funktionieren, denn wie beim Silizium kann durch Erhitzen des Materials in Sauerstoff eine SiO_2 -Schicht erzeugt werden. In der Praxis kommt es jedoch zu Schwierigkeiten, die hauptsächlich in der, im Vergleich zu Silizium deutlich schlechteren, Qualität der Grenzfläche begründet sind. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Nähe der Grenzfläche ist etwa um einen Faktor von 100 geringer als im Siliziumkarbidvolumen, während in Silizium-MOSFETs der Verlust nur einen Faktor von etwa 2 beträgt [9]. Durch diese starke Einschränkung sind Siliziumkarbid-MOSFETs heute

bei weitem noch nicht so vorteilhaft, wie sie es sein könnten. Ein weiteres Problem können Leckströme oder leichte Verschiebungen der Schwellspannung sein. Die Ursache dafür ist, daß die SiO_2/SiC -Grenzfläche deutlich rauer ist als die SiO_2/Si -Grenzfläche und deutlich mehr Defekte aufweist, was zu einer erhöhten Zustandsdichte an der Grenzfläche, zum Tunneln von Ladungsträgern durch die Oxidschicht oder zu vermehrten Streuprozessen an Ladungen und Defekten, die an der Grenzfläche lokalisiert sind, führt. Dieser Defektreichtum wird vor allem durch den Oxidationsprozess verursacht. Bei der thermischen Oxidation von SiC zu SiO_2 muß der nun überschüssige Kohlenstoff von der Grenzfläche, an der die Reaktion stattfindet, abtransportiert werden. Dies geschieht in Form von CO , das durch die wachsende Oxidschicht nach außen entweichen muß [10]. Daher ist es essentiell, Probertemperatur und Sauerstoffdruck gut aufeinander abzustimmen, um ein günstiges Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Fluß des nachgelieferten Sauerstoffs und Abtransport des entstehenden CO zu gewährleisten. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an, in der es um die Untersuchung der Struktur der SiO_2/SiC -Grenzfläche geht. Ein besseres Verständnis der lokalen atomaren Struktur der Grenzfläche ist grundlegend für die Suche nach Methoden um glattere und defektfreiere Grenzflächen herzustellen.

Die Untersuchung der Struktur von inneren Grenzflächen ist messtechnisch eine große Herausforderung. Die Standardinstrumente der Oberflächenanalytik um atomare Auflösung zu erzielen, die Rastersondenmikroskopie (RSM) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM), sind in ihren Möglichkeiten im Wesentlichen auf die Untersuchung von Oberflächen beschränkt. Strukturen unterhalb der Oberfläche lassen sich mit ihnen nicht bzw. nur mit sehr hohem Aufwand und Einschränkungen bewerkstelligen. Die Standardstrukturbestimmungsmethoden der Festkörperphysik wie Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mitteln über einen großen Volumenbereich und eignen sich weniger zur Strukturbestimmung der Oberfläche. Benötigt werden hier sehr oberflächenempfindliche Messmethoden wie Oberflächenröntgenstreuung, die Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Röntgenphotoelektronenbeugung (XPD). In der vorliegenden Untersuchung wurde die Photoelektronenbeugung gewählt, da sie zusätzlich zur Oberflächenempfindlichkeit den Vorteil der Elementspezifität bietet. Sie erlaubt es also, sich nur genau das Signal aus den Messdaten herauszusuchen, das von Atomen stammt, die sich am zu untersuchenden Ort, der Grenzfläche zwischen Siliziumkarbidsubstrat und Siliziumoxidfilm, befinden.

Diese Arbeit beginnt in Kapitel 1 mit einer Einführung in die wichtigsten Methoden, die im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen angewandt wurden. Die experimentelle Grundlage stellt die Photoemissionsspektroskopie (Kap. 1.1) dar. Mit ihr steht eine

oberflächenempfindliche Untersuchungsmethode zur Verfügung, die Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe in den obersten Atomlagen unterhalb der Oberfläche liefern kann und durch die Möglichkeit polarwinkelabhängiger Messungen ein wertvolles Instrument zur Strukturbestimmung ist. Die in Kapitel 1.2 beschriebene Photoelektronenbeugung stellt eine Erweiterung der Möglichkeiten der Photoemissionsspektroskopie dar. Sie ermöglicht die Bestimmung der lokalen atomaren Struktur um Emitteratome in der Oberfläche herum. Einer ihrer Hauptvorteile gegenüber anderen Methoden zur Strukturbestimmung ist, daß sie keine langreichweitige Ordnung innerhalb der Probe voraussetzt und sich somit zur Untersuchung von Systemen eignet, die lediglich lokale Ordnung zeigen. Kapitel 1.3 beschäftigt sich mit der Auswertung und Aufarbeitung der experimentellen Daten. Hier wird erläutert, wie die experimentell erhaltenen Rohdaten aufgearbeitet wurden, um sie der weiteren Analyse zugänglich zu machen. Ein großer Teil der Strukturinformationen, die in den Photoelektronenbeugungsdaten enthalten sind, wird erst durch den Vergleich der experimentell gewonnenen Daten mit Simulationsrechnungen zugänglich. Diese sind auch auf modernen Personalcomputern sehr zeitaufwendig. Kapitel 1.4 beschreibt, wie dieser Vergleich, die sogenannte „R-Faktor-Analyse“, durchgeführt wurde und erläutert den Suchalgorithmus, der verwendet wurde, um trotz der langwierigen Simulationen ein schnelles Auffinden des Parametersatzes zu ermöglichen, der die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen liefert.

In Kapitel 2 werden die wichtigsten Komponenten des experimentellen Aufbaus, der für die Untersuchungen dieser Arbeit benutzt wurde, erläutert. Neben dem mit Komponenten zur Oberflächenanalytik ausgestatteten Ultrahochvakuumrezipienten waren vor allem das präzise, motorisierte Goniometer für die genaue und reproduzierbare Drehung der Siliziumkarbidproben (Kap. 2.1) und der Elektronenstrahlverdampfer für die Präparation der Siliziumkarbidoberflächen für die beschriebenen Untersuchungen unverzichtbar. Eine weitere Grundvoraussetzung war die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung an der Strahllinie U41-PGM des Elektronenspeicherrings BESSY II, die in Kapitel 2.3 kurz beschrieben wird.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen. Im ersten Teil (Kap. 3.1) werden einige Besonderheiten des Materials Siliziumkarbid erläutert und insbesondere das Phänomen der Polytypie genauer erklärt. Der zweite Teil (Kap. 3.2) befasst sich kurz mit den unterschiedlichen Möglichkeiten der Terminierung von Siliziumkarbidoberflächen. Schließlich wird im dritten Teil (Kap. 3.3) die Oxidation von Siliziumkarbidoberflächen behandelt und der aktuelle Stand der Forschung auf diesem

Gebiet zusammengefasst. Die hier zusammengetragenen Forschungsergebnisse aus den letzten Jahren bilden die Grundlage für das Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Die Ergebnisse der Untersuchung der $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}(0001)$ -Grenzfläche werden in Kapitel 4 präsentiert. Der erste Teil (Kap. 4.1) befasst sich mit der Präparation sauberer $4\text{H-SiC}(0001)$ -Oberflächen und ihrer Oxidation. Im folgenden wird dann die Charakterisierung der verschiedenen siliziumoxidbedeckten Oberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie behandelt (Kap. 4.2). Photoemissionsspektren von unterschiedlich präparierten Proben werden dargestellt und diskutiert. Im anschließenden Teil (Kap. 4.3) wird die Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten betrachtet. Zwei verschiedene Modelle wurden zur Anpassung der experimentell erhaltenen Daten genutzt, um unterschiedliche Polarwinkelabhängigkeiten zu erklären, die für Messungen an einer geordneten Silikatschicht und einem ungeordneten Siliziumoxidfilm gefunden wurden. Kapitel 4.4 beschäftigt sich schließlich mit der Auswertung der gemessenen Photoelektronenbeugungsdaten. Dabei werden zunächst Photoelektronenbeugungsmuster, die an verschiedenen Proben aufgenommen wurden, miteinander verglichen und die gefundenen Unterschiede und Gemeinsamkeiten interpretiert. Anschließend werden ausführlich die Ergebnisse des Vergleichs der experimentellen Daten mit Simulationsrechnungen vorgestellt. Dieser Vergleich wurde getrennt für Photoelektronenbeugungsmuster verschiedener Komponenten des Silizium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffphotoemissionssignals durchgeführt. Da die jeweiligen Emittieratome an unterschiedlichen Orten innerhalb der Probenoberfläche lokalisiert sind, ergibt sich eine unterschiedliche Empfindlichkeit der jeweiligen Beugungsmuster für unterschiedliche Strukturparameter. So ist es möglich, aus der Summe der Messdaten ein Gesamtbild der atomaren Struktur der $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}(0001)$ -Grenzfläche zu erhalten.

1 Physikalische Konzepte

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der 4H-SiC(0001)/SiO₂-Grenzfläche mittels Photoelektronenbeugung. Die Photoelektronenbeugung ist eine Methode, die sich sehr gut zur Untersuchung oberflächennaher, „verborgener“ Grenzflächen eignet. Ihr besonderer Vorteil liegt in ihrer chemischen Sensitivität, die es erlaubt, die Photoelektronensignale unterschiedlicher Elemente oder sogar die Signale von Atomen desselben Elements in unterschiedlichen chemischen Umgebungen voneinander zu trennen. Dies ist häufig für Grenzflächenatome der Fall, deren chemische Umgebung sich von der der Atome des Adsorbats und des Substrats unterscheidet. Weiterhin wurden LEED (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction: Beugung niederenergetischer Elektronen) und XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy: Röntgenphotoelektronenspektroskopie) zur Charakterisierung der Oberflächen benutzt.

Grundlage für die Photoelektronenbeugung ist die Photoelektronenspektroskopie. Für die Photoelektronenbeugung kommt als Erweiterung die Winkel- bzw. Energievariation hinzu. Beide Methoden sind aufgrund der geringen inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen sehr oberflächenempfindlich und eignen sich somit zum Studium des Wachstums ultradünner Filme auf Oberflächen. Im folgenden werden nun beide Methoden näher erläutert. Weiterhin gibt es einen Abschnitt, der sich mit der Auswertung der experimentell erhaltenen Daten befaßt, und einen weiteren, der den Vergleich zwischen Experiment und Simulation mittels „R-Faktor-Analyse“ behandelt.

1.1 Photoemissionsspektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Dieser Effekt wurde im Jahre 1887 von Hertz [11] entdeckt, kurz darauf von Hallwachs eingehender untersucht und beschrieben [12] und im Jahr 1905 von Einstein [13] erklärt. Materie, die mit elektromagnetischer Strahlung (sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung)

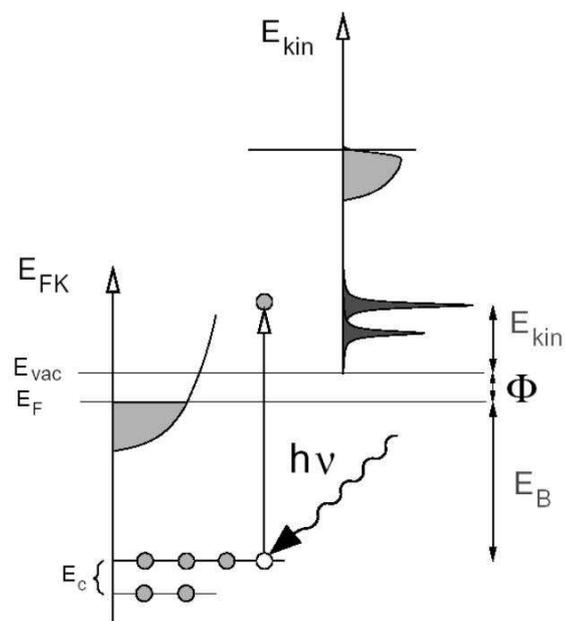
1 Physikalische Konzepte

beleuchtet wird, emittiert Elektronen, sogenannte Photoelektronen. Die Energie der einfallenden Photonen wird dabei auf in der Materie gebundene Elektronen übertragen. Die Energie des Photons wird bei diesem Vorgang in kinetische Energie des emittierten Elektrons (E_{kin}), abzüglich der zum Verlassen der Materie notwendigen Austrittsarbeit und der Bindungsenergie des Elektrons im gebundenen Ausgangszustand (E_B), transformiert:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (1.1)$$

Hierbei ist Φ die Austrittsarbeit und $h\nu$ die Energie der einfallenden Photonen. Bei monochromatischem Licht bekannter Frequenz ν und bei bekannter Austrittsarbeit des Materials ist es also möglich, durch eine Messung der kinetischen Energie emittierter Photoelektronen Rückschlüsse auf den ursprünglichen Bindungszustand zu ziehen. Auf diese Weise erlaubt die Photoemissionsspektroskopie, je nach Energie der anregenden Photonen, die Bestimmung der Bindungsenergien von Rumpfniveaus oder die Vermessung der Zustandsdichte im Valenzbereich. Skizziert ist dies in Abbildung 1.1 beispielhaft für Valenz- und Rumpfniveaus eines Festkörpers, die mit Strahlung der Photonenenergie $h\nu$ angeregt werden. Je nach verwendeter Photonenenergie unterscheidet man zwischen XPS ($h\nu \gtrsim 100$ eV) für die Rumpfniveauspektroskopie und UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie; $h\nu \lesssim 100$ eV) für die Valenzbandspektroskopie. Die Intensität des Photoelektronensignals bei einer bestimmten Energie wird bestimmt durch das Matrixelement des Übergangs vom Anfangszustand (Photon, N-Elektronensystem) in den Endzustand (angeregtes N-Elektronensystem bzw. (N-

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Photoemissionsspektroskopie aus [14]. Skizziert sind auf der linken Seite gebundene Elektronenzustände ($p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Niveaus und Valenzzustände) und auf der rechten Seite ein aus diesen Zuständen resultierendes Photoelektronenspektrum bei Bestrahlung der Probe mit Photonen der Energie $h\nu$.



1)-Elektronensystem und ein freies Elektron). Sie ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, die durch Fermis Goldene Regel beschrieben werden kann:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f^N | \Delta | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega) \quad (1.2)$$

Dabei sind w_{if} die Übergangswahrscheinlichkeit, $|\psi_f^N\rangle$ und $|\psi_i^N\rangle$ Anfangs- bzw. Endzustand des N-Elektronensystems und Δ ist die Störung durch die elektromagnetische Strahlung. E_i^N bzw. E_f^N sind die Gesamtenergien des N-Elektronensystems vor bzw. nach der Wechselwirkung. Die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. der Photoionisationsquerschnitt ist im allgemeinen am höchsten für Photonenenergien, die in der Nähe der Ionisationsenergie liegen und nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab. Diese Betrachtungsweise des Photoemissionsprozesses beruht auf einer Näherung, der sogenannten „sudden approximation“. Diese Näherung geht davon aus, daß es keinerlei oder nur vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen dem photoemittierten Elektron und den übrigen Elektronen des Systems gibt, da das emittierte Elektron sich sehr schnell von seinem Ursprungsort entfernt. In Photoelektronenspektren realer Systeme zeigt sich, daß diese Näherung in der Praxis nicht erfüllt ist; die mittels Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Spektren zeigen Vielteilcheneffekte wie Elektron-Phonon und Elektron-Elektron Wechselwirkungen. So sind beispielsweise inelastische Elektron-Elektron Stöße die Ursache für die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoemissionsspektroskopie.

Die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper kann im Minimum, je nach Material, bei etwa 3 Å bis 5 Å liegen, was der Dicke weniger Atomlagen entspricht. Die Lage des Minimums ist abhängig vom Material und liegt im Bereich von 25 eV bis 80 eV kinetischer Energie der Elektronen. Trotz der Materialabhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge ist das qualitative Verhalten dieser Größe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für alle Materialien gleich und spiegelt sich in der Universalkurve der inelastischen mittleren freien Weglänge wider. Abbildung 1.2 zeigt diese Universalkurve, in die exemplarisch Werte für einige Materialien eingezeichnet sind. Zu erkennen ist, daß die inelastische mittlere freie Weglänge für geringere kinetische Energien als der des Minimums für das jeweilige Material sehr stark ansteigt, weil die Energie des Elektrons nicht genügend groß ist, um einige Arten inelastischer Anregungen (wie zum Beispiel Plasmonenanregungen) zu verursachen. Für Energien größer der des Minimums steigt die mittlere freie Weglänge langsamer. Die Ursache für diese Zunahme ist der geringer werdende Wechselwirkungsquerschnitt für höhere kinetische Energien.

Diese inelastischen Prozesse können genutzt werden, um mit Hilfe von Photoelektro-

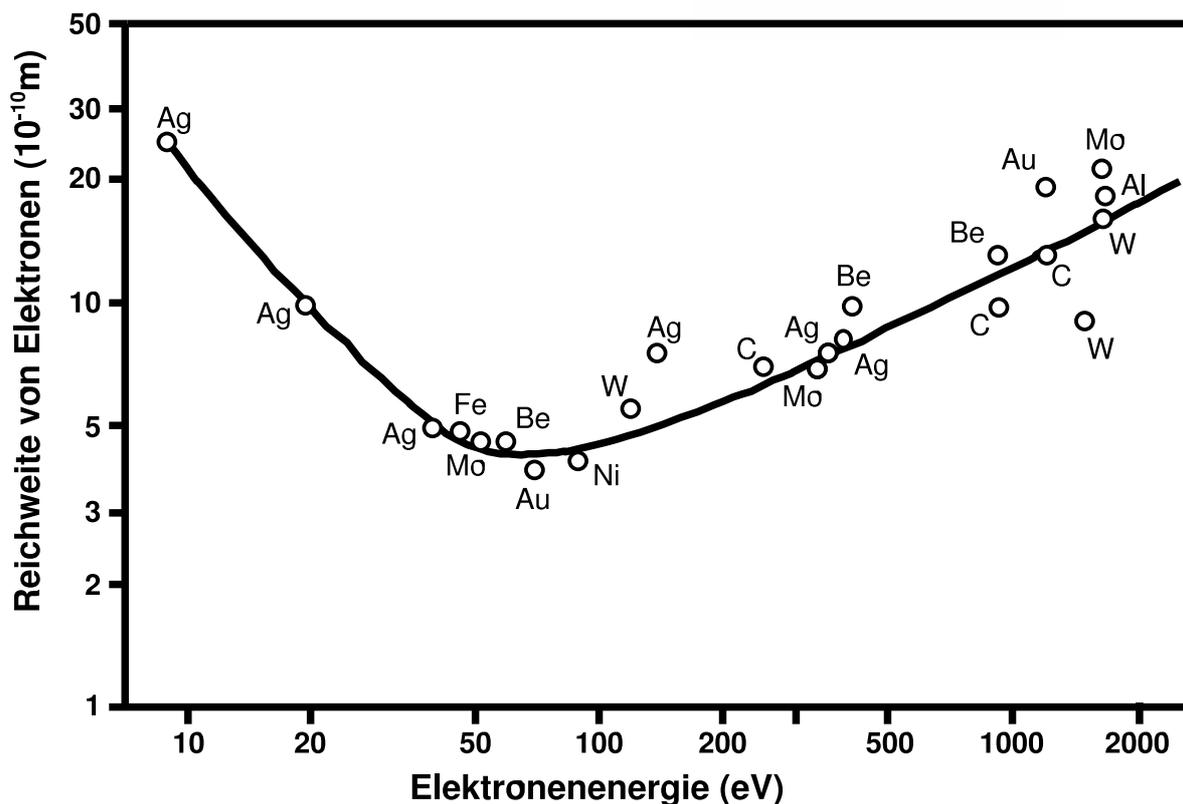


Abbildung 1.2: Universalkurve der inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern aus [15] nach [16].

nenspektroskopie die Dicke dünner Schichten auf einer Probenoberfläche zu bestimmen. Bei bekannter inelastischer mittlerer freier Weglänge ist es möglich, anhand der Dämpfung des Photoemissionssignals durch inelastische Streuung an zwischen Emitter und Detektor liegenden Atomen die Dicke der dazwischenliegenden Schicht zu bestimmen, in der die Dämpfung stattfindet. Für diese Messung genügt eine absolute Bestimmung der Photoelektronenintensität nicht, da diese außer von der Schichtdicke auch noch von weiteren Faktoren wie der Oberflächenrauigkeit, der bestrahlten Fläche, der vom Detektor akzeptierten Fläche, der Energie der Strahlung und dem Übergangsmatrixelement abhängt. Für eine quantitative Bestimmung von Schichtdicken ist es nötig, die Photoemissionsintensität in Abhängigkeit vom Austrittswinkel zu messen. Ebenfalls möglich wäre eine Variation der Photonenenergie der anregenden Strahlung, die gleichzeitig eine Variation der kinetischen Energie der Photoelektronen bedeuten würde. Letztere Vorgehensweise hat gegenüber der erstgenannten den Nachteil, daß sich mit der Photonenenergie auch der Ionisationsquerschnitt ändert. Diese Änderung müßte zur Bestimmung von Schichtdicken herausgerechnet werden. Im Bereich des Minimums der mittleren freien Weglänge (um möglichst empfindlich die Dicke atomar dünner Schichten bestimmen zu können) ist

diese Änderung allerdings sehr groß, da die Photonenenergie sich im Bereich der Ionisationsenergie des entsprechenden Rumpfniveaus bewegt. Für sehr dünne Schichten eignet sich also das Verfahren der Variation des Detektionswinkels besser zur Dickenbestimmung. Für einen dünnen Film auf einem Substrat ergibt sich z.B. folgende Abhängigkeit der Intensität des Substratsignals vom Polarwinkel Θ [16]:

$$I_S(\Theta) = I_{S,0} \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos\Theta}\right) \quad (1.3)$$

Der Polarwinkel Θ wird dabei von der Oberflächennormale aus gemessen, d bezeichnet die Dicke der Schicht und λ die inelastische mittlere freie Weglänge im Material, aus dem die Schicht besteht. Die Konstante $I_{S,0}$ beinhaltet geometrie- und geräteabhängige Faktoren (z.B. die Transmission des Analysators und die Größe von beleuchteter und detektierter Fläche auf der Probe) und materialabhängige Größen wie die Dichte der Emittieratome, die inelastische mittlere freie Weglänge im Emittiermaterial und den Wirkungsquerschnitt der Photoemission. Das Photoemissionssignal, das aus der Deckschicht stammt, weist eine andere Polarwinkelabhängigkeit auf [16]:

$$I_F(\Theta) = I_{F,0} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos\Theta}\right)\right) \quad (1.4)$$

Die Bestimmung der Schichtdicke aus einer dieser beiden Beziehungen erweist sich als schwierig, weil dazu die Konstanten, die in $I_{S,0}$ bzw. $I_{F,0}$ enthalten sind und die experimentell teilweise schwer bestimmbar sind, sehr genau bekannt sein müßten. Einfacher ist die Bestimmung aus der Polarwinkelabhängigkeit des Verhältnisses dieser beiden Intensitäten, weil sich dann die Konstanten $I_{S,0}$ und $I_{F,0}$ herauskürzen, falls es sich bei den Emittieren in Substrat und Deckschicht um Atome desselben Elements handelt:

$$\frac{I_F}{I_S}(\Theta) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos\Theta}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos\Theta}\right)} \quad (1.5)$$

Dabei ist $I_F(\Theta)$ die Intensität der aus dem Film emittierten Photoelektronen und $I_S(\Theta)$ die der aus dem Substrat stammenden.

Eine weitere herausragende Eigenschaft der Photoelektronenspektroskopie ist ihre Sensitivität für chemische Bindungen. Die elektronischen Niveaus innerhalb eines Atoms verschieben sich in Abhängigkeit von seiner chemischen Umgebung aufgrund von Ladungstransfers. Besonders stark beeinflußt werden die Valenzzustände, die direkt an der

chemischen Bindung beteiligt sind, aber auch die Energieniveaus der Rumpfelektronen verschieben sich. Im Photoelektronenspektrum lassen sich daher, bei genügend hoher spektraler Auflösung des Experiments, die Signale von Emitteratomen desselben Elements in unterschiedlichen chemischen Umgebungen voneinander trennen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Abgebildet ist ein Röntgenphotoemissionsspektrum einer Siliziumprobe, die mit einem dünnen Siliziumoxidfilm bedeckt war. Das Spektrum zeigt die Si^0 genannte Emissionslinie ($\text{Si } 2p_{1/2} + \text{Si } 2p_{3/2}$) des reinen Siliziums aus dem Siliziumsubstrat und vier chemisch verschobene Komponenten (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+}), die von Siliziumemitteratomen stammen, die eine bis vier chemische Bindungen zu Sauerstoffatomen aufweisen. Das Photoemissionsspektrum enthält also Informationen über die chemische Umgebung der Emitteratome. Auch unterschiedliche Abstände zu den nächsten Nachbaratomen aufgrund des Symmetriebruchs an Oberflächen lassen sich auf diese Weise mittels Photoelektronenspektroskopie studieren. Die entsprechende Verschiebung der Emissionslinien wird in dem Fall „Surface Core-Level Shift“ (dt.: Oberflächenrumpfniveaushift) genannt.

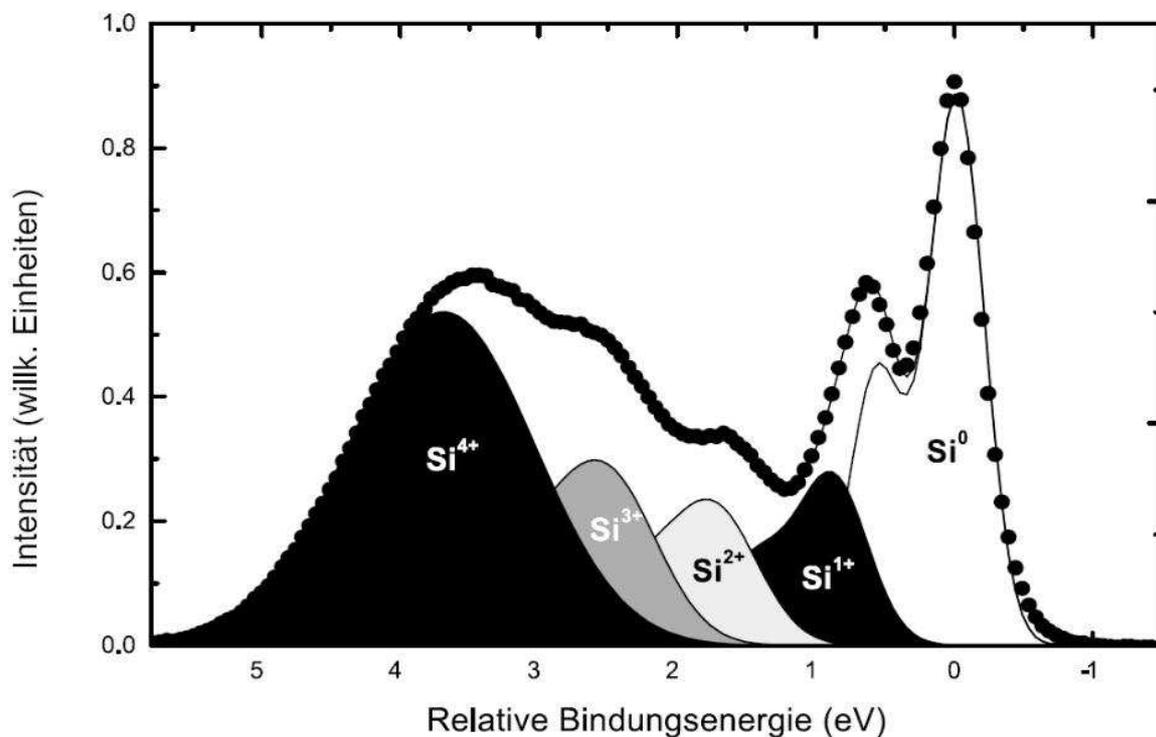


Abbildung 1.3: Chemisch verschobene $\text{Si } 2p_{1/2}$ und $\text{Si } 2p_{3/2}$ Photoemissionslinien im Spektrum einer oxidierten $\text{Si}(111)$ -Probe aus [17].

1.2 Photoelektronenbeugung

Die Photoelektronenbeugung ist eine Messmethode zur Bestimmung der lokalen atomaren Struktur einer Probe. Sie beruht auf der Photoelektronenspektroskopie: emittierte Photoelektronen können vor dem Verlassen der Probe an Nachbaratomen elastisch gestreut werden. Mit Hilfe einer winkelaufgelösten Messung der Photoelektronenintensität läßt sich diese Streuung beobachten und es lassen sich Rückschlüsse auf die lokale atomare Struktur in der Umgebung der Emittieratome ziehen. Die vom Emittieratom kommenden Elektronen lassen sich als Elektronenwelle beschreiben, deren Ausbreitung durch Nachbaratome des Emitters gestört wird und die somit Beugungseffekte erfährt (Abb. 1.4). Am Detektionsort kann dann die Interferenz zwischen Anteilen der Elektronenwelle beobachtet werden, die unterschiedliche Wege zurückgelegt und unterschiedliche Streuprozesse durchlaufen haben. Im dort aufgestellten Detektor wird die Intensität der Elektronenwelle

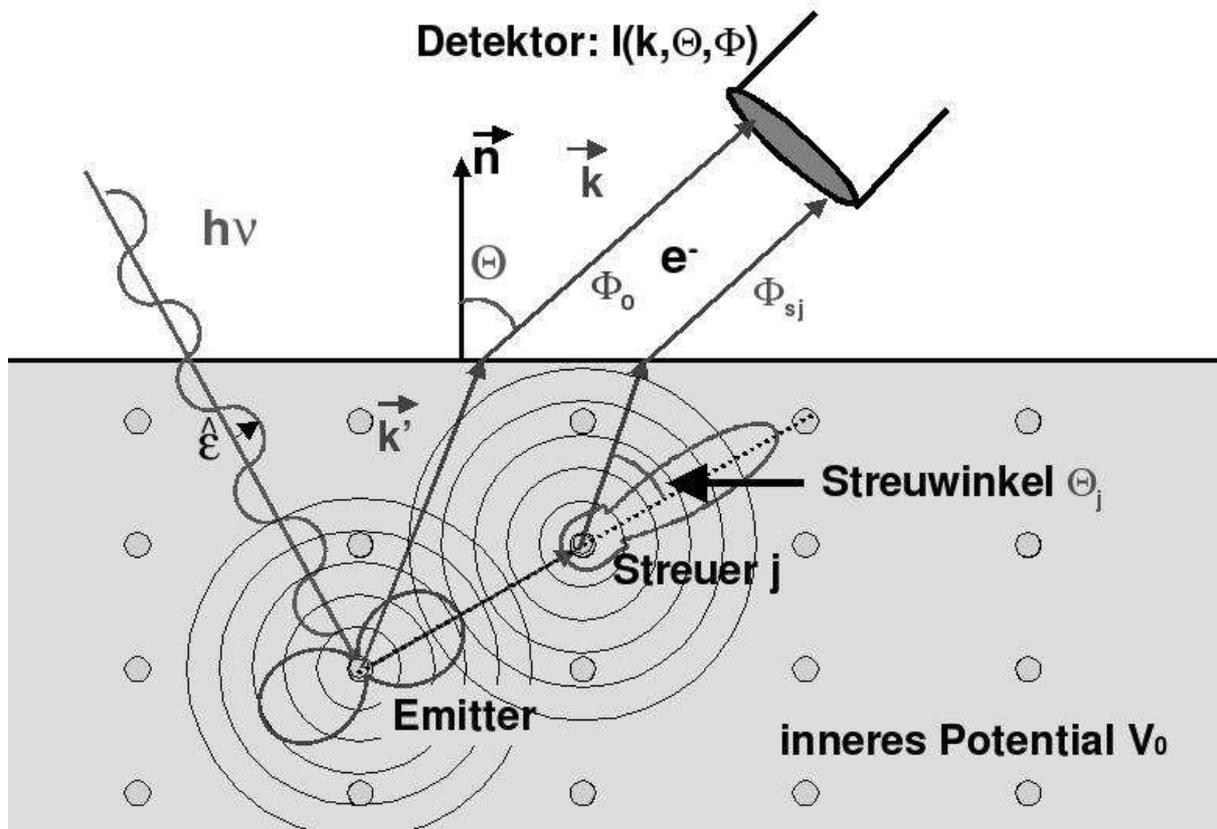


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Photoelektronenbeugung.

gemessen, dabei geht die Information über die Phase der Elektronenwelle verloren:

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi_0(\vec{k}) + \sum_j \Psi_j(\vec{k}) \right|^2 \quad (1.6)$$

Dabei ist I die gemessene Photoelektronenintensität (in Abhängigkeit vom Wellenvektor \vec{k}) und Ψ die Wellenfunktion der Elektronenwelle. Ψ_0 symbolisiert die Primärwelle und die Funktionen Ψ_j die gestreuten Anteile der Welle, die unterschiedliche Wege zurücklegen und daher am Beobachtungsort einen Phasenunterschied aufweisen. Gleichung 1.6 läßt sich auch schreiben als:

$$I(E, \Theta, \Phi) = \left| \Psi_0(E, \Theta, \Phi) + \sum_j \Psi_j(E, \Theta, \Phi) \right|^2 \quad (1.7)$$

wobei E die kinetische Energie der Elektronen und Θ und Φ den Austrittswinkel der Elektronen angeben. Photoelektronenbeugungseffekte lassen sich also durch Variation der kinetischen Energie der Photoelektronen (realisiert mittels Variation der Energie der anregenden Strahlung) und/oder durch Variation des Beobachtungswinkels beobachten. Im Experiment wird gewöhnlich aus Praktikabilitätsgründen entweder die energieabhängige Intensitätsvariation bei einer kleinen Zahl von Emissionswinkeln gemessen (in dem Fall spricht man von energieabtastender Photoelektronenbeugung, engl.: „scanned-energy mode“, oft auch als PED für „**p**hotoelectron **d**iffraction“ bezeichnet) oder die winkelabhängige Intensitätsvariation bei einer kleiner Zahl von kinetischen Energien oder sogar nur bei einer kinetischen Energie der Photoelektronen (in dem Fall spricht man von winkelabtastender Photoelektronenbeugung, engl.: „scanned-angle mode“, oft als XPD für „**x**-ray **p**hotoelectron **d**iffraction“ bezeichnet). Beide Meßmethoden haben unterschiedliche Vor- und Nachteile:

Energieabtastende Photoelektronenbeugung: Voraussetzung für die Anwendung dieses Meßmodus' ist die Verfügbarkeit von Röntgenstrahlung im weichen Röntgenbereich, die kontinuierlich durchstimmbar ist. Bislang ist das nur an Meßplätzen an Elektronenspeicherringen der Fall. Dieser Modus eignet sich sehr gut zur Bestimmung von Adsorptionsplätzen von Adsorbaten auf Oberflächen [18]. Da die Detektorposition im Experiment konstant gehalten und nur die Wellenlänge der Photoelektronenwelle variiert wird und da bei Emission aus den Adsorbatatomen oder -molekülen hauptsächlich Rückwärtsstreuung am Substrat zur Photoelektro-

nenbeugung beiträgt, werden beobachtete Intensitätsmodulationen zum überwiegenen Teil durch Änderung des Phasenunterschieds (Änderung der Wellenlänge bei gleich bleibender Weglängendifferenz) hervorgerufen. Dadurch lassen sich sehr genau die Abstände zu den obersten Substratatomen bestimmen. Eine Erweiterung dieses Modus' ist die sogenannte Projektionsmethode [19, 20]. Sie beruht darauf, daß eine in Rückstreugeometrie gemessene energieabtaastende Photoelektronenbeugungskurve eine starke, charakteristische Oszillation zeigt. Dieses Verhalten läßt sich auch in Einfachstreuungssimulationen sehr gut reproduzieren, da es hauptsächlich durch Rückwärtsstreuung verursacht wird. Gemessene Photoelektronenbeugungskurven zeigen bei Projektion auf mit Einfachstreuung berechnete Kurven, in denen die Position eines einzigen Rückstreuers relativ zum Emittieratom in den drei Ortskoordinaten variiert wird, einen hohen Projektionskoeffizienten, falls das Streueratom sich an einer Position befindet, an der sich auch in der Probe ein Streueratom befindet. So lassen sich Rückschlüsse auf die Positionen der nächsten Nachbarn in der obersten Substratlage ziehen:

$$c(\vec{r}) = \int_k \chi_E(k) \chi_S(k, \vec{r}) dk \quad (1.8)$$

Dabei sind χ_E und χ_S die experimentell bestimmte und die simulierte Modulationsfunktion der Photoelektronenbeugungsintensität, \vec{r} der Ort des Rückstreuers relativ zum Emittier und k der Betrag des Wellenvektors. Wird dieses Verfahren mit mehreren, unter verschiedenen Emissionswinkeln aufgenommenen, Photoelektronenbeugungskurven durchgeführt, können aus der Summe der Ergebnisse recht zuverlässig die Positionen der nächsten Nachbarn in der obersten Substratlage mit einer Genauigkeit von etwa $0,2 \text{ \AA}$ erhalten werden. Zu den Nachteilen dieses Modus' zählt, daß sich aus den gemessenen Photoelektronenbeugungsdaten ohne Hinzuziehen von Simulationsrechnungen keine Aussage über die untersuchte Probe treffen läßt. Mit der kinetischen Energie der Photoelektronen ändert sich auch ihre inelastische mittlere freie Weglänge und somit die Informationstiefe der Messung während des Experiments, was bei der Analyse der Daten berücksichtigt werden muß.

Winkelabtastende Photoelektronenbeugung: Für diesen Meßmodus genügt die Verfügbarkeit monochromatischer Röntgenstrahlung fester Photonenenergie. Winkelabtastende Photoelektronenbeugung steht daher auch im Labor mit konventionellen Laborröntgenquellen zur Verfügung. Ihre besondere Stärke liegt in der Bestimmung von Bindungsrichtungen. Dabei wird ausgenutzt, daß der Streufaktor bei der Elek-

tronenstreuung stark anisotrop ist. Der Realteil des komplexen Streufaktors hat ein starkes Maximum in der nullten Ordnung (Streuung in Vorwärtsrichtung). Für hohe kinetische Energien ($E_{kin} \gtrsim 300 \text{ eV}$) findet fast ausschließlich Vorwärtsstreuung statt und der Streufaktor fällt für Winkel größer als Null Grad sehr steil ab. Als Beispiel ist in Abbildung 1.5 der Realteil des komplexen Streufaktors von Silizium für verschiedene kinetische Energien der gestreuten Elektronen zu sehen. Vorwärtsstreuung dominiert vor allem für Elektronenenergien oberhalb von etwa 200 eV, ist aber auch bei niedrigeren kinetischen Energien noch deutlich ausgeprägt. Durch Variation des Detektionswinkels erhält man daher eine stark erhöhte Intensität in den Richtungen, in denen es zwischen Detektor und Emitteratom noch ein Streueratom gibt. Aus Maxima im Photoelektronenbeugungsmuster läßt sich somit direkt auf die Streugeometrie innerhalb der Probe schließen. Wenngleich für ein genaueres Verständnis der gemessenen Beugungsintensitäten auch hier der Vergleich mit Simulationsrechnungen unter Einbeziehung von Vielfachstreuung notwendig ist, lassen sich wichtige Informationen doch in diesem Fall schon direkt dem Beugungsmuster

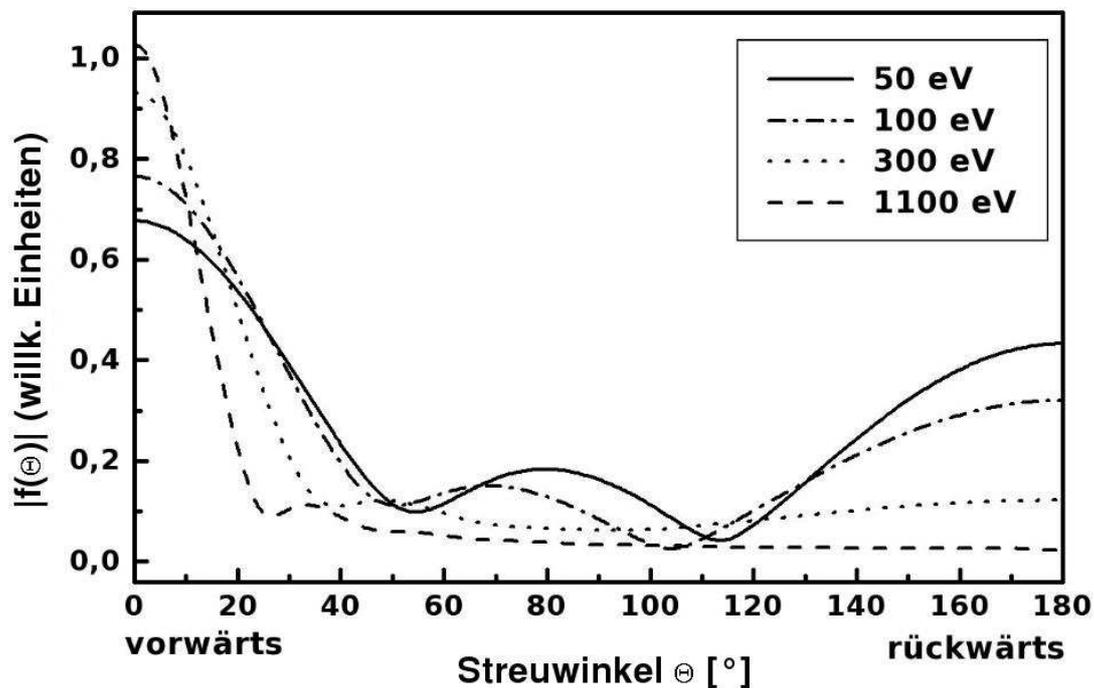


Abbildung 1.5: Amplitude des komplexen Streufaktors von Silizium bei verschiedenen Elektronenenergien in Abhängigkeit vom Streuwinkel. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm PWASCH [21].

entnehmen. Winkelabtastende Messungen bei niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen ($E_{kin} \lesssim 100 \text{ eV}$) erlauben diese Interpretation aufgrund des dort schon wesentlich isotroperen Streufaktors nicht. Dafür sind sie sehr empfindlich für die lokale atomare Struktur um das Emittieratom herum, da die inelastische mittlere freie Weglänge der genutzten Photoelektronen nahe ihres Minimalwerts der inelastischen mittleren freien Weglänge liegt.

Alle winkelabtastenden Photoelektronenbeugungsmessungen bieten den Vorteil, daß sich aufgrund der Probensymmetrie, die sich auch in den Photoelektronenbeugungsdaten widerspiegelt, systematische Meßfehler wie eine unterschiedlich hohe Photoelektronenintensität unter verschiedenen Emissionswinkeln (z.B. aufgrund einer fehlorientierten Probe oder unterschiedlich gut geordneter Bereiche auf der Probe) leicht erkennen und gegebenenfalls korrigieren lassen und daß sich unter Ausnutzung der Probensymmetrie redundante Messwerte nutzen lassen, um die Zählstatistik der Messung zu verbessern. Ein Nachteil dieses Modus' gegenüber dem energieabtastenden ist, daß es häufig schwieriger ist, Bindungslängen quantitativ zu bestimmen, da Vorwärtsstreumaxima nur Informationen über die Richtung einer Emittier-Streuer-Achse enthalten, jedoch keine (bzw. kaum) Information über den Abstand zwischen Emittier und Streuer. Eine Durchführung des Experiments bei mehreren Photonenenergien der anregenden Strahlung und somit mehreren Wellenlängen der Elektronenwellen ist dazu vorteilhaft, womit sich sowohl der experimentelle Aufwand als auch der für die Simulationsrechnungen zu betreibende drastisch erhöhen.

Da die Photoelektronenbeugung auf der Photoemissionsspektroskopie basiert lassen sich auch die Möglichkeiten, die sich bei der Photoemissionsspektroskopie bieten, für die Photoelektronenbeugung nutzen. Die Elementspezifität (Lage der Rumpfniveaus ist charakteristisch für das Element des Emittieratoms) ermöglicht es, die Photoelektronenbeugung zu nutzen, um Informationen über die lokale atomare Umgebung um Emittier einer Atomsorte einer mehrelementigen Verbindung herum zu gewinnen. Die chemische Sensitivität (Verschiebung der Rumpfniveaus abhängig von der chemischen Umgebung des Emittieratoms) ermöglicht es, weiter zu spezifizieren und Atome eines Elements noch weiter in Gruppen von Emittiern zu unterteilen, deren lokale atomare Umgebungen unterschiedlich sind, um auf diese Weise für jede Komponente getrennt den Photoelektronenbeugungseffekt zu messen und eine separate Strukturbestimmung durchzuführen. Wie die Photoemissionsspektroskopie ist die Photoelektronenbeugung sehr oberflächensensitiv aufgrund der geringen inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen. Die mittlere freie Weglänge und somit die Informationstiefe läßt sich durch Variation der kinetischen

1 Physikalische Konzepte

Energie der Elektronen dabei in gewissen Grenzen variieren, was eine Strukturbestimmung auch um Emitter herum ermöglicht, die einige Atomlagen unterhalb der Oberfläche innerhalb der Probe lokalisiert sind. Die kurze inelastische mittlere freie Weglänge von wenigen Ångström ist außerdem ursächlich dafür, daß das Photoelektronenbeugungssignal vor allem durch Atome in unmittelbarer Nachbarschaft des Emittieratoms beeinflusst wird und Photoelektronenbeugung somit eine sehr lokale Untersuchungsmethode ist. Anders als bei den meisten anderen Beugungsmethoden zur Strukturbestimmung (Röntgenbeugung, Neutronenbeugung, Beugung niederenergetischer Elektronen (in der kinematischen Näherung)) setzt sie keine langreichweitige Ordnung voraus. Lediglich die Bedingung, daß es lokal geordnete Bereiche auf der Probe gibt, die, in der gleichen Orientierung, häufig genug vorkommen, um ein messbares Signal zu produzieren, muß erfüllt sein. Photoelektronenbeugung erweist sich also beispielsweise als nützliches Werkzeug zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen geordneten und ungeordneten Schichten, an denen lokal geordnete Bereiche aber keine langreichweitige Ordnung vorhanden sind (z.B. [17, 22]).

Eine wichtige Rolle bei der Auswertung von Photoelektronenbeugungsuntersuchungen spielen die Simulationsrechnungen, deren Vergleich mit den Meßdaten häufig zur Strukturbestimmung notwendig ist. Im einfachsten Fall der Einfachstreuung und mit einigen Näherungen lässt sich eine Wellenfunktion für die Überlagerung von der gestreuten mit der ungestreuten Elektronenwelle angeben, die (für Emission aus einem s-Niveau) folgende Form hat [23]:

$$\Psi(\vec{k}) \propto (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}) \exp\left(-\frac{L}{2\lambda}\right) + \sum_j \frac{\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_j}{r_j} |f_j(\theta_j, r_j)| W_j \exp\left(-\frac{L_j}{2\lambda}\right) \exp(i(kr_j(1 - \cos\theta_j) + \psi_j(\theta_j, r_j))) \quad (1.9)$$

Darin ist $\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}$ das Dipolmatrixelement, das für linear polarisierte anregende Strahlung proportional zum Skalarprodukt aus Polarisationsrichtung $\hat{\varepsilon}$ und der jeweiligen Emissionsrichtung ist. Der Ausdruck $\exp(-\frac{L}{2\lambda})$ beschreibt die Dämpfung durch inelastische Prozesse, dabei ist L die Länge des gesamten innerhalb der Probe zurückgelegten Weges und λ die inelastische mittlere freie Weglänge. Die Ausdrücke $|f_j(\theta_j, r_j)|$ und $\psi_j(\theta_j, r_j)$ beschreiben die Amplitude und die Phase des komplexen Streufaktors. Sie sind vom Streuwinkel θ_j abhängig und im Falle der Rechnung mit sphärischen Wellen auch vom Ort r_j . Der Faktor W_j symbolisiert den Debye-Waller-Faktor, der Effekte berücksichtigt, die durch Gitterschwingungen in der Probe bei Temperaturen größer als 0 K hervorgerufen werden. Schließlich ist noch der Ausdruck $\exp(ikr_j(1 - \cos\theta_j))$ enthalten, der Phasenverschiebungen beschreibt, die durch unterschiedliche zurückgelegte Weglängen der interferierenden Wellen zustandekommen (Abb. 1.6). In der Praxis ist eine solch einfache

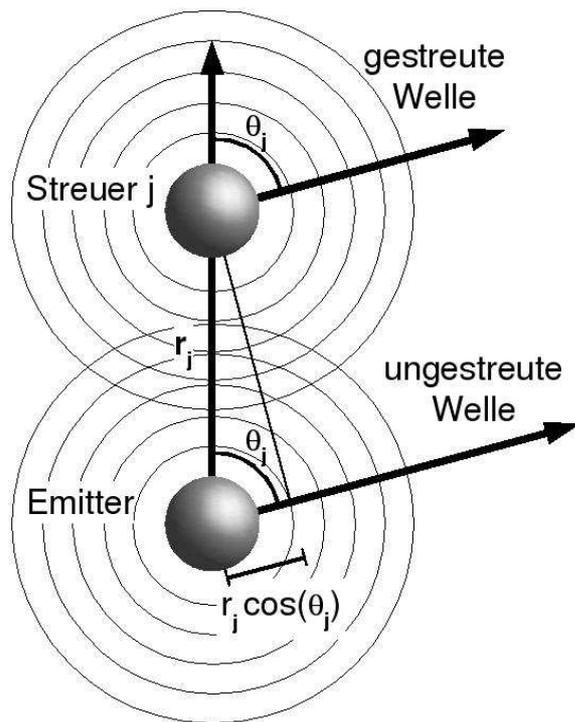


Abbildung 1.6: Veranschaulichung der Weglängendifferenz $r_j(1 - \cos\theta_j)$ zwischen ungestreuter und gestreuter Photoelektronenwelle. Dabei ist r_j der Abstand zwischen Emittter und Streuer j und θ_j der Streuwinkel.

Beschreibung des Photoelektronenbeugungsprozesses häufig nicht ausreichend für eine Interpretation gemessener Beugungsmuster. Insbesondere für Photoelektronenbeugungsuntersuchungen bei niedrigen kinetischen Energien, bei denen die Streuamplitude isotroper ist als bei hohen Energien und Vorwärtsstreuung daher nicht so dominant ist, ist eine Berücksichtigung von Vielfachstreuung in den Simulationen unverzichtbar. Und auch für eine quantitative Analyse hochenergetischer Beugungsmuster bedarf es der Einbeziehung von Vielfachstreuung in die Simulationsrechnungen, um eine möglichst gute Übereinstimmung mit Messungen zu erzielen [24]. Weiterhin ist es für Simulationsrechnungen, die eine möglichst gute quantitative Übereinstimmung mit Messdaten erbringen sollen, unabdingbar, daß mit sphärischen statt mit ebenen Elektronenwellen gerechnet wird, da Emittter und Streuer so nah beieinander liegen, daß die Fernfeldnäherung, welche das Rechnen mit ebenen Wellen erlauben würde, nicht mehr gilt. Dazu ist auch eine möglichst exakte Beschreibung des Matrixelements des Emissionsprozesses von Bedeutung. Simulationen, die diese Anforderungen erfüllen, sind sehr rechenintensiv und zeitaufwendig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Programme für Photoelektronenbeugungssimulationen benutzt: das Programm MSCD [25, 26] von Chen und van Hove für die Simulation hochenergetischer und das Programm MSPHD [27] von Gunnella und Mitarbeitern zur Simulation niederenergetischer Photoelektronenbeugung. Beide haben unterschiedliche Vor- und Nachteile:

MSCD Das Programm MSCD kann Clusterrechnungen zur Photoelektronenbeugung durchführen und dabei Vielfachstreuung bis zur achten Ordnung berücksichtigen. Es wurde von seinen Autoren Chen und Van Hove so konzipiert, daß Rechenzeit und Speicherbedarf minimiert werden konnten, ohne dabei die Qualität der Simulationen zu beeinträchtigen. Dazu nutzten sie den nach Rehr und Albers benannten Rehr-Albers-Formalismus [28], der auf einer separablen Darstellung des Greens-Funktion-Formalismus zur exakten Berechnung der Elektronenstreuung beruht. Er wurde von Rehr und Albers für EXAFS-Simulationen entwickelt. Mit Hilfe dieses Ansatzes können Vielfachstreubeiträge gekrümmter Wellen mit einem Formalismus behandelt werden, der ähnlich dem für ebene Wellen ist (siehe Gl. 1.9). Dabei wird dann allerdings die Streuamplitude durch eine Streumatrix ersetzt, die entfernungsabhängig ist, da sich die Krümmung der Wellenfront mit dem Abstand zwischen Ursprung der Welle und dem Streuer ändert. Diese Streumatrix wirkt dann wie ein effektiver Streufaktor. Die Größe dieser Matrix läßt sich den Anforderungen entsprechend anpassen. Auf diese Weise ist es möglich, den Streupfad der Elektronen in Unterabschnitte aufzuteilen, die jeweils aus einer Strecke, auf der sich die Elektronenwelle ausbreiten kann, und einem abschließenden Streuprozess bestehen. Über diese Abschnitte kann anschließend summiert und so die resultierende winkel- und energieabhängige Photoelektronenintensität simuliert werden. Eine beliebig festlegbare Abbruchschwelle sorgt dafür, daß Streuwege, die eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzen und daher nur sehr schwach zum Photoelektronenbeugungssignal beitragen, nicht weiter berechnet werden. Die Dämpfung des Photoelektronensignals aufgrund inelastischer Prozesse berücksichtigt dieses Programm in Form der inelastischen mittleren freien Weglänge, die es entweder nach der Tanuma-Powell-Penn-Formel [29] berechnet oder den Eingabeparametern entnimmt. Die atomaren Potentiale und die mit deren Hilfe berechneten Streuphasen müssen ebenso wie die Radialmatrix des Emissionsprozesses mit Hilfe externer Programme berechnet und als Eingabe zur Verfügung gestellt werden.

MSPHD Das Programm MSPHD ist dafür bestimmt, Photoelektronenbeugungssimulationen besonders bei niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen durchzuführen. Vielfachstreuung bis zu beliebigen Ordnungen wird dabei berücksichtigt. MSPHD benutzt komplexe Potentiale, die es erlauben, komplexe Streuphasen zu berechnen, die die Dämpfung der Elektronenwelle auf dem Weg zum Detektor realistisch beschreiben. Das Programm berechnet dazu zuerst die Erzeugung des Photoelektrons durch ein einfallendes Röntgenphoton mit Hilfe des Dipoloperatormatrixelements zwischen Anfangszustand und dem Endzustand im Kontinuum. Dann

betrachtet es die Fortbewegung des Elektrons in der Probe mit Hilfe eines Streupfadoperators, wobei aufgrund des benutzten komplexen Potentials gleichzeitig schon eine Dämpfung der Welle durch inelastische Prozesse berücksichtigt wird, und schließlich die Emission ins Vakuum als ebene Welle. Das Vielfachstreuproblem wird exakt, ohne Näherung oder Entwicklung, durch Inversion der Streumatrix gelöst. Dies ist ein wichtiger Vorteil gegenüber Programmen, die eine Entwicklung nach der Anzahl der Streueignisse machen, da letztere bei niedrigen Energien häufig schlecht oder gar nicht konvergiert. Der Nachteil dabei ist, daß die für die Rechnung benötigten zu invertierenden Matrizen sehr groß sind, was zu einem großen Bedarf an Rechenzeit und einem großen Speicherbedarf führt. Die Dimension der Matrix skaliert im ungünstigsten Fall (also ohne Symmetrien) mit $(l_{max} + 1)^2 \cdot N_{at}$, wobei l_{max} die höchste in die Berechnung einzubeziehende Bahndrehimpulsquantenzahl ist und N_{at} die Anzahl der Atome im Cluster. Für $l_{max} = 4$ (was für niedrige kinetische Energien bis 80 eV ausreichend ist) und 100 Atome im Cluster betrüge die Dimension der Matrix dann 2500×2500 , was zu einem Speicherbedarf von etwa 50 MByte führte. Dies ist der Grund, warum der Einsatz dieses Programms auf niedrige kinetische Energien begrenzt ist: Höhere kinetische Energien würden die Berücksichtigung deutlich größerer Bahndrehimpulsquantenzahlen nötig machen und darüber hinaus größere Cluster verlangen, was die Nutzung des Programms in der Praxis aus Mangel an Ressourcen unmöglich machen würde. So ergäbe sich für einen Wert von $l_{max} = 9$ und einen Cluster von 400 Atomen, was für eine kinetische Energie von etwa 230 eV eine realistische Annahme wäre, eine Matrixgröße von 40000×40000 und damit ein Speicherbedarf, der 256 mal so groß ist (also 12,8 GByte) wie der in oben genanntem Beispiel.

Wie alle bisher entwickelten Programme zur Simulation von Photoelektronenbeugungsdaten leiden auch diese beiden Programme unter der langen Rechenzeit, die für eine Simulationsrechnung benötigt wird. Je nach Größe des der Simulation zugrundegelegten Clusters liegt sie auf modernen Personalcomputern zwischen etwa einer Minute und einer halben Stunde. Daher ist es wichtig, effiziente Suchalgorithmen zur Suche des globalen Minimums im Parameterraum zu nutzen, um die Anzahl der für die Strukturbestimmung benötigten Rechnungen so gering wie möglich zu halten. Dazu gilt es, den Parameterraum zwar so groß wie nötig aber so klein wie möglich zu halten. Ein Parameter, den es bei jeder Simulation von Photoelektronenbeugungsdaten anzupassen gilt, ist das innere Potential der Probe. Die Photoelektronen werden an der Grenzfläche von Probenpotential zum Vakuumpotential gebrochen (siehe Abb. 1.4), was sich auf den gemessenen Polarwinkel

auswirkt [30, 31]:

$$\Theta_V = \arcsin \left(\sqrt{\frac{E_{kin} + IP}{E_{kin}}} \cdot \sin(\Theta_P) \right) \quad (1.10)$$

Dabei sind Θ_V der außerhalb und Θ_P der innerhalb der Probe gemessene Polarwinkel. E_{kin} steht für die kinetische Energie der Photoelektronen und IP für das innere Potential der Probe. Um das innere Potential nicht als zusätzlichen Parameter in der Suche nach dem globalen Minimum im Parameterraum berücksichtigen zu müssen, wurden alle Simulationsrechnungen mit einem inneren Potential von 0 eV durchgeführt. Der Effekt des inneren Potentials konnte dann später mittels Gleichung 1.10 berücksichtigt werden, so daß sich für jede Simulationsrechnung der Wert für das innere Potential durch Ausprobieren finden ließ, bei dem die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation am besten war.

1.3 Auswertung der Spektren und Beugungsmuster

Im Rahmen dieser Arbeit wurden XPS-Spektren, in denen mehrere chemisch verschobene Komponenten enthalten waren, mit gaußförmigen Linienprofilen angepasst. Bei der Anpassung der verschiedenen spektralen Komponenten an die XPS-Spektren eines Datensatzes eines gesamten Beugungsmusters galt es einiges zu beachten: Theoretisch sollten sich Linienbreiten und Linienpositionen während der Aufnahme eines Beugungsmusters nicht ändern und alle individuellen Spektren sollten sich mit denselben Parametern anpassen lassen. In der Praxis gilt dies jedoch nur mit kleinen Einschränkungen. Bei Messungen am Speicherring kann es leichte Verschiebungen der Anregungsenergie geben, die sich in Verschiebungen der Spektren niederschlagen. Vor jeder Injektion in den Speicherring wird der Undulator auf- und anschließend wieder zugefahren. Dabei kann sich der Abstand zwischen den Magneten leicht ändern und sich somit die Energie leicht verschieben. Weiterhin gibt es thermische Instabilitäten der optischen Komponenten in der Strahllinie. Besonders die Komponenten zwischen Undulator und Monochromator nehmen eine große Wärmemenge auf, die durch Kühlwasser wieder abgeführt werden muß. Während der Messungen im Rahmen dieser Arbeit traten Instabilitäten der Temperaturregelung der Kühlwasserkreisläufe auf, was dazu führte, daß es zu zeitabhängigen Verformungen optischer Komponenten während der Messungen kam. Eine weitere Ursache kann eine leichte Aufladung der Probe sein. Der Kontaktwiderstand zum Probenhalter über die Schleifkontakte kann bei einigen Azimutpositionen höher sein, so daß durch Strahlung in der Probe

erzeugte Ladungen langsamer abfließen können und sich so Aufladungen der Probe ergeben können, die zu leichten Verschiebungen des Spektrums führen. All diese Einflüsse verschieben das gesamte XPS-Spektrum, die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Komponenten sind durch sie nicht betroffen. Der zuletzt beschriebene Effekt der Aufladung der Probe könnte unter Umständen die Linienbreiten der Spektralkomponenten beeinflussen. Dieser Effekt erwies sich jedoch in der Praxis als unmerklich klein und es zeigte sich, daß er bei der Anpassung der Spektren vernachlässigt werden durfte. Der möglichen Verschiebung des Gesamtspektrums hingegen wurde mit einem zusätzlichen freien Parameter Rechnung getragen.

Wichtig bei der Auswertung der Photoelektronenbeugungsdaten ist ein Abzug des durch inelastisch gestreute Elektronen verursachten Untergrundes unter den XPS-Spektren. Um diesen wirklich korrekt abziehen zu können, wäre es notwendig, das Elektronenenergieverlustspektrum von Elektronen derselben kinetischen Energie zu kennen, das an demselben Material gemessen wird, aus dem auch die Probe besteht. Solche Messungen sind jedoch experimentell nicht einfach zu realisieren und es gibt kein Nachschlagewerk, in dem man die für die jeweilige Energie benötigten Daten nachschlagen könnte. Also behilft man sich meist mit nicht ganz korrekten aber im Normalfall ausreichend genauen Methoden des Untergrundabzugs. Die einfachste Möglichkeit ist der Abzug eines linearen Untergrundes. Bei den Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, wurde ein sogenannter Shirleyuntergrund [32] abgezogen. Beim Shirleyuntergrund wird angenommen, daß der Energieverlust von Elektronen beim Durchgang durch Materie in einem kleinen Energiebereich konstant und proportional zur Höhe des jeweiligen Primärenergiesignals ist. Zur Bestimmung des abzuziehenden Untergrunds wird daher über die gesamte XPS-Linie integriert und der Proportionalitätsfaktor zwischen der so berechneten Fläche und der Differenz des inelastischen Untergrundes vor und hinter der XPS-Linie berechnet. Mit Hilfe dieses Faktors lässt sich für jeden Messwert des Spektrums ein abzuziehender Untergrundwert berechnen, die beiden Randpunkte des Spektrums weisen nach dem Untergrundabzug automatisch den Wert „0“ auf. Die mathematische Formel für diesen Untergrundabzug lautet

$$w_{neu,x} = w_{alt,x} - \frac{w_1}{\sum_{k=1}^z w_k} \cdot \sum_{k=x}^z w_k \quad (1.11)$$

dabei ist w_1 der erste Wert des Spektrums (niedrige kinetische Energie) und w_z der letzte (hohe kinetische Energie). Die Indizes „alt“ bzw. „neu“ stehen für die Messwerte nach bzw. vor dem Abzug des Untergrundes.

1 Physikalische Konzepte

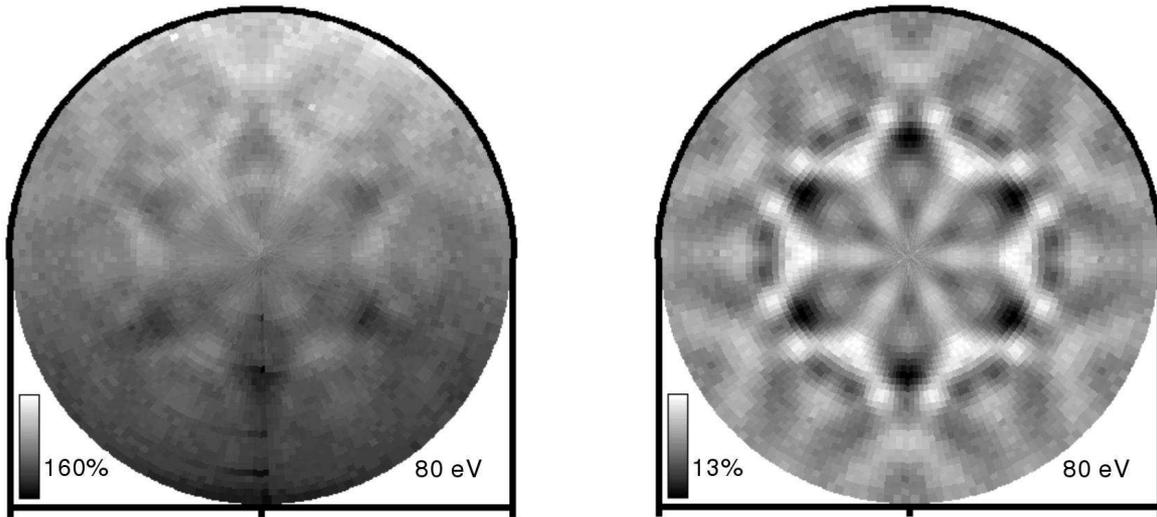
Bei der Aufnahme von Beugungsmustern, die aus bis zu mehreren tausend Spektren bestehen können, war es nicht immer möglich, bei der Messung eine Zählstatistik zu erreichen, die eine problemlose Anpassung von tausenden von Spektren an die Messdaten eindeutig erlaubte. Die XPS-Spektren der oxidierten Siliziumkarbidoberflächen beispielsweise enthalten drei Komponenten. Möchte man Position, Halbwertsbreite und Höhe aller drei Komponenten als Anpassungsparameter frei lassen, ergeben sich neun freie Parameter. Mit neun freien Parametern ist eine eindeutige Anpassung eines Spektrums von etwa 160 Punkten bei schlechter Zählstatistik nicht möglich, es ergeben sich mehrere Möglichkeiten zur Anpassung mit völlig unterschiedlichen Parametersätzen. Aus diesem Grund wurden, zwecks Verbesserung der Zählstatistik, alle 180 Spektren eines Polarwinkels addiert und für diese Summenspektren die Anpassungsparameter bestimmt. Zur Anpassung der einzelnen Spektren konnten dann die Positionen und die Halbwertsbreiten der einzelnen Komponenten konstant gehalten werden und die Anpassungsparameter reduzierten sich auf die drei Höhen. Es zeigte sich, daß sich mit diesem Vorgehen annähernd gleiche Werte für die Positionen und Halbwertsbreiten der Komponenten für alle Polarwinkel eines Beugungsmusters ergaben. Es war also möglich, die so gefundenen Anpassungsparameter für alle Spektren konstant zu halten. Weiterhin zeigte sich, daß kleine Änderungen in den konstant gehaltenen Parametern Position und Halbwertsbreite keinen Einfluss auf die aus dem Anpassungsprozess resultierenden Beugungsmuster hatten. So war es möglich die spektrale Auflösung in den XPS-Spektren zu nutzen, um für jede enthaltene Komponente ein individuelles Beugungsmuster zu erhalten.

Ferner galt es bei der Aufnahme der Beugungsmuster zu beachten, daß die zur Verfügung stehenden Siliziumkarbidkristalle um etwa 8° fehlorientiert waren. Um dies zu korrigieren gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: entweder werden die Messdaten nach der Messung korrigiert und die gemessenen Spektren den korrigierten Winkeln zugeordnet, oder diese Korrektur wird bereits vor der Messung berechnet und während der Messung werden sofort die korrigierten Winkel angefahren. Die erste Methode hat einige Nachteile: wird während der Messung der Halbraum oberhalb der Probe mit äquidistanten Winkelschritten abgerastert (standardmäßig 2° -Schritte sowohl um die Polar- als auch um die Azimutachse), so sind die Messpunkte nach der Winkelkorrektur nicht mehr äquidistant und es muss zwischen ihnen interpoliert werden, um wieder zum äquidistanten Raster zu kommen, das aus Praktikabilitätsgründen zur Darstellung und zur weiteren Analyse benutzt wird. Weiterhin finden sich nach dem Umsortieren Spektren im selben Polarwinkel, die bei unterschiedlichen „realen“ (d.h. bezogen auf die tatsächliche, kristallographische Probenormale) Polarwinkeln gemessen wurden. Dies könnte Probleme bei der Auswer-

1.3 Auswertung der Spektren und Beugungsmuster

tung bereiten, weil die einzelnen Azimutwinkel eines Polarwinkels somit zeitlich sehr weit auseinander bei unterschiedlichen Ringströmen im Speicherring und eventuell verschiedenen Spiegeleinstellungen in der Strahllinie gemessen würden. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde daher die andere Methode gewählt. Die Fehlorientierung wurde für jede Probe mit Hilfe eines Beugungsmusters bei hohen kinetischen Energien der Photoelektronen bestimmt und daraus ein Korrekturwinkel errechnet. Das Messprogramm wurde so umgeschrieben, daß es diese Winkelkorrektur während der Messung durchführen konnte und somit direkt die richtigen Winkel angefahren werden konnten. Gleichzeitig wurde der Korrekturwinkel aber auch gespeichert, um im Falle einer Fehlbestimmung des Korrekturwinkels nachträglich noch die Möglichkeit zu haben, die Korrektur rechnerisch rückgängig zu machen und einen korrekten Korrekturwinkel zu ermitteln, freilich dann mit den Nachteilen, die schon für die andere Methode der rein rechnerischen Korrektur erwähnt wurden. Beide Methoden der Winkelkorrektur bringen ein Problem mit sich, das unumgänglich ist: Die Photoemissionsintensität hängt vom Polarwinkel ab, unter dem sie gemessen wird. Mit dem Polarwinkel ändern sich die vom anregenden Licht beleuchtete Probenfläche, die vom Spektrometer akzeptierte Fläche auf der Probe und der Weg, den die Elektronen innerhalb der Probe vor ihrem Austritt ins Vakuum zurücklegen müssen und auf dem die Elektronenintensität aufgrund inelastischer Prozesse gedämpft wird. Durch das Umsortieren der Messpunkte ergibt sich so eine Abhängigkeit der gemessenen Photoelektronenintensität vom Azimutwinkel bei demselben Polarwinkel. Diese Abhängigkeit wurde während der Auswertung der Messdaten angepasst und so wieder herausgerechnet. Zur Anpassung wurden Polynomfunktionen verwendet.

Bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Beugungsmustern wurde ein Azimutwinkelbereich von 360° vermessen. Dies ermöglichte es, zu erkennen, ob die Winkelkorrektur nicht korrekt war. Als positiven Nebeneffekt erlaubt dieses Vorgehen außerdem die Ausnutzung von Kristallsymmetrien. Rotationssymmetrien und Spiegelachsen können so der Verbesserung der Zählstatistik dienen, indem äquivalente Bereiche des Beugungsmusters addiert werden. Diese Operation ist mit Vorsicht anzuwenden, da zuvor sichergestellt werden muß, daß die auszunutzende Symmetrie auch wirklich im gemessenen Beugungsmuster enthalten ist. Ist dies jedoch gegeben, so läßt sich auf diese Art die Zählstatistik des Beugungsmusters deutlich erhöhen. Alternativ läßt sich die Probensymmetrie auch nutzen, um mit Hilfe einer Fourierentwicklung das Rauschen der Photoelektronenbeugungsdaten zu unterdrücken. Dazu wird das Photoelektronenbeugungssignal für jeden Polarwinkel in eine Fourierreihe entwickelt. Anschließend werden nur die Terme wieder aufsummiert, die der Probensymmetrie entsprechen. Alle in dieser Arbeit gezeigten Beugungsmuster



(a) Beugungsmuster vor Intensitätskorrektur und Fourierglättung

(b) Beugungsmuster nach Intensitätskorrektur und Fourierglättung

Abbildung 1.7: Photoelektronenbeugungsmuster der SiC-Komponente unterhalb eines Siliziumoxidfilms (siehe Kap. 4.4.1, Abb. 4.9(g)). Abbildung b) zeigt das Beugungsmuster nach Korrektur der Azimutwinkelabhängigkeit der Photoelektronenbeugungsintensität, die durch die Fehlorientierung der Probe begründet ist, und Fourierglättung.

wurden auf letztere Art geglättet. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 1.7 beispielhaft den Effekt dieser Fourierglättung und der vorhergehenden Korrektur der Azimutwinkelabhängigkeit der Intensität.

Um bei Vergleichen von Beugungsmustern empfindlicher auf die strukturspezifischen Modulationen zu sein und auch um Unterschiede zwischen verschiedenen Mustern besser sichtbar zu machen, bildet man die sogenannte Anisotropiefunktion χ . Dazu wird für jeden Polarwinkel Θ der Mittelwert der Intensität $I_0(\Theta)$ aus den gemessenen Intensitätswerten aller Azimutwinkel dieses Polarwinkels ($I(\Theta, \Phi)$) berechnet. Zur Bestimmung von $\chi(\Theta, \Phi)$ wird anschließend die Differenz zwischen jedem Intensitätswert $I(\Theta, \Phi)$ und dem entsprechenden Mittelwert gebildet und durch den Mittelwert geteilt:

$$\chi(\Theta, \Phi) = \frac{I(\Theta, \Phi) - I_0(\Theta)}{I_0(\Theta)} \quad (1.12)$$

Um die Beugungsmuster darzustellen wurde in dieser Arbeit eine Graustufendarstellung gewählt. Dazu wurde die Anisotropiefunktion des darzustellenden Beugungsmusters so in eine Graustufenskala umgerechnet, daß der Kontrast des Musters maximal wurde. Da

bei dieser Vorgehensweise die Information über die Anisotropie des Beugungssignals (und damit die in ihr enthaltene Information über Ordnungsgrad der Oberfläche usw.) verloren geht, wird zu jedem abgebildeten Muster die Anisotropie mit angegeben. Sie wird in dieser Arbeit folgendermaßen definiert:

$$A = \chi_{max} - \chi_{min} \quad (1.13)$$

1.4 Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Photoelektronenbeugung ist eine indirekte Methode zur Strukturbestimmung. Das heißt, Strukturinformationen können nicht direkt aus den Messdaten gewonnen werden sondern nur indirekt durch Vergleich der Messdaten mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen. Eine verlässliche Strukturbestimmung setzt das Testen von mehreren Modellen und die ausreichende Variation von Parametern in jedem dieser Modelle voraus. So ergibt sich eine große Zahl von simulierten Beugungsmustern, die mit den experimentell gewonnenen Daten verglichen werden müssen. Dieser Vergleich muß objektiviert werden um die Bewertung der Ähnlichkeit zwischen experimentellem und simuliertem Beugungsmuster unabhängig vom Betrachter bewerten zu können. Weiterhin muß er durch ein Computerprogramm durchführbar sein, um die Suche nach dem globalen Minimum im Parameterraum automatisieren und einen Suchalgorithmus einsetzen zu können. Um beide Anforderungen zu erfüllen wird ein sogenannter R-Faktor (von engl. reliability-factor, dt. Vertrauensfaktor) benutzt, mit dem sich die Ähnlichkeit zwischen zwei Beugungsmustern quantifizieren läßt. In Photoelektronenbeugungsuntersuchungen wird häufig ein R-Faktor benutzt, der die mittlere quadratische Abweichung zwischen zwei verglichenen Beugungsmustern angibt und der dem R-Faktor „ R_a “ entspricht, der auch im Programm MSCD [25] für die R-Faktor-Analyse Verwendung findet:

$$R = \frac{\sum (\chi_S - \chi_E)^2}{\sum (\chi_S^2 + \chi_E^2)} \quad (1.14)$$

Dabei bezeichnen χ_S und χ_E die Anisotropiefunktionen des simulierten und des experimentellen Beugungsmusters. Dieser R-Faktor wurde im Rahmen dieser Arbeit leicht angepaßt. Aufgrund der Winkelakzeptanz des Elektronenanalysators gibt es in den Photoelektronenbeugungsdaten bei niedrigen Polarwinkeln eine große Redundanz, wenn der gesamte Winkelbereich in 2°-Schritten sowohl für Azimut- als auch Polarwinkel abgeras-

tert wird. Unterschiede zwischen Experiment und Simulation in diesem Winkelbereich beeinflussen den R-Faktor dadurch stärker, als es aufgrund des Informationsgehalts in den Messdaten gerechtfertigt wäre. Um dem Rechnung zu tragen und den Einfluss jedes Messpunktes seinem Informationsgehalt anzupassen, wurde sowohl in den experimentell erhaltenen als auch in den simulierten Daten jeder Wert mit einem Faktor $\sin(\Theta)$ gewichtet, wobei Θ der jeweilige Polarwinkel ist. Der auf diese Weise korrigierte R-Faktor lautet also:

$$R = \frac{\sum_{\Theta, \Phi} (\chi_S(\Theta, \Phi) - \chi_E(\Theta, \Phi))^2 \sin(\Theta)}{\sum_{\Theta, \Phi} (\chi_S^2(\Theta, \Phi) + \chi_E^2(\Theta, \Phi)) \sin(\Theta)} \quad (1.15)$$

Vor der Berechnung des R-Faktors werden die Anisotropiefunktionen der beiden Beugungsmuster normiert. Es hat sich gezeigt, daß die Anisotropie in simulierten Beugungsmustern, bei denen von perfekt geordneten Oberflächen ausgegangen wird, gewöhnlich größer ist als die Anisotropie der entsprechenden experimentellen Beugungsmuster. Fehlstellen, statistisch an der Oberfläche verteilte Defekte und andere Störungen reduzieren jedoch lediglich die Anisotropie gemessener Photoelektronenbeugungsmuster, die Muster selber werden dabei nicht beeinträchtigt. Daher normiert man beide Anisotropiefunktionen vor dem Vergleich so, daß die Fläche zwischen der Anisotropiefunktion und der Nulllinie bei beiden gleich groß ist.

Die größte Schwierigkeit bei der Auswertung von Photoelektronenbeugungsdaten ist das Auffinden des Modells und des dazugehörigen Parametersatzes mit minimalem R-Faktor. Je nach Komplexität des Modells müssen viele verschiedene Parameter variiert werden. Der Parameterraum, der sich aus den vielen möglichen Kombinationen der Parameter ergibt, wird dabei leicht sehr groß. Jede Simulationsrechnung dauert auf einem aktuellen Personalcomputer einige Minuten. Eine R-Faktor-Analyse, bei der jede mögliche Parameterkombination ausprobiert und so das globale Minimum des R-Faktors gefunden wird, ist somit häufig unpraktikabel. Mit nur vier Parametern, von denen jeder zehn mögliche Werte annehmen kann, und einer Rechenzeit für die Simulation eines Beugungsmusters von durchschnittlich fünf Minuten würde man für das Durchprobieren aller Parameterkombinationen etwa 35 Tage benötigen, bei der Hinzunahme eines weiteren Parameters wäre es schon fast ein ganzes Jahr.

Eine Möglichkeit, auch in großen Parameterräumen noch das globale Minimum des R-Faktors zu finden, ohne alle Parameterkombinationen zu testen, ist die Verwendung von Suchalgorithmen. Solche Suchalgorithmen basieren darauf, daß die Parameterkombinationen mit niedrigem R-Faktor im Parameterraum nicht völlig statistisch verteilt sind, son-

dern eine R-Faktor-Hyperfläche bilden. Ändert man, von einem R-Faktor-Minimum ausgehend, die zu diesem Minimum gehörenden Parameterwerte nur leicht, dann erhöht sich zwar der R-Faktor, ist aber weiterhin niedrig. Von dieser Annahme ausgehend läßt sich die Suche nach dem absoluten Minimum effizienter gestalten, indem verstärkt Parameterkombinationen in der Nähe kleiner R-Faktor ausprobiert werden und weniger Kombinationen in der Nähe schlechter R-Faktoren. Natürlich birgt diese Vorgehensweise das Risiko, nur lokale Minima des R-Faktors zu finden und das globale Minimum, das eigentlich gesucht wird, zu übersehen. Praktisch gibt es nun verschiedenen Ansätze für Suchalgorithmen, die allesamt das Ziel haben, durch das Ausprobieren möglichst weniger Parameterkombinationen möglichst sicher das globale Minimum zu finden. Die bekanntesten Methoden sind genetische Algorithmen [33] und das sogenannte „simulated annealing“ [34].

Die Idee von genetischen Algorithmen ist es, Parameter als Gene und somit Parametersätze als Erbgut anzusehen. Aus einer Anfangspopulation, in der das Erbgut statistisch verteilt ist, werden dann durch Kreuzung der Individuen einer Generation und Auslese der jeweils besten (= niedrigster R-Faktor) von Generation zu Generation „bessere“ Individuen geschaffen und am Ende so der bestmögliche Parametersatz gefunden. Das Zulassen zufälliger Mutationen soll dabei verhindern, daß die Suche in lokalen Minima endet.

Anders ist die Vorgehensweise beim „simulated annealing“. Hier werden die zu optimierenden Parameter mit Atomen in einer Schmelze verglichen, die langsam abkühlt und kristallisiert. Am absoluten Temperaturnullpunkt sollten alle Atome ihre Idealposition (Konfiguration mit der niedrigsten Energie) eingenommen haben und das System sich im absoluten Energieminimum befinden. Zu Beginn einer simulated-annealing-Optimierung wird eine beliebige Parameterkombination als Ausgangspunkt gewählt und der R-Faktor, der in der Optimierungsprozedur die Rolle der zu minimierenden Energie einnimmt, für diese Kombination berechnet. Im folgenden werden die Parameter variiert, wobei die Schrittweite, mit der das möglich ist, von der „Temperatur“ des Systems abhängt. Analog zur Kristallisation beginnt die Suche nach dem globalen R-Faktor-Minimum bei hohen Temperaturen und die Temperatur wird dann im Laufe der Suche schrittweise langsam gesenkt. Im Laufe des Verfahrens wird die Schrittweite der Suche also immer kleiner, die Suche wird immer lokaler. Liefert eine getestete Parameterkombination einen besseren Wert als die des Ausgangspunktes, wird dieser Punkt im Parameterraum als neuer Ausgangspunkt genommen, um von dort aus die Suche fortzusetzen. Ist der R-Faktor einer getesteten Parameterkombination schlechter, gibt es trotzdem immer die Chance, daß diese Kombination beibehalten und als neuer Ausgangspunkt genutzt wird. Die Wahrscheinlichkeit hängt von der Temperatur ab und wird mit Hilfe einer Boltzmannverteilung

berechnet:

$$P(\Delta E) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.16)$$

Auf diese Weise soll verhindert werden, daß die Suche in einem lokalen Minimum endet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Suchalgorithmus verwendet, der dem Verfahren des „simulated annealing“ ähnelt, aber auch Elemente genetischer Algorithmen enthält. Das Verfahren wurde von Kottcke und Heinz eingeführt [35] und von ihnen zur Bestimmung des globalen R-Faktor-Minimums bei Tensor-LEED-Untersuchungen verwendet. Ähnlich wie beim Verfahren des „simulated annealing“ wird als Startwert eine zufällig ausgewählte Parameterkombination benutzt. Von dort ausgehend werden dann ein oder mehrere Parameter variiert und auch für die neue Parameterkombination der R-Faktor berechnet. Die neue Parameterkombination wird allerdings bei diesem Verfahren nur dann als neuer Ausgangspunkt übernommen, wenn der für sie berechnete R-Faktor geringer ist als der des vorhergehenden Punktes im Parameterraum. Die Größe des Suchschritts hängt bei diesem Verfahren vom R-Faktor des jeweiligen Ausgangspunktes ab: es wird eine gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung für die neuen Parameter um den jeweiligen Punkt im Parameterraum herum gewählt, deren Halbwertsbreite unter anderem vom R-Faktor am jeweiligen Ausgangspunkt abhängt.

$$P[\Pi_{j+1}(p_i)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{j,i}} \exp\left[-\frac{(\Pi_{j+1}(p_i) - \Pi_j(p_i))^2}{2\sigma_{j,i}^2}\right] \quad (1.17)$$

Gleichung 1.17 gibt die gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Parameter p_i an. Dabei sind Π_j der aktuelle Wert des Parameters und Π_{j+1} der Wert für diesen Parameter nach dem nächsten Suchschritt. Die Gaußverteilung ist um den aktuellen Wert Π_j herum zentriert, ihre Halbwertsbreite beträgt $\sigma_{j,i}$. Ist der R-Faktor groß, ist auch die Halbwertsbreite groß und ein großer Suchschritt ist wahrscheinlich. Bei einem kleinen R-Faktor ist die Halbwertsbreite deutlich geringer und die Suche ist lokaler. Um aber auch die Möglichkeit eines Entkommens aus lokalen Minima zu erhalten wurde ein Versatz zu der gaußförmigen Wahrscheinlichkeitsverteilung hinzuaddiert, der mit geringer Wahrscheinlichkeit immer auch beliebig große Suchschritte erlaubt.

Weiterhin werden simultan mehrere Suchdurchläufe gestartet (normalerweise etwa 15), was ebenfalls dazu beiträgt, die Gefahr, in einem lokalen Minimum des R-Faktors zu enden, zu verringern. Für jede dieser 15 Parameterkombinationen, „Individuen“ genannt, wird jeweils ein Suchschritt durchgeführt. Nach dem Berechnen der Beugungsmuster für

alle Individuen werden die zugehörigen R-Faktoren berechnet und mit denen der vorausgegangenen Parameterkombinationen verglichen, um anschließend die nächsten Suchschritte festzulegen. Die Individuen, die gemeinsam während eines solchen Schrittes berechnet werden, werden „Generation“ genannt. Analog zu genetischen Algorithmen und anders als beim „simulated annealing“ können im Rahmen dieses Suchalgorithmus’ Individuen einer Generation andere Individuen der nachfolgenden Generation beeinflussen. Bei den Wahrscheinlichkeiten der Parameterauswahl der nachfolgenden Generation wird nämlich neben dem R-Faktor des jeweiligen Individuums auch berücksichtigt, wie empfindlich die Gesamtheit aller Individuen auf die Änderung eines jeden Parameters ist. Diese Empfindlichkeit wird bestimmt, indem die gesamte Änderung eines Parameters, summiert über alle Individuen, berechnet wird und ins Verhältnis zur daraus resultierenden R-Faktor Änderung gesetzt wird. So wird dem Umstand Rechnung getragen, daß das Experiment nicht für alle für die Simulation benötigten Parameter gleich empfindlich ist. Die Halbwertsbreite der gaußförmigen Wahrscheinlichkeitsverteilung beträgt also

$$\sigma_{j,i} = R_j \cdot \gamma_j(p_i) \quad (1.18)$$

Dabei ist R_j der aktuelle R-Faktor des jeweiligen Individuums und in den Kontrollparameter $\gamma_j(p_i)$ fließt wie beschrieben die Sensitivität des R-Faktors auf die Variation des jeweiligen Parameters ein.

Kottcke und Heinz fanden heraus, daß das globale Minimum mit einer 95 prozentigen Wahrscheinlichkeit gefunden wurde, wenn 20% der Individuen gleich sind. Auf diese Weise läßt sich ein Abbruchkriterium für die Suche definieren. Für Tensor-LEED Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Anzahl der zu berechnenden Individuen bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums mit $N^{2,5}$ skaliert, wobei N die Anzahl der zu bestimmenden Parameter ist.

In diese Arbeit wurde für die Suche nach dem globalen Minimum des R-Faktors eine Schrittweite von 0,05 Å für alle Parameter in der Suche gewählt. Anschließend wurde eine lokale Suche mittels eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus’ [34] um das gefundenen Minimum herum durchgeführt.

1 *Physikalische Konzepte*

2 Experimenteller Aufbau

Alle Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, setzen Ultrahochvakuum (UHV) voraus und fanden daher in einem Vakuumrezipienten statt. Dies ist notwendig, um die Adsorption von Wassermolekülen und anderen Verunreinigungen an der Probenoberfläche möglichst gering zu halten und für die Dauer der oft sehr langwierigen Messungen (einigen Stunden bis zu einigen Tagen für ein komplettes Photoelektronenbeugungsmuster) gleichbleibende Bedingungen an der Probenoberfläche aufrecht zu erhalten. Daher wurde, obwohl oxidierte Siliziumkarbidoberflächen, an denen der Großteil der Messungen durchgeführt wurde, nicht sehr reaktiv sind, darauf Wert gelegt, daß der Restdruck im Vakuumrezipienten $1-2 \times 10^{-10}$ mbar nicht überstieg.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den benutzten Ultrahochvakuumrezipienten und einige an ihm angebrachte Komponenten. Er besteht aus μ -Metall und dient somit gleichzeitig der Abschirmung von äußeren Magnetfeldern, die sich bei Photoemissionsmessungen als störend erweisen können, wenn sie die emittierten Elektronen auf ihrem Weg zum Analysator ablenken. Weiterhin ist der Rezipient ausgestattet mit einem präzisen Goniometer zum Bewegen und Drehen der Proben, einem elektrostatischen Elektronenenergieanalyator mit integriertem Elektronendetektor, einem Elektronenstrahlverdampfer zum Aufdampfen von Silizium, einem LEED-System (LEED: Low Energy Electron Diffraction; zu deutsch: Beugung niederenergetischer Elektronen), einem Gaseinlaßventil zum Einlaß von Sauerstoff und einer Röntgenröhre zur Erzeugung von $Al K_{\alpha}$ - und $Mg K_{\alpha}$ -Strahlung.

Für den Transfer neuer Proben in den UHV-Rezipienten steht ein Transfermechanismus zur Verfügung. Er besteht aus einem kleinen Vakuumrezipienten, der durch ein Ventil vom Hauptrezipienten getrennt ist, einem magnetisch gelagerten Transferstab und einer ebenfalls magnetisch gelagerten Drehdurchführung auf der gegenüberliegenden Seite des Hauptrezipienten, die gleichzeitig auch eine lineare Verschiebung erlaubt. Neue Proben können in den Vakuumrezipienten des Probenwechselsystem eingebracht werden, ohne das Vakuum im Hauptrezipienten brechen zu müssen. Von dort werden sie mit Hilfe des Transferstabs durch das geöffnete Ventil in den Hauptrezipienten gebracht und dort in

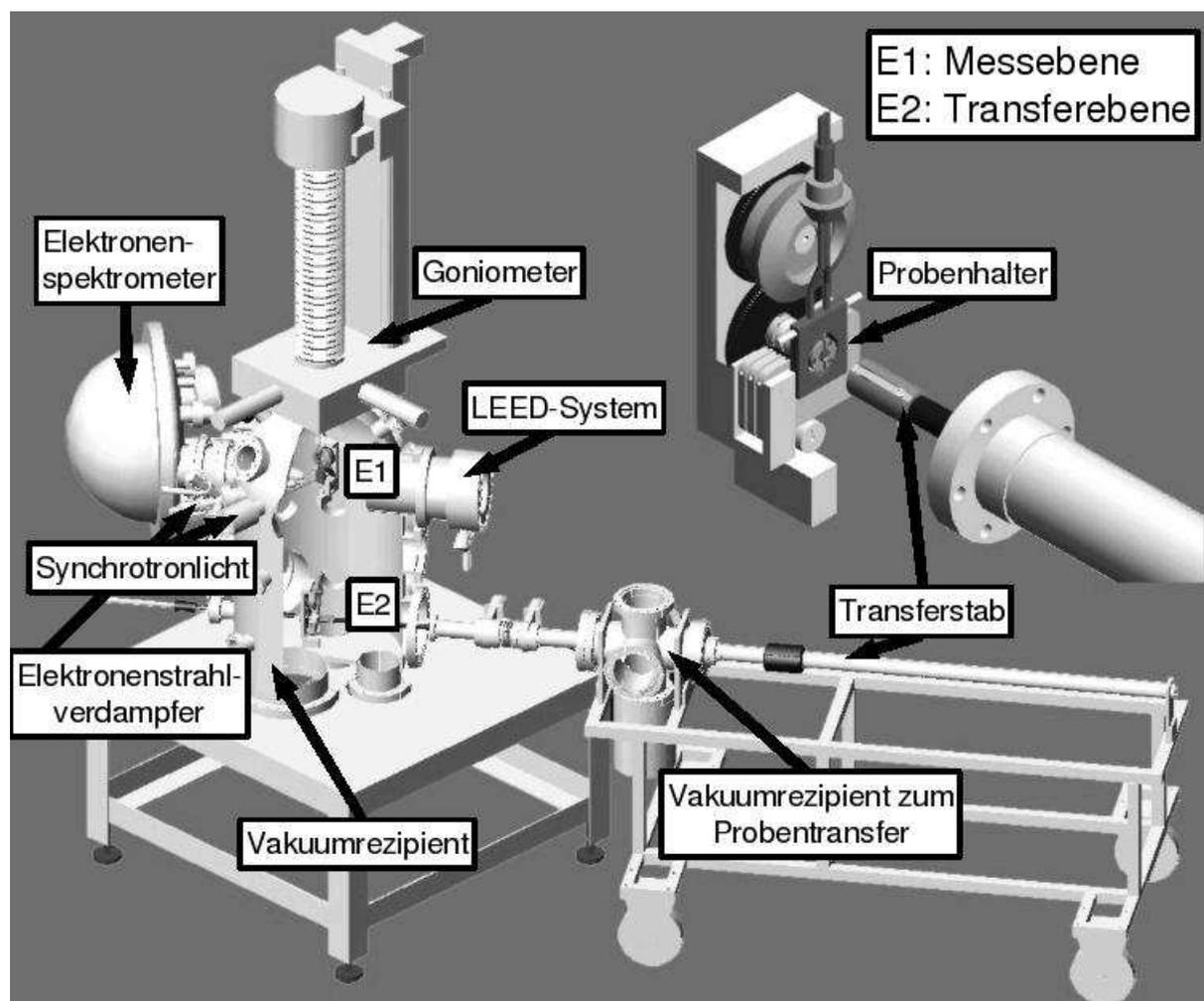


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des UHV-Rezipienten. Erläuterung erfolgt im Text.

das Goniometer eingesetzt. Die kleine Durchführung dient dann dazu, den Probenhalter von der Rückseite des Goniometers festzuschrauben. Zusätzlich zu Strahlung aus der Laborröntgenquelle wurde im Rahmen dieser Arbeit auch Synchrotronstrahlung eingesetzt. Messungen mit Synchrotronlicht wurden an der U41-PGM Strahllinie bei BES-SY II in Berlin-Adlershof durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die gesamte Apparatur für die Dauer der Messungen nach Berlin transferiert. Temperaturmessungen erfolgten berührungslos mit Hilfe eines Pyrometers.

2.1 Goniometer

Das Goniometer dient der präzisen Positionierung und Bewegung der Probe innerhalb des Vakuumrezipienten. Neben Translationsbewegungen in den drei Raumrichtungen erlaubt

es die Drehung der Probe um zwei Achsen: um die Achse senkrecht zur Detektionsebene (Polarwinkel Θ) und um die Oberflächennormale der Probe (Azimutwinkel Φ). Es wurde in der feinmechanischen Werkstatt der Universität Münster gebaut. Seine Vorteile gegenüber kommerziell erhältlichen Goniometern liegen in der hohen Präzision, die das reproduzierbare Wiederanfahren beliebiger Positionen erlaubt, und der „endlosen“ Drehbarkeit um den Azimutwinkel. Letztere wird dadurch ermöglicht, daß die Kontaktierung der Probe nicht über Drähte sondern über Schleifkontakte realisiert ist.

Die Probe ist in einem Probenhalter befestigt, der bei einem Probenwechsel komplett ausgetauscht wird. Es handelt sich um einen zylinderförmigen Halter, der aus einem Rumpf, drei Ringen, zwei halbrunden Molybdänblöcken und zwei halbrunden Klemmdeckeln besteht (siehe Abb. 2.2). Der Rumpf liegt konstruktionsbedingt stets auf Erdpotential und dient dazu, den Probenhalter am Goniometer zu befestigen und die übrigen Teile zusammenzuhalten. Im Mittelteil des Halters befinden sich die drei Ringe. Sie sind elektrisch gegeneinander und gegen den Rumpf isoliert. Drei Schleifstifte stellen über diese Ringe den elektrischen Kontakt vom Manipulator zum Probenhalter her. Ebenfalls isoliert zum Probenhalterumpf (und gegeneinander) sind im oberen Teil des Halters die beiden Molybdänblöcke befestigt. Der elektrische Kontakt geschieht über Schrauben zu den Kontaktringen. Auf ihnen wird die Probe befestigt und mit den Klemmdeckeln gehalten. Die zwei unabhängigen Kontakte erlauben eine Widerstandsheizung von Halbleiterproben. Die Klemmdeckel erfüllen neben der Funktion der Halterung der Probe noch eine weitere Aufgabe: sie decken die Probe so ab, daß nur ein kreisrunder Ausschnitt der Oberfläche

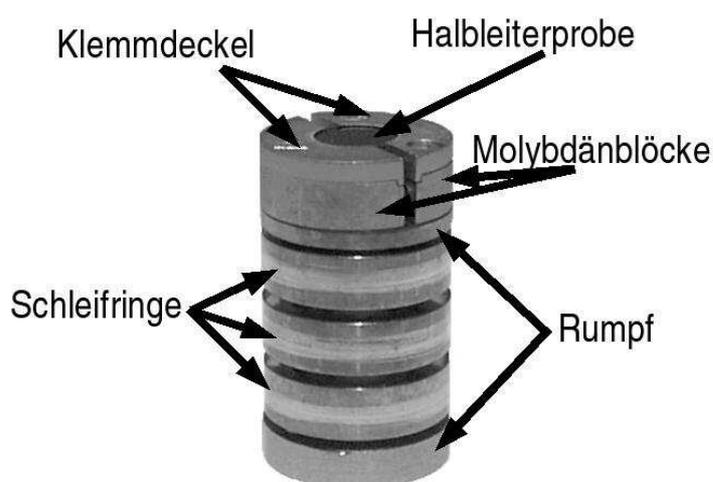


Abbildung 2.2: Probenhalter für Halbleiterproben. Eine Erläuterung der Komponenten erfolgt im Text.

unbedeckt bleibt. Dadurch soll verhindert werden, daß bei winkelabhängigen Messungen mit großer Akzeptanzfläche die untersuchte Probenfläche als Funktion des Azimutwinkels variiert. Eine solche durch die Probenhaltergeometrie bedingte Anisotropie würde zusätzliche Schwierigkeiten bei der Analyse von Photoelektronenbeugungsdaten hervorrufen.

Für Photoelektronenbeugungsmessungen ist neben der Präzision des Goniometers weiterhin von Bedeutung, daß es motorisiert ist. Die beiden Rotationsbewegungen um Azimut- und Polarwinkel lassen sich mit Hilfe von Schrittmotoren durchführen. Dies ermöglicht eine Fernsteuerung des Goniometers durch einen Computer. Insbesondere für winkelabhängige Photoelektronenbeugungsmessungen ist eine Koordination der Aufnahme von Photoelektronenspektren mit der Bewegung des Goniometers durch einen Computer eine grundlegende Voraussetzung. Am Speicherring, wo, aufgrund der zur Verfügung stehenden hohen Photonenintensität, ein einzelnes Photoelektronenspektrum im Extremfall schon in Sekundenbruchteilen aufgenommen werden kann, und im Labor, wo aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Photonenintensität aus Laborröntgenquellen die Aufnahme eines Beugungsmusters bis zu mehreren Tagen dauern kann, sind Messungen ohne Computersteuerung kaum praktikabel.

2.2 Elektronenstrahlverdampfer

Der Elektronenstrahlverdampfer wurde zum Aufdampfen von Silizium für die Präparation sauberer Siliziumkarbidoberflächen verwendet. Kernstück des Verdampfers ist ein gegen Erdpotential isolierter Stab, der die zentrale Achse des Verdampfers bildet. An seiner Spitze wird das zu verdampfende Material befestigt; im Rahmen dieser Arbeit war das ein Siliziumstab. In geringem Abstand zu der Spitze dieses Siliziumstabs ist ein Filament befestigt, das schleifenförmig um die zentrale Achse gelegt ist. Durch Anlegen einer Hochspannung zwischen Verdampfungsmaterial und Filament werden Elektronen, die aus dem Filament emittiert werden, auf die Spitze des zu verdampfenden Materials beschleunigt. Dort geben sie durch Stöße ihre kinetische Energie ab und erwärmen so das Verdampfungsgut. Diese Anordnung von Stab und Filament ist von einem wassergekühlten Wärmeschild umgeben, um die Wärmeabgabe in das Innere des Vakuumrezipienten so gering wie möglich zu halten. Eine kleine Öffnung im Wärmeschild, an die ein dünnes Rohr angesetzt ist, dient zum Auslass des verdampften Materials und erzeugt gleichzeitig einen gerichteten Teilchenstrahl. Im Inneren des Rohres gibt es eine isoliert angebrachte Elektrode, mit deren Hilfe der Strom positiv geladener Teilchen gemessen werden kann. Er

ist ein Maß für die Menge des verdampften Materials und proportional zur Aufdampftrate. Durch Nachregeln von Filamentstrom, Hochspannung und Position des Siliziumstabs während des Verdampfungsprozesses gelingt es, den Ionenstrom konstant zu halten und so einen gleichmäßigen Aufdampfprozeß zu erreichen.

Eine Besonderheit bei der Elektronenstrahlverdampfung von Silizium ist die Tropfenbildung an der Spitze des zu verdampfenden Siliziumstabs. Die auf die Stabspitze beschleunigten Elektronen erwärmen ihn so stark, daß der Schmelzpunkt überschritten wird und sich ein flüssiger Tropfen bildet. Dieser Flüssigkeitstropfen bildet die eigentliche Quelle des verdampften Siliziums. Da er einen Durchmesser von bis zu einigen Millimetern annimmt und die Geometrie des Verdampfers es verlangt, daß der Quellpunkt des verdampften Materials möglichst nah an der zentralen Achse liegt, ist es für das Erreichen hoher Aufdampfraten notwendig, den Siliziumstab im Verdampfer exzentrisch oberhalb der Mittelachse zu befestigen. Weiterhin verlangt dieser Tropfen an der Spitze besondere Vorsicht beim Starten jedes Verdampfungsprozesses. Der erstarrte Tropfen sollte möglichst langsam und vorsichtig wieder verflüssigt werden. Der Verdampfungsprozeß setzt nach Anschalten von Filamentstrom und Hochspannung nicht augenblicklich ein, so daß es noch keinen beobachtbaren Ionenstrom gibt, der ein Indiz dafür wäre, wieviel Heizleistung benötigt wird. Wird die Leistung zu schnell erhöht, ist die Gefahr groß, daß der Tropfen abreißt, weil er ungleichmäßig oder zu stark erwärmt wurde. In einem solchen Fall läßt sich zwar ein neuer Tropfen durch Verschieben des Siliziumstabs formen, durch das große Volumen des Tropfens geht dabei jedoch viel Material verloren und es wird ein häufiges Wechseln des Siliziumstabs erforderlich. Um zum Wechseln des Verdampfungsmaterials nicht regelmäßig den Ultrahochvakuumrezipienten belüften zu müssen, wurde der Siliziumverdampfer, durch ein Ventil vom Rezipienten getrennt, in ein separat pump- und ausheizbares Volumen eingebaut.

2.3 Strahllinie U41-PGM bei BESSY II

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit stand intensives Synchrotronlicht mit hoher Energieauflösung und variabler Photonenenergie zur Verfügung. Als Strahlungsquelle diente der Undulator U41 am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin. Die in ihm erzeugte Strahlung fällt auf einen Schaltspiegel, der es ermöglicht, die Undulatorstrahlung abwechselnd in zwei Strahllinien zu führen und so zwei Experimenten abwechselnd zur Verfügung zu stellen. Die optischen Elemente der Strahllinie, die darauf ausgelegt sind,

2 Experimenteller Aufbau

Röntgenlicht mit möglichst schmalbandigem Spektrum bei gleichzeitig höchstmöglicher Transmission in die Analysechamber auf die Probe zu bringen, sind zwei torroidale Spiegel, ein zylindrischer Spiegel, ein ebener Spiegel und ein ebenes Gitter. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Anordnung der röntgenoptischen Elemente. Das erste optische Element der Strahllinie ist ein goldbeschichteter, wassergekühlter, torroidaler Spiegel, der die Strahlung auf den Monochromator lenkt. Der Monochromator ist ein ebenes, „geblazetes“ Gitter mit 600 Linien pro Millimeter. Es ist für einen Energiebereich von 170 eV bis 1700 eV geeignet. Hinter dem Gitter befindet sich ein ebener Spiegel, dessen Bewegungen synchron zu denen des Gitters erfolgen, um so die Einstellungen der nachfolgenden optischen Elemente von den Bewegungen des Monochromators zu entkoppeln. Ein zylindrischer Spiegel dient anschließend dazu, den Strahl auf einen Austrittsspalt zu fokussieren, mit dessen Hilfe sich die Energieauflösung variieren läßt. Ein weiterer torroidaler Spiegel sorgt schließlich für eine Fokussierung des Strahls in der Nähe der Probenoberfläche.

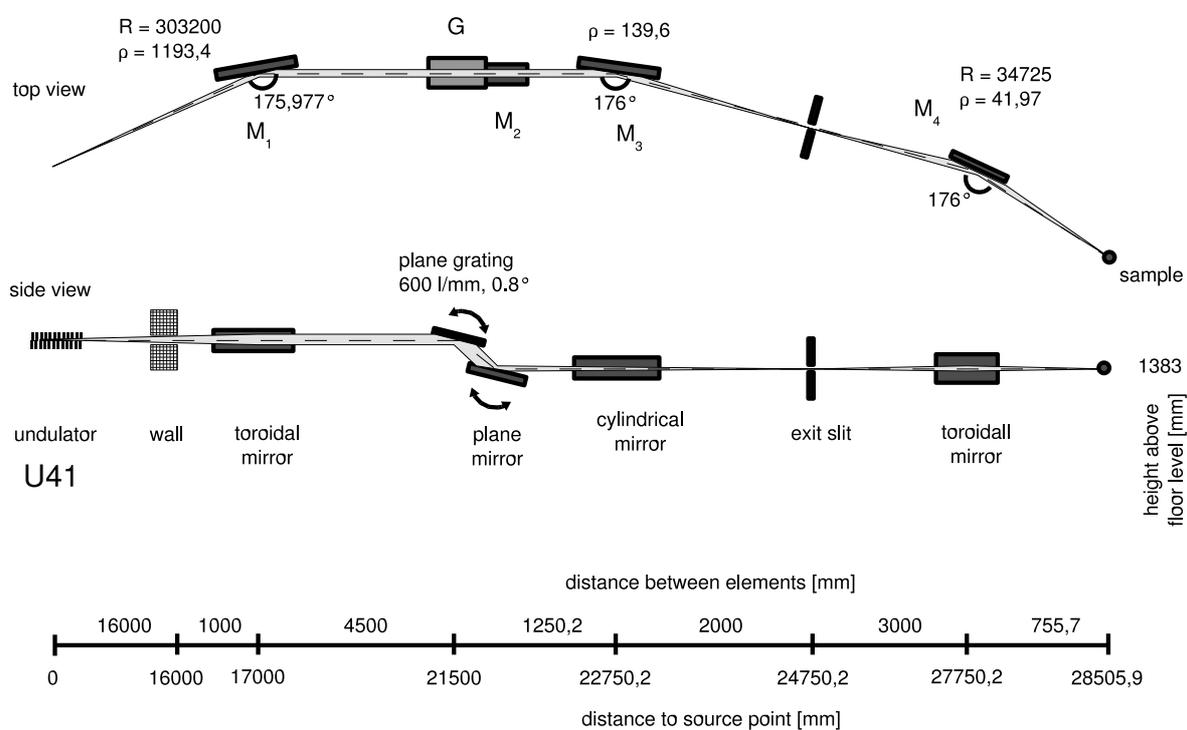


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der U41-PGM Strahllinie bei BESSY II. Die Abbildung wurde aus Nutzerinformationen von BESSY II entnommen [36].

3 Grundlagen zum untersuchten Material

3.1 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid ist ein Halbleiter mit großer Bandlücke. Er besteht aus den chemischen Elementen Silizium und Kohlenstoff im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Siliziumkarbid kommt in vielen verschiedenen Polytypen vor, die großen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften haben. So variiert beispielsweise die Bandlücke je nach Polytyp zwischen 2,39 eV für 3C-SiC und 3,33 eV für 2H-SiC. Die Polytypie ist eine außergewöhnliche Eigenschaft des Siliziumkarbids. Der Begriff „Polytypie“ wurde im Jahre 1912 von Baumhauer eingeführt [37] um Materialien zu bezeichnen, die in mehreren Modifikationen existieren und die sich nur in einer Kristallrichtung unterscheiden. Damit wollte er zwei Modifikationen des SiC beschreiben, die er mittels optischer Messungen gefunden hatte (und deren Existenz er später mittels Röntgenbeugung bestätigen konnte [38]), und die sich von der bis dahin bekannten hexagonalen Phase, deren Stapelfolge sich nach 6 Doppellagen wiederholt, nur durch unterschiedliche Stapelfolgen entlang der *c*-Achse unterscheiden. Später wurden viele andere Polytypen des Siliziumkarbids entdeckt. Bis heute sind über 170 unterschiedliche bekannt [39], bei denen sich die Stapelfolge in einem Extrem bereits nach zwei, im anderen Extrem erst nach hunderten von Doppellagen wiederholt.

Zur Bezeichnung der unterschiedlichen Polytypen wurden verschiedene Nomenklaturen entwickelt. Die gebräuchlichste, die im folgenden auch in dieser Arbeit verwendet werden soll, ist die Nomenklatur nach Ramsdell [40]. Die Ramsdellnotation unterscheidet die Polytypen nach Gittertyp (C: kubisch, H: hexagonal, R: rhomboedrisch) und nach der Anzahl der Doppellagen senkrecht zur *c*-Achse, nach denen sich die Stapelfolge wiederholt. Für die Lagenbezeichnung gelten dabei zwei Doppellagen als äquivalent, wenn die Position der Atome der obersten Lage beider Doppellagen übereinstimmt. Der kubische Typ, der einer Diamantstruktur entspricht, in der die Hälfte der Kohlenstoffatome so

3 Grundlagen zum untersuchten Material

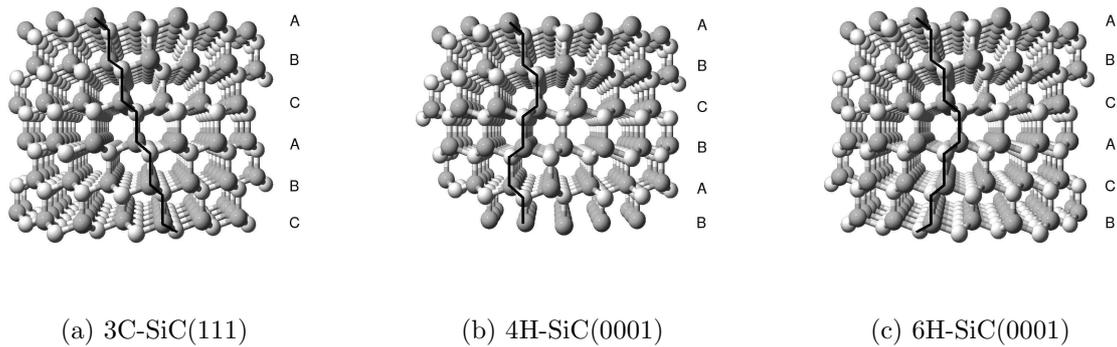


Abbildung 3.1: Verschiedene Polytypen des Siliziumkarbids. Kohlenstoffatome sind hell, Siliziumatome dunkel dargestellt.

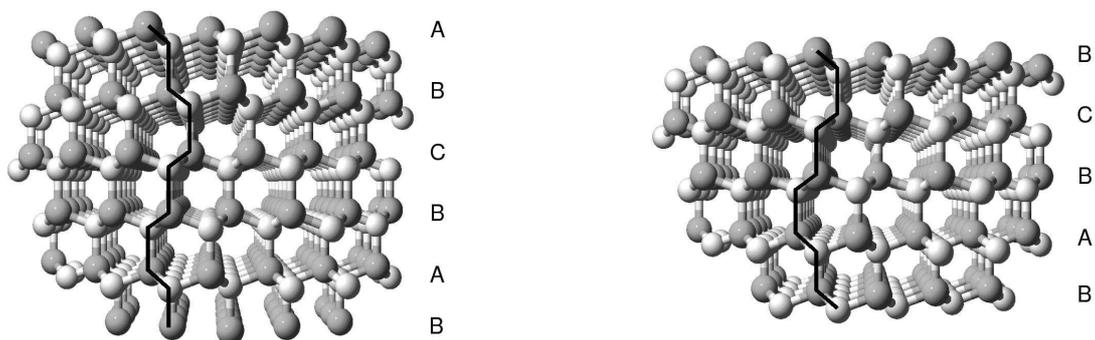
durch Siliziumatome ersetzt sind, daß jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch von Siliziumatomen umgeben ist und jedes Siliziumatom tetraedrisch von Kohlenstoffatomen, wird also in dieser Nomenklatur 3C genannt. Die Stapelfolge ist ABCABC(...), wie in Abbildung 3.1(a) zu sehen ist. Bei den hexagonalen und rhomboedrischen Polytypen ist jedes Atom des einen Elements ebenfalls von Atomen der anderen Sorte tetraedrisch umgeben. Im Gegensatz zur kubischen Struktur gibt es hier jedoch Drehungen der Doppellagen um 180° , die eine Änderung der Stapelfolge bewirken. Der einfachste Fall wäre 2H Siliziumkarbid, bei dem jede Doppellage gegenüber der vorhergehenden gedreht ist, die Stapelfolge ist dann ABAB. Bei 4H Siliziumkarbid (Abb. 3.1(b)) gibt es diese Drehung nach jeweils zwei Doppellagen (Stapelfolge ABCBA...), beim 6H Siliziumkarbid (Abb. 3.1(c)) nach jeweils drei Doppellagen (Stapelfolge ABCACBA...), usw. Bei den rhomboedrischen Polytypen unterscheiden sich die Anzahlen der Doppellagen nach denen jeweils wieder eine Drehung stattfindet. Beim einfachsten rhomboedrischen Polytypen 15R zum Beispiel findet die erste Drehung (je nach Anfangspunkt) nach zwei Doppellagen statt, die nächste nach weiteren vier, die übernächste wieder nach zwei usw., so daß man eine Stapelfolge ABCBACABACBCACB erhält.

Bis heute lassen sich nur wenige der Polytypen gezielt und in guter Qualität herstellen. Die Schwierigkeit besteht darin, die Bedingungen während des Wachstums so zu wählen, daß genau ein Polytyp bevorzugt wird, da die Bindungsenergie pro Silizium-Kohlenstoff-Paar sich zwischen einzelnen Polytypen nur um einen sehr geringen Betrag unterscheidet. Beim Wachstum von Siliziumkarbid nach dem Lely-Verfahren [5] ist eine Kontrolle des wachsenden Polytyps nicht möglich. Beim verbesserten Lely-Verfahren [6] erweist sie sich als sehr kompliziert, da der entstehende Polytyp von vielen Parametern beeinflusst wird: Der Temperatur und dem Druck im Ofen, dem Temperaturgradienten und der Entfernung

zwischen Saatkristall und Ausgangsmaterial und der Orientierung des Saatkristalls.

3.2 Terminierung der hexagonalen Siliziumkarbidoberflächen

In hexagonalen Siliziumkarbidkristallen sind die Atome in Doppellagen angeordnet, von denen jeweils eine Lage aus Kohlenstoff- und die andere aus Siliziumatomen besteht. Je nach Orientierung des Kristalls befindet sich entweder die Seite an der Oberfläche, die durch Siliziumatome abgeschlossen wird (man spricht von (0001) -Oberflächen) oder die, bei der die Oberfläche von Kohlenstoffatomen gebildet wird (die sogenannten $(000\bar{1})$ -Oberflächen). Man spricht in diesen Fällen von silizium- und kohlenstoffterminierten Oberflächen. Darüber hinaus kann man Siliziumkarbidoberflächen danach unterscheiden, nach wievielen Doppellagen von der Oberfläche aus gesehen eine Drehung um 180° gegenüber der vorhergehenden Doppellage erfolgt. Wenn es bereits nach der ersten Doppellage eine solche Drehung gibt, nennt man die Oberfläche S1-terminiert, bei einer Drehung nach zwei Doppellagen spricht man von S2-Terminierung und so fort. Als Beispiel werden in Abbildung 3.2 S1- und S2-terminiertes 4H-SiC(0001) gezeigt. Abbildung 3.2(a) zeigt S2-terminiertes 4H-SiC(0001) mit der Stapelfolge ABCBAB(...), in dem der erste Wechsel der Stapelfolge nach 2 Doppellagen erfolgt, Abbildung 3.2(b) S1-terminiertes 4H-SiC(0001), mit dem ersten Stapelfolgenwechsel nach der obersten Doppellage (Stapelfolge BCBAB(...)). Unter der Annahme, daß Stufen auf der Siliziumkarbidoberfläche immer



(a) 4H-SiC(0001), S2-terminiert

(b) 4H-SiC(0001), S1-terminiert

Abbildung 3.2: Unterschiedliche Oberflächenterminierungen des 4H-SiC(0001)

die Höhe einer Doppellage haben und ihre Breite nicht von der Terminierung abhängt, ist zu erwarten, daß die S1- und die S2-terminierten Bereiche der Oberfläche die gleiche Fläche einnehmen. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß dies nicht der Fall ist und die Anteile unterschiedlich terminierter Bereiche der Oberfläche von der Oberflächenrekonstruktion und vor allem von der Probenpräparation bestimmt werden [41,42]. Starke und Mitarbeiter [41] fanden bei der Untersuchung sauberer, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierter 4H-SiC(0001)-Oberflächen neben S1- und S2- auch S3-terminierte Bereiche, deren Anteil unter bestimmten Präparationsbedingungen sogar dominierend gegenüber den anderen Terminierungen war und zogen aus ihren Beobachtungen den Schluß, daß die Terminierung hauptsächlich durch den Materialtransport während der Probenpräparation und das Angebot an Material (in diesem Fall Siliziumatomen) beeinflusst wird.

3.3 Siliziumoxid/Siliziumkarbid-Grenzschicht

Für die Verwendung von Siliziumkarbid in integrierten Schaltkreisen ist es nötig, auch MOSFETs (Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren) aus Siliziumkarbid herzustellen. Dazu wird ein Material benötigt, das sich als Isolator zwischen Siliziumkarbid und Metallkontakt verwenden läßt. In der Siliziumtechnologie findet hier Siliziumdioxid Verwendung, weil es sich durch thermische Oxidation des Siliziums recht einfach herstellen läßt und eine Grenzfläche von hoher Qualität zum Silizium ausbildet. Analog dazu bietet es sich an, für die Siliziumkarbidtechnologie ebenfalls Siliziumdioxid als Isolator zu verwenden, das auf Siliziumkarbidoberflächen durch thermische Oxidation herstellbar ist. Es gibt jedoch bedeutende Unterschiede zwischen der Oxidation von Silizium und der von Siliziumkarbid: Im Siliziumkarbid gibt es mit Kohlenstoff ein zusätzliches Element, der Oxidationsprozess verläuft daher völlig unterschiedlich zu dem im Silizium. Die Gitterkonstante von SiO_2 unterscheidet sich von der des Siliziums um 25%, von der des Siliziumkarbids hingegen nur um 5%. Beide Unterschiede haben einen großen Einfluß auf die entstehende Grenzschicht:

- Aufgrund des günstigeren Verhältnisses der Gitterkonstanten erscheint es theoretisch möglich, eine epitaktische Siliziumoxidschicht auf der Siliziumkarbidoberfläche wachsen zu lassen. In der Praxis erweisen sich jedoch SiO_2/Si -Grenzflächen als deutlich glatter und defektfreier als SiO_2/SiC -Grenzflächen. Die Ursache für diesen Unterschied ist durch die unterschiedlichen atomaren Strukturen der Grenzflächen zwischen SiO_2 und Silizium bzw. SiO_2 und Siliziumkarbid begründet: Im

Falle des Siliziums ist die SiO_2 -Schicht amorph, der Übergang vom geordneten Siliziumkristall zum ungeordneten Siliziumoxid geschieht abrupt innerhalb weniger Monolagen [17,22]. Dieser abrupte Übergang zum amorphen SiO_2 bewirkt, daß sich an der Grenzfläche keine großen Spannungen aufbauen können, die das Entstehen von Defekten und Fehlstellen zum Spannungsabbau begünstigen würden. Lediglich direkt an der Grenzfläche wurden Bindungslängen beobachtet, die von den in reinen Silizium- bzw. Siliziumoxidkristallen auftretenden abweichen, was zu lokalen Spannungen führen kann. Im Gegensatz zum Silizium ist es beim Siliziumkarbid möglich, eine geordnete Oxidschicht zu erzeugen. Entdeckt wurde diese geordnete Schicht von Bernhardt und Mitarbeitern [43] bei einem Versuch, Siliziumkarbidoberflächen mit Wasserstoff zu terminieren. Dazu wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Bei der ersten wurde die Siliziumkarbidprobe im Wasserstoffgasfluß geheizt (Atmosphärendruck, 1500°C , 5 min.). Im zweiten Fall wurde die Probe mit einem Wasserstoffplasma behandelt (500 Pa, $\sim 800^\circ\text{C}$, 30 min.). Das Ergebnis war für beide Präparationsarten eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -rekonstruierte Oberfläche. Sauerstoff, der in beiden Fällen als Verunreinigung im benutzten H_2 -Gas vorlag, induzierte die Ausbildung einer wohlgeordneten Silikatadlage auf der Oberfläche. Thermisch oxidierte Siliziumkarbidoberflächen, hergestellt durch Heizen einer Probe in Sauerstoffatmosphäre, zeigen im Gegensatz dazu keine langreichweitige Ordnung. Photoemissionsspektren von thermisch oxidierten Proben [44] zeigen jedoch eine große Ähnlichkeit zu Photoemissionsdaten, die an geordneten Silikatadlagen gemessen wurden [45–47] und werfen damit die Frage auf, ob es auch an den Grenzflächen solcher thermisch oxidierter Proben lokale Ordnung gibt, die der lokalen atomaren Umgebung der Grenzflächenatome in der geordneten Silikatadlage ähnelt.

- Durch den Kohlenstoff im Siliziumkarbid ist die Reaktionskinetik des Oxidationsprozesses eine andere als bei der Siliziumoxidation. In beiden Fällen gibt es zwei Parameter, die die Reaktion beeinflussen: Sauerstoffdruck und Probertemperatur. Die Temperatur beeinflusst vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit. Für ein Fortschreiten der Oxidation müssen Bindungen aufgebrochen werden, was durch höhere Temperaturen vereinfacht wird. Außerdem ändert sich mit der Temperatur die Geschwindigkeit, mit der Material transportiert wird. Der Sauerstoffdruck beeinflusst die Menge der Sauerstoffatome, die sich an der Grenzfläche befinden, an der die Reaktion stattfindet. Die Kombination aus Temperatur und Druck bestimmt die Charakteristik des Oxidationsprozesses. Für hohe Temperaturen desorbiert SiO , die Oberfläche wird geätzt. Der Sauerstoffdruck bestimmt dann, ob das Wachstum der Oxidschicht schneller geschieht als das Abtragen der Schicht durch den Ätzpro-

3 Grundlagen zum untersuchten Material

zeß [10]. Die Kohlenstoffatome, die im Siliziumkarbid, im Unterschied zum Silizium, vorhanden sind, wirken sich nun auf zweierlei Arten auf den Oxidationsprozess aus: Zum einen wurde beobachtet, daß für das Wachstum dicker Siliziumoxidfilme auf Siliziumkarbid deutlich größere Sauerstoffdrücke benötigt werden als für die Erzeugung vergleichbarer Filme auf Silizium [48]. Diese Beobachtung spricht dafür, daß Siliziumkarbid durch die zusätzlichen Kohlenstoffatome weniger reaktiv ist als Silizium. Zum anderen müssen sich die Kohlenstoffatome von der Reaktionsfront entfernen können, da bei der Oxidation eine kohlenstofffreie Siliziumoxidschicht entsteht. Der Mechanismus zum Abtransport des Kohlenstoffs funktioniert über eine Reaktion der Kohlenstoffatome mit Sauerstoff zu CO [49]. CO ist flüchtig und kann durch die wachsende Siliziumoxidschicht hindurch aus der Probe entweichen. Bei gegebenem Sauerstoffdruck kann man durch Erhöhung der Temperatur von einer Phase, in der ein Siliziumoxidfilm wächst und CO gasförmig entweicht, zu einer Phase gelangen, in der sowohl SiO als auch CO desorbieren und die Siliziumkarbidoberfläche gleichmäßig geätzt wird. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt, daß nur noch Si und CO desorbieren und Kohlenstoff sich an der Oberfläche anreichert [10]. Song und Smith haben dieses Verhalten für eine Reihe von Kombinationen aus Sauerstoffdrücken und Oxidationstemperaturen studiert und aus ihren Ergebnissen ein Phasendiagramm erstellt (Abb. 3.3). Vickridge und Mitarbeiter [50] haben beobachtet, daß im Gegensatz zur Siliziumoxidation, die durch die Diffusion des Sauerstoffs bis zur Reaktionsfront limitiert wird, die begrenzende Größe bei der Siliziumkarbidoxidation die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche ist. Im Experiment starteten sie die Oxidation bei verschiedenen Bedingungen (Druck, Temperatur) mit natürlichem Sauerstoff (^{16}O) und setzten sie ab einem definierten Zeitpunkt mit Sauerstoff fort, der mit dem Isotop ^{18}O angereichert war. Den Aufenthaltsort dieses Sauerstoffs konnten sie dann später im Kernresonanzprofil mit einer Auflösung im Nanometerbereich vermessen. Im Gegensatz zur Siliziumoxidation hängt im Falle des Siliziumkarbids die Menge des an der Grenzfläche lokalisierten ^{18}O nicht von der Dicke der Oxidschicht ab. Daraus ließ sich der Schluß ziehen, daß beim Siliziumkarbid die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche die limitierende Größe ist.

Bis zum heutigen Tage war die Siliziumoxid/Siliziumkarbid-Grenzfläche Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Einige der interessantesten und ihre Ergebnisse sollen im folgenden zusammengefasst werden: Afanasev und Mitarbeiter [51] untersuchten die Grenzflächen von Siliziumoxid zu 3C-, 4H- und 6H-Siliziumkarbid mittels elektrischer Metho-

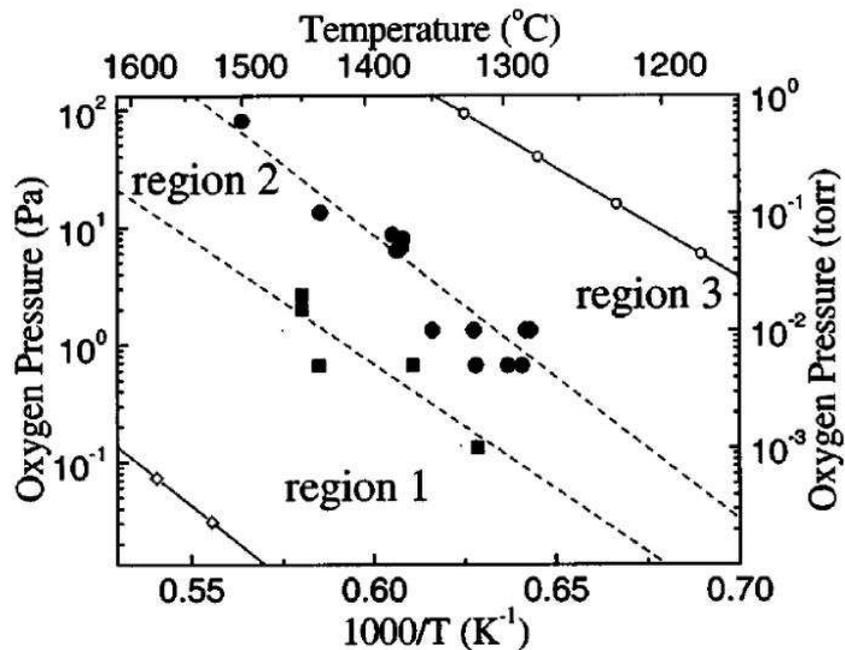


Abbildung 3.3: Phasendiagramm für die Oxidation von Siliziumkarbidoberflächen aus [10]. „region1“ bezeichnet den Bereich, in dem Si und CO desorbieren und sich Kohlenstoff an der Oberfläche anreichert. „region2“ kennzeichnet den Bereich, in dem SiO und CO desorbieren und die Probenoberfläche gleichmäßig geätzt wird. „region3“ ist der Bereich, in dem CO desorbiert und ein SiO₂-Film wächst.

den und interner Photoemission. Mit diesen Messungen wollten sie der Ursache für die hohe Zustandsdichte und die hohe Defektdichte an der Grenzfläche auf die Spur kommen. Als Ergebnis ihrer Messungen fanden sie für alle untersuchten Polytypen vor allem zwei Defektarten: Kohlenstoffatome und Sauerstoffdefekte. Sie fanden Kohlenstoffatome in Clusterform vor und erklärten mit ihnen zusätzliche Zustände, die energetisch im Bereich der Bandlücke des Siliziumkarbids liegen. Sauerstoffdefekte fanden sich in Form von Sauerstofffehlstellen im Siliziumoxid in der Nähe der Grenzfläche und wurden für zusätzliche Zustände im Bereich des Leitungsbandes von Siliziumkarbid verantwortlich gemacht. Es wurde vermutet, daß die Kohlenstoffatome von CO Molekülen stammen, die während des Oxidationsprozesses an der Reaktionsfront entstehen und anschließend durch den wachsenden Siliziumoxidfilm nach außen diffundieren.

In einer theoretischen Studie untersuchten Di Ventura und Pantelides die Oxidation von Siliziumkarbid und fanden dabei die Annahme bestätigt, daß bei der Reaktion CO entsteht [52]. Sie schlagen einen Reaktionsweg vor, bei dem sich Sauerstoff, der von außen durch die Siliziumoxidschicht hindurchdiffundiert ist, an die Grenzfläche zwischen

3 Grundlagen zum untersuchten Material

Silizium- und Kohlenstoffatome setzt. Befinden sich in der Umgebung eines grenzflächen-nahen Kohlenstoffatoms bereits mehrere gebundene Sauerstoffatome, so ist es möglich, daß sich CO bildet und fort diffundiert, während nur Si-O-Si Bindungen zurückbleiben. Di Ventura und Pantelides fanden auch heraus, daß die Diffusionsenergie von CO-Molekülen in Siliziumkarbid in der gleichen Größenordnung liegt wie die Bindungsenergie des Moleküls. Ihre Schlußfolgerung daraus ist, daß es möglich ist, daß ein Teil der CO Moleküle an der Grenzfläche auseinanderbricht. Das freiwerdende Sauerstoffatom trägt dann zur weiteren Oxidation bei, das Kohlenstoffatom bildet eine Fehlstelle, die entweder mit einem weiteren Sauerstoffatom wiederum zu CO reagieren kann oder mit weiteren Kohlenstoffatomen einen Kohlenstoffkomplex bilden kann. Dieser Mechanismus erklärt die Beobachtungen von Afanasev und Mitarbeitern [51]. Im Einklang steht dieser Erklärungsansatz mit experimentellen Untersuchungen von Cantin und Mitarbeitern [53]. Mittels paramagnetischer Elektronenresonanz gelang es ihnen erstmals, einen Siliziumkarbidgrenzflächendefekt zu identifizieren. Sie benutzten für ihre Messungen poröses Siliziumkarbid, das thermisch oxidiert wurde. In ihren Messungen konnten sie einen Defekt nachweisen, der von freien Bindungen von Kohlenstoffatomen verursacht wird, die an der Grenzfläche lokalisiert sind.

Eine weitere theoretische Untersuchung, von Wang und Mitarbeitern [49], beschäftigt sich ebenfalls mit der Entstehung von Kohlenstoffclustern während des Oxidationsprozesses. Sie erklären, daß es möglich ist, daß sich ein an der Reaktionsfront entstandenes CO Molekül, das durch die Siliziumoxidschicht diffundiert, schwach an ein Sauerstoffatom im SiO₂-Gefüge bindet. Ein zweites CO Molekül kann sich dann wiederum an das erste binden, wodurch ein stabiler Komplex entsteht. Weitere CO-Moleküle können diesen Cluster erweitern. Weiterhin ist es möglich, daß CO Moleküle, die sich an dem Komplex vorbeibewegen, ein Sauerstoffatom aus dem Cluster aufnehmen und als CO₂ entweichen. Auf diese Weise entsteht ein Sauerstoffmangel im Cluster. Mit diesem Modell läßt sich auch die Beobachtung (z.B. [54]) erklären, daß ein Reoxidationsschritt die bei der Oxidation entstehenden Kohlenstoffkomplexe entfernen kann.

Ein wichtiger Schritt auf dem Weg der Erkundung der Siliziumoxid/Siliziumkarbid--Grenzschicht war die Entdeckung der geordneten Silikatschicht auf hexagonalen SiC(0001)- und SiC(000 $\bar{1}$)-Oberflächen durch Bernhardt und Mitarbeiter [43]. Mit Hilfe einer I-V-LEED Analyse [55, 56] gelang es ihnen, die atomare Struktur dieser Schicht zu bestimmen (Abb. 3.4). Ihr Modell basiert auf Si-O-Si Bindungen oberhalb von zwei Dritteln der Siliziumatome der obersten Substratlage. Die Siliziumatome innerhalb der Silikatlage wiederum sind durch gewinkelte Sauerstoffbrücken miteinander verbunden, so daß sich Waben bilden. Diese ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion bildet sich aus, wenn hexagonale

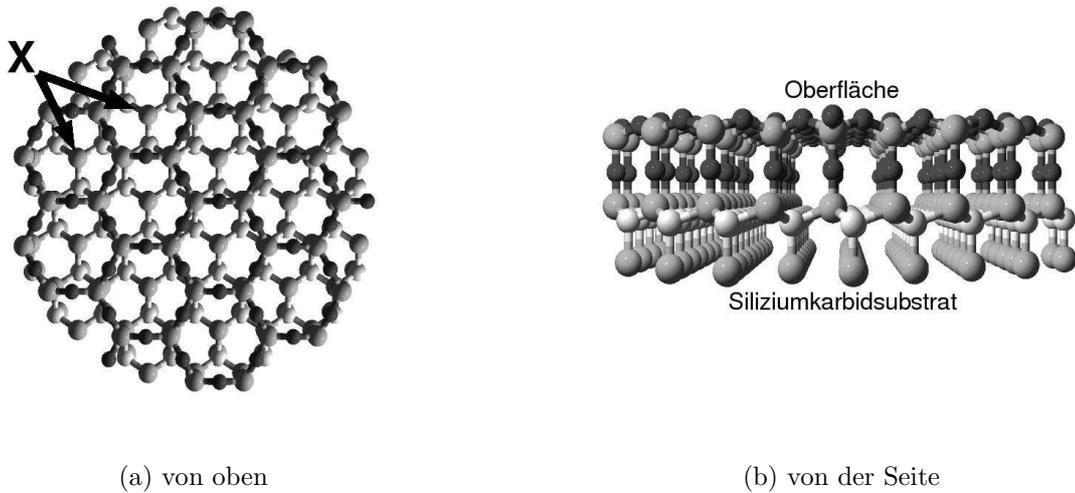


Abbildung 3.4: Struktur der geordneten Silikatschicht nach [55, 56]. „X“ kennzeichnet das Siliziumatom an der Grenzfläche, das in diesem Modell eine freie Bindung aufweisen könnte. Helle Kugeln symbolisieren Kohlenstoff-, graue Silizium- und dunkle Sauerstoffatome.

Siliziumkarbidoberflächen in Wasserstofffluß geheizt oder mit Wasserstoffplasma behandelt werden, falls der benutzte Wasserstoff leichte Sauerstoffverunreinigungen enthält. Sie entsteht hingegen nicht bei einfachem Heizen der Probe in Sauerstoffatmosphäre. Das legt den Schluß nahe, daß Wasserstoff eine entscheidende Rolle bei der Entstehung der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion spielt. Die geordnete Silikatschicht wurde weiterhin mittels Photoemissionsmessungen charakterisiert [45–47]. XPS-Spektren der silikatbedeckten SiC(0001)-Oberfläche zeigen drei Siliziumkomponenten: eine Siliziumkarbidsubstratkomponente, eine Si^+ -Komponente die von Siliziumemittern stammt, die eine Bindung zu Sauerstoff besitzen, und eine Siliziumdioxidkomponente von Emittlern mit vier Bindungen zu Sauerstoffatomen (Abb. 3.5). Eine vierte Komponente, die nach dem Modell für die geordnete Silikatschicht möglich wäre und die von Emittlern an der Grenzfläche stammen könnte, die im Zentrum des durch die Sauerstoffbrücken gebildeten Sechsecks (Abb.

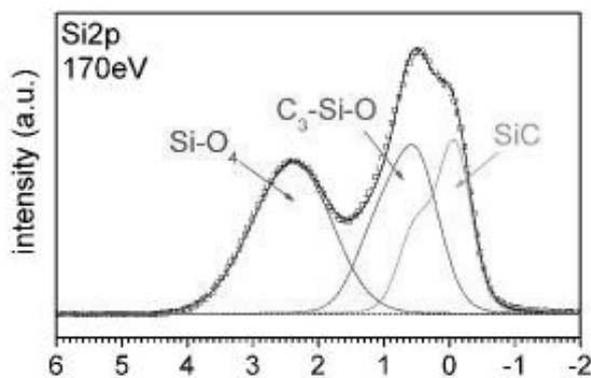


Abbildung 3.5: XPS-Spektrum der geordneten Silikatschicht aus [47]. Die „ Si-O_4 “ bezeichnete Komponente entspricht der im Text „ SiO_2 “ genannten. „ $\text{C}_3\text{-Si-O}$ “ entspricht der Komponente „ Si^+ “ im Text.

3 Grundlagen zum untersuchten Material

3.4(a)) liegen, wurde nicht beobachtet. Es wurde vermutet, daß die an diesen Atomen möglicherweise vorhandenen freien Bindungen durch Bindungen zu Wasserstoff oder Sauerstoff abgesättigt sind. Dafür sprach auch, daß winkelaufgelöste UPS-Messungen den Zustand, der bei Vorhandensein von freien Elektronenpaaren an der Oberfläche zu erwarten wäre [57], nicht zeigten. Sieber und Mitarbeiter [46] schlossen aus Photoemissionsmessungen an dieser geordneten Silikatschicht, daß die freien Bindungen dieser Siliziumatome in der obersten Doppellage nach der Präparation zunächst durch Wasserstoff abgesättigt sind. Ein Heizen der Probe führte in ihrer Untersuchung zu einer Umverteilung der Intensitäten zwischen zwei chemisch verschobenen Komponenten im Si 2p-Spektrum (SiC- und Si⁺-Komponente), woraus sie schlossen, daß die nach der Präparation vorhandenen Si-H Bindungen bei Temperaturen oberhalb von 500°C durch Si-O Bindungen ersetzt werden.

Einige XPS-Untersuchungen der thermischen Oxidation hexagonaler Siliziumkarbidoberflächen wurden von Virojanadara und Johansson durchgeführt [44, 48, 58, 59]. In einer ihrer Arbeiten [44] oxidierten sie 4H-Siliziumkarbidoberflächen bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffdosen. Als Ergebnis erhielten sie unterschiedlich dicke Schichten, jedoch in allen Fällen drei Komponenten (SiC, Si⁺¹, Si⁺⁴) im XPS-Spektrum und in keinem Fall sahen sie Spuren von Kohlenstoffclustern an der Grenzfläche. Die drei von ihnen gefundenen chemisch verschobenen Komponenten im XPS-Spektrum weisen die gleichen chemischen Verschiebungen auf wie die von Hollering und Sieber gefundenen für die geordnete Silikatschicht auf siliziumterminierten Oberflächen [45–47]. In einer weiteren Studie [48] weiteten sie diese Untersuchungen aus, indem sie einen größeren Bereich von Sauerstoffdrücken während der Probenpräparation anwandten, die Temperatur hielten sie dabei konstant bei 800°C. Insbesondere versuchten sie die Oxidation mit kleineren Sauerstoffdosen bei geringeren Sauerstoffdrücken. Wiederum fanden sie für alle untersuchten Oberflächen dieselben drei Komponenten im Spektrum. Für geringe Dosen und niedrige Drücke ($\leq 3 \times 10^{-5}$ mbar, ≤ 1000 Langmuir) wuchs in ihren Untersuchungen die Filmdicke kaum und das Verhältnis zwischen den beiden durch Sauerstoffbindungen hervorgerufenen chemisch verschobenen Komponenten im Si 2p-Spektrum war nahezu konstant. Erst bei höheren Sauerstoffdrücken ($\geq 10^{-3}$ mbar) nahm die Schichtdicke zu und die Si⁺⁴-Komponente wurde deutlich größer als die Si⁺¹-Komponente (unter normaler Emission). Weiterhin fanden sie in dieser Studie graphitartigen Kohlenstoff, der an einer chemisch verschobenen Komponente im C1s-Spektrum erkennbar war. Diese Komponente war schon auf der unoxidierten, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche vorhanden, die als Ausgangspunkt der Oxidationsexperimente diente. Bei den Oxidationen mit niedrigen Drücken und Dosen wuchs diese Komponente, während die Oxidation bei hohen

Drücken sie abnehmen und schließlich für die höchste Dosis ganz verschwinden ließ. In einer weiteren Studie [58] haben dieselben Autoren unpolare SiC(10 $\bar{1}$ 0)- und SiC(11 $\bar{2}$ 0)-Oberflächen untersucht. Für diese Oberflächen zeigte sich eine weitere Komponente im Si 2p XPS-Spektrum, das dort aus vier Komponenten bestand: SiC, Si⁺¹, Si⁺² und Si⁺⁴.

Amy und Mitarbeiter veröffentlichten eine Studie des Beginns der Oxidation von (3×3)-rekonstruierten hexagonalen Siliziumkarbidoberflächen [60]. Sie setzten die sauberen Oberflächen geringen Dosen (≤ 0.5 Langmuir) von Sauerstoff bei Raumtemperatur aus und beobachteten die resultierende Reaktion mittels Rastertunnelmikroskopie, Rumpfniveaushiftung in der Photoemission und mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie. Sie fanden, daß Sauerstoffatome sich an eine tieferliegende Siliziumlage nahe der ersten Kohlenstofflage des Volumenkristalls anlagern und die Rekonstruktion an der Oberfläche dabei nicht verändern. Durch diesen Einbau von Sauerstoffatomen werden, ihren Untersuchungen zufolge, Spannungen abgebaut (im Gegensatz zur Oxidation reiner Siliziumoberflächen). Ihre hochaufgelösten XPS-Spektren zeigten drei chemisch verschobene Komponenten, Si⁺¹, Si⁺² und Si⁺³, zusätzlich zum Si 2p-Signal des Volumensiliziumkarbids und zu zwei aufgrund der Rekonstruktion der reinen Oberfläche verschobenen Signalen. In einer weiteren Studie untersuchten sie systematischer die Abhängigkeit des Oxidationsprozesses der (3×3)-rekonstruierten Siliziumkarbidoberfläche von der Temperatur (Raumtemperatur bis 650°C), dem Sauerstoffdruck (1 Langmuir bis 1000 Langmuir) und vom Polytypen (4H oder 6H). Sie fanden, daß 6H-Siliziumkarbid unter allen untersuchten Bedingungen reaktiver ist als Siliziumkarbid vom Polytyp 4H. Für ihren Druck- und Temperaturbereich fanden sie für beide Polytypen Suboxide (Si⁺¹, Si⁺² und Si⁺³) und gemischte Oxide (Si-O-C) im XPS-Spektrum. Für die untersuchten 4H Proben zeigten sich im XPS-Spektrum zwei Siliziumkarbidsubstratkomponenten, die sie auf Domänen mit unterschiedlicher Terminierung zurückführten und die die Anpassung der einzelnen Komponenten an die gemessenen Spektren für ihre 4H-Proben erschwerten. Weiterhin bemerkenswert ist, daß sie im O1s-Spektrum teilweise mehrere chemisch verschobene Komponenten identifizieren konnten und im C1s-Spektrum eine Verschiebung des Spektrums in Abhängigkeit der zur Oxidation benutzten Sauerstoffdosis feststellten.

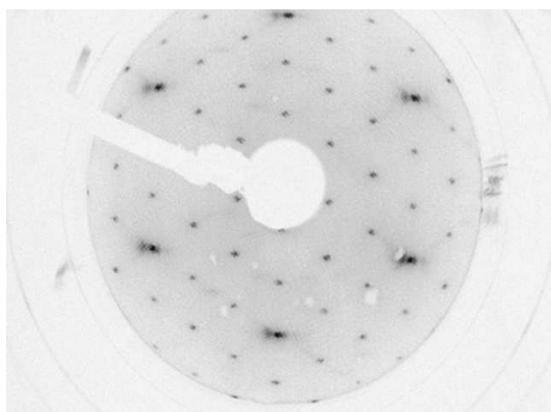
3 Grundlagen zum untersuchten Material

4 Experimentelle Untersuchungen

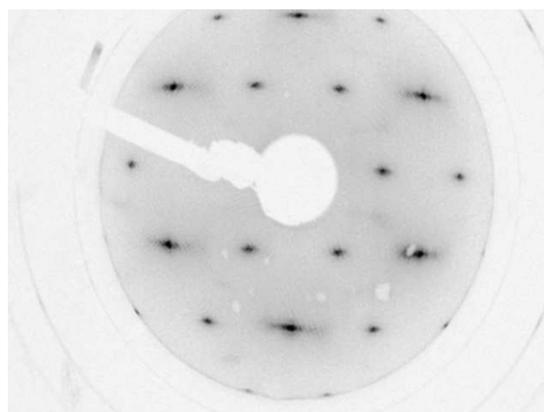
4.1 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Siliziumkarbidproben des Polytyps 4H untersucht. Sie stammten aus einem von der Firma Cree Inc. [61] hergestellten Siliziumkarbidwafer. Der Wafer wies eine Fehlorientierung relativ zur (0001)-Richtung von etwa 8° auf. Er war aluminiumdotiert mit einer Konzentration der Dotieratome von $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Aus dem Wafer wurden kleine Stücke mit einer Größe von $6 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ herausgeschnitten und im Probenhalter befestigt. Probenhalter und Probe konnten dann mittels des Transfermechanismus' in den Ultrahochvakuumrezipienten eingeschleust werden. Dort wurde die Probe für einige Stunden bei einer Temperatur von etwa 750°C gehalten um eventuell vorhandene Verunreinigungen auf der Oberfläche zu desorbieren und den Probenhalter zu reinigen, bevor später die schützende Oxidschicht bei höheren Temperaturen von der Oberfläche desorbiert wurde. Das Heizen der Probe geschah durch Ausnutzung des elektrischen Widerstands der Probe bei Durchleitung eines elektrischen Stromes. Die Probentemperatur wurde mit Hilfe eines Pyrometers bestimmt.

Nach dem Ausheizen von Probenhalter und Probe wurde die Probe auf etwa 1050°C geheizt, um die Siliziumoxidschicht von der Oberfläche zu entfernen. Anders als bei Siliziumproben ist ein vollständiges Entfernen des Sauerstoffs durch Heizen der Probe beim Siliziumkarbid jedoch nicht möglich. Weiterhin hinterläßt das Heizen bei dieser Temperatur eine kohlenstoffreiche, schlecht geordnete Oberfläche. Zur vollständigen Reinigung der Oberfläche von Sauerstoff und zur Präparation wohlgeordneter, siliziumreicher Oberflächen ist während des Heizens ein zusätzlicher Siliziumfluß notwendig. Wird der Siliziumfluß anschließend beibehalten und die Temperatur der Probe langsam auf etwa 500°C reduziert, bildet sich eine (3×3) -rekonstruierte Oberfläche aus (Abb. 4.1(a)). Über diese Oberfläche ist bekannt [56, 62, 63], daß sie siliziumreich ist. Oberhalb der obersten Kohlenstoff/Silizium-Doppellage gibt es eine Siliziumadlage und oberhalb dieser wiederum Siliziumtrimere, die mit einem weiteren Siliziumatom besetzt sind (Abb. 4.2(a)).



(a) (3×3) -Rekonstruktion



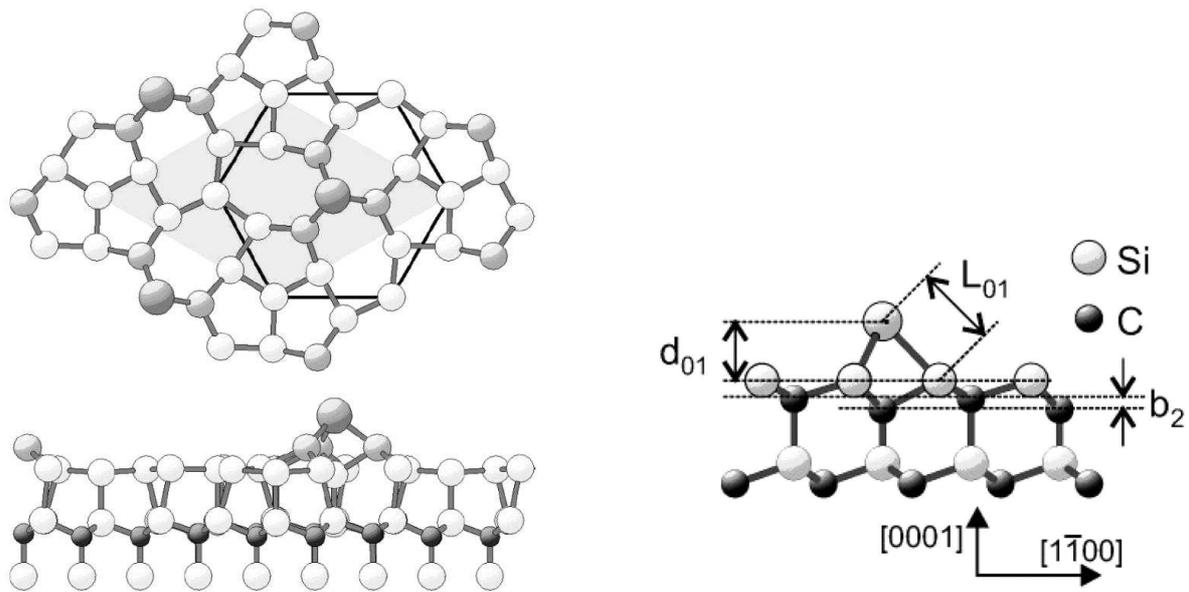
(b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ $R30^\circ$ -Rekonstruktion

Abbildung 4.1: LEED-Muster der sauberen Siliziumkarbidoberflächen

Diese komplexe Überstruktur reduziert die Anzahl der freien Siliziumbindungen an der Oberfläche auf eine pro (3×3) -Einheitszelle. Die lateralen Positionen der Siliziumatome in der Adlage zeigen teilweise starke laterale Verschiebungen gegenüber den idealen Positionen und bilden Bindungen zu ihren Nachbaratomen innerhalb der Lage aus [62].

Weiteres Heizen der Oberfläche, ebenfalls im Siliziumfluß, bei etwa 800° führt zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche (Abb. 4.1(b)). Wie in anderen Untersuchungen gezeigt wurde [41, 56], wird sie durch Siliziumadatomate induziert, die an T_4 -Adsorptionsplätzen (Muldenplätze auf der Oberfläche genau oberhalb von Kohlenstoffatomen der zweiten Substratlage) oberhalb der obersten Kohlenstoff/Silizium-Doppellage lokalisiert sind. Diese Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die Oxidation der Proben gewählt.

Die Oxidation der Proben erfolgte ebenfalls im UHV-Rezipienten. Sauerstoff wurde durch ein UHV-Feindosierventil in die Kammer eingelassen, während die Probe geheizt wurde. Für die Präparation der Oberfläche mit der geordneten Silikatschicht wurde die Probe für 15 Minuten bei einem Sauerstoffdruck von 4×10^{-5} mbar und einer Temperatur von etwa 1025°C geheizt, nachdem zuvor bei einer Temperatur von etwa 1075°C Silizium aufgedampft worden war, um Sauerstoff aus einem vorangegangenen Oxidationsversuch von der Probenoberfläche zu entfernen. Leider stellte sich später heraus, daß diese Präparation nicht reproduzierbar eine geordnete Silikatschicht ergab. Es wurden thermische Oxidationen über einen großen Druck- und Temperaturbereich hinweg durchgeführt, eine geordnete Silikatschicht war jedoch bei keiner Druck/Temperatur-Kombination auf diese Art herstellbar. Zum Zeitpunkt der Präparation dieser geordneten Silikatlage war die Zu-

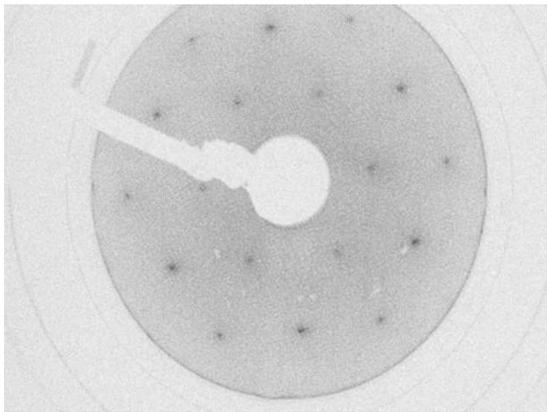


(a) Modell für die (3×3) -Rekonstruktion, aus [62].

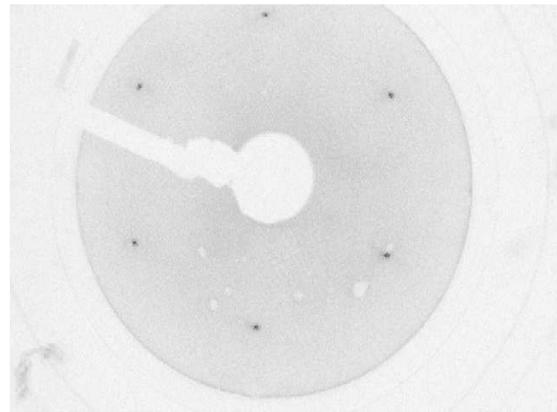
(b) Modell für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, aus [63].

Abbildung 4.2: Modelle für Rekonstruktionen siliziumreicher hexagonaler Siliziumkarbidoberflächen

leitung von der Sauerstoffflasche zum Gaseinlaßventil in den Ultrahochvakuumrezipienten kurz zuvor neu installiert worden. Vermutlich war sie nicht genügend ausgeheizt worden und an den Innenwänden des Rohres befanden sich noch adsorbierte H_2O -Moleküle, die den zur Oxidation benutzten Sauerstoff verunreinigten. Da im Originalrezept [43] zur Präparation dieser geordneten Silikatschicht verunreinigter Wasserstoff benutzt wurde, liegt die Vermutung nahe, daß Wasserstoff eine wichtige Rolle bei der Formierung der geordneten Schicht spielen könnte. Die geordnete Silikatschicht auf der Probe erwies sich als sehr stabil; selbst nach einem Ausbau der Probe und daraus resultierendem Kontakt mit Umgebungsluft blieb die Rekonstruktion erhalten. Nach einem erneuten Einbau in den UHV-Rezipienten war ohne weitere Vorbehandlung sofort wieder eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion mit Hilfe von LEED zu erkennen. Ein Erhitzen dieser Probe auf etwa 850°C bei einem Sauerstoffdruck von etwa 1×10^{-4} mbar verbesserte das LEED-Muster weiter, die $\sqrt{3}$ -Reflexe wurden intensiver (Abb. 4.3(a)). Diese Beobachtung ist zunächst überraschend, resultiert doch eine thermische Oxidation der sauberen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche normalerweise nicht in einer geordneten Silikatlage. Dennoch scheint die geordnete Silikatlage sehr stabil zu sein und die bevorzugte Konfiguration der Oberfläche bei diesen Umgebungsbedingungen darzustellen. Für die anfängliche Bil-



(a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierte geordnete Silikatschicht



(b) ungeordnete Siliziumoxidschicht, (1×1) -Rekonstruktion vom Substrat

Abbildung 4.3: LEED-Muster der oxidierten Oberflächen

dung dieser Rekonstruktion scheinen jedoch besondere Bedingungen vorliegen zu müssen. Möglicherweise ist die Anwesenheit von Wasserstoff an der Oberfläche während der Reaktion notwendig, um freie Bindungen abzusättigen, möglicherweise bedarf es eines Ätzprozesses unter Beteiligung von Wasserstoff. Diese Frage konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und ist auch in der Literatur bis heute nicht abschließend beantwortet.

Resultat der thermischen Oxidation siliziumterminierter, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierter Oberflächen ist bei Sauerstoffdrücken zwischen 1×10^{-6} mbar und 1×10^{-4} mbar und Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C eine ungeordnete Oxidschicht an der Oberfläche. Sie ist dünner als die geordnete Silikatschicht und im LEED-Muster zeigen sich die (1×1) -Substratreflexe des unter der Schicht liegenden Siliziumkarbidsubstrats (Abb. 4.3(b)). Durch ein Heizen der Probe im Ultrahochvakuum bei Temperaturen zwischen 900°C und 1000°C läßt sich die Oxidschicht entfernen und es bildet sich wieder eine saubere, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierte Oberfläche aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin eine Probe untersucht, die Kohlenstoffkontaminationen an der Oberfläche aufwies. Kohlenstoffablagerungen an der Oberfläche können sich durch Heizen der Probe bei zu hohen Temperaturen und geringen Siliziumflüssen während der Probenpräparation ausbilden. Sie sind sehr stabil und lassen sich auch durch ein Heizen der Probe im Siliziumfluß nicht von der Oberfläche entfernen. Um die Probe von solchen Kohlenstoffkontaminationen zu befreien erwies sich ein Heizen bei geringen Temperaturen bis etwa 600° unter Zugabe von Sauerstoff als notwendig, um eine

Desorption des überschüssigen Kohlenstoffs in Form von CO zu ermöglichen.

4.2 XPS-Untersuchungen der oxidierten Oberflächen

An den Proben mit den unterschiedlichen Oxidfilmen wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. XPS-Spektren der Si 2p-Emissionslinie wurden bei zwei verschiedenen Photonenenergien ($h\nu = 180 \text{ eV}$ und $h\nu = 400 \text{ eV}$) gemessen, bei denen auch Photoelektronenbeugungsmuster aufgenommen wurden. Die XPS-Spektren wurden aus den Photoelektronenbeugungsdaten gewonnen, indem alle bei unterschiedlichen Azimutwinkeln gemessenen Spektren des jeweiligen Polarwinkels addiert wurden. Die Anpassung der verschiedenen chemisch verschobenen Komponenten an die Meßkurven wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (engl. „least squares fitting“) durchgeführt. Als Anpassungsparameter dienten dabei jeweils die Linienposition, die Halbwertsbreite und die Höhe der Linie. Es wurden Gaußprofile verwendet, Verhältnis und Abstand der beiden Spin-Bahnaufgespaltenen Komponenten (Si 2p_{1/2} und Si 2p_{3/2}) wurden dabei konstant auf den zu erwartenden Werten gehalten (1:2 bzw. 0,6 eV). Eine eventuelle Änderung des Verhältnisses dieser beiden Komponenten aufgrund von Photoelektronenbeugungseffekten wurde nicht berücksichtigt, da eine solche Änderung einerseits aufgrund der Summation der bei verschiedenen Azimutwinkeln aufgenommenen Spektren und andererseits aufgrund des geringen Unterschiedes in der kinetischen Energie von 0,6 eV als äußerst gering und damit vernachlässigbar angenommen wurde. Während die Linienhöhen für jedes Spektrum separat bestimmt wurden, wurden die Linienpositionen für alle an einer Probe gemessenen Spektren gemeinsam und die Halbwertsbreiten für alle an derselben Probe bei derselben Photonenenergie gemessenen Spektren gemeinsam bestimmt. Bei der Anpassung ergaben sich für die Linienpositionen der einzelnen Komponenten sehr ähnliche Werte für die thermisch oxidierten Proben und die Probe mit dem geordneten Silikatfilm. Eine Übersicht aller gefundenen Anpassungsparameter bietet Tabelle 4.1.

Abbildung 4.4 zeigt XPS-Spektren der Si 2p-Photoemissionslinie, die bei einer Photonenenergie von 180 eV gemessen wurden. Die kinetische Energie der Photoelektronen beträgt dabei etwa 80 eV. Alle Spektren setzen sich aus drei Komponenten zusammen. Die „SiC“ genannte Komponente stammt von Siliziumemittern, die sich im Siliziumkarbidsubstrat befinden, also vier Bindungen zu Kohlenstoffatomen aufweisen. Außer dieser Komponente zeigen sich zwei weitere um 0,64 eV (bzw. 0,72/0,69 eV) und 2,31 eV (bzw. 2,28/2,30 eV) zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponenten. Die um 2,31 eV

4 Experimentelle Untersuchungen

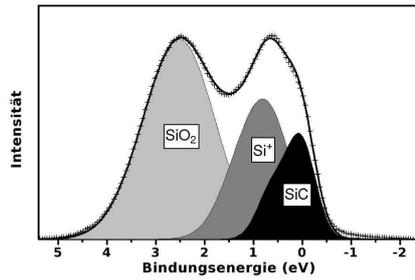
	Probe A (180 eV)		Probe B (180 eV)		Probe C (180 eV)		Probe C (400 eV)	
	$E_{B,rel}$	HWB	$E_{B,rel}$	HWB	$E_{B,rel}$	HWB	$E_{B,rel}$	HWB
SiC	0,0	0,60	0,0	0,63	0,0	0,62	0,0	0,66
Si ⁺	0,64	0,94	0,72	0,94	0,69	0,96	0,69*	1,06
SiO ₂	2,31	1,27	2,28	1,25	2,30	1,22	2,30*	1,13

Tabelle 4.1: Gefundene Anpassungsparameter für die verschiedenen Oxidfilme bei zwei verschiedenen Photonenenergien. Dabei ist Probe A mit einer geordneten Silikatschicht bedeckt, Proben B und C mit ungeordneten Siliziumoxidfilmen, die durch thermische Oxidation hergestellt wurden. Probe B zeigte darüber hinaus eine Kohlenstoffkontamination an der Oberfläche. Die Zahlen hinter den Bezeichnungen der Proben geben die Photonenenergien in eV an, die für die jeweiligen Messungen benutzt wurden. Die Bindungsenergie E_B der verschiedenen Komponenten in eV ist jeweils relativ zur SiC-Substratkomponente angegeben. Die mit „HWB“ überschriebenen Spalten enthalten die Gaußbreiten der jeweiligen Komponenten (in eV). *: Die Linienpositionen bei $h\nu = 400$ eV wurden aus der Anpassung der bei $h\nu = 180$ eV aufgenommenen Spektren übernommen.

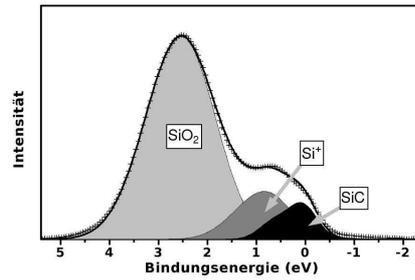
(bzw. 2,28/2,30 eV) verschobene Komponente läßt sich dabei Siliziumemittern zuordnen, die im Siliziumoxidfilm lokalisiert sind, also vier Bindungen zu Sauerstoffatomen besitzen. Sie wird daher im folgenden als „SiO₂“-Komponente bezeichnet. Die verbleibende, um 0,64 eV (bzw. 0,72/0,69 eV) verschobene Komponente kann dann, aufgrund des Betrages der chemischen Verschiebung und auch aufgrund eines Vergleiches mit vorhergehenden Arbeiten (z.B. [45, 47]), auf Siliziumemitter zurückgeführt werden, die eine Bindung zu einem Sauerstoffatom und drei Bindungen zu Kohlenstoffatomen besitzen. Sie wird daher im folgenden „Si⁺“ genannt. Ein Vergleich der Spektren, die unter normaler Emission (Abb. 4.4(a), 4.4(c), 4.4(e)) und denen, die unter einem Austrittswinkel von 60° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen wurden (Abb. 4.4(b), 4.4(d), 4.4(f)), zeigt, daß die SiO₂-Komponente bei dem Austrittswinkel von 60° relativ zu den beiden übrigen Komponenten größer ist als unter normaler Emission, was bestätigt, daß diese Komponente aus dem Siliziumoxidfilm stammt, der die Oberfläche bedeckt. Weiterhin fällt auf, daß die SiO₂-Komponente in den an den thermisch oxidierten Oberflächen gemessenen Spektren (Abb. 4.4(c), 4.4(d), 4.4(e), 4.4(f)) deutlich kleiner ist als in den an der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche (Abb. 4.4(a), 4.4(b)). Der Oxidfilm ist also bei der thermisch oxidierten Schicht deutlich dünner als bei der rekonstruierten Oberfläche oder es handelt sich um einen Film, der nicht geschlossen ist.

Die bei einer Photonenenergie von 400 eV aufgenommenen XPS-Spektren der Si 2p-Photoemissionslinie sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Bei dieser Photonenenergie beträgt

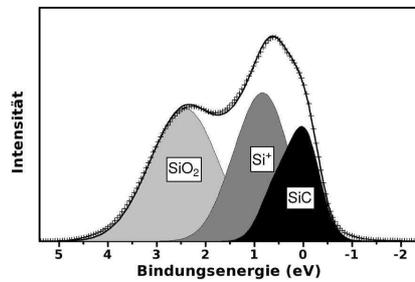
4.2 XPS-Untersuchungen der oxidierten Oberflächen



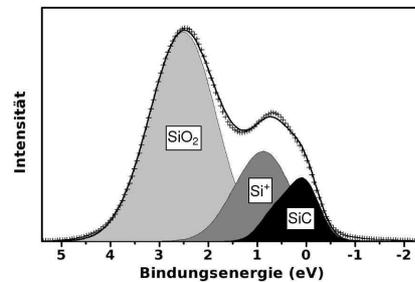
(a) Geordnete Silikatlage, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, senkrechte Emission.



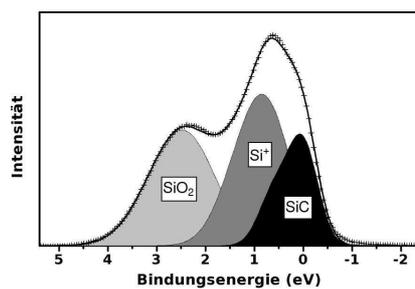
(b) Geordnete Silikatlage, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, Emissionswinkel 60° .



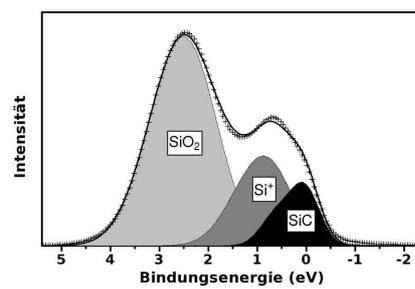
(c) Ungeordneter Siliziumoxidfilm mit Kohlenstoffkontamination, senkrechte Emission.



(d) Ungeordneter Siliziumoxidfilm mit Kohlenstoffkontamination, Emissionswinkel 60° .



(e) Ungeordneter Siliziumoxidfilm ohne Kohlenstoffkontamination, senkrechte Emission.

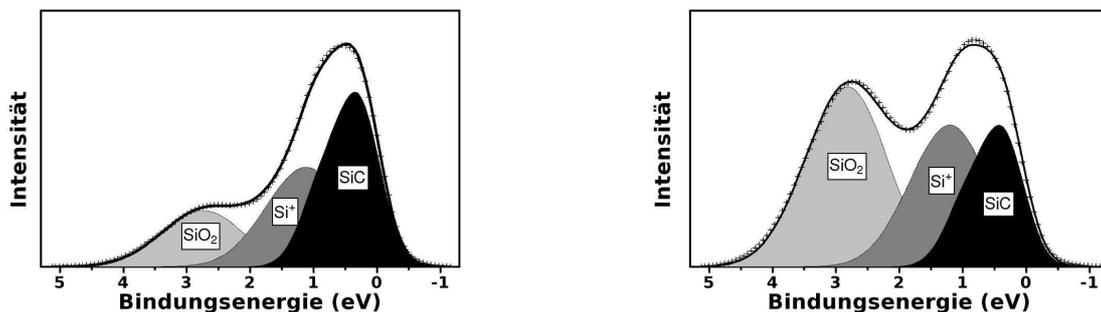


(f) Ungeordneter Siliziumoxidfilm ohne Kohlenstoffkontamination, Emissionswinkel 60° .

Abbildung 4.4: Übersicht der Si 2p-XPS-Spektren, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 180 eV ($E_{kin} \approx 80$ eV) an unterschiedlichen Siliziumoxidfilmen.

4 Experimentelle Untersuchungen

die kinetische Energie der Photoelektronen etwa 300 eV. Die Spektren stammen von einer thermisch oxidierten Probe. Von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Probe konnten leider keine XPS-Spektren bei dieser Photonenenergie aufgenommen werden. Die Linienpositionen wurden aus der Anpassung der bei der Photonenenergie von 180 eV aufgenommenen Spektren übernommen. Die Linienbreiten und Linienhöhen wurden angepasst. Die Linienbreiten der SiC- und der Si⁺-Komponenten wurden als größer bestimmt als in den bei 180 eV aufgenommenen Spektren, was auf die schlechtere spektrale Auflösung der anregenden Strahlung zurückzuführen ist. Für die SiO₂-Komponente ergaben sich auch etwas größere Werte als in den niederenergetischen Spektren. Aufgrund der deutlich größeren inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 300 eV gegenüber den niederenergetischen mit 80 eV ist in diesen Spektren die SiC-Komponente im Verhältnis zu den beiden übrigen Komponenten deutlich größer als in den bei 180 eV gemessenen Spektren. Ein Vergleich der bei normaler Emission (Abb. 4.5(a)) und bei einem Detektionswinkel von 60° (Abb. 4.5(b)) aufgenommenen Spektren bestätigt, was schon in den niederenergetischen Spektren zu sehen war: mit zunehmendem Austrittswinkel nimmt das Verhältnis von SiO₂-Komponente zu SiC-Komponente zu, die SiO₂-Emitter befinden sich also an der Oberfläche oberhalb des SiC-Substrats. In diesen Spektren zeigt sich auch deutlich, daß das Verhältnis von Si⁺-Komponente zur SiC-Komponente ebenfalls zunimmt, während das Verhältnis Si⁺ zu SiO₂ abnimmt. Die Si⁺-Emitter scheinen also tatsächlich oberhalb des Siliziumkarbidsubstrats an der Grenzfläche zum SiO₂-Film lokalisiert zu sein.



(a) Senkrechte Emission

(b) Emissionswinkel 60°

Abbildung 4.5: Si 2p-XPS-Spektren der ungeordneten Siliziumoxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination, aufgenommen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 400$ eV ($E_{kin} \approx 300$ eV).

4.3 Polarwinkelabhängigkeit der XPS-Intensität

Informationen über die Dicke der Siliziumoxidfilme lassen sich durch genauere Betrachtung der Polarwinkelabhängigkeit der Intensitäten der verschiedenen Komponenten der Si 2p-Photoemissionslinie gewinnen. Wie in Kapitel 1.1 erklärt, wurde dazu das Verhältnis der polarwinkelabhängigen Photoemissionsintensitäten zweier Komponenten betrachtet, um einige schwer zu bestimmende Konstanten bei der Anpassung nicht berücksichtigen zu müssen. Es handelte sich dabei um das Verhältnis des SiO₂-Signals zur Summe aus Si⁺- und SiC-Signal. Da das Si⁺-Signal, wie anhand der chemischen Verschiebung relativ zum SiC-Substratsignal angenommen und mit Hilfe der in Kapitel 4.4 erläuterten Auswertung der Photoelektronenbeugungsdaten bestätigt wurde, von Emittlern stammt, die an der Grenzfläche lokalisiert sind, ermöglicht dies, Aussagen über die Dicke des jeweiligen Siliziumoxidfilms zu treffen.

Als Problem bei der Anpassung der Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensität erwies sich die Fehlorientierung der Siliziumkarbidproben. Die Fehlorientierung von 8° bedeutet, daß bei einer Stufenhöhe von etwa 2,5 Å, wie sie der Dicke einer Doppellage im idealen Siliziumkarbidsubstrat entspricht, die durchschnittliche Terrassenbreite auf der Oberfläche etwa 18 Å beträgt. Die Dämpfung der emittierten Photoelektronenintensität durch Stufenkanten spielt bei der Betrachtung der Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensität also eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Obwohl sich diese Dämpfung auf alle drei betrachteten Komponenten des Photoemissionssignals auswirkt, löst die Verhältnisbildung das Problem noch nicht, da der Effekt für unterschiedlich tief unterhalb der Oberfläche liegende Emittler unterschiedlich stark ist. Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch die Polarwinkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von SiO₂-Komponente zur Summe aus Si⁺- und SiC-Komponente in zwei verschiedenen Azimutrichtungen. Dabei handelt es sich in einem Fall um die Richtung in die auch die Probe verkippt ist, im zweiten Fall um die entgegengesetzte Richtung (180° bzw. 0°, siehe Skizze in Abb. 4.6). Es zeigt sich, daß die Polarwinkelabhängigkeit für beide Richtungen unterschiedlich ist. Da die SiO₂-Emittler an der Oberfläche lokalisiert sind, wird das SiO₂-Signal wie erwartet schwächer durch die Stufenkanten gedämpft als das Signal der darunterliegenden Emittler, so daß das Verhältnis des SiO₂-Signals zur Summe aus Si⁺- und SiC-Signalen besonders für große Polarwinkel in der Richtung entgegen der Verkipprichtung größer wird als für den entgegengesetzten Fall. Zur Analyse der Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensität wurde daher nicht über alle 180 bei unterschiedlichen Azimutwinkeln gemessenen Winkeln gemittelt, sondern es wurde die Richtung gewählt, in die die Probe

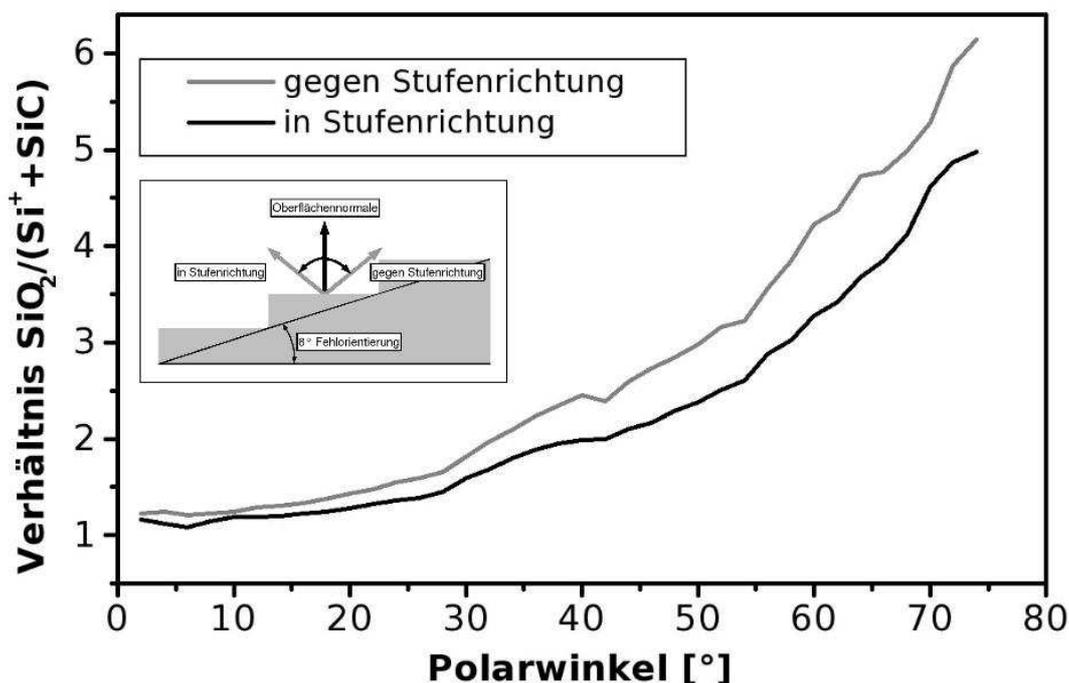


Abbildung 4.6: Polarwinkelabhängigkeit des Verhältnisses von SiO_2 -Intensität zur Summe der Si^+ - und SiC -Intensitäten in zwei verschiedenen Azimutrichtungen am Beispiel der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche. Die Skizze dient zur Verdeutlichung der Geometrie der fehlorientierten Oberfläche.

verkippt ist, um Effekte der Dämpfung durch Stufenkanten zu vermeiden. Zur Verbesserung der Zählstatistik wurde über drei benachbarte Azimutwinkel gemittelt, was bei einer Schrittweite von 2° einem Winkelbereich von 4° entspricht. Trotz der Wahl dieses kleinen Winkelbereichs erwiesen sich die Photoelektronenbeugungseffekte nicht als störend bei der Anpassung der Modellwerte an die gemessene polarwinkelabhängige Intensität.

Eine weitere Schwierigkeit stellt die Wahl eines Wertes für die mittlere freie Weglänge der Elektronen dar. Die wenigen experimentell bestimmten Werte für die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen, die in der Literatur zu finden sind (z.B. [64]), wurden bei leicht unterschiedlicher kinetischer Energie an meist dickeren Filmen gemessen als die in dieser Arbeit untersuchten. Diese Werte lassen sich nicht notwendigerweise auf die untersuchten dünneren und weniger amorphen Filme übertragen. Dies ist auch der Grund, warum die Bestimmung von Schichtdicken mit Hilfe von winkelabhängiger Röntgenphotoelektronenspektroskopie und des Modells inelastischer Dämpfung bei ultradünnen Schichten im Monolagenbereich an ihre Grenzen stößt. Die im folgenden

präsentierten quantitativen Ergebnisse der Analyse sind daher so zu verstehen, daß sie eine Abschätzung der bestimmten Größen erlauben und so zu einem besseren Gesamtverständnis des untersuchten Systems beitragen können. Alle bestimmten Größen sind von der inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 80 eV in dem Oxidfilm abhängig. Diese wurde für beide untersuchte Schichten gleich gewählt, könnte in der Realität aber aufgrund unterschiedlicher Silizium-Sauerstoff-Verhältnisse in den jeweiligen Schichten oder aufgrund unterschiedlicher Verteilung der Elemente in den Schichten unterschiedlich sein. Inelastische mittlere freie Weglängen können mit Hilfe einer von Tanuma, Powell und Penn gefundenen semi-empirischen Formel (der sogenannte „TPP-Formel“) abgeschätzt werden [29, 65], die für kinetische Energien ab etwa 50 eV bis zu etwa 2000 eV eine gute Näherung darstellt. Diese Formel liefert beispielsweise für Siliziumkarbid bei etwa 80 eV kinetischer Energie eine mittlere freie Weglänge von etwa 5 Å. In jüngerer Zeit wurde jedoch festgestellt, daß die tatsächliche Abschwächungslänge in winkelabhängigen Röntgenphotoelektronenspektroskopieexperimenten zur Schichtdickenbestimmung aufgrund elastischer Prozesse häufig niedriger liegt als die inelastische mittlere freie Weglänge [66]. Diese effektive Abschwächungslänge beträgt für Siliziumkarbid bei 80 eV etwa 3,5 Å, für Siliziumoxid etwa 5 Å [67]. Im folgenden wurde für die Anpassung der experimentellen Werte für beide Schichten ein Wert von 3,5 Å benutzt, da nicht klar ist, inwieweit ein wenige Ångström dicker Siliziumoxidfilm hinsichtlich der Dämpfungseigenschaften schon wie eine dicke Siliziumoxidschicht behandelt werden darf oder ob seine Dämpfungseigenschaften eher mit denen im darunterliegenden Siliziumkarbidsubstrat vergleichbar sind.

4.3.1 Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten im Modell eines geschlossenen Siliziumoxidfilms

In einem ersten Schritt wurden für zwei unterschiedliche Oberflächen die Polarwinkelabhängigkeiten des Verhältnisses der SiO_2 -Intensität zur Summe der Si^+ - und SiC -Intensitäten angepasst. Dazu wurde, wie in Kapitel 1.1 erklärt, ein Modell angenommen, in dem ein geschlossener Film eines Adsorbats (in diesem Fall SiO_2) das Substrat (in diesem Fall SiC) bedeckt. Wie in Formel 1.5 wurde dann das Verhältnis der Intensitäten der Signale aus dem Film und aus dem Substrat gebildet. Als Anpassungsparameter diente dabei die Dicke des Filmes d . Da die Elektronen beim Verlassen der Oberfläche eine Änderung des Austrittswinkels aufgrund des inneren Potentials der Probe erfahren und bei der benutzten niedrigen kinetischen Elektronenenergie diese Änderung einige Grad betragen kann, muß

4 Experimentelle Untersuchungen

dies in der Formel zur Anpassung der experimentellen Daten zusätzlich berücksichtigt werden. Dazu wurde für den in der Formel auftretenden Polarwinkel Θ folgende Korrektur durchgeführt [31]:

$$\Theta_{Probe} = \arcsin \left(\sin(\Theta_{Vakuum}) \sqrt{\frac{E_{kin}}{E_{kin} + V_{IP}}} \right) \quad (4.1)$$

Dabei ist Θ_{Probe} der tatsächliche Winkel innerhalb der Probe, während Θ_{Vakuum} den im Vakuum gemessenen Austrittswinkel darstellt. E_{kin} ist die kinetische Energie der Photoelektronen und V_{IP} gibt das innere Potential der Probe an. In den folgenden Formeln in diesem Abschnitt ist mit dem Winkel Θ stets der so korrigierte Winkel gemeint. Weiterhin kann die Dichte der Siliziumemitter im SiC-Substrat und im Siliziumoxidfilm unterschiedlich sein, so daß außerdem die Emitterdichte ρ als weiterer Anpassungsparameter gewählt wurde:

$$\frac{I_F}{I_S}(\Theta) = \frac{\rho \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \Theta}\right) \right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \Theta}\right)} \quad (4.2)$$

Für λ wurde im folgenden statt der inelastischen mittleren freien Weglänge eine effektive Abschwächungslänge von $3,5 \text{ \AA}$ für die Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 80 eV im Siliziumoxid angenommen. Für das innere Potential der Probe V_{IP} erwies sich ein Wert von 15 eV als sinnvoll. Die Ergebnisse der so durchgeführten Anpassung sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierte, geordnete Silikatschicht ergeben sich aus der Anpassung ein Wert für ρ von $0,75$ und eine Schichtdicke d von $3,59 \text{ \AA}$. Der Wert für ρ erscheint vernünftig, da $0,75$ exakt das Verhältnis der Siliziumdichte in SiO_2 und SiC ist. Obwohl aufgrund der Grenzfläche dieser Wert für die dünnen Filme durchaus anders sein kann, ist ein Ergebnis von $0,75$ für ρ also sinnvoll. Im Falle einer thermisch oxidierten, ungeordneten Schicht erhält man für die Anpassungsparameter Werte von $0,87$ für ρ und von $2,11 \text{ \AA}$ für die Schichtdicke d . Dieser Film ist also deutlich dünner, wie schon aus der Betrachtung der XPS-Spektren ersichtlich wurde. Setzt man für die Anpassung an die Messwerte für den ungeordneten Film den Wert für ρ fest auf $0,75$ und variiert nur den Parameter d , so erhält man eine annähernd genauso gute Anpassung für eine Filmdicke von $2,31 \text{ \AA}$.

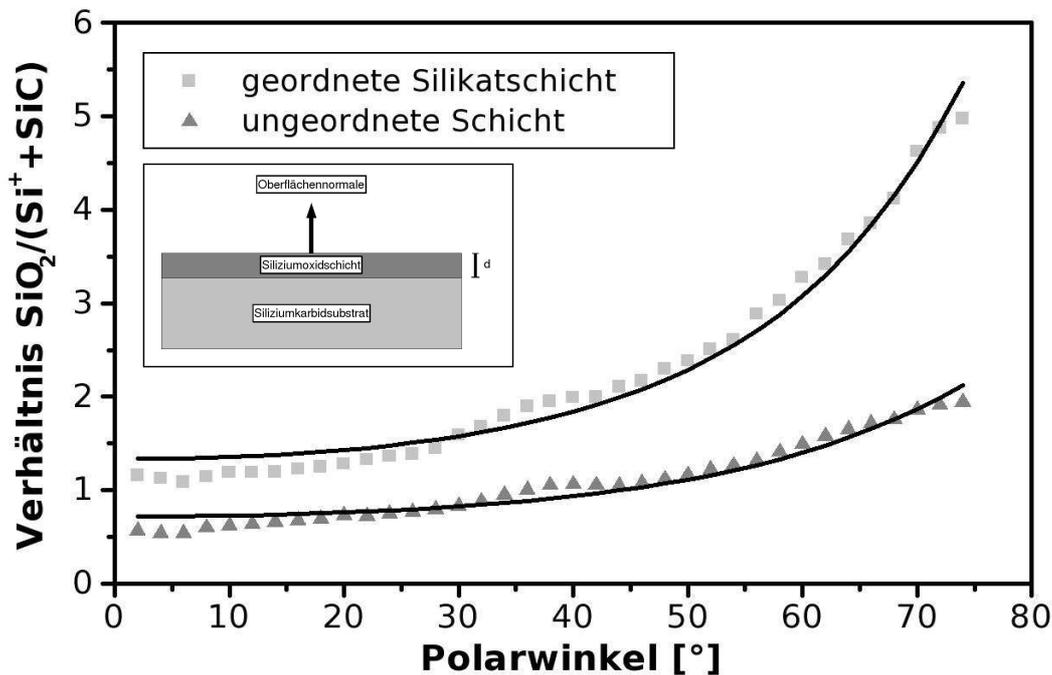


Abbildung 4.7: Polarwinkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der SiO_2 -Komponente zur Summe von Si^+ - und SiC -Komponenten. Die hellgrauen Quadrate stellen die gemessenen Werte für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierte, geordnete Silikatschicht dar, die dunkelgrauen Dreiecke die an einem ungeordneten Oxidfilm gemessenen Werte. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Ergebnisse der Anpassungen, wobei in beiden Fällen geschlossene Oxidfilme zugrunde gelegt wurden.

4.3.2 Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten im Modell einer teilweise mit Siliziumoxid bedeckten Oberfläche

In einem zweiten Schritt wurde das Modell erweitert. Die Anpassung der Polarwinkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten mit Hilfe des Modells der Dämpfung in einer geschlossenen Siliziumoxidschicht ergibt Schichtdicken von $3,59 \text{ \AA}$ für die geordnete Silikatlage und $2,31 \text{ \AA}$ für die dünnere, ungeordnete Schicht. Der Wert von $3,59 \text{ \AA}$ liegt dabei nahe an dem Abstand von $3,67 \text{ \AA}$ zwischen der obersten Siliziumlage des Substrats und den Sauerstoffatomen an der Oberfläche im Modell für die geordnete Silikatschicht [43, 55, 56]. Befänden sich die SiO_2 -Emitter in der ungeordneten Oxidschicht in einer ähnlichen Umgebung wie die SiO_2 -Emitter in der geordneten Schicht, dann wäre es nicht möglich, in diesem Modell die Schichtdicke weiter zu reduzieren. Stattdessen

4 Experimentelle Untersuchungen

ließe sich das kleinere SiO₂-Signal in den Photoemissionsspektren der ungeordneten Siliziumoxidfilme durch eine unvollständige Bedeckung der Probenoberfläche erklären. Das erweiterte Modell zur Anpassung der Polarwinkelabhängigkeiten der Photoelektronenintensitäten berücksichtigt daher eine mögliche teilweise Bedeckung der Oberfläche mit SiO₂. Gleichzeitig wird aber angenommen, daß die gesamte oberste Substratlage von Sauerstoffatomen bedeckt ist, da weder die LEED- noch die Photoemissionsuntersuchungen ein Indiz für saubere, sauerstofffreie Bereiche der Oberfläche liefern. Im Modell für die Anpassung wird also eine dünne, geschlossene Lage angenommen (Sauerstoffatome oder OH-Gruppen), die teilweise von einer weiteren Lage (SiO₂) bedeckt ist, aus der auch die Photoemission erfolgt, die für die SiO₂-Komponente im Photoemissionsspektrum verantwortlich ist.

In diesem Modell gibt es vier freie Parameter: die Schichtdicke der geschlossenen Schicht, die die gesamte Oberfläche bedeckt (genannt d_O), die Schichtdicke der SiO₂-Schicht, die einen Teil der Oberfläche bedeckt (genannt d_{SiO_2}), den Bedeckungsgrad θ , der den Anteil der Oberfläche angibt, der von der SiO₂-Schicht bedeckt ist und wie im oben beschriebenen Modell für die Anpassung wieder einen Faktor ρ , der die unterschiedliche Dichte von Siliziumemittern im Siliziumkarbidsubstrat und im Siliziumoxidfilm berücksichtigt. Die aus diesem Modell resultierende Formel für die Anpassung lautet also:

$$\frac{I_F}{I_S}(\Theta) = \frac{\rho\theta \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda \cos\Theta}\right)\right)}{\theta \exp\left(-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda \cos\Theta}\right) + (1 - \theta) \exp\left(-\frac{d_O}{\lambda \cos\Theta}\right)} \quad (4.3)$$

Wie in Abschnitt 4.3.1 wurden wieder Werte von 3,5 Å für λ , 80 eV für E_{kin} und 15 eV für V_{IP} für die Anpassung gewählt. Leider erwies sich eine Anpassung dieses Modells mit vier freien Parametern an die Messdaten als nicht eindeutig. Die Parameter sind teilweise voneinander abhängig, teilweise heben sich die Effekte ihrer Variation auf, so daß das Ergebnis der Anpassung Werte für die freien Parameter sind, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Es erwies sich also als notwendig, einige der Parameter für die Anpassung festzuhalten. Dazu bot sich an, für den Parameter ρ einen festen Wert von 0,75 zu wählen, denselben Wert, der auch aus der Anpassung des Modells der geschlossenen Siliziumoxidschicht resultierte und der auch aus Stöchiometrieüberlegungen heraus sinnvoll erscheint. Selbst mit dieser Einschränkung, also nur noch drei freien Parametern im Modell, zeigte sich, daß die Anpassung an die Messdaten der dünnen, ungeordneten Siliziumoxidschicht Werte für die Parameter der Anpassung lieferte, die physikalisch nicht sinnvoll erschienen. Also wurde als weitere Vorgabe ein Wert von 1,6 Å für d_O gewählt, ein Wert der nahe der

erwarteten Si-O-Bindungslänge liegt. Das Ergebnis dieser Anpassung für die Proben mit der geordneten Silikatschicht und mit der dünneren, ungeordneten Siliziumoxidschicht ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Als Ergebnisse der Anpassung ergeben sich für die geordnete Silikatschicht Werte von 0,96 für die Bedeckung θ und 3,76 Å für den Parameter d_{SiO_2} , der Summe aus der dünnen, geschlossenen Schicht an der Grenzfläche und der darüberliegenden nicht geschlossenen Siliziumoxidschicht. Für die ungeordnete Schicht werden Werte von 0,68 für θ und 3,55 Å für d_{SiO_2} erhalten. Die Werte, die sich für die geordnete Silikatschicht ergeben, erscheinen sinnvoll, da für diese Schicht eine fast vollständige Bedeckung der Oberfläche erwartet wird und eine Schichtdicke von 3,76 Å etwa einem Wert entspricht, wie man ihn aufgrund der in [43] vorgeschlagenen Struktur erwarten würde. Die Dicke dieser Schicht betrage etwa 3,67 Å, wenn man die Längen von 1,57 Å der Si⁺-O-Bindung,

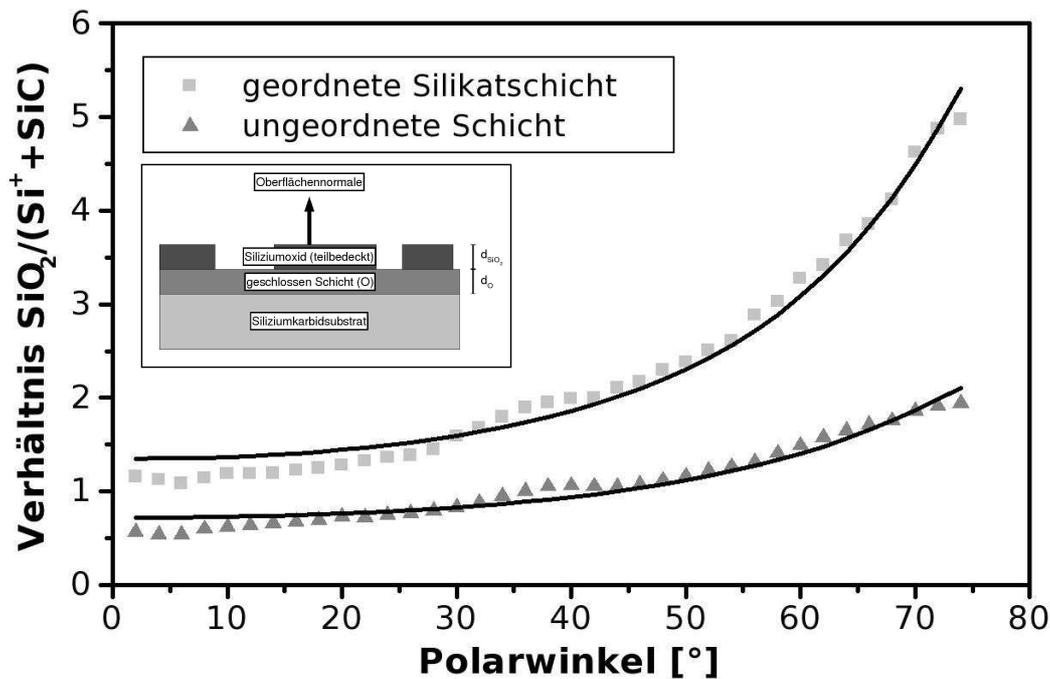


Abbildung 4.8: Polarwinkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der SiO_2 -Komponente zur Summe von Si^+ - und SiC -Komponenten. Die hellgrauen Quadrate stellen die gemessenen Werte für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierte, geordnete Silikatschicht dar, die dunkelgrauen Dreiecke die am ungeordneten Oxidfilm gemessenen Werte. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Ergebnisse der Anpassungen, wobei in beiden Fällen angenommen wurde, daß ein Teil der Oberfläche von einer Schicht (z.B. SiO_2) bedeckt ist und der verbleibende Teil von einer Schicht anderer Dicke (z.B. O).

die Länge von $1,63 \text{ \AA}$ der O-SiO₂-Bindung und den vertikalen Abstand der Siliziumatome im Siliziumoxid zu den darüberliegenden Sauerstoffatomen von $0,47 \text{ \AA}$ addiert. Nimmt man an, daß die Dicke der SiO₂-Schicht auf beiden Proben gleich sein sollte und setzt bei der Anpassung der von der Probe mit ungeordneter Siliziumoxidschicht gewonnenen Meßdaten den Wert für d_{SiO_2} fest auf $3,76 \text{ \AA}$, den Wert, den man bei der Anpassung der Meßwerte von der geordneten Silikatschicht erhalten hat, dann erhält man eine annähernd ebenso gute Anpassung für einen Wert von $0,65$ für die Bedeckung θ . Wie in Kapitel 4.3.1 wäre es auch hier wieder möglich, zusätzlich den Parameter ρ für die Emitterdichte in der Anpassung frei zu lassen und eine beinahe ebenso gute Anpassung zu erhalten, wenn beispielsweise ρ kleiner wird, die geringere Emitterdichte aber stattdessen durch eine größere Siliziumoxidbedeckung oder eine größere Dicke der Siliziumschicht ausgeglichen würde.

4.4 Auswertung der Photoelektronenbeugungsdaten

An drei verschiedenen Siliziumkarbidproben wurden Photoelektronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Es handelte sich dabei zum einen um die Probe mit der geordneten Silikatschicht an der Oberfläche, weiterhin um die thermisch oxidierte Probe mit ungeordneter Siliziumoxidschicht an der Oberfläche und schließlich um eine weitere thermisch oxidierte Probe, die ebenfalls eine ungeordnete Siliziumoxidschicht an der Oberfläche zeigte, bei der aber darüber hinaus im XPS-Spektrum eine zusätzliche Kohlenstoffverunreinigung festgestellt werden konnte. Die Mehrzahl der experimentell erhaltenen Photoelektronenbeugungsmuster wurde bei Photonenenergien der anregenden Strahlung aufgenommen, die eine niedrige kinetische Energie der emittierten Photoelektronen zu Folge hatte, um eine größere Oberflächenempfindlichkeit und erhöhte Empfindlichkeit für die lokale atomare Umgebung des jeweiligen Emitteratoms zu erzielen. Außerdem war es bei diesen Energien oftmals möglich, bei hinreichend guter Zählstatistik zur Aufnahme von Photoelektronenbeugungsmustern, eine genügend hohe spektrale Auflösung zu erzielen, um einzelne chemisch verschobene Komponenten im Spektrum für alle Spektren eines Beugungsmusters auflösen und anpassen zu können. Die so gewonnenen Beugungsmuster werden allerdings anders als Muster, die mit Hilfe hochenergetischer Elektronen gewonnen werden, nicht von Vorwärtsstreuereignissen dominiert, die eine einfache Interpretation der experimentell gewonnenen Daten zulassen, sondern werden darüber hinaus deutlich durch „echte“ Interferenz und Vielfachstreuereignisse beeinflusst. Für ihre detaillierte Interpretation bedarf es daher des Vergleichs mit Simulationsrechnungen. Ein solcher Vergleich soll im zweiten Teil dieses Abschnitts erfolgen. Zunächst sollen in einem ersten Abschnitt die

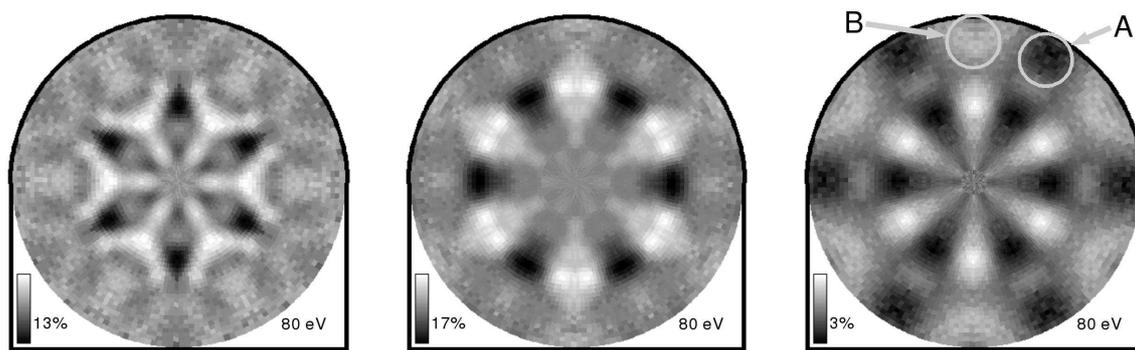
experimentell gewonnenen Photoelektronenbeugungsdaten vorgestellt und erläutert werden, welche Informationen sich aus ihnen durch Vergleich unter Einbeziehung von mit anderen Untersuchungsmethoden erhaltenen Erkenntnissen gewinnen lassen.

4.4.1 Vergleich der experimentellen Photoelektronenbeugungsdaten

Abbildung 4.9 zeigt eine Übersicht der Photoelektronenbeugungsmuster, die an diesen drei Proben mit einer Photonenenergie von 180 eV gemessen wurden. Aufgenommen wurde jeweils die winkelabhängige Intensität der Si 2p-Photoemissionslinie, deren Form in Kapitel 4.2 bereits diskutiert wurde (siehe Abb. 4.4). Für jede der drei im Spektrum gefundenen Komponenten ließ sich durch Anpassung aller Spektren des gesamten Photoelektronenbeugungsdatensatzes ein eigenes Beugungsmuster gewinnen.

Für alle drei Proben weisen die Photoelektronenbeugungsmuster der drei enthaltenen Spektralkomponenten (SiC: Abb. 4.9(a), 4.9(d), 4.9(g); Si⁺: Abb. 4.9(b), 4.9(e), 4.9(h); SiO₂: Abb. 4.9(c), 4.9(f), 4.9(i)) deutlich unterschiedliche Merkmale auf. Die lokalen, atomaren Umgebungen der drei verschiedenen Emittertypen (SiC, Si⁺ und SiO₂) sind also deutlich unterschiedlich. Ein Vergleich der an den verschiedenen Proben gewonnenen Beugungsdaten zeigt, daß die Beugungsmuster der im Siliziumkarbidsubstrat lokalisierten Emitter (Abb. 4.9(a), 4.9(d), 4.9(g)) gleiche Strukturen zeigen. Die Abweichungen des an der geordneten, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Silikatschicht aufgenommenen Beugungsmusters für große Polarwinkel sind auf eine deutlich schlechtere Zählstatistik zurückzuführen, so daß sich nicht beurteilen läßt, ob bei diesen Winkeln Unterschiede auftreten, die auf unterschiedliche lokale Umgebungen der Emitteratome hinweisen könnten. Aus diesen Beugungsmustern für die Substratkomponente an den drei verschiedenen Proben läßt sich folgern, daß, wie zu erwarten ist, die lokale Umgebung der SiC-Emitter in allen drei Proben gleich ist und die Unterschiede zwischen den Proben in der Siliziumoxidschicht bzw. der Grenzschicht zwischen Siliziumoxid und Siliziumkarbidsubstrat zu suchen sind. Ein Vergleich der Beugungsmuster, die von der Si⁺-Komponente stammen (Abb. 4.9(b), 4.9(e), 4.9(h)), zeigt ebenfalls, bis auf die oben erwähnte schlechtere Zählstatistik für das Beugungsmuster von dem geordneten Silikatfilm, keine Unterschiede zwischen den an den verschiedenen Siliziumoxidfilmen aufgenommenen Mustern. Da aus den oben besprochenen Röntgenphotoemissionsmessungen bereits bekannt ist, daß die Si⁺ Komponente von Emittlern stammt, die sich an der Grenzfläche zwischen Siliziumoxidfilm und Siliziumkarbidsubstrat befinden, bedeutet dies, daß für die unterschiedlichen untersuchten Siliziumoxidfilme die lokale, atomare Struktur an der Grenzfläche gleich ist. Weder die in

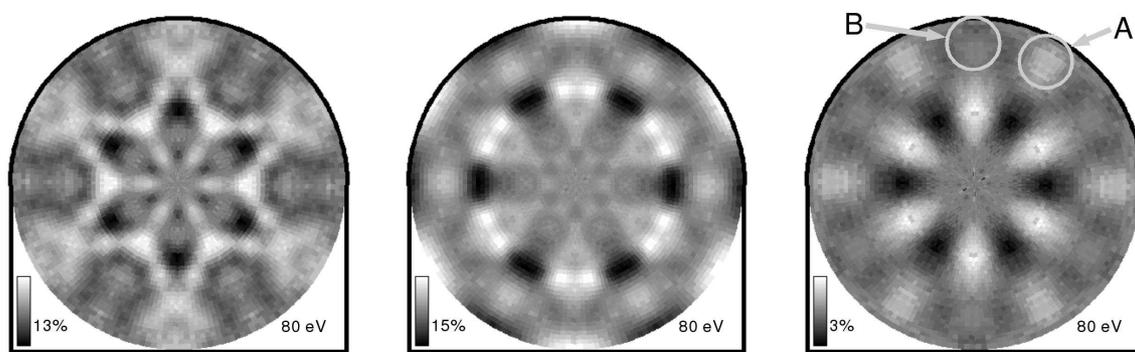
4 Experimentelle Untersuchungen



(a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, SiC-Signal

(b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, Si⁺-Signal

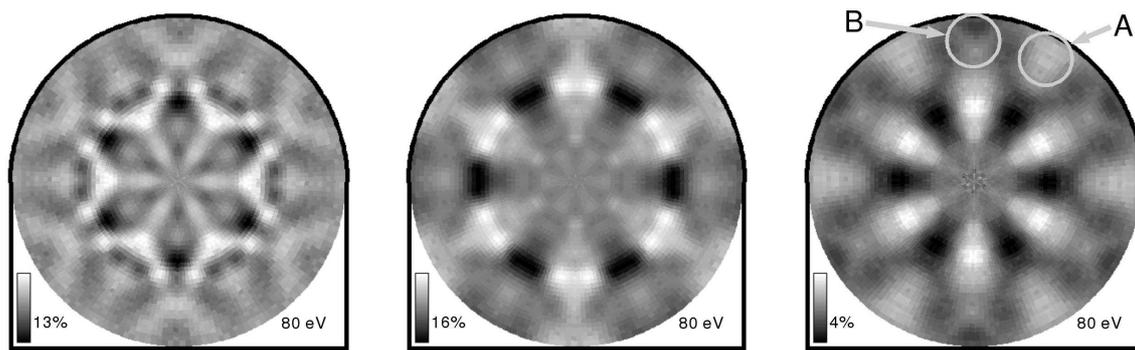
(c) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, SiO₂-Signal



(d) ungeordnet + C, SiC-Signal

(e) ungeordnet + C, Si⁺-Signal

(f) ungeordnet + C, SiO₂-Signal



(g) ungeordnet, SiC-Signal

(h) ungeordnet, Si⁺-Signal

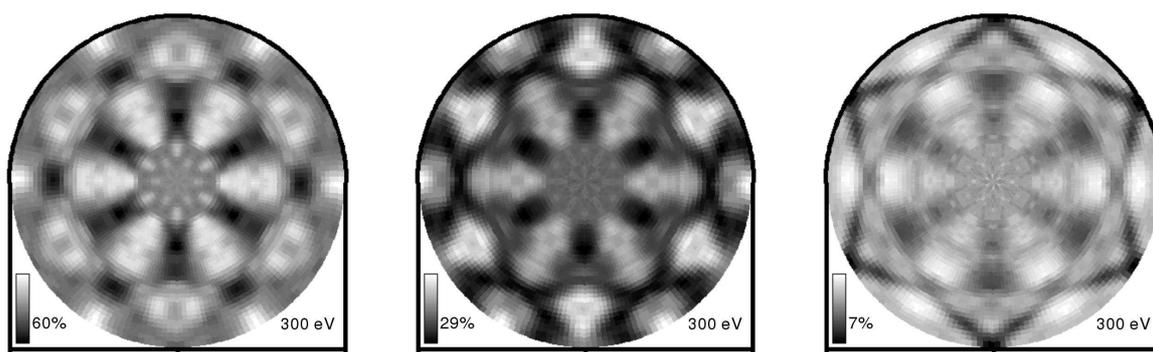
(i) ungeordnet, SiO₂-Signal

Abbildung 4.9: Photoelektronenbeugungsmuster der drei verschiedenen Siliziumoxidfilme. In jeder Zeile werden die drei unterschiedlichen Komponenten (SiC, Si⁺, SiO₂) des Si 2p-Signals nebeneinander dargestellt. Die Energie der anregenden Strahlung betrug 180 eV.

den LEED-Mustern festgestellten Unterschiede in der langreichweitigen Ordnung zwischen den untersuchten Filmen noch die mit Hilfe von XPS-Spektren festgestellten Unterschiede in der Filmdicke oder dem Vorhandensein einer zweiten Kohlenstoffkomponente im Spektrum, die vermutlich auf Kohlenstoffkontamination an der Probenoberfläche zurückzuführen ist, beeinflussen also die lokale Umgebung der Siliziumatome an der Grenzschicht bzw. werden durch sie beeinflusst.

Unterschiede zeigt der Vergleich hingegen für die Beugungsmuster der SiO_2 -Komponente. Für diese Komponente zeigt das Photoelektronenbeugungsmuster, das an der geordneten Silikatschicht gemessen wurde (Abb. 4.9(c)), deutlich andere Merkmale als die an den ungeordneten Siliziumoxidfilmen aufgenommenen (Abb. 4.9(e), 4.9(h)). Die Winkel, bei denen die Beugungsmuster besonders deutliche Abweichungen zeigen, sind in den Abbildungen mit „A“ bzw. „B“ gekennzeichnet. Das Maximum, das im Beugungsmuster der geordneten Silikatlage unter dem Winkel „B“ erscheint, fehlt in den Beugungsmustern der ungeordneten Filme. Diese wiederum zeigen ein auffälliges Maximum unter dem Winkel „A“, das wiederum im Beugungsmuster des geordneten Filmes fehlt. Die lokale Umgebung der SiO_2 -Emitter im geordneten Silikatfilm unterscheidet sich somit von der in den ungeordneten Filmen vorliegenden. Es gibt also einen strukturellen Unterschied zwischen dem geordneten Silikatfilm und den ungeordneten Siliziumoxidschichten. Die mit LEED beobachtete fehlende Fernordnung der ungeordneten Schichten ist somit nicht allein auf eine nur teilweise Bedeckung der Oberfläche durch Siliziumoxid zurückzuführen. Keinen Einfluß auf die Struktur des Siliziumoxidfilms hat hingegen die zusätzliche Kohlenstoffkontamination, wie der Vergleich der an der kontaminierten Probe gemessenen Beugungsmuster (Abb. 4.9(d), 4.9(e), 4.9(f)) mit denen zeigt, die an der Probe gemessen wurden, die ebenfalls einen ungeordneten Siliziumoxidfilm, aber keine Kohlenstoffkontamination zeigte (Abb. 4.9(g), 4.9(h), 4.9(i)).

Abbildung 4.10 zeigt Photoelektronenbeugungsmuster, die an dem ungeordneten Siliziumoxidfilm der thermisch oxidierten Probe ohne Kohlenstoffkontamination bei einer Photonenenergie von 400 eV gemessen wurden. Alle Röntgenphotoemissionspektren des Photoelektronenbeugungsdatensatzes lassen sich, wie in Abbildung 4.4 gezeigt mit denselben drei Komponenten anpassen, die schon bei der Anregungsenergie von 180 eV gefunden wurden. Wiederum ergeben sich aus der Anpassung für alle drei Komponenten unterschiedliche Beugungsmuster aufgrund der unterschiedlichen lokalen atomaren Umgebung der jeweiligen Emittieratome. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist mit 300 eV deutlich größer als die bei der Anregungsenergie von 180 eV erhaltenen etwa 80 eV. Aus diesem Grund ist der Einfluß der Vorwärtsstreuung auf die Beugungsmuster größer und



(a) SiC-Komponente

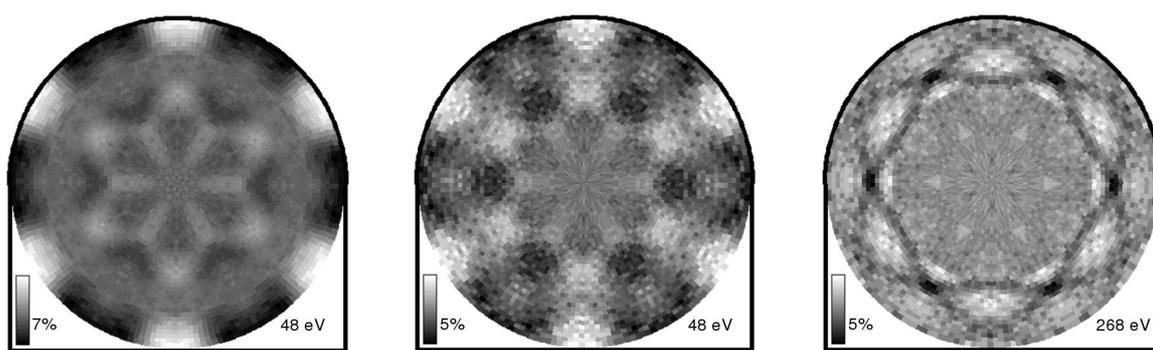
(b) Si⁺-Komponente

(c) SiO₂-Komponente

Abbildung 4.10: Photoelektronenbeugungsmuster der drei Komponenten des Si 2p-Signals, gemessen an der ungeordneten Oxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination bei einer Photonenenergie von 400 eV ($E_{kin} \approx 300$ eV).

ihre Merkmale sind schmaler und schärfer konturiert als die der niederenergetischen Beugungsmuster. Dies gilt nicht für das Beugungsmuster der Oxidkomponente (Abb. 4.10(c)), die auch eine deutlich geringere Anisotropie aufweist als die beiden übrigen Komponenten. Daraus läßt sich schließen, daß die SiO₂-Emitter entweder an der Probenoberfläche lokalisiert sind und die von ihnen emittierten Elektronen keinen Vorwärtsstreuungsprozessen unterliegen oder daß es oberhalb dieser Emitters keine geordnete (oder eine nur sehr schwach geordnete) Struktur gibt.

In Abbildung 4.11 sind Beugungsmuster des Sauerstoff 1s Signals zu sehen. Im XPS-



(a) ungeordnete Siliziumoxidschicht, $h\nu = 580$ eV

(b) geordnete Siliziumoxidschicht, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, $h\nu = 580$ eV

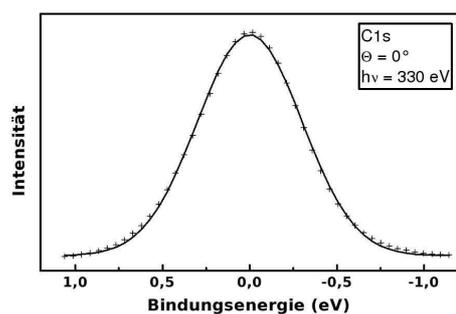
(c) geordnete Siliziumoxidschicht, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, $h\nu = 800$ eV

Abbildung 4.11: Photoelektronenbeugungsmuster des O1 s-Signals

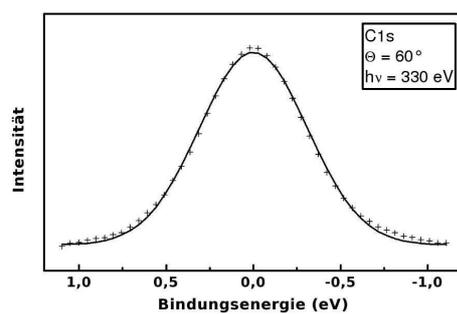
Spektrum dieser Emissionslinie lassen sich keine chemisch verschobenen Komponenten auflösen. Das Beugungsmuster, das an dem ungeordneten Siliziumoxidfilm der thermisch oxidierten Probe gemessen wurde (Abb. 4.11(a)), und das an dem geordneten Silikatfilm gemessene (Abb. 4.11(b)) zeigen gleiche Merkmale, woraus sich auf eine gleiche oder sehr ähnliche lokale, atomare Umgebung der emittierenden Sauerstoffatome schließen läßt. Diese beiden Beugungsmuster wurden mit einer Photonenenergie der anregenden Strahlung von 580 eV aufgenommen, die O 1s-Photoelektronen besitzen also eine kinetische Energie von etwa 48 eV. Die geringe Anisotropie, die in beiden Mustern zu beobachten ist, könnte also auf einen geringen Ordnungsgrad in der Emittierumgebung (und somit die Existenz vieler verschiedener Emittertypen) zurückzuführen sein, könnte aber auch damit erklärt werden, daß niederenergetische Beugungsmuster generell eine geringere Anisotropie zeigen oder daß die Anisotropie von Beugungsmustern niederenergetischer Elektronen stark reduziert wird, wenn die Elektronen vor dem Verlassen der Oberfläche eine ungeordnete Schicht passieren müssen. Für die geordnete Silikatschicht wurde darüber hinaus noch ein O 1s-Beugungsmuster bei einer höheren kinetischen Energie der Photoelektronen von 268 eV (Photonenenergie $h\nu = 800$ eV) aufgenommen (Abb. 4.11(c)). Für diese kinetische Energie wurde ein Beugungsmuster erhalten, das trotz der geringen Anisotropie deutliche Beugungsmerkmale zeigt. Da für Sauerstoffemitter, die an der Oberfläche lokalisiert sind, erwartet würde, kein deutliches Beugungsmuster zu erhalten, ist dies ein Indiz für ein Vorhandensein von Sauerstoffatomen im Siliziumoxidfilm unterhalb von Streuatomen, die sich an wohldefinierten Positionen befinden, also für eine Ordnung innerhalb des Oxidfilms.

Abbildung 4.12 zeigt Röntgenphotoelektronenspektren der Kohlenstoff 1s Emissionslinie. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 330 eV gemessen, die kinetische Energie der Photoelektronen betrug daher etwa 47 eV. Die Spektren in den Abbildungen 4.12(a) und 4.12(b) wurden an der thermisch oxidierten Siliziumkarbidprobe aufgenommen, die einen ungeordneten Siliziumoxidfilm ohne Kohlenstoffkontamination aufwies. In den Spektren ist daher nur eine Komponente zu erkennen, die von Kohlenstoffemittern aus dem Siliziumkarbidsubstrat stammt. Im Vergleich dazu ist in den Spektren der thermisch oxidierten Probe, die eine Kohlenstoffkontamination an der Oberfläche zeigte, eine zweite Spektralkomponente vorhanden (Abb. 4.12(c),4.12(d)). Sie ist gegenüber der Siliziumkarbidsubstratkomponente um 0,8 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Das Intensitätsverhältnis zwischen diesen beiden Komponenten verschiebt sich für das unter einem Emissionswinkel von 60° gemessene Spektrum gegenüber dem unter normaler Emission erhaltenem zugunsten der Komponente, die von Emittieren innerhalb der Kohlenstoffkontaminationen stammt. Diese Kontaminationen befinden sich also in der Tat an

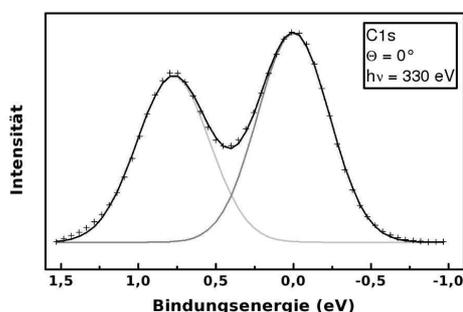
4 Experimentelle Untersuchungen



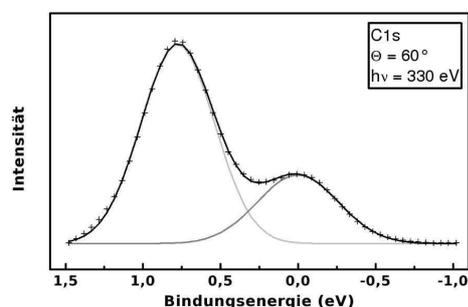
(a) Probe ohne C-Kontamination, senkrechte Emission



(b) Probe ohne C-Kontamination, 60° Emissionswinkel



(c) Probe mit C-Kontamination, senkrechte Emission

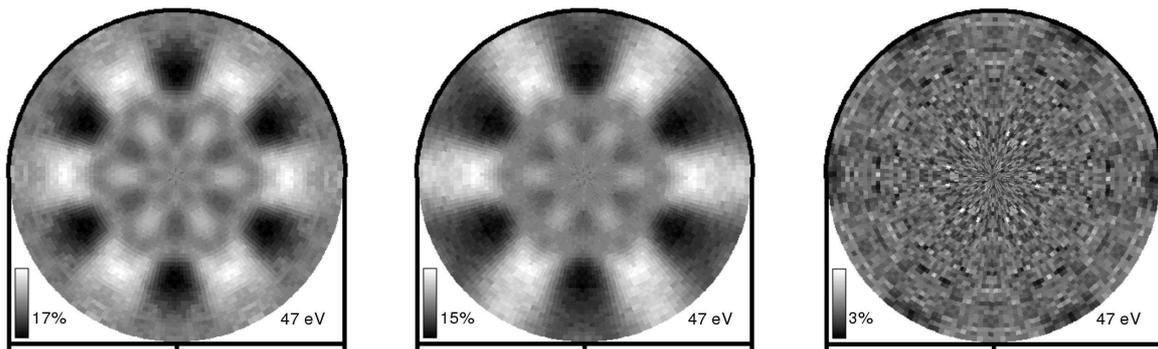


(d) Probe mit C-Kontamination, 60° Emissionswinkel

Abbildung 4.12: XPS-Spektren des C 1s-Signals an ungeordneten Siliziumoxidschichten mit und ohne Kohlenstoffkontamination

der Probenoberfläche oberhalb des Siliziumkarbidsubstrats.

An dieser Emissionslinie wurden ebenfalls Photoelektronenbeugungsmuster gemessen (Abb. 4.13). Die Beugungsmuster der Substratkomponente (Abb. 4.13(a) und 4.13(b)) zeigen keinen Unterschied. Für die Komponente der Kohlenstoffkontamination ließ sich kein Beugungsmuster erhalten (Abb. 4.13(c)). Die Kohlenstoffkontamination wird also durch Atome verursacht, die entweder keine Ordnung zeigen oder, sollte es sich um kristalline Cluster handeln, keine Vorzugsorientierung aufweisen.



(a) Probe mit ungeordneter Oxidschicht ohne C-Kontamination

(b) Probe mit ungeordneter Oxidschicht plus Kohlenstoffkontamination, Substratkomponente

(c) Probe mit ungeordneter Oxidschicht plus Kohlenstoffkontamination, Komponente der Kontamination

Abbildung 4.13: Photoelektronenbeugungsmuster des $C\ 1s$ -Signals, $h\nu = 330\text{ eV}$ ($E_{kin} \approx 47\text{ eV}$).

4.4.2 Simulationsrechnungen und R-Faktor-Analysen

Für eine genauere Analyse der experimentell erhaltenen Photoelektronenbeugungsmuster werden Simulationsrechnungen benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Simulationen für eine Vielzahl von Modellen durchgeführt und auf Grundlage dieser Modelle R-Faktor-Analysen mit unterschiedlichen Parametern angestellt. Grundlage für die Modellbildung waren zum einen das in der Literatur zu findende Modell für die geordnete Silikatschicht [43, 56], zum anderen die Erkenntnisse, die aus der Analyse der Photoemissionsspektren (Kapitel 4.2) und dem Vergleich der Photoelektronenbeugungsmuster (Kapitel 4.4.1) gewonnen wurden.

Der Vergleich der Beugungsmuster der Si^+ -Komponente der geordneten Silikatschicht und der beiden ungeordneten Siliziumoxidschichten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Gleichzeitig besagen die LEED-Untersuchungen, daß es in der Silikatschicht, im Gegensatz zu den ungeordneten Oxidschichten, eine Fernordnung gibt. Diese beiden Beobachtungen führten, wie schon in Kapitel 4.4.1 beschrieben, zu der Überlegung, daß die Grenzschichten dieser verschiedenen Filme lokal die gleiche Struktur aufweisen, sich aber in der Reichweite der Ordnung unterscheiden. In Photoelektronenbeugungssimulationen läßt sich eine Abschätzung der Reichweite der Ordnung durch Variation der Größe des Modellclusters erhalten, der der Simulationsrechnung zugrundeliegt. In allen R-Faktor-Analysen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde daher die Clustergröße als Anpassungsparameter berücksichtigt. Eine Schwierigkeit in den R-Faktor-Analysen stellte

4 Experimentelle Untersuchungen

die unbekannte Oberflächenterminierung des Siliziumkarbidsubstrats dar. Da nicht bekannt war, in welcher Doppellage unterhalb der Grenzschicht zum Substrat der erste Wechsel in der Stapelfolge stattfindet, wurde jede R-Faktor-Analyse einmal mit einem S1-terminierten und einmal mit einem S2-terminierten Substrat im Modell durchgeführt, um festzustellen, ob eines der beiden Modelle einen signifikant niedrigeren R-Faktor lieferte. Ein paralleles Vorkommen von S1- und S2-Terminierung ist ebenfalls denkbar, die Überprüfung dieser Möglichkeit lag jedoch außerhalb der Möglichkeiten, die durch die Rechnerkapazität begrenzt waren.

4.4.2.1 Si⁺-Komponente

Als Startpunkt für die genauere Analyse der experimentell gewonnenen Photoelektronenbeugungsmuster mit Hilfe von Simulationsrechnungen diente das Beugungsmuster der Si⁺-Komponente. Das Si⁺-Signal stammt von der Grenzfläche zwischen Siliziumkarbidsubstrat und Siliziumoxidfilm und sein Beugungsmuster ist somit besonders empfindlich für die atomare Struktur an der Grenzfläche. Die Ähnlichkeit der Si⁺-Beugungsmuster der geordneten Silikatschicht und der ungeordneten Siliziumoxidschichten und das Vorhandensein eines Strukturvorschlags für die geordnete Silikatschicht [43, 56] legen es nahe, dieses Modell der geordneten Silikatschicht (Abb. 3.4) als Startpunkt der Analyse zu nutzen. Es wurde also eine R-Faktor-Analyse durchgeführt, in der die vertikalen Abstände innerhalb der Silikatschicht als Anpassungsparameter genutzt wurden. Diese Abstände sind in Abbildung 4.14 mit Z1, Z2 und Z3 bezeichnet. Um den Parameterraum für die Suche des globalen Minimums nicht zu groß werden zu lassen, wurde außer diesen Parametern nur noch der Radius des Clusters, der den Simulationsrechnungen zugrunde lag, variiert. Alle Abstände unterhalb der Grenzfläche, in der sich das Emitteratom befand, wurden auf den idealen Siliziumkarbidsubstratwerten gehalten. Um der Möglichkeit unterschiedlicher Terminierungen des Siliziumkarbids unterhalb der Silikatlage gerecht zu werden, wurde diese, wie auch jede folgende R-Faktor-Analyse für die Si⁺-Komponente, zweimal durchgeführt: einmal für eine S1-Terminierung und ein weiteres Mal für eine S2-Terminierung unterhalb des Silikatfilms. Als experimentelles Vergleichsmuster diente für diese Untersuchung das Si⁺-Photoelektronenbeugungsmuster, das an der ungeordneten Siliziumoxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination gemessen wurde. Es zeigte sich bald, daß die zunächst vorgenommene Begrenzung des Clusterradius' auf 6,5 Å eine zu enge Einschränkung darstellte, da die Suche nach dem Minimum des R-Faktors stets mit einem Wert von 6,5 Å für den Clusterradius endete und nicht klar war, ob der ideale Cluster einen größeren Wert benötigen würde. Also wurde eine Vergrößerung des möglichen Clusterradius' auf 10 Å

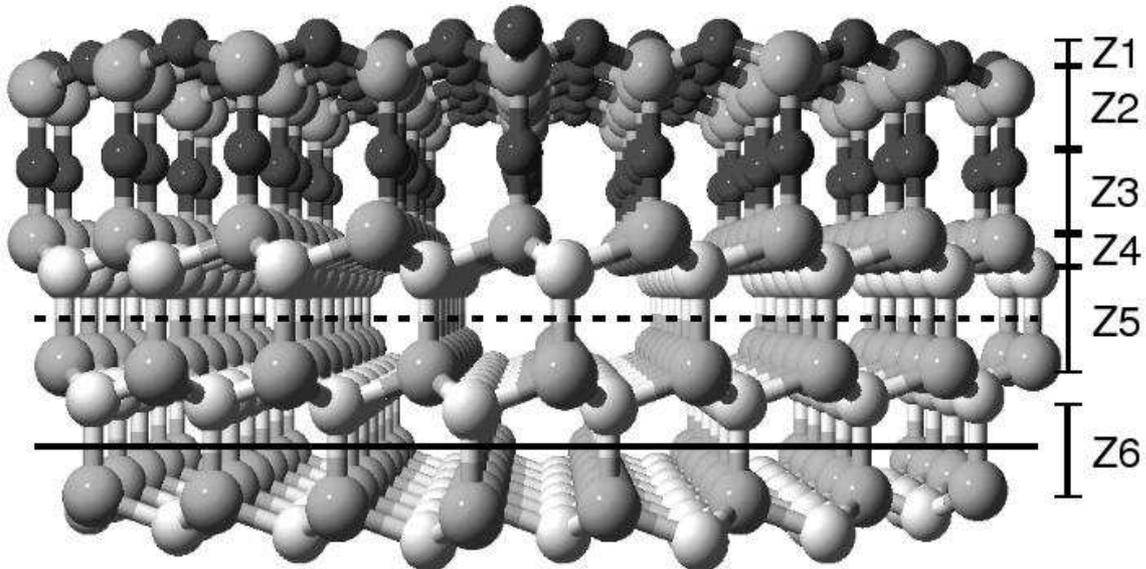


Abbildung 4.14: Modell der geordneten Silikatschicht nach [43, 56]. Z1 bis Z6 sind die in verschiedenen R-Faktor-Analysen variierten Parameter. Das abgebildete Modell weist S2-Terminierung auf, für S1-Terminierung würde der Wechsel der Stapelfolge nach der ersten Doppellage erfolgen (gestrichelte Linie) statt wie abgebildet nach der zweiten (durchgezogene Linie). Kohlenstoffatome sind hell, Siliziumatome grau und Sauerstoffatome dunkel dargestellt.

durchgeführt. Nach dieser Erweiterung ergaben diese R-Faktor-Analysen sowohl für den S1- als auch für den S2-terminierten Modellcluster mit einem R-Faktor von 0,26 die beste Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten für einen Clusterradius von 6,5 Å bzw. 7,5 Å. Eine leichte Verbesserung dieser R-Faktoren auf einen Wert von 0,22 ließ sich erreichen, indem dem Cluster zusätzliche Sauerstoffatome hinzugefügt wurden, die zur Absättigung der freien Bindungen dienten, die im Modell der geordneten Silikatschicht bei einem Drittel der Siliziumatome an der Grenzschicht vorhanden sind (Abb. 3.4(a), mit „X“ markiert). Diese Sauerstoffatome wurden oberhalb der freien Siliziumatome angeordnet und der Bindungsabstand zum darunterliegenden Siliziumatom wurde als zusätzlicher Anpassungsparameter in der R-Faktor-Analyse berücksichtigt. Als optimale

4 Experimentelle Untersuchungen

Radien der Cluster ergaben sich in diesem Fall $9,0 \text{ \AA}$ für das S1-terminierte und $8,5 \text{ \AA}$ für das S2-terminierte Modell. Es stellte sich daraufhin die Frage, ob sich aus diesem Ergebnis schließen läßt, daß die Struktur des Siliziumoxidfilms, sowohl im Falle der geordneten Silikatschicht als auch der ungeordneten Schichten, der für die geordnete Schicht von Bernhardt und Schardt vorgeschlagenen entspricht. Zu ihrer Beantwortung ist die Kenntnis darüber notwendig, wie empfindlich die Photoelektronenbeugungsanalyse bei der benutzten niedrigen kinetischen Energie auf die Position weiter entfernter Atome, beispielsweise der Sauerstoffbrücken an der Oberfläche im Modell für die geordnete Silikatschicht, ist.

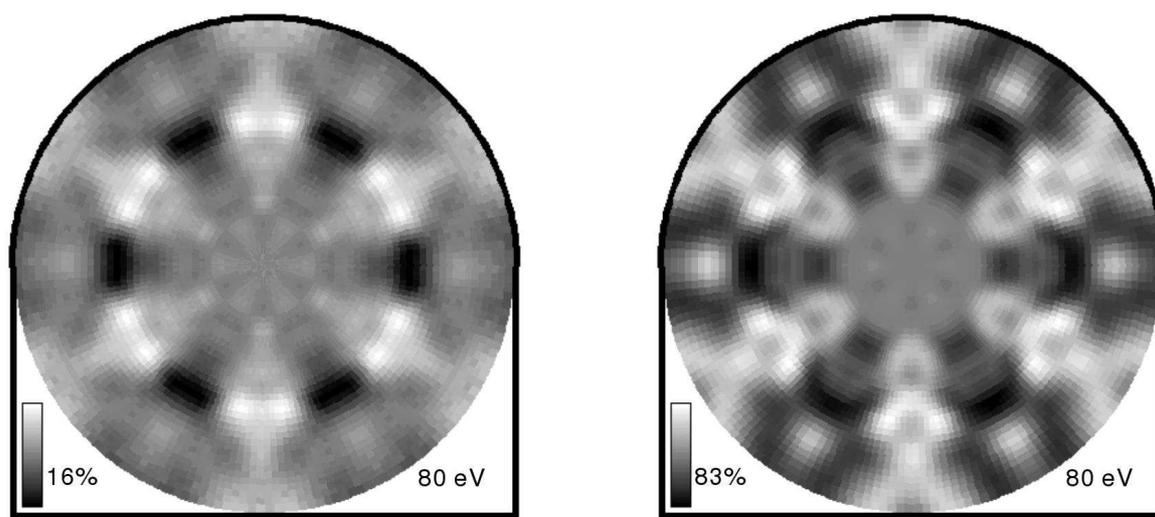
Der Modellcluster für die R-Faktor-Analyse wurde also zunächst so umgestaltet, daß die oberste Sauerstofflage und die Lage der Siliziumatome innerhalb der Siliziumoxidschicht aus ihm entfernt wurden und nur noch das Siliziumkarbidsubstrat zurückblieb, dessen oberste Siliziumlage durch Sauerstoffatome bedeckt war. Es wurden sowohl ein Modell mit einer Sauerstoffbedeckung von zwei Dritteln einer Monolage als auch eines mit einer vollständigen Sauerstofflage getestet. Der Bindungsabstand zwischen Siliziumatom und darüberliegendem Sauerstoffatom wurde dabei für jede der drei Bindungen innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle unabhängig variiert. Es zeigte sich, daß sich mit diesem Modell ein R-Faktor von 0,26 erzielen ließ. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß das Si^+ -Beugungsmuster wesentlich stärker durch die Positionen der Sauerstoffatome direkt oberhalb der Grenzfläche beeinflußt wird als durch die Struktur oberhalb dieser Sauerstofflage. Dadurch wird auch erklärt, warum das Beugungsmuster der Grenzflächenkomponente für die geordnete Silikatschicht sich nicht von den Mustern der ungeordneten Schichten unterscheidet: der strukturelle Unterschied zwischen diesen Schichten liegt oberhalb der Lage der Sauerstoffatome und die lokale atomare Umgebung der Siliziumatome an der Grenzfläche ist gleich.

Der gleiche Versuch sollte nun auch für die Atomlagen unterhalb der Lage der Si^+ -Emitteratome durchgeführt werden. Es wurden nun auch die Siliziumkarbidsubstratlagen aus dem Modellcluster für die R-Faktor-Analyse entfernt, der nun nur noch aus der Lage der Emitteratome, einer Sauerstofflage oberhalb und einer Kohlenstofflage unterhalb dieser Lage bestand. Auch mit diesem Modell ergab die R-Faktor-Analyse einen Wert von 0,26. Die beiden simulierten Beugungsmuster (mit und ohne Substrat) wiesen mit einem R-Faktor von 0,047 kaum einen Unterschied auf. Es schien so, als hätte das Siliziumkarbidsubstrat keinen Einfluß auf die Merkmale des Si^+ -Beugungsmusters. Nun wurden zu diesem Modellcluster ohne Siliziumkarbidsubstrat wieder die Atome der Siliziumoxidschicht hinzugefügt, um mit diesem nun verkleinerten Cluster schneller eine größere Zahl von Parametern variieren zu können. Es zeigte sich, daß sich nun mit dem substratlosen Cluster

durch Hinzufügen weiterer Atome in der Siliziumoxidschicht eine deutliche Reduzierung des R-Faktors erreichen ließ. Durch Weglassen der Sauerstoffatome an der Oberfläche und Hinzufügen der Sauerstoffatome, die die freien Bindungen der Siliziumgrenzschichtatome absättigen, zum Modell der geordneten Silikatlage ergibt sich eine Reduzierung des R-Faktors auf einen Wert von 0,17. Durch Zulassen einer Änderung des Abstandes Z4 (siehe Abb. 4.14) zwischen der Lage der Si⁺-Emitter und der darunterliegenden Kohlenstofflage läßt sich dieser R-Faktor weiter auf einen Wert von 0,11 reduzieren. Dies bedeutet, daß das Si⁺-Beugungsmuster auch empfindlich auf die Struktur unterhalb der Emitteratome ist und diese Struktur sich von der idealen Siliziumkarbidsubstratstruktur unterscheidet.

Es erwies sich also als notwendig, auch die Lagenabstände der Lagen unterhalb der Si⁺-Atome in R-Faktor-Analysen als Parameter in Betracht zu ziehen. Der erste Ansatz, dies zu tun, bestand darin, zunächst die Parameter für die Abstände innerhalb der Siliziumoxidschicht (Z1, Z2, Z3) in einem Modellcluster ohne Siliziumkarbidsubstrat zu optimieren, die so gefundenen Abstände anschließend fest zu halten, das Siliziumkarbidsubstrat zum Modell hinzuzufügen und in einer weiteren R-Faktor-Analyse die Lagenabstände unterhalb der Emitterlage (Z4, Z5, Z6) zu optimieren. Auf diese Weise ließ sich zwar der R-Faktor auf einen Wert von unter 0,10 reduzieren, die resultierenden Bindungsabstände waren jedoch teilweise unphysikalisch groß oder klein. Der Grund dafür ist, daß durch die Annahme unphysikalischer Werte für die Parameter der Effekt fehlender oder falsch positionierter Streuatome im Modellcluster kompensiert wird. Eine gleichzeitige Variation aller für die wesentlichen Merkmale des Beugungsmusters relevanten Parameter ist daher unumgänglich.

Um dennoch die Anzahl der Parameter so reduzieren zu können, daß eine R-Faktor-Analyse möglich wurde, wurden Ergebnisse der Analyse der SiO₂-Beugungsmuster (Kap. 4.4.2.2) herangezogen. Die oberste Sauerstofflage des Modellclusters wurde daraufhin entfernt und der Silizium-Sauerstoff-Bindungsabstand Z2 wurde auf den festen Wert von 1,60 Å gesetzt. Dieser Wert liegt zwischen den für die geordnete Silikatschicht und die ungeordnete Siliziumoxidschicht gefundenen Werten von 1,68 Å und 1,54 Å. Die R-Faktor-Analyse wurde nun mit fünf freien Parametern (Z3, Z4, Z5, Z6, Clusterradius) für die beiden verschiedenen Terminierungen des Siliziumkarbidsubstrats (S1, S2) durchgeführt. Als Startwert wurde für Z3 ein Wert von 1,40 Å gewählt, der zwischen den Werten von 1,50 Å und 1,25 Å liegt, die in den R-Faktor-Analysen der SiO₂-Komponente für die geordnete und die ungeordnete Schicht ermittelt wurden. Für Z4, Z5 und Z6 dienten die Abstände im Siliziumkarbidsubstrat als Ausgangswerte. Abbildung 4.15 zeigt das Ergebnis dieser R-Faktor-Analyse im Vergleich zu dem experimentell erhaltenen Beugungsmuster.



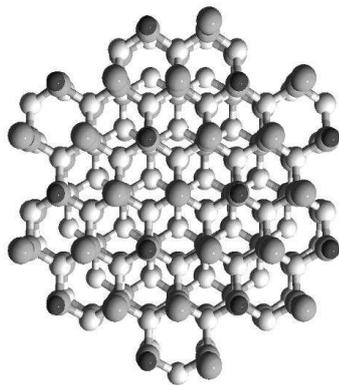
(a) Experiment

(b) Simulation

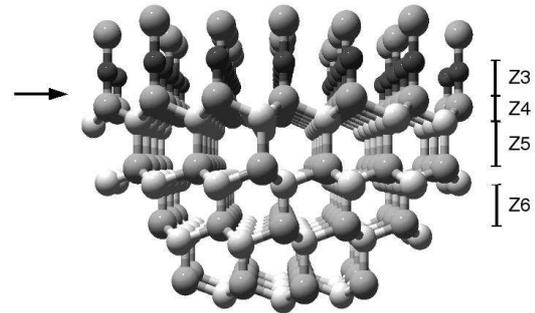
Abbildung 4.15: a: Photoelektronenbeugungsmuster der Si^+ -Komponente, gemessen an der ungeordneten Siliziumoxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination bei einer Photonenenergie von 180 eV ($E_{\text{kin}} \approx 79$ eV). b: Simuliertes Muster mit den Parametern, die aus der R-Faktor-Analyse erhalten wurden (siehe Text).

Mit einem R-Faktor von 0,11 gibt es die beste Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Simulation für den S1-terminierten Modellcluster. Das Ergebnis für den S2-terminierten Modellcluster ist mit einem R-Faktor von 0,15 etwas schlechter, liefert aber für die variierten Parameter ähnliche Werte wie die Analyse mit dem S1-terminierten Cluster. Dieser Unterschied für die beiden Terminierungen ist nicht genügend groß, um ein Vorkommen S2-terminierter Bereiche auf der Probe ausschließen zu können. Auch ein paralleles Vorkommen beider Terminierungen ist möglich, wie es beispielsweise von Schardt [56] für geordnete Silikatschichten gefunden wurde. Ein Versuch, die Ergebnisse der beiden R-Faktor-Analysen für das S1- und das S2-terminierte Modell zu kombinieren, um den R-Faktor weiter zu reduzieren, hatte jedoch in der vorliegenden Arbeit keinen Erfolg.

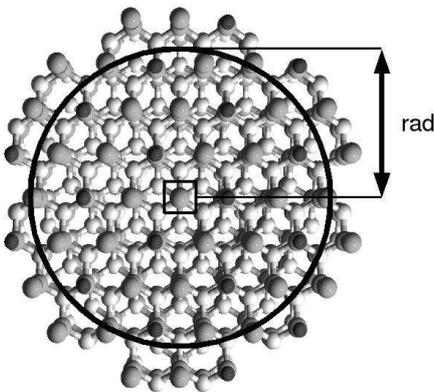
Der S1-terminierte Modellcluster, der den besten R-Faktor für die Si^+ -Komponente lieferte, ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Mit dem Pfeil ist in den Seitenansichten des Modellclusters die Lage der Siliziumgrenzflächenatome markiert, in der das Emitteratom lokalisiert ist. Der beste R-Faktor ergab sich für Werte von 1,5 Å für Z3, 0,71 Å für Z4, 1,91 Å für Z5, 1,72 Å für Z6 und 9 Å für den Radius des Modellclusters. Dabei ist der Wert von 0,71 Å für Z3 leicht größer als der Wert von 0,63 Å, der im idealen Silizium-



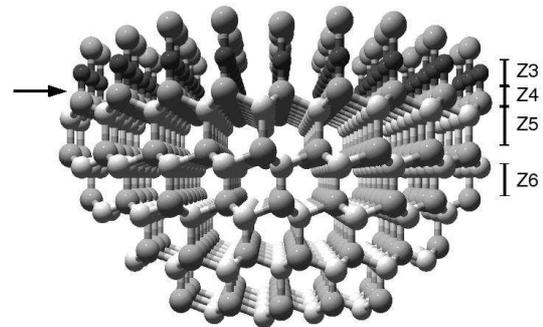
(a) Ergebniscluster von oben



(b) Ergebniscluster von der Seite



(c) großer Cluster von oben



(d) großer Cluster von der Seite

Abbildung 4.16: Modellcluster (*S1-Terminierung*), der für die *R*-Faktor-Analyse für die Si^+ -Komponente benutzt wurde. Die oberen Abbildungen zeigen den Cluster mit einem Radius von $9,0 \text{ \AA}$ um das Emitteratom herum, der den besten *R*-Faktor ergab, die unteren einen Cluster mit größerem Radius.

karbidsubstrat erwartet würde. Der Wert für Z5 entspricht annähernd dem Substratwert von $1,89 \text{ \AA}$, Z6 hingegen ist um $0,17 \text{ \AA}$ kleiner als der Wert im idealen Siliziumkarbidsubstrat. Möglicherweise werden auf diese Weise Effekte anderer Relaxationen auf das Beugungsmuster kompensiert, die in der *R*-Faktor-Analyse nicht zugelassen wurden. Es ist aber auch möglich, daß das Beugungsmuster stärker durch Streuatome geprägt wird, die sich in geringerer Entfernung zum Emitteratom befinden, und die Empfindlichkeit der Photoelektronenbeugung zur Bestimmung dieses Parameters nicht ausreichend ist.

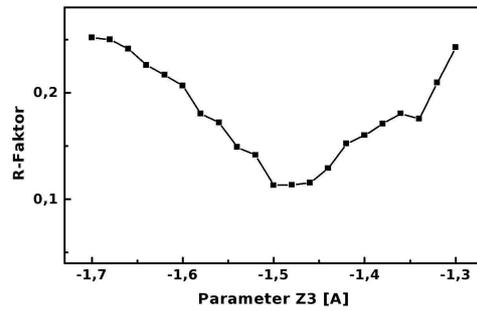
4 Experimentelle Untersuchungen

Abbildung 4.17 zeigt die Abhängigkeit des R-Faktors von jedem dieser Parameter. Als besonders empfindlich erweist sich der R-Faktor auf Variationen des Parameters Z3. Um das Minimum bei $Z3 = 1.50 \text{ \AA}$ herum steigt er zu beiden Seiten nahezu symmetrisch an. Wie zu erwarten hat die Streuung an den oberhalb des Emitteratoms liegenden Atomen im Siliziumoxidfilm also einen großen Einfluß auf das Beugungsmuster. Eine Variation des Abstandes Z4 hingegen beeinflußt den R-Faktor nur wenig, solange der Wert von Z4 nicht kleiner als etwa $0,63 \text{ \AA}$ wird. Trotz der geringen Empfindlichkeit auf den Abstand Z4 läßt sich also aus dieser Kurve ableiten, daß eine leichte Vergrößerung von Z4 gegenüber dem Wert von $0,63 \text{ \AA}$ des idealen Siliziumkarbidsubstrats durch die R-Faktor-Analyse bevorzugt wird. Für die Parameter Z5 und Z6 ergibt sich jeweils ein symmetrischer Anstieg des R-Faktors zu beiden Seiten des Minimalwerts. Die These, daß das stark von Substratwert abweichende Ergebnis für den Parameter Z6 dadurch verursacht wird, daß andere Parameter im Modellcluster fest auf Werten gehalten werden, die nicht denen in der untersuchten Probe entsprechen, läßt sich somit weder erhärten noch widerlegen. Der optimale Radius des Modellclusters ist mit $9,0 \text{ \AA}$ groß verglichen mit den Radien, die bei der Analyse der SiO_2 - und der Substratkomponenten erhalten wurden (Kap. 4.4.2.2 bzw. 4.4.2.3). Abbildung 4.17(e) zeigt jedoch eine große Empfindlichkeit des R-Faktors auf diesen Parameter und es ist erkennbar, daß der R-Faktor sich besonders für Radien unterhalb von 7 \AA deutlich verschlechtert. Vermutlich haben Streuatome im oberhalb des Emitters gelegenen Siliziumoxidfilm einen großen Einfluß auf das Photoelektronenbeugungsmuster besonders bei großen Polarwinkeln. Der deutliche Anstieg des R-Faktors für größere Clusterradien deutet darauf hin, daß geordnete Bereiche in dieser Entfernung zur Erklärung des gemessenen Beugungsmusters jedoch nicht nötig sind, sondern den R-Faktor sogar verschlechtern.

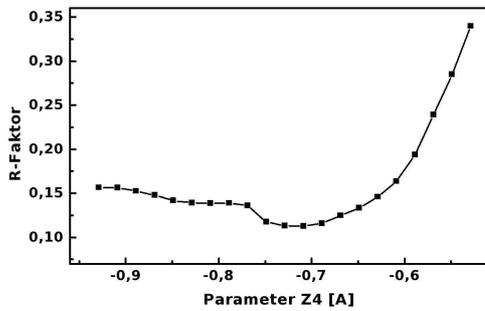
4.4.2.2 SiO_2 -Komponente

Nur in den Beugungsmustern der SiO_2 -Komponente ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem geordneten Silikatfilm und den ungeordneten Siliziumoxidschichten zu erkennen. Die SiO_2 -Emitteratome sind also an Positionen im Siliziumoxidfilm lokalisiert, an denen sie unterschiedliche atomare Umgebungen besitzen. Ausgehend vom Modell für die geordnete Silikatschicht wurde zunächst eine R-Faktor-Analyse für das SiO_2 -Beugungsmuster der geordneten Silikatschicht durchgeführt. Zusätzlich wurden Sauerstoffatome in das Modell eingeführt, um die freien Bindungen des Siliziumkarbidsubstrats abzusättigen, wie es sich bei der Analyse des Si^+ -Signals als nötig erwiesen hatte. Abbildung 4.18 zeigt das aus dieser R-Faktor-Analyse resultierende im Vergleich zu dem

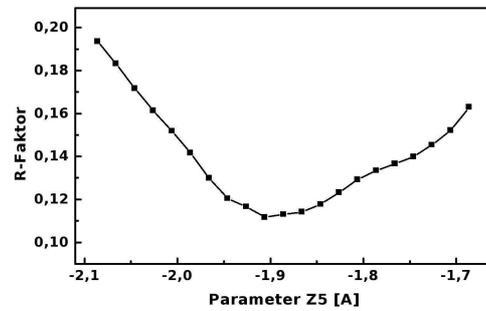
4.4 Auswertung der Photoelektronenbeugungsdaten



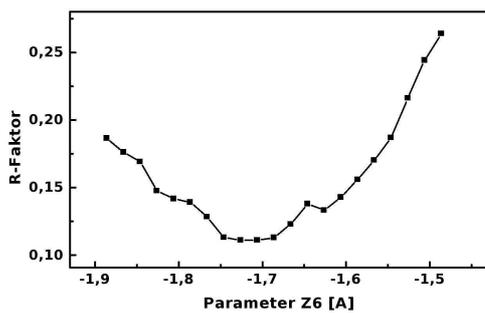
(a) Parameter Z3



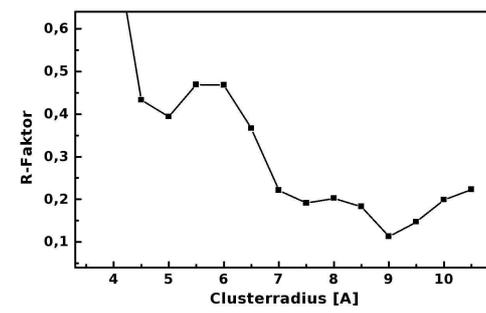
(b) Parameter Z4



(c) Parameter Z5



(d) Parameter Z6

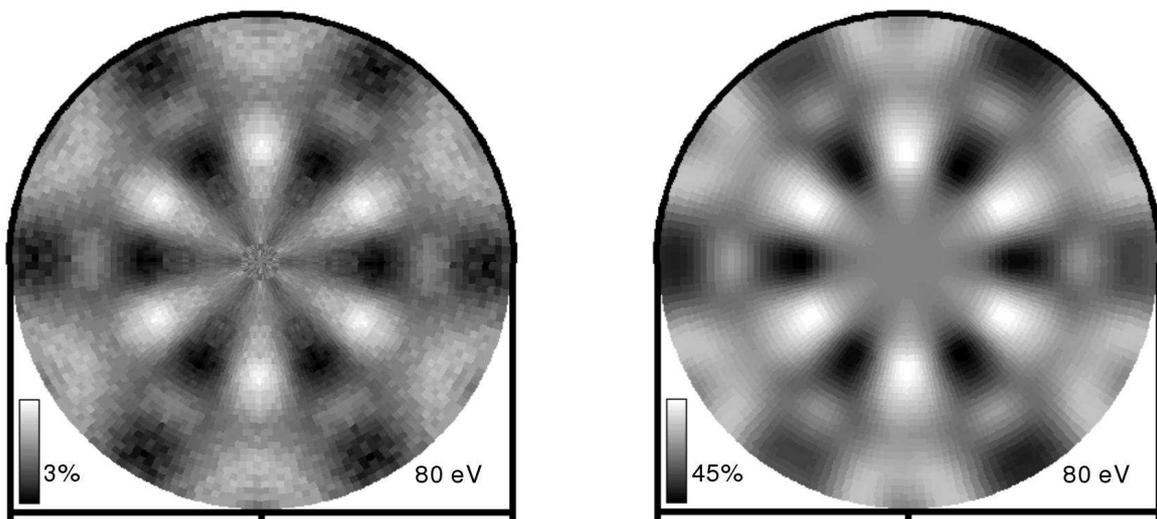


(e) Clusterradius

Abbildung 4.17: Abhängigkeit des R-Faktors von verschiedenen Anpassungsparametern für die Si^+ -Komponente der ungeordneten Siliziumoxidschicht.

4 Experimentelle Untersuchungen

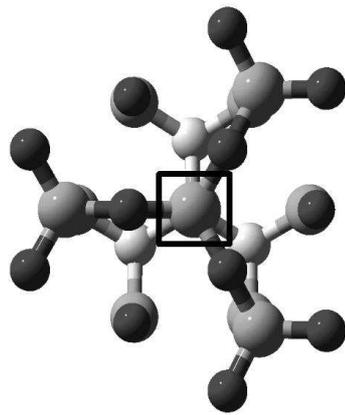
experimentell bestimmten Beugungsmuster. In der Analyse wurden vier Parameter variiert: Der vertikale Abstand zwischen den oberhalb der Emitteratome an der Oberfläche lokalisierten Sauerstoffatomen und den Siliziumemittern (Z1), der Bindungsabstand der Siliziumemitter zu den unter ihnen liegenden Sauerstoffatomen (Z2), der Bindungsabstand zwischen diesen Sauerstoffatomen und den Si^+ -Atomen an der Grenzschicht (Z3) und der Radius der für die Simulationsrechnungen benutzten Cluster (rad) (siehe Abb. 4.19). Mit einem R-Faktor von 0.089 wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Beugungsmustern gefunden. Dabei betragen die Werte für Z1 $0,44 \text{ \AA}$, für Z2 $1,54 \text{ \AA}$ und für Z3 $1,50 \text{ \AA}$. Als optimal erwies sich ein Clusterradius von $4,5 \text{ \AA}$. Die Werte für Z1, Z2, und Z3 liegen somit nahe an den von Bernhardt und Mitarbeitern gefundenen Werten [43, 56] von $0,47 \text{ \AA}$, $1,63 \text{ \AA}$ und $1,53 \text{ \AA}$. Die Abhängigkeit des R-Faktors von jedem einzelnen dieser Werte (bei jeweils konstant gehaltenen übrigen Parametern) ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Eine starke Variation des R-Faktors mit dem jeweils variierten Parameter ist gleichbedeutend mit einer großen Empfindlichkeit der Messung für den entsprechenden Parameter. Auffällig ist die starke Abhängigkeit des R-Faktors vom Clusterradius (Abb. 4.20(d)). Für kleine Clusterradien ist der R-Faktor sehr hoch und es ist kaum eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation vorhanden. Für Clusterradien von $4,5$ bis $5,0 \text{ \AA}$ wird der R-Faktor minimal und steigt mit einem größer



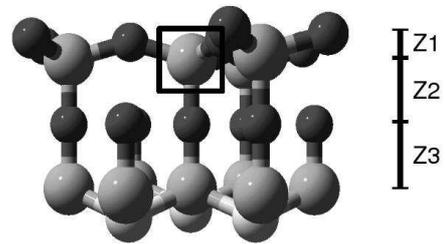
(a) Experiment

(b) Simulation

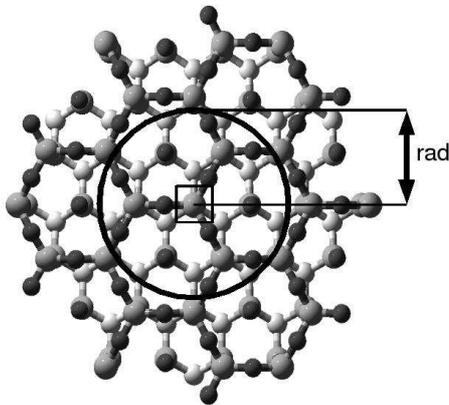
Abbildung 4.18: a: Photoelektronenbeugungsmuster der SiO_2 -Komponente, gemessen an der geordneten Silikatschicht bei einer Photonenenergie von 180 eV ($E_{kin} \approx 78,5 \text{ eV}$). b: Simuliertes Muster mit den Parametern, die aus der R-Faktor-Analyse erhalten wurden (siehe Text).



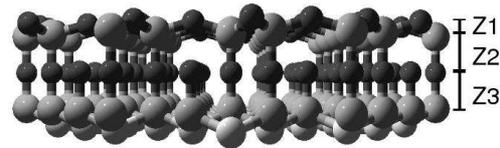
(a) Ergebniscluster von oben



(b) Ergebniscluster von der Seite



(c) großer Cluster von oben

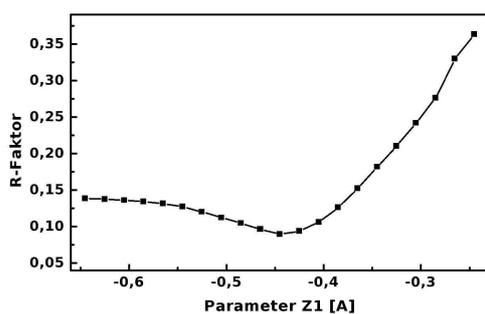


(d) großer Cluster von der Seite

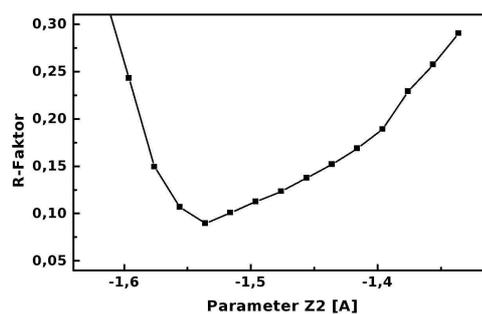
Abbildung 4.19: Darstellung des Modellclusters, der für die R-Faktor-Analyse für die SiO_2 -Komponente benutzt wurde. Die oberen Abbildungen zeigen den Cluster mit einem Radius von $4,5 \text{ \AA}$ um das Emitteratom herum, der den besten R-Faktor ergab, die unteren einen Cluster mit größerem Radius.

werdenden Clusterradius zunächst bis über einen Wert von über $0,2$ an, um für einen weiter vergrößerten Cluster wieder auf einen Wert von etwa $0,14$ zu fallen. Der starke Anstieg für sehr kleine Clusterradien ist durch das Fehlen von Streuatomen in diesen kleinen Clustern zu erklären. Schwieriger zu erklären ist hingegen der Anstieg des R-Faktors auch für größere Clusterradien. Das Simulationsprogramm berücksichtigt bereits die Auswirkungen inelastischer Streuung, so daß bei einer perfekt geordneten Oberfläche auch für Cluster, die deutlich größer sind als der Bereich, auf den die Empfindlichkeit der Photoelektronenbeugung aufgrund inelastischer Dämpfung der Elektronenwelle begrenzt

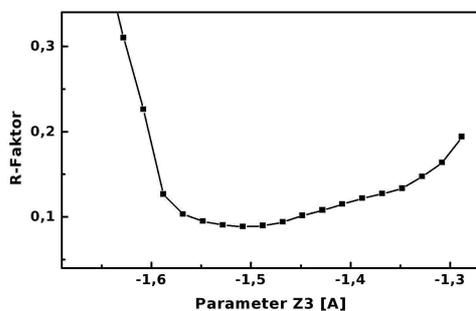
4 Experimentelle Untersuchungen



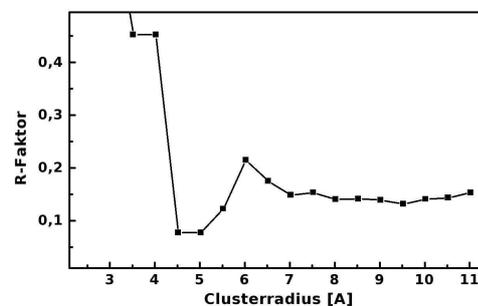
(a) Parameter Z1



(b) Parameter Z2



(c) Parameter Z3



(d) Clusterradius

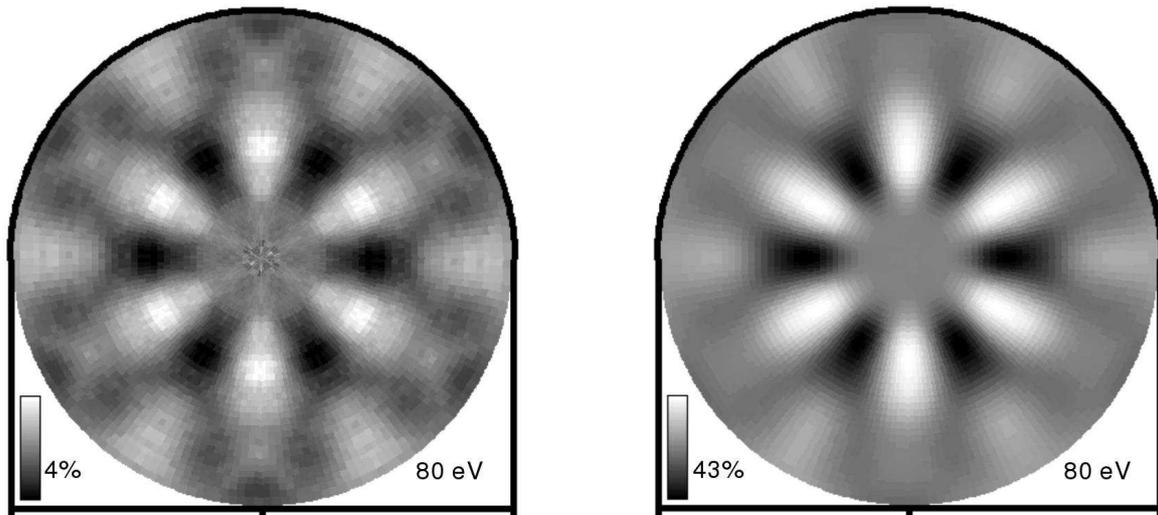
Abbildung 4.20: Abhängigkeit des R-Faktors von verschiedenen Anpassungsparameter für die SiO_2 -Komponente der geordneten Silikatschicht.

ist, keine Erhöhung des R-Faktors zu erwarten wäre. Die Erhöhung könnte durch eine begrenzte laterale Ausdehnung der geordneten Bereiche auf der Probenoberfläche zurückzuführen sein. Andererseits deutet das LEED-Muster auf eine gut geordnete Oberfläche hin und die durchschnittliche Stufenbreite auf der fehlorientierten Probenoberfläche sollte bei mindestens 18 \AA liegen und somit größere geordnete Bereiche erlauben. Möglicherweise liegt die Erklärung darin, daß bei der Messaufnahme die Signale vieler Emittieratome aufsummiert werden, indem eine große Fläche mit der anregenden Strahlung beleuchtet wird und Photoelektronen aus der gesamten Fläche detektiert werden. Die im Verhältnis zu den SiC - und Si^+ -Komponenten breite SiO_2 -Komponente im XPS-Spektrum kann durch lokale Aufladung der Siliziumoxidschicht verursacht werden oder deutet aber möglicherweise auch darauf hin, daß diese Komponente die Signale mehrerer verschiedener Emittertypen beinhaltet, die sich spektral nicht trennen lassen. So könnte sich die Bindungsenergie von SiO_2 -Emittieren in der Mitte einer Stufe von der von SiO_2 -Emittieren in

der Nähe des Stufenrandes oder von Defekten oder ungeordneten Bereichen unterscheiden, das SiO₂-Beugungsmuster aber die Summe der leicht unterschiedlichen Beugungsmuster dieser Emittertypen darstellen. Der R-Faktor wäre dann am besten für eine Clustergröße, die der Größe eines geordneten Bereiches entspricht, die der Umgebung aller Emittertypen gemein ist.

Die R-Faktor-Kurven für die übrigen drei Anpassungsparameter weisen ebenfalls alleamt einen asymmetrischen Verlauf um das Minimum des R-Faktors herum auf. Während für die Parameter Z2 und Z3 einem steilen Anstieg des R-Faktors in Richtung größerer Bindungsabstände ein flacherer Anstieg in Richtung kleinerer Abstände gegenübersteht, verhält es sich bei der Kurve für den Parameter Z1 umgekehrt. Der R-Faktor wird also deutlich höher, wenn der Abstand der Sauerstoffatomlage an der Oberfläche zur Lage der Siliziumemitter weniger als etwa 0,36 Å beträgt bzw. wenn die Bindungslängen Z2 und Z3 größer als etwa 1,6 Å sind. Die Kurven für Z1 und Z2 zeigen ausgeprägte Minima um den Minimalwert des R-Faktors herum, für die R-Faktor-Kurve des Parameters Z3 ergibt sich ein sehr flaches Minimum, was auf eine schwächer ausgeprägte Empfindlichkeit der Messung für den Bindungsabstand Z2 hinweist.

Für das Beugungsmuster der SiO₂-Komponente der ungeordneten Siliziumoxidschichten ließ sich mit diesem Strukturmodell in Simulationsrechnungen keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen. Es zeigte sich, daß sich durch Entfernen der Sauerstoffatome, die sich im Modell für die geordnete Silikatschicht oberhalb der SiO₂-Atome an der Oberfläche befinden, aus dem Modellcluster für die Simulationsrechnungen eine deutliche Verbesserung des R-Faktors ergab. Das Ergebnis der mit diesem Modell durchgeführten R-Faktor-Analyse ist in Abbildung 4.21 zu sehen. Das aus der R-Faktor-Analyse resultierende Beugungsmuster (Abb. 4.21(b)) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Muster (Abb. 4.21(a)) bei einem R-Faktor von 0,067. Als Anpassungsparameter dienten dabei wiederum der Bindungsabstand zwischen SiO₂-Emitter und dem darunterliegenden Sauerstoffatom (Z2), der Bindungsabstand von diesem zum darunterliegenden Si⁺-Atom (Z3) und der Radius des Clusters („rad“), der den Simulationsrechnungen zugrunde lag (siehe Abb. 4.22). Für die Länge Z2 wurde ein Wert von 1,68 Å bei einem Wert von 1,25 Å für Z3 und einem Clusterradius von 4,5 Å gefunden. Die Abhängigkeit des R-Faktors von jedem einzelnen dieser Parameter bei konstant gehaltenen übrigen Parametern ist in den Kurven in Abbildung 4.23 dargestellt. Hier zeigt sich, daß der R-Faktor besonders empfindlich für Veränderungen des Abstandes Z2 und des Clusterradius' ist. Schon das Hinzufügen oder Entfernen weniger Atome des Clusters sorgt für eine große Erhöhung des R-Faktors von dem Minimalwert 0,067

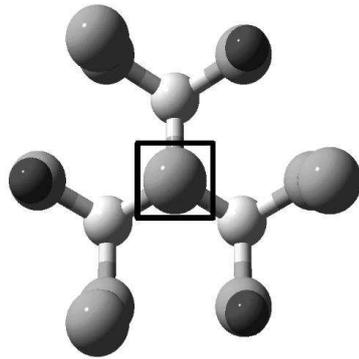


(a) Experiment

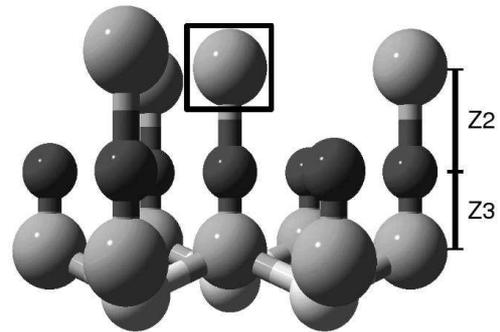
(b) Simulation

Abbildung 4.21: a: Photoelektronenbeugungsmuster der SiO_2 -Komponente, gemessen an der ungeordneten Siliziumoxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination bei einer Photonenenergie von 180 eV ($E_{\text{kin}} \approx 78,5 \text{ eV}$). b: Simuliertes Muster mit den Parametern, die aus der R-Faktor-Analyse erhalten wurden (siehe Text).

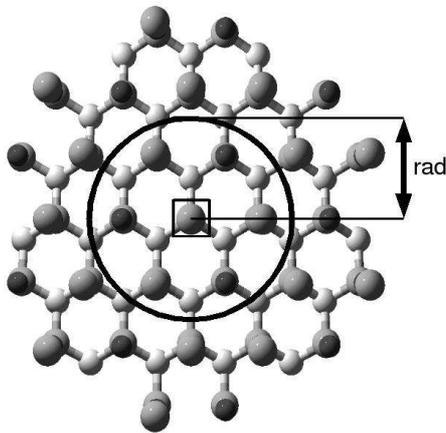
auf mehr als 0,4. Somit läßt sich aus dieser Messung eine Abschätzung der Größe des geordneten Bereiches um die Emittieratome herum treffen: geordnete Bereiche mit einem Radius von mehr als 5 \AA würden das Beugungsmuster so sehr verändern, daß sich ein signifikant höherer R-Faktor ergäbe. Eine völlig ungeordnete Emittierumgebung könnte andererseits das experimentell erhaltene Beugungsmuster ebenfalls nicht erklären. Geordnete Bereiche von der Größe des in Abbildung 4.22(a) bzw. Abbildung 4.22(b) gezeigten Clusters prägen also die Struktur der untersuchten ungeordneten Siliziumoxidfilme. Der R-Faktor zeigt eine sehr große Empfindlichkeit auf die Bindungslänge $Z2$, was sich an dem steilen Anstieg der R-Faktor-Kurve vom Minimalwert von $Z2 = 1,68 \text{ \AA}$ zeigt, der zu höheren und niedrigeren Werten symmetrisch erfolgt. Rückwärtsstreuung der von den SiO_2 -Emittiern ausgehenden Photoelektronenwelle an Sauerstoffatomen der darunter liegenden Lage ist also für die Ausbildung der grundlegenden Merkmale des experimentell erhaltenen SiO_2 -Beugungsmusters verantwortlich. Mit dem Parameter $Z2$ ändert sich neben der Emittier-Streuer-Richtung auch der Phasenunterschied zwischen gestreutem und ungestreutem Anteil der Elektronenwelle, was für die hohe Sensibilität für diesen Parameter verantwortlich ist. Verglichen damit ist die Abhängigkeit des R-Faktors vom Parameter $Z3$ geringer. Zwar verschlechtert sich der R-Faktor stark, wenn $Z3$ kleiner als etwa $1,1 \text{ \AA}$



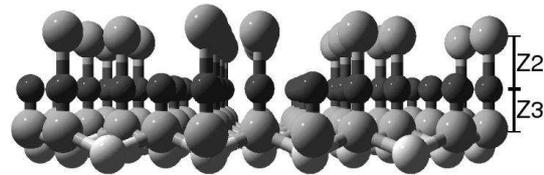
(a) Ergebniscluster von oben



(b) Ergebniscluster von der Seite



(c) großer Cluster von oben



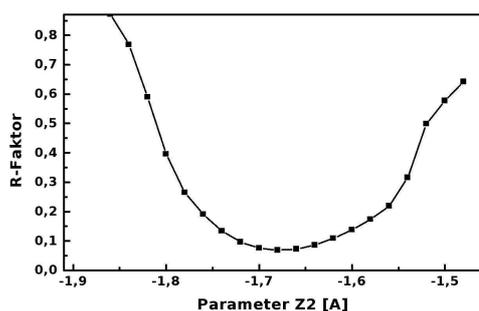
(d) großer Cluster von der Seite

Abbildung 4.22: Modellcluster der für die R-Faktor-Analyse benutzt wurde. Die oberen Abbildungen zeigen den Cluster mit einem Radius von $4,5 \text{ \AA}$ um das Emitteratom herum, der den besten R-Faktor ergab, die unteren einen Cluster mit größerem Radius.

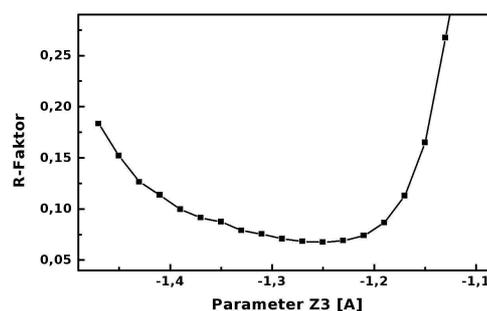
wird, eine Erhöhung des Abstandes Z3 verschlechtert den R-Faktor jedoch nur leicht. Der Einfluß der Si^+ -Atome und der darunterliegenden Kohlenstoffatome als Streuer auf das SiO_2 -Beugungsmuster ist somit deutlich geringer als der von Z2.

Die R-Faktor-Analysen für die SiO_2 -Beugungsmuster, die an der geordneten Silikatschicht und an den ungeordneten Siliziumoxidschichten gemessen wurden, führen also zu unterschiedlichen Modellen für die lokalen Umgebungen der jeweiligen SiO_2 -Emitteratome. Während für den ungeordneten Siliziumoxidfilm keine geordnete Struktur oberhalb der SiO_2 -Emitteratome mehr vorhanden ist und das Beugungsmuster von Rückwärtsstreuung

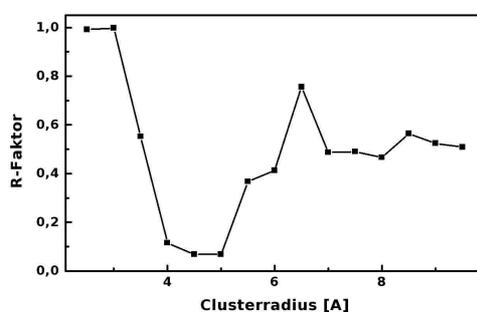
4 Experimentelle Untersuchungen



(a) Parameter Z2



(b) Parameter Z3



(c) Clusterradius

Abbildung 4.23: Abhängigkeit des R-Faktors von verschiedenen Anpassungsparameter für die SiO_2 -Komponente der ungeordneten Siliziumoxidschicht.

an unterhalb im Siliziumoxidfilm liegenden Streuatomen geprägt wird, befinden sich die SiO_2 -Emitter im geordneten Silikatfilm in einer geordneten Umgebung. Die an die Oberfläche gerichteten Sauerstoffbindungen dieser Atome besitzen bevorzugte Orientierungen, die mit dem Modell für die geordnete Silikatschicht von Bernhardt und Mitarbeitern vereinbar sind. Im ungeordneten Siliziumoxidfilm hingegen ist keine Vorzugsorientierung dieser Sauerstoffbindungen erkennbar, das Photoelektronenbeugungsmuster dieser Komponente wird nur durch die darunterliegende Struktur und Nachbaratome in der gleichen Lage geprägt. Die Abhängigkeit des R-Faktors vom Clusterradius liefert im Falle der ungeordneten Schicht Informationen über die Größe geordneter Bereiche. Im Falle der Silikatschicht scheint das Beugungsmuster eine Überlagerung leicht unterschiedlicher Beugungsmuster mehrerer Komponenten zu sein, deren Emitter in ähnlichen lokalen Umgebungen lokalisiert sind, die sich aber möglicherweise durch ihre Entfernung zu morphologischen Merkmalen wie z.B. Stufenkanten unterscheiden.

4.4.2.3 SiC-Komponente

Eine R-Faktor-Analyse für das SiC-Signal wurde durchgeführt, um einerseits Informationen über die Terminierung des Siliziumkarbidsignals unterhalb der Siliziumoxidschicht zu erhalten und andererseits eventuell vorhandene Änderungen der Abstände zwischen den obersten Lagen gegenüber der idealen Siliziumkarbidsubstratstruktur zu bestimmen. Um die Anzahl der freien Parameter bei der R-Faktor-Minimierung zu begrenzen, wurden Lagenabstände und Atompositionen oberhalb der Si⁺-Atome in der Siliziumoxidschicht so gewählt, wie sie sich bei der Analyse des SiO₂-Signals (Kap. 4.4.2.2) ergaben. Dies wurde als sinnvoll angesehen, da sich in allen an den unterschiedlich oxidierten Proben gemessenen Photoelektronenbeugungsmustern keine Unterschiede in der SiC-Komponente zeigen. Bei der Simulation wurden Emitter in den obersten drei Siliziumlagen des Substrats berücksichtigt (Abb. 4.25(d)). Damit befand sich der am tiefsten liegende Emitter etwa 10 Å unterhalb der Oberfläche. Bei der kinetischen Energie der Photoelektronen von etwa 79,5 eV wird angenommen, daß tiefer liegende Emitter das Beugungsmuster nicht mehr deutlich beeinflussen. Die R-Faktor-Analyse wurde für zwei unterschiedliche Terminierungen des Substrats (S1, S2) durchgeführt. Das Ergebnis dieser R-Faktor-Analyse ist

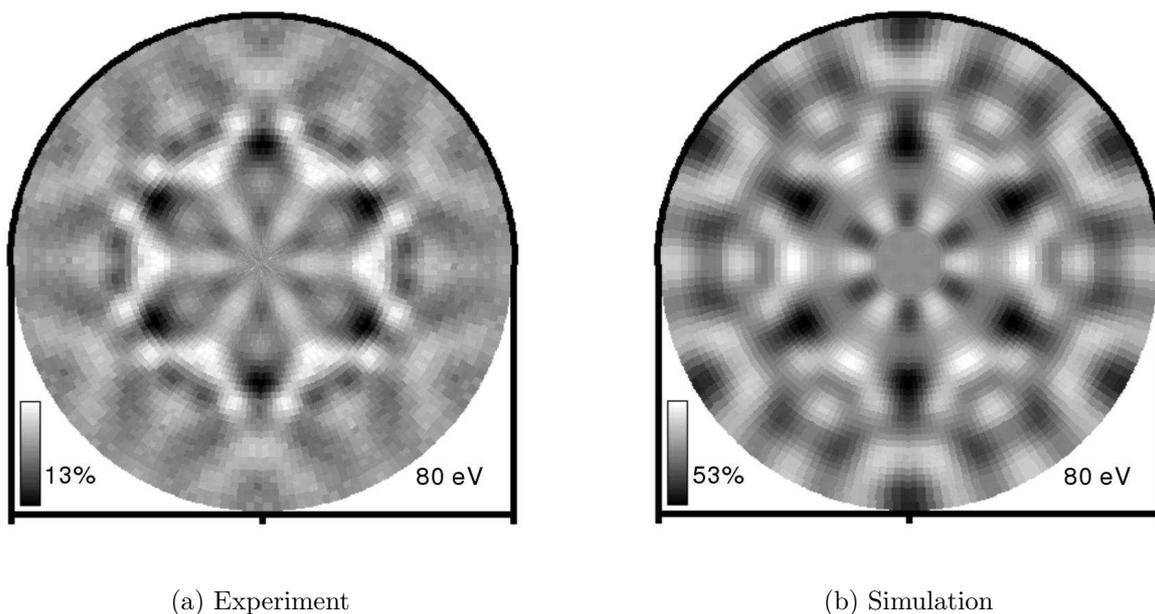


Abbildung 4.24: a: Photoelektronenbeugungsmuster der SiC-Komponente, gemessen an der ungeordneten Siliziumoxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination bei einer Photonenenergie von 180 eV ($E_{kin} \approx 79,5$ eV). b: Simuliertes Muster mit den Parametern, die aus der R-Faktor-Analyse erhalten wurden (siehe Text).

4 Experimentelle Untersuchungen

in Abbildung 4.24(b) dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 4.24(a) das experimentell erhaltenen Beugungsmuster. Der R-Faktor zwischen diesen beiden Datensätzen beträgt 0,17 und wurde für den S2-terminierten Modellcluster bestimmt. Mit einem R-Faktor von 0,20 liefert die Analyse für das S1-terminierte Modell einen leicht schlechteren Wert. Dieser geringe Unterschied im R-Faktor ist nicht ausreichend, um eine der beiden Terminierungen oder ein paralleles Auftreten beider Terminierungen ausschließen zu können.

Abbildung 4.25 zeigt den S2-terminierten Modellcluster, wie er für die Analyse verwendet wurde. Die Parameter Z_4 , Z_5 , Z_6 und der Clusterradius wurden in der R-Faktor-Analyse variiert. Die Abstände Z_2 und Z_3 innerhalb des Siliziumoxidfilms an der Oberfläche wurden wie in Abschnitt 4.4.2.1 auf die festen Werte von $1,6 \text{ \AA}$ bzw. $1,4 \text{ \AA}$ gesetzt. Der beste R-Faktor ergab sich für Werte von $0,16 \text{ \AA}$ für Z_4 , $1,97 \text{ \AA}$ für Z_5 , $2,04 \text{ \AA}$ für Z_6 und $6,0 \text{ \AA}$ für den Radius des Modellclusters. Die Abhängigkeit des R-Faktors von jedem dieser Parameter ist in den Graphen in Abbildung 4.26 dargestellt. Es zeigt sich, daß der R-Faktor kaum empfindlich auf die Parameter Z_4 und Z_5 ist und auch durch Variation des Parameters Z_6 nur leicht beeinflußt wird. Sehr empfindlich reagiert der R-Faktor hingegen auf eine Verkleinerung des Modellclusters, während bei einer Vergrößerung nur ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist. Letzterer war zu erwarten, weil angenommen werden kann, daß die Ordnung in der Siliziumkarbidprobe innerhalb der obersten Substratlagen sehr groß ist und Defekte und ungeordnete Bereiche erst an und oberhalb der Grenzfläche erwartet werden. Bei perfekt geordneten Proben und fehlerfreier Berücksichtigung inelastischer Streuung in den Simulationsrechnungen sollte daher kein Anstieg des R-Faktors bei Vergrößerung des Clusterradius' beobachtbar sein. Für Clusterradien größer als etwa 6 \AA in der Simulation würden auch die Signale von tiefer im Substrat gelegenen Emitteratomen durch die Grenzfläche beeinflußt werden (siehe Abb. 4.25(b)), was den leichten Anstieg des R-Faktors erklärt. Der steile Anstieg bei Verkleinerung des Modellclusters hingegen ist einfach durch das Fehlen von Streuatomen in der Simulation erklärbar. Die teilweise stark von den Substratwerten ($Z_4 = 0,63 \text{ \AA}$, $Z_5 = 1,89 \text{ \AA}$, $Z_6 = 1,89 \text{ \AA}$) abweichenden Werte für Z_4 , Z_5 und Z_6 sind möglicherweise durch ein Fehlen weiterer Emitteratome in tieferen Lagen zu erklären. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß an der Grenzfläche Spannungen auftreten, die laterale Verzerrungen des Gitters in den obersten Substratlagen hervorrufen. Laterale Verschiebungen der Atompositionen konnten in den Simulationsrechnungen jedoch nicht berücksichtigt werden.

Insgesamt zeigt die Analyse des SiC-Signals, daß sich durch leichte Änderungen einiger vertikaler Abstände in den obersten Substratlagen eine gute Übereinstimmung zwischen

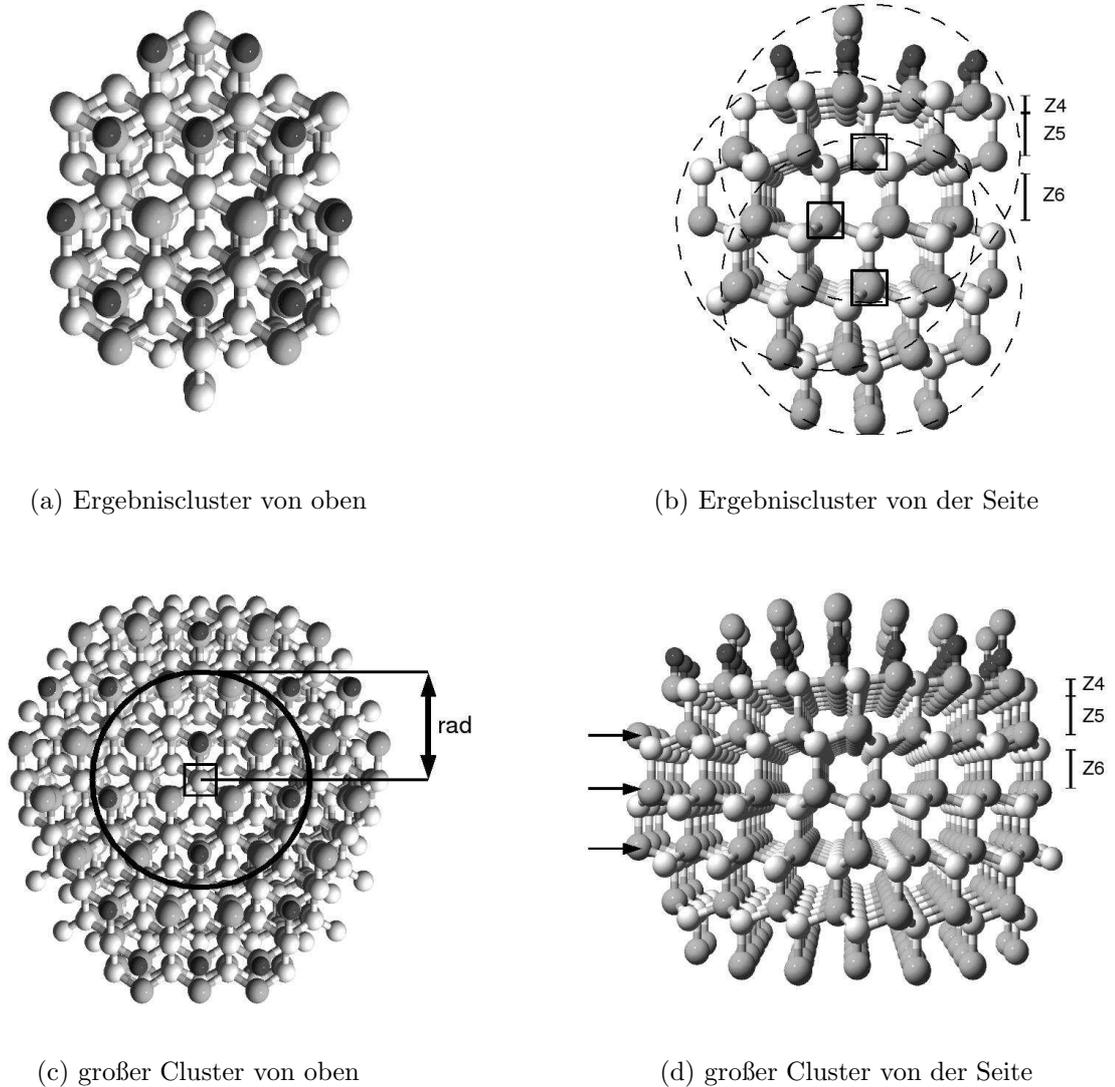
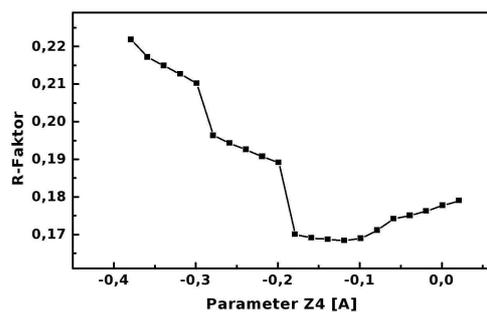
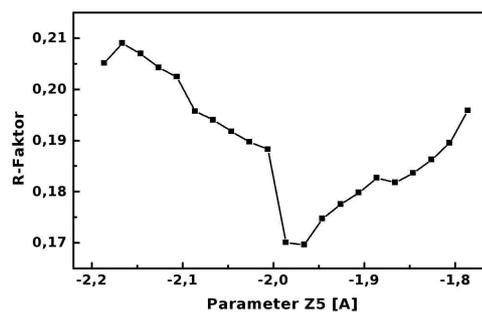


Abbildung 4.25: Darstellung des Modellclusters, der für die R-Faktor-Analyse benutzt wurde. Die oberen Abbildungen zeigen den Cluster mit einem Radius von $6,0 \text{ \AA}$ um jedes der drei Emitteratome herum, der den besten R-Faktor ergab. Die Emitteratome sind mit quadratischen Kästen eingerahmt, die gestrichelten Kreise kennzeichnen den Cluster, der für die Simulation des Photoelektronenbeugungssignals des jeweils im Zentrum liegenden Emitters benutzt wurde. Die unteren Abbildungen zeigen einen Cluster mit größerem Radius. Mit Pfeilen markierte Siliziumlagen enthalten Emitteratome.

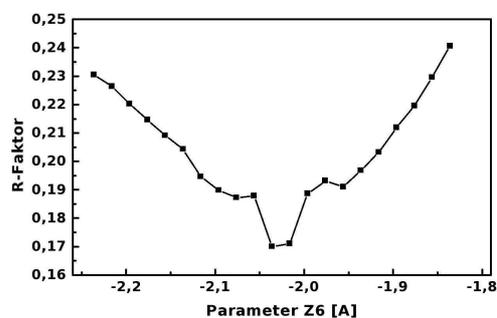
4 Experimentelle Untersuchungen



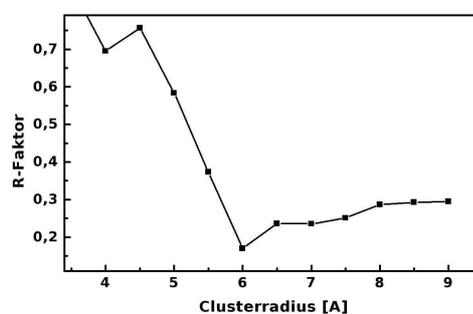
(a) Parameter Z1



(b) Parameter Z2



(c) Parameter Z3



(d) Clusterradius

Abbildung 4.26: Abhängigkeit des R-Faktors von verschiedenen Anpassungsparameter für die SiC-Komponente der ungeordneten Siliziumoxidschicht ohne Kohlenstoffkontamination.

Experiment und Simulation erzielen läßt. Eine S2-Terminierung wird durch den R-Faktor favorisiert, die erzielte Übereinstimmung mit dem Experiment läßt jedoch noch keine quantitativen Aussagen zu dieser Frage zu. Die Untersuchung möglicher lateraler Verzerrungen und die Einbeziehung weiterer Emitteratome in die Analyse sind dazu notwendig.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit unterschiedlichen ultradünnen Siliziumoxidschichten auf 4H-Siliziumkarbid. Neben einer geordneten Silikatschicht waren dies zwei durch thermische Oxidation hergestellte Siliziumoxidfilme, die keine langreichweitige Ordnung aufwiesen. Einer dieser beiden Filme zeigte Kohlenstoffkontaminationen an der Oberfläche, bei dem anderen waren solche nicht feststellbar. Als Untersuchungsmethoden dienten Variationen der Photoemissionsspektroskopie. Die Photoemissionsspektroskopie ermöglichte eine Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche und lieferte darüber hinaus Informationen über Bindungszustände innerhalb der Siliziumoxidfilme und der Grenzflächenregion zwischen Oxid und Substrat. Polarwinkelabhängige Messungen gaben Aufschluß über die Tiefenverteilung unterschiedlich gebundener Emitterspezies innerhalb der Probenoberfläche. Der Großteil der gewonnenen Strukturinformationen stammt jedoch aus winkelabtastenden Photoelektronenbeugungsmessungen, die am Elektronenspeicherring BESSY II mit niederenergetischen Photoelektronen durchgeführt wurden. Photoemissionssignale unterschiedlicher Emittertypen lieferten Informationen über die lokale Anordnung der Atome in unterschiedlichen Regionen der Probe. Während das Signal der SiO_2 -Emitter besonders empfindlich auf die Struktur innerhalb der Siliziumoxidschichten ist und die SiC- und Kohlenstoffsignale durch die obersten Substratlagen bestimmt werden, liefert das Si^+ -Signal Strukturinformationen von der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat. Dabei waren Vergleiche mit Simulationsrechnungen ein unentbehrliches Werkzeug bei der Interpretation der Messdaten.

Photoemissionsspektren des Si 2p-Signals zeigen für alle untersuchten siliziumoxidbedeckten Proben drei Komponenten. Diese Komponenten wurden schon von anderen Gruppen bei Photoemissionsmessungen an geordneten Silikatlagen und ungeordneten Siliziumoxidfilmen auf hexagonalen Siliziumkarbidoberflächen gefunden und Emittlern aus dem Substrat, von der Grenzfläche und aus dem Oxidfilm zugeordnet. Diese Zuordnung konnte durch den Vergleich von Spektren, die bei zwei unterschiedlichen Polarwinkeln aufgenommen wurden, bestätigt werden. Der direkte Vergleich von Linienbreiten und -positionen

zeigt keinen signifikanten Unterschied für die unterschiedlichen Proben, was auf eine gleiche chemische Umgebung der Emitteratome in den verschiedenen Proben schließen läßt. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Komponenten des Photoemissionssignals bei Messungen an geordneten und ungeordneten Oxidschichten zeigen, daß die ungeordneten Schichten dünner sind oder daß es sich um Schichten handelt, die nicht geschlossen sind.

Diese Beobachtungen wurden durch eine Studie der Polarwinkelabhängigkeiten der Photoemissionsintensitäten genauer beleuchtet. Sowohl für die Messdaten der geordneten Silikatlage als auch für die einer ungeordneten Siliziumoxidschicht wurde das Verhältnis des SiO_2 -Signals zur Summe aus Substrat- und Grenzflächensignal gegen den Polarwinkel aufgetragen. Ein Modell, das auf der Idee einer Dämpfung des Photoemissionssignals durch inelastische Streuung innerhalb einer geschlossenen, ungeordneten Deckschicht beruht, wurde herangezogen, um eine Anpassung an die experimentell erhaltenen Daten durchzuführen. Innerhalb dieses Modells ergab sich, unter der Annahme einer geschätzten effektiven Abschwächungslänge für die Elektronen von $3,5 \text{ \AA}$ innerhalb dieser Deckschicht, eine Schichtdicke von etwa $3,6 \text{ \AA}$ für die geordnete Silikatschicht, die mit dem von Bernhardt und Mitarbeitern gefundenen Modell [43,56] für die geordnete Silikatlage in Einklang stand. Der für die ungeordnete Schicht bestimmte Wert war mit etwa $2,3 \text{ \AA}$ deutlich geringer. Dieses zur Anpassung benutzte Modell wurde erweitert, indem auch eine unvollständige Bedeckung der Oberfläche mit Siliziumoxid zugelassen wurde. Für den dann unbedeckt bleibenden Teil der Oberfläche wurde eine Absättigung mit Sauerstoffatomen angenommen. Die Anpassung mit diesem Modell ergab eine nahezu vollständige Oxidbedeckung der Probe mit geordneter Silikatlage und einen Bedeckungsgrad von etwa 65% für die Probe mit ungeordnetem Siliziumoxidfilm.

Photoelektronenbeugungsmessungen mit niederenergetischen Photoelektronen zeigen keinen Unterschied im Grenzflächensignal zwischen einer geordneten Silikatschicht und ungeordneten Siliziumoxidfilmen. Die lokale, atomare Struktur in der Umgebung von einigen Ångström um die Si^+ -Emitter (entsprechend der Empfindlichkeit der Photoelektronenbeugung bei einer kinetischen Energie der Elektronen von etwa 80 eV) ist also in beiden Schichten gleich. Deutliche Unterschiede zeigen sich hingegen in den Photoelektronenbeugungsmustern der SiO_2 -Komponente. Die Kohlenstoffkontamination, die bei einer thermisch oxidierten Probe mit dünner Siliziumoxidschicht beobachtet wurde, hat keine Auswirkung auf die Si 2p-Photoemissionsspektren und -Beugungsmuster. Die zweite Kohlenstoffkomponente, deren Emissionslinie, um 0,8 eV zu höheren Bindungsenergien gegenüber der C1s-Substratlinie verschoben, im Spektrum erscheint, zeigt keine Photo-

elektronenbeugung. Es handelt sich also um Kohlenstoffcluster, die an der Probenoberfläche lokalisiert sind und die sich nicht am Siliziumkarbidsubstrat ausrichten. Sie lassen sich, wie in [54] beschrieben, durch ein Heizen der Proben bei niedrigen Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre entfernen.

Zur genaueren Analyse der experimentell gewonnenen Photoelektronenbeugungsdaten wurde ein Vergleich mit Simulationsrechnungen durchgeführt. Die geringe Reichweite der Empfindlichkeit der Photoelektronenbeugung bei niedriger kinetischer Energie der Elektronen erwies sich hierbei als günstig, da sie die Wahl relativ kleiner Modellcluster mit maximal 300 Atomen erlaubte und damit eine extensive Suche nach dem besten Modell und der besten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erst ermöglichte. Außerdem erwies sich die erstmalige Verwendung des Clusterradius' als Anpassungsparameter in allen durchgeführten R-Faktor-Analysen als sehr wertvoll. Beides zusammengekommen erlaubte die Zerlegung des Problems der Strukturbestimmung in kleinere Teilprobleme. R-Faktor-Analysen konnten für einzelne Teile der gemessenen Photoelektronenbeugungsdaten getrennt durchgeführt werden und dabei jeweils nur eine handhabbare Anzahl von Anpassungsparametern berücksichtigt werden. So stellte sich heraus, daß das aus der Siliziumoxidschicht stammende SiO_2 -Signal besonders empfindlich auf den Abstand der Emitteratome zu den Sauerstoffatomen ist, die in der darunterliegenden Ebene lokalisiert sind. Das Signal der Siliziumemitteratome aus dem Substrat hingegen wird kaum durch die Siliziumoxidschicht an der Oberfläche beeinflusst und eignet sich somit besonders gut zur Untersuchung der Terminierung des Substrats und der Relaxation der obersten Substratlagen. Auf diese Weise können einige der so bestimmten Strukturparameter in der Analyse des Si^+ -Signals von Emittlern aus der Grenzfläche festgehalten werden um den Parameterraum bei dieser R-Faktor-Analyse klein zu halten. Von Kohlenstoffemittern im Substrat und von Sauerstoffemittern im Siliziumoxidfilm stammende Photoelektronenbeugungsdaten standen darüberhinaus als Ergänzung des Datensatzes zur Verfügung.

Als Ausgangspunkt für die Analyse der Photoelektronenbeugungsmuster diente das Modell für die geordnete Silikatlage von Bernhardt und Mitarbeitern [43]. Der Vergleich des Si^+ -Beugungsmusters, das an einer ungeordneten Siliziumschicht gemessen worden war, mit Simulationsrechnungen, ergab eine gute Übereinstimmung, die sich durch Modifikation des Modells noch weiter verbessern ließ. Dazu wurden die freien Siliziumbindungen an der Grenzfläche im Modell mit Sauerstoffatomen abgesättigt. Darüber hinaus wurden die Sauerstoffbrücken, die im Modell der geordneten Silikatlage die Siliziumatome innerhalb des Siliziumoxidfilms verbinden, im Modellcluster für die Simulationsrechnungen

nicht berücksichtigt. Die Anregung zu diesem Schritt kam aus den Ergebnissen der Analyse der Photoelektronenbeugungsdaten der SiO₂-Komponente. In der R-Faktor-Analyse mit diesem Modell wurde eine S1-Terminierung des Siliziumkarbidsubstrats unterhalb der Emitteratome gegenüber einer S2-Terminierung favorisiert, ein paralleles Auftreten beider Terminierungen an der Oberfläche kann aufgrund der Simulationsergebnisse jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die beobachteten Unterschiede in den Photoelektronenbeugungsmustern der SiO₂-Komponenten der geordneten Silikatlage und der ungeordneten Oxidschichten ließen sich mit Hilfe der Simulationen erklären. Sie sind auf ein Fehlen geordneter Strukturen oberhalb der im Siliziumoxidfilm lokalisierten Emitteratome zurückzuführen. Die Sauerstoffbrücken, die sich in der geordneten Silikatlage zwischen diesen Emitteratomen befinden und zur Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur führen, wurden in ungeordneten Siliziumoxidfilmen nicht beobachtet. Stattdessen zeigte sich für die an die SiO₂-Emitteratome gebundenen Sauerstoffatome keine Vorzugsorientierung. Durch die Variation des Modellclusterradius' in der R-Faktor-Analyse für diese Komponente konnte die Größe geordneter Bereiche im ungeordneten Oxidfilm bestimmt werden. Nur für einen Radius des Modellclusters von 4,5 Å zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für die SiO₂-Komponente erwies sich zwar ebenfalls ein Clusterradius von 4,5 Å als optimal, allerdings wurde hier nur ein sehr flacher Anstieg des R-Faktors bei Vergrößerung des Radius' beobachtet. Dieses Verhalten läßt eher auf eine gut geordnete Oberfläche schließen, die nur leichte Unterschiede zur Idealstruktur aufweist. Dies könnten zum Beispiel Defekte oder Stufenkanten sein.

R-Faktor-Analysen des SiC-Signals, das von Siliziumemittern im Siliziumkarbidsubstrat stammt, ergaben einen leicht besseren R-Faktor für ein S2-terminiertes Substrat unterhalb der Siliziumoxidschicht an der Oberfläche als für eine S1-Terminierung im Modellcluster. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des R-Faktors für einige der benutzten Parameter, einem möglichen Fehlen von weiteren Emitteratomen aus tiefer liegenden Substratlagen und der nicht berücksichtigten möglichen lateralen Verzerrungen in den obersten Lagen unterhalb der Grenzschicht, läßt sich das gleichzeitige Vorhandensein beider Terminierungen unterhalb der Siliziumoxidschicht bisher nicht ausschließen. Dennoch zeigen die Ergebnisse der Simulationsrechnungen, daß die Photoelektronenbeugung ein empfindliches Werkzeug zur Untersuchung der Oberflächenterminierung unterhalb einer Adsorbatschicht darstellt. Mit ihrer Hilfe ist daher die Untersuchung einer eventuellen Abhängigkeit der Oberflächenterminierung von den Präparationsbedingungen möglich. Solche Untersuchungen könnten sich als ein Schlüssel zu einem besseren Verständnis des Prozesses der

Ausbildung der $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -Grenzfläche erweisen und somit hilfreich bei der Suche nach Wegen zur Minimierung der Anzahl von Grenzflächendefekten sein.

Zusammengefasst erwies sich die Methode der Photoelektronenbeugung in dieser Arbeit als geeignetes Werkzeug zur Erlangung eines besseren Verständnisses der atomaren Struktur der Grenzschicht zwischen Siliziumoxid und hexagonalen Siliziumkarbidoberflächen. Die Kombination aus der Nutzung niederenergetischer Photoelektronen mit der Untersuchung sehr dünner Schichten und der Möglichkeit, chemisch verschobene Komponenten zu trennen und so Signale aus unterschiedlichen Bereichen der Oberfläche separat zu untersuchen, erlaubte Einblicke, die mit anderen Analysemethoden teilweise überhaupt nicht oder nur sehr schwer zu erlangen sind. Somit steht für die weitere Erforschung von Siliziumoxid/Siliziumkarbid-Grenzflächen nun ein ausgereiftes Werkzeug zur Verfügung.

Das Modell für die Grenzfläche zwischen ultradünnen Siliziumoxidfilmen und dem $4\text{H-SiC}(0001)$ -Substrat, das aus dieser Untersuchung resultiert, beinhaltet Sauerstoffatome, die freie Bindungen von Siliziumatomen an der Grenzfläche absättigen, und ungeordnete Sauerstoffbindungen grenzflächennaher Siliziumatome innerhalb des Siliziumoxidfilms. Als nächster Schritt wäre die Präparation und Untersuchung dickerer Siliziumoxidfilme ein interessantes Ziel, um die Frage zu beantworten, ob ein weiteres Wachstum der Oxidschicht die Grenzfläche verändert oder ob sich die gewonnenen Erkenntnisse auch auf dickere Schichten übertragen lassen. So ließe sich eine Erklärung für den Defektreichtum von Siliziumoxid/Siliziumkarbid-Grenzflächen finden. Weiterhin werden in der aktuellen Forschung Versuche unternommen, die Defektdichte an der $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -Grenzfläche durch Zugabe von Stickstoff während der Oxidation oder durch nachträgliches Heizen der Proben in Stickstoffatmosphäre zu reduzieren [9]. Eine Untersuchung solcherart hergestellter Siliziumoxidschichten mit Hilfe von Photoelektronenbeugung könnte helfen, die Wirkungsweise solcher Verfahren auf atomarer Skala aufzuklären.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Literaturverzeichnis

- [1] BERZELIUS, J. J. *Ann. Phys.*, 1:169, 1824.
- [2] ACHESON, A. G. *Engl. Pat. 17911*, 1892.
- [3] MOISSAN, H. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 140:405, 1905.
- [4] ROUND, H. J. *Electrical World*, 19:309, 1907.
- [5] LELY, J. A. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V.*, 32:229, 1955.
- [6] TAIROV, Y. M. und V. F. TSVETKOV: *Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals*. *J. Cryst. Growth*, 43:209, 1978.
- [7] MADAR, R.: *Silicon carbide in contention*. *Nature*, 430:974, 2004.
- [8] NAKAMURA, D., I. GUNJISHIMA, S. YAMAGUCHI, T. ITO, A. OKAMOTO, H. KONDO, S. ONDA und K. TAKATORI: *Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals*. *Nature*, 430:1009, 2004.
- [9] DHAR, S., S. WANG, J. R. WILLIAMS, S. T. PANTELIDES und L. C. FELDMAN: *Interface Passivation for Silicon Dioxide Layers on Silicon Carbide*. *MRS Bulletin*, 30(4):288, 2005.
- [10] SONG, Y. und F. W. SMITH: *Experimental studies and thermodynamic modelling of the interaction of O₂ with SiC*. *Appl. Phys. Lett.*, 81(16):3061, 2002.
- [11] HERTZ, H.: *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. *Ann. Phys. u. Chem.*, 31:983, 1887.
- [12] HALLWACHS, W.: *Über den Einfluß des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*. *Ann. Phys. u. Chem.*, 33:301, 1888.

- [13] EINSTEIN, A.: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.* Ann. Physik, 17:132, 1905.
- [14] EICKHOFF, TH.: *Photoemissionsuntersuchungen an vergrabenen Grenzschichten SiO₂/Si, SiO₂/SiC und Thiolen auf Gold mit 3,0 - 5,5 keV Röntgenstrahlung.* Doktorarbeit, Universität Hamburg, 2002.
- [15] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers.* Teubner, 2. Auflage, 1994.
- [16] SEAH, M. P. und W. A. DENCH: *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids.* Surf. Interface Anal., 1:2, 1979.
- [17] DREINER, S., M. SCHÜRMAN, C. WESTPHAL und H. ZACHARIAS: *Local Atomic Environment of Si Suboxides at the SiO₂/Si(111) Interface Determined by Angle-Scanned Photoelectron Diffraction.* Phys. Rev. Lett., 86(18):4068, 2001.
- [18] WOODRUFF, D. P. und A. M. BRADSHAW: *Adsorbate structure determination on surfaces using photoelectron diffraction.* Rep. Prog. Phys., 57(10):1029, 1994.
- [19] HOFMANN, PH. und K. M. SCHINDLER: *Direct adsorbate-structure determination by scanned-energy-mode photoelectron diffraction.* Phys. Rev. B, 47(20):13941, 1993.
- [20] HOFMANN, PH., K. M. SCHINDLER, S. BAO, A. M. BRADSHAW und D. P. WOODRUFF: *Direct identification of atomic and molecular adsorption sites using photoelectron diffraction.* Nature, 368:131, 1994.
- [21] SALVAT, F. und R. MAYOL: *Elastic scattering of electrons and positrons by atoms. Schrödinger and Dirac partial wave analysis.* Comp. Phys. Commun., 74:358, 1993.
- [22] DREINER, S., M. SCHÜRMAN und C. WESTPHAL: *Structural Analysis of the SiO₂/Si(100) Interface by Means of Photoelectron Diffraction.* Phys. Rev. Lett., 93(12):Art. No. 126101, 2004.
- [23] FADLEY, C. S.: *Diffraction and holography with photoelectrons and Auger electrons: some new directions.* Surf. Sci. Rep., 19(3-6):231, 1993.
- [24] RUEBUSH, S. D., R. X. YNZUNZA, S. THEVUTHASAN, A. P. KADUWELA, M. A. VAN HOVE und C. S. FADLEY: *Variation of mean emitter depth with direction in core photoelectron emission from single crystals.* Surf. Sci., 328(3):302, 1995.

- [25] CHEN, Y. und M. A. VAN HOVE: <http://electron.lbl.gov/mscdpack/>.
- [26] CHEN, Y., F. J. GARCIA DE ABAJO, A. CHASSE, R. X. YNZUNZA, A. P. KADUWELA, M. A. VAN HOVE und C. S. FADLEY: *Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction*. Phys. Rev. B, 58(19):13121, 1998.
- [27] GUNNELLA, R., F. SOLAL, D. SEBILLEAU und C. R. L. NATOLI: *MSPHD: A full multiple scattering code for low energy photoelectron diffraction*. Comp. Phys. Comm., 132(3):251, 2000.
- [28] REHR, J. J. und R. C. ALBERS: *Scattering-matrix formulation of curved-waved multiple-scattering theory: Application to X-ray-absorption fine structure*. Phys. Rev. B, 41:8139, 1990.
- [29] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Electron inelastic mean free paths in solids at low energies*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 52:285, 1990.
- [30] PENDRY, J. B.: *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press, New York, 1974.
- [31] SCHEFFLER, M., K. KAMBE und F. FORSTMANN: *Angle resolved photoemission from adsorbates: theoretical considerations of polarization effects and symmetry*. Sol. State Commun., 23(11):789, 1977.
- [32] SHIRLEY, A. D.: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Phys. Rev. B, 5(12):4709, 1972.
- [33] GOLDBERG, D. E.: *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley, Reading, 1989.
- [34] PRESS, W. H., B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY und W. T. VETTERLING: *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [35] KOTTCKE, M. und K. HEINZ: *A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis*. Surf. Sci., 376(1-3):352, 1997.
- [36] U41-PGM BEAMLIN: <http://www.bessy.de>.
- [37] BAUMHAUER, H. *Zeit. Krist.*, 50:33, 1912.
- [38] BAUMHAUER, H. *Zeit. Krist.*, 55:249, 1915.

- [39] FISHER, G. R. und P. BARNES: *Toward a unified view of polytypism in silicon carbide*. Phil. Mag. B, 61:217, 1990.
- [40] RAMSDELL, L. S. *Am. Mineral.*, 32:64, 1945.
- [41] STARKE, U., J. SCHARDT, J. BERNHARDT, M. FRANKE und K. HEINZ: *Stacking Transformation from Hexagonal to Cubic SiC Induced by Surface Reconstruction: A Seed for Heterostructure Growth*. Phys. Rev. Lett., 82(10):2107, 1999.
- [42] STARKE, U., J. BERNHARDT, J. SCHARDT und K. HEINZ: *SiC surface reconstruction: Relevancy of atomic structure for growth technology*. Surf. Rev. Lett., 6(6):1129, 1999.
- [43] BERNHARDT, J., J. SCHARDT, U. STARKE und K. HEINZ: *Epitaxially ideal oxide-semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (000 $\bar{1}$) SiC surfaces*. Appl. Phys. Lett., 74(8):1084, 1999.
- [44] VIROJANADARA, C. und L. I. JOHANSSON: *Interfacial investigation of in situ oxidation of 4H-SiC*. Surf. Sci. Lett., 472:L145, 2001.
- [45] HOLLERING, M.: *Photoelektronenspektroskopie an geordneten Silizium- und Silikat-schichten*. Doktorarbeit, FAU Erlangen Nürnberg, 2000.
- [46] SIEBER, N., M. HOLLERING, J. RISTEIN und L. LEY: *Photoemission study of the silicate adlayer reconstruction on Si-terminated 6H-SiC(0001)*. Mat. Sci. Forum, 338-342:391, 2000.
- [47] SIEBER, N., TH. SEYLLER, R. GRAUPNER, L. LEY, R. MIKALO, P. HOFFMANN, D. R. BATCHELOR und D. SCHMEISSER: *PES and LEED study of hydrogen- and oxygen-terminated 6H-SiC(0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces*. Appl. Surf. Sci., 184:278, 2001.
- [48] VIROJANADARA, C. und L. I. JOHANSSON: *Oxidation studies of 4H-SiC(0001) and (000 $\bar{1}$)*. Surf. Sci., 505:358, 2002.
- [49] WANG, S., M. DI VENTRA, S. G. KIM und S. T. PANTELIDES: *Atomic-scale dynamics of the formation and dissolution of carbon clusters in SiO₂*. Phys. Rev. Lett., 86(26):5946, 2001.
- [50] VICKRIDGE, I. C., I. TRIMAILLE, J. J. GANEM, S. RIGO, C. RADTKE, I. J. R. BAUMVOL und F. C. STEDILE: *Limiting step involved in the thermal growth of silicon oxide films on silicon carbide*. Phys. Rev. Lett., 89(25):256102, 2002.

- [51] AFANASEV, V. V., M. BASSLER, G. PENSL und M. SCHULZ: *Intrinsic SiC/SiO₂ interface states*. Phys. Stat. Sol. (a), 162:321, 1997.
- [52] DI VENTRA, M. und S. T. PANTELIDES: *Atomic-scale mechanisms of oxygen precipitation and thin film oxidation of SiC*. Phys. Rev. Lett., 83(8):1624, 1999.
- [53] CANTIN, J. L., H. J. VON BARDELEBEN, Y. SHISHKIN, Y. KE, R. P. DEVATY und W. J. CHOYKE: *Identification of the carbon dangling bond center at the 4H-SiC/SiO₂ interface by an EPR study in oxidized porous SiC*. Phys. Rev. Lett., 92(1):015502, 2004.
- [54] AFANAS'EV, V. V., A. STESMANS, M. BASSLER, G. PENSL, M. J. SCHULZ und C. I. HARRIS: *Elimination of SiC/SiO₂ interface states by preoxidation ultraviolet-ozone cleaning*. Appl. Phys. Lett., 68(15):2141, 1996.
- [55] BERNHARDT, J.: *Atomare Struktur hexagonaler Grenz- und Oberflächen von Siliziumkarbid*. Doktorarbeit, FAU Erlangen Nürnberg, 2001.
- [56] SCHARDT, J.: *Komplexe Oberflächenstrukturen von Siliziumkarbid*. Doktorarbeit, FAU Erlangen Nürnberg, 1999.
- [57] LU, W., P. KRÜGER und J. POLLMANN: *Atomic and electronic structure of silicate adlayers on polar hexagonal SiC surfaces*. Phys. Rev. B, 61(20):13737, 2000.
- [58] VIROJANADARA, C. und L. I. JOHANSSON: *Photoemission study of clean and oxidized nonpolar 4H-SiC(0001) surfaces*. Phys. Rev. B, 68:125314, 2003.
- [59] JOHANSSON, L. I. und C. VIROJANADARA: *Synchrotron radiation studies of the SiO₂/SiC(0001) interface*. J. Phys. Cond. Matt., 16:S3423, 2004.
- [60] AMY, F., H. ENRIQUEZ, P. SOUKIASSIAN, P.-F. STORINO, Y. J. CHABAL, A. J. MAYNE, G. DUJARDIN, Y. K. HWU und C. BRYLINSKI: *Atomic scale oxidation of a complex system: O₂/α-SiC(0001)-(3×3)*. Phys. Rev. Lett., 86(19):4342, 2001.
- [61] CREE, INC.: *4600 Silicon Drive; Durham, NC 27703; USA*. <http://www.cree.com>.
- [62] SCHARDT, J., J. BERNHARDT, U. STARKE und K. HEINZ: *Crystallography of the (3×3) surface reconstruction of 3C-SiC(111), 4H-SiC(0001) and 6H-SiC(0001) surfaces retrieved by low-energy electron diffraction*. Phys. Rev. B, 62(15):10335, 2000.

- [63] STARKE, U., J. SCHARDT, J. BERNHARDT, M. FRANKE, K. REUTER, H. WEDLER, K. HEINZ, J. FURTHMÜLLER, P. KÄCKELL und F. BECHSTEDT: *Novel Reconstruction Mechanism for Dangling-Bond Minimization: Combined Method Surface Structure Determination of SiC(111)-(3×3)*. Phys. Rev. Lett., 80(4):758, 1998.
- [64] HIMPEL, F. J., F. R. MCFEELY, A. TALEB-IBRAHIMI, J. A. YARMOFF und G. HOLLINGER: *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*. Phys. Rev. B, 38(9):6084, 1988.
- [65] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range*. Surf. Interface Anal., 17:927, 1991.
- [66] CUMPSON, P. J. und M. P. SEAH: *Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in over-layer/substrate experiments*. Surf. Interface Anal., 25:430, 1997.
- [67] POWELL, C. und A. JABLONSKI: *NIST Electron Effective-Absorption-Length Database Version 1.1*. National Institute of Standard and Technology, Standard Reference Data, Gaithersburg, MD, USA, <http://www.nist.gov/srd>, 2001.

Veröffentlichungen

- [1] WESTPHAL, C., S. DREINER, M. SCHÜRMAN und H. ZACHARIAS: *Holographic reconstruction of Si(111) atom positions from energy- and angle-resolved photoelectron diffraction*. Surf. Sci, 462(1-3):103, 2000.
- [2] WESTPHAL, C., M. SCHÜRMAN, S. DREINER und H. ZACHARIAS: *Investigation of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Sb/Si(111) structure by means of X-ray photoelectron diffraction*. J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 114:437, 2001.
- [3] DREINER, S., M. SCHÜRMAN, C. WESTPHAL und H. ZACHARIAS: *Investigation of the SiO₂/Si(111) interface by means of angle-scanned photoelectron diffraction*. J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 114:431, 2001.
- [4] DREINER, S., M. SCHÜRMAN, C. WESTPHAL und H. ZACHARIAS: *Local Atomic Environment of Si Suboxides at the SiO₂/Si(111) Interface Determined by Angle-Scanned Photoelectron Diffraction*. Phys. Rev. Lett., 86(18):4068, 2001.
- [5] WESTPHAL, C., S. DREINER, M. SCHÜRMAN, F. SENF und H. ZACHARIAS: *The role of the Si-suboxide structure at the interface: an angle-scanned photoelectron diffraction study*. Thin Solid Films, 400(1-2):101, 2001.
- [6] WESTPHAL, C., S. DREINER, M. SCHÜRMAN und H. ZACHARIAS: *The transition from amorphous silicon oxide to crystalline silicon studied by photoelectron diffraction*. Surf. Rev. Lett., 9(2):735, 2002.
- [7] DREINER, S., C. WESTPHAL, M. SCHÜRMAN und H. ZACHARIAS: *Angle-scanned X-ray photoelectron diffraction of clean and hydrogen terminated 2×1 -reconstructed Si(100) surfaces*. Thin Solid Films, 428(1-2):123, 2003.
- [8] SCHÜRMAN, M., S. DREINER U. BERGES und C. WESTPHAL: *Sb/Si(110) 2×3 - a photoelectron diffraction study*. Appl. Surf. Sci., 212:131, 2003.

- [9] DREINER, S., M. SCHÜRMAN und C. WESTPHAL: *Investigation of the SiO₂/Si(100) interface structure by means of angle-scanned photoelectron spectroscopy and diffraction.* J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 137:79, 2004.
- [10] DREINER, S., M. SCHÜRMAN und C. WESTPHAL: *Structural Analysis of the SiO₂/Si(100) Interface by Means of Photoelectron Diffraction.* Phys. Rev. Lett., 93(12):Art. No. 126101, 2004.
- [11] DREINER, S., M. SCHÜRMAN und C. WESTPHAL: *Comment on "Structural analysis of the SiO₂/Si(100) interface by means of photoelectron diffraction" - Reply.* Phys. Rev. Lett., 94(18):Art. No. 189602, 2005.
- [12] WESTPHAL, C., U. BERGES, S. DREINER R. FOLLATH, M. KRAUSE, F. SCHÄFERS, D. SCHIRMER und M. SCHÜRMAN: *The plane-grating monochromator beamline at the U55 undulator for surface and interface studies at DELTA.* J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 144:1117, 2005.
- [13] DREINER, S., M. SCHÜRMAN, M. KRAUSE, U. BERGES und C. WESTPHAL: *Determination of the source of two extra components in Si 2p photoelectron spectra of the SiO₂/Si(100) interface.* J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 144:405, 2005.

Danksagung

An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank all jenen Menschen, die mir in den letzten Jahren eine Hilfe und Bereicherung waren und die mir durch ihre Unterstützung diese Arbeit ermöglicht haben.

Zuerst möchte ich Herrn Professor Dr. C. Westphal danken für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Leitung in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Das angenehme Klima in der Gruppe und die sich immer wieder eröffnenden Möglichkeiten, Ideen in die Tat umzusetzen, werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Stefan Dreiner für lange Jahre hervorragender Zusammenarbeit, lehrreicher Diskussionen, gegenseitiger Inspiration und gemeinsamen Durchlebens der Höhen und Tiefen des Lebens eines Experimentalphysikers.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Kollegen für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonders erwähnen möchte ich Herrn Dr. Ulf Berges und Herrn Dr. Abner de Siervo.

Auch außerhalb der Universität gab es einige besondere Menschen, an die ich hier denken möchte. Das sind besonders meine Eltern, die mir das Studium der Physik überhaupt erst ermöglicht haben und mir in all den Jahren immer zur Seite standen, wenn Hilfe gebraucht wurde. Meine Freundin Anne, die in den letzten Monaten viel Geduld mit mir hatte, wenn ich all die Zeit in der Universität verbrachte und nur wenig für sie übrig war und der es immer gelang mich aufzumuntern wenn es nötig war. Und schließlich allen anderen Menschen, die dafür gesorgt haben, daß mein Leben nicht nur innerhalb der Universität stattfand indem sie mir zeigten, daß es auch außerhalb interessantes Dinge zu entdecken gibt.