

# **Ultrahochvakuum Präparation und Charakterisierung von InAs(100)-Oberflächen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Werner Naumann**  
aus Hamburg

Hamburg

2001

Gutachter der Dissertation : Prof. Dr. R. Anton  
Prof. Dr. R.L. Johnson

Gutachter der Disputation : Prof. Dr. R. Anton  
Prof. Dr. W. Hansen

Datum der Disputation : 8.1.2002

Dekan des Fachbereichs  
Physik und Vorsitzender  
des Promotionsausschusses : Prof. Dr. F.W. Büßer



## *Abstract*

The present work treats methods for the preparation of indiumarsenide (100) surfaces under ultra high vacuum conditions. The main point lies on a characterisation of the resulting boundary surface structures in dependence of suitable process parameters.

Special aspects of the mapping of nano structures with scanning probe microscopes, which are indispensable for the examinations of surface morphology, are taken into account. The influence of the probe on qualitative and quantitative results of the mapping operation is clarified for specific examples. Based on a generalised function of the probe-sample interaction for simulations of surface mapping, the effects of variations in the probe geometry due to the surface mapping of a nano-structured surfaces are shown quantitatively and qualitatively.

Primary object of the research is the structure formation by thermal desorption of the surface oxide. The specific conversion of the raw wafer surfaces into a defined starting structure of the desorption by a UV-O<sub>3</sub> oxidation process is explained. A qualitative model of the desorption is made from a combination of direct measurements of surface structures at various states of the desorption. The presence of nano-crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> above 450 degrees Celsius represents the main problem for the preparation because of their high thermal stability. This requires the analysis of three-dimensional desorption structures. A simulation of SPM mapping series from the coupled structure parameters of desorption with continuous states of desorption leads to the determination of the real surface structures with high precision. This permits the calculation of energy parameters for the desorption of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites based on a quantitative model of layer-by-layer desorption of InAs(100) covered with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For the nano-crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> it is shown that desorption takes place only at free edges. Computer simulations of the desorption process shows that an optimum surface structure is obtained at a remaining oxide coverage of 2 to 6%, depending on the temperature program.

Investigations of non reactive ion etching with argon reveal clear advantages in the use of an ECR ion source, that was developed in the research group, opposite conventional ion sources. At ion energies below 100eV stoichiometric and contamination free indiumarsenide surfaces are obtained already after one minute. The resulting surface roughness is below 0.3nm. The amorphous surface layer produced by the process has a mean thickness of less than 1nm.

Die vorliegende Arbeit behandelt Methoden zur Präparation von Indiumarsenid (100)-Oberflächen im Ultrahochvakuum. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf einer Charakterisierung der resultierenden Grenzflächenstrukturen in Abhängigkeit von geeigneten Prozeßparametern.

Spezielle Aspekte der Abbildung von Nanostrukturen mit Rasterelectromikroskopien, welche für die Untersuchungen der Oberflächenmorphologie unabdingbar sind, werden betrachtet. Der Sensoreinfluß auf qualitative und quantitative Ergebnisse des Abbildungsvorgangs wird an praktischen Beispielen verdeutlicht. Anhand einer allgemeinen Wechselwirkungsfunktion zur Simulation der Oberflächenabbildung werden die Auswirkungen variabler Sensorgeometrien auf eine Abbildung von nanostrukturierten Oberflächen qualitativ und quantitativ gezeigt.

Primärer Gegenstand der Untersuchung ist die Strukturbildung durch thermische Desorption. Die gezielte Überführung der Rohwafer-Oberflächen in eine definierte Ausgangsstruktur der Desorption durch einen UV-O<sub>3</sub> Oxidationsprozeß wird erläutert. Aus einer Kombination der direkten Messungen von Oberflächenstrukturen in einzelnen Desorptionsphasen wird ein qualitatives Modell der Desorption erstellt. Die Anwesenheit von nanokristallinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberhalb von 450°C stellt aufgrund dessen hoher thermischer Stabilität das Hauptproblem der Präparation dar. Dies erfordert die Betrachtung von dreidimensionalen Desorptionsstrukturen. Durch eine Simulation von SPM-Abbildungsserien aus gekoppelten Strukturparametern mit kontinuierlichen Desorptionenzuständen gelingt es, die tatsächlichen Oberflächenstrukturen mit einer hohen Genauigkeit zu ermitteln. Dies erlaubt die Berechnung von Energieparametern für die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallitdesorption anhand eines quantitativen Modells der lagenweisen Desorption von InAs(100) mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bedeckung. Für das nanokristalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte so gezeigt werden, daß eine Desorption nur an den freien Kanten stattfindet. Berechnungen von idealen Desorptionsverläufen zeigen, daß, abhängig von der Temperaturführung, optimale Oberflächenstrukturen bei Restoxidbedeckungen von 2-6% vorliegen.

Untersuchungen zum nichtreaktiven Ionenstrahlätzen mit Argon zeigen deutliche Vorteile bei der Verwendung einer ECR-Ionenquelle, die in der Forschungsgruppe Grenzflächenphysik entwickelt wurde, gegenüber konventionellen Ionenquellen. Bei Ionenenergien unter 100eV werden stöchiometrische und kontaminationsfreie Indiumarsenidoberflächen bereits nach einer Minute erreicht. Die resultierende Oberflächenrauigkeit liegt dabei unter 0,3nm. Die bei dem Prozeß entstehende amorphe Deckschicht besitzt eine mittlere Ausdehnung unter einem Nanometer.

## Abkürzungsverzeichnis

2DEG	<u>z</u> weidimensionales <u>E</u> lektronengas	engl.: two dimensional electron gas
AFM	Rasterkraftmikroskopie	engl.: <u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy
AL	<u>A</u> bschwächungs <u>l</u> änge	engl.: drop length
ARPES	Winkelaufgelöste PES	engl.: <u>a</u> ngel <u>r</u> esolved <u>p</u> hoto <u>e</u> lectron <u>s</u> pectroscopy
CAIBE	chemisch unterstütztes Ionenstrahlätzen	engl.: <u>c</u> hemical <u>a</u> ssisted <u>i</u> on <u>b</u> eam <u>e</u> tching
CU	Steuereinheit	engl.: <u>c</u> ontrol <u>u</u> nit
ECR	Elektron Zyklotron Resonanz	engl.: <u>e</u> lectron <u>c</u> yclotron <u>r</u> esonance
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse	engl.: <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy
EG	<u>E</u> xtraktionsgitter	engl.: extraction grid
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse	engl.: <u>e</u> lectron <u>s</u> pectroscopy for <u>c</u> hemical <u>a</u> nalysis
FET	<u>F</u> eld <u>e</u> mission <u>t</u> ransistor	engl.: field effect transistor
IMFP	inelastische mittlere freie Weglänge	engl.: <u>i</u> nelastic <u>m</u> ean <u>f</u> ree <u>p</u> ath
LB	<u>L</u> eitungs <u>b</u> and	engl.: conduction band
LED	Leuchtdiode	engl.: <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode
LPE	Flüssigphasenepitaxie	engl.: <u>l</u> iquid <u>p</u> hase <u>e</u> pitaxy
MBE	Molekularstrahlepitaxie	engl.: <u>m</u> olecular <u>b</u> eam <u>e</u> pitaxy
MG	<u>M</u> assengitter	engl.: mass grid
MIS	Metall-Isolator-Halbleiter	engl.: <u>m</u> etal- <u>i</u> solator- <u>s</u> emiconductor
ML	<u>M</u> onolage	engl.: <u>m</u> onolayer
MOS	Metall-Oxid-Halbleiter	engl.: <u>m</u> etal- <u>o</u> xide- <u>s</u> emiconductor
MS	Metall-Halbleiter	engl.: <u>m</u> etal- <u>s</u> emiconductor
PBN	pyrolytisches <u>B</u> ornitrid	engl.: pyrolytic boron nitrite
PES	Photoelektronenspektroskopie	engl.: <u>p</u> hoto <u>e</u> lectron <u>s</u> pectroscopy
PG	<u>P</u> lasmagitter	engl.: plasma grid
QMS	<u>Q</u> uadropol <u>m</u> assenspektrometer	engl.: quadrupol mass spectrometer
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen	engl.: <u>r</u> eflection <u>h</u> igh <u>e</u> nergy <u>e</u> lectron <u>d</u> iffraction
RIBE	reaktives Ionenstrahlätzen	engl.: <u>r</u> eactive <u>i</u> on <u>b</u> eam <u>e</u> tching
RMS	Mittlere quadratische Abweichung	engl.: <u>r</u> oot <u>m</u> ean <u>s</u> quare
SEM	Rasterelektronenmikroskopie	engl.: <u>s</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
SPM	Rasterelektromikroskopie	engl.: <u>s</u> canning <u>p</u> robe <u>m</u> icroscopy
STM	Rastertunnelmikroskopie	engl.: <u>s</u> canning <u>t</u> unnelling <u>m</u> icroscopy
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie	engl.: thermal desorption spectroscopy
TE	<u>T</u> ransversalelektrisch	engl.: transversal electric
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	engl.: <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
TM	<u>T</u> ransversal <u>m</u> agnetisch	engl.: transversal magnetic
UHV	<u>U</u> ltrahoch <u>v</u> akuum	engl.: ultra high vacuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie	engl.: <u>u</u> ltra-violet induced photoelectron spectroscopy
UV	<u>U</u> ltraviolett	engl.: ultraviolet
VB	<u>V</u> alenzband	engl.: valence band
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	engl.: <u>X</u> -ray induced photoelectron spectroscopy



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Verbindungshalbleiter	5
2.1.1	Kontaktierung	6
2.1.2	Oberflächen von Verbindungshalbleitern	7
2.2	Das Materialsystem Indiumarsenid	8
2.2.1	Die Kristallstruktur	9
2.2.2	Elektronische Eigenschaften	10
2.2.3	Oberflächenstruktur von InAs-Wafern	11
2.2.4	UV-Ozon Oxidation und Oxide des InAs	13
2.3	Allgemeine UHV-Präparationsmethoden	17
2.3.1	Materialauftrag im UHV : Deposition aus der Dampfphase	17
2.3.2	Materialabtrag im UHV : Spalten, Sputtern, Desorbieren	19
	Spalten	19
	Sputtern	21
	Desorption	22
<b>3</b>	<b>Experimentelles Umfeld</b>	<b>24</b>
3.1	Präparationsanlagen	26
3.1.1	Ionen-Ätzanlagen : Sputterpräparation	26
	Sputterrate und Abtragsgeschwindigkeit	27
	Energie- und Winkelabhängigkeit der Sputterrate	28
	Aufbau und Betriebsparameter der Sputteranlagen	30
3.1.2	Molekularstrahlepitaxie-Anlage : Thermodesorption	38
3.2	Analysemethoden und -anlagen	43
3.2.1	Chemische Analyse : PES (XPS, UPS)	43
3.2.2	Strukturelle Analyse : RHEED	48
3.2.3	Abbildende Verfahren : TEM, SPM (STM, AFM)	50
	TEM : Transmission Electron Microscopy - Transmission Electron Microscope	50
	SPM : Scanning Probe Microscopy - Scanning Probe Microscope	54
	STM : Scanning Tunnelling Microscopy - Scanning Tunnelling Microscope	55
	AFM : Atomic Force Microscopy - Atomic Force Microscope	59
<b>4</b>	<b>Strukturabbildung mit Rastersonormikroskopen</b>	<b>62</b>
4.1	Quantifizierung von Oberflächenabbildungen	62
4.1.1	Ideale Rastersonorabbildung strukturierter Oberflächen	64
4.1.2	Abbildung realer Oberflächen - Einfluß des Sensors	67
4.1.3	Abbildungsfunktion: Faltung von Sensor und lokaler Umgebung	70
4.2	Simulation von Rastersonorabbildungen	72
4.2.1	Typische Spitzengeometrien von STM- und AFM-Sensoren	74
4.2.2	Quantifizierungsgrößen : Variation von Struktur und Spitzenradius	77

<b>5</b>	<b>Thermodesorption</b> _____	<b>81</b>
5.1	Ausgangszustand der Thermodesorptionsproben _____	81
5.2	Untersuchungen an Standardproben _____	84
5.2.1	Strukturwandel der oxidhaltigen Schicht durch Energieeintrag _____	84
	Kristallisation von amorphen Oxiden _____	84
	Änderung von Oxidationsstufen _____	85
	Desorption aus der oxidhaltigen Schicht _____	86
5.2.2	RHEED-Phasen der Oxiddesorption _____	87
	Temperaturkorrektur anhand der RHEED-Phasen _____	89
5.2.3	Einstufig getemperte Proben _____	90
5.2.4	Mehrstufig getemperte Proben _____	93
5.2.5	Korrelation von Kristallitdichte und Äquivalenzschichtdicke _____	96
5.2.6	Qualitatives Modell des Desorptionsverlaufes _____	98
5.2.7	Quantitative Relationen der In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kristallitdesorption _____	100
5.2.8	Teilchendesorption von ebenen Flächen _____	101
5.3	Proben mit Temperaturgradientenfeldern _____	104
5.3.1	Präparation und Aufbau von Gradientenproben _____	104
5.3.2	Quantitative Meßwerte _____	106
5.3.3	Berechnete Desorption von In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kristalliten auf InAs(100) _____	110
5.3.4	Erweiterte Desorptionskinetik für räumliche Strukturen _____	112
5.4	Gekoppelte Parameter einer Strukturdesorption _____	114
5.4.1	Festlegung der Parameter und der Variationsbereiche _____	115
5.4.2	Berechnung der Abbildungsserien – Minimierung der Abweichung _____	116
5.4.3	Simulation von Desorptionsstrukturen – Vergleich mit Meßdaten _____	120
	Vergleich der realen und simulierten AFM-Meßwerte - Gradientenprobe _____	120
	Vergleich von realen und simulierten SPM-Meßwerten - Standardproben _____	121
5.4.4	Simulation idealer Temperaturverläufe $T(t)$ - Prozeßoptimierung _____	123
<b>6</b>	<b>Ionenstrahlätzen</b> _____	<b>134</b>
6.1	Strukturbildung bei mittleren Ionenenergien _____	134
6.2	ECR-Sputtern mit niedrigen Ionenenergien _____	136
6.2.1	Kontamination und Stöchiometrie bei Energie- und Zeitvariation _____	138
6.2.2	Morphologie der Oberfläche unter Variation der Sputterparameter _____	139
6.2.3	Die amorphe Deckschicht - Dicke und Grenzflächenrauigkeit _____	143
<b>7</b>	<b>Vergleich der Methoden</b> _____	<b>146</b>
	Resultierende Oberflächenstrukturen _____	146
	Apparativer und präparativer Aufwand _____	147
	Verbleibende Optimierungsmöglichkeiten _____	147
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b> _____	<b>148</b>
<b>9</b>	<b>Quellenverzeichnis</b> _____	<b>151</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b> _____	<b>164</b>



# 1 Einleitung

Neben den klassischen Elementhalbleitern, wie Silizium (Si) und Germanium (Ge), die bereits seit einigen Jahrzehnten kommerziell genutzt werden, gewinnen die Verbindungshalbleiter zunehmend an technischer Bedeutung. Dies liegt vorwiegend an den zum Teil deutlich überlegenen elektronischen Eigenschaften, die viele dieser Verbindungshalbleiter den Vertretern der elementaren Halbleiter voraus haben. Herauszuheben sind hierbei physikalische Eigenschaften wie die Bandlücke, Ladungsträgerbeweglichkeit, die effektiven Massen der Ladungsträger sowie die hieraus unmittelbar folgenden maximalen Schaltzeiten der resultierenden Halbleiterbauteile.

Zumindest ein Vertreter der Verbindungshalbleiter besitzt bereits heute eine wichtige Stellung auf dem technisch-kommerziellen Markt: Das Galliumarsenid (GaAs) sowie die ternäre Variante, das Galliumaluminiumarsenid (GaAlAs). Das Galliumarsenid zeichnet sich durch eine, relativ zum Silizium, sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Darüber hinaus besitzt es, anders als die Elementhalbleiter, eine direkte Bandlücke, wodurch auch optische Anregungen möglich sind. Vorwiegender Grund für den breiten technischen Einsatz und auch die intensive Erforschung von Strukturen auf und mit GaAs / GaAlAs ist die, verglichen mit allen anderen Verbindungshalbleitern, unkomplizierte Präparation und Strukturierung. Indiumarsenid (InAs) ist sowohl aus technischer als auch aus wissenschaftlicher Sicht ein Verbindungshalbleiter mit hohem Entwicklungspotential. Es zeichnet sich durch eine wesentlich kleinere Bandlücke aus, besitzt eine mehr als dreimal höhere Ladungsträgerbeweglichkeit und eine „natürliche“ Inversionsschicht an der Oberfläche. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, hochtransmissive Kontakte und Strukturen mit minimaler Verlustleistung herzustellen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, kontaminations- und oxidfreie glatte stöchiometrische InAs-Grenzflächen präparieren zu können. Da InAs an Luft sofort oxidiert und Kontaminationen adsorbiert werden, ist eine Prozeßführung im Ultrahochvakuum (UHV) notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit werden die in Frage kommenden UHV-Präparationsmethoden in Hinblick auf die Eigenschaften der realisierbaren InAs-Oberflächen untersucht. Hierzu werden zunächst die möglichen Präparationsmethoden vorgestellt und klassifiziert. Der Schwerpunkt der nachfolgenden Untersuchungen wird auf die Thermodesorption gelegt, da sie für spätere Anwendungen die geringsten apparativen Anforderungen stellt. Voraussetzung für eine geeignete Prozeßführung ist jedoch die genaue Kenntnis des Desorptionsvorganges und der den Desorptionsprozeß beschreibenden Parameter, diese gilt es zu finden. Als alternatives Verfahren wird das nicht reaktive Ionenstrahlätzen vorgestellt.

Für die Untersuchung der Oberflächen in ihren einzelnen Präparationsphasen ist eine Vielzahl von unabhängigen Analysemethoden erforderlich. Sie umfassen die Bereiche der chemischen Zusammensetzung, der Kristall- und Lagenstruktur sowie der Oberflächentopographie. Für die Abbildung der Oberflächentopographien, die den apparativen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt, wurden Rasterelektronenmikroskope verwendet. Da die resultierenden Bilddaten immer aus einer Faltung von Oberflächenstruktur und Sensorgeometrie hervorgehen ist es notwendig, das quantitative Abbildungsverhalten von Nanostrukturen im Detail zu betrachten, um die resultierenden Bilddaten physikalisch sinnvoll interpretieren zu können. Dies ist Gegenstand eines eigenen Kapitels.



schaften werden durch III-V Halbleiter (Nomenklatur siehe Abbildung 2.3) erreicht. Abbildung 2.1 zeigt eine grobe Klassifizierung. GaAs als verbreitetster Vertreter der III-V Halbleiter ist zwar den Elementhalbleitern weit überlegen, wird aber von anderen Verbindungshalbleitern, wie beispielsweise dem Indiumarsenid (InAs), deutlich übertroffen.

Die technische Einsatzfähigkeit heutiger Halbleiter orientiert sich vorwiegend daran, ob eine adäquate Präparationsmethode für die gewünschte Struktur mit den benötigten elektronischen Eigenschaften bekannt ist, und welcher Gesamtaufwand sich damit verbindet.

Im allgemeinen wird nicht die beste Halbleiterverbindung für die jeweiligen Anwendungen zum Einsatz kommen, sondern diejenige, welche bei kleinstmöglichem Präparationsaufwand gerade noch ausreichende Eigenschaften aufweist. Siehe hierzu Ausführungen aus [Mös71] und [Kai89].

Tabelle 1

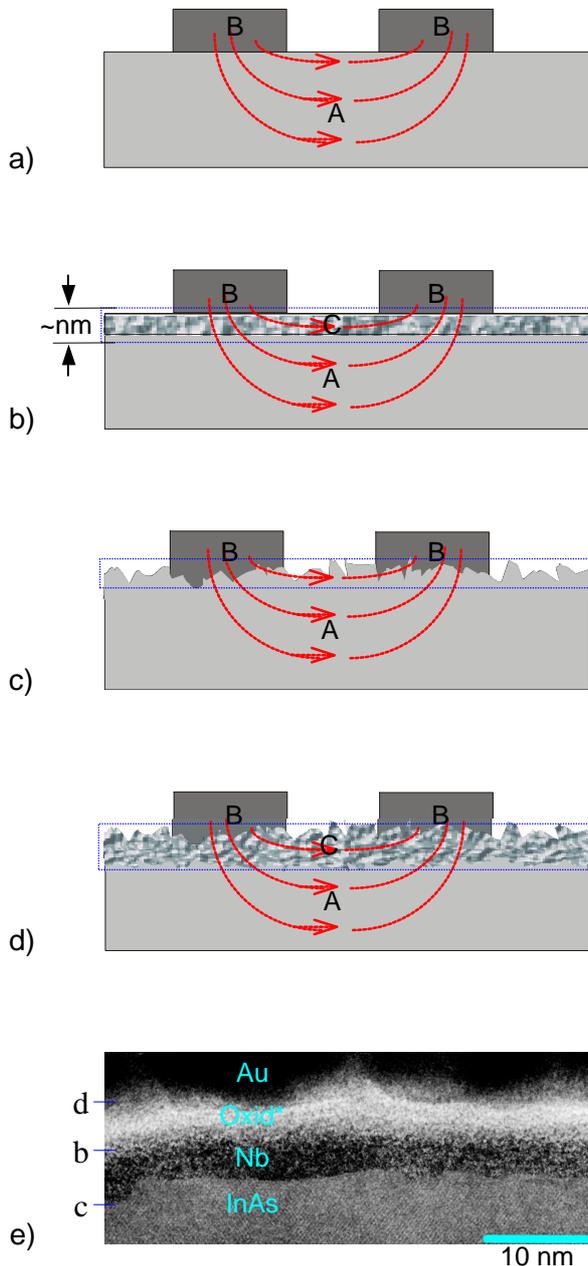
Technische Daten einiger ausgewählter Halbleiter.

Die angegebenen Werte gelten unter Normalbedingungen. Aus [Stö98] mit Ergänzungen [Ung86][Cas99]

Substanz	Bildungs-enthalpie kJ·mol <sup>-1</sup>	Dielektr. zahl ε	Brechungs index n	Energielücke		Beweglichkeit		Gebräuchliche Anwendung
				Größe eV	Art	Elektronen	Löcher	
						cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		
C	714.4	5.7	2.42	5.4		1800	1400	Hochfrequenztechnik  Photoelektrik, Xerox-Kopierer  LED; FET; IR-Dioden LED (grün); IR - Dioden
Ge	791	16	3.99	0.67	I	3800	1820	
Si	324	11.8	3.99	1.107	I	1900	500	
Se				1.8	I			
AlAs	627	10.9		2.16	I	1200	420	
AlSb	585	11	3.2	1.60	I	200..400	550	
CdTe	339	7.2	2.5	1.44	D	1200	50	
GaAs	535	13.2	3.30	1.35	D	8800	400	
GaP	635	11.1	3.2	2.24	I	300	150	
GaSb	493	15.7	3.8	0.67	D	4000	1400	
HgSe	247			2.12		20000		
InAs	477	14.6	3.5	0.36	D	33000	460	
InP	560	12.4	3.1	1.27	D	4600	150	Gunnelemente
InSb	447	17.7	3.96	0.163	D	78000	750	Hallgenerator, R <sub>H</sub> -400cm <sup>3</sup> /As
PbS	435	-	-	0.37		800	1000	Photowiderstand, IR-Detektor
PbTe	393	280	-	0.21	D	1600	750	IR-Detektor
ZnS	477	8.9	2.356	3.54		180		Leuchtstoff
ZnSe	422	9.2	2.89	2.58		540	28	
ZnTe	376	10.4	3.56	2.26		340	100	

Diese eher kommerziell orientierte Argumentation für die Verbreitung und das Interesse an bestimmten Halbleitern ist analog auf aktuelle Forschungsbereiche übertragbar: Hier liegen die Anforderungen an Strukturen und Kontaktbereiche zum Teil um Größenordnungen höher als im kommerziellen Bereich, daher steigt auch der Aufwand für die erforderliche Präparationsqualität an. Als Beispiel hierfür sei das gewachsene Interesse an künstlichen Quantensystemen genannt. Die Realisation dieser Systeme besteht darin, Halbleiterstrukturen in mindestens einer Dimension so weit einzuschränken, bis eine meßbare Quantisierung der elektronischen Zustände eintritt. Je nach Grad der Dimensionsreduktion spricht man von Quantentöpfen, -drähten oder -punkten.

An diesen künstlichen Strukturen können eine Reihe neuer physikalischer Effekte gemessen werden. Eine Übersicht kann in [And82][Smt90][Han92] und [Kel95] gefunden werden. Typischerweise treten diese Effekte erst bei Strukturen der unteren Nanometerskala auf. Im Falle der ein- oder zweidimensionalen Strukturen geht die Forderung solch kleiner Dimensionen mit entsprechend hohen Anforderungen an die begrenzenden Flächen einher.



**Abbildung 2.2**

*Schematische Darstellung möglicher Kontaktflächen in Heterogenen Strukturen (Querschnitte).*

Das Substrat A ist ein Halbleiter, bei B kann es sich um eine andere Halbleiterverbindung oder ein Metall handeln.

- stellt den Idealfall einer glatten, direkten Grenzfläche zwischen A und B dar,
- zeigt den Fall einer Zwischen- oder Übergangsschicht C. Diese ist in der Regel prozeßbedingt und kann aus Oxiden von A und/oder B bestehen, aus absorbierten Fremdstoffen oder aus strukturverändertem Material A und/oder B.
- ist ein typisches Beispiel für eine direkte aber raue Grenzfläche. Diese resultiert zumeist aus einer unebenen Oberfläche des Substrates A vor dem Aufbringen des Kontaktmaterials B.
- ist eine Kombination aus b) und c).

Da es sich bei den betrachteten Kontaktbereichen um Nanostrukturen handelt, kann davon ausgegangen werden, daß sowohl eine Störung der Materialkomposition als auch der Morphologie Auswirkungen auf das elektronische Verhalten zeigt.

- zeigt zum Vergleich ein TEM-Bild eines Querschnitts einer realen Struktur. Auf eine kristalline Indiumarsenidoberfläche wurden im UHV wenige Monolagen Niob aufgedampft. Anschließend wurde die Probe vor dem Aufbringen eines Goldkontaktes an Luft gelagert. Die grundlegenden Grenzflächentypen b,c,d sind markiert. Gut zu erkennen ist die leicht raue aber kontaminationsfreie InAs-Nb Grenzfläche. Durch den Kontakt mit Luft ist die Niobschicht oberflächlich oxidiert und mit einer Kontaminationsschicht bedeckt. Das später aufgebrachte Gold hat keinen direkten Kontakt zum Niob.

Die Präparation solcher Nanostrukturen stellt bei den meisten Verbindungshalbleitern noch immer ein erhebliches Problem dar. Umfangreiche Messungen wurden bisher wiederum an Nanostrukturen des Materialsystems GaAs/GaAlAs durchgeführt. Vergleichbare Probleme, wie im Fall der Nanostrukturierung von Halbleitern, treten bei der Kontaktierung von Verbindungshalbleitern mit Metallen auf.

Die resultierenden elektronischen Eigenschaften und Qualitäten der oben genannten Quanten-

strukturen, als auch von Strukturen aus Metall-Halbleiter Verbindungen, werden maßgeblich von der Beschaffenheit der Kontakt- bzw. Grenzflächen bestimmt [Dow93] [Hes97][Gün99].

Sofern es sich bei einem Kontakt nicht um einen idealen, wie in Abbildung 2.2a) gezeigt, handelt, muß der Übergang von einem Material zum nächsten immer als dreidimensionaler Kontaktbereich angesehen werden. Die grundsätzlichen strukturellen Ausprägungen nicht idealer Kontakte sind in Abbildung 2.2b) - d) dargestellt. Durch die geringe räumliche Ausdehnung in mindestens einer Dimension kann dieser Kontaktbereich das Verhalten einer eigenständigen Nanostruktur aufweisen. Entsprechend können elektronische Effekte auftreten, die das angestrebte Gesamtverhalten beeinflussen, wie auch bei bewußt hergestellten Nanostrukturen.

Für die Realisation eines geeigneten Kontaktes oder einer gewünschten Struktureigenschaft ist es also erforderlich, nach geeigneten Möglichkeiten für die Präparation weitestgehend idealer Grenzflächen zu suchen. Kann dies nicht erreicht werden, so sollte zumindest die Struktur des realen Kontaktbereiches genau bekannt und über die Prozeßparameter gezielt beeinflussbar sein.

Ausgangsbasis für jede herzustellende Grenzfläche ist immer die vorausgehende Oberfläche des einen Materials. Die Gesamtstruktur dieser Oberfläche unmittelbar vor dem Aufbringen des zweiten Materials stellt letztendlich eine wesentliche Limitierung der erreichbaren Grenzflächenqualität dar [Hes97].

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die allgemeinen Schwierigkeiten bei der Präparation idealer Oberflächen von Verbindungshalbleitern aufgezeigt. Danach wird detailliert auf die besonderen Eigenschaften des Materialsystems Indiumarsenid eingegangen.

## 2.1 Verbindungshalbleiter

Die allgemeine Nomenklatur der binären Verbindungshalbleiter ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

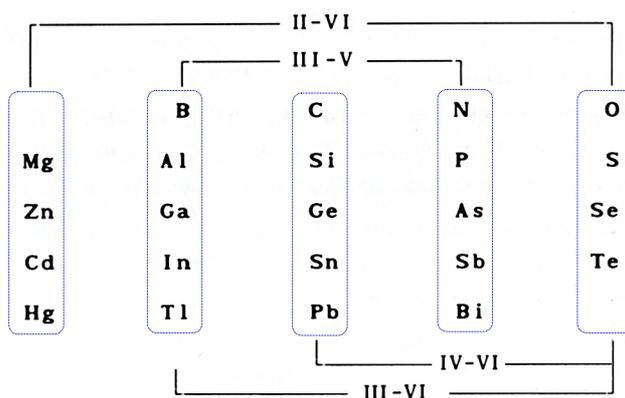


Abbildung 2.3

Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente. Strukturelle Zuordnung der unterschiedlichen Halbleiterklassen für binäre Verbindungen.

Die jeweilige Nomenklatur der Verbindungshalbleiter ist in römischen Zahlen, welche den Hauptgruppenzugehörigkeiten entsprechen, angegeben.

Vertreter der Gruppe III-VI werden auch als Halbleiter mit Defektstruktur bezeichnet. Aus [End92].

Die Komposition dieser Halbleiter aus zwei Elementen führt zu weitreichenden Konsequenzen hinsichtlich ihres Präparations- und Grenzflächenverhaltens verglichen mit Elementhalbleitern. Wird zunächst nur die chemische Reaktivität betrachtet, so ist klar, daß beide Verbindungspartner auf den Kontakt mit anderen Stoffen unterschiedlich reagieren. Hieraus ergibt sich für chemische Prozesse eine Selektivität, welche sowohl günstige als auch ungünstige Auswirkungen ha-

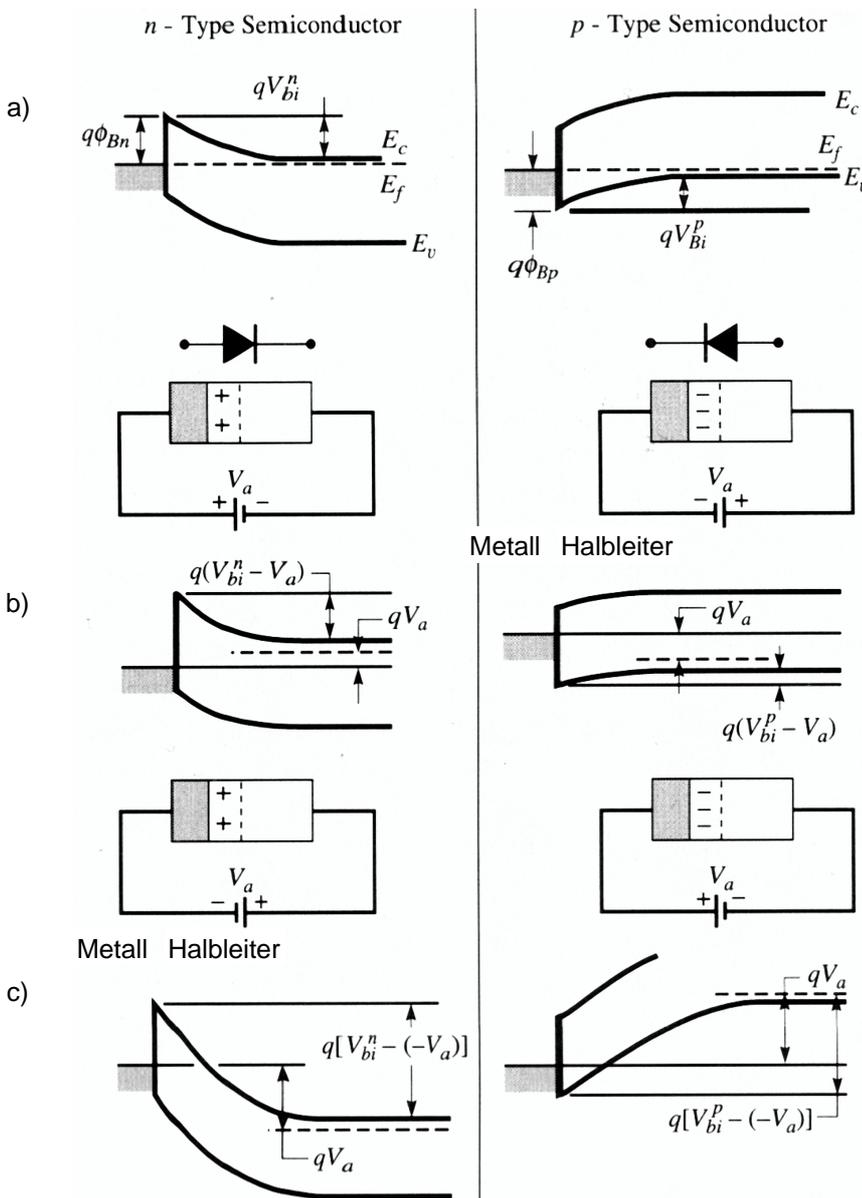
ben kann. Dies betrifft einerseits gewollte chemische Reaktionen, wie das naßchemische Ätzen von Oberflächen mit dem Ziel, Material abzutragen, als auch ungewollte Reaktionen mit dem umgebenden Medium, wie im Falle der Oxidation.

Weiterhin zeigen die Verbindungspartner in der Regel ein unterschiedliches Verhalten im Falle einer Energieübertragung. Diese kann auf verschiedene Arten erfolgen, wie zum Beispiel durch Temperaturerhöhung oder kinetischer Wechselwirkung. Der Grund hierfür liegt zum einen in der unterschiedlich starken Bindung, zum anderen in den verschiedenen Atommassen und -radien.

### 2.1.1 Kontaktierung

In Abbildung 2.4 sind die resultierenden Bandverbiegungen für ideale Metall-Halbleiter {engl.: metal-semiconductor} (MS)-Kontakte dargestellt.

Durch die räumliche Ausdehnung in den Halbleiter hinein weist auch dieser ideale Kontakt Eigenschaften einer Nanostruktur auf. Im Grenzflächenbereich des Halbleiters kann es zu einer



**Abbildung 2.4**

Energieniveaudiagramm für die Kontaktierung von dotierten Halbleitern mit Metallen aus [Cas99].

Die Anpassung der Fermienergie führt im Kontaktbereich zu einer Bandverbiegung in den oberflächennahen Bereichen des Halbleiters.

Hierdurch kommt es gewöhnlich zur Ausbildung einer Schottky-Barriere, woraus ein Übergangswiderstand zwischen Metall und Halbleiter resultiert.

Dargestellt sind auf der linken Seite die Bandverbiegungen für n-dotierte Halbleiter, auf der rechten Seite die für p-dotierte.

a) zeigt die jeweilige Bandlage im thermischen Gleichgewicht ohne äußere Spannung,

b) und (c) die Bandlage im Fall einer angelegten äußeren Spannung  $\pm V_a$ .

Die Größe der Verbiegung hängt weiterhin noch davon ab, welche Metall-Halbleiter-Kombination gewählt wird, vom Ausmaß der Dotierung und der Grenzflächenverunreinigung [End92], [Dow93].

Anreicherung oder Verarmung von Ladungsträgern kommen, wodurch eine Schottky-Barriere entsteht [Mös73][End92][Cas99]. Liegt vor der Metallkontaktierung keine reine Halbleiteroberfläche vor, so entstehen zwangsläufig Metall-Isolator-Halbleiter {engl.: metal-isolator-semiconductor} (MIS) oder Metall-Oxid-Halbleiter {engl.: metal-oxide-semiconductor} (MOS) Strukturen. Diese weisen zwar zum Teil technisch interessante Eigenschaften auf, zeichnen sich aber durch eine erhebliche Einschränkung der elektronischen Transmissivität aus [Mös71][End92][Cas99]. Für die Herstellung und Untersuchung von Bauelementen, die ein optimales Verzögerungszeit-Verlustleistungs-Produkt aufweisen, sind ideale MS-Grenzflächen und damit ideale Halbleiteroberflächen Voraussetzung.

### 2.1.2 Oberflächen von Verbindungshalbleitern

Die Herstellung von perfekten Halbleiterkristallen stellt heute kein besonderes technisches Problem mehr dar. Möglich ist dies durch geeignete Varianten der Epitaxieverfahren: Flüssigphasenepitaxie (LPE) {engl.: liquid phase epitaxy} oder Molekularstrahlepitaxie (MBE) {engl.: molecular beam epitaxy}. Näheres hierzu kann unter anderem [Ung86] und [Woo85] entnommen werden.

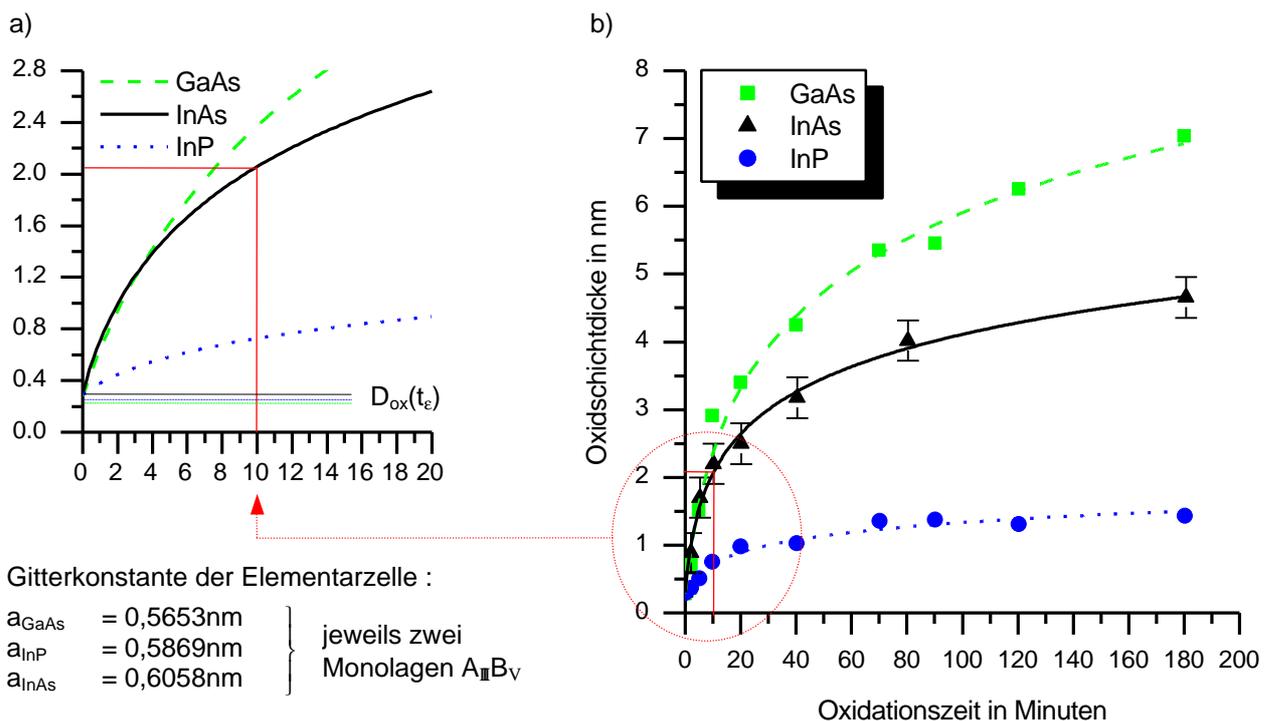


Abbildung 2.5

Oxidationsverhalten von ausgewählten III-V(100)-Halbleiteroberflächen unter UV-Ozoneinfluss ( $O_3$ ).

Die Meßwerte von GaAs und InP wurden [Bry93] entnommen. In der rechten Grafik b) ist das Langzeitverhalten aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven resultieren aus einer Datenanpassung an ein logarithmisches Schichtwachstumsmodell [Dut98]. Die linke Grafik a) zeigt als Ausschnitt das Oxidationsverhalten für kurze Zeiträume, insbesondere den Umstand der sofortigen Oxidation der obersten Monolage.

Ein generelles Problem hingegen ist die Aufrechterhaltung idealer Oberflächen dieser Kristalle. Verbindungshalbleiteroberflächen sind im chemischen Sinne äußerst unedel. Dies bedeutet, daß

zumindest eine der Komponenten leicht mit anderen Stoffen reagiert. Unter Atmosphärenbedingungen besteht das vorwiegende Problem in der Reaktion mit Sauerstoff. Abbildung 2.5 zeigt beispielsweise das Oxidationsverhalten von drei III-V Halbleitern. Aufgetragen ist die Tiefe des oxidierten Oberflächenbereiches als Funktion der Zeit. Die gezeigten Kurvenverläufe gelten exakt nur für beschleunigte Oxidationsprozesse (vergleiche [Hol93]), der Verlauf für kleine Zeiten ist jedoch auch unter Normalbedingungen zutreffend. Besonders der Umstand, daß die oberste Monolage, also die direkte Oberfläche, innerhalb von Sekundenbruchteilen oxidiert ist, macht eine Präparation an Luft praktisch unmöglich. Darüber hinaus werden während des Oxidationsprozesses Kontaminationen in Form von Kohlenstoffverbindungen aus der Luft in die Oxidschicht eingebaut. Es ist zwar möglich, die Oxide und Kontaminationen durch geeignete Ätzprozesse wieder zu entfernen; um eine sofortige Neubildung zu verhindern, müßte die Oberfläche jedoch durch ein Hochvakuum oder zumindest ein inertes Gas geschützt sein.

Ein weiteres Problem resultiert aus den unterschiedlichen Dampfdrücken der Konstituenten. Werden zur Präparation oder Strukturierung thermische Prozesse verwendet, so kann dies dazu führen, daß die Oberfläche aufgrund der Verdampfung einer Atomsorte eine Verarmung erfährt [Hes97][Mey00]. Dies kann in ungünstigen Fällen auch während des Aufdampfens der Metallkontakte erfolgen.

## 2.2 Das Materialsystem Indiumarsenid

In diesem Kapitel wird auf die speziellen Eigenschaften des Verbindungshalbleiters Indiumarsenid eingegangen.

InAs in seiner Festkörperstruktur besteht zu gleichen Teilen aus Indium (In) und Arsen (As), ist also gemäß der Gruppenzugehörigkeit der Elemente ein III-V Halbleiter.

Indium ist ein Metall mit einem Atomradius von 0,2nm, einem kovalenten Radius von 0,144nm und einer Elektronegativität von 1,78. Arsen besitzt einen Atomradius von 0,133nm sowie einen kovalenten Radius von 0,120nm mit einer Elektronegativität von 2,18. Die Dichte beträgt 7,29g/cm<sup>3</sup> für Indium, sowie 5,72g/cm<sup>3</sup> für Arsen. Indium schmilzt bei 156,61°C, Arsen sublimiert bei 613°C.

Die Dichte von InAs beträgt 5,775g/cm<sup>3</sup>, der Schmelzpunkt liegt bei 942°C [Stö98]. Aufgrund des wesentlich höheren Arsenpartialdruckes in der Verbindung kann es unter Vakuumbedingungen bereits weit vor dem Erreichen des Schmelzpunktes zu einer Arsenverarmung kommen [Ung86][Jun97][Mey00]. In der Literatur werden As-Partialdruckwerte von 10<sup>-6</sup>-10<sup>-4</sup>mbar bei etwa 600°C angegeben [Str69][Pup74].

Die Herstellung von InAs-Kristallen kann sowohl über das Verfahren der LPE, als auch per MBE erfolgen [Ung86]. Im Falle der MBE besteht die Möglichkeit, wie auch beim GaAs/GaAlAs (siehe Beispielsweise [Hey94]), während des Wachstums durch Veränderung der Materialkomposition laterale Strukturen herzustellen [Woo85]. Allerdings sind die Wachstumseigenschaften für InAs weitaus schlechter als für GaAs, die Gründe hierfür werden im Kapitel 5 dargelegt.

Darüber hinaus gibt es für das Indium oder Arsen keinen Substituenten, der ohne Gitterverzerrung in die Kristallstruktur eingebaut werden kann, wie es beim GaAlAs der Fall ist [Gün99].

### 2.2.1 Die Kristallstruktur

Jedes Atom ist aufgrund der  $sp^3$ -Hybridisierung über kovalente Bindungen mit jeweils vier Atomen der anderen Atomsorte in tetraedrischer Anordnung verbunden. Durch die höhere Elektronegativität des Arsens gegenüber dem Indium besitzen die kovalenten Bindungen einen deutlichen ionischen Anteil von 36% [Lan82].

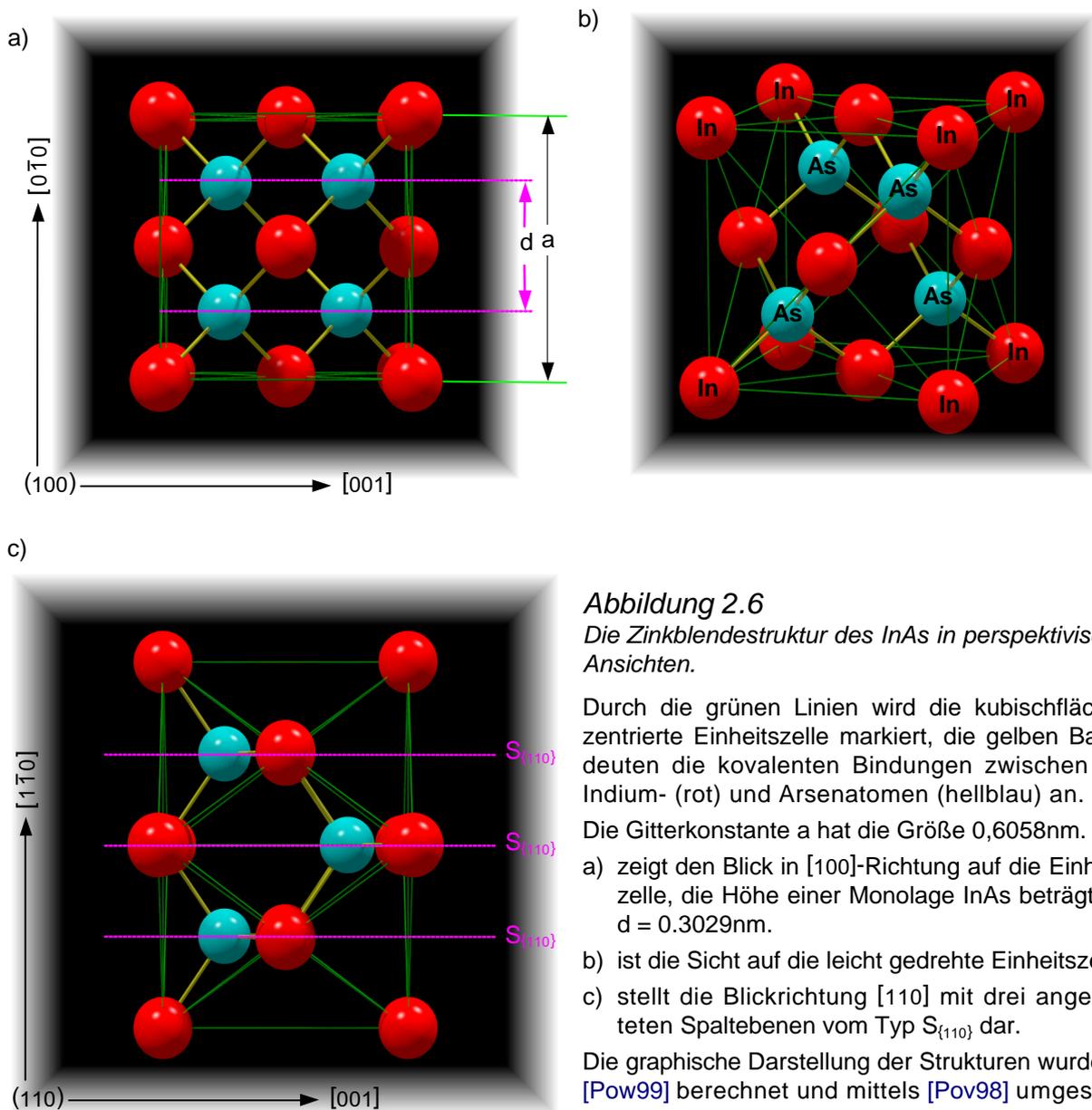


Abbildung 2.6 zeigt die räumliche Anordnung der Indium- und Arsenatome in der Zinkblendestructur des InAs. Diese besteht aus zwei In- und As-Untergittern mit fcc-Struktur, die um  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Basis der Einheitszelle ist daher ein Indiumatom auf der Punktlage  $(0,0,0)$  und ein Arsenatom auf  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Die entsprechende Raumgruppe ist  $F\bar{4}3m$  [Hah95]. Die Gitterkonstante beträgt 0,6058nm bei 300K, der lineare

thermische Ausdehnungskoeffizient liegt hier in der Größenordnung von  $5,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [Ung86]. Netzebenen vom Typ  $\{100\}$  sind alternierend mit Indium- und Arsenatomen besetzt und haben einen Abstand von  $\frac{1}{4}$  der Gitterkonstanten. Hieraus ergibt sich ein Abstand von  $0,151\text{nm}$  für die Ebenen und eine Höhe von  $0,3029\text{nm}$  für eine Monolage  $\text{InAs}\{100\}$ .

Spaltbar ist der Kristall nur entlang unpolarer Netzebenen; diese liegen in  $\{110\}$ -Richtung und besitzen die höchste Packungsdichte. Sie sind in Abbildung 2.6c) in Blickrichtung liegend eingezeichnet, ihr Abstand beträgt  $0,214\text{nm}$ .

## 2.2.2 Elektronische Eigenschaften

$\text{InAs}$  besitzt eine direkte Bandlücke mit einer Breite am  $\Gamma$ -Punkt von  $0,418\text{eV}$  bei  $0\text{K}$ , diese reduziert sich bei Erwärmung und beträgt  $0,356\text{eV}$  bei  $300\text{K}$  (Raumtemperatur) [Lan82].

Aufgrund der relativ geringen effektiven Masse  $m_0^* = 0,023 m_e$  ist die Elektronenbeweglichkeit  $m_e$  mit  $33.00\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  entsprechend hoch [Stö98]. Ein Vergleich mit elektronischen Daten anderer Halbleiter kann Tabelle 1 entnommen werden.

Eine spezielle Eigenschaft ist, daß auf der Oberfläche von p-dotiertem Indiumarsenid eine natürliche Inversionsschicht mit einer Tiefe bis zu  $10\text{nm}$  entstehen kann [Nog91][Bel96].

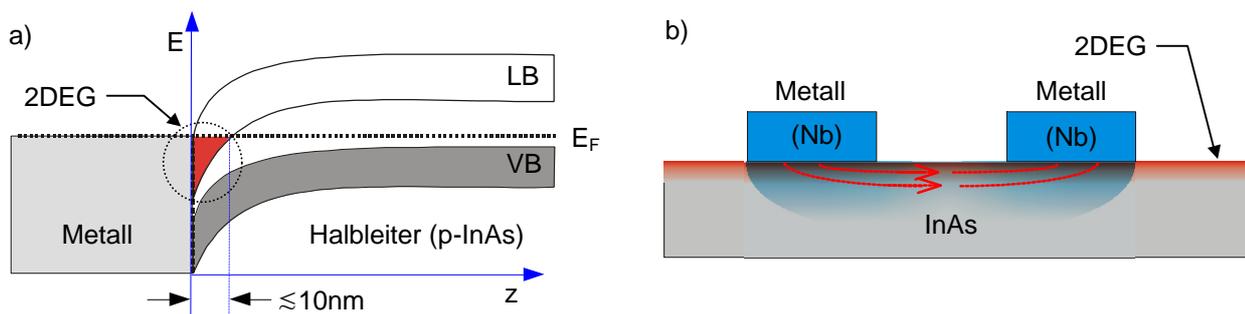


Abbildung 2.7

Elektronische Grenzflächenzustände von p-Dotiertem Indiumarsenid, Kontaktierung mit Metallen, speziell Niob.

- Durch p-Dotierung kann bei  $\text{InAs}$  die Bandverbiegung im Grenzflächenbereich so groß werden, daß das Leitungsband unter das Niveau der Fermienergie abtaucht. Hierdurch entsteht oberhalb des normalen Verarmungsgebietes eine elektronenbesetzte Inversionsschicht. Diese bleibt auch bei der Kontaktierung erhalten, wodurch die Entstehung einer Schottky-Barriere unterbunden wird. Die Tiefe der Inversionsschicht kann je nach Dotierung und Grenzflächenstruktur bis zu  $10\text{nm}$  betragen. Die Quantisierung der Elektronenbeweglichkeit in  $z$ -Richtung führt zur Ausbildung eines quasi zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) mit sehr hohen Beweglichkeiten im direkten Grenzflächenbereich zu Metallen. Hierdurch können hochtransmissive Kontakte für Bauelemente mit sehr hohen Schaltgeschwindigkeiten realisiert werden.
- Ein besonderer Effekt tritt ein, wenn das Kontaktmaterial supraleitende Eigenschaften aufweist, wie im Fall von Niob. Durch den Proximity-Effekt kann die supraleitende Phase in den Halbleiter eindringen, sofern dies nicht durch eine Schottky-Barriere verhindert wird. Die Kombination von dem aus der Inversionsschicht resultierenden 2DEG des  $\text{InAs}$  mit dem Proximity-Effekt bietet einen Ausgangspunkt für die Konstruktion supraleitender Bauelemente.

In Abbildung 2.7a) ist das Energieniveauschema im thermischen Gleichgewicht hierfür dargestellt. Der Unterschied zu der in Abbildung 2.4a) gezeigten Bandverbiegung für Schottkykontakte besteht darin, daß im Falle des  $\text{InAs}$  die Unterkante des Leitungsbandes im Grenzflächenbe-

reich unter die Fermienergie abtaucht. Hierdurch entsteht senkrecht zur Grenzfläche ein eng begrenztes Dreieckspotential. Die Beschränkung der räumlichen Ausdehnung in Richtung der Flächennormalen auf wenige Nanometer führt zu einer Quantisierung der Elektronenbewegung in dieser Richtung, wohingegen die Bewegung parallel zur Grenzfläche ungehindert erfolgen kann. Somit bildet die Inversionsschicht ein quasi zweidimensionales Elektronengas (2DEG), in dem die Elektronen frei beweglich sind [And82][Mat94]. Hierdurch ist es möglich, hochtransmissive Metallkontakte ohne Schottky-Barriere herzustellen, wie in Abbildung 2.7b) schematisch gezeigt.

Die Kontaktierung von Halbleitern ohne Ausbildung einer Schottky-Barriere ist für eine weitere Materialklasse äußerst interessant : den Supraleitern. Befindet sich ein Supraleiter in Kontakt mit einem leitenden Material und ist die Grenzfläche durchlässig für Elektronen, so findet ein Austausch von Ladungsträgern statt. In das angrenzende leitende Material fließen Cooperpaare, in den Supraleiter Elektronen. Dieser Austausch von Ladungsträgern wird als Proximity-Effekt bezeichnet. Bei der theoretischen Behandlung dieses Effektes werden je nach Reinheit der angrenzenden Medien und der Kontaktfläche zwei Fälle unterschieden : der schmutzige (engl.: dirty limit) und der saubere Grenzfall (engl.: clean limit). Weiterhin wird durch das Ausbilden einer Schottky-Barriere die Durchlässigkeit der Grenzfläche drastisch verringert und damit der Proximity-Effekt weitgehend unterdrückt. Im dirty limit ist die freie Weglänge der Elektronen im Material kleiner als die Kohärenzlänge, im clean limit vergleichbar oder größer [Dow93]. Hier zeigt sich die besondere Bedeutung des InAs, da es keine hemmende Schottky-Barriere aufbaut und zudem über eine außerordentlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, besonders im Grenzflächenbereich durch das 2DEG, verfügt. Abbildung 2.7b) zeigt anschaulich die Überlagerung der in den Halbleiter eindringenden Cooperpaare mit dem 2DEG der Indiumarsenidgrenzfläche.

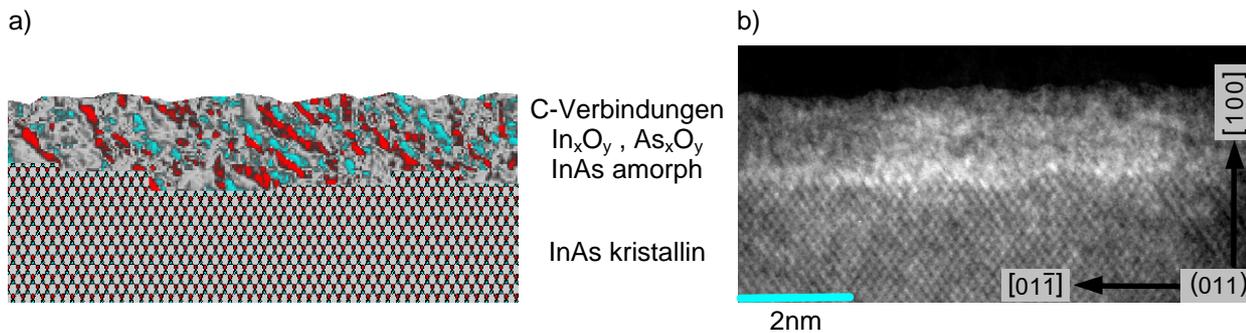
Dieses Anwendungsbeispiel verdeutlicht noch einmal die Bedeutung einer definierten und genau bekannten Grenzfläche. Im nachfolgenden Kapitel wird daher genauer auf die chemische und morphologische Struktur von kommerziellen InAs-Wafern eingegangen.

### 2.2.3 Oberflächenstruktur von InAs-Wafern

Die allgemeine Bedeutung der Oberfläche von Indiumarsenid wurde in den vorausgegangenen Kapiteln bereits herausgestellt. Indiumarsenidkristalle werden seit längerer Zeit industriell in ausreichender Qualität hergestellt. Die übliche Form ist die eines Wafers in Form einer Scheibe mit einem Durchmesser von mehreren Zentimetern und einer Dicke von einigen hundert Mikrometern. Die meisten Präparationen von Strukturen, die auf InAs aufbauen, gehen von einem solchen Wafer als Substrat aus, daher wird zunächst die chemische und morphologische Oberflächenstruktur von Rohwafern vorgestellt.

Die typische Querschnittsstruktur eines Wafers ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Hierbei ist die etwa 2nm starke Deckschicht oberhalb des kristallinen InAs in Abbildung 2.8b) gut zu erkennen. Diese besteht aus langkettigen Kohlenstoffverbindungen, verschieden eingelagerten Indium- und Arsenoxiden und einem geringen Anteil amorphen InAs [Jun97][Dut98]. Abbildung 2.8a) zeigt die Anordnung der Indium- und Arsenatome des kristallinen Substrates in  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Blickrichtung; sie entspricht der in Abbildung 2.6c) gezeigten, um  $90^\circ$  gedrehten, Einheitszelle.

Sowohl die Grenzflächenrauigkeit des InAs, als auch die Oberflächenrauigkeit der Deckschicht sind gering. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen ergaben RMS-Rauigkeitswerte<sup>(1)</sup> im Bereich von 0,2nm für die Deckschicht. TEM-Untersuchungen<sup>(2)</sup> von querschnittspräparierten Wafern zeigten Grenzflächenrauigkeiten vergleichbarer Größe [Dut98]. Die gemessenen charakteristischen Größen dieser Grenzfläche, Stufendichte und RMS-Rauigkeit, sind im Vergleich etwas schlechter als die im UHV mit MBE gewachsenen InAs(100)-Oberflächen.



**Abbildung 2.8**

Querschnitt einer unbehandelten InAs(100)-Waferoberfläche – chemische und morphologische Struktur.

- a) zeigt die schematische Darstellung der Oberflächenstruktur. Die kristalline Anordnung entspricht der in Abbildung 2.6c detailliert gezeigten unter 90° Drehung in der Projektionsebene.
- b) ist eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung mit identischer Kristallorientierung [Dut98]. Gut zu erkennen sind die Verläufe der Netzebenen in  $[11\bar{1}]$ - und  $[\bar{1}11]$ -Richtung.

Oberhalb des kristallinen Indiumarsenidfestkörpers befindet sich bei kommerziellen Wafern eine komplexe etwa zwei Nanometer dicke Passivierungsschicht. Diese besteht neben einem geringen Anteil von reinem Indiumarsenid hauptsächlich aus Indium- und Arsenoxiden unterschiedlicher Oxidationsstufen, sowie Kontaminationen vorwiegend in Form von langkettigen Kohlenstoffverbindungen [Jun97][Sch98][Sch00].

Die Entstehung einer solchen Deckschicht ist im allgemeinen von den Herstellern gewollt und bewußt herbeigeführt, da sie zum einen eine chemische Passivierung für das kristalline InAs bedeutet, zum anderen aber auch in dieser Konfiguration einen guten Schutz vor mechanischen Beschädigungen der Ober- / Grenzfläche darstellt. Allerdings ist die Entfernung dieser Deckschicht vor der Weiterbearbeitung der Wafer ein nicht unerhebliches Problem.

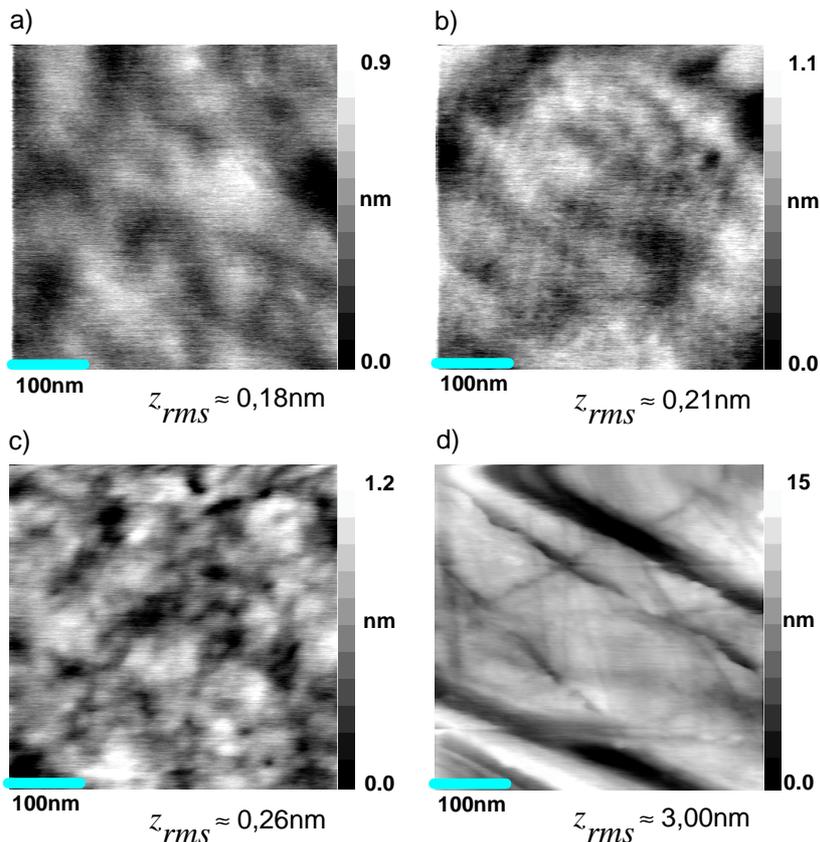
Mechanische Polierverfahren können zwar die komplette Deckschicht entfernen, so daß nur die neugebildete Oxidschicht auf der Oberfläche als chemische Störung verbleibt, die resultierende Schädigung der Oberfläche ist unter Umständen jedoch erheblich. Abbildung 2.9c) zeigt die Oberfläche eines Wafers nach einer „mißglückten“ Polierbehandlung. Weiterhin kann durch notwendige Spülungen während oder nach der Politur die Entstehung einer neuen Kontaminationsschicht begünstigt werden.

Alternativ kann die Deckschicht mit naßchemischen Verfahren geätzt werden. Versuche mit „konventionellen“ Säuren wie Flußsäure (HF) und Salzsäure (HCl) zeigten, daß hiermit die Oxide

<sup>1</sup> Definition siehe Kapitel 4.1 - Quantifizierung von Oberflächenabbildungen

<sup>2</sup> siehe Kapitel 3.2.3 - Abbildende Verfahren

entfernt werden können, ohne das Substrat zu schädigen. Abbildung 2.9a) und b) sind Bilder einer Waferoberfläche vor und nach dem chemischen Ätzen. Die Morphologie der Oberfläche bleibt praktisch unverändert. Ein wesentliches Problem ist die spontane Neubildung der Oberflächenoxidschicht. Hinzu kommt, daß die langkettigen Kohlenstoffverbindungen auch nach dem Ätzen mit Säuren auf HF- und HCl-Basis auf der Oberfläche verbleiben, oder sich sogar anreichern können [Sch98].



**Abbildung 2.9**

Vergleich der Oberflächenmorphologie von Vorbehandlungsphasen an InAs(100)-Wafern.

Alle vier Bilder zeigen rasterkraftmikroskopische Aufnahmen mit einer Kantenlänge von 430 nm.

Die jeweils rechts eingezeichnete Grauwertskala gibt die relativen Höhen in nm wieder.

a) Unbehandelter Wafer mit Passivierungsschicht.

b) Mit Flußsäure 5 Minuten chemisch geätzter Wafer.

c) Mit Flußsäure 5 Minuten geätzter und 60 Minuten UV-Ozon oxidiertes Wafer.

d) Mechanisch polierter Wafer.

Die Bilder a) bis c) zeigen die gleiche Probe in unterschiedlichen Präparationsphasen.

d) ist eine eigenständige Probe.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, stellen diese Kohlenstoffverbindungen für alle nachfolgenden thermischen Prozesse ein erhebliches Problem dar. Dies betrifft nicht nur das InAs, sondern auch alle anderen Verbindungshalbleiter.

Eine etablierte Methode, die Kohlenstoffkontaminationskonfiguration auf der Oberfläche von Halbleitern günstig zu verändern, ist die im folgenden Kapitel vorgestellte UV-Ozon Oxidation.

## 2.2.4 UV-Ozon Oxidation und Oxide des InAs

Das Grundprinzip der Ultraviolett(UV)-Ozon Oxidation besteht darin, ein reines Oxidlagenwachstum unterhalb der Kontaminationsschicht zu forcieren und durch die Erzeugung von Sauerstoffradikalen in Kombination mit der energiereichen UV-Strahlung die langkettigen Kontaminationsverbindungen zu zerbrechen. Das allgemeine Verfahren wurde bereits ausführlich vorgestellt [Bes92][Ber94].

Explizite Untersuchungen zur UV-Ozon Oxidation von InAs(100)-Oberflächen sind Gegenstand begleitender Arbeiten; die abschließenden Ergebnisse wurden veröffentlicht [Dut98][Sch98][Sch00].

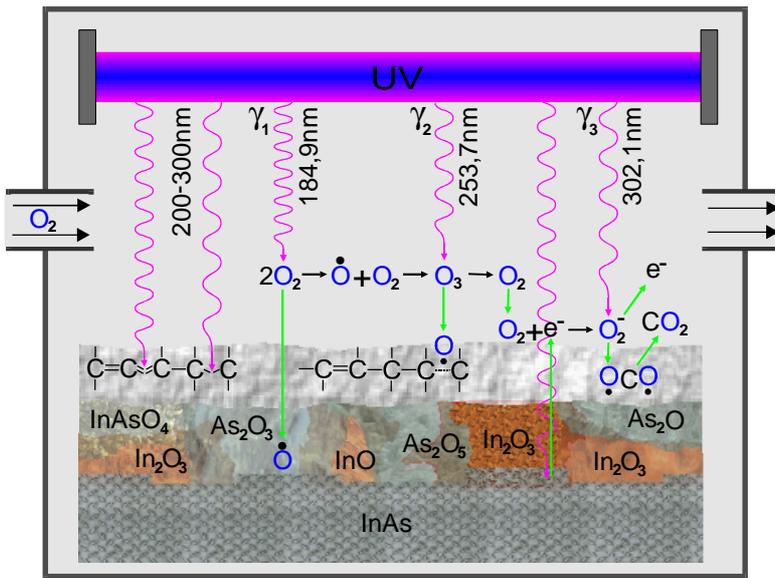


Abbildung 2.10

Schematische Darstellung der Ultraviolett-Ozon (UV-O<sub>3</sub>) Oxidation.

In einer Reaktionskammer wird die Probe ständig mit Sauerstoff umspült und dabei mit UV-Licht beleuchtet. Die für die Oxidation nötigen Sauerstoffradikale können über drei Wege entstehen:

Durch die Dissoziation der Moleküle O<sub>2</sub> (*g*<sub>1</sub>), O<sub>3</sub> (*g*<sub>2</sub>) oder O<sub>2</sub><sup>-</sup> (*g*<sub>3</sub>). Bei den langkettigen Kohlenstoffkontaminationen werden die Bindungen über *g*-Absorption aufgebrochen oder durch Sauerstoffradikale oxidiert. Die resultierenden Verbindungen sind leicht flüchtig.

Der schematische Prozessablauf ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Wesentlicher Parameter ist die Oxidationszeit. In Abbildung 2.11 ist die zeitliche Entwicklung der mittleren Schichtdicken für die gesamte Deckschicht, die kohlenstofffreie Oxidschicht auf dem kristallinen InAs und die kohlenstoffdurchsetzte obere Kontaminationsschicht aufgetragen. Die grüne Linie bei 10 Minuten markiert die typischerweise im Kapitel 5 verwendete Oxidationszeit. Hier hat die kohlenstoffhaltige Schicht bis auf 0,5nm abgenommen; die Dicke der reinen Oxidschicht beträgt 2,1nm.

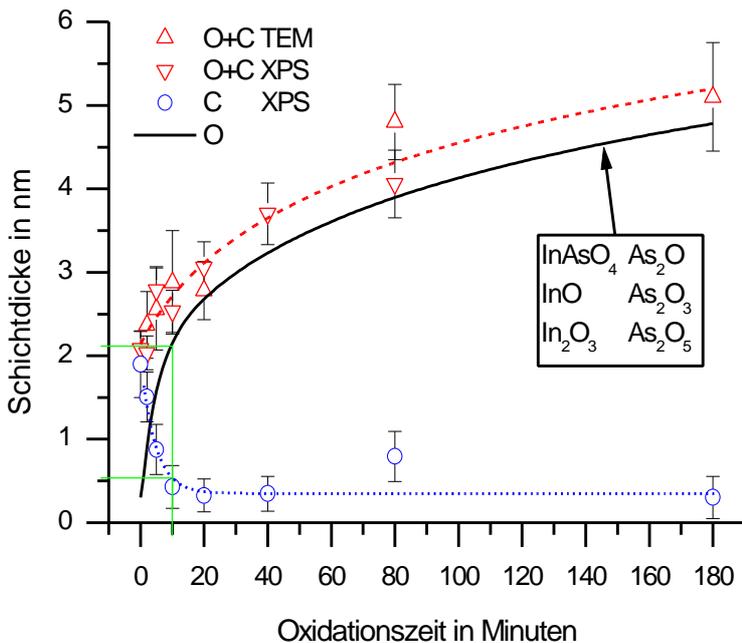


Abbildung 2.11

Zeitliche Entwicklung der chemischen Oberflächenstruktur von InAs(100) nach UV-O<sub>3</sub> Behandlung als Funktion der Oxidationszeit.

In rot ist die per XPS<sup>(3)</sup> und TEM gemessene mittlere Gesamtschichtdicke über dem kristallinen InAs eingezeichnet. Die blaue Kurve zeigt die numerische Anpassung einer exponentiellen Abnahme der gemessenen Dicke der kohlenstoffhaltigen Schicht. In schwarz ist die Differenz der beiden Verläufe eingezeichnet; sie gibt das logarithmische Wachstum der reinen Oxidschicht nach (2.1) unter der kohlenstoffkontaminierten Schicht wieder [Dut98][Sch98].

<sup>3</sup> siehe Kapitel 3.2.1 - Chemische Analyse

Der allgemeine zeitliche Verlauf für die Entwicklung der Oxidschichtdicke unterhalb der Kohlenstoffkontamination kann in der Form :

$$D_{ox}(t) = D_{ox}(t_0) + \ln(a \cdot t + 1) \quad (2.1)$$

beschrieben werden.

Für den hier gewählten Reaktionskammeraufbau und eine Prozeßtemperatur von 300K wurden die folgenden Oxidationsparameter gefunden :  $D_{ox}(t_0) = 0,3\text{nm}$  und  $a = 0,47\text{min}^{-1}$ .

Untersuchungen der direkten Grenzfläche zwischen kristallinem InAs und der Oxidschicht zeigten weiterhin, daß mit zunehmender Oxidationszeit die Grenzflächenrauigkeit abnimmt [Dut98]. Sowohl in der Deckschicht der untersuchten kommerziellen Wafer, als auch in der durch UV-Ozon erzeugten Oxidschicht treten nur einige der bekannten Indium- und Arsenoxide auf.

Hier ist zunächst das Indiumarsenat  $\text{InAsO}_4$  als einziges Oxid mit Indium- und Arsenbeteiligung.  $\text{InAsO}_4$  kann in kristalliner Form auftreten, die genauen Strukturdaten sind jedoch bisher unbekannt. Die durchgeführten Untersuchungen lassen auf keine kristalline Phase in der Oxidschicht schließen. Im Fall der UV-Ozon Oxidation wird das  $\text{InAsO}_4$  nur Grenzflächenbereich zur kohlenstoffhaltigen Schicht gefunden, wobei sich der relative Anteil durch den UV-Ozon Oxidationsprozeß reduziert.

Oxide mit reiner Arsenbeteiligung liegen in den Formen  $\text{As}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$  vor.

Von  $\text{As}_2\text{O}_3$  sind zwei kristalline Phasen bekannt [Sam82], das kubische Arsenolit im Diamantgitter mit  $a = 1,107\text{nm}$  und das monokline Claudetit mit den Elementarzellendimensionen  $a = 0,525\text{nm}$ ,  $b = 1,287\text{nm}$ ,  $c = 0,454\text{nm}$  und  $\beta = 93,82^\circ$ . In den untersuchten Schichten wurde  $\text{As}_2\text{O}_3$  jedoch fast ausschließlich in amorpher Form gefunden.

Für  $\text{As}_2\text{O}$  ist keine Kristallstruktur bekannt. Der relative Anteil wird durch die UV-Ozon Oxidation bereits nach kurzer Zeit drastisch reduziert [Sch00].

$\text{As}_2\text{O}_5$  ist ebenfalls nur in amorpher Form bekannt. Der Anteil des neu gebildeten  $\text{As}_2\text{O}_5$  in den UV-Ozon Oxidationsschichten ist annähernd so hoch wie der des  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Nach längerer Wartezeit nimmt der Anteil des  $\text{As}_2\text{O}_5$  zu Gunsten des  $\text{As}_2\text{O}_3$  ab, durch Energiezufuhr kann dieser Umwandlungsprozeß beschleunigt werden.

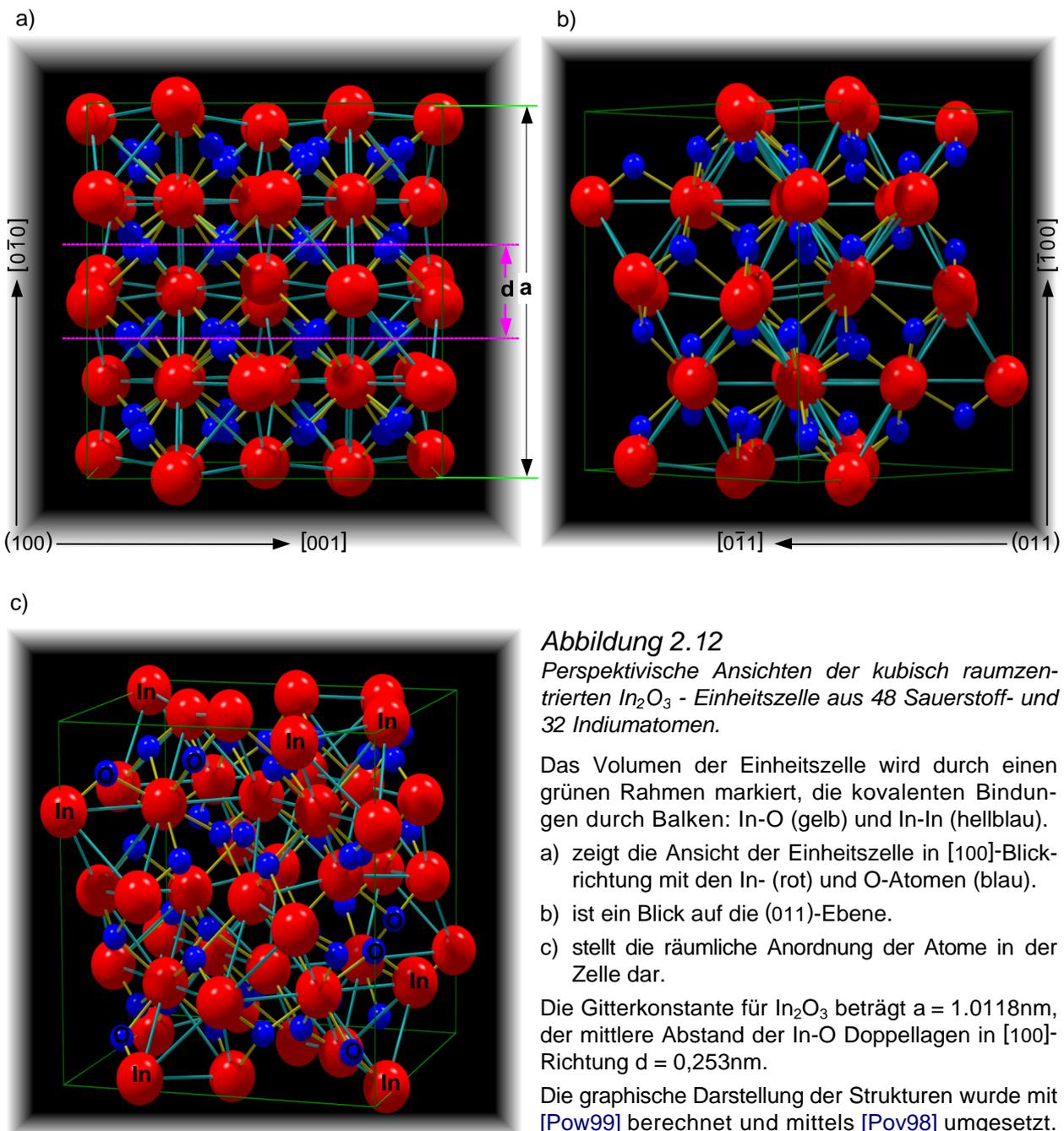
Reine Indiumoxide liegen in zwei Konfigurationen vor.

Dies ist zunächst das  $\text{InO}$ , welches nur in amorpher Form auftritt und dessen relativer Anteil durch die UV-Ozon Oxidation wiederum drastisch reduziert wird.

Die zweite auftretende Oxidform des Indium, das  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ist die für thermische Verfahren mit Abstand interessanteste. Die speziellen Desorptionseigenschaften des  $\text{In}_2\text{O}_3$  werden für die im Kapitel 4 beschriebene Thermodesorption von entscheidender Bedeutung, daher wird das  $\text{In}_2\text{O}_3$  an dieser Stelle genauer betrachtet.

Indiumoxid in Form des  $\text{In}_2\text{O}_3$  kann in einer kubischen Phase sowie einer rhomboedrischen Phase, die nur bei hohen Drücken und hoher Temperatur auftritt, kristallisieren. Im Falle der kubischen Phase liegt  $\text{In}_2\text{O}_3$  in der raumzentrierten Bixbyitstruktur der Raumgruppe  $\text{Ia}\bar{3}$  mit einer Gitterkonstanten von  $a = 1,0118\text{nm}$  vor [Wyc60]. Die Einheitszelle ist sehr komplex und besteht

aus 80 Atomen. Räumliche Ansichten der erweiterten Elementarzelle sind in Abbildung 2.12 gezeigt. 16 Indiumatome befinden sich auf den speziellen Punktlagen  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$  mit je acht symmetrisch äquivalenten Lagen. Sie bilden eine fcc Unterstruktur. Die restlichen Indiumatome befinden sich auf  $(0,0,3275, 0, \frac{1}{4})$  mit 16 symmetrisch äquivalenten Punkten. Für sie gilt die gleiche allgemeine Auswahlregel für das bcc-Gitter wie für die Sauerstoffatome auf der allgemeinen Punktlage  $(0,3907, 0,1526, 0,3824)$  mit 48 symmetrisch äquivalenten Punkten [Bar92].



In Abbildung 2.12a) ist der mittlere Abstand  $d = 0,253\text{nm}$  der alternierenden In-O Doppellagen der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen eingezeichnet. Dieser ist nur unwesentlich größer als die Kantenlänge von  $0,234\text{nm}$  für ein rechnerisches kubisches Atomvolumen. Kovalente Bindungen bestehen zwi-

schen Indium- und Sauerstoffatomen (drei verschiedene Bindungslängen) sowie zwischen Indiumatomen (zwei verschiedene Bindungslängen). Durch diese starke Vernetzung der Atome erhält der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall eine hohe thermische Stabilität.

Die Schmelztemperatur von  $\text{In}_2\text{O}_3$  liegt bei etwa  $2000^\circ\text{C}$ , die Verdampfungstemperatur bei  $3327^\circ\text{C}$ . Die Verdampfungswärme von  $355,88\text{kJ/mol}$  liegt zum Teil weit über der anderer Oxidverbindungen mit Elementen der III. und IV. Hauptgruppe [Sam82]. Die Dichte des  $\text{In}_2\text{O}_3$  liegt mit  $7,179\text{g/cm}^3$  nur leicht unter der des Indium ( $7,29\text{g/cm}^3$ ) [Crc95].  $\text{In}_2\text{O}_3$  besitzt eine direkte Bandlücke von  $3,8\text{eV}$  und einen spezifischen Widerstand  $r \approx 10^4\Omega/\text{cm}$ , beide Werte können durch Dotierung stark reduziert werden.

In den untersuchten Schichten wurde das  $\text{In}_2\text{O}_3$  sowohl in amorpher als auch in kristalliner Phase gefunden. Bei der kristallinen Phase lag die Orientierung zum Teil epitaktisch auf der des InAs.

## 2.3 Allgemeine UHV-Präparationsmethoden

Über die im Kapitel 2.2.4 beschriebenen Möglichkeiten der Oberflächenpräparation über naß-chemisches Ätzen und gegebenenfalls UV-Ozon Oxidation ist es zunächst nur möglich, einen besser definierten Ausgangszustand der Waferoberfläche herbeizuführen. Ausgehend von den Betrachtungen der vorangegangenen Kapitel wird die Notwendigkeit, die abschließende Präparation und Strukturierung im UHV durchzuführen, klar. Nur so kann gewährleistet werden, daß eine präparierte Oberfläche über einen ausreichend langen Zeitraum kontaminationsfrei bleibt, um in später erfolgter Kontaktierung eine Grenzfläche gleicher Qualität zu bilden.

Ausgehend von einem Wafer als Substrat, welches es zu präparieren und strukturieren gilt, bleiben zwei grundsätzliche Möglichkeiten, eine Oberfläche zu verändern :

1. Einen Materialauftrag gewünschter Art auf die bestehende Oberfläche.
2. Einen Materialabtrag der Oberfläche.

Diese beiden grundsätzlichen Präparationsverfahren im UHV werden im folgenden kurz diskutiert, wobei im Falle des Materialabtrages noch differenzierte Methoden unterschieden werden.

### 2.3.1 Materialauftrag im UHV : Deposition aus der Dampfphase

Die zunächst naheliegendste Möglichkeit, eine chemisch reine Oberfläche zu erhalten, ist, die vorliegende Kontaminationsschicht mit der gewünschten Verbindung zu überdecken.

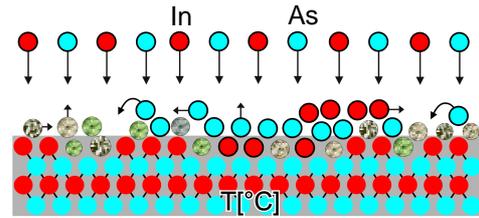
Um im UHV einen Materialauftrag auf ein Substrat durchzuführen, muß das gewünschte Element, oder im Falle einer Verbindung die Elemente, verdampft werden, so daß sie sich auf der Substratoberfläche niederschlagen können. Beträgt die Gesamtmenge des abgeschiedenen Materials nicht wesentlich mehr als ein Monolagenäquivalent, so spricht man von Keimbildung.

Unter günstigen Bedingungen kann von dieser Keimbildungsphase zu einem geordneten Festkörperwachstum übergegangen werden. Das allgemeine Verfahren des geordneten Wachstums eines Festkörpers aus der Dampfphase wird als Molekularstrahlepitaxie bezeichnet. Eine exakte Beschreibung des Verfahrens und der auftretenden Probleme bei Verbindungshalbleitern kann der speziellen Literatur entnommen werden [Woo85][Ung86].

**Abbildung 2.13**

Grundprinzip der Molekularstrahlepitaxie - Deposition.

Auf ein geheiztes Substrat werden die Verbindungselemente lagenweise aus Dampfstrahlen abgeschieden. Geringe Kontaminationsreste können in der Regel überwachsen werden. Die notwendige Dicke der Schutzschicht (Buffer) kann bis zu mehreren Mikrometern betragen.



Für das hier gewählte Materialsystem Indiumarsenid ergeben sich eine Reihe von Einschränkungen bezüglich der Möglichkeit, eine kristalline chemisch reine Struktur auf ein Substrat aufzuwachsen. So darf die Oberfläche des Substrats nur geringe Mengen an Kohlenstoffkontaminationen aufweisen und muß eine kristalline Grundstruktur besitzen. Dies ist in der Regel gegeben, wenn es sich bei dem Substrat ebenfalls um einen Verbindungshalbleiter handelt und die Oberfläche zumindest naßchemisch geätzt und weitestgehend oxidbefreit ist. Insgesamt sind die Anforderungen an die Reinheit und Struktur der Oberfläche nicht ganz so groß wie für hochtransmissive Kontakte auf InAs, können aber auch nicht als trivial angesehen werden.

Speziell der Fall der Homoepitaxie von InAs, d.h. des Überwachsens einer (kontaminierten) InAs-Oberfläche mit InAs, erfordert aus den schon geschilderten Gründen einigen Aufwand bezüglich der Oberflächenpräparation [Hol93][Ber94]. Die übliche Vorbehandlung entspricht der im Kapitel 2.2.4 beschriebenen. Nach Einschleusen der Probe in die MBE-Anlage muß ein ausreichend großer Teil der Kontaminations- und Oxidschicht vor Beginn des Überwachsens über einen thermischen Desorptionsprozeß entfernt werden, ohne das eigentliche Substrat zu schädigen. Alternativ kann im Falle einer Heteroepitaxie ein anderer Verbindungshalbleiter als Substrat dienen. Dies ist sinnvoll, wenn der Präparationsaufwand für die erforderliche Oberflächenreinheit deutlich geringer ist als bei InAs. Das zur Zeit bevorzugte Wachstumssubstrat ist GaAs. Durch die deutliche Abweichung der Gitterkonstante beider Verbindungshalbleiter kommt es jedoch im Grenzflächenbereich zu erheblichen Verspannungen und Verzerrungen. Um eine InAs-Oberfläche zu erhalten, die frei von Kristallbaufehlern ist, müssen daher einige hundert Nanometer InAs auf das GaAs-Substrat abgeschieden werden [Gün99].

Unabhängig von der gewählten Epitaxieart ist das MBE-Wachsen von glatten InAs-Oberflächen deutlich schwieriger, als beispielsweise für GaAs. Die Gründe hierfür sind weitestgehend identisch mit denen, warum die thermische Desorption von InAs problematisch ist. Für eine detaillierte Diskussion sei hier auf Kapitel 5 verwiesen.

Letztendlich ist die Herstellung von idealen InAs-Oberflächen durch Überwachsen mit InAs keine einfache Methode, zumal im Falle der Homoepitaxie die Präparation geeigneter InAs-Oberflächen vor dem eigentlichen Wachstum als grundlegendes Problem weiterhin besteht.

Zudem erfordert der MBE-Prozeß einen erheblichen apparativen Aufwand, der sich nicht zuletzt in den immensen Kosten von einigen Millionen DM für eine komplette MBE-Anlage niederschlägt.

Viele der für den Materialauftrag dargelegten Probleme werden vermieden, wenn statt dessen die Oberfläche in ausreichender Tiefe abgetragen wird. Dies ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

### 2.3.2 Materialabtrag im UHV : Spalten, Sputtern, Desorbieren

Um einen gezielten Materialabtrag im UHV herbeizuführen, stehen drei generelle Methoden zur Auswahl. Benannt nach der primären Wechselwirkung sind dies :

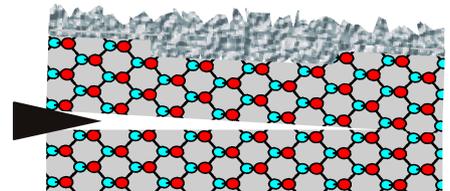
1. Der mechanische Abtrag durch Spalten oder Brechen,
2. Der kinematische Abtrag durch Beschuß mit energiereichen Teilchen (Sputtern),
3. Das Aufbrechen chemischer Bindungen durch Anregung von Zuständen (Desorption).

#### Spalten

Die denkbar einfachste Methode des Materialabtrages ist das Spalten oder Brechen eines Kristalls. Die Anforderung chemischer Reinheit an die zu erzeugende Oberfläche wird von den Spaltflächen im UHV immer erfüllt. Erhebliche Einschränkungen sind dagegen bei der Morphologie bezüglich der realisierbaren Oberflächenstrukturen zu erwarten. Dies betrifft zum einen die Spaltbarkeit von Kristallen entlang ausgewählter Kristallebenen, zum anderen die Struktur der resultierenden Spaltflächen.

Abbildung 2.14  
Spalten von Kristallen.

Bei mechanischem Druck auf einen Kristall bricht dieser bevorzugt entlang unpolarer Netzebenen auf.



In Kapitel 2.2.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß lediglich Kristallflächen vom Typ  $\{110\}$  durch Spalten erzeugt werden können. Der Grund hierfür liegt darin, daß diese Kristallflächen aufgrund der Zinkblendestruktur des InAs zu gleichen Teilen durch Indium und Arsen besetzt sind. Darüber hinaus ist der Abstand der Netzebenen in den entsprechenden  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen am größten. Diese Argumente gelten für alle Verbindungshalbleiter, die in der Zinkblendestruktur kristallisieren; im Falle des InAs jedoch im besonderen Maße, da durch den relativ hohen ionischen Anteil der kovalenten Bindungen alle anderen Bruchrichtungen noch stärker unterdrückt werden.

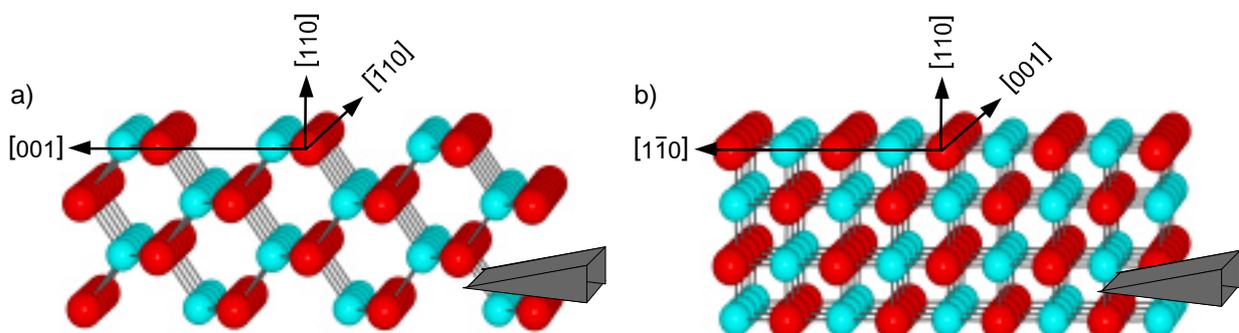
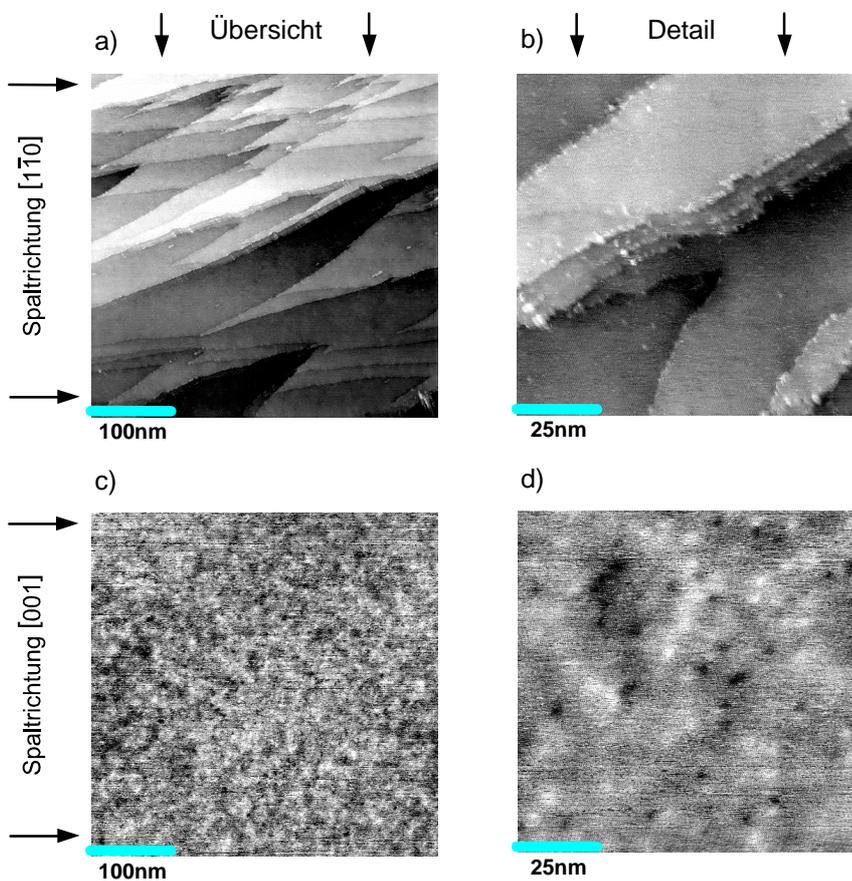


Abbildung 2.15  
Orthogonale Spaltrichtungen der  $(110)$ -Netzebenen binärer Halbleiterkristalle.

Im Falle der Spaltung in  $[001]$ -Richtung liegen die Bindungen in  $45^\circ$  Winkeln zur Spaltebene. Die Indium- und Arsenatome bilden in Spaltrichtung engliegende Doppelreihen mit einem Abstand von  $0.6058\text{nm}$ . Die Strukturdarstellungen wurden mit [Pow99] berechnet und mittels [Pov98] graphisch umgesetzt.

Eine weitere Auswirkung dieses hohen ionischen Anteils ist das anisotrope Bruchverhalten entlang der  $\{110\}$ -Kristallebenen. Die Ursache dieser Anisotropie liegt in der Orientierung der Bindungen zwischen den  $\{110\}$  Kristallebenen, wie in Abbildung 2.15 an zwei Ansichten gezeigt ist.



**Abbildung 2.16**

Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von gespaltenen InAs(110)-Oberflächen aus [Mey00].

a) und b) zeigen die Oberfläche eines InAs Kristalls in Form von atomar glatten Terrassen nach Spalten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

c) und d) sind Bilder von Oberflächen, welche aus dem Spalten in  $[001]$ -Richtung resultieren. In Teil d) ist der Einfluß oberflächennaher Dotieratome auf die lokalen Zustandsdichten erkennbar.

Auf eine Höhenskala der Grauwerte sowie die Angabe der RMS-Rauigkeit wurde verzichtet, da der Hauptanteil der Graustufendynamik der Bilder c) und d) aus einer lokalen Ladungsdichteveriation resultiert.

Ein Beispiel für resultierende Spaltflächen aus orthogonalen Richtungen ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Gut erkennbar ist in Abbildung 2.16a) und b) die relativ starke Terrassierung der Oberfläche für den Fall, daß der Kristall in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gespalten oder gebrochen wird. Spalten in  $[001]$ -Richtung führt, wie in Abbildung 2.16c) und d) gezeigt, zu atomar glatten Oberflächen mit Stufendichten kleiner  $1/\mu\text{m}$ .

Beschränkt man sich auf die Präparation von Oberflächen des Typs  $\{110\}$ , so können mit dieser Methode auf denkbar einfachste und kostengünstigste Weise ideale Oberflächen im UHV erzeugt werden. Für alle anderen Oberflächenorientierungen ist diese Methode nicht anwendbar.

Eine weitere Einschränkung resultiert aus der benötigten Form des Ausgangskristalls. Aus naheliegenden Gründen muß die Länge mindestens einer Kante der  $(110)$ -Oberfläche deutlich kleiner sein als die entsprechende Höhe des Kristalls in  $[110]$ -Richtung. Daher werden in der Regel Kristalle in Form von Stäben verwendet. Zwangsläufig ergibt sich hieraus eine relativ zur Gesamtoberfläche beziehungsweise zum Volumen des Kristalls nur kleine präparationsfähige Oberfläche. Dementsprechend eignet sich das Verfahren nur für InAs(110)-Experimentaloberflächen.

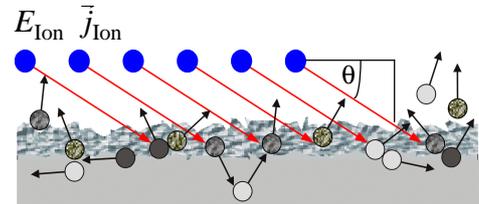
## Sputtern

Der grundlegende Mechanismus des Sputterns ist, wie in Abbildung 2.17 dargestellt, die kinetische Wechselwirkung von beschleunigten Teilchen mit den Atomen im oberflächennahen Bereich der Probe. Entsprechend der statistischen Verteilung der Streuwinkel in den entstehenden Stoßkaskaden werden hierbei einige der wechselwirkenden Teilchen die Oberfläche verlassen.

Abbildung 2.17

### Sputtern – Ionenstrahlätzen

Der Beschuß mit einem Teilchenstrom  $j_{\text{Ion}}$  (blau) der Energie  $E_{\text{Ion}}$  unter einem Winkel  $\theta$  führt zu Stoßkaskaden im oberflächennahen Bereich der Probe. Hierbei wird ein Teil der Atome aus der Oberfläche herausgestoßen.



Als Sputterteilchen können sowohl Atome als auch Moleküle verwendet werden. Diese werden zunächst ionisiert und anschließend durch ein elektrisches Potential beschleunigt. Eine alternative Bezeichnung des Verfahrens lautet Ionenstrahlätzen {engl.: ion beam etching} (IBE) oder, für nicht zu einem Strahl gebündelte Ionen, Plasma-Ätzen.

Das Sputtern von InAs-Oberflächen mit Argonionen war Gegenstand eigener Untersuchungen, welche im Kapitel 6 ausführlicher vorgestellt werden. Für eine tiefere Beschreibung der Prozesse und dem Einfluß der Sputterparameter auf die resultierende Oberflächenstruktur sei hier daher auf Kapitel 3.1.1 verwiesen. Die Besonderheiten der Sputterpräparation von Verbindungshalbleitern im allgemeinen und InAs im besonderen werden im folgenden kurz aufgeführt.

Zunächst kann über die prozeßabhängigen Parameter der Sputterzeit  $t_{\text{Sputter}}$ , der Ionenstromdichte  $j_{\text{Ion}}$  und die gewählte Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$  die Abtragstiefe präzise variiert werden.

Anders als im zuvor beschriebenen Verfahren der Kristallsplattung ist die Sputterpräparation generell für beliebige Kristallorientierungen anwendbar. Eine Einschränkung erfährt diese Orientierungsunabhängigkeit erst, wenn deutliche räumliche Strukturen auf der Oberfläche vorliegen [Egg96]. Ist dies der Fall, so führt die Abhängigkeit der Abtragsrate von dem Einschußwinkel gemäß Gleichung (3.4) zu einem anisotropen Materialabtrag. Für unstrukturierte Oberflächen, wie sie bei Rohwafern vorliegen (siehe Kapitel 2.2.3), kommt dieser Effekt jedoch nicht zum Tragen. Der ebenfalls nach Gleichung (3.4) auftretende Einfluß der unterschiedlichen Substratommassen macht sich im Falle des InAs erst für hohe Ionenenergien bemerkbar. Bei moderaten Ionenenergien bleibt die InAs-Oberfläche stöchiometrisch.

Ein allgemeines Problem der Sputterpräparation ist die zwangsläufig auftretende Amorphisierung der Oberfläche. Diese kann zwar durch Reduktion der Ionenenergie und Ionenmasse minimiert werden, kristalline Oberflächen sind jedoch durch einen reinen Sputterprozeß nicht erreichbar.

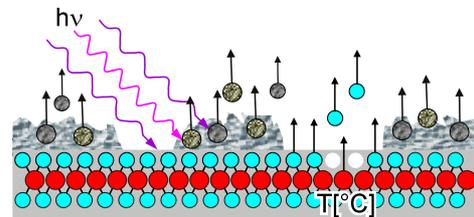
Eine interessante Modifikation erfährt der Sputterprozeß, wenn chemisch reaktive Gase verwendet werden. Diese Variante wird als CAIBE {engl.: chemical assisted ion beam etching} oder auch RIBE {engl.: reactive ion beam etching} bezeichnet und nutzt die Elementselektivität des chemischen Ätzprozesses aus. Anwendungen des CAIBE-Verfahrens auf die Präparation strukturierter III/V-Verbindungshalbleiter am Beispiel von GaAs/AlGaAs sind bei [Kle99] beschrieben.

## Desorption

Desorption kennzeichnet das Aufbrechen chemischer Bindungen und Entfernen adsorbierter Teilchen von der Oberfläche durch statistische, auf alle Freiheitsgrade des Systems verteilte, thermische Anregung oder durch gezielte Anregung bestimmter elektronischer oder vibronischer Zustände [Hen91].

**Abbildung 2.18**  
Desorption

Durch Zufuhr einer ausreichenden Energiemenge (Aktivierungsenergie) durch Strahlung oder Heizung werden die Bindungen der sich an der Oberfläche befindlichen Teilchen aufgebrochen und die Teilchen können in das Vakuum verdampfen.



Die für den Aktivierungsprozeß erforderlichen Energien liegen in dem Bereich von wenigen meV (physisorbierte Stoffe) bis zu einigen eV (chemische Verbindungen).

Nichtthermische Prozesse der Energiezufuhr sind zum Beispiel die Laser- oder Mikrowellendesorption [Fog96]. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der Möglichkeit, bestimmte engbandige Energiebereiche für die Aktivierung auszuwählen. Bei geeigneter Wahl werden so nur die Bindungen unerwünschter Adsorbate aufgebrochen, während das eigentliche Substrat unbeschädigt bleibt. Für die hier vorliegende Problemstellung der Präparation von InAs-Waferoberflächen sind die Verfahren jedoch nur eingeschränkt anwendbar. Im Falle der Mikrowellendesorption reicht das Energiespektrum nicht aus, um alle Oxide zu desorbieren. Für die Laserdesorption ergeben sich zwei Probleme. Dies ist zum einen die fehlende Durchstimbarkeit der Laserfrequenz oberhalb 1eV, zum anderen die geringe Ausdehnung des Laserflecks auf der Probe.

Ein weiteres nichtthermisches Desorptionsverfahren ist die Felddesorption, bei der durch Anlegen hoher elektrischer Felder unter geeigneten Bedingungen die Adsorbate ionisiert und durch externe Felder von der Oberfläche gezogen werden [Hen91]. Bedingt durch die chemische und morphologische Struktur der InAs-Wafer ist dieses Verfahren nicht einsetzbar.

Die weitaus größte Verbreitung besitzt die Thermodesorption. Dies liegt sowohl an dem vergleichsweise geringem apparativem Aufwand, der für dieses Verfahren üblicherweise erforderlich ist, als auch an dessen universeller Nutzbarkeit für alle Arten von Adsorbate.

Gerade aber der statistische Charakter der Anregung aller möglichen Bindungszustände bei der Thermodesorption von Adsorbaten verursacht bei InAs erhebliche Probleme. Bedingt durch den hohen Dampfdruck des Arsens bildet sich im Vakuum bereits weit vor Erreichen der nötigen Desorptionstemperatur aller Oxide eine Arsenverarmung aus [Jun97]. Dieser Verarmung kann zwar durch einen ausreichend hohen Arsenpartialdruck entgegengewirkt werden, ein sukzessiver Abbau des InAs an bereits freien Oberflächenbereichen wird hierdurch nicht verhindert [Sch98]. Die üblicherweise thermisch präparierten InAs-Oberflächen zeichnen sich daher durch eine hohe Grenzflächenrauhigkeit und ungünstigstenfalls eine Arsenverarmung aus. Die Erlangung eines tiefergehenden Verständnisses der Thermodesorption oxidierter InAs(100)-Oberflächen und eine daraus resultierende Optimierung des Präparationsprozesses sind Gegenstand des 5. Kapitels.

Abschließend kann für die Präparationsmethoden von Indiumarsenid im Ultrahochvakuum folgendes Resümee gezogen werden:

- Der Materialauftrag per MBE ist äußerst kostspielig und verschiebt das eigentliche Problem der primären Oberflächenpräparation nur auf das einer ausreichenden Vorbehandlung für ein epitaxiales Wachstum. Umfangreiche Arbeiten zu speziellen Aspekten des MBE-Wachstums von InAs wurden bereits angefertigt.
- Das Spalten oder Brechen von InAs eignet sich ausschließlich zur Präparation von {110}-Oberflächen und ist prinzipiell ungeeignet für Proben im Waferformat. Die Variationsmöglichkeiten der Präparation beschränken sich auf die Wahl der Spaltrichtung und ist damit bereits erschöpfend behandelt.
- Sputtern ist eine allgemein gebräuchliche Methode zur Oberflächenreinigung mit vertretbarem apparativen Aufwand. Einige Arbeiten zur Sputterpräparation von InAs wurden bereits veröffentlicht, diese beschränken sich jedoch auf einzelne Meßverfahren an der resultierenden Oberfläche.
- Als letzte Möglichkeit der Präparation von InAs im UHV verbleibt die Thermodesorption. Diese wird für MBE-Prozesse bereits genutzt, um einen Teil der Kontaminationen von der InAs-Oberfläche zu entfernen. Die Versuche zur Entfernung aller Kontaminationen führten bisher zu nicht idealen Oberflächenstrukturen, welche sich durch Restkontaminationen durch Kohlenstoff, einer Störung der Stöchiometrie durch Arsenverarmung oder durch eine große Rauigkeit auszeichneten.

Die umfangreichen Untersuchungen im experimentellen Teils dieser Arbeit beschränkt sich auf die Präparationsmethoden Thermodesorption und Sputtern. Vornehmliches Ziel war es, umfassende Analysen der jeweiligen Oberflächenstrukturen anzustrengen, um somit möglichst alle strukturellen Aspekte in der Charakterisierung zu berücksichtigen.

Für eine systematische Untersuchung der Oberflächen und der zugrunde liegenden Präparationsprozesse ist eine Vielzahl von Analysemethoden erforderlich :

1. chemische Analysemethoden :
  - Elemente
  - Verbindungen / Stöchiometrie
  - Mengenverteilungen
2. Strukturanalyse :
  - Oberflächenstruktur / Morphologie
  - Kristallinität
  - Rekonstruktionen
3. Schichtanalyse :
  - Kristallstruktur / -orientierung
  - chemische Struktur

Die Vorstellung der hierfür verwendeten Analyseverfahren und der entsprechenden Anlagen bzw. Geräte sowie der benötigten Anlagen für die UHV-Präparation erfolgt im nächsten Kapitel.

### 3 Experimentelles Umfeld

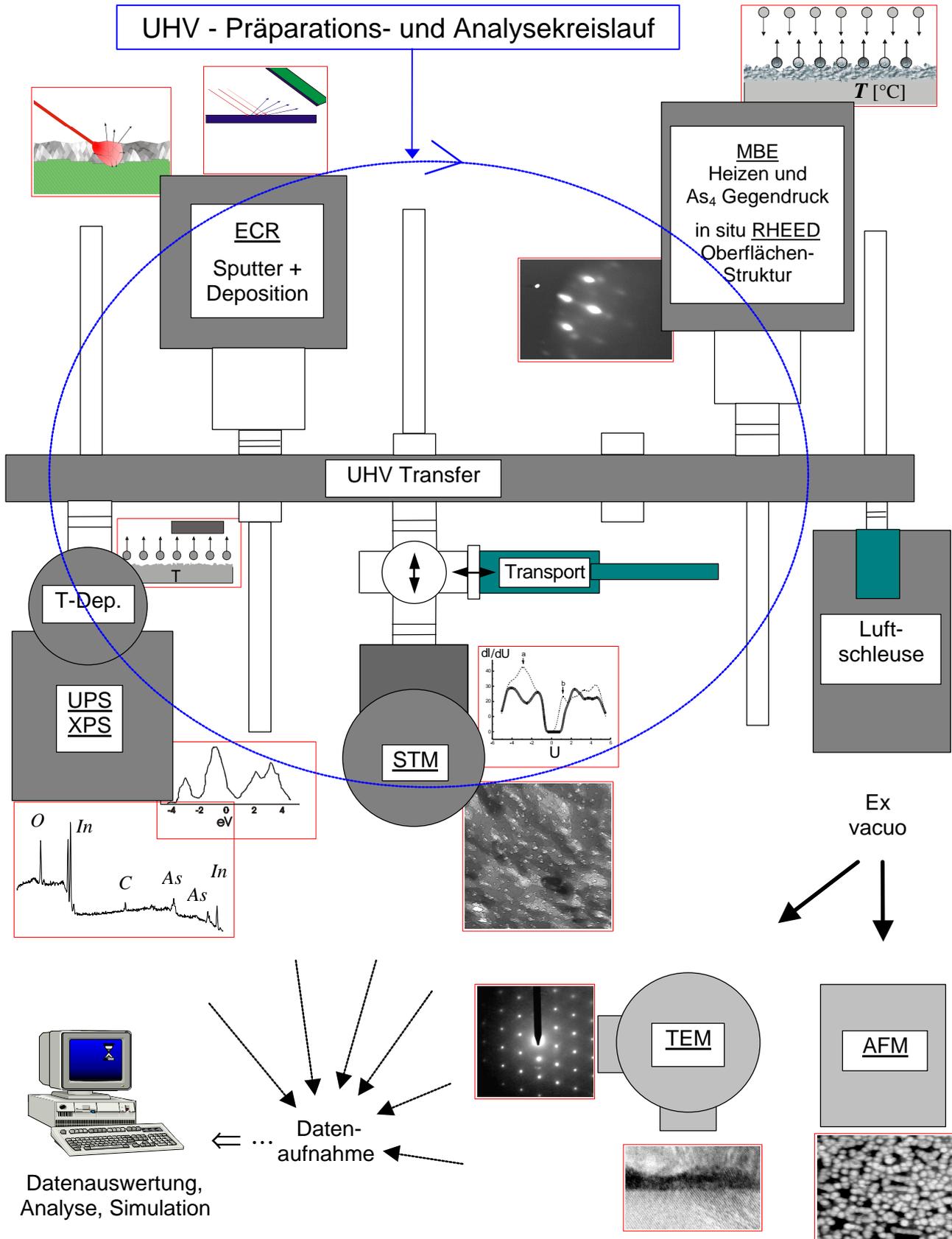


Abbildung 3.1

Die UHV-Verbundanlage mit den einzelnen Präparations- und Analyseeinheiten, sowie weitere ex vacuo Analysemethoden für Untersuchungen nach dem Ausschleusen der Proben aus der Verbundanlage.

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel dargelegt, ist es für eine sinnvolle Untersuchung von Oberflächenpräparationsmethoden an Verbindungshalbleitern unumgänglich, zumindest einen Teil der Analysen in einem System durchzuführen, das die Rekontamination der präparierten Oberflächen verhindert. Um dies für die anstehende Aufgabe zu gewährleisten, wurden bereits vorhandene UHV-Anlagen zur Präparation und Analyse über ein Transfersystem gekoppelt. Die Bepumpung des Transferbereiches erfolgt über zwei Turbomolekularpumpen in Kombination mit zwei Titansublimationspumpen (Funktionsweise siehe [Hen91]). Hierdurch wurde es möglich, Proben in einem Druckbereich von  $10^{-10}$  mbar zwischen den einzelnen Anlagen zu bewegen. Abbildung 3.1 zeigt im oberen Teil eine Übersicht der so entstandenen UHV-Verbundanlage. Dargestellt ist die räumliche Anordnung der Anlagen zueinander. In den Sinnbildern sind die jeweiligen Hauptfunktionen der Anlagen gezeigt. Oberhalb der Transferröhre befinden sich die Präparationskammern; diese werden im Kapitel 3.1 genauer vorgestellt. Unterhalb der Transferrohre befinden sich die Anlagen zur chemischen und mikroskopischen Analyse, welche im Kapitel 3.2 detailliert beschrieben werden. Weiterhin ist in Abbildung 3.1 auf der rechten Seite die primäre Schleusenkammer zu erkennen. Sie befindet sich innerhalb einer luftgespülten Präparationsbox (engl.: Flowbox) und bietet die Möglichkeit, bis zu fünf Proben gleichzeitig zu schleusen. Ebenfalls in Abbildung 3.1 unterhalb der Transferröhre ist eine optionale mobile Transferkammer eingezeichnet [Lau97]. Diese ermöglicht durch eine netzunabhängige Ionengetterpumpe einen Probenaustausch mit geeigneten externen Vakuumanlagen. Sämtliche Kammern der Verbundanlage werden eigenständig bepumpt; die Vakuumbereiche sind voneinander trennbar. Hierdurch wird die Störanfälligkeit des Gesamtsystems erheblich reduziert.

Bedingt durch den sehr niedrigen Druck in der gesamten UHV-Verbundanlage ist es möglich, präparierte Oberflächen über mehrere Stunden zu untersuchen, ohne eine Veränderung des Oberflächenzustandes durch Adsorption von Restgasmolekülen befürchten zu müssen. Alternativ können untersuchte Proben in die Präparationskammern rücktransferiert werden, um weitere Präparationsschritte durchzuführen. Dies wird durch den in Abbildung 3.1 eingezeichneten UHV-Präparations- und Analysekreislauf symbolisch dargestellt.

Zwei weitere, für die Untersuchung äußerst wichtige, Geräte sind in Abbildung 3.1 im unteren rechten Bereich als ex vacuo Anlagen eingezeichnet: das Transmissionselektronenmikroskop und das Rasterkraftmikroskop. Für die mit ihnen erfolgenden Untersuchungen der Proben stellt die durch den Kontakt mit der Luft resultierende Oberflächenveränderung (siehe Kapitel 2.1.2ff) keine erhebliche Beeinträchtigung der Meßergebnisse dar; Näheres hierzu wird in Kapitel 3.2.3 ausgeführt.

Zentraler Punkt der erfolgten Untersuchungen an den Oberflächen ist die Korrelation der gesammelten Daten. Erst durch die Berücksichtigung aller Meßverfahren ist es möglich, ein umfassendes Bild der Oberflächenstruktur zu erstellen. In Kapitel 5 wird gezeigt, daß erst durch die Kombination komplementärer Untersuchungsmethoden eine sinnvolle Deutung einzelner Meßergebnisse möglich wird. Im folgenden Kapitel werden zunächst die Präparationsanlagen mit ihren charakteristischen Eigenschaften vorgestellt, anschließend die entsprechenden Analyseanlagen. Sofern auf erwähnte Bauteile nicht explizit eingegangen wird, handelt es sich um Standardversionen, deren Aufbau und Funktionsweise der Fachliteratur wie [Hen91] entnommen werden kann.

### 3.1 Präparationsanlagen

In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die zur Präparation der InAs(100)-Oberflächen verwendeten Anlagen des UHV-Verbundsystems vorgestellt.

#### 3.1.1 Ionen-Ätzanlagen : Sputterpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Sputterpräparation ausschließlich das inerte Gas Argon verwendet. Hierdurch sind chemische Reaktionen mit der Probenoberfläche auszuschließen, ebenso der chemische Einbau von Sputteratomen in die Probe. Letzterer Punkt kann für spätere Anwendungen von Bedeutung sein wenn es darum geht, eine ungewollte Dotierung des Grenzflächenbereiches (mögliche Sperrschicht) zu vermeiden. Die Oberflächenpräparation für spätere Kontaktierungen soll die günstigen elektronischen Eigenschaften des InAs (siehe Kapitel 2.2) und seiner Grenzfläche schließlich nicht beeinträchtigen.

Durch die Verwendung von inerten Gasen wird sichergestellt, daß ein elementares Sputterteilchen aus einem einzelnen Atom (geladen oder neutral) besteht. Die bei Stößen von Molekülen mit Festkörpern auftretenden dissoziative Prozesse sind daher nicht zu berücksichtigenden.

Im folgenden ist daher bei der Betrachtung der für den Präparationsprozeß relevanten Sputterparameter eine Beschränkung auf die kinetischen Prozesse von Sputteratomen und Probe zulässig. In Abbildung 3.2 sind die zu einem Sputtereffekt führenden elementaren Streuprozesse gezeigt.

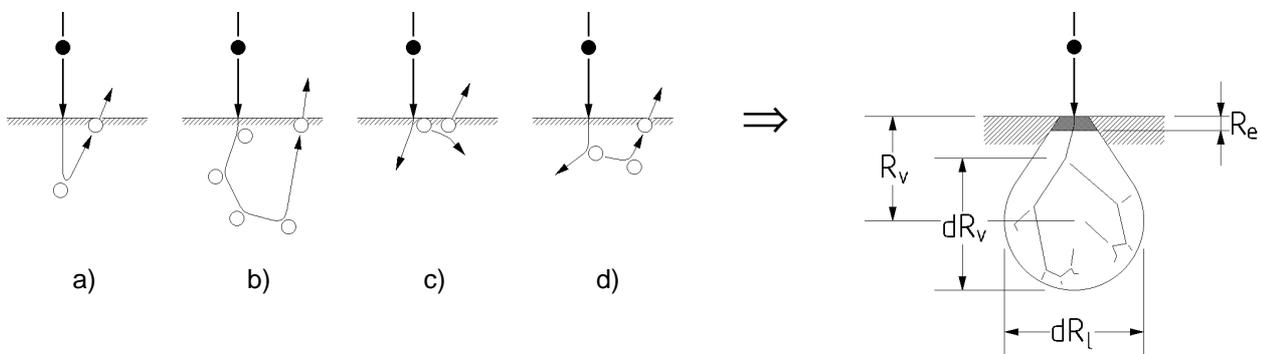


Abbildung 3.2

Stoßprozesse, die zu einem Sputtereffekt (Materialabtrag) führen, am Beispiel eines senkrechten Einschusses.

Die für einen Materialabtrag erforderliche Impulsumkehr kann aus einem der links skizzierten Stoßkaskaden direkt (a und b) oder indirekt (c und d) resultieren.

- a) ist eine Großwinkelstreuung eines Primärteilchens an einem Probenatom.
- b) sind mehrere Streuungen eines Primärteilchens an Probenatomen in der Probenmatrix.
- c) zeigt den Stoßübertrag des Primärteilchens auf zwei benachbarte Oberflächenatome.
- d) stellt eine Stoßkaskade mit mehreren involvierten Probenatomen in der Probenmatrix dar.

Durch die Gesamtheit der möglichen Stoßprozesse entsteht eine gausförmige Aufweitungskeule des Primärstahles, rechts dargestellt. Diese kann durch die drei Parameter  $R_v$ ,  $dR_v$  und  $dR_l$  charakterisiert werden. Die abgetragenen Atome stammen aus einem sehr oberflächennahen Bereich  $R_e$ . Aus [Egg96].

Nur die Teilchen mit Impulsvektoren, die eine nach oben weisende z-Komponente ( $\parallel \vec{n}$ ) besitzen, können den Festkörper verlassen. Weiterhin ist das Verlassen der Probe nur für die Teilchen

möglich, welche in einer Tiefe kleiner als die Normalenkomponente der elastische freie Weglänge bezüglich der Energie der Teilchen nach dem Stoß liegen. Die Eindringtiefe der Sputterteilchen ist gegeben durch mittlere freie Weglänge und die inelastische freie Weglänge

Der Tiefenbereich des Materialabtrages  $R_e$  ist auch für hohe Teilchenenergien bis 1keV auf maximal einen Nanometer beschränkt [Tan89] und in jedem Fall klein gegen die mittlere Reichweite  $R_v$ . Die inelastischen Prozesse c) und d) führen zu einer Zerrüttung in der Kristallstruktur der Probe. Die hieraus resultierende amorphe Oberflächenschicht besitzt eine Dicke, die in etwa  $2 \cdot R_v$  entspricht.

Die Effizienz eines Sputterprozesses wird im wesentlichen durch zwei Größen charakterisiert :

### Sputterrate und Abtraggeschwindigkeit

Definition Sputterrate : 
$$Y = \frac{\text{Anzahl der abgetragenen Atome}}{\text{Anzahl der einfallenden Atome}}$$

Sie wird sowohl von den speziellen Eigenschaften des Teilchenstrahles als auch von den Materialeigenschaften der Probe beeinflusst. Tabelle 2 gibt eine allgemeine Übersicht der Faktoren.

**Tabelle 2**

*Einfluß nehmende Eigenschaften des primären Teilchenstrahles und der Probe auf die Sputterrate Y.*

Die einzelnen Zeilen der Tabelle sind nichtkorrespondierend. Jede Spalte ist eine einfache Aufzählung.

Primärstrahlabhängige Faktoren	Probenabhängige Faktoren
a) Teilchenmasse $m_{\text{Ion}}$	A) Masse der Probenatome $m_{\text{Probe}}$
b) Teilchenenergie $E_{\text{Ion}}$	B) Sublimationsenergie der Probenatome $E_{\text{Probe}}^{\text{Sub}}$
c) Einfallswinkel $\mathbf{q}_{\text{Ion}}$ zur Obflächennormalen	C) Nukleare Bremskraft $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nukl.}}$
d) (Teilchenstruktur – Atom / Molekül)	D) Kristallinität
e) (chemische Reaktivität)	E) Oberflächentopographie / lokale Struktur

Die Faktoren d) und e) wurden bereits durch die Wahl des Sputtergases als variable Parameter eliminiert. Für die Faktoren D) und E) des Materialeinflusses muß weiterhin berücksichtigt werden, daß diese nicht statisch sind. Insbesondere die lokale Struktur ist, abhängig von allen anderen Faktoren, eine dynamische Größe, die auf den Sputterprozess rückkoppelt [Egg96]. Liegen mehrere Atomsorten in der Materialverbindung vor, so kommt für die Faktoren A), B) und C) noch eine elementspezifische Selektivität des Sputterprozesses zum Tragen.

Eine quantitative Abschätzung kann für amorphe und polykristalline Proben [Sig69] bei Einfallswinkel kleiner als  $60^\circ$  zur lokalen Obflächennormalen [Kel86][Tan89] angegeben werden :

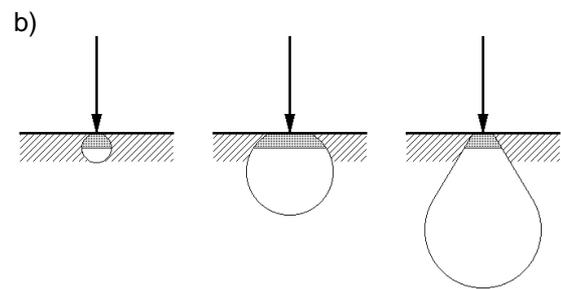
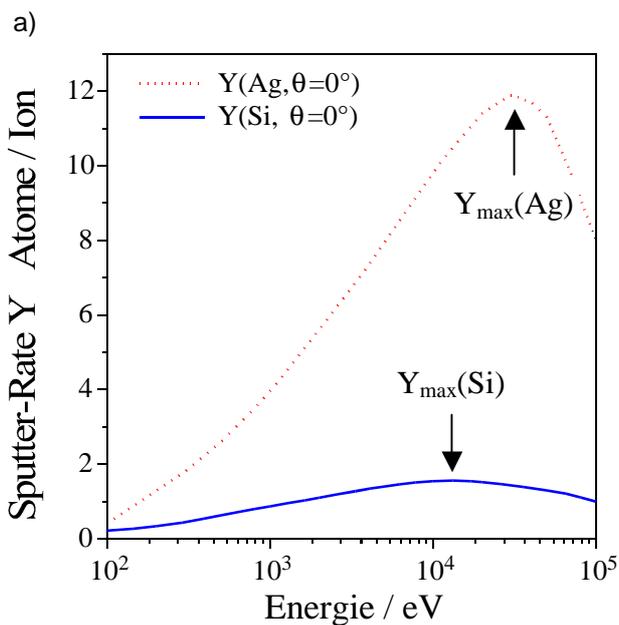
$$Y \propto \alpha \left( \frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{Probe}}} \right) \cdot \frac{1}{E_{\text{Probe}}^{\text{Sub}}} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{nukl.}} \cdot \frac{1}{\cos^n(\mathbf{q}_{\text{Ion}})} \tag{3.1}$$

Hierbei ist  $\alpha$  eine monotone Funktion, welche die Effizienz der elastischen Energieübertragung

beschreibt. Der Exponent  $n$  in der Winkelabhängigkeit beschreibt den Einfluß der Massenverhältnisse von Sputterteilchen zu Probenatomen. In dem angenommenen Winkelbereich wurden experimentelle Werte von 0,5 bis 3 ermittelt [Beh83]. Die Parameter eines Sputterstahls beziehen sich i.A. nur auf die ionisierten Teilchen, müssen aber für die Betrachtung des effektiven Sputtereffektes auf die mitgenommenen Neutralteilchen erweitert werden. Daher gelten die für Ionen indizierten Größen entsprechend auch für neutrale Atome.

In der Gleichung (3.1) ist die Teilchenenergie für die Sputterrate noch nicht berücksichtigt.

## Energie- und Winkelabhängigkeit der Sputterrate



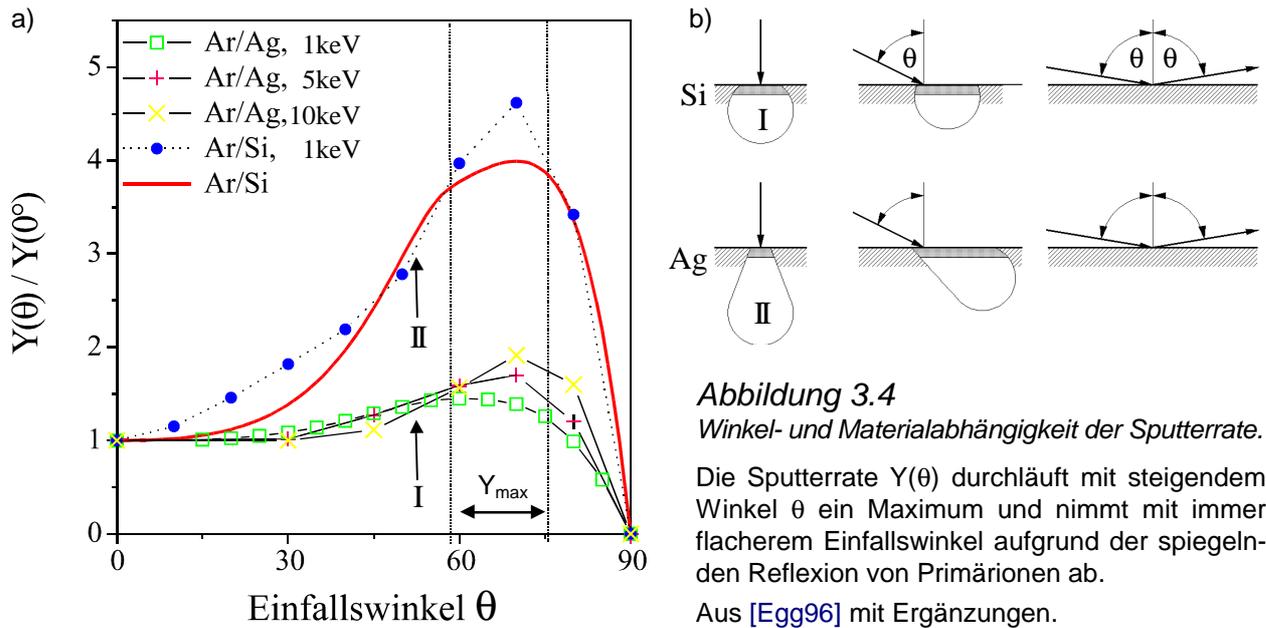
**Abbildung 3.3**

*Energie- und Materialabhängigkeit der Sputterrate.*

- Die Sputterrate  $Y$  durchläuft mit steigender Primärenergie ein Maximum, das bei allen Elementen im Bereich einiger 10keV liegt.
- Für größere Energien dringt die Stoßkaskade immer tiefer in den Festkörper ein, so daß die Energie nicht mehr oberflächennah deponiert wird.

Aus [Egg96] mit Ergänzungen.

Die Sputterrate steigt, wie in Abbildung 3.3a) am Beispiel von  $\text{Ar}^+$  auf Silber und Silizium gezeigt ist, monoton bis zu einem materialabhängigen Maximalwert und fällt danach wieder ab. Der Grund für diesen Abfall wird durch die in Abbildung 3.3b) stehende Skizzierung der energieabhängigen Streukaskade verdeutlicht. Hierdurch wird ebenfalls klar, daß für die Tiefe der Amorphisierungsschicht ein streng monotonen Verhalten auch für große Energien zu erwarten ist. Um die Einschränkung des Inzidenzwinkels  $\mathbf{q}$  auf maximal  $60^\circ$  relativ zur Flächennormalen in der Gleichung (3.1) besser zu verstehen, ist eine gesonderte Betrachtung der Winkelabhängigkeit notwendig. In Abbildung 3.4a) ist exemplarisch die normierte Sputterrate als Funktion des Einfallswinkels aufgetragen. Ähnlich wie im Fall der Energieabhängigkeit durchlaufen die experimentell ermittelten Kurven nach monotoner Zunahme ein Maximum im Winkelbereich von  $60^\circ$  bis  $75^\circ$  und fallen dann schnell gegen Null. Abbildung 3.4b) zeigt einen graphischen Erklärungsansatz für zwei unterschiedliche Streukaskaden. In beiden Fällen wird durch die Winkeländerung die Größe der Schnittfläche von Streukeule und Probenoberfläche zunächst erhöht. Bei zunehmend streifendem Einfall wird die Effizienz durch direkt reflektierte Sputterteilchen reduziert.



Die anzunehmende Form der Streukeule (Typ I oder II) wird maßgeblich durch das Verhältnis von elastischer zu inelastischer mittleren freien Weglänge in der Probe bestimmt. Für tiefer eindringende Primärionen (II) ergibt sich eine größere Winkelabhängigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der absoluten Sputterrate. Ein ähnlicher Effekt kann bei kristallinen Proben durch die Vergrößerung der elastischen mittleren freien Weglänge unter bestimmten Einschußwinkeln beobachtet werden. Der Winkel des relativen Maximums steigt mit der Ionenenergie leicht an. Bei der entstehenden amorphen Deckschicht ist mit steigendem Winkel  $q$  eine monotone Abnahme zu erwarten.

Die zeitliche Entwicklung des Materialabtrages ist durch die Abtragungsgeschwindigkeit gegeben :

$$V_{\text{Abtrag}} = \frac{d z_{\text{Probe}}}{dt} = Y \cdot \frac{m_{\text{Probe}}}{r_{\text{Probe}}} \cdot (A \cdot j_{\text{Ion}} \cdot \cos(q_{\text{Ion}})) \quad (3.2)$$

mit :  $r_{\text{Probe}}$  = lokale Probendichte;  $A$  = Strahlfläche und  $j_{\text{Ion}}$  = Ionenstromdichte.

Durch Integration über die Zeit kann der Tiefenabtrag für das Probenmaterial bestimmt werden :

$$\Delta z(t) = \frac{1}{A} \cdot \int_0^t V_{\text{Abtrag}} dt \quad (3.3)$$

Wobei  $A$  den Bereich konstanter Ionenstromdichte  $j_{\text{Ion}}$  auf der Probenoberfläche umfaßt.

Sind keine dynamischen Effekte zu erwarten, so kann ein Tiefenabtrag in der Form :

$$\Delta z(t) \propto \underbrace{\frac{m_{\text{Probe}}}{r_{\text{Probe}} \cdot E_{\text{Probe}}^{\text{Sub}}} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{nukl}}}_{\text{Materialabhängig}} \cdot \underbrace{\left( \frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{Probe}}} \right) \cdot \cos^{1-n}(\theta_{\text{Ion}}) \cdot j_{\text{Ion}} \cdot t \cdot E_{\text{Ion}}}_{\text{Prozeßabhängig}} \quad (3.4)$$

angenommen werden. Hierbei muß für die Wahl von  $n$  der Bereich von  $q$  vor und nach dem Abtragmaximum unterschieden werden. Die monotone Funktion  $a$  ist Material- und Prozeßabhängig.

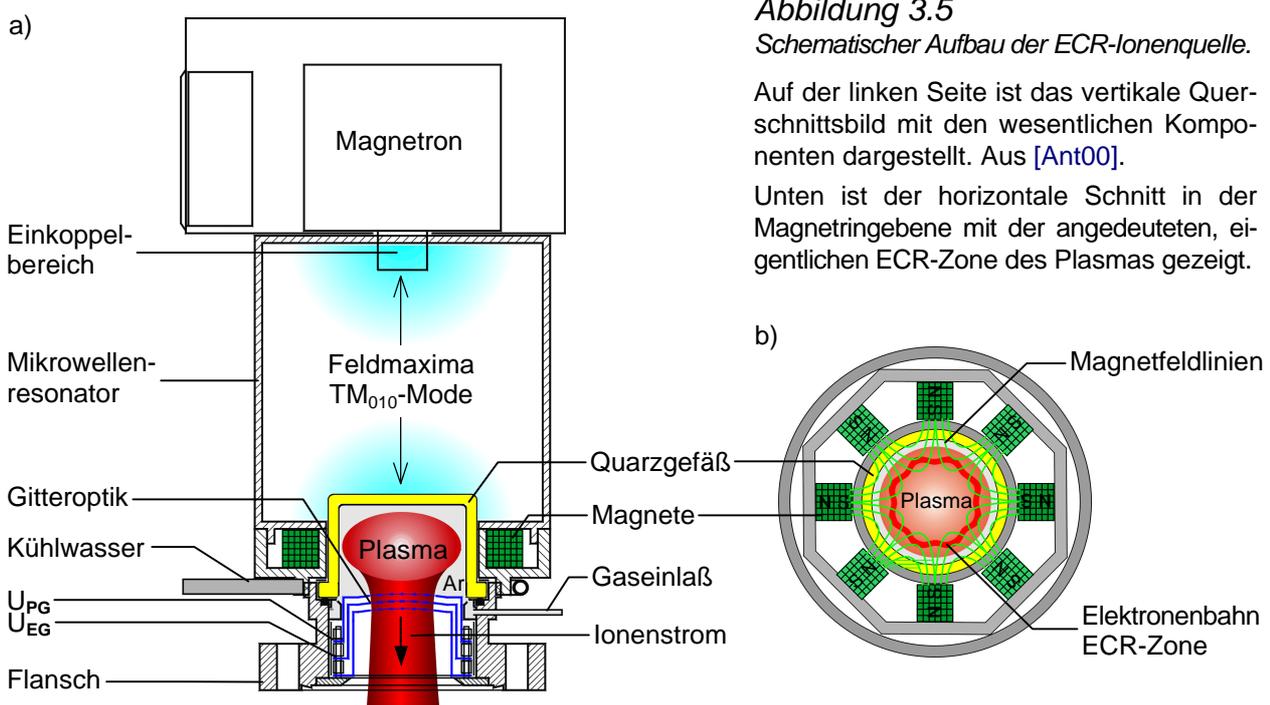
Um eine tiefergehende Schädigung des Probenmaterials zu verhindern, sind somit möglichst geringe Ionenenergien bei Einschlußwinkeln oberhalb des Abtragsmaximums zu wählen. Limitierender Faktor ist die hierdurch gleichzeitig abnehmende Abtragungsgeschwindigkeit.

## Aufbau und Betriebsparameter der Sputteranlagen

Ionen-Ätzanlagen standen für die Präparation innerhalb des UHV-Verbundsystems in zwei unterschiedlichen Ausführungen zur Verfügung.

Die erste Ionen-Ätzanlage ist Teil der XPS/UPS-Analysekammer (siehe Kapitel 3.2.1) und besteht aus einer kommerziellen Penning-Ionenquelle vom Typ PS-IQP10 der Firma Leybold-Hereaus [Ley85]. Der für die Abtragsrate relevante Parameter ist, entsprechend Gleichung (3.2), die Teilchenstromdichte  $j_{\text{ion}}$ , sie beträgt für diese Quelle etwa  $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einer mittleren Ionenenergie von 500eV. Durch diesen geringen Wert ergeben sich sehr lange Sputterzeiten, um den benötigten Materialabtrag zu erreichen (siehe Gleichung (3.4)). Für die zur Oberflächenpräparation angestrebten Ionenenergien unterhalb von 500eV sinken die erreichbaren Stromdichten noch weiter ab. Der Grund für die kleine Stromdichte liegt in der geringen Ionisations-effizienz  $n_{\text{Ar}^+}/n_{\text{Ar}}$  dieser Quelle.

Ein alternativer Quellentyp, der sich durch eine wesentlich höhere Ionisationseffizienz auszeichnet, wurde bereits in früheren Arbeiten der Gruppe Grenzflächenphysik vorgestellt und sukzessive verbessert [Löh92][Mit96][Tie98]. Das Arbeitsprinzip dieses Quellentyps besteht darin, mit einer hochfrequenten Mikrowellenstrahlung aus dem Sputtergas ein Plasma zu erzeugen und die positiven Gasionen über eine Potentialgitteroptik zu extrahieren. Da diese Eigenentwicklung für den Einsatz in Hochvakuumanlagen mit Basisdrücken von  $10^{-8}$  mbar konzipiert war, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma TecTra eine modifizierte UHV taugliche Version realisiert [Ant00].



**Abbildung 3.5**

Schematischer Aufbau der ECR-Ionenquelle.

Auf der linken Seite ist das vertikale Querschnittsbild mit den wesentlichen Komponenten dargestellt. Aus [Ant00].

Unten ist der horizontale Schnitt in der Magnetringlebene mit der angedeuteten, eigentlichen ECR-Zone des Plasmas gezeigt.

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der gruppeneigenen Hochvakuumversion. Die für die Ionisation des Gases notwendigen Mikrowellen werden durch ein handelsübliches Magnetron mit einer Frequenz von  $f_M = 2,45$  GHz erzeugt. Der sich anschließende Resonator ist so dimensioniert, daß sich entlang der Resonatorachse näherungsweise eine  $TM_{010}$  (transversal magnetische) Mode bilden kann, deren maximale Feldstärke in der Mitte der begrenzenden Resonatorwände liegt [Peh88]. Entsprechend bildet der eine Bereich maximaler Feldstärke den Einkoppelbereich des Magnetrons in den Resonator, in den anderen Bereich ragt das Ionisationsgefäß, welches das Sputtergas enthält. Innerhalb dieses Ionisationsgefäßes werden die Elektronen der Gasatome durch die Mikrowellenstrahlung angeregt. Einzelne Elektronen werden durch das Wechselfeld stark beschleunigt, so daß sie durch Stöße andere Gasatome ionisieren können. Da die Zahl der Elektronen und positiven Ionen gleich groß ist, verhält sich das gesamte Medium nach außen elektrisch neutral, es bildet somit ein Plasma. Eine Begrenzung der Ionisationseffizienz ist durch die Plasmafrequenz  $\omega_p$  der Elektronen gegeben :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2}{m_e \cdot \epsilon_0} n_e} \quad (3.5)$$

Hierbei sind  $e$ ,  $m_e$  und  $\epsilon_0$  Naturkonstanten,  $n_e$  ist die Elektronendichte des Plasmas ( $\cong n_{Ar^+}$ ). Da nur Mikrowellen der Frequenz :

$$f_M \geq \frac{\omega_p}{2\pi} \quad (3.6)$$

in das Plasma eindringen können, ergibt sich hieraus eine Obergrenze für die Ionendichte.

Eine weitaus größere Limitierung der Ionisationseffizienz ergibt sich jedoch aus der Zahl der pro freiem Elektron ionisierten Atome. Diese ist proportional zur mittleren Aufenthaltsdauer und kinetischer Energie der Elektronen sowie zur Dichte des Sputtergases.

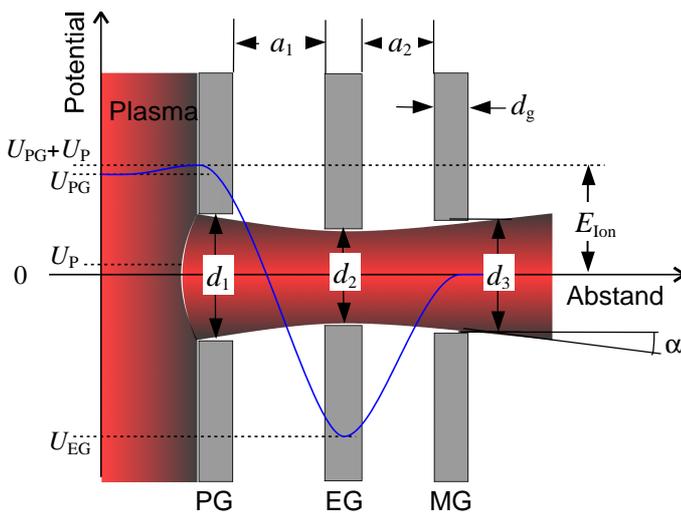
Durch eine radiale Anordnung von Magneten mit alternierender Polung senkrecht zur elektrischen Feldrichtung werden die Elektronen durch die Lorentz-Kraft auf Schraubenbahnen in der Magnetfeldebene gezwungen (siehe Abbildung 3.5). Die Umlauffrequenz der Elektronen in dieser Ebene ist durch die Larmor- oder auch Zyklotronfrequenz :

$$\omega_L = \frac{e}{m_e} |\vec{B}| \quad (3.7)$$

gegeben. In dem Bereich des Ionisationsgefäßes, in dem  $2\pi \cdot f_M \approx \omega_L$  gilt, kommt es zu einer resonanzartigen Anregung der Elektronen durch die Mikrowellen. Hieraus resultiert die Bezeichnung dieser Quellenart : ECR {engl.: electron cyclotron resonance}. Das entsprechende Magnetfeld muß in dieser ECR-Zone eine Größe von 0,0875T besitzen.

Durch den ECR-Effekt wird zum einen die mittlere Aufenthaltsdauer der Elektronen im Plasma vergrößert, zum anderen erhalten die Elektronen eine höhere kinetische Energie. Hieraus ergibt sich eine deutlich gesteigerte Ionisationseffizienz einer ECR-Quelle gegenüber einer Anordnung ohne zusätzliche Magnetfeldkopplung.

An das Ionisationsgefäß mit dem darin erzeugten Plasma schließt sich ein Potentialgittersystem, in Abbildung 3.5 blau eingezeichnet, an. Die Aufgabe des Gittersystems ist die gezielte Extraktion von Ionen aus dem Plasma. Eine Querschnittsansicht ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Das sich direkt an das Plasma anschließende Gitter wird dementsprechend als Plasmagitter bezeichnet. Da es im Idealfall die einzige leitfähige Kontaktfläche zum Plasma darstellt, kann hierüber das Grundpotential des Plasmas relativ zum Quellen-Massepotential eingestellt werden. Praktisch erfolgt diese Einstellung durch Anlegen einer positiven Spannung  $U_{PG}$  an das Plasmagitter. Um Ionen in ausreichender Zahl aus dem Plasma zu extrahieren, liegt an dem nächsten Gitter, dem Extraktionsgitter, eine relativ hohe negative Spannung  $U_{EG}$  an. Hierdurch werden die Ionen vom Plasmagitter zunächst in Richtung auf das Extraktionsgitter beschleunigt. Nach Passieren des Extraktionsgitters mit Annäherung an das dritte Gitter, das Massengitter, werden die Ionen wieder abgebremst. Der annähernde Potentialverlauf durch das Gittersystem wird in Abbildung 3.6 durch die blaue Linie angedeutet.



**Abbildung 3.6**

*Aufbau und Wirkungsweise der Dreigitteroptik.*

Die horizontale Achse bezeichnet den räumlichen Abstand der drei einzelnen Gitter: Plasmagitter (PG), Extraktionsgitter (EG) und Massengitter (MG).

$d_g$  bezeichnet die mittlere Dicke der Gitter,  $d_{1-3}$  den jeweiligen Lochdurchmesser.

$a_1$  und  $a_2$  sind die Abstände der Einzelgitter.

Auf der vertikalen Achse sind die jeweiligen Potentiale aufgetragen:  $U_P$  ist das Potential der Plasma-Randschicht,  $U_{PG}, U_{EG}$  die entsprechenden Potentiale der nachfolgenden Gitter,  $E_{Ion}$  die mittlere Ionenenergie in eV.

Die blaue Linie beschreibt den Potentialverlauf der Ionen entlang der Strahlachse.

Im Kontaktbereich des Plasmas mit dem Plasmagitter kommt es zu einem Elektronenverlust und damit zu einer relativ zum Gitterpotential positiven Aufladung des Plasmas in diesem Raumbe-  
reich [Hag95]. Da nun gerade diese Plasma-Randschicht Ursprung der extrahierten Ionen ist, muß die kinetische Energie  $E_{Ion}$  der Ionen nach Verlassen des Gittersystems um die der positiven Aufladung  $U_P$  durch das Plasma-Randpotential korrigiert werden :

$$E_{Ion} = e \cdot (U_P + U_{PG}) \quad (3.8)$$

Das Plasma-Randpotential beträgt für die hier verwendeten Quellen typischerweise 10 bis 20V. Der zweite beschreibende Parameter der extrahierten Ionen ist der resultierende Teilchenstrom  $I_{Ion}$ . Eine exakte Berechnung von  $I_{Ion}$  ist bisher nicht gelungen. Der Grund hierfür ist die Anzahl der unabhängigen Parameter, die auf den Teilchenfluß durch das Gittersystem Einfluß nehmen. Diese umfassen : die eingestellten Potentiale der Gitter, die exakten Dimensionen der Gitter und der

Durchlaßöffnungen, die Abstände der Gitter voneinander, den Ionenanteil sowie den Druckverlauf des Sputtergases durch das Gittersystem.

Eine Abschätzung über den maximal erreichbaren Strom folgt aus dem Gesetz von Child [Chi11]:

$$I_{\text{Ion}} \leq \frac{4e_0}{9} \sqrt{\frac{2e}{m_{\text{Ion}}}} \frac{\Delta U^{\frac{3}{2}}}{l^2} \quad (3.9)$$

mit :  $l = \sqrt{a_1^2 + \left(\frac{d_2}{2}\right)^2}$  ;  $\Delta U = U_{\text{PG}} - U_{\text{EG}}$  ;  $m_{\text{Ion}} = \text{Ionenmasse}$

Letztendlich für den Sputterprozeß von Interesse ist nicht der absolute Strom direkt nach den Gittern, sondern die reale Stromdichte in einem gegebenen Abstand :  $\vec{j}_{\text{Ion}}(\vec{r})$ .

Die Formgebung des Ionenstrahles (divergent, kollimiert oder fokussiert entsprechend  $\alpha$ ) sowie die Einstellung des Strahlprofils erfolgt über die Abmessungen der Gitteröffnungen  $d_{1-3}$ , die Gitterabstände  $a_1$  und  $a_2$  sowie den Krümmungsradius der Gitter. Genauere Betrachtungen zur Optimierung der Gitteroptik für spezielle Anforderungen können [Mit96], [Tie98] oder [Kle99] entnommen werden. Die hier verwendete plane Gitteroptik bewirkt einen leicht divergenten Ionenstrahl. Hierdurch wird am Probenhalter eine konstante Stromdichte  $|\vec{j}_{\text{Ion}}(\vec{r})|$  auf der gesamten Probenoberfläche gewährleistet, wie auch Abbildung 3.9b) zu entnehmen ist.

Der Hauptgrund für die Limitierung in der Vakuumtauglichkeit bei der beschriebenen ECR-Quelle liegt in der auf Viton basierenden Abdichtung des Ionisationsgefäßes gegenüber dem Resonator. Da der Resonator nicht zum evakuierten Anlagenteil gehört und das Ionisationsgefäß aufgrund erforderlicher Material- und Potentialeigenschaften isoliert mit den Anlagenwänden verbunden werden muß, stellte dies die für Hochvakuumeinsätze bis zu Drücken von  $10^{-9}$  mbar günstigste Lösung dar.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels ausgeführt, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma TecTra eine UHV taugliche Modifikation der ECR-Quelle entwickelt. Abbildung 3.7 zeigt das Ergebnis dieser Kooperation. Wesentliche Änderung ist die Übertragung der Mikrowellen aus dem Resonator über eine Antenne (Koaxialkabel) in den eigentlichen UHV-Teil der Ionenquelle. Hierdurch wurde das Problem der Abdichtung des Ionisationsgefäßes gegen den Außenbereich gelöst, da nun das komplette Gefäß vollständig im Vakuumbereich liegt.

Eine weitere Verbesserung erfuhr das Kühlsystem der Magnete sowie die direkte Gaszufuhr in das Ionisationsgefäß, welche bei der ersten kompakten Bauform seitlich über die Gitter erfolgen mußte [Tie98].

Ein weiterer erwünschter Effekt der indirekten Mikrowellenübertragung durch eine Antenne ist die Verlängerung der Bauform in den Vakuumanlagenbereich sowie der kleinere Durchmesser im Flanschbereich. In Abbildung 3.7 ist diese Verlängerung um 300mm in den Vakuumbereich dargestellt. In der Abbildung der Quelle ist am vorderen Ende das Gittersystem mit den 32 Löchern pro Gitter zu erkennen. Für den Gesamtaufbau der Präparationsanlage bedeutet diese Verlängerung, daß sich die maßgebliche Austrittsöffnung des Ionenstrahles in direkter Nähe der Probe be-

findet. Hierdurch kann die leicht divergente Strahlcharakteristik ohne einen merklichen Verlust an Stromdichte zu Gunsten der Strahlhomogenität in Kauf genommen werden (siehe Abbildung 3.9b).

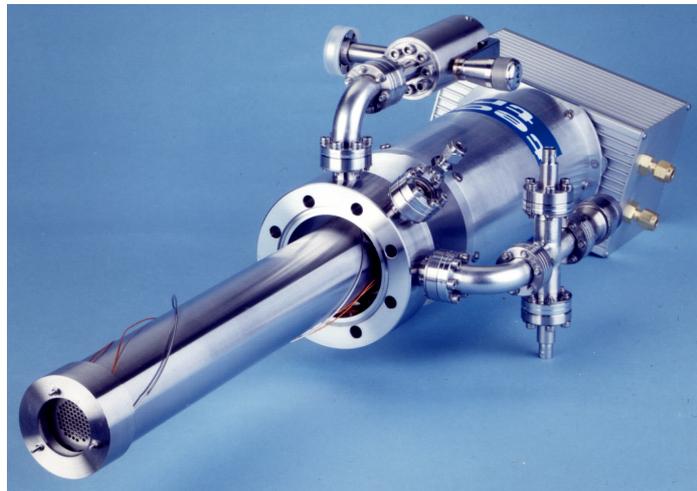
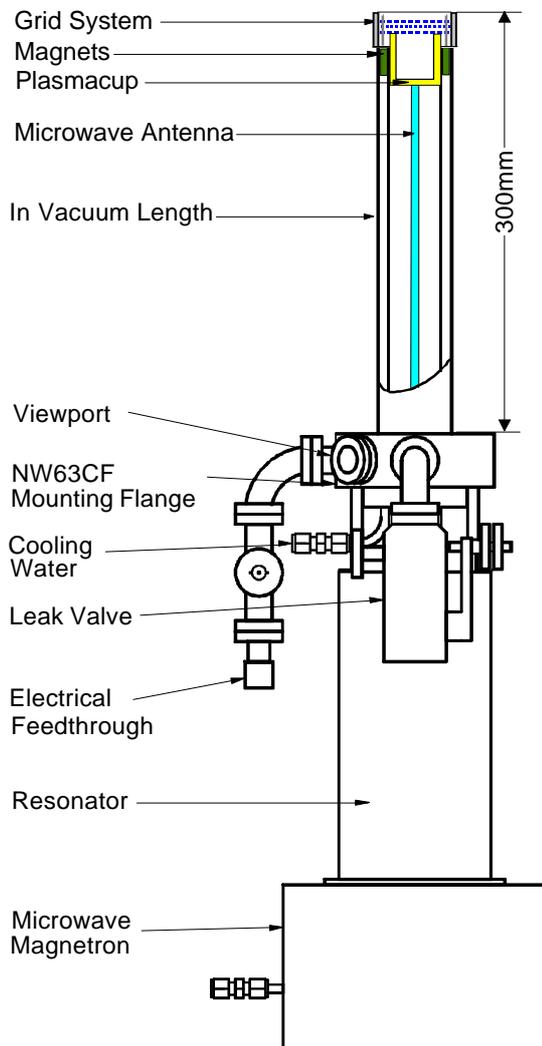


Abbildung 3.7

Schemazeichnung und Ansicht der in Kooperation mit der Firma TecTra [Tec99] gefertigten UHV- ECR-Ionenquelle.

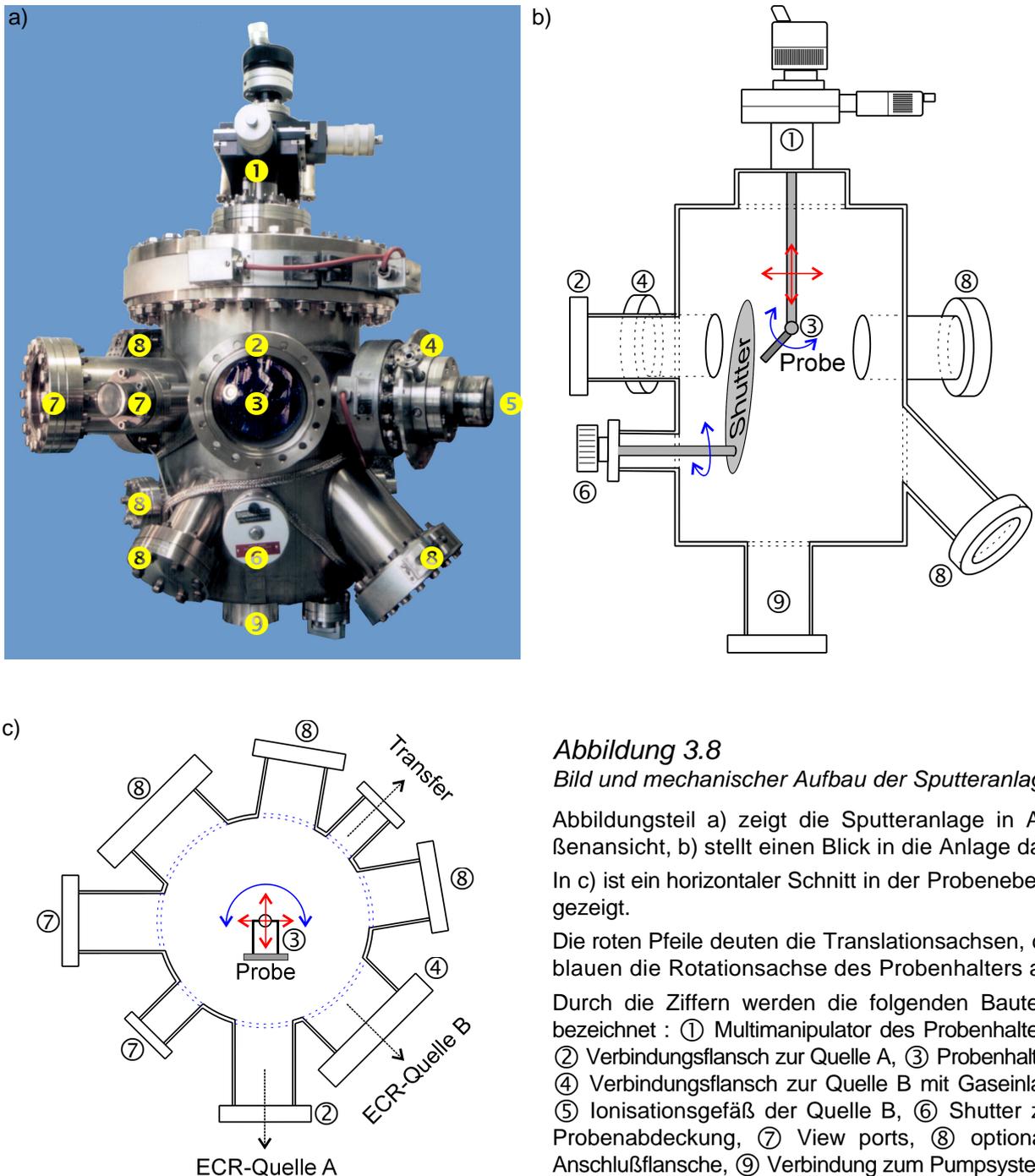
Das obere Bild zeigt die Quelle im ausgebauten Zustand; im vordersten Teil ist das Massengitter zu erkennen.

Links ist eine Schemazeichnung der Quelle mit den einzelnen funktionalen Gruppen dargestellt. Der obere Teil zeigt den Blick in den Vakuumteil der Quelle.

Durch die Übertragung der Mikrowellen von dem Resonator über eine Antenne in das Ionisationsgefäß konnte der heiße Plasmabereich weit in das geschlossene Vakuumsystem verlagert werden. Zudem wurde die Magnetskühlung und der Gaseinlaß in die Ionisationskammer verbessert. Aus [Ant00] mit graphischen Ergänzungen.

Der Aufbau der eigentlichen Sputterkammer ist in der Abbildung 3.8 gezeigt. Diese wurde für den Einsatz mehrerer Sputterquellen ausgelegt, so daß im Bedarfsfall mit unterschiedlichen Gasen simultan gearbeitet werden, oder, im Falle eines Sputterdepositionsprozesses (siehe [Mit96], [Tie98]) mit einer weiteren Quelle die Morphologie der Probe optimiert werden kann. Das kommerzielle Serienmodell der ECR-Quelle ist in der Abbildung als Quelle A bezeichnet. Quelle B ist der Prototyp, welcher sich konstruktiv noch von der späteren Version unterscheidet, jedoch im wesentlichen die gleichen Leistungsdaten aufweist. In Abbildung 3.8a ist die Ionisationskammer ⑤ und der Gaseinlaß ④ der Quelle B gut zu erkennen; das Magnetron mit dem Resonator wurde entfernt. Der vordere Flansch ② zeigt den Blick in die Kammer auf den Probenhalter ③ und den seitlich geschwenkten Faraday-Cup (siehe [Hag95] und [Tie98]), welcher zur Messung des Ionenstromes verwendet wurde. An diesen Flansch ist im Normalfall die Quelle A montiert. Über ein Abblendeblech {engl.: Shutter} ⑥ kann einer der Ionenstrahlen gezielt ausgeblendet werden. Der Probenhalter ist in der Orientierung vielseitig variabel, so daß der Einstrahlwinkel

der Ionen zur Kristallorientierung beliebig gewählt werden kann. Der Abstand der Probe von dem Gittersystem der Quelle beträgt je nach Orientierung des Halters 40 bis maximal 100mm.



Einige der verbliebenen freien Flansche sind mit Fenstern {engl.: view port} ⑦ versehen, um somit die Probenübergabe aus dem Transfer, Probenpositionierung und Strahljustierung zu vereinfachen. Im unteren Bereich der Anlage befindet sich der Anschluß zu dem Pumpsystem ⑨, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter mehrstufiger Vorpumpe. Die Druckmessung erfolgt im Hauptvakuum des Rezipienten über ein Ionisationsmanometer in Bayard-Alpert Bauart sowie über eine Penning-Röhre im Vorvakuumbereich.

In Abbildung 3.9 ist die gemessene Stromdichtecharakteristik auf der Probe für Argon als Sputtergas aufgetragen. Zu erkennen ist der nahezu konstante Verlauf der Stromdichte auf der Probe für das plane Gittersystem. Auffällig ist, daß der in Abbildung 3.9c) gezeigte Verlauf der Stromdichte nicht mit dem von Child für maximale Ströme angegebenen übereinstimmt.

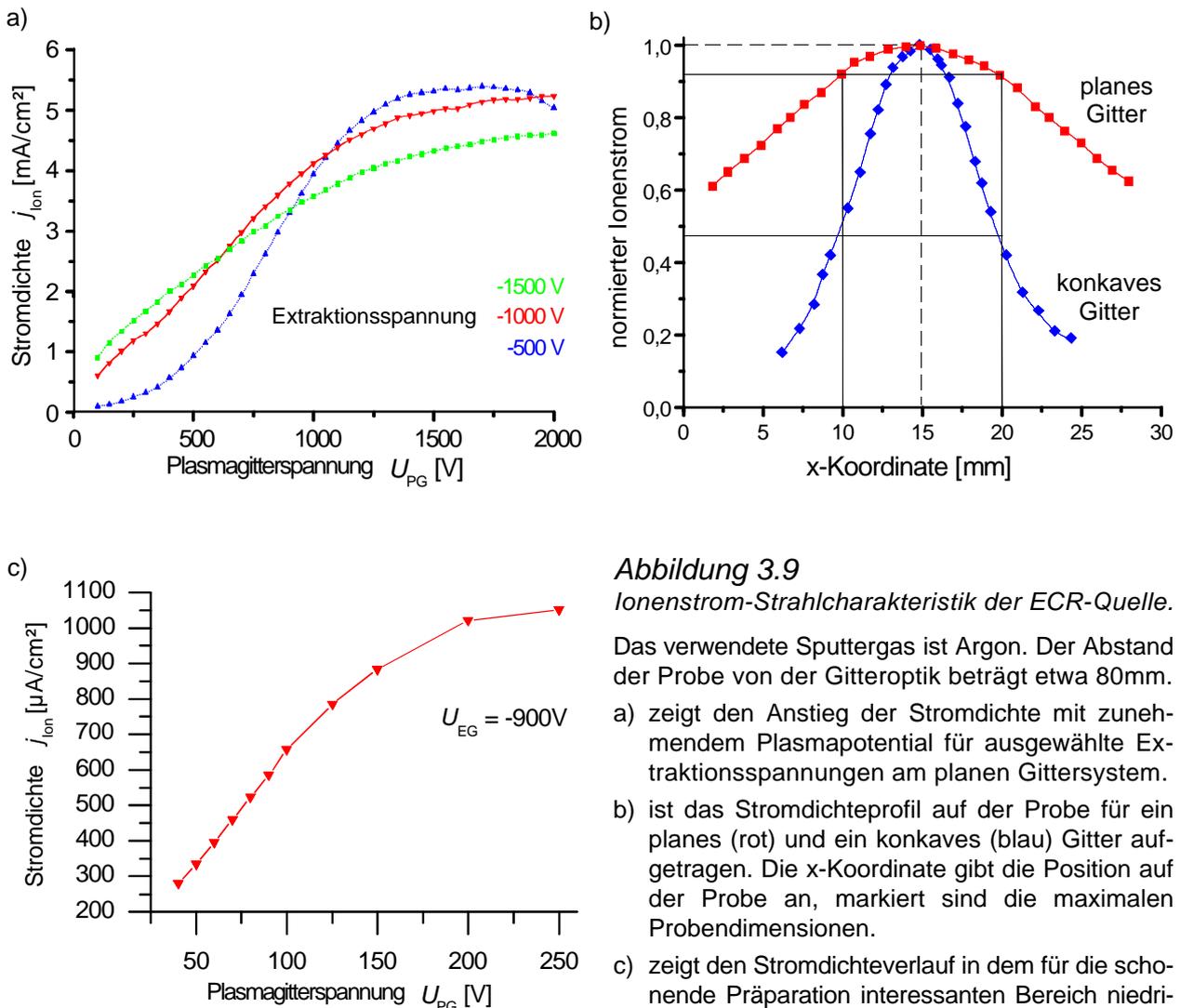


Abbildung 3.9

Ionenstrom-Strahlcharakteristik der ECR-Quelle.

Das verwendete Sputtergas ist Argon. Der Abstand der Probe von der Gitteroptik beträgt etwa 80mm.

- a) zeigt den Anstieg der Stromdichte mit zunehmendem Plasmapotential für ausgewählte Extraktionsspannungen am planen Gittersystem.
- b) ist das Stromdichteprofil auf der Probe für ein planes (rot) und ein konkaves (blau) Gitter aufgetragen. Die x-Koordinate gibt die Position auf der Probe an, markiert sind die maximalen Probedimensionen.
- c) zeigt den Stromdichteverlauf in dem für die schonende Präparation interessanten Bereich niedriger Ionenenergien mit dem planen Gittersystem.

Gemäß (3.9) sollte  $j_{\text{ion}}$  zumindest im Bereich niedriger Energien mit  $\Delta U^{3/2} = (U_{\text{PG}} + |U_{\text{EG}}|)^{3/2}$  ansteigen. Abbildung 3.9a zeigt, daß der auf der Probe gemessene Strom für kleine Extraktionsspannungen  $U_{\text{EG}}$  von  $\Delta U^{3/2}$  abweicht.

Nun ist der auf der Probe gemessene Strom der Ionen nicht der gesamte Strom, der durch das Plasmagitter in die Gitteroptik eintritt. Bedingt durch die resultierende Feldgeometrie und die räumliche Anordnung der Gitter(öffnungen) zueinander trifft ein Teil der beschleunigten Ionen auf das Extraktionsgitter und ist somit für die Strommessung auf der Probe nicht mehr zugänglich. Dieser Strom zwischen Plasma- und Extraktionsgitter wird als Fehlstrom  $I_{\text{F}}$  bezeichnet. Die funktionale Abhängigkeit dieses Fehlstromes von den Gitterspannungen ist derart, daß mit steigenden Spannungen an den Gittern der Strom zwischen den Gittern abnimmt, wie in

Abbildung 3.10 dargestellt. Diese Tendenz paßt sehr gut zu den in Abbildung 3.9a) gezeigten Verläufen der Stromdichte für unterschiedliche Extraktionsspannungen. Für niedrige bis mittlere Plasmaspannungen steigt der auf der Probe gemessene (integrale) Ionenstrom mit der am Extraktionsgitter anliegenden Spannung.

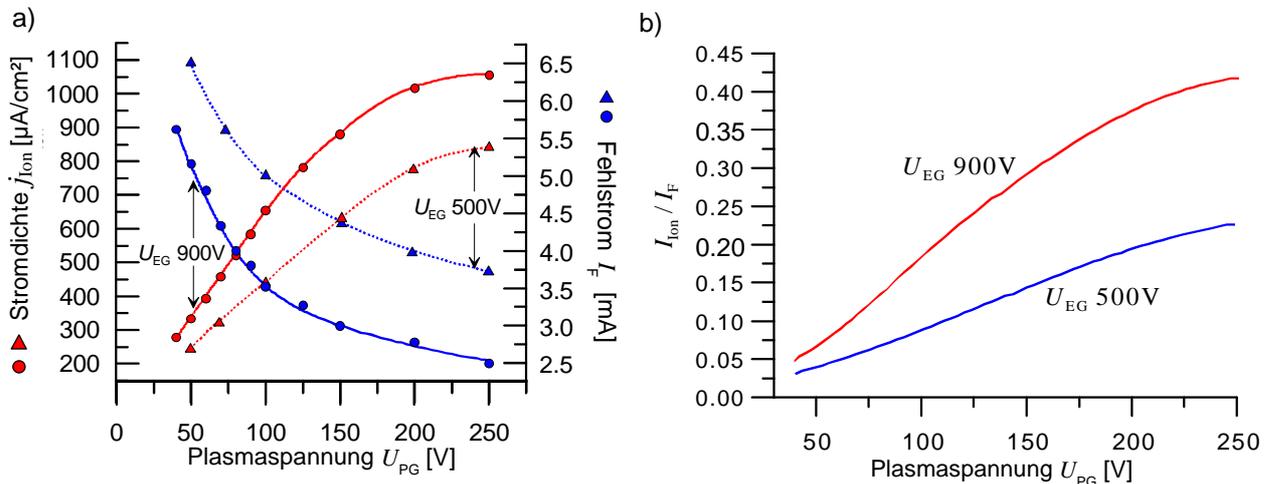


Abbildung 3.10

Strom- und Spannungsabhängigkeiten einer ECR-Quelle Typ A oder B im Bereich kleiner Ionenenergien.

Die aufgetragenen Werte gelten für die plane Dreigitteroptik mit einem axialen Probenabstand  $\approx 80\text{mm}$ .

- a) zeigt die absoluten Stromdichten und Fehlströme für Extraktionsspannungen von 500 und 900 Volt. Die eingezeichneten Kurvenverläufe veranschaulichen die Tendenz in dem Bereich kleiner Ionenenergien.  
 b) ist die graphische Darstellung des Quotienten aus dem Ionenstrom auf der Probe und dem Fehlstrom. Der angegebene Ionenstrom  $I_{\text{ion}}$  ist der integrale Betrag der Stromdichte über eine Probenfläche von  $1\text{cm}^2$ .

Die Reduktion des effektiven Ionenstroms auf der Probe durch den Fehlstrom an den Gittern für kleine Spannungen stellt für sich alleine genommen keine wesentliche Beeinträchtigung der Leistungscharakteristik dar; die resultierenden Stromdichten sind in jedem Fall für den angestrebten Sputterabtrag noch hoch genug. Ein erhebliches Problem hingegen ist der sekundäre Effekt dieses Fehlstromes : durch die auf das Extraktionsgitter auftreffenden Ionen kann Gittermaterial herausgeschlagen werden, ein unerwünschtes Sputtern innerhalb der Gitteroptik. Die Zahl der am Gitter abgesputterten Teilchen  $N_s^G$  kann als proportional zu  $I_F$  angenommen werden :

$$N_s^G \propto I_F \quad (3.10)$$

Diese weisen zwar eine weitaus größere Divergenz bei gleichzeitig geringerer kinetischer Energie als die Ionen auf, ein kleiner Teil  $N_p^G$  im Divergenzkegel  $\mathbf{a}'$  kann jedoch die Probe erreichen :

$$\int_{4p} N_s^G(\mathbf{j}) d\mathbf{j} \propto \int_{\mathbf{a}'} N_s^G(\mathbf{j}) d\mathbf{j} = N_p^G \quad (3.11)$$

Somit ist zu erwarten, daß bei kleinen Extraktionsspannungen und kleinen Ionenenergien Gittermaterial die Probe erreichen und dekorieren kann.

Weiterhin findet im Falle kleiner Ionenenergien, und somit auch kleiner Stromdichten, gemäß Gleichung (3.4) ein äußerst geringer „Wiederabtrag“ des Gittermaterials statt :

$$-\frac{dN_p^G}{dt} \propto j_{\text{Ion}} \cdot E_{\text{Ion}} \quad (3.12)$$

In Kapitel 6 wird gezeigt werden, daß für kleine Extraktionsspannungen tatsächlich eine kleine Menge des Gittermaterials - in diesem Fall Molybdän - auf den präparierten Proben gefunden werden konnte. Für hohe Extraktionsspannungen lag die Menge des abgeschiedenen Materials, sofern vorhanden, unter der Nachweisgrenze der Röntgenanalyse.

Allerdings führt diese Erhöhung der Extraktionsspannung zu einer Verbreiterung in der Energieverteilung der Ionen. Nach Messungen von [Kle99] liegt die Energieverbreiterung einer konkaven Dreigitteroptik für Extraktionsspannungen  $U_{\text{EG}} \lesssim 220\text{V}$  bei etwa 15eV und steigt für  $U_{\text{EG}} \gtrsim 650\text{V}$  auf 150eV an. Dies gilt unabhängig von der Höhe der Plasmaspannung  $U_{\text{PG}}$ . Hierdurch wird die nominell eingestellte Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$  zwar nicht beeinflusst, jedoch gibt es einen merklichen Anteil von Ionen mit Energien oberhalb von  $E_{\text{Ion}}$ .

Für eine plane Gitteroptik, wie hier verwendet, kann eine ähnliche Energieverbreiterung angenommen werden.

Als Leistungsdaten ergeben sich für beide Quellen (A und B) die folgenden Werte :

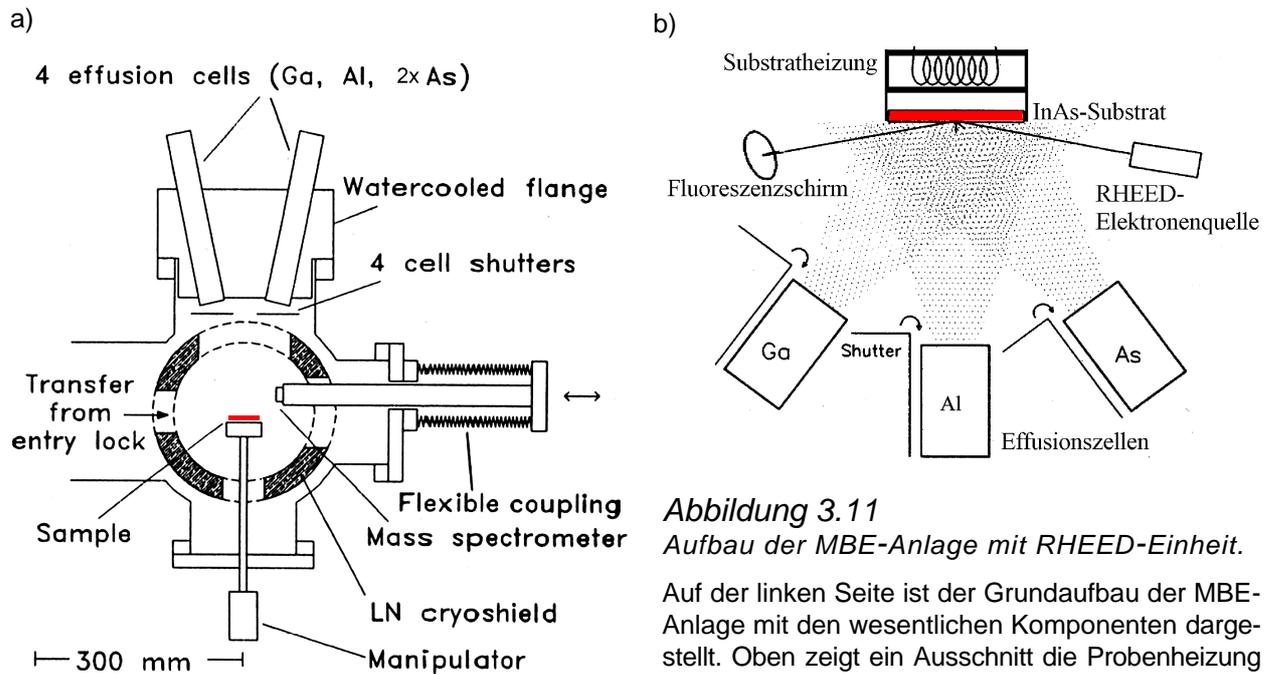
- optimaler Partialdruck des Sputtergases  $P_{\text{Ar}}$  :  $5 \cdot 10^{-4} \text{mbar}$ .
  - Typische Ionenstromdichten  $j_{\text{Ion}}$  :  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - 10 \text{mA}/\text{cm}^2$
  - Einstellbereich der Ionenenergien  $E_{\text{Ion}}$  :  $30\text{-}2000\text{eV}$ .
- bei kleinen Ionenenergien ( $<150\text{eV}$ ) gilt :
- für hohe Extraktionsspannungen  $>800\text{V}$  ist mit einer größeren Energieverbreiterung  $\approx 100\text{eV}$  zu rechnen, der Ionenstrom liegt tendenziell höher.
  - für kleine Extraktionsspannungen  $<250\text{V}$  liegt eine scharfe Energieverbreiterung  $\lesssim 20\text{eV}$  vor; bei geringen Stromdichten ist mit einer Implantation von Gittermaterial auf der Probe zu rechnen.

### 3.1.2 Molekularstrahlepitaxie-Anlage : Thermodesorption

Allgemeine Informationen zum Aufbau und Betrieb einer MBE-Anlage sind unter anderem bei [Woo85] zu finden.

Die für die Thermodesorption verwendete MBE-Anlage des UHV-Transfersystems wurde im Rahmen einer Doktorarbeit am Institut für Angewandte Physik in der Gruppe Grenzflächenphysik aufgebaut [Gol90] und im Rahmen einer zweiten Doktorarbeit für die Untersuchung des Wachstums und der Keimbildung von GaAs und AlGaAs Heterostrukturen optimiert [Hey94]. Für tiefergehende technische Informationen sei daher auf diese Arbeiten verwiesen.

Im folgenden wird auf die für den Thermodesorptionsprozeß entscheidenden Komponenten genauer eingegangen. Der grundlegende Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.11a) und b) gezeigt.



Aus vier einzelnen Verdampferzellen kann Material unabhängig verdampft werden. Die Regelung der einzelnen Materialflüsse kann auf zwei Arten erfolgen. Die primäre besteht in der Regelung der Verdampferzellentemperatur. Aus Eichmessungen ist das jeweilige Verhältnis von Flußrate  $J_x$  zu Zellentemperatur  $T$  bekannt. Hieraus ergeben sich die Flußratenfunktionen  $J_x(T)$  auf der Probe für jede einzelne Spezies. Eine Kontrolle der Partialdrücke, und somit auch der Flußraten, erfolgt über ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS). Die sekundäre Regelung der Materialflüsse auf die Probe erfolgt durch separate Shutter, mit denen die einzelnen Verdampferzellen innerhalb von 0,5 Sekunden geöffnet oder geschlossen werden können. Eine die Probe umgebende Kühlfalle {engl.: cryoshield} mit flüssigem Stickstoff verhindert das Auftreffen von vagabundierenden Teilchen während des Dampfprozesses auf die Probe.

Für die Druckmessung im Rezipienten stehen zwei Ionisationsmanometer in Extraktorbauweise zur Verfügung. Das Hauptpumpensystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter mehrstufiger Drehschieberpumpe.

Für eine in situ Kontrolle des Oberflächenzustandes der Probe ist eine Beugungseinrichtung für hochenergetische Elektronen {engl.: reflection high energy electron diffraction} (RHEED) eingebaut. Auf diese wird im Kapitel 3.2.2 näher eingegangen.

Die Probe befindet sich nach Übergabe aus dem Transfersystem auf einem Probenhalter, der eine Rotation von  $180^\circ$  um die Probennormale (z-Achse), sowie eine Hub von  $\pm 8\text{mm}$  entlang der Probennormalen ermöglicht. Weiterhin sind Translationen um  $\pm 7\text{mm}$  entlang der Oberflächenachsen (xy-Achsen) möglich.

Für MBE-Prozesse ist eine Regelung der Probentemperatur notwendig. Diese Regelmöglichkeit ist, neben der Möglichkeit Arsen aufzudampfen, der Hauptgrund für die Verwendung der MBE-Anlage zur Thermodesorption. Der Aufbau des Probenhalters ist in Abbildung 3.12a) bis c)

dargestellt. Dieser ist, um den thermischen Anforderungen gerecht zu werden, komplett aus Tantal und Molybdän aufgebaut [Gol90]. Die Heizung der Probe erfolgt über ein Heizelement, welches aus pyrolytischem Bornitrid (PBN) mit eingesetzten Tantal-Heizdrähten besteht. Das Heizelement ist in der vorliegenden Form für Temperaturen bis 850°C ausgelegt [Hey94][Tfr98].

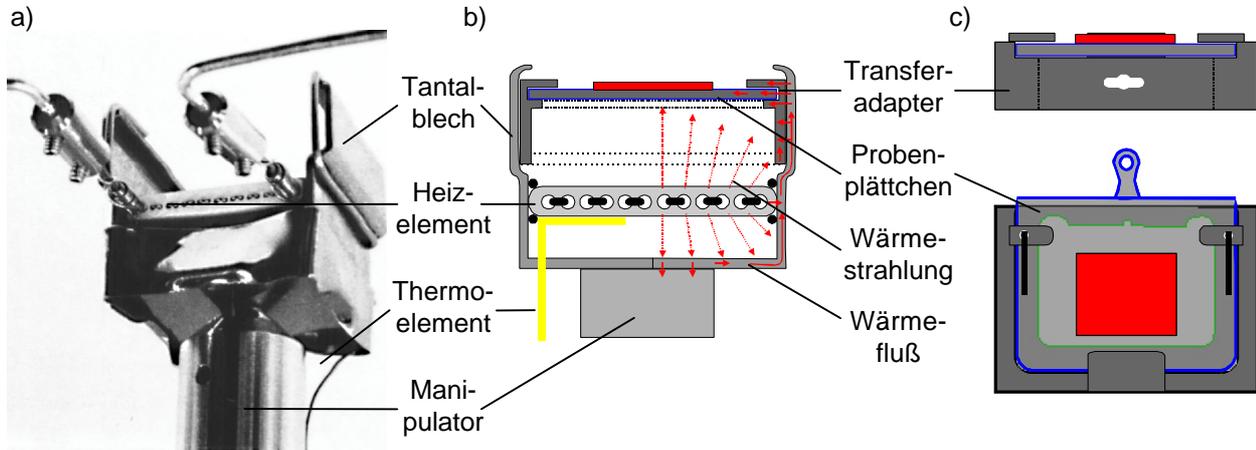


Abbildung 3.12

Probenhalter der MBE-Anlage in fotografischer und schematischer Ansicht sowie Probentransferadapter.

- a) zeigt ein Foto des Probenhalters ohne eingesetzten Transferadapter [Gol90].
- b) ist eine Querschnittsansicht mit Transferadapter. Die roten Pfeile symbolisieren den Wärmetransport durch Strahlung und Fluß von dem Heizelement durch den Transferadapter in das Probenplättchen.
- c) stellt die Ansicht und Aufsicht des Transferadapters dar. Das Probenplättchen ist durch eine blaue Umrandung hervorgehoben. Beide bestehen aus gefrästem Molybdän. Die in schwarz eingezeichneten Halteklammern zum Anpressen der Plättchen sind optional und nicht bei allen Adaptern vorhanden.

Zur Messung der Temperatur befindet sich ein NiCr/Ni-Mantelthermoelement im direkten Kontakt mit dem Heizelement. Eine Bestimmung der tatsächlichen Probentemperatur, ausgehend von der gemessenen Temperatur des Heizelementes, stellt ein Problem dar. Die Gründe hierfür werden im folgenden anhand einer Betrachtung der Wärmeverteilung skizziert.

Die primäre Heizwirkung besteht im stationären Fall in der Wärmeeinstrahlung auf die Rückseite des Probenplättchens :

$$\frac{dQ_{hp}}{dt} = C_{hp} \cdot A \cdot (T_h^4 - T_p^4) \quad (3.13)$$

Hierbei ist  $C_{hp}$  die Strahlungsaustauschzahl (geometrie- und materialabhängig),  $A$  die Oberfläche des Heizelementes unter dem Probenplättchen und  $T_h$  sowie  $T_p$  die jeweiligen Temperaturen. Nimmt man vereinfachend an, daß das Probenplättchen parallel zum Heizelement verläuft und die selbe Fläche besitzt, so ergibt sich für  $C_{hp}$  :

$$C_{hp} = \frac{s}{\frac{1}{e_h} + \frac{1}{e_{Mo}} - 1} \quad (3.14)$$

mit :  $s = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  ;  $e_h \approx 0,9$  ;  $e_{Mo}(T) = 4 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,056$   $|_{300 < T < 1000}$  [VDI88][VDI97].

Für die Emissionsverhältnisse  $\mathbf{e}_h$  und  $\mathbf{e}_{Mo}$  wurde angenommen, daß die Näherung eines grauen Strahlers im betrachteten Temperaturbereich von 100-800°C hinreichend genau ist.

Für die restlichen Bereiche des Transferadapters gilt der Zusammenhang [Els85] :

$$\frac{dQ_{hx}}{dt} = \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_h \cdot \mathbf{e}_{Mo} \cdot (T_h^4 - T_x^4)}{1 - (1 - \mathbf{e}_h)(1 - \mathbf{e}_{Mo}) \cdot \mathbf{j}_{hx}} \quad (3.15)$$

wobei  $x$  die einzelnen jeweils einheitlich orientierten Flächen des Transferadapters beziffert. Die Geometrieabhängigkeit wird über das Winkelverhältnis  $\mathbf{j}_{hx}$  berücksichtigt. Es gilt [Els85] :

$$\mathbf{j}_{hx} = \frac{1}{\mathbf{p} \cdot A} \iint_{A_x} \frac{\cos \mathbf{b} \cdot \cos \mathbf{b}_x}{|\vec{s}|^2} dA dA_x \quad (3.16)$$

mit :  $A_x$  = Fläche des  $x$ -Elementes ;  $\vec{s}$  = Verbindungsvektor der Flächennormalen ;

$\mathbf{b}$  und  $\mathbf{b}_x$  = Winkel zwischen den Flächennormalen und  $\vec{s}$ .

Bei den einfachen geometrischen Bedingungen - senkrechte oder parallele Flächen - können die nach relativen Abmaßen parametrisierten Werte für die  $\mathbf{j}_{hx}$  Standardwerken der Wärmeberechnung entnommen werden [VDI88][VDI97]. Für den kompletten Transferadapter ergibt sich damit eine Wärmeeinstrahlung von :

$$\frac{dQ_{ht}}{dt} = \sum_x \frac{dQ_{hx}}{dt} = \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_h \cdot \mathbf{e}_{Mo} \cdot (T_h^4 - T_x^4)}{1 - 0,6 \cdot (1 - \mathbf{e}_h)(1 - \mathbf{e}_{Mo})} \quad (3.17)$$

Durch Wärmeabstrahlung des Plättchens von der Oberseite und durch einen Wärmefluß zwischen dem Transferadapter über die Kontaktfläche stellt sich ein stationärer Zustand ein; dieser definiert die Temperatur  $T_p$  des Probenplättchens und damit auch der Probe :

$$\frac{dQ_{hp}}{dt} + \frac{dQ_{ht}}{dt} = - \frac{dQ_{ps}}{dt} \quad (3.18)$$

Der Wärmefluß zwischen Transferadapter und Probenplättchen kann näherungsweise durch :

$$\frac{dQ_{hp}}{dt} = \mathbf{a} \cdot (T_h - T_p) \cdot A_{eff} + \mathbf{e}_h \cdot \mathbf{e}_{Mo} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{j}_{hp} \cdot (T_h^4 - T_p^4) \cdot (A_o - A_{eff}) \quad (3.19)$$

mit :  $\mathbf{a} = -\mathbf{I} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{A_{eff}} \Delta T^{-1}$  als effektivem Wärmeübergangskoeffizient im Kontaktbereich

beschrieben werden [VDI88]. Hierbei ist  $A_{eff}$  die effektive Kontaktfläche,  $A_o$  die effektive Oberfläche des Kontaktbereiches und  $\mathbf{I}$  die Wärmeleitfähigkeit oder auch Wärmeleitzahl.  $\mathbf{I}_{Mo}$  hat einen Wert von  $1,38 \text{WK}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Für  $\mathbf{j}_{hp}$  kann hier nur ein Mittelwert im Bereich von 0,5 bis 0,8 angenommen werden. Die offensichtliche Unsicherheit bei der expliziten Bestimmung des Wärmeflusses resultiert aus der Unbestimmtheit der relevanten Flächen.

Die Temperatur des Transferadapters muß hierbei noch um den Wärmefluß aus dem Tantalblech

korrigiert werden. Die Wärmeeinstrahlung in das Tantalblech berechnet sich analog zu (3.15) und (3.16) mit  $\mathbf{j} = 1$ ,  $I_{Ta} = 0,575 \text{WK}^{-1} \text{cm}^{-1}$  und  $e_{Ta} \gtrsim 0,1$  für nicht polierte Oberflächen [VDI88]. Die resultierende Temperatur muß wiederum um die Wärmeabstrahlung in den Außenbereich und den Wärmefluß entsprechend (3.19) über die Kontaktfläche zum Heizelement und den Manipulator korrigiert werden :

$$\frac{dQ_{hTa}}{dt} + \frac{dQ_{Tat}}{dt} = -\frac{dQ_{hs}}{dt} - \frac{dQ_{TaM}}{dt} \quad (3.20)$$

Die Temperatur des Heizelementes ist über das kontaktierte Thermoelement ausreichend genau bekannt. Die meisten Parameter ( $e_i$ ,  $I_i$  und  $\mathbf{j}_{ij}$ ) sind analytisch nicht exakt bestimmbar, variieren aber kaum für unterschiedliche Adapter und Probenplättchen. Unbestimmbar sind weiterhin die relevanten Flächen  $A_o$  und  $A_{eff}$  in den Kontaktbereichen vom Tantalblech zum Transferadapter und zum Probenplättchen. Hierin liegt die Unsicherheit bei der Übertragung der am Heizelement gemessenen Temperatur auf die reale Probenoberfläche. Diese Flächen variieren nicht nur für unterschiedliche Kombinationen von Transferadapter und Probenplättchen, sondern auch für identische vor und nach Entnahme und Rückführung des Probenplättchens.

Anstelle einer exakten, äußerst komplexen Übertragungsfunktion mit nicht zugänglichen Parametern wird üblicherweise eine einfache empirische Form zur Korrektur der gemessenen Temperatur  $T_h$  verwendet :

$$T_p = T_u + c(T_h, \dot{T}_h) \cdot (T_h - T_u) \quad (3.21)$$

mit :  $T_u =$  Umgebungstemperatur ;  $\dot{T}_h = \frac{dT_h}{dt}$

$c(T_h, \dot{T}_h)$  ist eine Korrekturfunktion, die für kleine Änderungen von  $T_h$  als konstanter Korrekturwert  $c$  gesetzt werden kann. Für große Änderungen weicht  $c(T_h, \dot{T}_h)$  zunehmend asymmetrisch, dem Vorzeichen von  $\dot{T}_h$  entsprechend, von dem linearen Wert  $c$  ab.

Die Bestimmung des Korrekturwertes erfolgt über eine Messung der Oberflächentemperatur der Probe mittels eines Pyrometers. Für stationäre Zustände und kleine Temperaturänderungen konnte ein linearer Zusammenhang zwischen  $T_h$  und  $T_p$  nachgewiesen werden. Der Absolutwert von  $c$  variiert für verschiedene Probenmontierungen mit dem Adapter zwischen 0,72 und 0,82.

Die geschilderten Probleme gelten entsprechend für alle Anlagen mit indirektem Temperaturmeßverfahren. Die Unsicherheit des Korrekturwertes erscheint relativ groß, wird aber tendenziell von anderen Autoren für den Fall eines Probenwechsels ohne erneute Kalibrierung bestätigt [Ave91][Eke95]. Eine vergleichende Übersicht aller gängigen Temperaturmeßverfahren kann [Chi00] entnommen werden. Geringere Unsicherheiten werden nur erreicht, wenn bei definierten Temperaturen auf einer Probenoberfläche Effekte, wie zum Beispiel Rekonstruktionswechsel, auftreten und meßbar sind. Hier sind durch die zusätzlichen Referenzpunkte an der aktuellen Probe Genauigkeiten bei absoluten Temperaturmessungen von  $\pm 2^\circ\text{C}$  über den erfaßten Temperaturbereich für quasi-stationäre Zustände möglich [Ave91][Eke95][Jun96].

### 3.2 Analysemethoden und -anlagen

In diesem Kapitel werden die verwendeten Analysemethoden und -verfahren, sowie die jeweils dazugehörigen Anlagen vorgestellt.

#### 3.2.1 Chemische Analyse : PES (XPS, UPS)

Die Analyse der chemischen Struktur der Probenoberflächen erfolgte mittels der Photoelektronenspektroskopie.

Unter Photoelektronenspektroskopie {engl.: photoelectron spectroscopy} (PES) versteht man die Messung der spektralen Energieverteilung von Elektronen, die mittels Photoeffekt durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung (Photonen) von einer Probe emittiert werden.

Je nach Energie der Photonen spricht man von Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie {engl.: ultra-violet induced photoelectron spectroscopy} (UPS) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie {engl.: X-ray induced photoelectron spectroscopy} (XPS).

Der allgemeine Anregungs- und Analysemechanismus ist in Abbildung 3.13a) und b) dargestellt.

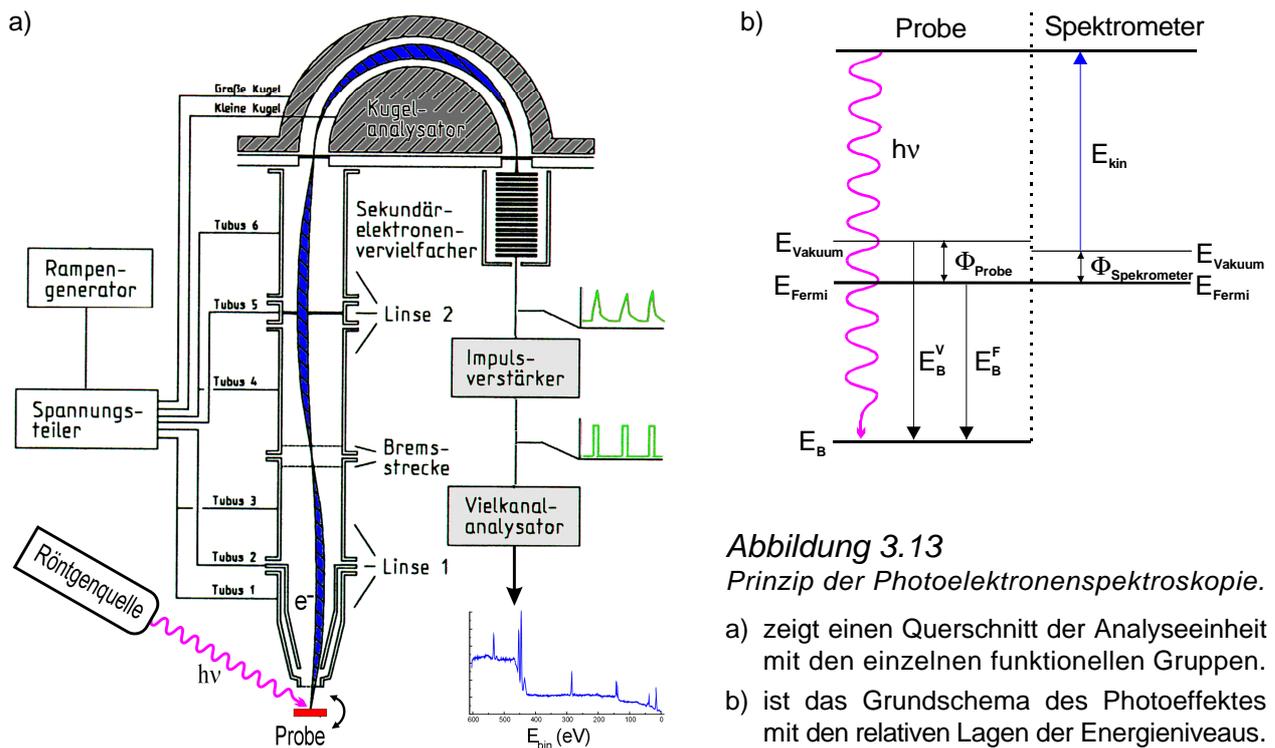


Abbildung 3.13  
Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

- a) zeigt einen Querschnitt der Analyseeinheit mit den einzelnen funktionellen Gruppen.
- b) ist das Grundschaema des Photoeffektes mit den relativen Lagen der Energieniveaus.

Die grundlegende Gleichung der Photoelektronenspektroskopie lautet :

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_{eff} \tag{3.22}$$

Hierbei ist  $E_{kin}$  die gemessene kinetische Energie des Elektrons,  $h\nu$  die Energie des Photons,  $E_B^F$  die Bindungsenergie im Festkörper und  $\Phi_{eff}$  eine effektive Austrittsarbeit.

Es ist also möglich, durch Messung der kinetischen Energie der Elektronen unter Kenntnis der anregenden Photonenenergie und der effektiven Austrittsarbeit eine spektrale Verteilung der

Bindungsenergien zu erhalten. Der tatsächliche Photoemissionsprozeß ist ein komplizierter Vielteilchenprozeß, kann aber in drei grundlegende Schritte unterteilt werden [Ber64][Lüt93]:

1. Die optische Anregung des Elektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand.
2. Eine Wanderung des angeregten Elektrons durch den Festkörper und zur Oberfläche.
3. Der Austritt des Elektrons aus dem Festkörper.

Diese Schritte sollen hier nicht erschöpfend, sondern in einem für das Verständnis hinreichendem Maße betrachtet werden.

Der erste Schritt ist rein quantenmechanisch zu behandeln. Die primäre Information hieraus betrifft die Energieverteilung der emittierten Elektronen :

$$n(E_{kin}, \hbar\mathbf{m}, E_i) \propto n(E_i) \cdot n(E_f) \cdot |\bar{\mathbf{S}}|^2 \quad (3.23)$$

$n(E_i)$  und  $n(E_f = E_{kin})$  sind hierbei die Zustandsdichten des Grund- und Endzustandes,  $\bar{\mathbf{S}}$  ist das mittlere Dipolmatrixelement für die Photoionisation [Smi71]. Dieser einfache Zusammenhang gilt exakt nur für einen Winkel von  $54,7^\circ$  zwischen dem Wellenvektor der Photonen  $\vec{k}_g$  und der Detektionsrichtung der Elektronen [Sch98].

In dem zweiten Schritt werden die möglichen Anregungs- und Streuprozesse des Elektrons im Festkörper berücksichtigt. Diese erstrecken sich über das komplette Spektrum der Elektron-Elektron, Elektron-Phonon und Elektron-Plasmon Wechselwirkungen [Hen91]. Schlüsselparameter ist hierbei die inelastische mittlere freie Weglänge {engl.: *inelastic mean free path*} (IMFP)  $l_i$  eines Elektrons. Sie gibt an, welche mittlere Strecke das Elektron zwischen zwei inelastischen Stößen zurücklegen kann. Für die Intensität der Elektronen ergibt sich somit eine wegabhängige Dämpfung der Form :

$$n_i(l) = n(E_{kin}, \hbar\mathbf{m}, E_i) \cdot e^{-\frac{l}{l_i}} \quad (3.24)$$

Die Abhängigkeiten von  $l$  sind äußerst komplex und betreffen die kinetische Energie  $E_{kin}$  des Elektrons sowie die gesamten lokalen Materialeigenschaften im Festkörper [Tan93].

Zusammen mit den bisher unberücksichtigten elastischen Wechselwirkungen ergibt sich eine energie- und materialabhängige Abschwächungslänge (AL) der Photoelektronen [Pov88], welche für den Festkörper etwa 20-30% unter der IMFP liegt. Für oberflächennahe Bereiche von wenigen Nanometern geht der Beitrag der elastischen Wechselwirkungen gegen Null. Die material-spezifischen Parameterwerte von AL und IMFP für die vorkommenden Verbindungen können [Sch98] und [Her97] entnommen werden.

Ein wichtiger Spezialfall ist die dünne teilweise oder komplette Bedeckung eines Festkörpers mit einem anderen Material. Hier läßt sich, unter Kenntnis der spezifischen Dämpfungsgrößen AL beziehungsweise IMFP, aus den relativen Intensitäten charakteristischer Energien auf die dicke der Bedeckungsschicht zurückrechnen. Die Empfindlichkeit kann deutlich erhöht werden, wenn zusätzlich die effektive Austrittstiefe der Photoelektronen durch eine Variation des Detektionswinkels relativ zur Oberflächennormalen verändert wird. Dieses Verfahren wird als winkelaufgelöste

Photoelektronenspektroskopie {engl.: angle resolved photoelectron spectroscopy} (ARPES) bezeichnet. Die meßbare Gesamtintensität einer Schicht der Tiefe zwischen  $a$  und  $b$  ergibt sich unter Berücksichtigung des Detektionswinkels  $\alpha$  zur Oberflächennormalen durch Integration von (3.24) :

$$I_{ab}^i = I_V^i \int_0^{b-a} e^{-\frac{z}{l \cdot \cos \alpha}} dz \cdot e^{-\frac{a}{l' \cdot \cos \alpha}} \quad (3.25)$$

wobei gilt :

$$I_V^i \propto \int_{V_{ab}} dn(E_{kin}, \hbar \mathbf{m}, E_i) = \frac{N_i}{\cos \alpha}$$

mit :  $N_i$  = Gesamtanregung im Volumenelement  $V_{ab}$  ;  $I'$  für die Schicht oberhalb von  $a$  .

Hieraus folgt die abschließende Gleichung für die meßbare Intensität eines Anregungszustandes  $i$  in einer Schicht der Dicke  $b - a$  mit einer Überdeckung  $q$  unter dem Detektionswinkel  $\alpha$  :

$$I_{ab}^i \propto N_i \cdot I \cdot \left(1 - e^{-\frac{b-a}{l \cdot \cos \alpha}}\right) \cdot \left((1-q) + q \cdot e^{-\frac{a}{l' \cdot \cos \alpha}}\right) \quad (3.26)$$

Entsprechende Spezialfälle ergeben sich für  $a \rightarrow 0$  (reines Oberflächensignal) und  $b \rightarrow \infty$  (Festkörpersignal). Es kann somit über die Messung der winkelabhängigen Dämpfung eines Festkörpersignals oder aus der direkten Variation eines Oberflächensignals mit dem Winkel auf die mittlere Dicke  $a$  einer überdeckenden Schicht  $I'$  geschlossen werden. Im Falle einer nicht vollständig geschlossenen Schicht ergibt sich statt der mittleren Schichtdicke  $a$  eine Äquivalenzschichtdicke  $\tilde{a}$ , die über den Bedeckungsgrad  $q$  mit der mittleren Höhe der Schichtteile in der Form  $\tilde{a} = a \cdot q$  verknüpft ist.

Der dritte Schritt ist der Übergang des angeregten Festkörperelektrons zum freien Elektron mit der Energie  $E_{kin}$ . Hierbei muß die Verschiebung um die effektive Austrittsarbeit  $\Phi_{eff}$  gemäß Gleichung (3.22) berücksichtigt werden. Die Größe von  $\Phi_{eff}$  ist anlagen- und probenspezifisch (siehe Abbildung 3.13b), stellt aber für jede Messung eine Konstante dar. Durch Identifikation einer bekannten Anregungslinie  $i$  kann die relative Verschiebung des Gesamtspektrums leicht korrigiert werden. Bei dem Austritt des Elektrons aus der Oberfläche bleibt die zur Oberfläche parallele Wellenvektorkomponente  $\vec{k}_{\parallel}$  erhalten. Somit läßt sich mit  $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} \sin \alpha$  die Bandstruktur parallel zur Oberfläche aus den gemessenen Energien und Winkeln berechnen.

Die absoluten Lagen der gemessenen Energieniveaus  $E_i$ , also der Bindungsenergien der Elektronen  $E_B^F$  in den Atomen, geben zunächst nur Aufschluß über die beteiligten Elemente. Durch eine chemische Verbindung der Atome untereinander kommt es aufgrund der geänderten Elektronenkonfiguration im Valenzbereich zu charakteristischen Verschiebungen  $dE_c$  der kernnahen Niveaus :

$$E'_i = E_i + dE_c \quad (3.27)$$

Anhand der Größe dieser Verschiebung kann, ausgehend von Referenzmessungen, auf die Art der Bindung(en) zurückgeschlossen werden.

Über diese rein qualitative Analyse hinaus sind durch Vergleich der relativen Intensitäten unter Berücksichtigung der in 2. angestellten Überlegungen bezüglich des Signaluntergrundes aus den

inelastischen Sekundärstreuungen und der Intensitätsabschwächung der eigentlichen Energielinien auch Aussagen bezüglich der quantitativen Verteilung der Elemente und ihrer Verbindungen möglich. Die Photoelektronenspektroskopie als flächenintegrales Meßverfahren bietet unter günstigen Umständen gemäß (3.26) die Möglichkeit zu quantitativen Analysen mit einer hohen vertikalen Auflösung der oberflächennahen Bereiche.

Die apparative Umsetzung der XPS- und UPS-Messungen erfolgte mit dem in Abbildung 3.14 gezeigten Anlagenteil des UHV-Verbundsystems. Hierbei handelt es sich im Grundaufbau um eine ESCA-Anlage {engl.: *e*lectron *s*pectroscopy for *c*hemical *a*nalysis} der Firma Leybold-Heraeus. Für die XPS-Untersuchungen stand zur Anregung eine Röntgenquelle vom Typ RQ 20/38C zur Verfügung. Diese kann zwei Röntgenlinien emittieren :  $\text{Al K}_\alpha$  mit einer Energie von 1486,6eV und einer Halbwertsbreite von 0,85eV, sowie  $\text{Mg K}_\alpha$  mit einer Energie von 1253,6eV und einer Halbwertsbreite von 0,7eV. Die UPS-Messungen wurden mit Energien von 21,22eV ( $\text{He I}_\alpha$ ) und

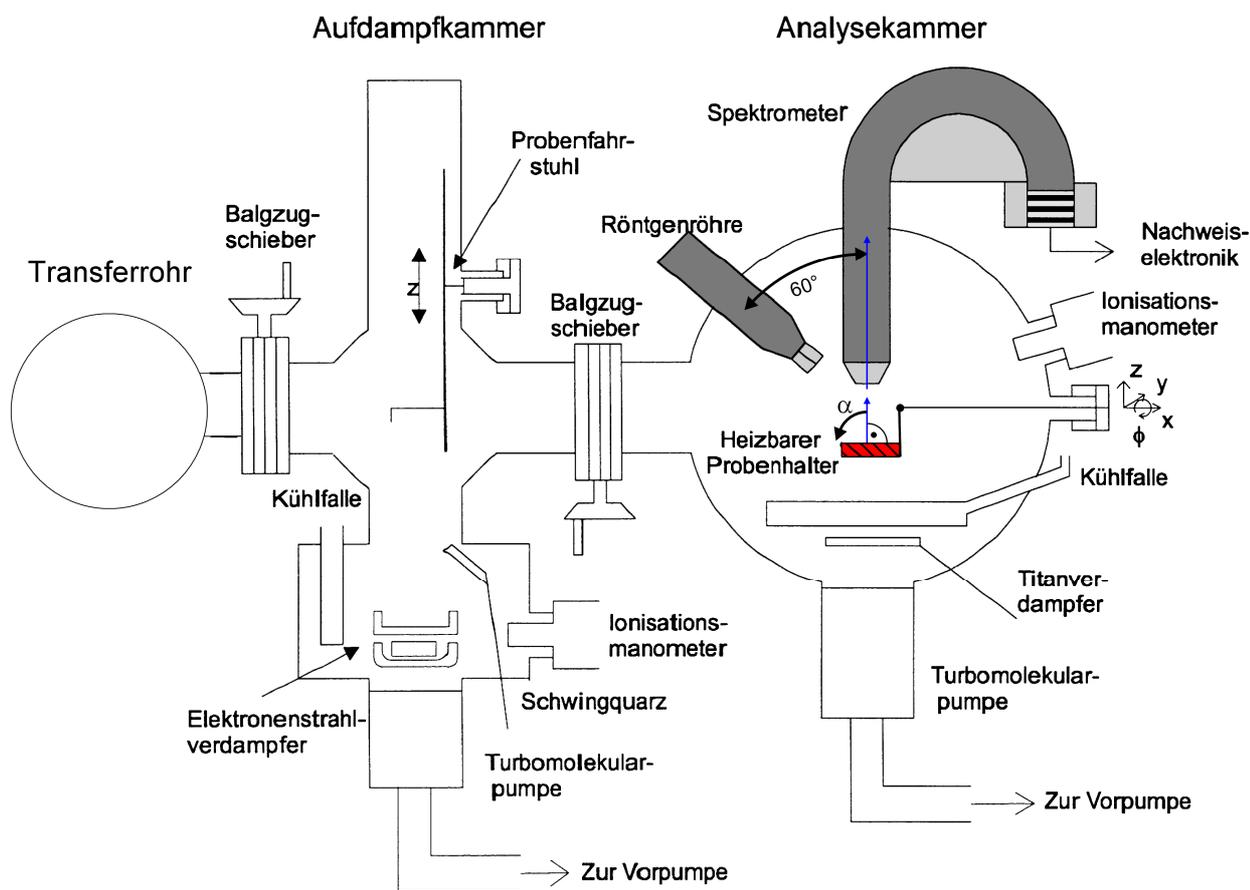


Abbildung 3.14

Querschnitt durch den Anlagenteil der Photoelektronenspektroskopie mit integrierter Aufdampfkammer.

Die XPS/UPS-Analysekammer beinhaltet neben der Röntgen- und UV-Quelle sowie dem Elektronenspektrometer (siehe auch Abbildung 3.13a) noch eine Ionenquelle (im Bild nicht eingezeichnet). Der Probenhalter ist im Bedarfsfall bis 700°C heizbar und befindet sich an einem Manipulator für Translationen entlang der drei Raumachsen sowie einer Rotationsmöglichkeit bis zu 60°. In einer separaten Aufdampfkammer kann Material verdampft werden; eine Kontrolle des Teilchenflusses kann über eine Schwingquarzmessung erfolgen. Aus [Jun97] mit Ergänzungen.

40,81eV (He II<sub>a</sub>) mit Halbwertsbreiten von etwa 10meV durchgeführt. Das zum Elektronenachweis verwendete Spektrometer LHS 10 stammt ebenfalls von der Firma Leybold-Heraeus und ist in einem festen Winkel von 60° zu den Elektronenquellen eingebaut. Dieser kommt dem geforderten theoretischen Winkel von 54,7° ausreichend nahe, um die Gleichung (3.23) für die Auswertung der Spektren heranzuziehen. Eine Detailansicht des Elektronenspektrometers mit der skizzierten Nachweiselektronik ist in Abbildung 3.13a) gezeigt. Eine umfassende Beschreibung der ESCA-Anlage und der praktischen Photoelektronenspektroskopie ist bei [Jun97] zu finden.

Der Probenhalter in der Analysekammer ist bis 700°C heizbar und bietet die Möglichkeit einer Verschiebung der Probe entlang der drei Raumachsen um mehrere Millimeter sowie einer Verkipfung der Oberflächennormalen bis zu 60° zur Spektrometerachse. Hierdurch ist der maximale Winkelbereich  $\alpha$  für die ARPES-Messungen vorgegeben [Her97].

Ebenfalls in die Analysekammer integriert ist die in Kapitel 3.1.1 erwähnte, allerdings nicht in Abbildung 3.14 eingezeichnete, konventionelle Ionenquelle von Typ PS-IQP10.

Vor der eigentlichen Analysekammer befindet sich eine separate Präparationskammer mit der Möglichkeit, Material auf ein Substrat aufzudampfen. Mittels eines Schwingquarzes kann eine permanente Massenkontrolle der Deposition erfolgen (siehe [Jun97], [Fin98]).

Das Pumpsystem beider Kammern besteht aus jeweils einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe; die Analysekammer besitzt zusätzlich eine Titansublimationspumpe sowie eine mit flüssigem Stickstoff befüllbare Kühlfalle. Die Druckmessung des Hauptvakuums erfolgt über Ionisationsmanometer in Extraktorbauweise.

Die Angabe einer qualitativen Auflösungsgrenze oder einer quantitativen minimalen Trennung kann für die PES nicht allgemein gemacht werden, spezifische Werte der verwendeten Anlage geben [Her97] und [Sch98] an. Die apparativen Limitierungen durch die Energieverbreiterung der  $g$ -Quanten im Strahlerzeugungssystem und eine Signaltrennungsgrenze in dem Elektronenanalysator inklusive der nachfolgenden Signalaufbereitung stellt hier nur den einen zu beachtenden Aspekt dar. Der andere liegt in den zu untersuchenden Materialsystemen selbst. Wird zum Beispiel der rein qualitative Nachweis eines Elementes angestrebt, so ist hierfür zunächst die erkennbare Trennung der Energiespitze {engl.: Peak} von dem Untergrund notwendig, also das Signal- zu Rauschverhältnis. Hieraus folgt für die Nachweisgrenze, daß Elemente mit einer höheren Ionisationsausbeute  $n(E)$  besser nachzuweisen sind als solche mit einer niedrigeren. Eine entsprechende Argumentation betrifft die Höhe des lokalen Untergrundes und eine etwaige Dämpfung der Energielinie durch nachfolgende Schichten  $n_i(l)$ . Ebenfalls von Bedeutung ist eine Überlagerung mit benachbarten Energie-Peaks. Dies trifft in besonderem Maße auf den Nachweis von chemischen Verbindungen anhand der Verschiebung der Energieniveaus zu. Eine quantitative Analyse, also die Betrachtung der relativen integralen Peak-Flächen, stellt noch höhere Anforderungen an die Trennbarkeit von Peak und Untergrund sowie die Separation von benachbarten Peaks.

Allgemeine Hinweise zur Spektrenauswertung sind bei [Cha92] zu finden. Weitergehende Betrachtungen zu den aus dem Signaluntergrund, den chemischen Verschiebungen und der Kurvensynthese der Energielinien resultierenden analytischen Probleme der Spektrenauswertung können, speziell für das Materialsystem InAs, den Arbeiten von [Sch98], [Fin98] und [Jun97] entnommen werden.

### 3.2.2 Strukturelle Analyse : RHEED

Die Beugung mit hochenergetischen Elektronen {engl.: reflection high energy electron diffraction} (RHEED) ist das Standardverfahren zur in situ Kontrolle der Oberflächenstruktur bei MBE-Prozessen. Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 3.11b) gezeigt. Elektronen werden auf Energien von 10-50keV beschleunigt und treffen in streifender Inzidenz ( $1-4^\circ$ ) die Probenoberfläche. Dort können die Elektronen, sofern zumindest Teile der Oberfläche in kristalliner Form vorliegen, gebeugt werden und erzeugen auf dem nachfolgenden Fluoreszenzschirm charakteristische Muster. Durch den spitzen Winkel des Elektronenstrahles mit der Oberfläche wird die Normalkomponente des einfallenden Wellenvektors klein genug, um eine Wechselwirkung des Elektronenstrahles auf die Oberfläche zu beschränken. Lage und Form der Beugungsreflexe auf dem Fluoreszenzschirm beinhalten Informationen über Kristallstruktur und Morphologie der Oberfläche. Bei der analytischen Beschreibung der Beugung wird die kinematische Näherung verwendet. Dies bedeutet, daß nur die primären elastischen Streuprozesse für die Berechnung der Intensitätsverteilung berücksichtigt werden. Die im Kapitel 3.2.1 diskutierten inelastischen Prozesse führen zu einer Abschwächung der Absolutintensitäten zugunsten eines diffusen Untergrundes. Die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes berechnet sich wie folgt [Iba90][Jac91] :

$$I(\vec{k} - \vec{k}_0) \propto \left| \sum_{\vec{G}_i} \mathbf{r}_{\vec{G}_i} \int_{V_s} e^{i(\vec{G}_i(\vec{k} - \vec{k}_0)) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (3.28)$$

Hierbei ist  $\vec{k}_0$  der einfallende und  $\vec{k}$  der gebeugte Wellenvektor des Elektronenstrahls mit der Nebenbedingung  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \lambda^{-1}$  (elastische Streuung),  $I$  nach (3.30).  $\vec{G}_i$  bezeichnet die reziproken Gittervektoren aller Kristallstrukturen  $i$  in dem Wechselwirkungsvolumen  $V_s$  des Elektronenstrahles.  $\mathbf{r}_{\vec{G}_i}$  sind die Fourierkoeffizienten der Ladungsdichteverteilung in den Elementarzellen. Nach einer Konstruktion von Ewald beschreibt  $\vec{k}$  eine Kugeloberfläche um den Endpunkt von  $\vec{k}_0$ , also die jeweiligen (0,0,0)-Punkte des reziproken Gitters. Hieraus folgt die graphische Deutung, daß genau die Reflexe abgebildet werden, die von der Schale der Ewald-Kugel geschnitten werden. Dies ist gleichbedeutend mit der Formulierung :  $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_i$ .

Zwischen dem realen Kristallgitter und dem reziproken Gitter besteht die Beziehung [Jac91] :

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2p}{d_{hkl}} \quad (3.29)$$

wobei  $d_{hkl}$  die jeweiligen Netzebenenabstände sind; hkl bezeichnet die Indizierung nach Miller. Ausgehend von (3.28) kann aus den Positionen der Beugungsreflexe auf die an der Beugung beteiligten Kristallstrukturen geschlossen werden. Die Form der Reflexe und des Beugungsmusters lassen weitere Rückschlüsse auf eine jeweils zugrunde liegende Morphologie zu.

In Abbildung 3.15 ist eine grundlegende Klassifizierung von Beugungsmustern gezeigt. Die Entwicklung der reziproken Gitter erklärt sich wie folgt. Für durchstrahlbare Strukturen vom Typ a) ist das reziproke Gitter ein vollständig dreidimensionales Punktgitter, entsprechend sind die Schnittpunkte mit der Ewald-Kugel punktförmig. Reduziert sich die räumliche Periodizität in ei-

ner Richtung (gleichbedeutend mit einer scheinbar zunehmenden mittleren Periodizitätslänge), so kommt es zum einen zu einer Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte mit abnehmender Periodizitätszahl, zum anderen zu einer Abstandsabnahme der reziproken Gitterpunkte gemäß (3.29) senkrecht zur Raumrichtung [Hen91]. Für den Fall einer ideal glatten Oberfläche c) mit gedachtem unendlichem Periodizitätsabstand in Normalenrichtung entarten die reziproken Gitterpunkte schließlich zu senkrecht auf der Oberfläche stehenden idealen Gitterstäben. In dem Übergangsbereich mit abnehmendem Durchstrahlungsanteil kommt es sowohl zu einer Punktverbreiterung, als auch zu einer Linienausbildung. Ein Beispiel ist das in Abbildung 3.15b) gezeigte reziproke Gitter einer gestuften Oberfläche. Eine Berechnung der exakten Morphologie aus der Form des Beugungsbildes und der Reflexe ist in der Regel nicht möglich. Zu bemerken ist noch, daß RHEED genau wie die PES ein flächenintegrales Verfahren ist und somit der gesamte vom Elektronenstrahl beleuchtete Teil der Oberfläche (~ Quadratmillimeter) zum Informationsgehalt des Beugungsbildes beiträgt. Hierbei ist die Einschränkung zu machen, daß nur die Strukturen, die nicht größer als die Kohärenzlänge des Elektronenstrahles sind, zur Beugung gemäß (3.28) beitragen können. Diese beträgt bei den verwendeten Energien etwa zehn Nanometer [Lüt93][Lau97].

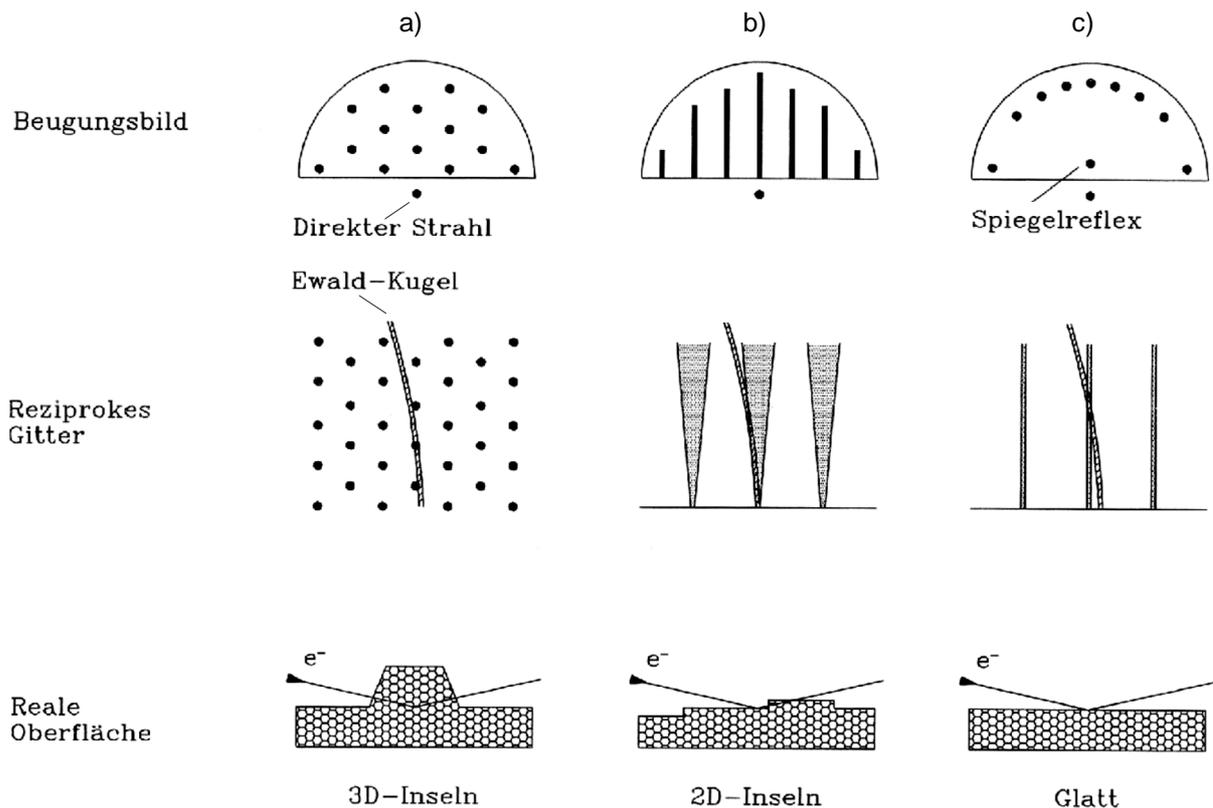


Abbildung 3.15  
Klassifizierung von RHEED-Bildern.

Bereits aus der generellen Form von RHEED-Bildern kann auf die topographische Struktur einer Oberfläche geschlossen werden. Die untere Reihe zeigt Modellstrukturen der Topographie : in a) sind dreidimensionale Inseln mit Kantenhöhen von mehreren Atomlagen angenommen; durch Reduktion der Stufenhöhe auf ein bis zwei Atomlagen entstehen die in b) gezeigten zweidimensionalen Strukturen und schließlich in c) eine ideal glatte Oberfläche. In der mittleren Reihe sind die entsprechenden reziproken Gitter dargestellt, ganz oben die resultierenden Beugungsbilder. Neben diesen offensichtlichen Topographieinformationen kann aus den Abständen der Beugungsreflexe auf die eigentliche Kristallstruktur geschlossen werden. Aus [Hey94].

### 3.2.3 Abbildende Verfahren : TEM, SPM (STM, AFM)

Hier werden die Verfahren vorgestellt, welche im wesentlichen eine direkte Abbildung der Oberfläche ermöglichen. Aufgrund der jeweiligen Abbildungsmechanismen bieten manche Mikroskopiemethoden darüber hinaus zusätzliche Informationen über lokale Oberflächenstrukturen.

#### TEM : Transmission Electron Microscopy - Transmission Electron Microscope

Das Transmissionselektronenmikroskop {engl.: transmission electron microscope} (TEM) arbeitet mit einem wellenoptischen Abbildungsverfahren, ähnlich wie ein konventionelles Lichtmikroskop. Anstelle von sichtbarem Licht werden hier jedoch beschleunigte Elektronen zur Abbildung verwendet. Der generelle Aufbau ist am Beispiel des Philips [Phi90] CM12 in Abbildung 3.16 dargestellt. Elektronen werden aus einer Kathode thermisch emittiert und über die Spannung  $U_a$  der Anode in ein Kondensorenliniensystem beschleunigt. Dieses bildet den Elektronenstrahl auf die Probe ab. Nach erfolgter Durchstrahlung der Probe werden die in fester Phasenbeziehung stehenden Partialwellenbündel durch das nachfolgende Abbildungssystem phasenrichtig summiert und als vergrößertes „Bild“ der Probe auf einen Leuchtschirm oder eine Kamera projiziert. Einzelne Strahl(an)teile können in ausgewählten Ebenen vor und nach der Probe ausgeblendet werden. Bei dem Abbildungssystem handelt es sich um mehrere magnetische Linsen, bestehend aus einer stromdurchflossenen Spule mit eingebetteten Polschuhen. Durch Änderung des Spulenstromes kann die Brennweite jeder Linse variiert werden. Der gesamte Elektronenstrahlbereich des Mikroskops ist evakuiert, um Streuungen der Elektronen mit Gasmolekülen zu vermeiden. Durch die kurzen Brennweiten der magnetischen Linsen, besonders des Objektivs, können mit mehrstufigen Anordnungen Vergrößerungen höher als  $1:10^6$  erreicht werden, dies ist jedoch nur bedingt sinnvoll. Der limitierende Faktor ist die erreichbare Auflösung. Anders als bei einem Lichtmikroskop liegt die Beschränkung der maximalen Auflösung eines TEM nicht mehr in dem Beugungsfehler des Objektivs; dieser ist proportional zu dem Quotienten aus der Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen und der Apertur  $a$  des Objektivs. Die Wellenlänge  $\lambda$  berechnet sich unter Berücksichtigung der relativistischen Korrektur für die Energie der Elektronen als Funktion der Beschleunigungsspannung zu :

$$\lambda(U_a) = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot U_a \cdot \left(1 + \frac{e \cdot U_a}{m_e \cdot c^2}\right)}} \quad (3.30)$$

mit :  $e$  = Elementarladung ;  $m_e$  = Ruhemasse des Elektrons ;  $U_a$  = Beschleunigungsspannung.  
Durch typische Elektronenenergien im Bereich von 50-300keV wird die Wellenlänge der Elektronen, und damit auch der Beugungsfehler, deutlich geringer als die Atomabstände in Festkörpern. Eine reale atomare Punktauflösung wird in Transmissionselektronenmikroskopen jedoch in der Regel nicht erreicht.

Die Auflösungsgrenze eines TEM ergibt sich im wesentlichen aus der Güte des Beleuchtungssystems - bestehend aus Kathode, Wehnelt-Zylinder, Anode und Kondensorenlinien – in Zusammen-

spiel mit der Abbildungsqualität der eigentlichen Objektivlinse, sie wird begrenzt durch die sphärische und chromatische Aberration sowie dem Astigmatismus. Ausführliche Rechnungen und Erklärungen hierzu können der speziellen Literatur wie [Bet82] oder [Rei89] entnommen werden.

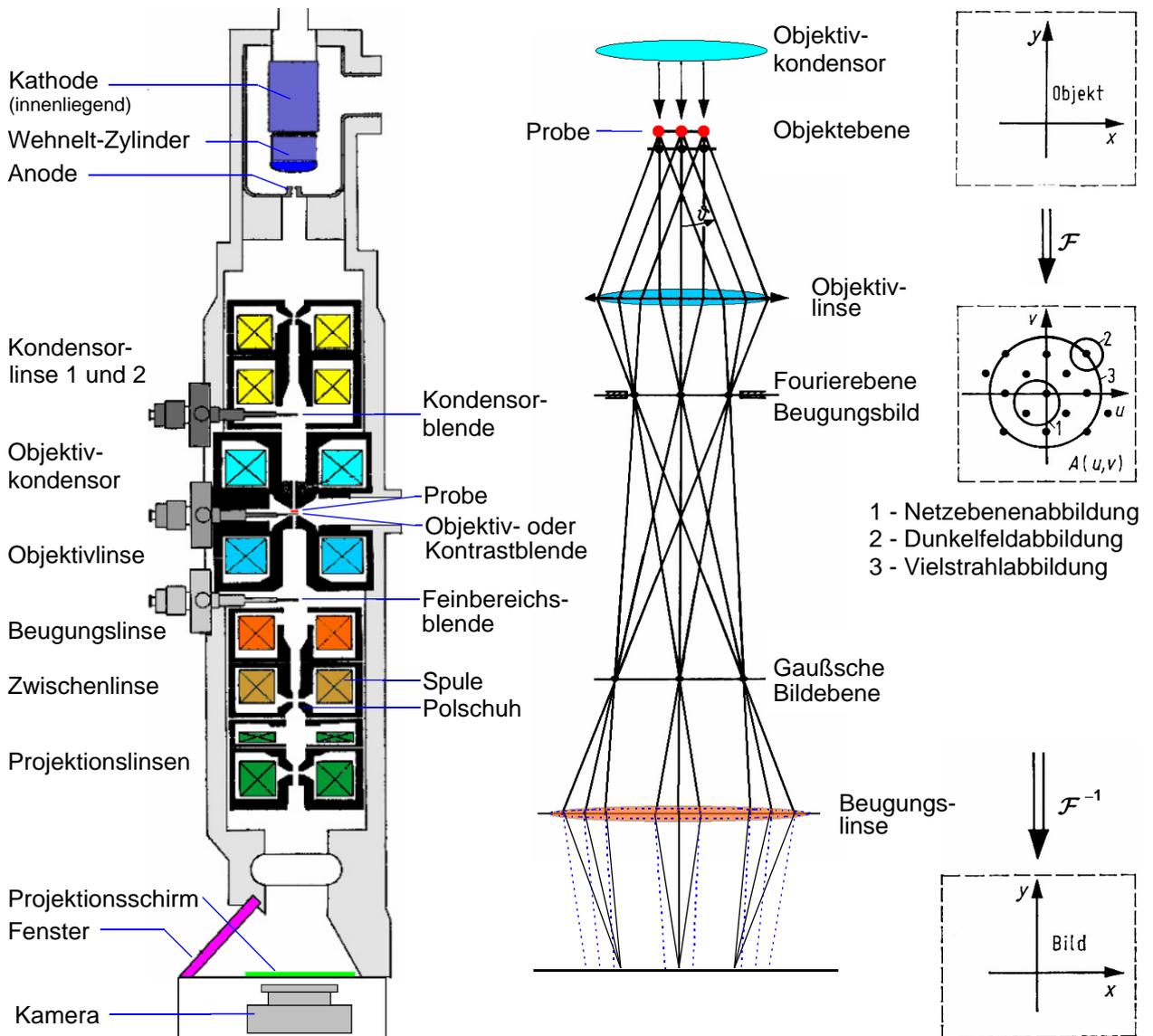


Abbildung 3.16  
Aufbau und Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops

Links ist am Beispiel des Philips CM12 der grundsätzliche Aufbau eines TEM mit den einzelnen funktionellen Elementen dargestellt. Alle oberhalb der Probe befindlichen Linsen und Blenden sowie die Elektronenquelle bilden das Beleuchtungssystem. Unterhalb der Probe, beginnend mit der Objektivlinse und der Objektivblende, folgt das mehrstufige Abbildungssystem bis in die Projektions- und Kameraebene. Zur Vermeidung von Vibrationen besteht das primäre Pumpsystem aus einer Ionengetterpumpe. Der variable Probenhalter und das Schleusystem sind in der Grafik nicht dargestellt.

Rechts ist die Entstehung der unterschiedlichen Abbildungsmodi anhand des schematischen Strahlenganges dargestellt. Jede einzelne Linse bewirkt, wie auch bei einem Lichtmikroskop, eine Fouriertransformation  $\mathcal{F}$ , hieraus resultiert das erste Beugungsbild in der Fourierebene der Objektivlinse. Durch eine geeignete Auswahl bestimmter Beugungsreflexe können selektive Strukturabbildungen durchgeführt werden. Für eine direkte Abbildung des Beugungsbildes wird die Brennebene der Zwischenlinse mittels einer Beugungslinse in die Fourierebene der Objektivlinse verlagert. In allen anderen Fällen bewirken die nachgeschalteten Linsen eine Vergrößerung des Zwischenbildes der Gaußschen Bildebene. Hieraus resultieren die vergrößerten Objektabbildungen der Probe auf dem Projektionsschirm. Aus [Phi90] mit Ergänzungen.

Für die verwendeten Mikroskope - Philips CM12 und CM300 - werden vom Hersteller die folgenden Auflösungsgrenzen für Gitterebenen (periodische Strukturen) und Punkte angegeben :

- CM12 : 0,200nm (Netzebenenauflösung) / 0,240nm (Punktauflösung)
- CM300 : 0,144nm (Netzebenenauflösung) / 0,170nm (Punktauflösung)

Die wesentlichen Unterschiede der Mikroskope liegen zum einen in der maximalen Beschleunigungsspannung mit 120kV für das CM12 und 300kV für das CM300, zum anderen in der Entwicklungsstufe des verwendeten Objektivs. Das Bilderfassungssystem des CM12 besteht aus einer konventionellen Photobelichtungseinheit, das des CM300 aus einer CCD-Kamera zur direkten Aufnahme von digitalen Bilddaten.

Für eine Abbildung von Netzebenen der primär zu untersuchenden kristallinen Materialien mit den in Kapitel 2.2.1 und 2.2.4 angegebenen Gitterparametern sind die verwendeten Geräte somit prinzipiell geeignet.

Die erreichbare Qualität der Abbildungen wird im weiteren gegebenenfalls noch durch mechanische Einflüsse wie Vibrationen und Probendrift reduziert. Das dem Objektiv nachfolgende Vergrößerungssystem aus Zwischenlinse und Projektionslinsen besitzt in der Regel keinen Einfluß auf die Auflösungsgrenze und Abbildungsqualität, da hier nur unkritische langbrennweitige Linsen zum Einsatz kommen. Weiterhin ist die Probenpräparation für die resultierenden Abbildungen im Durchstrahlungsmodus mitbestimmend. Der Grund hierfür liegt in der Abschwächungslänge der Elektronen durch inelastische Wechselwirkungen, wie in Kapitel 3.2.1 bereits diskutiert. Ziel einer geeigneten Präparation muß daher sein, eine Probendünnung bis auf wenige Nanometer möglichst gleichmäßig und großflächig zu erreichen, ohne die Probenstruktur zu schädigen. In dem vorliegenden Fall wurde die sogenannte Drahtdünnungsmethode, die bei [Dut98] und [Gün99] eingehend beschrieben wird, verwendet. Diese hat sich als besonders vorteilhaft bei der Präparation von Halbleiterheterostrukturen im Querschnittsverfahren herausgestellt.

Die Präparation erfolgt in mehreren Phasen unter Umgebungsbedingungen, daher ist ein Ausschleusen der Probe aus dem UHV-Verbundsystem erforderlich. Die durch den Kontakt der Proben mit der Raumluft in Kapitel 2.2.3 und 2.2.4 beschriebene spontane Kontamination stellt für die TEM-Untersuchungen keine wesentliche Beeinträchtigung dar. Durch das Ausschleusen aus dem UHV-Verbundsystem bildet sich auf der Probenoberfläche die in Kapitel 2.2.4 beschriebene Oxidschicht mit einer Dicke von wenigen Ångström. Desgleichen auf den durch die Querschnittspräparation neu entstehenden freien Oberflächen. Um die präparationsbedingten mechanischen Strukturbelastungen der Querschnittsproben kleinstmöglich zu halten, erfolgt die primäre Materialtrennung durch Brechen der Ausgangsproben [Dut98]. Die resultierenden Durchstrahlungsflächen der Querschnittsproben sind daher gemäß der in den Kapiteln 2.2.1 und 2.3.2 vorgestellten Betrachtungen vom Typ  $\{011\}$ . Aufgrund ihrer geringen Dicke bleibt die Kontaminationsschicht für die abbildenden Elektronen transparent. Die hauptsächliche Wechselwirkung erfolgt mit dem umschlossenen Querschnittsbereich der eigentlichen Probe.

Für die angestrebte Hochauflösung tragen vorwiegend periodische Strukturen zu gut erkennbaren Kontrasten, wie am Beispiel der Abbildung 2.8 gezeigt, bei. Die dünnen amorphen Kontaminationsschichten der präparierten Proben erzeugen hingegen nur einen homogenen Streuuntergrund.

Die Kontrastentstehung in TEM-Abbildungen ist nicht trivial, kann aber allgemein in drei grundlegende Kategorien eingeteilt werden :

1. Streuabsorptionskontrast (auch als Material- oder Amplitudenkontrast bezeichnet)
2. Beugungskontrast
3. Phasenkontrast

Der Streuabsorptionskontrast beruht im wesentlichen auf dem mit der Ordnungszahl der Elemente zunehmenden Ablenkwinkel der gestreuten Elektronen. Durch den Einsatz einer variablen Kontrastblende werden stärker abgelenkte Elektronen in der Abbildung unterdrückt.

Im Falle des Beugungskontrastes wird die Richtungsabhängigkeit der Beugungsreflexe unterschiedlicher periodischer Bereiche ausgenutzt. Durch eine Verkippung der gesamten Probe relativ zur Strahlachse wechseln die lokalen Kontraste entsprechend ihrer Kristallorientierung.

Der Phasenkontrast geht auf die Interferenz des Primärstrahls mit den phasenverschobenen gebeugten Strahlen periodischer Strukturen zurück. Diese Kontrastart ist maßgeblich für die hochauflösende Abbildung von Netzebenen in kristallinen Bereichen.

Für eine tiefergehende Beschreibung der unterschiedlichen Mechanismen zur Kontrastentstehung sei hier auf sekundäre Quellen wie [Bet82], [Rei89], [Dut98] oder [Gün99] verwiesen.

Neben der reinen Ortsraumabbildung bietet das TEM noch ergänzende Strukturinformationen.

Durch Umschaltung der Beugungslinsenbrennweite wird, anstelle der Gaußschen Bildebene, die Fourierebene der Objektivlinse zur Abbildung gebracht (siehe Abbildung 3.16). Somit kann - ähnlich wie beim RHEED - ein Beugungsbild der Probe betrachtet werden. Dieses ist auf den gerade betrachteten Probenbereich beschränkt, bietet also die Möglichkeit einer lokalen Kristallstrukturanalyse mit sehr hoher Auflösung. Ergänzend kann durch gezielte Auswahl einiger Beugungsreflexe, wie in Abbildung 3.16 auf der rechten Seite dargestellt, vor der inversen Fouriertransformation  $\mathcal{F}^{-1}$  eine exakte Identifikation der zugehörigen Probenbereiche erreicht werden.

Insgesamt ergibt sich mit den Transmissionselektronenmikroskopen die Möglichkeit, simultan die räumlichen und kristallographischen Strukturen einzelner Proben und Probenbereiche mit hoher Ortsauflösung zu untersuchen.

Weiterhin vorteilhaft in der Transmissionselektronenmikroskopie sind die variablen Brennweiten der magnetischen Linsen. Hierdurch lassen sich praktisch stufenlose Vergrößerungen von etwa 1:40 bis zur jeweilige Auflösungsgrenze ( $\gtrsim 1:10^6$ ) einstellen. Daher wird, besonders für systematische Untersuchungen, die Auswahl geeigneter Mikroskopiebereiche auf der Probe erleichtert.

Für das Materialsystem InAs(100) wurde die Möglichkeit, Querschnitte der oberflächennahen Bereiche zu untersuchen, genutzt. Hierdurch wird, ergänzend zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen flächenintegralen Methoden und den noch folgenden rein oberflächenabbildenden Rasterelektronenmikroskopiemethoden, auch die vertikale Struktur zugänglich.

Beispiele für die Abbildung von vertikalen Oberflächenstrukturen im TEM wurden bereits in Abbildung 2.2 und Abbildung 2.8 vorgestellt.

Die zweite verwendete Mikroskopiemethode ist die mittlerweile in der Grenzflächenanalytik etablierte Rasterelektronenmikroskopie. Allgemeine Grundlagen sowie spezielle Eigenschaften der verwendeten Mikroskope und deren Abbildungsverhalten werden im folgenden eingehend beschrieben.



Die Vergrößerung ergibt sich aus dem Verhältnis von abgetastetem Probenbereich zur Darstellungsgröße auf dem Bildschirm. Ähnlich wie im Falle des TEM ist der für die Hochoflösung entscheidende Faktor die Auflösungsgrenze. Diese ist zunächst durch die mechanischen Eigenschaften der Rastereinheit {engl.: Scanner} beschränkt. Gewöhnlich handelt es sich bei den Scannern um piezoelektrische Keramiken, welche durch Anlegen eines elektrischen Feldes je nach Polarität zu Kontraktionen oder Expansionen senkrecht zur Feldrichtung angeregt werden [Wie94]. Schrittgrößen ( $\delta x, \delta y, \delta z$ ) im sub-Angströmbereich sind hierbei realisierbar. Um den Einfluß von Schwingungen zu minimieren, sind zumeist aufwendige Dämpfungssysteme notwendig [Oka87]. Durch geeignete technische Maßnahmen bleibt die Positioniergenauigkeit der Rasterauflösung unter einem Angström [Mag96]. Eine weitaus gravierende Beschränkung der Auflösung ergibt sich aus der Art der jeweiligen Wechselwirkung in Hinblick auf die realisierbaren Sensoreigenschaften und -geometrien [Jun95b][Teg95][Mag96][Kit99]. Dies wird im Kapitel 3 genauer ausgeführt. Für diese Arbeit wurden zwei Typen von Rasterelektronenmikroskopen verwendet.

### STM : Scanning Tunnelling Microscopy - Scanning Tunnelling Microscope

Dies ist zunächst das Rastertunnelmikroskop {engl.: scanning tunnelling microscopy} (STM). Es ist die älteste SPM-Art und wurde von Binnig [Bin82] 1982 vorgestellt. Die zugrunde liegende Wechselwirkung ist ein Tunnelstrom  $I_T$ , der durch eine angelegte Spannung  $U_T$  zwischen Probe und Sensor fließen kann. Eine theoretische Behandlung bieten unter anderem [Ter85] und [Wie94].

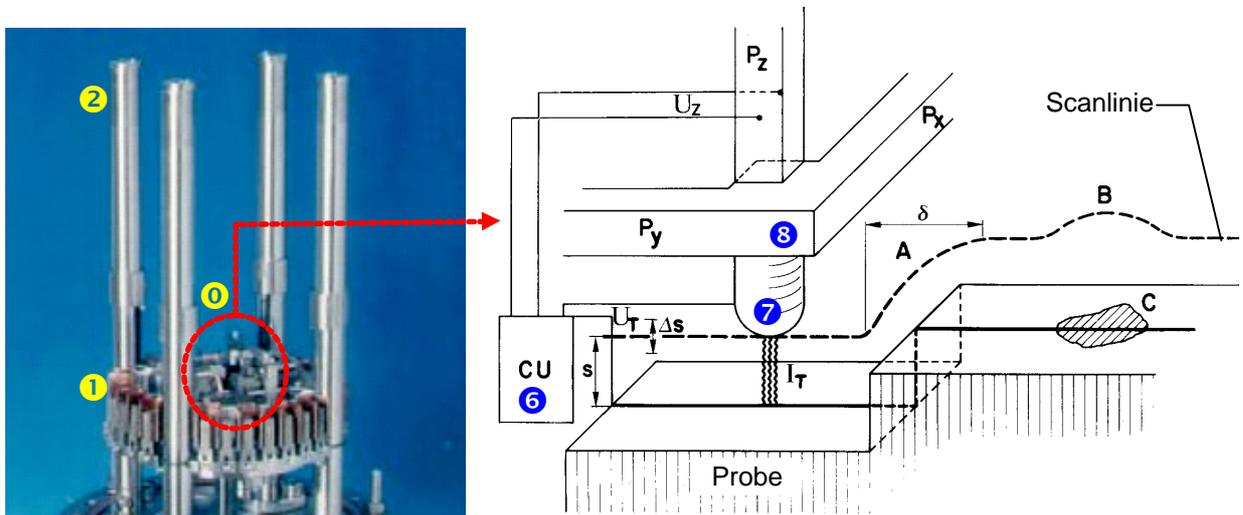


Abbildung 3.18

Aufbau und Arbeitsprinzip des verwendeten Omicron UHV-STM

- ① Dreibein-Scanner mit Grobpositionierung ( $x/z$ ) und Probenhalter, ① Wirbelstromdämpfung, ② Federaufhängung, ③ Montageflansch zur UHV-Kammer, ④ Stromdurchführung für Steuer- und Signalleitungen, ⑤ Drehdurchführung zur Federentlastung.
- ⑥ ist die Steuereinheit {engl.: control unit} für den Regelkreis, ⑦ stellt den Sensor {engl.: tip} über einer leitfähigen Probe dar, ⑧ den Scanner. Für die Scanlinie sind an den Punkten A und B Geometrie- und Materialeffekte angedeutet. Aus [Omi99], [Wie94].

Der Sensor ist im allgemeinen eine sehr scharfe leitfähige Spitze {engl.: Tip}, der Abstand  $s$  zwischen Probe und Tip beträgt wenige Angström. Da der Tip die Proben nicht berührt, muß der fließende Strom als quantenmechanisches Tunneln von Elektronen durch eine Potentialbarriere betrachtet werden.

Eine einfache Beschreibung der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes kann in der Form :

$$I_T \propto U_T \cdot e^{-2ks} \quad (3.32)$$

mit :  $s$  = Abstand Probe-Tip ;  $k = \sqrt{2m\mathbf{f}}/\hbar$  = Abklingkonstante ;  $\mathbf{f}$  = Potentialbarrierenhöhe, gegeben werden [Wie94]. Diese gilt streng genommen nur für eine exakt sphärische Sensorgeometrie über einer planen Probenoberfläche und kleine Spannungen  $U_T$ , bleibt aber auch für größere Abweichungen von den Ausgangsbedingungen eine qualitativ hinreichend gute Beschreibung. Wird weiterhin noch die atomare Struktur von Probe und Tip sowie die Tip-Geometrie berücksichtigt, ergibt sich für den Tunnelstrom die erweiterte Form [Wie94]:

$$I_T \propto U_T \cdot e^{2kR_t} \cdot n_t(E_F) \cdot n_s(E_F, \vec{r}_0) \quad (3.33)$$

mit :  $R_t$  = Tip-Radius ;  $n_t(E_F)$  = Zustandsdichte an der Fermikante des Tips;  $n_s(E_F, \vec{r}_0)$  = lokale Zustandsdichte der Probe am Ort  $\vec{r}_0$  des Tips.

Die vereinfachte Formulierung (3.32) geht aus der allgemeineren (3.33) hervor, wenn für die lokale Zustandsdichte der exponentielle Abfall in das Vakuum normal zur Oberfläche eingesetzt wird. Im folgenden wird der Einfluß der einzelnen Faktoren auf die Bildentstehung diskutiert.

Für die Deutung von STM-Abbildungen mit „atomarer“ Auflösung wird die Formulierung (3.33) herangezogen. Hier ist die lokale Zustandsdichte  $n_s(E_F, \vec{r}_0)$  der maßgebliche Faktor. Eine Abbildung gemäß (3.31) mit  $\Phi = I_T$  zeigt also keine Topographie, sondern im wesentlichen eine Fläche konstanter Zustandsdichte. Das resultierende Bild variiert mit der angelegten Spannung  $U_T$ , also der oberen Grenze eines Integrals über alle Zustände bis  $(e \cdot U_T)$  [Ter85]; weiterhin mit deren Polarität, da diese zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen der Probe auswählt.

Liegen mehrere Atomsorten vor, so muß zunehmend auch ein „Materialkontrast“, welcher in der spezifischen Barrierenhöhe  $\mathbf{f}$  der Abklingkonstante  $\mathbf{k}$  begründet liegt, berücksichtigt werden. Gemäß [Ter85] kann  $\mathbf{f}$  mit einer lokalen Austrittsarbeit (siehe [Iba90], [Hen91]) gleichgesetzt werden. In diesem Sinne bedeutet „atomare“ Auflösung, daß Strukturen mit atomaren Dimensionen mikroskopisch aufgelöst und deren Abbildung physikalisch interpretiert werden können.

Liegen reale vertikale Strukturen vor - im einfachsten Fall in Form von atomaren Stufen oder Inseln - so dominiert die exponentielle Abstandsabhängigkeit, welche explizit in (3.32) auftritt, an diesen Strukturen die Abbildungseigenschaften hinsichtlich der enthaltenen Topographieinformation. Für ausgeprägtere Strukturen, beginnend mit einfachen Nanostrukturen, wird zunehmend der den nominellen Spitzenradius  $R_t$  enthaltende Exponentialterm in (3.33) bedeutsam. Dies liegt im einfachsten Fall an einer lokalen Zunahme des effektiven Tunnelbereiches zwischen Tip und Struktur [Mag96].

Ein weiterer, für die Abbildungsentstehung wichtiger Aspekt ist in den allgemeinen Gleichungen

(3.32) und (3.33) nicht enthalten. Er betrifft den direkten Einfluß der Sensorgeometrie auf die Abbildung von strukturierten Oberflächen und wird in Kapitel 3 eingehend diskutiert.

Letztendlich für die Auflösung noch von Relevanz ist der diskrete Charakter der Rasterabbildung. Dieser äußert sich zum einen in den durch die Bildgröße und Bildpunktzahl vorgegebenen Schrittweiten  $(dx, dy)$  in der Bildebene, zum anderen in der Digitalisierung der Regelsignale  $F(\Phi), U_z \Rightarrow dz$ .

Abschließend ist festzustellen, daß mit einem STM - eine ausreichende Dämpfung und geeignete Proben vorausgesetzt - die Abbildung von Strukturen bis auf die atomare Skala herunter möglich ist.

Die Einschränkung auf geeignete Proben ist wie folgt zu verstehen :

Für einen kontinuierlichen Stromfluß durch die Potentialbarriere ist selbstverständlich ein ungehemmter Ladungstransport durch Sensor und Probe zu dem Tunnelbereich Voraussetzung. Somit sind per STM nur leitfähige Proben mikroskopierbar. Im Falle der zu untersuchenden Halbleiter bedeutet dies, daß eine ausreichende Dotierung vorliegen muß [Wie94].

Gleiches gilt für den eigentlichen Grenzflächenbereich. Wird beispielsweise die Potentialbarriere durch eine (partielle) Oberflächenkontamination stark erhöht, so macht sich dies in einem zunehmenden Signalrauschen bemerkbar. Im Extremfall kann dies zur Unterbindung eines noch meßbaren Tunnelstromes (einige Pikoampere) führen. In vielen Fällen reicht die unter Umgebungsbedingungen entstehende Oberflächenkontamination (siehe Kapitel 2.2.4) hierfür aus; eine Ausnahme bilden inerte Oberflächen.

Hieraus ergibt sich im weiteren für die Untersuchung von Halbleiteroberflächen die Notwendigkeit, die Vakuumbedingungen von der Präparation bis zur Mikroskopie im STM aufrecht zu erhalten. Bei dem verwendeten STM handelt es sich folglich um ein UHV-taugliches Gerät in einer speziell konzipierten separaten Kammer der Verbundanlage.

Abbildung 3.19 zeigt einen Querschnitt durch den UHV-STM-Anlagenteil. Das eigentliche STM ist ein kommerzielles Gerät vom Typ STM1 der Firma Omicron [Omi99]. In Abbildung 3.18 ist auf der linken Seite der Trägerflansch mit der darauf befindlichen Vibrationsdämpfung aus Federaufhängung und Wirbelstrombremse abgebildet. Bei dem Scanner, der in diesem Fall den Sensor trägt, handelt es sich um einen Dreibein-Scanner wie in der rechten Zeichnung dargestellt. Dieser ermöglicht Bildbereiche bis maximal  $2,3\mu\text{m}$  Kantenlänge in x- und y-Richtung. Die Probe befindet sich auf dem in Abbildung 3.12 b) und c) gezeigten Probenplättchen in einem senkrecht stehenden Halter und kann in der Ebene entlang der Hauptachsen um jeweils 8mm frei bewegt werden. Hierdurch ist auf einem Streifen in Höhe der Probenmitte der Abbildungsbereich frei wählbar, eine gezielte Positionierung von Tip und Probe jedoch nicht möglich. Für einen schnellen Austausch von Proben und Tips steht ein Probenkarussell mit 24 Plätzen zur Verfügung; längere Transferzeiten zur zentralen Schleusenkammer entfallen damit.

Das Pumpsystem besteht, wie in Abbildung 3.19 gezeigt, aus einer Ionengetterpumpe sowie einer Turbomolekularpumpe. Die Vorpumpe ist zur Vermeidung niederfrequenter Störungen von der Anlage getrennt. Die Druckmessung in der STM-Kammer erfolgt über ein Ionisationsmanometer in Extraktorbauweise, welches sich in einem Flanschkranz mit direkter Sicht auf die Proben befindet. Für die separate Druckmessung in der Koppelkammer befindet sich ein Bayard-Alpert Io-

nisationsmanometer gegenüber des Anschlußflansches der mobilen Transferkammer. Die störenden Vibrationen aus den mechanisch aktiven Bereichen - also Turbomolekularpumpe und „Rest“ des Anlagenverbundes - werden über flexible Bälge gedämpft. Um eine optimale Schwingungsisolierung zu erreichen, kann der komplette STM-Anlagenteil von dem Transferrohr des Anlagenverbundes getrennt werden. Hierzu wird nach Schließen zweier Schieber und Abschalten der Turbomolekularpumpe der Verbindungsflansch geöffnet und die Anlage zurückgezogen. Der Basisdruck der STM-Kammer von  $10^{-10}$  mbar wird durch die Ionengetterpumpe aufrechterhalten, die Vakuumbedingungen der restlichen Verbundanlage werden nicht beeinträchtigt. Eine Wiederherstellung der UHV-Bedingungen in der Koppelkammer ist durch deren geringes Volumen in Verbindung mit der hohen Saugleistung der gewählten Turbomolekularpumpe innerhalb kurzer Zeit möglich. An einen seitlichen Flansch der Koppelkammer kann eine mobile Transferkammer (siehe [Lau97] mit Detailänderungen) für einen externen UHV-Transfer angeschlossen werden.

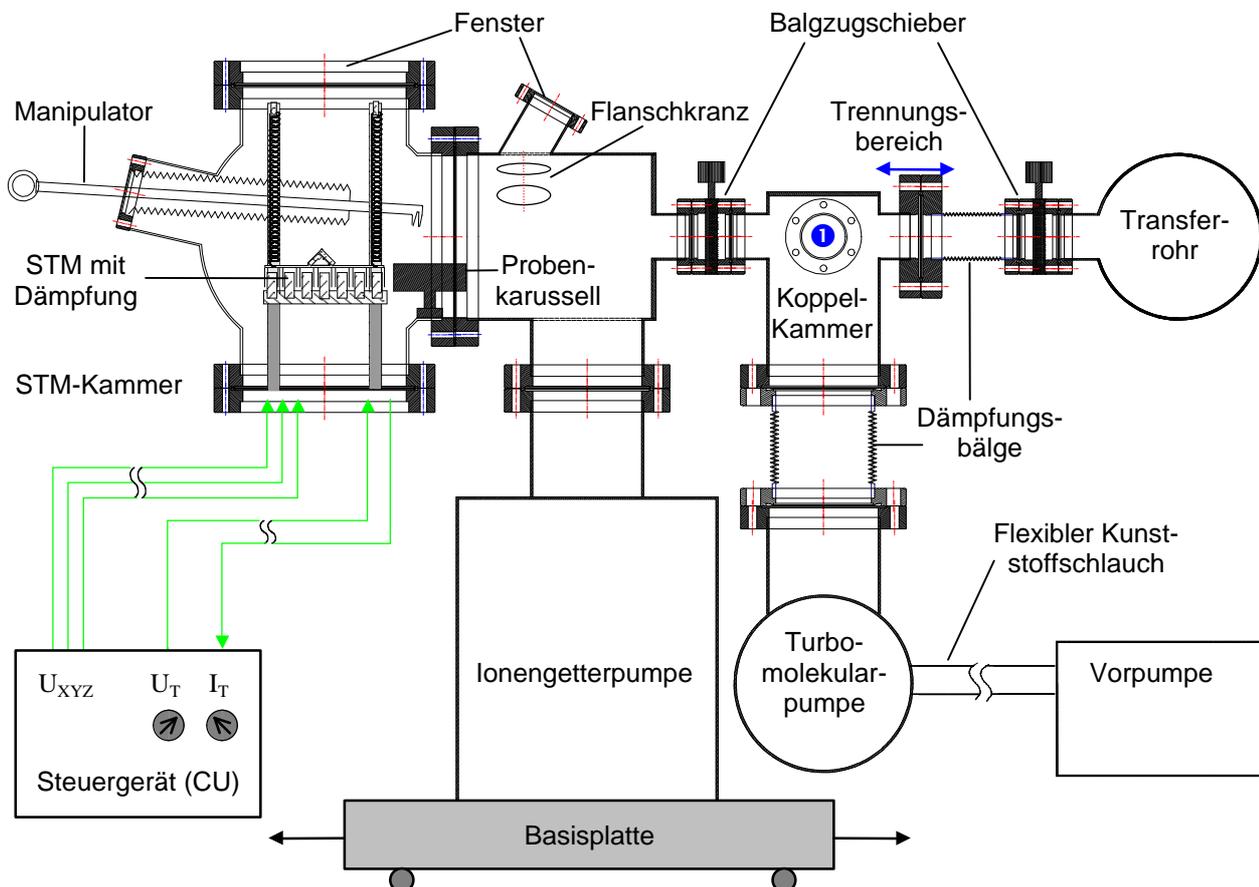


Abbildung 3.19

Querschnittszeichnung des separaten UHV-STM-Anlagenteils mit seinen wesentlichen Komponenten.

Das eigentliche in Abbildung 3.18 gezeigte Omicron STM1 befindet sich in der linken Kammer. Über einen Manipulator mit Greifzange können Proben und Tips aus dem Probenkarussell in die entsprechenden Halter des STM überführt werden. Die Transferstange für die Probenübergabe aus dem Transferrohr des Anlagenverbundes schließt sich rechts an das Rohr an und ist hier nicht eingezeichnet. ① markiert den Anschlußflansch für eine mobile Transferkammer. Für eine Vibrationsentkopplung kann der STM-Anlagenteil nach Schließen beider Balgzugschieber und Abschalten der Turbomolekularpumpe im Trennungsbereich von dem Rest des Verbundsystems durch Zurückrollen der Basisplatte mechanisch getrennt werden.

Für die Untersuchung von Proben mit nichtleitenden Oberflächen oder Oberflächenbereichen hat sich in den letzten Jahren eine weitere Rasterelementarmikroskopieart etabliert, die Rasterkraftmikroskopie {engl.: atomic force microscopy} (AFM).

### AFM : Atomic Force Microscopy - Atomic Force Microscope

Das AFM geht wie das STM auf eine Idee von Binnig et.al. [Bin85] zurück. Wechselwirkungsgröße  $F$  ist eine zwischen Sensor und Probe wirkende Kraft. Eine weitere Typisierung der Rasterkraftmikroskopie erfolgt nach der Art der Kraftwechselwirkung in : Kontakt-, Nichtkontakt- und Schwingungsmodus {engl.: contact, non-contact and tapping mode} [Wie94][Mag96]. Die Kraftdetektion erfolgt indirekt über gemessene Verbiegungen eines Hebelarmes {engl.: cantilever}, an dessen Ende sich der eigentliche Sensor, eine scharfe Spitze (Tip), befindet.

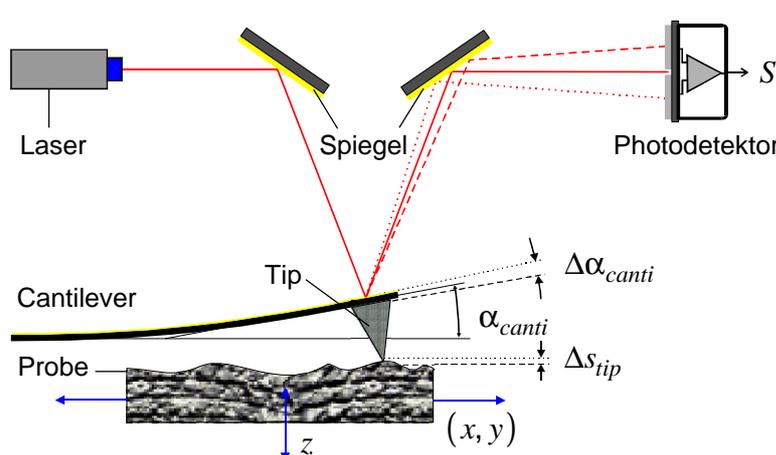
Das für diese Arbeit verwendete AFM arbeitet im Kontaktmodus. Die Vorstellung der Grundlagen beschränkt sich daher auf diesen Arbeitsmodus.

Die Kraft  $F$  zwischen Tip und Probe ist im statischen Fall für kleine Auslenkungen gleich der Rückstellkraft des Cantilevers, sofern eine lokale Deformation der Probe zu vernachlässigen ist :

$$F(x, y, z) \cong F_{canti}(x, y, s_{tip}) = s_{tip} \cdot c_{canti} \tag{3.34}$$

mit :  $s_{tip}$  = Auslenkung des Tips ;  $c_{canti}$  = Federkonstante ;  $z$  = relative Probenhöhe am Ort  $(x, y)$  .

Die absolute Größe der zulässigen Auflagekräfte im Kontaktmodus hängt von dem Material der Probe und deren Mikrostruktur sowie der effektiven Kontaktfläche des Tips ab. Für kristalline Halbleiter werden typischerweise Werte im Bereich einiger Nanonewton für die Regelung gemäß (3.31) gewählt. Kommerzielle Tips bestehen in der Regel aus Silizium oder Siliziumnitrid, besitzen also eine ausreichende Härte, um die Bedingung der „Nichtdeformierbarkeit“ ebenfalls zu erfüllen. Für die Detektion der Cantilever-Verbiegung bzw. -Auslenkung existieren eine Reihe unterschiedlicher Verfahren mit spezifischen Vor- und Nachteilen [Wie94][Nau96]. Gängigstes Verfahren ist die Laserstrahlreflexion {engl.: laser beam deflection}, bei dem, wie in Abbildung 3.20 gezeigt, ein Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers auf positionssensitive Photozellen reflektiert wird. Das Ausgangssignal  $S(a_{laser})$  der Photozellen variiert monoton mit der Position  $a_{laser}$  des Laserstrahles und ist somit ein Maß für den Verbiegungswinkel  $\alpha_{canti}$  des Cantilevers.



**Abbildung 3.20**  
Kontaktmodus Laserdeflektions AFM

Laser, Justierspiegel, Cantilever mit Tip und Photodetektor bilden die starren Detektionseinheit. Die Probe befindet sich auf dem Scanner und wird unter dem Tip gerastert  $(x, y)$  .

Abweichungen aus der Soll-Lage werden durch die punktierten und gestrichelten Linien angedeutet. Über die Bedingung  $S \stackrel{!}{=} const$  wird die relative Probenlage  $z$  geregelt und damit die Auflagekraft konstant gehalten.

Für kleine Winkel und speziell kleine Winkeländerungen gilt :

$$S^{-1}(a_{laser}) \propto a_{canti} \propto s_{tip} \propto F_{canti} \quad (3.35)$$

Somit kann mit einer hinreichend empfindlichen Elektronik während des Rastervorganges auf eine konstante Auflagekraft geregelt werden [Mag96]. Wird die für (3.34) gestellte Randbedingung erfüllt, folgt daraus direkt  $z = s_{tip}$ , also mit (3.31) eine exakte Abbildung der Topographie. Grundsätzlich ist mit einem AFM eine laterale und vertikale Auflösung im sub-Angströmbereich realisierbar. Im Falle des Kontaktmodus kann eine reale Auflösung von lateralen atomaren Strukturen aufgrund der Wechselwirkungscharakteristik nicht erreicht werden. Die Abbildung von vertikalen Strukturen mit atomaren Dimensionen, wie beispielsweise Stufenkanten, ist hingegen in der Regel problemlos möglich. Näheres hierzu wird in Kapitel 3 ausgeführt.

Da das AFM nicht auf die Abbildung von leitfähigen Proben beschränkt ist, sind auch Untersuchungen von Proben unter Umgebungsbedingungen möglich. Die Notwendigkeit einer UHV-Konstruktion bestand daher nicht, statt dessen wurde auf eine Kompensation prinzipieller Schwächen des Omicron STM1 als ergänzendes SPM-Verfahren Wert gelegt.

Bei dem verwendeten AFM - in Abbildung 3.21 gezeigt - handelt es sich daher um einen speziellen Eigenbau [Nau96], der in nachfolgenden Arbeiten [Zac97][Han98] für großflächige Topographieuntersuchungen von Halbleitern weiter optimiert wurde – siehe hierzu [Kre98][Han98b].

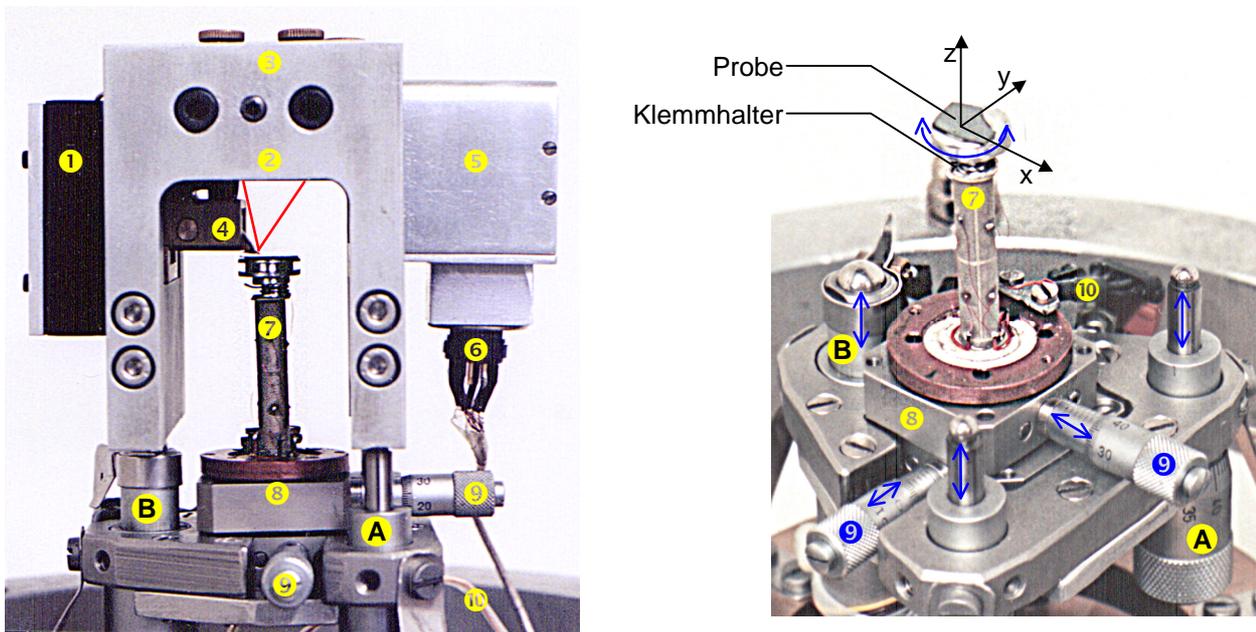


Abbildung 3.21

Fotos des AFM und des selbst entwickelten Neigungskompensations-Scanners auf dem Mikrometertisch

Die Detektionseinheit des AFM wird durch den Laser mit Treiberelektronik ①, den Ablenkspiegeln ② mit Justierschrauben ③, dem Cantileverhalter ④ und dem Photodetektor inklusive Verstärkerelektronik ⑤ gebildet. Der Klemmhalter des Röhrenpiezo (Scanner) ⑦ mit der symmetrischen Elektrodenanordnung zur Neigungskompensation erlaubt eine 360° Rotation der Proben um die raumfeste Flächennormale. Mittels der Stellschrauben ⑨ eines Mikrometertisches ③ kann der darauf befestigte Scanner ⑦ in einem Bereich von 20x20mm<sup>2</sup> unter dem Cantilever exakt positioniert werden. Die manuellen Mikrometerschrauben A und die motorbetriebene Grobannäherung B bilden die Dreipunktauflage der Detektionseinheit. Signal- ⑥ und Steuerleitungen ⑩ werden über die AFM-Schwingungsdämpfung zur Regelelektronik geführt.

Der grundsätzliche Vorteil dieses AFM gegenüber dem STM1 besteht in der variablen, aber präzise einstellbaren, Rotations- und Translationspositionierung der Probe relativ zum Sensor. Dies wurde erst durch eine neue symmetrische Elektrodenanordnung auf einem Röhrenpiezo, die im Rahmen des Projektes eingeführt wurde, möglich. Röhrenpiezos werden als Scanner in der Rasterelektronenmikroskopie bevorzugt eingesetzt, weil sie aus nur einem aktiven Bauteil bestehen und bei vergleichbaren Maßen deutlich größere Scan-Bereiche ermöglichen als die Dreibein-Variante (siehe hierzu [Bin86],[Che92]). Der Nachteil der Röhrenpiezos mit konventionellen Elektrodenanordnungen besteht in der sphärischen Verkipfung der Scannerachse während des Scan-Vorganges. Hierdurch muß sich der AFM-Tip immer in relativer Nähe der Scannerachse befinden, da ansonsten die Kompensation der Auslenkung in z-Richtung die Regelmöglichkeit des Scanners übersteigt. Dies bedeutet, daß für eine auf dem Scanner befestigte Probe die Wahl des Scan-Bereiches auf wenige Millimeter beschränkt ist. Durch die zentrumsymmetrische Anordnung der Elektroden wird eine Achsenverkipfung unterbunden, was eine beliebig große Verschiebung des Piezos erlaubt. Eine detaillierte Beschreibung des Neigungskompensations-Scanners nebst theoretischer Berechnung wurde unter [Han98b] veröffentlicht.

Die durch das Ausschleusen bedingte Oberflächenoxidation der Proben hat bei den bisher untersuchten Verbindungshalbleitern GaAs und InAs keinen merklichen Einfluß auf die Abbildung der Topographie mit dem AFM.

Für GaAs wurde dies durch den Vergleich von Abbildungen an monoatomar hohen Stufen und Inseln sowie Nanostrukturen mit entsprechenden UHV-STM- und Reflexionselektronenmikroskopieuntersuchungen der identischen Proben verifiziert [Blu94][Zac97][Kre98][Fra98]. Die Substratstrukturen waren selbst nach einer mehrmonatigen Lagerung an Luft im AFM unverändert erkennbar. Im Falle des InAs und  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten zeigen die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Vergleiche von UHV-STM und AFM bezüglich der qualitativen und quantitativen Strukturabbildung keine oxidationsbedingten Unterschiede. Gravierende Auswirkungen des Luftkontaktes auf die Topographieabbildung im AFM wurden hingegen bei dem Verbindungshalbleiter Aluminiumarsenid (AlAs) festgestellt. Unmittelbar nach Ausschleusen aus dem UHV konnten noch atomare Stufen abgebildet werden, nach einigen Stunden war dies nicht mehr möglich. Eine Erklärung der unterschiedlichen „Eignung“ der Halbleiter hinsichtlich der Mikroskopie unter Umgebungsbedingungen bietet das untersuchte zeitabhängige Grenzflächenoxidationsverhalten. Abbildung 2.5 zeigt das logarithmische Oxiddickenwachstum der Verbindungshalbleiter unter UV-Ozoneinfluß. Dieses wird bei den betrachteten Halbleitern GaAs, InAs und InP nur durch die Bereitstellung von Sauerstoffradikalen und -monomeren in hoher Konzentration erreicht. Unter einer einfachen Sauerstoffatmosphäre bildet sich zwar auch sofort eine Oxidationsschicht in Monolagendicke, eine Oxidation tieferliegender Schichten unterbleibt jedoch, da die Sauerstoffmoleküle nicht durch die oberste Oxidschicht diffundieren können. Hierdurch bleibt die Topographie der reinen Halbleiteroberfläche aus dem UHV erhalten. Von AlAs hingegen ist eine fortschreitende Oxidation zu tieferliegenden Lagen bekannt; diese führen zunehmend zu Verspannungen des Kristallgitters und damit zu Verzerrungen der Oberflächenstrukturen.

Im nachfolgenden Kapitel wird der Struktur- und Sensoreinfluß für SPM-Abbildungen betrachtet.

## 4 Strukturabbildung mit Rasterelektronenmikroskopen

In dem vorausgehenden Kapitel wurde zunächst der grundlegende Bildentstehungsmechanismus der Rasterelektronenmikroskopie, wie in Abbildung 3.17 gezeigt, vorgestellt. Für zwei konkrete Mikroskoptypen - STM und AFM - wurden dann die elementaren physikalischen Wechselwirkungen zwischen Sensor und Probe, soweit theoretisch begründbar, dargelegt. In vielen Fällen ist jedoch die spezielle Oberflächenstruktur in Verbindung mit der momentanen Sensorgeometrie für die resultierende Abbildung weitaus entscheidender. Beispiele für diesen zum Teil als Sensorartefakt bezeichneten Einfluß auf die Strukturabbildung sind unter anderem bei [Arn95], [Sch94], [Jun95b], [Jun95], [Teg95] oder [Kit99] zu finden.

Da die beiden Rasterelektronenmikroskopieverfahren für die Strukturuntersuchung der Grenzflächen in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung sind, wurden umfangreiche Überlegungen und Rechnungen hinsichtlich der speziellen Bildentstehung und -interpretation angestellt. Einige wesentliche Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Als Überleitung zu den nun folgenden Betrachtungen sei noch eine triviale Tatsache angemerkt : Aus einer mikroskopischen Abbildung ergibt sich zunächst nur eine qualitative Information - der visuelle Eindruck von dem aktuellen Zustand eines Probenbereiches.

### 4.1 Quantifizierung von Oberflächenabbildungen

Ohne eine weitergehende Quantifizierung ist der strukturspezifische Informationsgehalt einer Oberflächenabbildung nur gering.

Eine Vermessung der im Bild sichtbaren Strukturen ist der nächste Schritt zu weitergehenden quantitativen Informationen. Die Auswahl der interessierenden Quantifizierungs- und Qualifizierungsgrößen eines SPM-Bildes obliegt dem Experimentator und wird durch die grundlegende Struktur und das angestrebte Ziel der Untersuchung vorgegeben.

Typische Quantifizierungs- und Qualifizierungsgrößen eines SPM-Bildes sind :

- -  $z_{rms}$  : statistische Rauigkeit , integrale Größe , Bereich variabel
- -  $\Delta z_{max}$  : maximale Korrugation , integrale Größe , Bereich variabel
- -  $\Delta z_{Hist}$  : effektive Korrugation , integrale Größe , Bereich variabel
- Histogramm  $n(z \pm \Delta z)$  : quantitative Verteilung , integrale Größe , Bereich variabel
- $D_{i(x,y)}(z), H_i, a_i, n_i, \dots$  : lokale Information einzelner Strukturen ( $i$ ), Abmessungen

Die ersten vier Größen sind in der Regel durch die verwendete Bildbearbeitungssoftware unmittelbar zugänglich; der gewünschte Bildbereich kann beliebig gewählt werden.

$z_{rms}$  ist eine statistische Größe, welche die mittlere quadratische Abweichung aller  $N$  Bildpunkte von ihrem Mittelwert angibt {engl.: root mean square} (RMS) und häufig zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenrauigkeit verwendet wird :

$$z_{rms} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(z_i - \bar{z})^2}{N}} \quad ; \quad \bar{z} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{N} \quad (4.1)$$

$\Delta z_{\max}$  gibt die absolute Höhendynamik an.  $\Delta z_{Hist}$  wird als Maß für die Höhendynamik verwendet, wenn die Bilddaten Störungen enthalten oder einzelne Extremwerte unterdrückt werden sollen. In diesem Fall werden die obersten und untersten  $p\%$  der Höhenverteilung  $n(z \pm \Delta z)$  (Histogramm) aus der Berechnung herausgenommen. Ebenfalls dem Histogramm zu entnehmen sind mittlere Stufen- oder Terrassenhöhen  $a_n$ . Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.1a) gezeigt.

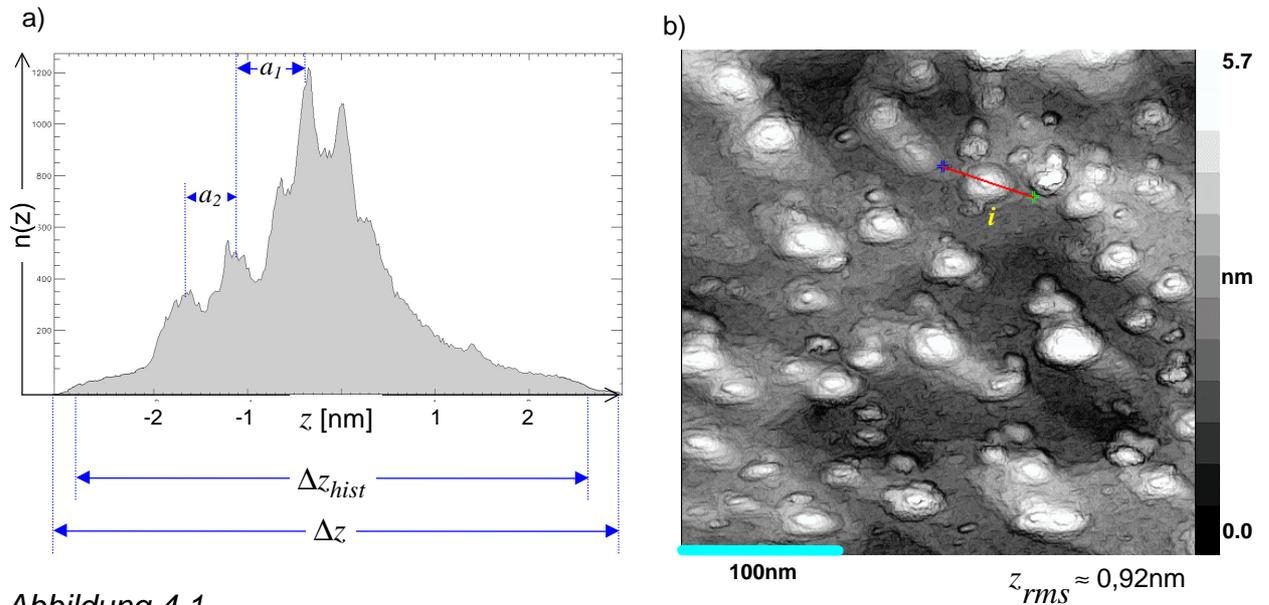


Abbildung 4.1

Strukturvermessung der Rasterelektronenmikroskopie

Das in a) dargestellte Histogramm  $n(z)$  resultiert aus allen in dem Bildausschnitt b) enthaltenen Höhenwerten  $z(x, y)$ ; der Peak-Abstand  $a_n$  gibt Aufschluß über die mittleren Ebenenabstände.

Über die rote Vermessungslinie in b) werden die Dimensionen des  $i$ -ten Kristalliten bestimmt. Hierzu wird in dem dazugehörigen Linescan c) der Basisdurchmesser  $D$  und die Zentrumshöhe  $H$  relativ zur lokalen Umgebung des Kristalliten gemessen.

Für eindeutig anisotrope Formen wird jeweils entlang der Kristallithauptachsen ( $D(x)$  und  $D(y)$ ) gemessen.

Die Vermessung von lokalen Strukturen muß in der Regel, wie in Abbildung 4.1c) gezeigt, manuell durchgeführt werden. Sämtliche interessierenden Objekte ( $i$ ) werden durch mindestens eine Scanlinie geschnitten. Die Bestimmung von Basisdurchmesser  $D_i$  und Zentrumshöhe  $H_i$  erfolgt relativ zur lokalen Umgebung. Ist bei den Objekten eine Anisotropie festzustellen, so wird die Basis entlang der Hauptachsen getrennt vermessen.

Der Auswertung von Bilddaten geht die Umsetzung der Rohdaten voraus. Diese kann unterschiedliche Ausgleichsalgorithmen zur Flächen- und Linienanpassung sowie geeignete Filterverfahren zur Rauschunterdrückung umfassen und sollte die Auswertungsergebnisse im Idealfall nicht beeinflussen. Inwieweit die aus den Bilddaten ermittelten Quantifizierungsgrößen durch die reale Probenstruktur und Sensorgeometrie beeinflusst werden, soll das folgende zeigen. Hierzu werden zunächst idealisierte Abbildungen von Modellstrukturen betrachtet.

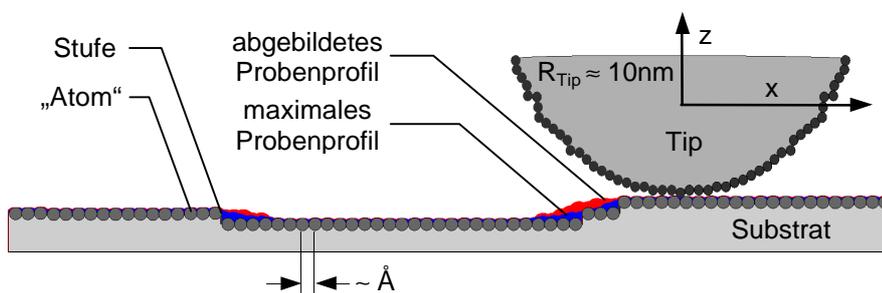
### 4.1.1 Ideale Rasterelektromikroskopabbildung strukturierter Oberflächen

Bei der folgenden Betrachtung „idealer“ Rasterabbildungen werden die bei realen Abbildungen immer wieder auftretenden dynamischen Veränderungen des Sensors - wie beispielsweise Materialverlust oder Tipverbiegungen ([Gra94], [Teg95]) - sowie die durch den Abtastvorgang hervorgerufenen Strukturveränderungen der Probenoberfläche (siehe [Jun95], [Jun95b]) nicht berücksichtigt. Dies ist gerechtfertigt, da solche Effekte in den meisten Fällen durch eine geeignete Wahl der Scanparameter minimiert oder gänzlich unterbunden werden können. Der wechselseitige Einfluß von lokaler Proben- und Sensorgeometrie ist hingegen für die Abbildungseigenschaft eines Rasterelektromikroskops elementar.

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen exemplarisch die Bedeutung der Sensorgeometrie für die Abbildung von Oberflächenstrukturen unterschiedlicher Größenordnung. Die resultierenden Strukturabbildungen wurden mit einem auf [Mcd97] basierenden Simulationsprogramm berechnet; die Grundzüge dieses Programms werden in Kapitel 4.2 vorgestellt.

Die Abbildung 4.2 zeigt das Abbildungsprofil einer „atomaren“ Struktur mit einem AFM. Diese Struktur - in Abbildung 4.2a) dargestellt - wird durch Stufen von wenigen Angström Höhe sowie durch eine periodische Struktur in den Flächen geprägt. Teil b) der Abbildung zeigt das resultierende Scanprofil. Dieses geht auf die Oberflächenstruktur des Tips zurück. Die teilweise noch im Scanprofil erkennbaren „Atompositionen“ treten nur auf, wenn die Probenoberfläche und die Sensoroberfläche vergleichbare Rekonstruktionen und Periodizitäten aufweisen. In dem unten stehenden Fall ist die erkennbare Flächenstruktur auf ein einzelnes vorderstes Atom des Tips zurückzuführen; dies ist für ein Kontaktmodus AFM zwar eine unplausible Annahme, lehnt sich aber an die Idee der atomaren Auflösung im STM an [Che90].

Der obere Teil der Abbildung 4.2 zeigt die Überlagerung vom Probenquerschnitt mit dem in rot gezeichneten Scanprofil. Im Bereich der Stufen wandert der für die Wechselwirkung relevante Sensorbereich auf dem Tipradius nach außen, die Stufenkante bildet hier also die Sensorform ab.



**Abbildung 4.2**

Abbildung von atomaren Strukturen mit einem AFM im Kontaktmodus.

Für Grenzfläche und Scanprofil ergeben sich die folgenden statistischen Daten (maximales Probenprofil in Klammern).

a) reale Struktur der Oberfläche (Querschnitt)



$$\begin{aligned} \bar{z}_{real} &= 5,2 \text{ \AA} \\ \Delta z_{real} &= 10,6 \text{ \AA} \\ z_{rms} &= 3,6 \text{ \AA} \end{aligned}$$

b) AFM - Abbildung der Oberfläche (Scanprofil)



$$\begin{aligned} \bar{z}_{scan} &= 4,8 \text{ \AA} / (4,4 \text{ \AA}) \\ \Delta z_{scan} &= 9,4 \text{ \AA} / (9,4 \text{ \AA}) \\ z_{rms} &= 3,4 \text{ \AA} / (3,4 \text{ \AA}) \end{aligned}$$

Als Zahlenwerte sind einige der möglichen quantitativen Größen für die reale Oberfläche a) und deren Abbildung b) angegeben. Für den hier angenommenen scharfen Tip ist die Abweichung sehr gering. Die in vielen Fällen interessierenden Stufenhöhen werden präzise wiedergegeben, lediglich die laterale Ausdehnung von Terrassen muß gegebenenfalls korrigiert werden.

Weiterhin befindet sich in blau ein als maximales Probenprofil bezeichneter Bereich auf dem Probenquerschnitt. Dieses stellt den maximal möglichen Querschnitt dar, der mit dem verwendeten Tip zu einer identischen Abbildung führen würde. Die anschauliche Bedeutung kann anhand der Abbildung 4.3 einfacher erklärt werden.

Hier wurde die gestufte Oberfläche um idealisierte Nanostrukturen erweitert. Diese Nanostrukturen werden durch dicht beieinander liegende Kristallite identischer Ausmaße in zwei Grundformen repräsentiert. Der Unterschied zwischen vorgegebenem Querschnitt a) und Scanprofil b) ist offensichtlich. Die Kanten des rechteckigen Kristalliten bilden eindeutig die Tipform ab, an den elliptischen Kristalliten kommt es zu einer Überlagerung beider Formen. Die Stufen des Substrates tragen bei den gewählten Kristallitabständen nicht mehr zur Abbildung bei. Gut erkennbar ist nun die geometrische Deutung des maximalen Probenprofils, es stellt das Schmiegeprofil des Sensors dar. Sämtliche Strukturen unter der blauen Fläche tragen nicht zur Abbildung bei, können also eine beliebige Form aufweisen. Benötigt werden nur wenige Stützpunkte und -flächen.

Die quantitativen Daten der Rauigkeit ( $z_{rms}$  und  $\Delta z$ ) weisen bereits bemerkenswerte Unterschiede auf. Besonders auffällig sind jedoch die Abweichungen der in dem Scanprofil vermessenen Kristallitdimensionen  $D_i$  und  $H_i$  von den vorgegebenen immer gleichen Werten. Hier treten durch die relative Lage der Kristallite zueinander sogar scheinbare räumliche Asymmetrien in den Maßen einzelner Kristallite auf. Die Grenzen einzelner Kristallite überlappen im Scanprofil.

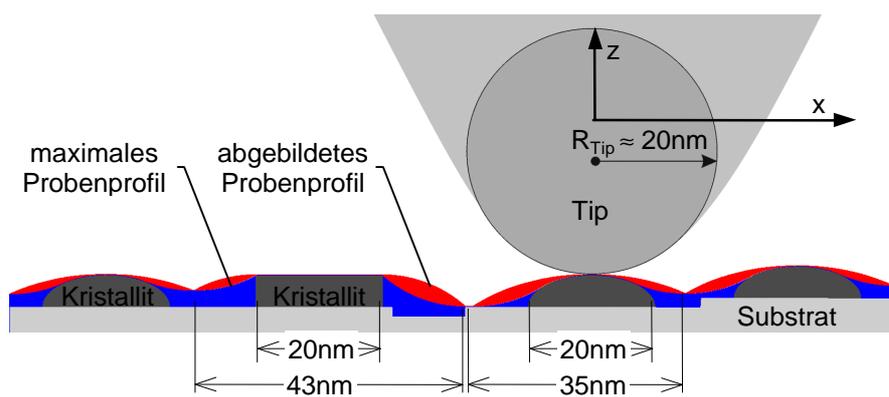


Abbildung 4.3

Abbildung von Nanokristalliten mit einem AFM im Kontaktmodus.

- Spitzenradius : 20 nm
- Kristallitdurchmesser : 20 nm
- Kristallithöhe : 5 nm
- Stufenhöhen : 1,5 nm

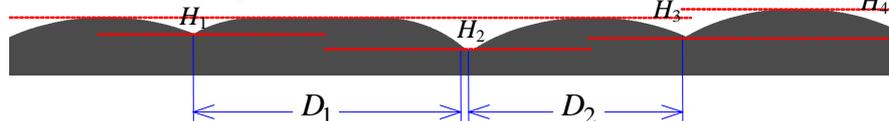
Für Grenzfläche und Scanprofil ergeben sich die folgenden statistischen Daten (maximales Probenprofil in Klammern).

a) reale Struktur der Oberfläche (Querschnitt)



$$\begin{aligned} \bar{z}_{real} &= 40,5 \text{ \AA} \\ \Delta z_{real} &= 78,3 \text{ \AA} \\ z_{rms} &= 24,7 \text{ \AA} \end{aligned}$$

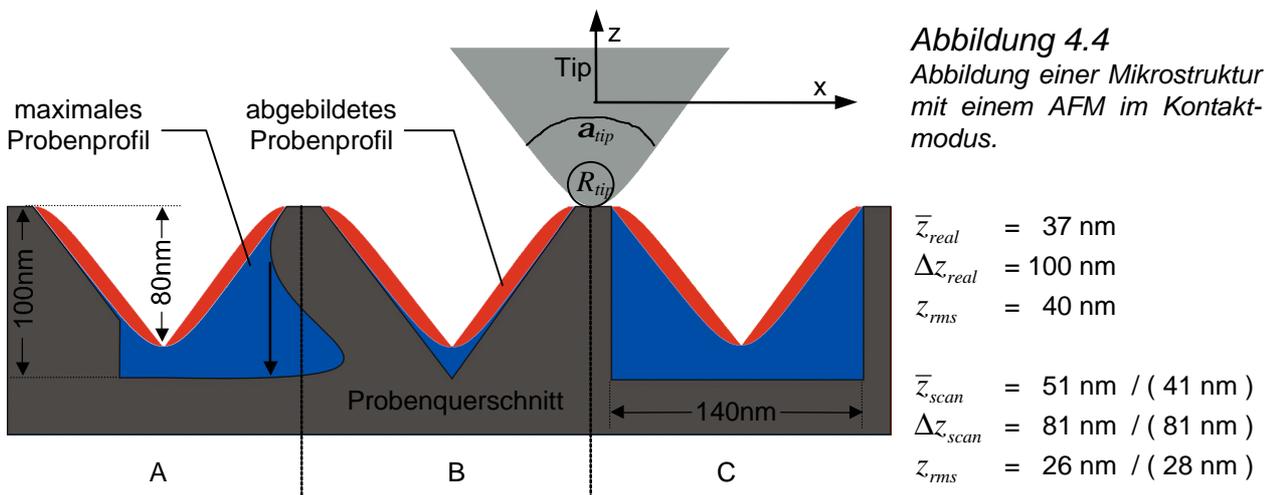
b) AFM - Abbildung der Oberfläche (Scanprofil)



$$\begin{aligned} \bar{z}_{scan} &= 42,6 \text{ \AA} / ( 35,3 \text{ \AA} ) \\ \Delta z_{scan} &= 63,3 \text{ \AA} / ( 63,3 \text{ \AA} ) \\ z_{rms} &= 12,7 \text{ \AA} / ( 16,2 \text{ \AA} ) \end{aligned}$$

Die einzige quantitative Größe, die sowohl im Querschnitt als auch im Scanprofil exakt abgelesen werden kann, ist die Kristallitanzahl  $n_i$ . Dies ist zutreffend, solange die im Scanprofil überlappenden Strukturen noch getrennten Objekten zugeordnet werden können. Für Abbildungen von Flächen geht die Kristallitanzahl in eine Kristallitdichte über.

In Abbildung 4.4 sind Beispiele für AFM-Abbildungen von größeren Strukturausdehnungen gezeigt. Das Scanprofil ist für alle drei Bereiche A, B und C identisch, obwohl die Probenprofile in den Bereichen stark voneinander abweichen. Der Grund für die identischen Abbildungen liegt in der Abbildung der Sensorflanken durch die obersten Kanten der Strukturen A und C, während B gerade so gewählt wurde, daß es dem maximalen Probenprofil entspricht. Trotz der optisch starken Abweichungen liegen die gemessenen quantitativen Rauigkeitswerte etwas näher an den realen Rauigkeitswerten als im Fall der für Abbildung 4.3 gewählten Nanostrukturen. Werden die Strukturen als Löcher in einem Substrat betrachtet, so können deren Grundausdehnungen (Randdurchmesser und Tiefe) relativ genau bestimmt werden.



Beispiele für AFM-Abbildungen ähnlicher Mikrostrukturen sind unter anderem bei [Han98] zu finden. Diese zeigen den praktischen Einfluß des Flankenwinkels auf die Strukturabbildung.

Der aus der Grobstruktur einer Probe resultierende Einfluß auf dessen eigene „Abbildbarkeit“ ist nun anhand der mit Standard-Tips simulierten AFM-Scanlinien grundsätzlich gezeigt. Qualitative Unterschiede zu entsprechenden STM-Abbildungen sind lediglich für Mikrostrukturen zu erwarten, da hier weniger der Spitzenradius  $R_{tip}$  als vielmehr der Flankenwinkel  $a_{tip}$  des Sensors maßgeblich ist.

Weitaus bedeutsamer als die strukturbedingten Abbildungsbeschränkungen ist für diese Arbeit der Einfluß wechselnder Sensorgeometrien auf die Abbildung jeweils ähnlicher Strukturen sowie deren quantitative Auswertung.

Dieser grundsätzliche Sensoreinfluß auf die SPM-Abbildungen von strukturierten Oberflächen kann recht eindrucksvoll anhand von realen AFM- und STM-Abbildungen demonstriert werden.

### 4.1.2 Abbildung realer Oberflächen - Einfluß des Sensors

In der Abbildung 4.5 sind vier AFM-Aufnahmen von zwei unterschiedlichen Proben zu sehen. Die mit dem ersten Tip deutlich erkennbaren Zwillingstrukturen können auf eine Doppelspitze zurückgeführt werden. Nach wechseln des Tips treten die Kristallitformen auf beiden Proben deutlicher zutage, ebenso sind auch Oberflächenbereiche zwischen den Kristalliten erkennbar. Besonders markant sind die Abbildungsunterschiede der auf beiden Proben vorkommenden Löcher. Diese sind zum Teil überhaupt nicht erkennbar oder in ihrer Grundform verzerrt.

Erstaunlich ist die geringe Veränderung der quantitativen Rauigkeitswerte  $z_{rms}$  und  $\Delta z$  von Probe B nach dem Wechsel des Tips. Für die Probe A hingegen ergeben sich deutliche Änderungen der quantitativen Werte. Festzustellen bleibt, daß trotz der bei dem ersten Tip auftretenden gravierenden Abbildungsartefakte die quantitativen Rauigkeitswerte durchaus die richtige Tendenz zwischen beiden Proben wiedergeben. Gleiches gilt für die durch Zählung ermittelten Kristallitdichten  $n_A$  und  $n_B$ .

Erhebliche Abweichungen treten hingegen bei dem Versuch auf, den Durchmesser  $D_i$  und die Höhe  $H_i$  einzelner Kristallite zu messen, um somit eine mittlere und eine häufigste Größe der Kristallite auf den Proben zu bestimmen. Bei den mit dem zweiten Tip gemachten Aufnahmen kann noch von einer annähernd symmetrischen Formüberzeichnung, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, ausgegangen werden. Hier können unter Veranschlagung eines typischen Spitzenradius die gemessenen Werte sinnvoll korrigiert werden. Für den ersten Tip ist dies nicht mehr möglich.

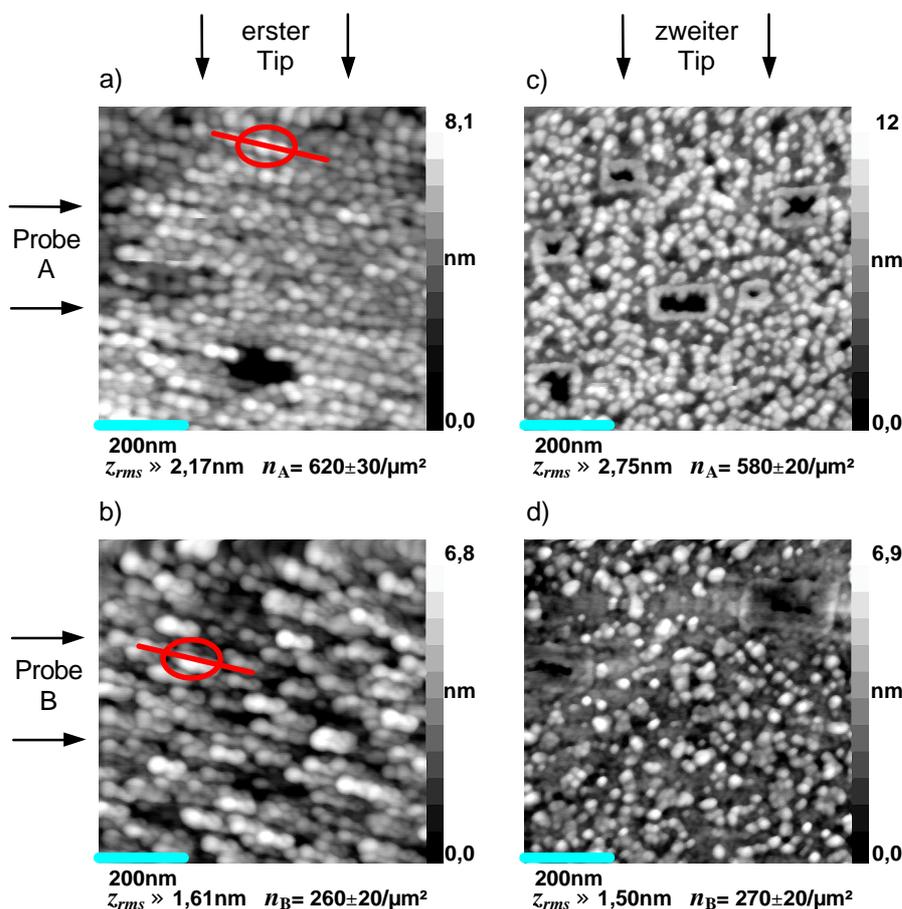


Abbildung 4.5

Vergleich der Abbildungseigenschaften zweier AFM-Spitzen.

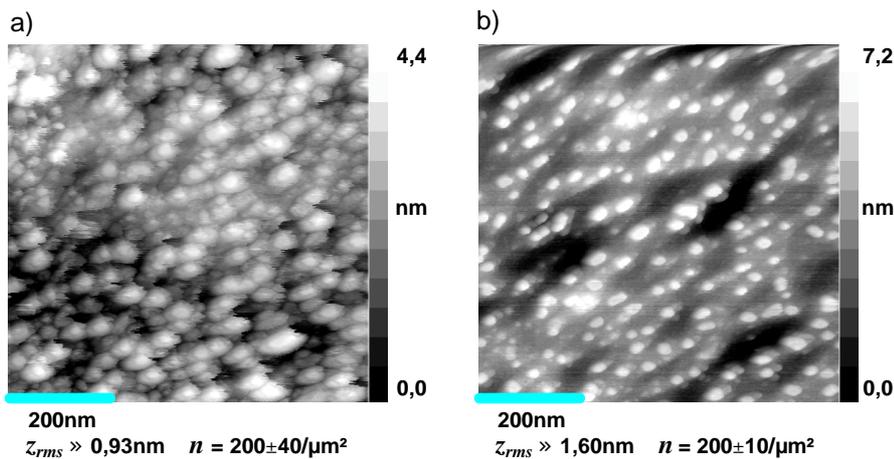
Die Abbildungsbereiche a/c bzw. b/d sind nicht exakt identisch, wohl aber aus dem gleichen Oberflächenbereich der Proben A bzw. B. Der Bereich einer Doppelspitze des ersten Tip mit seiner Achsenlage ist für beide Proben in rot markiert. Der Abstand der Doppelspitzen beträgt etwa 45nm. Der Höhenunterschied zwischen den Spitzen liegt bei 1nm.

Nach wechseln des Tips wurden weitere Aufnahmen gemacht. Die Strukturen der Kristallite treten nun in den Abbildungen c) und d) deutlicher hervor. Die in b) nicht erkennbaren Krater werden bei d) abgebildet.

Die Identifikation von „guten“ und „schlechten“ Tips ist in den oben gezeigten Beispielen durch den Vergleich der Abbildungen identischer Oberflächen direkt möglich. Im allgemeinen ist ein „schlechter“ Tip nur im Falle erkennbarer Abbildungsartefakte, wie den in Abbildung 4.5a) und b) auftretenden Doppelbildern, identifizierbar.

Deutlich wird dies in der UHV-STM Abbildung 4.6a), welche für sich genommen eine durchaus „vernünftige“ Oberflächenstruktur zeigt und somit keinen Anlaß gibt, eine durch die Sensorgeometrie stark beeinflusste Abbildung zu vermuten. Erst durch den Vergleich mit der Abbildung 4.6b) eines anderen STM-Tips im gleichen Oberflächenbereich der Probe werden die Abbildungsfehler deutlich. Selbst in der Abbildung 4.6b) lassen die rechts oberhalb einiger Kristallite auftretenden Schatten noch leichte Abbildungsfehler vermuten.

Die quantitativen Rauigkeitswerte  $z_{rms}$  und  $\Delta z$  in Abbildung 4.6a) und b) unterscheiden sich deutlich. In der mit der „schlechten“ Spitze gemachten Aufnahme werden die Rauigkeitswerte deutlich unterschätzt. Die in beiden Bildern gezählten Kristallitdichten  $n$  stimmen wiederum gut überein, da die einzelnen Kristallite trotz der extremen Formüberzeichnung noch eindeutig voneinander zu trennen sind.



**Abbildung 4.6**  
UHV-STM Abbildungen einer Oberfläche mit unterschiedlichen Spitzen.

- a) zeigt eine komplex strukturierte Oberfläche, scheinbar ohne erkennbare Terrassen.  
b) offenbart nach Spitzenwechsel eine ausgeprägt terrassierte Oberfläche mit gut differenzierbaren Kristalliten.

Eine nicht ganz so gravierende Sensorasymmetrie wie die in Abbildung 4.5a) und b) vorkommende Doppelspitze kann zu scheinbar anisotropen Kristallitformen in den Abbildungen führen. Diese sensorbedingten Abbildungsartefakte können bei Mikroskopen, die eine Rotation der Probe unter dem Sensor ermöglichen - wie im Falle des verwendeten AFM - von real anisotropen Formen leicht unterschieden werden. Eine Übersicht der möglichen Formvariationen bietet Abbildung 4.7. Durch Drehung der Probe um  $90^\circ$  wird zwischen zwei relativen Orientierungen der Probe zum Sensor gewechselt. Die x- und y-Achse definiert die Probenlage. Bei einem symmetrischen Tip, wie in a) und b) gezeigt, rotieren die Kristallitorientierungen mit der Probe. Für asymmetrische Tipformen entsprechend c) und d) ändert sich die Kristallitorientierung in der Abbildung trotz Probenrotation nicht; eine reale Kristallitanisotropie d) zeigt sich in einer Deformation der Abbildung. Diese grundlegenden Klassifizierungen gelten auch, wenn die Hauptachsen von Tip, Kristallit und Probe andere Lagen einnehmen als in Abbildung 4.7a)-d) gezeigt.

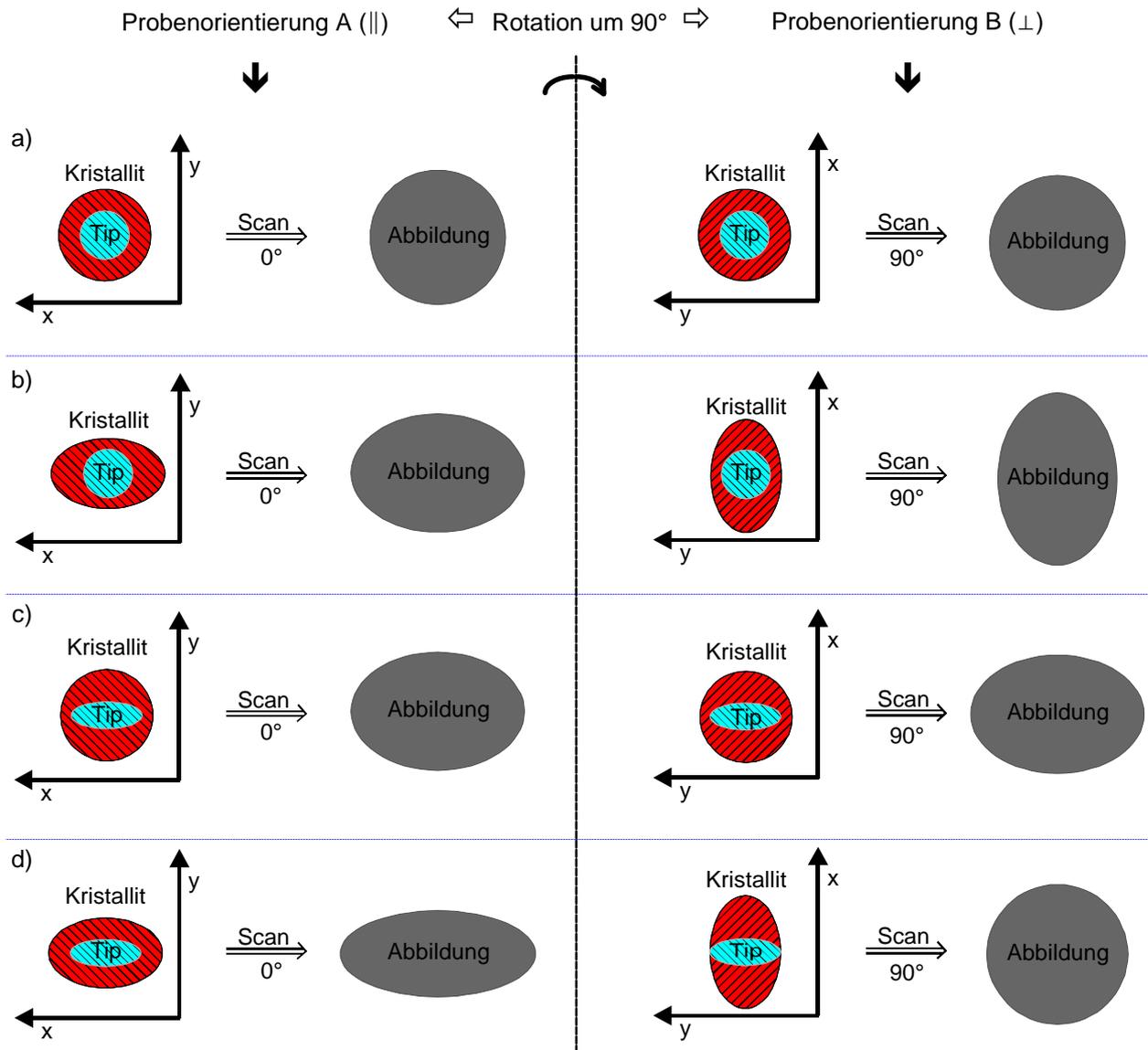


Abbildung 4.7

Abbildung von isotropen und anisotropen Kristallitformen durch symmetrische und asymmetrische Sensoren. Das x/y-Koordinatensystem bezeichnet die jeweilige Lage der Probenhauptachse zur Abbildung. Die Orientierung dieser Probenhauptachse zu der Sensorhauptachse wechselt zwischen A und B um 90°.

Die gezeigten Beispiele veranschaulichen die Bedeutung der speziellen Sensorgeometrie für die qualitativen und quantitativen rastersensormikroskopischen Untersuchungen von nanostrukturierten Oberflächen.

Eine exakte Abbildung atomarer Stufen und Terrassen hingegen ist weitgehend von der Sensorform unabhängig. Für Untersuchungen an präparierten Halbleitern, Halogenidkristallen oder Metallen ist dies mit den verwendeten Rastersensormikroskopen - UHV-STM und AFM - häufig gezeigt worden. Beispiele hierfür sind unter anderem Bestandteil mehrerer Veröffentlichungen [Fra98][Kre98][Han98b] sowie begleitender Arbeiten [Nau96][Zac97][Lau98][Han98].

Um die wechselseitige Abhängigkeit von Probe und Sensorgeometrie für die Strukturabbildung auch quantitativ zu erfassen, muß zunächst für den rastersensormikroskopischen Abbildungsmechanismus eine möglichst allgemeine mathematische Formulierung gefunden werden.

### 4.1.3 Abbildungsfunktion: Faltung von Sensor und lokaler Umgebung

Die Wechselwirkung zwischen zwei Körpern läßt sich im allgemeinen in der Art

$$X(\vec{r}) = \iiint_{V_\infty} W_{ST}(\vec{a} - \vec{r}) d\vec{a} \quad (4.2)$$

mit:  $\vec{r} = (x, y, z)$  Verbindungsvektor ;  $\vec{a} = (a, b, c)$  darstellen. Zu erfüllen sei die Bedingung

$$X(\vec{r}) = \Lambda \quad (4.3)$$

Ist dies eindeutig lösbar, so kann die Bedingung in die spezielle Form

$$X(x, y, z\{x, y\}) = \Lambda \quad (4.4)$$

gebracht werden, wobei  $z\{x, y\}$  implizit die Lösungsfläche für (4.3) im  $R^3$  beschreibt.

Diese ist gemäß (3.31) identisch mit der Abbildung  $z(x, y)$  unter einer Wechselwirkung  $X$  konstanter Stärke  $\Lambda$ .

In der Regel kann für (4.2) ein geeigneter Separationsansatz gewählt werden :

$$W_{ST}(\vec{a} - \vec{r}) = \tilde{S}(\vec{a}) \cdot \tilde{T}(\vec{a} - \vec{r}) \quad (4.5)$$

so daß sich für das Integral aus (4.2) die Form einer Faltung

$$X(\vec{r}) = \iiint_{V_a} \tilde{S}(\vec{a}) \cdot \tilde{T}(\vec{a} - \vec{r}) d\vec{a} \quad (4.6)$$

ergibt.  $\tilde{S}$  und  $\tilde{T}$  sind hierbei Funktionen, welche gemeinsam die statischen Eigenschaften der beiden Körper bezüglich der Wechselwirkung  $X$  beschreiben und innerhalb von  $V_a$  schnell abfallen.  $V_a$  umschließt ein Volumen ausreichender Größe bezüglich der Wechselwirkung  $X(\vec{r})$ , kann also mit  $\vec{r}$  variieren.

In praktischen Fällen kann das kontinuierliche Integral für hinreichend genaue numerische Berechnungen in eine Summation über diskrete Punkte überführt werden :

$$\iiint_{V_a} \tilde{S}(\vec{a}) \cdot \tilde{T}(\vec{a} - \vec{r}) d\vec{a} \rightarrow \sum_a \sum_b \sum_c S_{a,b,c} \cdot T_{a-x,b-y,c-z} \quad (4.7)$$

wobei  $S$  und  $T$  dreidimensionale Matrizen sind, welche die Wechselwirkungen in einem ausreichend großen Volumen innerhalb und außerhalb der Körper beschreiben. Der reale räumliche Abstand der diskreten Matrixelemente muß für die jeweilige Problemstellung ausreichend klein gewählt werden. Somit ergibt sich die abschließende Form :

$$X(x, y, z) = \sum_a \sum_b \sum_c S_{a,b,c} \cdot T_{a-x,b-y,c-z} \quad (4.8)$$

Eine anschauliche Deutung der Matrizen liefert der spezielle zweidimensionale Fall :

$$X(x, z) = \sum_a \sum_c S_{a,c} \cdot T_{a-x,c-z} \quad (4.9)$$

Abbildung 4.8 zeigt die grafische Umsetzung der Gleichung (4.9). Der numerische Wert der Matrixelemente wird als Helligkeitswert dargestellt. Je größer die Wechselwirkung, desto dunkler ist der Punkt. Für die hier betrachteten Mikroskopiearten STM und AFM können die Werte im Inneren der Körper als konstant und sehr hoch angenommen werden und fallen im Randbereich je nach Art der Wechselwirkung schnell ab. Die Matrizen  $S$  und  $T$  sind somit bis auf eine Randschicht (Objektrand) mit den Querschnittsbildern von Probe und Sensor identisch.

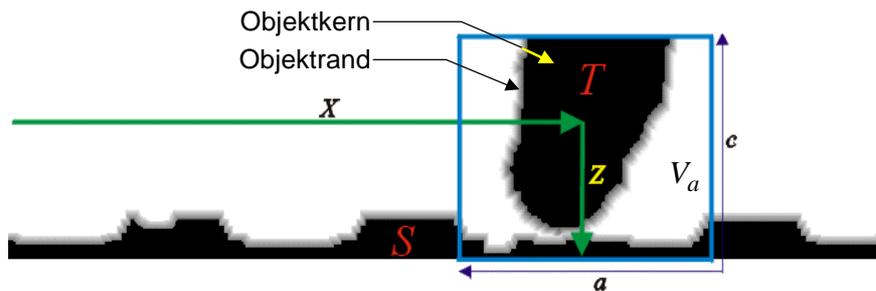


Abbildung 4.8  
Abbildungsentstehung durch Wechselwirkungsmatrizen.

Die relative Wechselwirkungsstärke in einzelnen Punkten der Proben- und Sensor-matrix  $S$  und  $T$  entspricht den normierten Grauwerten.

Konklusion :

- Die Bedingung  $X(x, y, z) = \Lambda$  liefert im Volumen  $V_a$  mit den Matrizen  $S$  und  $T$  zu jedem Rasterpunkt  $(x, y)$  eine relative Höhe  $z$ , so daß  $z(x, y)$  die mathematische Lösungsfläche im  $\mathbb{R}^3$  ist. Diese stellt für einen Regelmodus auf ein konstantes Wechselwirkungssignal das Bild der Oberfläche dar.

Eine naheliegende Idee zur Verbesserung der Bilddaten ist, über eine Messung der jeweiligen Sensorgeometrie eine Entfaltung von Abbildung und Sensor zu erreichen. Für eine solche Entfaltung existieren bereits Algorithmen [Vil97] und kommerzielle Programme [Dec00]. Die Messung der Sensorgeometrie kann durch alternative Mikroskopiemethoden wie TEM oder SEM erfolgen; Beispiele hierzu folgen im Kapitel 4.2.1. Eine solche Entfaltung der Bilddaten unter Annahme bzw. Kenntnis der exakten Sensorform führt zu einer maximalen Oberflächenstruktur. Diese entspricht den in Abbildung 4.2 bis Abbildung 4.4 blau eingezeichneten maximalen Probenprofilen. Die reale Topographie kann durch eine Entfaltung der Bilddaten nicht wiedergewonnen werden. Ursache für diese grundsätzliche Beschränkung liegt in der Grundgleichung (4.2), welche keinen Rückschluß darüber zuläßt, welcher Bereich des Integrales den Hauptanteil für die Wechselwirkung am Punkt  $(x, y, z)$  liefert. Die Abbildungsvorschrift (4.6) ist nicht eindeutig umkehrbar; es gibt (praktisch beliebig) viele Oberflächenfunktionen  $\tilde{T}$ , die zu einer gegebenen Sensorfunktion  $\tilde{S}$  die Bedingung (4.4) erfüllen. Die Entfaltung führt nur auf eine spezielle Funktion. Ein Rückblick auf die in den idealisierten Strukturen des Kapitels 4.1.1 gezeigten Abbildungen der maximalen Probenprofile und den entsprechenden quantitativen Rauigkeitswerten zeigt, daß der durch eine Entfaltung zu erwartende Gewinn oft nur gering ist. Die Bedeutung einer nur ungenauen Messung oder Annahme der Sensorform für das Resultat der Entfaltung bleibt hierbei noch unberücksichtigt.

Eine alternative Methode zur Verbesserung bzw. Interpretation der Bilddaten ist die Simulation.

## 4.2 Simulation von Rasterelectromikroskop

Eine Simulation bietet sich an, wenn durch ergänzende Untersuchungsmethoden oder spezielle Annahmen zumindest einige Geometrieparameter von Sensor oder Probenoberfläche gekoppelt sind. Durch ein geeignetes Ausschlußverfahren werden dann aus den verbliebenen freien Parametern die „passendsten“ Werte für eine möglichst exakte Berechnung (Simulation) der real gemessenen Bilddaten bestimmt.

Dieser Weg der Bilddateninterpretation ist im Falle einer größeren Anzahl freier Parameter nur dann sinnvoll, wenn ein lokales Konvergenzverhalten bei der Variation der Werte vorliegt.

Für die praktische Umsetzung wurden auf MathCAD [Mcd97] basierende Algorithmen erstellt, die den allgemeinen, in Abbildung 3.17 schematisch dargestellten Abbildungsmechanismus eines SPM auf Computern simulieren können. Der zentrale Bestandteil dieser Algorithmen ist die punktweise Berechnung der Wechselwirkungsgröße gemäß (4.8), wobei der Bildwert  $z(x, y)$  entsprechend der Bedingung (3.31) ermittelt wird.

Die Abbildung  $O$  ist durch die Gesamtheit aller  $n \cdot m$  Bildpunkte definiert :

$$O(S, T, \Lambda, \mathbf{d}x, \mathbf{d}y, \mathbf{d}z) = \bigcup_{n,m} z(x_0 \pm n \cdot \mathbf{d}x, y_0 \pm m \cdot \mathbf{d}y) \quad (4.10)$$

Der physikalische Charakter der Wechselwirkung ist, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, bei den Matrizen  $S$  und  $T$  durch den Verlauf  $R(r)$  der Matrixwerte im Objekttrand  $\mathbf{d}r$  vorgegeben.

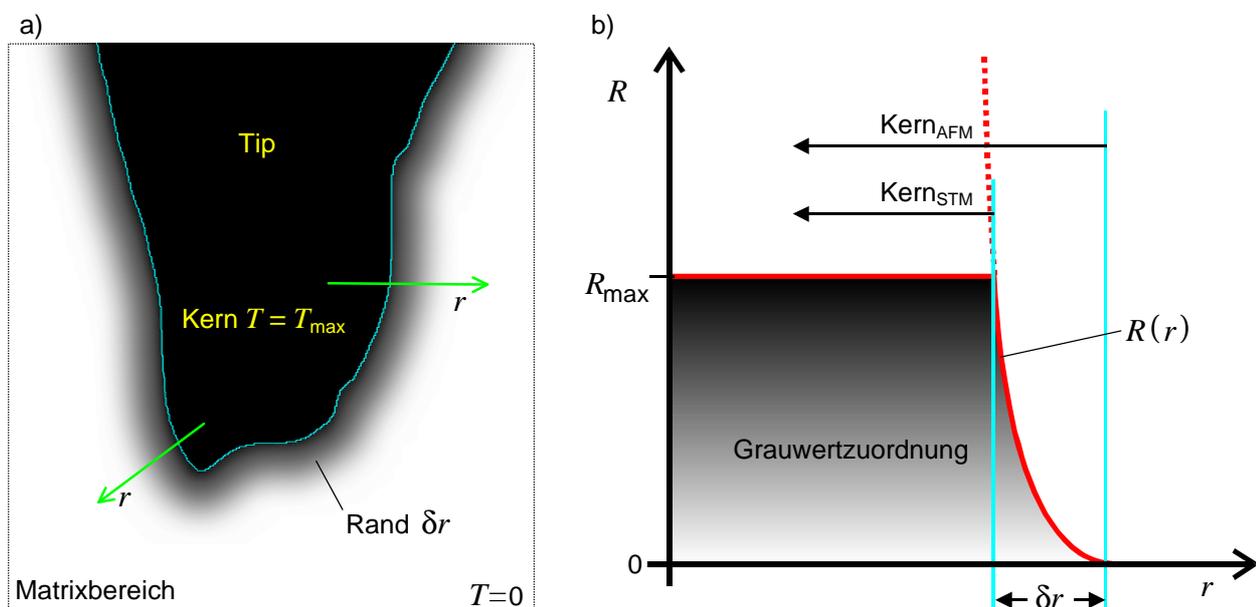


Abbildung 4.9

Verlauf der Wechselwirkungsfunktion im Kernbereich und Randbereich der Objektmatrizen – Querschnitte.

Die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung in den Objektmatrizen  $S$  und  $T$  wird durch eine Funktion  $R(r)$  beschrieben. Für die numerische Simulation werden die Matrixwerte im Inneren auf einen Maximalwert  $R_{\max}$  begrenzt. Die mechanische Ausdehnung von Tip oder Probe definiert den Kern der Matrizen. Der eigentliche Wechselwirkungscharakter ist durch den Verlauf  $R(r)$  in einem Randbereich der Breite  $\mathbf{d}r$  gegeben.  $R(r)$  und  $\mathbf{d}r$  sind für  $S$  und  $T$  wechselwirkungs- und materialspezifisch.

Die räumliche Ausdehnung des Randbereiches  $\mathbf{d}r$  hängt von der Art der Wechselwirkung (repulsive Kraft, Tunnelstrom, ...) und von Materialfaktoren (Härte, Abklingkonstante, ...) ab. Der Kern gibt die mechanische Form wieder. Der in Abbildung 4.9 b) gezeigte exponentielle Verlauf von  $R(r)$  kann als Näherung für die Wechselwirkung in STM- und AFM-Simulationen gleichermaßen verwendet werden.

Bei STM-Simulationen geht dieser Ansatz unmittelbar aus dem Spezialfall (3.32) hervor. Die Ausdehnung des Randbereiches  $\mathbf{d}r$  ist durch die Materialparameter von Tip und lokalem Probenbereich sowie der Tunnelspannung  $U_T$  bestimmt. Typische Größenordnungen für  $\mathbf{d}r$  liegen in einem Bereich von 4-20Å.

Für AFM-Simulationen, die nur die repulsiven Kräfte berücksichtigen, wie für den reinen Kontaktmodus, ist dieser Exponentialansatz ebenfalls gängig. Hierdurch werden die kurzreichweitigen Abstoßungskräfte beschrieben, welche die Durchdringung zweier Körper verhindern. Im Unterschied zum Tunnelstrom liegt hier der Randbereich im Kern der Matrizen, da  $R(r)$  die lokalen elastischen Eigenschaften von Sensor und Probe beschreibt. Der Ansatz (3.34) fordert für den Abtastvorgang während der AFM-Abbildung Auflagekräfte, die eine vernachlässigbar kleine lokale Deformation gewährleisten. Hieraus ergeben sich für die Simulation im allgemeinen sehr geringe Randbereiche  $\mathbf{d}r$  von 0-5Å.

Abweichend von der obengenannten exponentiellen Abstandsabhängigkeit und den daraus resultierenden typischen Randstärken können auch „exotische“ Wechselwirkungen simuliert werden. Die einzige Beschränkung liegt in der Forderung statischer Funktionen  $\tilde{S}$  und  $\tilde{T}$ , d.h. Wechselwirkungen zwischen Tip- und Probenfunktion müssen ausgeschlossen werden.

Die exakte Bestimmung von  $S(r)$  und  $T(r)$  im Randbereich ist in der Regel nicht möglich. Da die betrachteten Wechselwirkungen aber kurzreichweitig und schnell abfallend sind, führt ein allgemeiner Ansatz in den meisten Fällen nur zu sehr kleinen Fehlern in der Bestimmung der Matrixkerne. Ein hieraus entstehender Fehler der Strukturberechnung ist lokal immer kleiner als  $\mathbf{d}r$ .

Liegt das Hauptinteresse einer Simulation in der Reproduktion von Bilddaten  $z(x, y)$  zwecks Aufklärung der realen Oberflächenstruktur, dann reduziert sich der Variationsbereich ausschließlich auf eine geeignete Parametrisierung der Matrixkerne von  $S$  und  $T$ . Dies ist anschaulich klar, da primär Informationen über den speziellen Einfluß der Sensorgeometrie gesucht werden. Alle weiteren in (4.10) auftretenden Simulationsparameter, wie die Regelgröße  $\Lambda$ , die Schrittweite  $\mathbf{d}x, \mathbf{d}y$  und die Höhenauflösung  $\mathbf{d}z$  sowie die Randbereiche  $\mathbf{d}r$  von  $S$  und  $T$  sind durch die Scanparameter der realen Vergleichsabbildung fest vorgegeben.

Mit den variablen Matrizen  $S_i$  und  $T_j$  werden unter Berücksichtigung der gegebenen Randbedingungen und Scanparametern alle möglichen Abbildungen  $O(S_i, T_j)$  berechnet. Die sich aus den simulierten Abbildungen ergebenden quantitativen Strukturdaten  $(\bar{D}_{ij}, \bar{H}_{ij}, z_{rmsij}, \dots)$  werden mit den real gemessenen verglichen. Die Kombination mit der geringsten gewichteten Abweichung  $\mathbf{D}_{ij} = a \cdot (D_{mes} - D_{ij}) + b \cdot (H_{mes} - H_{ij}) + \dots$  wird als passendste gewertet.

Im Falle der Simulation einer Serie von  $k$  Bildern mit gekoppelten Strukturparametern läuft die Bestimmung der optimalen Einzelmatrizen auf eine Minimierung des Gesamtsystems  $\sum \mathbf{D}_{ijk} = \min$  hinaus – siehe Kapitel 5.4. Ohne hinreichende Kopplung ist eine solche Minimierung nicht sinnvoll.

### 4.2.1 Typische Spitzengeometrien von STM- und AFM-Sensoren

Um abschätzen zu können, in welchen Größenordnungen sich ein effektiver Spitzenradius für STM- und AFM-Sensoren bewegen kann, wird im nachfolgenden Kapitel eine kurze Übersicht über allgemein gebräuchliche Sensoren mit ihren typischen Geometrien gegeben.

Für einfache Geometrien erfolgt die quantitative Charakterisierung der Tips, wie in Abbildung 4.3 eingezeichnet, durch die Angabe des nominellen Spitzenradius  $R_{tip}$  und dem vorderen Konuswinkel  $\alpha_{tip}$ . Komplexe Sensorformen wie Doppelspitzen oder Bruchstücke sind nicht systematisch klassifizierbar.

Um den Bereich der für Simulationen und Korrekturrechnungen zu berücksichtigenden Tipdimensionen sinnvoll abschätzen zu können, ist in Tabelle 3 eine Übersicht von Standardsensoren für STM und AFM mit ihren charakteristischen Parametern aufgeführt. Besonderheiten bei der Präparation und Verwendung dieser Sensoren werden im begleitenden Text dargelegt. Auf die speziell für diese Arbeit verwendeten Tips wird gesondert eingegangen.

**Tabelle 3**

Übersicht von Standardsensoren (Tips) für STM und AFM mit typischen Spitzenparametern

Die Quellen der Daten sind, sofern es sich nicht um eigene Messungen handelt, im Begleittext aufgeführt.

Typ	Material	Herstellung / Präparation	Spitzenradius $R_{tip}$ [nm]	Konuswinkel $\alpha_{tip}$ [°]	
1)	STM	W	Elektrochemisches Ätzen	30-120	5-50
2)	STM	W	1) mit anschließendem Sputtern (im UHV)	5-50	5-30
3)	STM	PtIr	Schneiden / Reißen / Kneifen	<sup>(4)</sup>	<sup>(4)</sup>
4)	STM	Ag / Au	Schneiden / Schmelzen / Ätzen	$\geq 150$	$\geq 30$
5)	AFM	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Kristallwachstum	20-50	$\approx 70$
6)	AFM	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -O	5) mit Spitzenoxidation	5-40	$\approx 36$
7)	AFM	Si	Wachsen / Ätzen	5-20	40-60
8)	AFM	C	Elektronenstrahldeposition auf 5) oder 7)	5-10	10-20
9)	AFM	Si	7) nach Gebrauch	20-100	<sup>(4)</sup>

Das Standardmaterial für STM-Tips ist Wolfram (W). Es besitzt eine ausreichende mechanische Festigkeit und ist leitfähig. Die Präparation von Wolframspitzen erfolgt in der Regel durch elektrochemisches Ätzen von Drähten mit Durchmessern  $\leq 1$ mm. Eingehende Beschreibungen von möglichen Ätzverfahren sowie den daraus resultierenden Tips sind unter anderem bei [Bry87], [Ibe90], [Lem90] oder [Son93] zu finden. Zentraler Punkt aller Verfahren ist die Abbruchzeit des Ätzprozesses. Diese bestimmt maßgeblich die resultierende Spitzenabrundung. Um den ätzbedingten Spitzenradius zu reduzieren, kann bei Wolframspitzen durch Sputterprozesse weiteres Material abgetragen werden. Unterschiedliche Verfahrensweisen werden bei [Bie87], [Bie89], [Mor91], [Alb94], [Hop95] oder [Zha96] vorgestellt. Hierdurch wird auch die nach dem Ätzen vorhandene Wolframoxidschicht abgetragen. Findet die Sputterpräparation in der gleichen UHV-Anlage statt, die auch das STM beinhaltet, so kann über die reine Reduktion des Spitzenradius

<sup>4</sup> Keine sinnvolle Angabe des Bereiches möglich

hinaus auch das Rauschverhalten des Tips verbessert werden [Ibe90][Zha96]. Ein Problem stellen die bei frontaler Sputterung häufig auftretenden Mehrfachspitzen dar. Diese sind meist sehr dünn und nicht sonderlich stabil, wodurch sich häufig Spitzenänderungen während des Scanprozesses ergeben. Ein alternatives Materialsystem für STM-Tips ist eine Legierung aus Platin und Iridium. Der PtIr-Draht wird hierbei einfach durch eine Kombination aus Schneiden und Reißen getrennt. Die resultierenden Spitzen besitzen keine klar definierte Form, sind aber aufgrund des Iridiumanteils recht stabil und durch die Platinbeimengung ausreichend inert gegen Oxidation. Wird besonderer Wert auf saubere Oberflächen und gute elektronische Eigenschaften gelegt, bieten sich Spitzen aus Silber [Gor93] oder Gold an. Darüber hinaus existiert eine große Anzahl weiterer STM-Tip-Varianten für Spezialanwendungen wie beispielsweise Tips aus GaAs [Nun93] oder Rhenium [Wat94].

Für die Rasterkraftmikroskopie haben sich im Kontaktmodus Tips aus Silizium (Si) oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) durchgesetzt. Diese besitzen die für eine Kontaktmessung notwendige Härte und sind kommerziell vergleichsweise einfach herzustellen [Par94][Dig95][LOT93][Nan99]. Für die Siliziumnitrid-Tips besteht die Möglichkeit, durch gezielte Oxidation des Spitzenbereiches die Geometrieparameter zu verbessern [Dig95], allerdings wiederum auf Kosten der Stabilität. Alternativ zu einer Oxidation können auf Standard-Tips mit einem fokussierten Elektronenstrahl sehr harte, dünne Kohlenstoffnadeln - sogenannte Elektronenstrahldeponierte {engl.: *electron beam deposit*} (EBD) Tips - aufgewachsen werden [Nan99]. Diese besitzen allerdings eine merkliche Elastizität, wodurch bei der Abbildung von Kanten schwer abschätzbare laterale Verzerrungen auftreten können [Teg95].

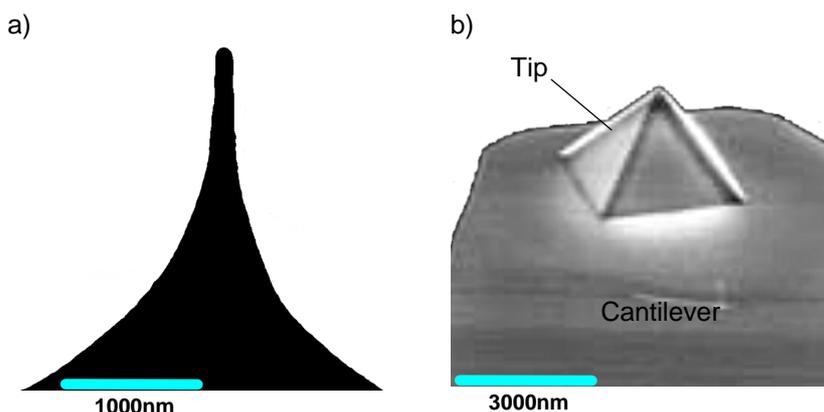


Abbildung 4.10  
STM- und AFM-Sensorformen

- a) ist ein TEM-Schattenbild einer geätzten STM-Wolframspitze. Der in höheren Vergrößerungen bestimmte Spitzenradius  $R_{tip}$  beträgt hier etwa 50nm.  
b) zeigt das rasterelektronenmikroskopische Bild eines Siliziumcantilever mit pyramidalem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Tip [Nan99].

Die in Tabelle 3 1)-8) angegebenen Werte beziehen sich auf frisch präparierte Spitzen und beinhalten noch keine Aussage über mögliche Veränderungen während der Benutzung. Für die schlanken Formen 2) und 6) wurde das Problem der „Abnutzung“ bereits erwähnt. Aber auch bei den robusteren AFM-Varianten 5) und 7) führt die Reibung auf der Oberfläche zu einem Materialverschleiß. Im Falle der pyramidalen Siliziumtips 7) sind Messungen bekannt, nach denen sich der Spitzenradius von anfänglich 10nm schon nach kurzem Gebrauch auf den in Zeile 9) angegebenen Wertebereich vergrößert hat [Kös95]. Ein ähnliches Verschleißverhalten ist auch bei den härteren Siliziumnitridspitzen 5) und 6) nach entsprechend längeren Benutzungszeiten zu erwarten.

Die realen Sensordimensionen in dem anzunehmenden Wechselwirkungsbereich mit der Probe liegen also weit über den jeweiligen Randstärken  $dr$ . Damit ist für die Simulation realer Standardbedingungen sichergestellt, daß der aus einer Näherung für die Gesamtwechselwirkungsfunktion resultierende Fehler immer klein gegen die gewonnene Korrektur ist.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten STM-Messungen wurden geätzte Wolframspitzen und gekniffene Platiniridiumspitzen verwendet. Für die Wahl des Ätzverfahrens war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse vorrangiges Kriterium, das Erreichen kleinstmöglicher Radien eher zweitrangig. Ein Beispiel für eine selbstgeätzte Spitze ist in Abbildung 4.10a) gezeigt. Durch stichprobenartige Untersuchung der Spitzen kann der Bereich von  $R_{tip}$  für die verwendeten Wolframtips auf 40-60nm eingegrenzt werden. Eigene Versuche, die Tipgeometrie von W- und PtIr-Tips durch nachträgliches Sputtern in der UHV-Verbundanlage zu optimieren, zeigten keine Vorteile für die systematischen Untersuchungen der auf den Proben auftretenden Nanostrukturen. Die bei der konstruktionsbedingt notwendigen frontalen Sputterung der Tips häufig auftretenden Mehrfachspitzen erwiesen sich als äußerst instabil und zeigten eine starke Neigung zu oft wechselnden Abbildungsartefakten. Um eine Vergleichbarkeit der abgebildeten Oberflächenzustände zu gewährleisten, wurde daher auf die Verwendung von UHV-gesputterten Spitzen mit reduzierten Radien verzichtet.

Gleiches gilt für die verwendeten, kommerziellen AFM-Tips. Hier wurden bewußt die eigentlich für Strukturabbildungen schlechter geeigneten aber dafür robusteren pyramidalen Siliziumnitrid-Tips eingesetzt, um somit einen Zugang zu den bei der Variation der Präparationsparameter auftretenden systematischen Oberflächenänderungen zu behalten. Abbildung 4.10b) zeigt eine solche Spitze auf der Unterseite eines Cantilevers. Versuche mit geschärften Spitzen vom Typ 6 und 7 aus Tabelle 3 zeigten deren starken Verschleiß auf den hier verwendeten Proben (siehe nachfolgendes Kapitel 5).

Grundsätzlich galt es, den Einfluß der verwendeten Sensoren auf die resultierenden Abbildungen möglichst konstant zu halten. Während der Messung ständig auftretende irreversible Spitzenänderungen durch starke Deformation oder Abnutzung würden zu praktisch nicht mehr interpretierbaren Ergebnissen führen. Hierdurch würde auch die Forderung statischer Sensormatrizen für die reproduzierenden Simulation verletzt. Dies galt es zu vermeiden.

Um sich die Größenrelationen in der Rasterelektronenmikroskopie besser vorstellen zu können ist es hilfreich, Sensor und Probe in Gedanken um einen Faktor  $\sim 10^9$  in die „Makroskopische Welt“ zu vergrößern. Ein herkömmlicher AFM-Siliziumnitrid-Tip entspricht dann in seinen Maßen recht exakt der Cheopspyramide (aus Kalksandstein 137m hoch, die größte der Pyramiden bei Giseh). Die Untersuchung von nanostrukturierten Oberflächen ist dann mit dem Versuch gleichzusetzen, durch punktweises Abtasten eines Parkplatzes mit der Cheopspyramide herauszufinden, wie ein typisches Auto aussieht.

Das folgende Kapitel zeigt eine Auswahl von Simulationsrechnungen zum Einfluß des Spitzenradius auf die quantitative Untersuchung von Nanostrukturen mit Rasterelektronenmikroskopen.

### 4.2.2 Quantifizierungsgrößen : Variation von Struktur und Spitzenradius

Für eine Abschätzung der Abhängigkeit wesentlicher quantitativer Strukturmeßgrößen  $z_{rms}$ ,  $D$  und  $H$  vom Spitzenradius  $R_{tip}$  idealer Tips wurden SPM-Abbildungssimulationen von Modelloberflächen berechnet. Eine variable, homogene Oberflächenbedeckung  $q_F$  aus Kristalliten identischer Höhe  $H_0$  und Durchmesser  $D_0$  bildet für zwei Grundformen die Struktur der Oberflächen. Die Flächenbedeckung  $q_F$  entspricht dem mittleren Kristallitabstand  $A(q_F)$  in einer Scanlinie.

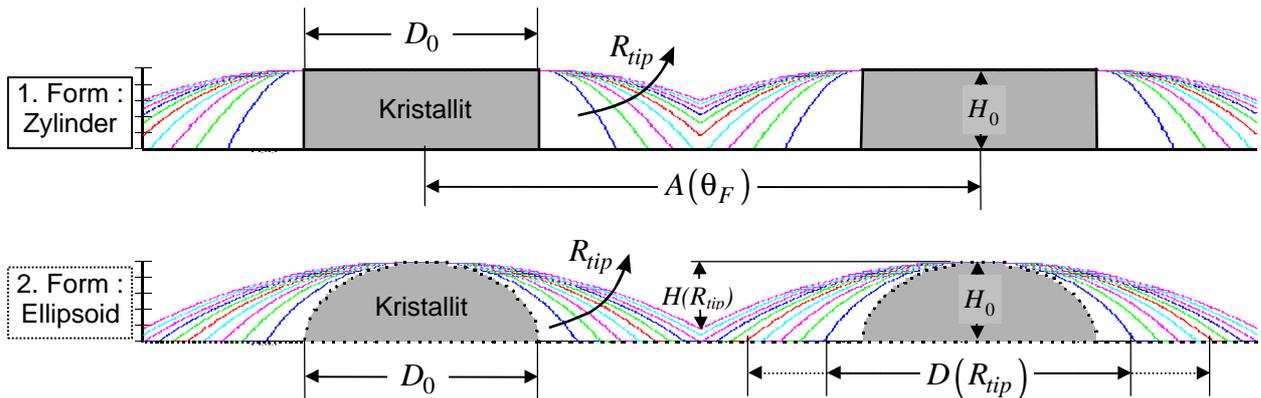


Abbildung 4.11 Strukturquerschnitt für vorgegebene Kristallitformen einer systematischen Parametervariation ( $D_0$ ,  $H_0$ ,  $\theta_F$ )

$D_0$  und  $H_0$  sind die variablen, realen Kristallitgrößen,  $D(R_{tip})$  und  $H(R_{tip})$  die simulierten Meßgrößen.  $A(q_F)$  ist der mittlere Kristallitabstand für eine homogene Flächenbedeckung  $q_F$  mit identischen Kristalliten.

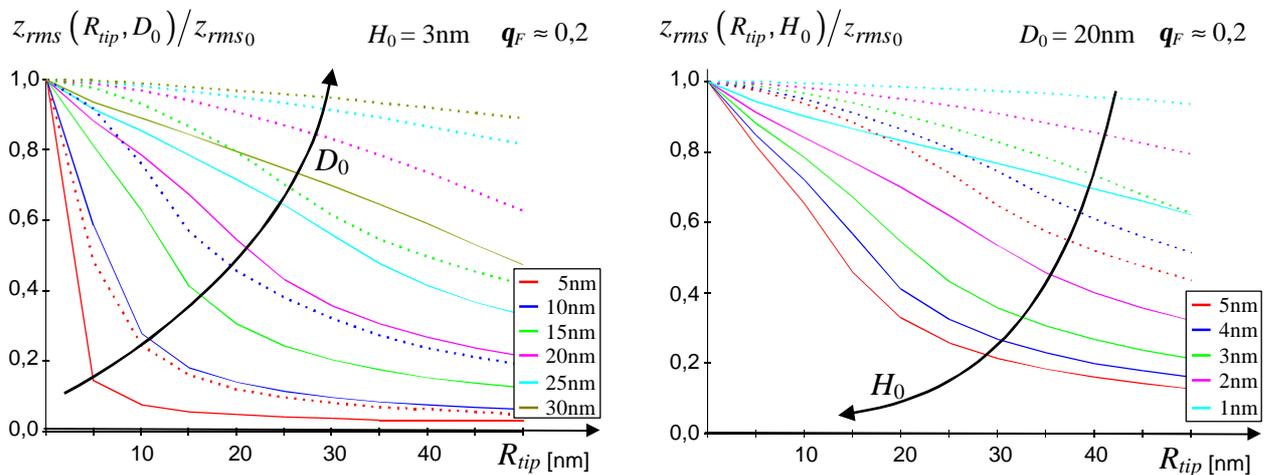
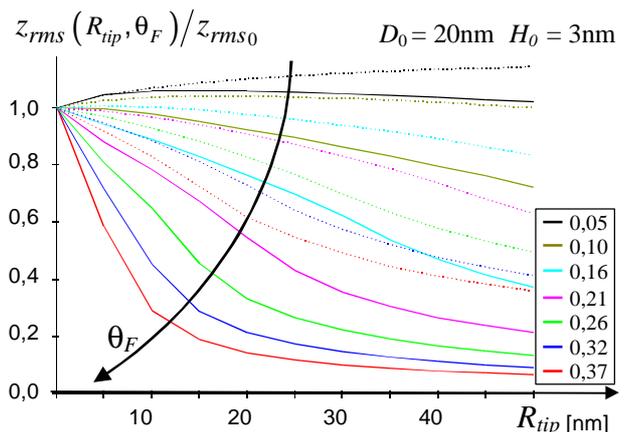


Abbildung 4.12 Relative Genauigkeit der meßbaren Rauigkeit  $z_{rms}$

Darstellungen der relativen Abweichung der aus den Simulationen berechneten meßbaren Oberflächenrauigkeit  $z_{rms}$ . Der Spitzenradius  $R_{tip}$  ist als Hauptparameter in allen drei Teilgrafiken a) bis c) auf der Abszissenachse aufgetragen.

Nebenparameter sind die Strukturgrößen  $D_0$ ,  $H_0$ ,  $\theta_F$  sowie die Querschnittsform. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Verlauf für die zylindrischen, die gepunktete Linien den für die ellipsoiden Kristallite.



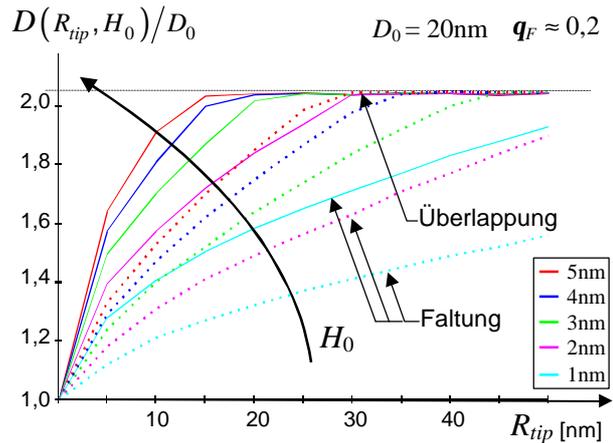
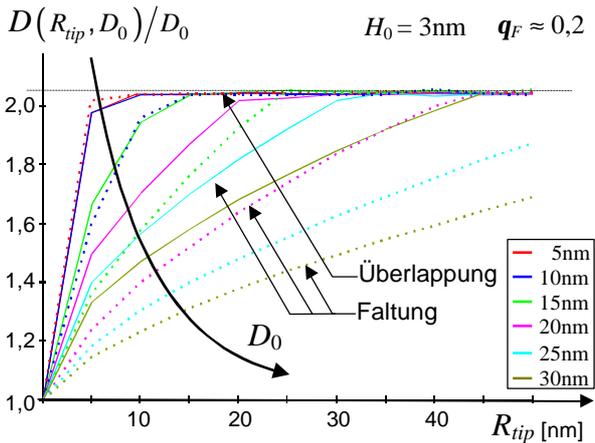


Abbildung 4.13

Relative Abweichung des meßbaren Durchmessers  $D$

Darstellungen der relativen Abweichung des aus den Simulationen berechneten meßbaren Kristalldurchmessers  $D$ . Der Spitzenradius  $R_{tip}$  ist als Hauptparameter in allen drei Teilgrafiken a) bis c) auf der Abszissenachse aufgetragen.

In allen drei gezeigten Nebenabhängigkeiten  $D_0$ ,  $H_0$ ,  $\theta_F$  ist eine klare Trennung der Funktionsverläufe für den faltungs- und überlappungs-abhängigen Teil der Einzelkurven zu erkennen.

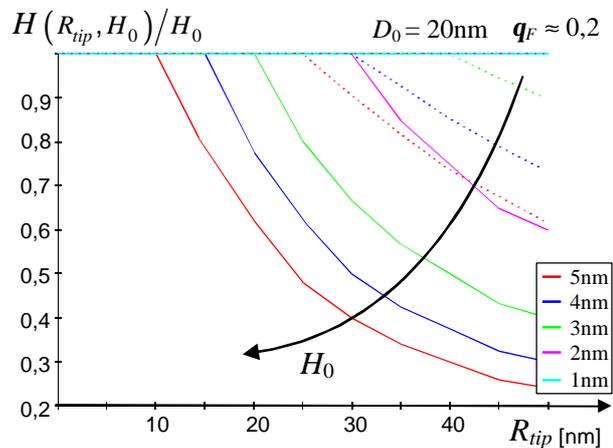
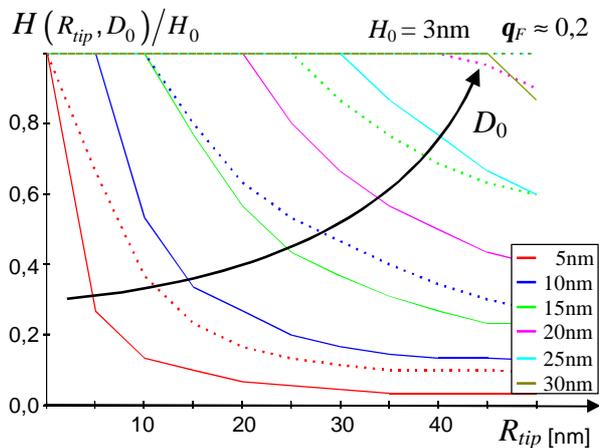
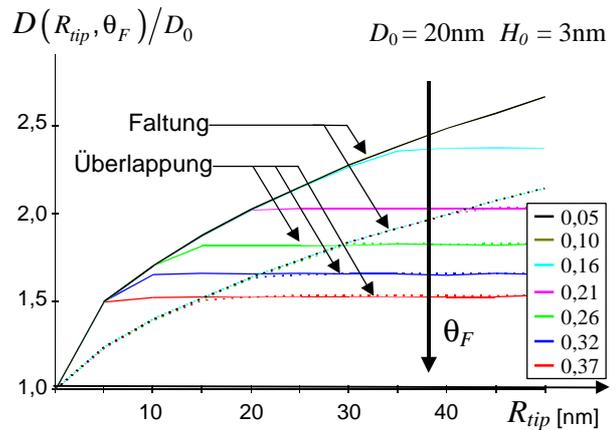
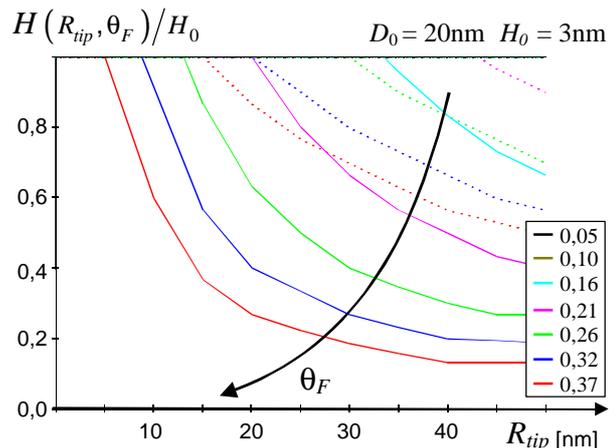


Abbildung 4.14

Relative Genauigkeit der meßbaren Zentralhöhe  $H$

Darstellungen der relativen Abweichung der aus den Simulationen berechneten meßbaren Kristallhöhe  $H$ . Der Spitzenradius  $R_{tip}$  ist als Hauptparameter in allen drei Teilgrafiken a) bis c) auf der Abszissenachse aufgetragen.

Jede einzelne Kurve der Teilgrafiken gibt den Verlauf für eine ausgewählte Nebenparameterkombination  $D_0$ ,  $H_0$ ,  $\theta_F$  wieder. Die Entwicklungstendenzen sind durch die Richtungspeile der Parameter markiert.



Eine graphische Darstellung der drei Meßwertfunktionen  $z_{rms}$ ,  $D$  und  $H$  in Abhängigkeit von den vier hier gewählten freien Parametern  $R_{tip}$ ,  $H_0$ ,  $D_0$  und  $q_F$  sowie der Strukturform (Zylinder und Ellipsoid) ist nicht trivial. Abbildung 4.12, Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 zeigen daher für die Meßwertfunktion beider Strukturformen jeweils drei orthogonale Schnitte durch den Parameterraum. Hierdurch sollen die grundsätzlichen Tendenzen veranschaulicht werden. In allen Teilgrafiken der drei Abbildungen sind die Variationsbereiche der Nebenparameter  $D_0$ ,  $H_0$  und  $q_F$  identisch, ebenso die Werte der beiden jeweils festgehaltenen Parameter. Die Ordinate zeigt den Quotienten aus Meß- und Realwert. Die durchgezogenen Linien beschreiben die funktionellen Abhängigkeiten der aus rechteckigen Strukturen aufgebauten Oberflächen. Die gepunkteten Linien geben die Vergleichswerte der Oberflächen aus elliptischen Querschnittsstrukturen entsprechend der Abbildung 4.11 wieder.

Die Auswahl der Parameterbereiche lehnt sich an die für diese Arbeit relevanten Strukturen an.

• Variationsbereiche :

- |                              |               |            |
|------------------------------|---------------|------------|
| 1. effektiver Spitzenradius  | $R_{tip} =$   | 0,1 – 50nm |
| 2. realer Basisdurchmesser   | $D_0 =$       | 5 – 30nm   |
| 3. reale Kristallithöhe      | $H_0 =$       | 1 – 5nm    |
| 4. mittlere Flächenbedeckung | $q_F \approx$ | 0,05 – 0,4 |

Die festgehaltenen Standardwerte sind :  $D_0 = 20\text{nm}$ ,  $H_0 = 3\text{nm}$  und  $q_F \approx 0,2 \Rightarrow N_F \approx 620/\mu\text{m}^2$ .

Für reale Oberflächen mit nicht homogen verteilten identischen Kristalliten gehen die hier simulierten Meßwerte in die der am häufigsten auftretenden Kristallitdimensionen über.

Die grundsätzliche Tendenz der zunehmenden Abweichung mit steigendem Spitzenradius ist in allen Grafiken deutlich erkennbar. Für die meßbaren Kristallithöhen bedeutet dies eine Abweichung zu kleineren Werten, also eine tendenzielle Unterschätzung der realen Strukturhöhen. Bei der Bestimmung der Durchmesser hingegen kommt es zunehmend zu Überschätzungen des realen Basisdurchmessers. Aus dieser Klassifizierung zu Unter- oder Überschätzungen fällt die meßbare Rauigkeit  $z_{rms}$  etwas heraus. Der Verlauf von  $z_{rms}(R_{tip}, q_F)$  zeigt in Abbildung 4.12 für sehr geringe Bedeckungsgrade zunächst eine Abweichung über den realen Wert, dann mit steigendem  $R_{tip}$  einen Abfall zu unterschätzten Werten. Die Ursache für diese selten auftretende Überschätzung der Rauigkeit liegt in der Verschiebung der mittleren Höhe aller  $z$ -Werte durch die Überzeichnung der Strukturen. Hierdurch steigt in „ungünstigen“ Fällen die für die RMS-Rauigkeit berechnete Summe der Quadrate aller Abstände über den der realen Werte.

Neben der eigentlichen für die Entstehung der Abbildung relevanten Faltung von lokaler Proben- und Sensorgeometrie tritt für die Messung der Kristallitdimensionen noch der Effekt einer Überlappung der Abbildungsbereiche auf. Dieser ist ursächlich für die in Abbildung 4.13 auftretenden maximal meßbaren Durchmesser  $D(q_F, D_0)$ , die unabhängig vom Spitzenradius sind.

Auffällig ist die zum Teil starke Kristallitformabhängigkeit aller drei Meßgrößen  $z_{rms}$ ,  $D$  und  $H$  unter Variation der Struktur- oder Sensorparameter. Hieraus ist zu folgern, daß sich unter Umständen nicht nur die reinen Basisdimensionen von Kristalliten, sondern auch weitergehende Forminformationen aus den Meßdaten ableiten lassen.

Eine jeweils geeignete Variation und Parameterkopplung muß hierbei natürlich vorausgesetzt werden.

Die in Abbildung 4.12 bis Abbildung 4.14 gezeigten Abweichungen der meßbaren von den realen Größen erscheinen zum Teil sehr hoch. Daß dies aber die Zustände in realen Abbildungen wiedergibt, kann exemplarisch durch den Vergleich von TEM und AFM aus einer Untersuchung von [Arn95] zur Keimbildung von Goldfilmen belegt werden. Diese zeigten in den AFM-Bildern Goldkristallitdurchmesser, die um den Faktor 1,6 über dem der in TEM-Hellfeldbildern gemessenen mittleren Kristallitdurchmesser von 12nm liegen. Die reale Flächenbedeckung betrug etwa 0,1, wodurch eine Begrenzung der Durchmessermeßbarkeit durch Überlappung der Abbildungskonturen nur für wenige Kristallite eine Rolle spielt. Für die am häufigsten auftretenden Durchmesser ergibt sich ein etwas höherer Faktor von 1,8 in Übereinstimmung mit der aus den Simulationen bekannten Tendenz zu größeren relativen Abweichungen für kleinere Strukturdimensionen. Zusammen mit dem bestimmten Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 1,2 kann ein effektiver Spitzenradius von etwa 5-10nm abgeleitet werden. Er entspricht somit dem einer geschärften Spitze vom Typ 6-8 aus Tabelle 3. Trotz dieser teilweise großen Abweichungen der meßbaren Werte ist es in einigen Fällen möglich, wie in Kapitel 4.2 angesprochen, sehr präzise aus einer Serie von Abbildungen auf die zugrunde liegenden realen Strukturen zu schließen. Gelingt es zum Beispiel, den Spitzenradius gezielt zu variieren, so können aus dem Vergleich des funktionalen Verlaufes von simulierten und realen Meßwerten die realen Strukturen bestimmt werden. Eine alternative Variationsmethode mit gekoppelten Strukturparametern unter Beibehaltung des Spitzenradius wird im Kapitel 5 vorgestellt.

In den gezeigten Simulationen wurde der mögliche Einfluß von Scanparametern, wie die diskreten Schrittweiten  $dx$  und  $dy$  auf die Strukturmessung, noch nicht berücksichtigt. Dieser ist für einzelne lokale Strukturen (Kristallite) durchaus relevant, da die Schrittgröße typischerweise 1/500 bis 1/1000 der Bildgröße beträgt. Für Bildbereiche mit 1µm Kantenlänge führt dies zu lateralen Unschärfen von 1-2nm. Durch die statistische Behandlung der Strukturgrößen, d.h. durch Betrachtung von mittleren und häufigsten Werten, wird diese Ungenauigkeit weitgehend unterdrückt. Spezielle Simulationen zum Einfluß der Schrittweite zeigten, daß die statistischen Werte für Schrittweiten bis etwa 20% der realen Strukturgröße unverändert bleiben. Auch hierbei spielen multiple Abhängigkeiten mit den bereits diskutierten Parametern eine Rolle. Grundvoraussetzung für eine sinnvolle Strukturuntersuchung ist jedoch eine geeignete Wahl der Scanparameter. Daher können Abbildungseffekte, die aus systematischen Fehlern - zum Beispiel unpassende Schrittweiten, zu hoher Regelwert oder Scangeschwindigkeit - resultieren, in der Regel vermieden werden.

Durch die in diesem Kapitel angestellten Betrachtungen soll die grundsätzliche Eignung der Rasterelektromikroskopie zu quantitativen Strukturuntersuchungen nicht in Frage gestellt werden. Intention war vielmehr, prinzipielle Grenzen, wie sie für jede andere Meßmethode auch existieren, aufzuzeigen und abzuschätzen.

Weiterhin sollte die Möglichkeit zur erweiterten Meßdateninterpretation durch eine Kombination von systematischer Parametervariation und Simulation vorgestellt werden. Diese Methode wird beispielsweise im Bereich der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie seit längerer Zeit zur Unterstützung der Strukturaufklärung eingesetzt (siehe u.a. [Spy88][Flü88][Zou99]).

## 5 Thermodesorption

In diesem Kapitel wird zunächst die angewendete Vorgehensweise bei der Untersuchung der Oberflächenstrukturbildung durch die Thermodesorption beschrieben. Anhand von Beispielprouben werden die Untersuchungsergebnisse veranschaulicht und zu einem qualitativen Modell verallgemeinert.

In einem zweiten Schritt werden die für eine quantitative Analyse der zugrunde liegenden Desorptionskinetik notwendigen Strukturinformationen aus den SPM-Simulationsrechnungen anhand einer AFM-Abbildungsserie ermittelt. Ausgehend von diesen erweiterten Informationen werden strukturspezifische Energieparameter für quantitative Modellrechnungen des Gesamtdesorptionssystems bestimmt. Hierauf bauen die abschließenden Simulationen idealer Prozesse auf.

### 5.1 Ausgangszustand der Thermodesorptionsproben

Der eigentlichen Thermodesorption gehen zwei notwendige Präparationsschritte voraus, die hier nur kurz erwähnt werden sollen. Eine ausführliche Darlegung der zugrunde liegenden Untersuchungen ist für das Verständnis der eigentlichen Thermodesorption nicht erforderlich.

Dies ist zunächst der in 2.2.3 angesprochene naßchemische Ätzprozeß des Wafers. Hierdurch wird die oberste undefinierte Deckschicht [Jun97] bis auf das InAs-Substrat abgetragen. Vergleiche der resultierenden Oberflächenstruktur vor und nach dem Ätzen mit Salzsäure oder Flußsäure zeigen, daß sich auch durch längere Ätzprozesse - wie in Abbildung 2.9 gezeigt - die Oberfläche nicht wesentlich aufräumt. Ebenso bleibt die Stöchiometrie der InAs-Grenzfläche erhalten. XPS-Messungen weisen auf eine Anreicherung von langkettigen Kohlenstoffverbindungen an der geätzten Oberfläche hin. Diese lassen sich im allgemeinen nur bei Temperaturen oberhalb von 600°C komplett desorbieren. Durch die in Kapitel 2.2.4 beschriebene UV-Ozon Oxidation wird erreicht, daß zum einen die langen Kohlenstoffketten in kleinere zerfallen und teilweise als CO<sub>2</sub> abgetragen werden, zum anderen, daß sich unterhalb der Kontaminationen - wie in Kapitel 2.2.4 Abbildung 2.10 gezeigt - eine reine Oxidschicht aus bekannten Oxidverbindungen bildet. Die Dicke dieser Oxidschicht kann durch die Oxidationsdauer in einem Bereich von 1 bis 5nm anhand der ermittelten Parameter aus Gleichung (2.1) gezielt eingestellt werden. Abbildung 2.11 aus Kapitel 2.2.4 zeigt die mit XPS und TEM ermittelte zeitliche Entwicklung der vertikalen Oberflächenstruktur. Weiterhin beleben TEM-Untersuchungen an Querschnitten von Oxidationsproben eine Abnahme der Grenzflächenrauigkeit zum InAs-Substrat mit steigender Oxidationszeit [Dut98]. Abbildung 5.1 zeigt eine Strukturübersicht des Probengrenzflächenbereiches nach Ätzen mit HCl und anschließender zehnminütiger UV-O<sub>3</sub>-Oxidation.

Durch die der Thermodesorption vorausgehende Ätzung und UV-O<sub>3</sub>-Oxidation der Proben werden somit drei wichtige Punkte erreicht :

1. Die nötige Desorptionstemperatur kohlenstoffhaltiger Verbindungen wird drastisch reduziert.
2. Die Rauigkeit der eigentlichen Grenzfläche zum kristallinen InAs wird merklich verringert.
3. Es wird ein definierter Ausgangszustand unabhängig von der Rohwaferoberfläche hergestellt.

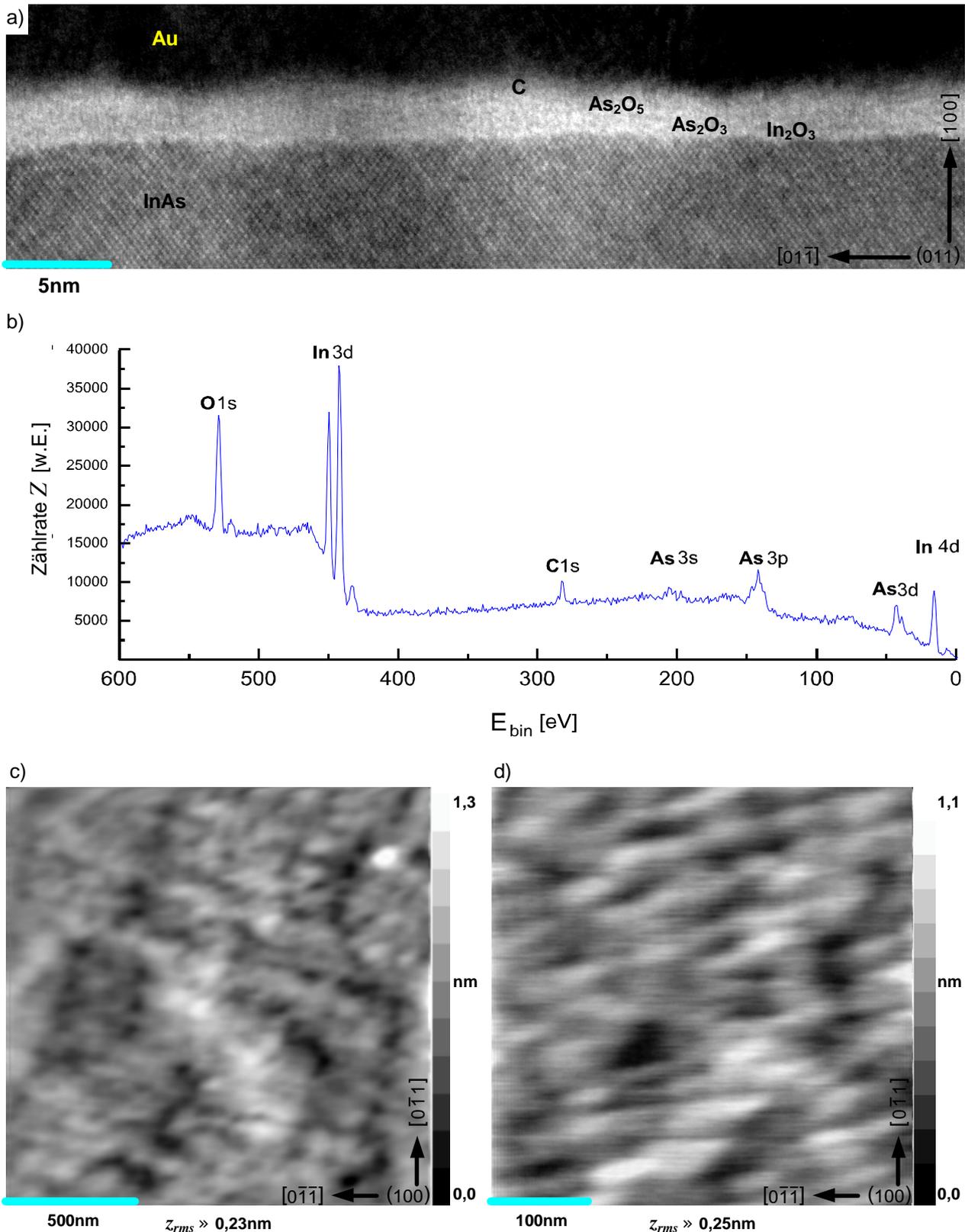


Abbildung 5.1

Vertikale, chemische und laterale Struktur der Proben nach Ätzen und UV-O<sub>3</sub>-Oxidation vor Desorptionsbeginn.

- a) zeigt ein mit 300keV aufgenommenes TEM-Bild der Querschnittsstruktur. Gut erkennbar sind die Netzebenen des kristallinen InAs-Substrates. Darüber befindet sich die Oxidschicht mit den oberflächennah liegenden Kohlenstoffverbindungen. Die abschließende Goldschicht entstammt der TEM-Präparation.
- b) ist ein XPS-Übersichtsspektrum mit den markierten Peak-Lagen der Bindungsenergien von O, C, In und As.
- c) und d) sind Übersichts- und Detail-AFM-Abbildungen der oxid- und kohlenstoffhaltigen Oberfläche.

Der in Abbildung 5.1a) gezeigte Querschnitt eines Wafers nach erfolgter Vorbehandlung mit HCl und zehnmütiger UV-O<sub>3</sub>-Oxidation zeigt eine deutliche Trennung zwischen dem kristallinen InAs und der darüberliegenden Oxidationsschicht. Die Grenzfläche weist eine geringere Rauigkeit als die direkte Probenoberfläche auf, wie auch in den entsprechenden AFM-Aufnahmen von Abbildung 5.1c) und d) erkennbar ist. Diese zeigen nicht die kristalline Substratstruktur, sondern nur das leicht wellige Profil der im Oberflächenbereich mit Kohlenstoff durchsetzten Oxidationsschicht. Die Dicke dieser Schicht beträgt hier in Übereinstimmung mit Abbildung 2.11 und Gleichung (2.1) im Mittel 2,1nm mit einem zusätzlichen Kohlenstoffanteil von 0,5nm als Schichtdickenäquivalent.

Eine Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung dieser Schicht folgt aus XPS-Untersuchungen. Abbildung 5.1b) zeigt ein Übersichtsspektrum für Elektronen mit einer Bindungsenergie bis zu 600eV. Andere als die hier eingetragenen Elemente konnten auch bei weiter gefaßten Energiebereichen nicht gefunden werden. Für eine weitergehende qualitative Untersuchung zur Bestimmung der vorliegenden Bindungsverhältnisse wurden Detailspektren der einzelnen Bereiche ausgewertet [Sch98][Sch00].

Anhand von Vergleichen mit Literaturdaten konnten die Linienverschiebungen in den Spektren den folgenden Verbindungen zugeordnet werden [Jun97][Fin98][Sch00] :

- arsenhaltige Oxide :  $\text{As}_2\text{O}_3$  ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  ,  $\text{As}_2\text{O}$
- indiumhaltige Oxide :  $\text{In}_2\text{O}_3$  ,  $\text{InO}$  ,  $\text{InO}_2$  ,  $\text{InAsO}_4$

Darüber hinaus konnte noch die Existenz von atomarem Arsen im direkten Grenzflächenbereich nachgewiesen werden. Der schematische Aufbau der Schicht mit den beteiligten Verbindungen entspricht dem in Abbildung 2.10 für den UV-O<sub>3</sub>-Oxidationsprozess gezeigten.

Der Anteil von InO, InO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O und InAsO<sub>4</sub> sowie dem atomaren Arsen sinkt deutlich mit der Oxidationszeit [Sch98][Fin98]. Für die hier angewendeten Vorbehandlungen mit mindestens zehnmütigen Oxidationszeiten verbleiben die arsenhaltigen Oxide As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie das In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als hauptsächliche Oxidverbindungen in der Schicht [Sch98]. Für das In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich eine Besonderheit. Hier wurden zwei unterschiedliche Verschiebungen in der Lage der Indium Bindungsenergie um 0,4eV und 1,1eV, bezogen auf InAs, gefunden [Sch98]. Diese lassen sich anhand der bekannten Literatur weder den alternativen Oxidationsstufen InO und In<sub>2</sub>O zuordnen, noch ist eine eindeutige Identifizierung einer der beiden Linienlagen als In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Literaturdaten möglich.

ARPES-Untersuchungen weisen ferner auf eine Schichtung der Oxidverbindungen hin. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die beiden Varianten des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (im folgenden als In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I für die um 0,4eV und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II für die um 1,1eV verschobene Peak-Lage bezeichnet) befinden sich vorzugsweise im unteren Bereich der Oxidschicht, während As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Oberflächenbereich gefunden wird. Bei den In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Varianten liegt das In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I im direkten Grenzflächenbereich zu InAs [Sch98].

Die winkelaufgelösten Messungen wurden durch den Umstand begünstigt, daß die Abschwächungslängen der einzelnen Linien bei der gefundenen Schichtzusammensetzung in einem Bereich von 1,5 bis 3nm liegen [Jun97]. Dies entspricht den gemessenen Gesamtschichtdicken für kurze bis mittlere Oxidationszeiten, daher reduziert sich die Informationstiefe durch Winkelvariation gemäß (3.26) auf die reine Oxidschicht und erlaubt eine Analyse der vertikalen Struktur.

## 5.2 Untersuchungen an Standardproben

Als Standardproben werden hier die Proben bezeichnet, welche in der Desorptionsphase einem lateral isotropen Temperaturfeld unterliegen. Hierdurch liegt zu jedem Zeitpunkt nur ein Oberflächenzustand der Probe vor, unabhängig von der Untersuchungsposition. Die Montierung auf dem Heizhalter erfolgt wie in Abbildung 3.12 gezeigt. In dem später folgenden Kapitel 5.3 werden ergänzend Untersuchungen an Proben mit Temperaturgradientenfeldern vorgestellt. Diese bieten einen detaillierten Einblick in den Desorptionsprozeß der maßgeblichen Oxidverbindung. Im folgenden wird zunächst die Veränderung der Oberflächenstruktur von vorbehandelten Wafern unter Energiezufuhr, insbesondere Temperaturerhöhung, dargestellt.

Für den Temperaturbereich bis 450°C laufen drei Prozesse parallel ab :

- 1) Kristallisation von amorphen Oxiden
- 2) Änderung von Oxidationsstufen
- 3) Desorption aus der oxidhaltigen Schicht

Die Numerierung ist keine Rangfolge. Alle drei Prozesse sind wechselseitig miteinander verknüpft, werden aber im Interesse einer besseren Darstellung im folgenden Kapitel getrennt betrachtet.

### 5.2.1 Strukturwandel der oxidhaltigen Schicht durch Energieeintrag

#### Kristallisation von amorphen Oxiden

Die Oxide in der oxidhaltigen Schicht liegen für die vorbehandelten Proben, wie am Beispiel des in Abbildung 5.1a) gezeigten TEM-Bildes ersichtlich ist, zunächst in amorpher Form vor.

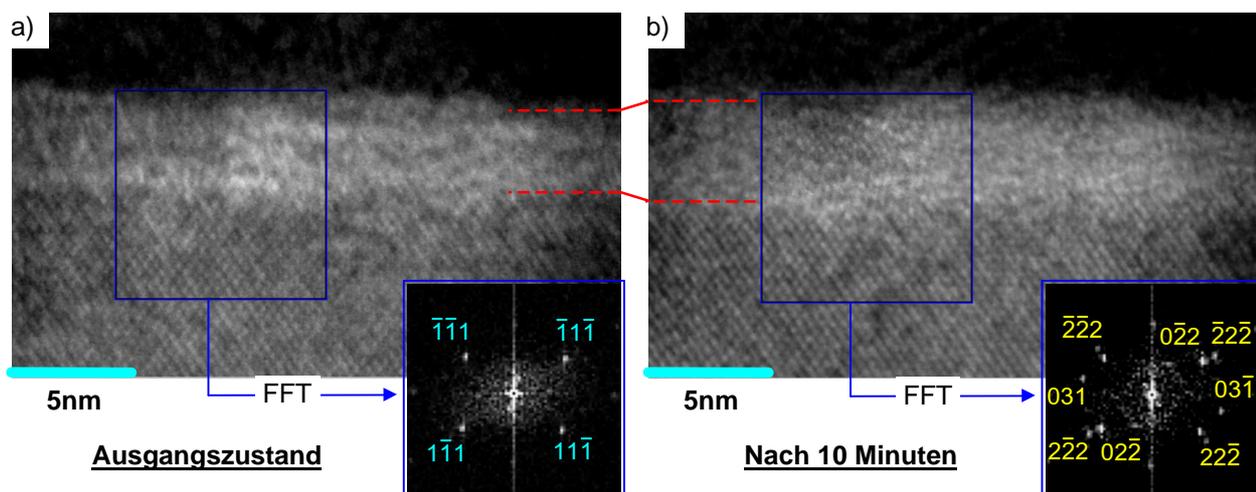


Abbildung 5.2

Strukturänderung der Oxidschicht durch den Beschuss mit hochenergetischen Elektronen : Kristallisation.

Das linke Bild zeigt eine mit 300KeV gemachte Aufnahme zu Beginn einer TEM-Untersuchung an einem 20 Minuten UV-O<sub>3</sub>-oxidierten Wafer. Rechts ist der selbe Probenbereich nach einer Bestrahlungszeit von zehn Minuten durch den fokussierten Elektronenstrahl zu sehen. Hierdurch ist eine in situ Beobachtung des Kristallisationsprozesses von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelungen. Der Bereich der Kristallisation ist in beiden Bildern durch ein blaues Quadrat markiert. Um die Strukturwandlung zu verdeutlichen, wurden in den markierten Bereichen lokale Fouriertransformationen durchgeführt. Die zusätzlichen Reflexe im rechten Beugungsbild (gelb indiziert) können kristallinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in zwei unterschiedlichen Orientierungen zugeordnet werden.

Zumindest für das  $\text{As}_2\text{O}_3$  und das  $\text{In}_2\text{O}_3$  sind auch kristalline Strukturen bekannt [Sam82]. Im Falle des  $\text{In}_2\text{O}_3$  kann durch Energieeintrag eine zumindest lokale Kristallisation aus der amorphen Phase beobachtet werden. Bei einem Beschuß mit hochenergetischen Elektronen konnte dieser Kristallisationsprozeß bei TEM-Untersuchungen in situ beobachtet werden [Dut98]. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Zu Beginn der Untersuchung liegt die gesamte oxidhaltige Schicht in amorpher Form vor; das in Abbildung 5.2a gezeigte Fourierbild enthält nur Beugungsreflexe die anhand ihrer Lage dem InAs zugeordnet werden müssen. Nach zehnminütiger Elektronenbestrahlung treten in der oxidhaltigen Schicht lokal periodische Strukturen zutage. Diese lassen sich durch die entsprechenden Reflexe im Fourierbild eindeutig kristallinem  $\text{In}_2\text{O}_3$  der kubischen Phase (siehe Kapitel 2.2.4) in zwei unterschiedlichen Orientierungen relativ zum InAs(100)-Substrat zuordnen.

Auch für den bei der eigentlichen Desorption stattfindenden thermischen Energieeintrag wurden bei höheren Temperaturen sowohl in den anschließenden ex situ TEM-Untersuchungen als auch in den in situ RHEED-Bildern (siehe Kapitel 5.2.2) neben dem InAs nur kristalline Strukturen des  $\text{In}_2\text{O}_3$  beobachtet. Für amorphe  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schichten auf SiO ist bekannt, daß diese durch Temperaturerhöhung in einen teilweise oder komplett polykristallinen Zustand überführt werden können [Mur91]. Der mittlere Durchmesser der einzelnen Kristallite steigt bei gleichen Temperaturen monoton mit der Schichtdicke. Ab einer Schichtdicke von 5nm liegt eine geschlossene polykristalline  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht vor. Als Ursache für die schichtdickenabhängige Kristallitgröße wird eine Wechselwirkung mit dem Substrat in Verbindung mit der jeweils lokal freiwerdenden Kristallisationsenergie vermutet [Mur91][Kai84].

Diese oxidschichtdickenabhängige Kristallitgröße des  $\text{In}_2\text{O}_3$  wurde auch für die hier untersuchten oxidhaltigen Schichten beobachtet.

Kristallines  $\text{As}_2\text{O}_3$  konnte in den Beugungsbildern bei keiner der Proben nachgewiesen werden.

## Änderung von Oxidationsstufen

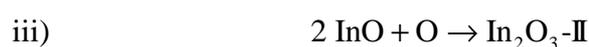
In Abbildung 5.2 ist neben der Kristallisation des  $\text{In}_2\text{O}_3$  ein weiterer Effekt, welcher auf einen Strukturwandel in der Schicht zurückzuführen ist, direkt beobachtbar. Durch den Energieeintrag nimmt die Dicke der amorphen oxidhaltigen Schicht zu, angedeutet durch die roten Linien. Dieser Effekt ist durch eine Oxidation des kristallinen InAs im Grenzflächenbereich zur Oxidschicht erklärbar. Hierbei wird vorwiegend die Indiumkomponente des InAs zu  $\text{In}_2\text{O}_3$ -I oxidiert :



Eine entsprechende Anreicherung von atomarem Arsen an der Grenzfläche kann mittels winkelaufgelöster XPS nachgewiesen werden [Sch00]. Die für die Oxidation erforderlichen Sauerstoffatome resultieren aus der Änderung der Oxidationsstufen der maßgeblichen Arsenoxide :



Eine weitere Oxidationsstufenänderung oberhalb der Grenzfläche zum kristallinen InAs wird durch die freiwerdenden Sauerstoffatome begünstigt :



Die Oxide vom Typ  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  sind die thermisch stabilsten Vertreter der beteiligten Oxide [Sam82]. Alle weiteren möglichen Oxidverbindungen wie  $\text{As}_2\text{O}$ ,  $\text{InAsO}_4$  und  $\text{InO}_2$  sind durch die Temperaturerhöhung Übergangsprodukte und spielen aufgrund der geringen Anteile am Gesamtvolumen für die Sauerstoffbilanz und den Strukturwandel nur eine untergeordnete Rolle.

## Desorption aus der oxidhaltigen Schicht

Die Desorption von Atomen und Verbindungen aus der oxidhaltigen Schicht ist für die Präparation der zentrale Effekt. Dieser setzt für die unterschiedlichen Verbindungen in der Regel bei charakteristischen Temperaturen ein und läuft oberhalb dieser Temperatur beschleunigt ab (siehe unter anderem [Hen91]). Näheres zu einer theoretischen Beschreibung von Desorptionskinetiken folgt in den Kapiteln 5.2.8 und 5.3.4; diese wird hier zunächst nicht benötigt.

Für die im oberen Schichtbereich liegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen ist die komplette Desorption bei Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  abgeschlossen, ebenso für Kontaminationen, die keinen Kohlenstoff enthalten [Jun97]. Begünstigt wird diese einfache Desorption bei niedrigen Temperaturen durch die Reduktion der Kettenlänge aufgrund der UV- $\text{O}_3$ -Oxidation.

Weiterhin beginnt in dem Temperaturbereich bis  $400^\circ\text{C}$  bereits die Desorption von Teilen der Oxidverbindungen mit geringen thermischen Stabilitäten. Von diesem Prozeß unberührt bleiben zunächst nur die  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  Verbindungen.

Ab  $400^\circ\text{C}$  beginnt neben der Desorption des  $\text{As}_2\text{O}_3$  auch die Desorption des Arsens aus den freien Bereichen des Substrates [Ave91][Sas93]. Aus diesem Grund ist für Temperaturen oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  ein ausreichender Arsengegendruck notwendig; dieser wirkt einer Arsenverarmung der Substratoberfläche entgegen. Die spezielle Desorptionskinetik des Arsens aus  $\text{InAs}(100)$ -Oberflächen wird in Kapitel 5.3.3 genauer diskutiert.

Die Desorption des  $\text{As}_2\text{O}_3$  ist spätestens bei  $460^\circ\text{C}$  abgeschlossen [Jun97][Fin98]. Diese Ergebnisse stammen aus Desorptionsexperimenten in der XPS-Anlage ohne Arsengegendruck. Hierdurch konnte jedoch die quantitative Zusammensetzung der oxidhaltigen Schicht in situ bestimmt werden. Für kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  auf Verbindungshalbleiteroberflächen ist bekannt, daß dieses auch bei Temperaturen oberhalb von  $460^\circ\text{C}$  thermisch stabil ist und erst bei Temperaturen ab  $500^\circ\text{C}$  eine Desorption stattfindet [Ave91][Bes92][Bry93].

Kristalline  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Filme mit Dicken bis zu 500nm behalten noch bei Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  ihre optischen und elektrischen Eigenschaften [Min99]. Ein Abbau der Schichten findet nicht statt. Die gemachten Beobachtungen gelten für Heizexperimente unter Argon und Sauerstoffatmosphäre [Tad99]. Über die Desorptionskinetik von  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten ist bisher nichts bekannt, diese wird in Kapitel 5.4 untersucht.

Durch die in Wechselwirkung stehenden Prozesse 1) bis 3) ist die Struktur der oxidhaltigen Schicht bis  $460^\circ\text{C}$  auch von dem zeitlichen Verlauf der Temperaturerhöhung abhängig. Eine quantitative Strukturangabe, basierend auf einer Substrattemperatur, ist somit nicht allgemein möglich. Da aber alle Kontaminationen und Oxide bis auf das  $\text{In}_2\text{O}_3$  unter Arsengegendruck ohne Substratschädigung bis etwa  $480^\circ\text{C}$  desorbierbar sind, stellt dies für die angestrebte Oberflächenpräparation kein Problem dar. Im anschließenden Kapitel wird daher auf die qualitativen und quantitativen Eigenschaften der  $\text{In}_2\text{O}_3$  Desorption bei höheren Substrattemperaturen eingegangen.

## 5.2.2 RHEED-Phasen der Oxiddesorption

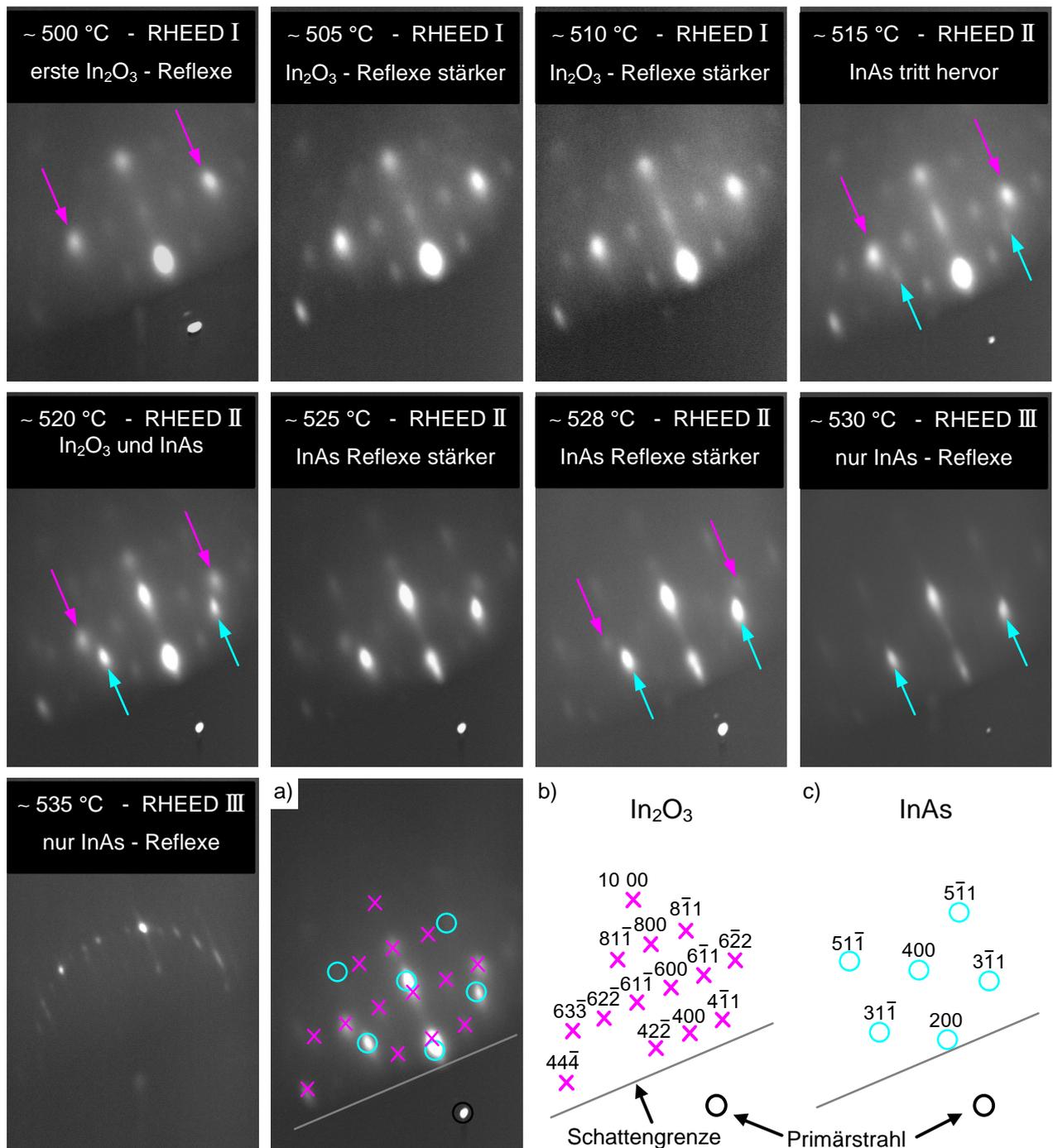


Abbildung 5.3

Abfolge von RHEED-Bildern einer Standardprobe während der Thermodesorption unter Arsengedruck.

Die ersten beiden Reihen zeigen in situ RHEED-Bilder einer Thermodesorptionsprobe. Der sichtbare Bereich reiner  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe wird mit RHEED I bezeichnet, der Koexistenzbereich beider Beugungsbilder als RHEED II und der anschließende Bereich reiner InAs-Reflexe ohne sichtbare  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe als RHEED III.

Das in der unteren Reihe als RHEED III gezeigte Bild ist eine andere Variante des Beugungsbildes für reine InAs-Reflexe, die allerdings bei der Beispielprobe nicht beobachtet wurde. Ein solcher Lauekreis mit der erkennbaren  $4 \times 2$  Rekonstruktion läßt auf eine zumindest partiell glatte Oberfläche schließen.

Eine schematische Zuordnung der Beugungsreflexe ist unter a) am Beispiel des Koexistenzbereiches gezeigt. In b) sind die reinen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe mit ihrer Indizierung dargestellt, c) zeigt die Indizierung des InAs.

Die Abbildung 5.3 zeigt typische in situ RHEED-Bilder einer Desorptionsprobe, die in der MBE-Kammer unter Arsengegendruck präpariert wurde. Die Phaseneinteilung orientiert sich an den sichtbaren RHEED-Beugungsmustern :

- RHEED I ausschließlich Beugungsreflexe, die kristallinem  $\text{In}_2\text{O}_3$  zuzuordnen sind
- RHEED II Koexistenzbereich von Beugungsreflexen des  $\text{In}_2\text{O}_3$  und des  $\text{InAs}(100)$
- RHEED III reines  $\text{InAs}(100)$ -Beugungsbild ohne erkennbare Reflexe des  $\text{In}_2\text{O}_3$

Aus der speziellen Form und Veränderung der Beugungsbilder können für den Desorptionsprozeß oberhalb von  $500^\circ\text{C}$  direkte Folgerungen gezogen werden :

Zunächst handelt es sich sowohl für das kristalline  $\text{In}_2\text{O}_3$  der Phasen I und II, als auch für das später sichtbar werdende  $\text{InAs}(100)$ -Substrat der Phase II und III um Durchstrahlungsmuster. Wie der einleitenden Abbildung 3.15a zu entnehmen ist, folgt für das  $\text{In}_2\text{O}_3$  hieraus eine dreidimensionale Inselnform in allen RHEED-sichtbaren Desorptionszuständen. Beugungsmuster, die auf eine flächige Verteilung des  $\text{In}_2\text{O}_3$  schließen lassen, wurden nie beobachtet. Diese Inselnform wurde für die hier gemachten Untersuchungen durch SPM-Abbildungen der Oberflächen und TEM-Querschnittsbilder bestätigt und ist in Übereinstimmung mit den bei [Mur91] gemachten Beobachtungen für die reine Kristallisation von  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schichten. Aus den bei höheren Temperaturen auftretenden RHEED-Bildern des  $\text{InAs}(100)$ -Substrates kann auch hier zunächst eine zumindest teilweise aufgerauhte Oberfläche vermutet werden. Dies ist aber nicht zwingend, wie in Kapitel 5.2.6 gezeigt wird. Weiterhin ist die Strukturinformation auf den Kohärenzbereich der Elektronen beschränkt (siehe Kapitel 3.2.2).

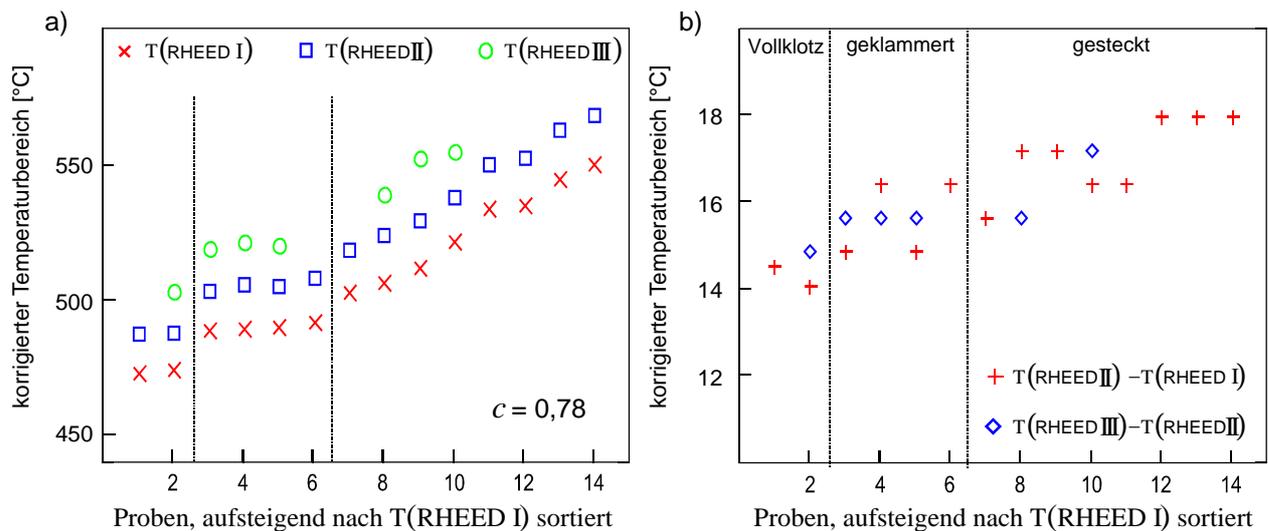
Nur die in Strahlrichtung orientierten Kristallite tragen direkt zum Informationsgehalt der Beugungsbilder bei. Für die Strahlrichtung wurde hier immer die  $[100]$ -Richtung des  $\text{InAs}$ -Substrates gewählt, um somit eine möglichst hohe Sensitivität für die Oberflächenqualität zu erreichen. Die nicht epitaktisch zum  $\text{InAs}(100)$  orientierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite tragen daher nicht zur Intensität der Reflexe bei, sondern dämpfen die Reflexintensitäten. Daher wird eine Abnahme der Gesamtzahl der Inseln durch Kristallisation bzw. lokale Orientierungsänderungen teilweise kompensiert. Aus der Intensitätszunahme innerhalb der Phase I kann geschlossen werden, daß die nicht-epitaktisch orientierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite entweder früher desorbieren oder die Orientierung auf dem Substrat wechseln. In jedem Fall ist für die epitaktisch orientierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite auf dem  $\text{InAs}$  eine höhere thermische Stabilität anzunehmen.

Die in Abbildung 5.3 zu den Phasen angegebenen Temperaturen sind nur für Heizraten ähnlich der gezeigten Beispielprobe gültig. Eine allgemein gültige exakte Zuordnung der Phasen in Temperaturbereiche ist aus zwei Gründen nicht möglich :

1. besitzt die Temperaturmessung eine relative Ungenauigkeit, die über die in Gleichung (3.21) enthaltene Kopplungsfunktion  $c$  abgeschätzt werden muß. Eine für kleine Änderungen einfache lineare Form der Temperaturkorrektur wird bei größeren Änderungen zudem zunehmend ungenau und muß durch einen differentiellen Term  $f(dT/dt)$  ergänzt werden.
2. spielt auch für die Desorption des  $\text{In}_2\text{O}_3$  der zeitliche Verlauf des Heizprozesses eine Rolle. Dieser geht sowohl indirekt über die bei etwa  $450^\circ\text{C}$  vorliegende Ausgangsstruktur, als auch direkt über die fortschreitende Strukturveränderung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{InAs}$  in die Phasenlage ein.

## Temperaturkorrektur anhand der RHEED-Phasen

Die erste der zuvor gemachten Einschränkungen betrifft die technischen Möglichkeiten des experimentellen Aufbaues, die zweite ist von grundsätzlicher Art. Eine Klassifizierung der Desorptionzustände anhand der RHEED-Phasen ist für die folgenden Betrachtungen dennoch sinnvoll, da sie, geringe Variationen in den Temperaturverläufen der betrachteten Proben vorausgesetzt, eine bedingt temperatur- und heizratenunabhängige in situ Regelgröße des Desorptionsprozesses ist.

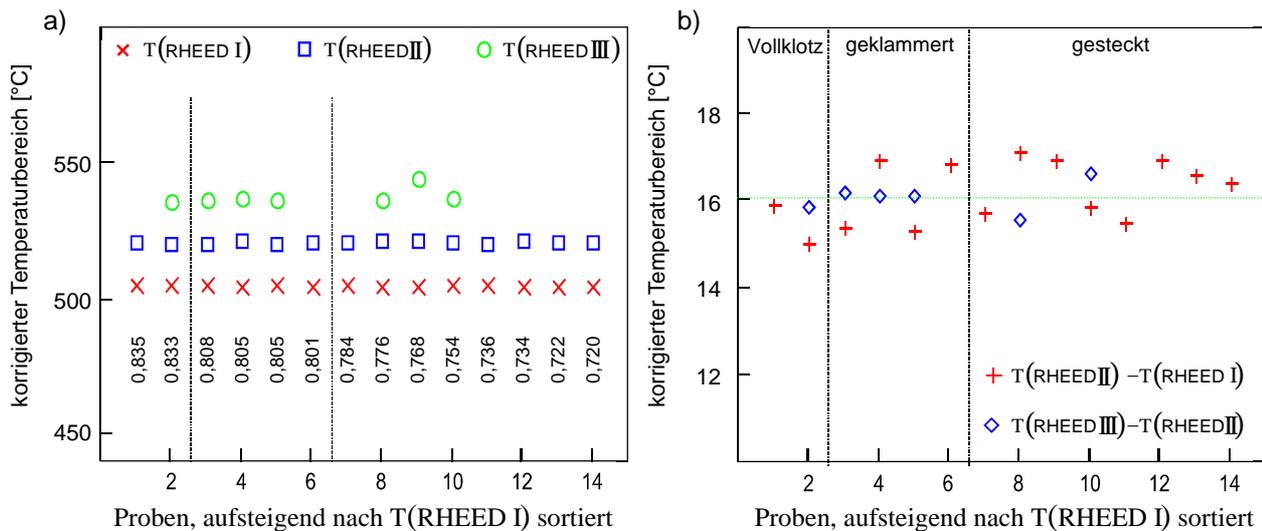


**Abbildung 5.4**

*Korrigierte Einsatztemperaturen und Existenzbreiten der beobachteten RHEED-Phasen I, II und III.*

- zeigt die Temperaturen, bei denen die jeweiligen RHEED-Muster in den Beugungsbildern erstmals auftreten. Bei allen korrigierten Temperaturen wurde eine Kopplungskonstante  $c = 0,78$  angenommen. Diese entspricht dem gewichteten Mittelwert aller möglichen Temperaturübergänge der verwendeten Adapter.
- stellt die entsprechenden Temperaturbereiche der Phasen I und II dar. Im oberen Teil sind die Bereiche der drei verschiedenen Probenmontierungen für die gezeigten Desorptionsproben markiert.

Abbildung 5.4 zeigt eine Übersicht von RHEED-Phasen Temperaturen und deren Breite für Proben mit identischer Vorbehandlung und ähnlichem Temperaturverlauf. Für die Korrektur der gemessenen Temperaturen wurde ein Standardwert verwendet. Die Breite der Existenzbereiche ist, wie in b) gezeigt, in etwa gleich. Es kann daher angenommen werden, daß für die hier gewählten vergleichbaren Temperaturrampen (1-2K/min oberhalb von 400°C) auch die Einsatzpunkte, an denen die jeweiligen Phasen im RHEED-Bild sichtbar werden, in etwa gleich sind. Unter dieser Voraussetzung, die auch für die Temperaturkalibrierung in der MBE benutzt wird [Ave91][Eke95], wurden die Kopplungskonstanten anhand des Auftretens der Phase I für die Proben individuell neu berechnet. Bei der Bestimmung der absoluten Temperaturlage wurden Proben verwendet, die auf MBE-Vollklötzen montiert sind. Diese weisen in dem betrachteten Temperaturbereich eine Unsicherheit von maximal  $\pm 5\text{K}$  auf [Hey94][Tfr98], sind allerdings nicht für den Transfer geeignet. Ihnen am nächsten kommen die mit Zusatzklammern versehenen Transferadapter (siehe Abbildung 3.12c). In Abbildung 5.5 sind die neu berechneten Temperaturlagen gezeigt. Die Existenzbreiten der Phasen I und II liegen nun für alle Proben und Montierungen in einem Temperaturbereich von  $16 \pm 1\text{K}$ . Die Anwendung dieses Korrekturverfahrens auf Proben mit deutlich



**Abbildung 5.5**

Anpassung der individuellen Kopplungskonstanten  $c_{probe}$  anhand der Phasentemperaturen I und II.

In a) sind die unter der Annahme gleicher Auftrittstemperaturen der Phase I bestimmten Kopplungskonstanten zu jeder Einzelprobe eingetragen. Die hieraus resultierenden Phasenbreiten sind in b) gezeigt.

abweichenden Heizraten erfordert entsprechende Kalibrierungsproben für die Bereiche.

Die in situ RHEED-Untersuchung ist als integrales Beugungsverfahren hinsichtlich einer umfassenden Strukturuntersuchung einigen Einschränkungen unterworfen. So sind keine lokalen Informationen der Topographie zugänglich und nur kristalline Strukturen in geeigneter Orientierung tragen direkt zur Information bei. Für die detaillierte Aufklärung der Topographie und der chemischen Struktur werden daher die Proben nach Unterbrechung des Desorptionsprozesses und Abkühlung unter Arsengegendruck bis 200°C im UHV in die Untersuchungskammern von STM und XPS transferiert. Für noch weitergehende Untersuchungen mit AFM oder TEM ist ein Ausschleusen erforderlich, womit die Thermodesorption als geschlossener Präparationsprozess beendet ist. Im folgenden Kapitel werden zunächst Untersuchungen an Proben vorgestellt, die einen einzigen Präparations- und Analysekreis im UHV durchlaufen haben.

### 5.2.3 Einstufig getemperte Proben

Die hier vorgestellten Ergebnisse stammen von Proben mit identischer Vorbehandlung und ähnlichen ersten Heizphasen bis 400°C zwecks besserer Vergleichsmöglichkeiten der resultierenden Oberflächenstrukturen, speziell durch das  $\text{In}_2\text{O}_3$  Desorptionsverhalten.

Die Parameter der Vorbehandlung aller hier gezeigten Proben waren 10 Minuten HCl-Ätzen und 10 Minuten UV- $\text{O}_3$ -Oxidation. Nach dem Einschleusen wurden die Proben ohne Arsengegendruck eine Stunde bei 300°C getempert. Für die Desorption der Kohlenstoffverbindungen und weniger stabilen Oxide wurde für die erste Heizphase eine Heizrate von 12-18K/min gewählt. Der verwendete Arsengegendruck wurde über die Totaldruckmessung auf  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt. Dieser Wert erwies sich bei Testmessungen als ausreichend, um eine Arsenverarmung und damit eine nicht-stöchiometrische InAs-Oberfläche, auch bei Temperaturen von 560°C mit geringen Heizraten von 1-2K/min (quasi-isotherm) zu unterbinden. Kurzzeitige Erhöhungen der Heiztem-

peratur bei hohen Heizraten von 30-60K/min über diesen Wert hinaus – dies wird als Temperatur-Flash bezeichnet – sind ohne dauerhafte Schädigung der Substratstöchiometrie möglich. Die Heizraten oberhalb von 400°C lagen bei 1-2K/min. Diese geringen Änderungen boten bei den Untersuchungen die besten Voraussetzungen für eine Bestimmung der realen Proben temperatur anhand der Korrekturgleichung (3.21) über die gesamte Heizphase. Weiterhin wurde die in situ Beobachtung der RHEED-Bilder und die hierauf aufbauende Temperaturkorrektur anhand ihrer Phasenlage durch quasi-isotherme Zustände mit geringen Variationen der Heizrate erleichtert.

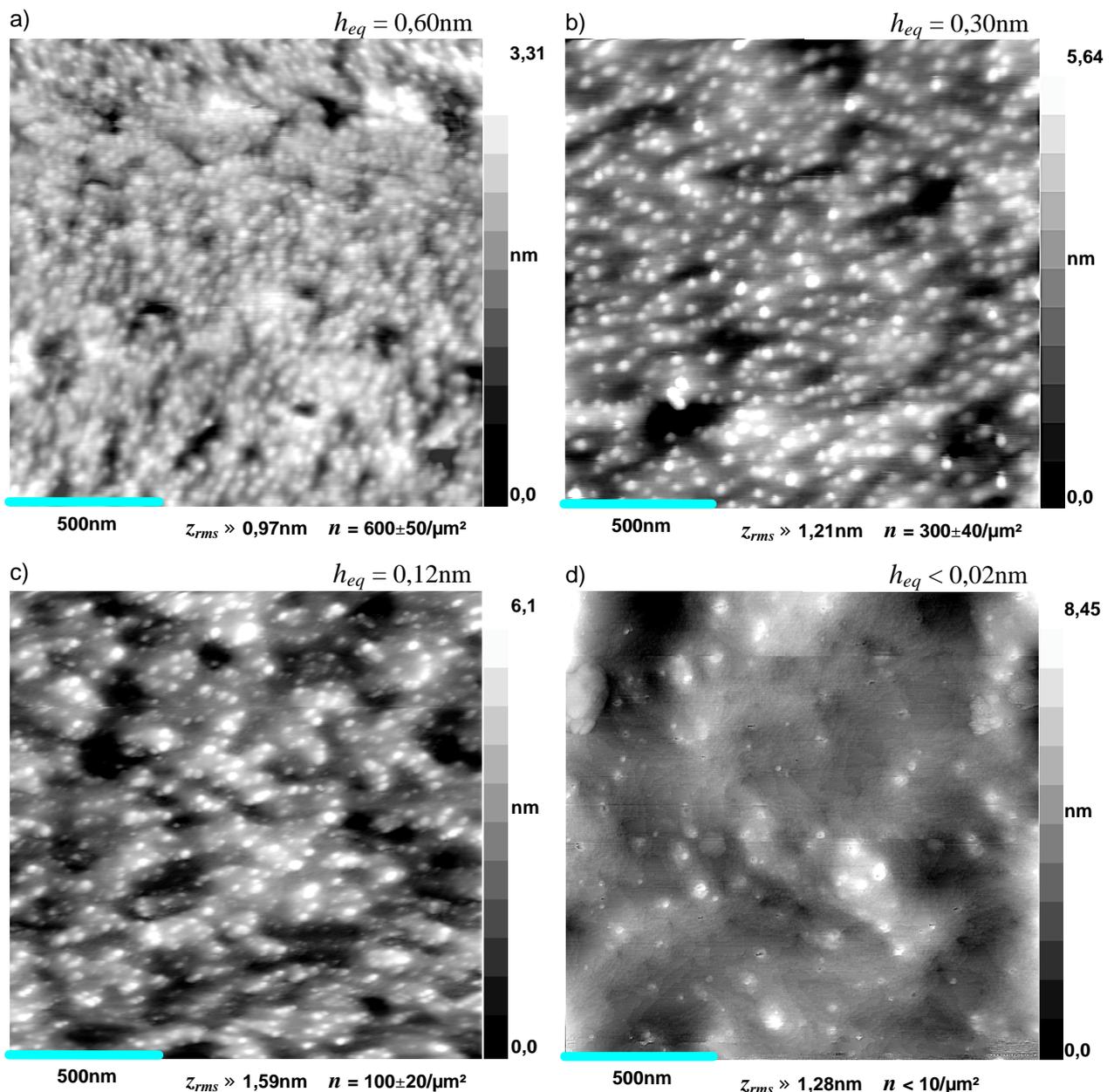


Abbildung 5.6

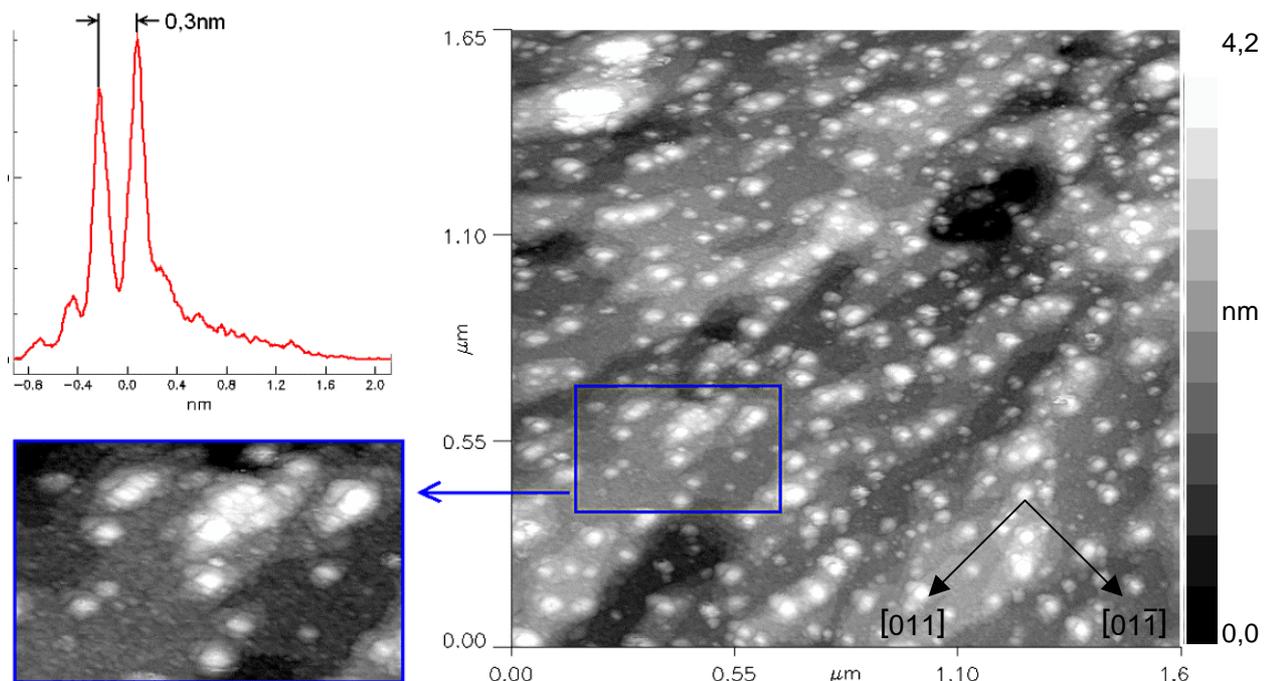
UHV-STM Abbildungen von thermodesorbierten InAs(100)-Oberflächen – Strukturvergleich der RHEED-Phasen

- Phase I bei  $T_{end} \approx 510^\circ\text{C}$  mit einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Äquivalenzschichtdicke von  $h_{eq} = 0,60\text{nm}$
- Phase II bei  $T_{end} \approx 520^\circ\text{C}$  mit einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Äquivalenzschichtdicke von  $h_{eq} = 0,30\text{nm}$
- Phase II bei  $T_{end} \approx 525^\circ\text{C}$  mit einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Äquivalenzschichtdicke von  $h_{eq} = 0,12\text{nm}$
- Phase III bei  $T_{end} \approx 535^\circ\text{C} + \text{Flash}$  mit einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Äquivalenzschichtdicke von  $h_{eq} < 0,02\text{nm}$

Die XPS-Untersuchungen weisen für alle Proben der gezeigten Desorptionsphasen nur noch Sauerstoff in den Bindungszuständen  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-I}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-II}$  auf. Sämtliche Fremdstoffkontaminationen, insbesondere die kohlenstoffhaltigen Verbindungen und alternative Oxidverbindungen, waren nicht mehr nachweisbar. Als quantitatives Maß für den gemessenen Sauerstoffanteil wird daher die jeweilige Äquivalenzschichtdicke  $h_{eq}$  einer als geschlossenen angenommenen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bedeckung gemäß Kapitel 3.2.1 verwendet.

Abbildung 5.6 zeigt Beispiele für STM-Abbildungen von Oberflächenstrukturen nach dem Desorptionsende. Der Bereich zwischen den Inselstrukturen ist für den STM-Tip in den Fällen a) bis c) nur schwer zugänglich, bei d) hingegen sind die Kanten einzelner InAs-Stufen erkennbar. Aufgrund der RHEED-Bilder und ARPES-Messungen ist davon auszugehen, daß es sich bei den Inselstrukturen zumindest überwiegend um das noch nicht desorbierte  $\text{In}_2\text{O}_3$  handelt. Die Rauheitsangaben resultieren aus nicht korrigierten Abbildungen. Für die meisten Proben werden die realen Werte höher liegen – siehe Abbildung 4.12 bis Abbildung 4.14.

Abbildung 5.7 ist ein Beispiel für die zuvor gemachte Aussage, daß ein RHEED-Durchstrahlungsbild von InAs nicht notwendigerweise auf eine überwiegend raue Substratoberfläche hindeutet. Die Abbildung zeigt ein terrassiertes InAs-Substrat mit Stufenhöhen von jeweils einer Monolage InAs(100). Möglich wurde die Abbildung der glatten freien Flächen zwischen den  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Inseln durch deren hinreichend großen mittleren Abstand sowie eine günstige Spitzenform, siehe hierzu auch Abbildung 4.3 und Abbildung 4.11.



**Abbildung 5.7**

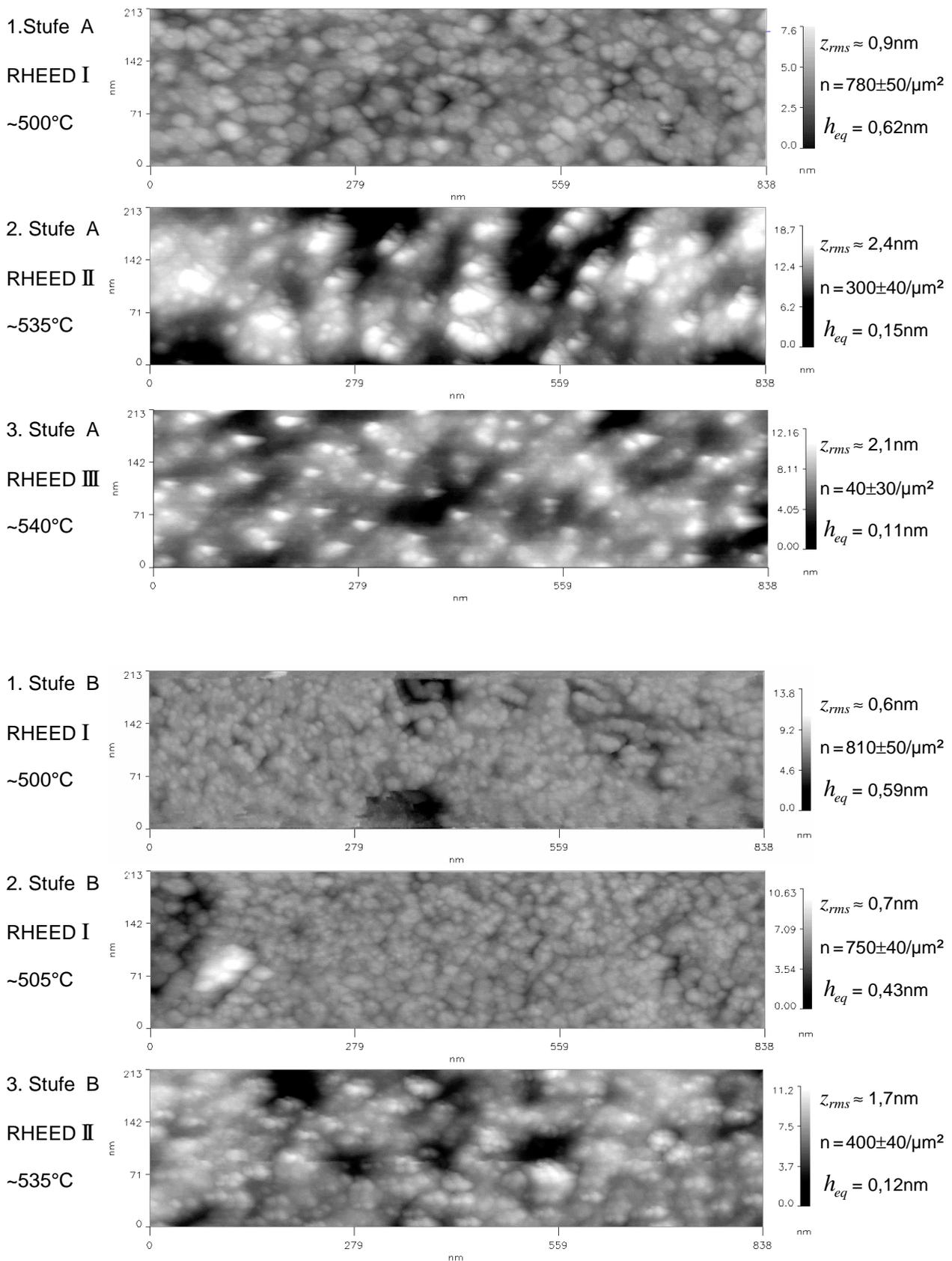
*UHV-STM Abbildung einer terrassierten InAs(100)-Oberfläche mit  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten in epitaktischer Orientierung*

Das Heizen erfolgte bis zur RHEED-Phase II :  $T_{end} \approx 525^\circ\text{C}$ ,  $h_{eq} = 0,28\text{nm}$ ,  $z_{rms} \approx 0,72\text{nm}$ ,  $n = 120 \pm 20/\mu\text{m}^2$ . In dem Histogramm ist die Höhenverteilung für den links vergrößert dargestellten Ausschnitt aufgetragen. Der Abstand der beiden Maxima stimmt mit der InAs-Monolagenhöhe von  $0,303\text{nm}$  in  $[100]$ -Richtung überein. Die eingezeichneten Kristallrichtungen geben die Orientierung des InAs(100)-Substrates wieder.

Die Anzahldichte der inselartigen Strukturen auf den Oberflächen nimmt für höhere Temperaturen ab, ebenso die mit XPS gemessene Dicke der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Äquivalenzschicht. Dieses Verhalten spricht ebenfalls für die Vermutung, daß die verbliebenen Restoxide mit den Inseln identisch sind. TEM-Aufnahmen zeigen weiterhin, daß die Struktur der Inseln, wie bereits durch die RHEED-Beobachtungen zu vermuten war, ab der RHEED-Phase I durchweg kristallin sind. Im folgenden wird daher von  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten auf dem  $\text{InAs}(100)$ -Substrat gesprochen. Eine direkte Identifizierung aller beobachtbaren Inseln als  $\text{In}_2\text{O}_3$  mittels der Tunnelspektroskopie nach (3.32) war nicht möglich. Versuche, durch punktweise alternierende Tunnelspannungen  $U_{T1}$  und  $U_{T2}$  über eine Subtraktion beider STM-Bilder zu einem reinen Materialkontrast zu gelangen, führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Die Kristallite blieben bei allen Versuchen einer direkten oder indirekten Abbildung der lokalen Austrittsarbeit  $k$  für das STM auf dem InAs „unsichtbar“. Die Verteilung der Kristallite auf der Oberfläche bleibt in allen beobachteten Endzuständen homogen. Über die Abmaße und Form der Kristallite können aufgrund der Faltung mit der Sensorgeometrie zunächst nur ungenaue Aussagen gemacht werden. Unter Berücksichtigung der verwendeten STM- und AFM-Sensoren liegen die Basisdurchmesser in einem Bereich von 10-30nm, die Höhen bei 1-4nm. Geringere Durchmesser gehen in der Regel auch mit kleineren Höhen einher. Die mittleren Werte variieren zwar für unterschiedliche Proben, können aber nicht mit den Endtemperaturen oder RHEED-Phasen korreliert werden. Ursache hierfür ist der starke Einfluß der ebenfalls variablen Sensorgeometrien, welcher bei den gemessenen Strukturen zu Abweichungen von mehr als 50% führen kann, wie Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 entnommen werden kann. Daher sind auch Aussagen über die Kristallitformen an dieser Stelle nicht möglich. Fest steht hingegen, daß die Kristallite eine symmetrische Grundform haben. Die wurde mit dem in Abbildung 4.7 skizzierten Verfahren durch AFM-Abbildungen eindeutig ermittelt. Eine kontinuierliche Einordnung der Proben anhand der nominellen Endtemperatur ist aufgrund des Toleranzbereiches der Temperaturmessung trotz Korrektur durch die RHEED-Phasen nur schwer möglich. Daher ist eine Charakterisierung von Änderungen des Desorptionszustandes der Oberfläche, basierend auf einer Endtemperatur als Hauptparameter, nicht direkt möglich. Ein möglicher Ausweg hierzu ist die stufenweise Desorption und Untersuchung einzelner Proben, um so eine eindeutige Einordnung in der Abfolge der Desorptionszustände zu erreichen.

#### 5.2.4 Mehrstufig getemperte Proben

Mit mehrstufigen Proben sind hier Proben gemeint, die innerhalb der UHV-Verbundanlage den Präparations- und Analysekreislauf (siehe Abbildung 3.1) vor dem Ausschleusen zu externen Untersuchungen mehrfach durchlaufen haben. Ausgehend von dem primären Präparationsschritt, der identisch mit der Präparation einer einstufigen Probe ist, werden weitere Heizzyklen mit in situ RHEED und anschließenden XPS/STM Untersuchungen durchgeführt. Der jeweilige Ausgangszustand der Probenoberfläche ist durch den vorausgegangenen Schritt bekannt. Durch sukzessives Erhöhen der Endtemperatur jedes Schrittes ist somit die Untersuchung des Oberflächenzustandes infolge der fortschreitenden Desorption möglich. Nach dem Ausschleusen sind, wie im einstufigen Fall, ergänzende AFM und TEM Untersuchungen der letzten Struktur möglich.



**Abbildung 5.8**

*UHV-STM-Abbildungen der Topographieänderung von zwei parallel präparierten dreistufigen Proben.*

Zwischen den drei Heizphasen unter in situ RHEED-Beobachtung wurden STM-Aufnahmen sowie umfangreiche XPS-Spektren von den Oberflächen angefertigt. Bei den dargestellten STM-Bildern wurde zwecks besserer direkter Vergleichbarkeit eine identische Grauwertverteilung für die Höhenwerte gewählt. Die Zeitspannen der Präparations- und Analysezyklen betragen für jede einzelne Stufe etwa drei Stunden.

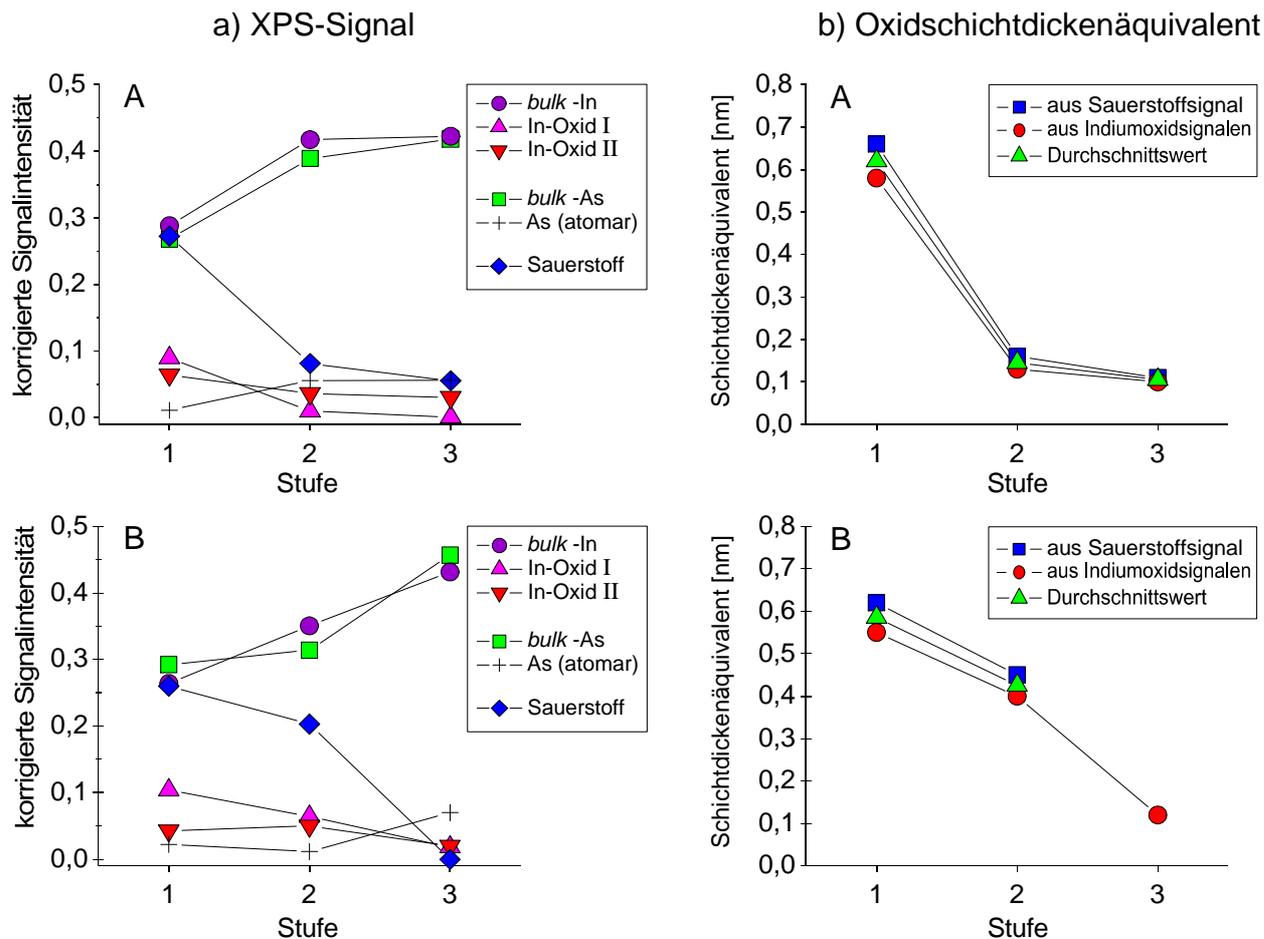


Abbildung 5.9

Quantitative XPS-Signalanalyse des Oxidgehalts von zwei parallel präparierten dreistufigen Proben [Sch98].

- a) zeigt die auf IMFV korrigierten und normierten XPS-Signale der In- und As-Peaks in der InAs-Verbindung, der Indiumoxide I und II, dem Gesamtsauerstoffanteil und des ungebundenen Arsens.
- b) ist die Entwicklung des Oxidschichtdickenäquivalents unter der Annahme einer homogenen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht, errechnet aus dem Sauerstoffsignal und den Indiumoxidsignalen I und II sowie deren Mittelwert.

Abbildung 5.8 zeigt die Topographie von zwei Proben nach den einzelnen Heizphasen. Um eine direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurde die STM-Spitze während der Aufnahmenserie nicht gewechselt. Veränderungen der Spitze konnten jedoch nicht verhindert werden, wie an den Artefakten des zweiten (2.Phase A) und letzten Bildes (3.Phase B) zu erkennen ist. Unberührt hiervon bleibt die Zählung der Kristallite. Diese zeigt die bereits bei dem Vergleich der einstufigen Proben gemachte Beobachtung der monotonen Abnahme der Anzahldichte mit der Desorptionszeit. Weiterhin bestätigt sich, daß die Gesamtrauhigkeit der Oberfläche während der Desorption zunimmt, in der RHEED-Phase III jedoch temporär abfällt. Es liegt hier somit ein lokales Minimum für die Grenzflächenrauhigkeit vor.

In Abbildung 5.9 sind die zu den Topographien der beiden Proben aus Abbildung 5.8 gehörenden quantitativen XPS-Signalanalysen dargestellt. In der ersten Spalte a) sind die normierten Signalintensitäten gezeigt, in der zweiten Spalte b) die aus einer Äquivalenzschichtdicke umgerechneten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gesamtsignale. Auch hier wird die Abnahme des Gesamtoxidanteils mit der Desorptionszeit bestätigt. Das  $\text{In}_2\text{O}_3$ -I unterliegt hierbei in der Anfangsphase einer stärkeren Desorption.

ARPES-Untersuchungen zeigen, daß sich das  $\text{In}_2\text{O}_3$ -II hier näher (direkt) an der InAs-Grenzfläche befindet [Sch98]. Es ist daher zu vermuten, daß zunächst die weiter oben liegenden Bereiche der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite abgebaut werden.

Weiterhin zeigt sich, daß die Stöchiometrie des InAs über den gesamten Zeitraum erhalten bleibt. Die Anwesenheit des ungebundenen Arsens an der Oberfläche ist durch die Aufrechterhaltung des Arsengegendruckes während der Abkühlphase bis  $200^\circ\text{C}$  zu erklären.

Anhand der Untersuchungen an den mehrstufigen Proben zeigte sich, daß in der RHEED-Phase III die, hinsichtlich einer möglichst glatten Oberfläche, optimale Struktur zu finden ist.

Sowohl bei einstufigen Proben, als auch bei der mehrstufigen Probe A konnte über die XPS-Messungen in der Phase III noch  $\text{In}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Die in situ RHEED-Betrachtung der Oberfläche während des Heizvorganges ist offenbar nicht sensitiv genug, um den exakten Abbruchpunkt nach der erfolgten Desorption in den Beugungsbildern zu erfassen.

### 5.2.5 Korrelation von Kristallitdichte und Äquivalenzschichtdicke

Um das Desorptionsverhalten der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite genauer aufzuklären, wurde für Proben mit identischer Vorbehandlung die Kristallitdichte und die Äquivalenzschichtdicke untersucht. Beide Verfahren führen unabhängig voneinander zu korrelierten Strukturinformationen eines Desorptionszustandes, charakterisiert durch den zeitlichen Verlauf der Temperatur  $(T(t), t)$ :

- XPS : Höhe einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Äquivalenzschicht in nm -  $h_{eq}(T(t), t)$
- SPM : Zahl der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite pro  $\mu\text{m}^2$  (Anzahllichte) -  $N = n_{ox}(T(t), t)$

Hieraus kann auf einfache Weise ein Gesamtoxidvolumen pro  $\mu\text{m}^2$  Probenfläche:

$$V_G(T(t), t) = 10^6 \cdot h_{eq}(T(t), t) \text{ [nm}^3\text{]} \quad (5.1)$$

sowie ein mittleres Kristallitvolumen:

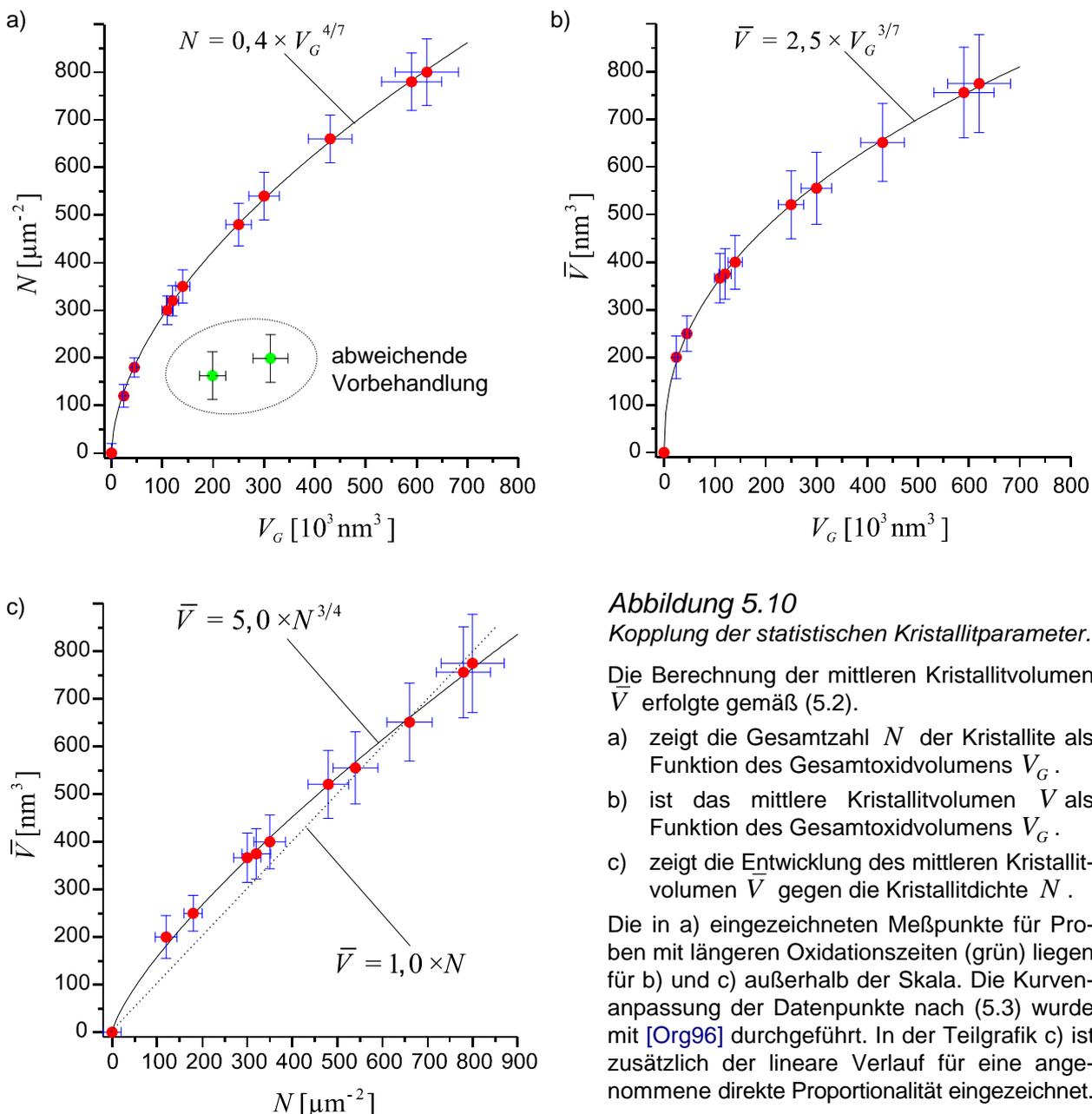
$$\bar{V}(N) = \bar{V}_{ox}(T(t), t) = 10^6 \cdot \frac{h_{eq}(T(t), t)}{n_{ox}(T(t), t)} \text{ [nm}^3\text{]} \quad (5.2)$$

berechnet werden. In Abbildung 5.10 sind diese statistischen Größen gegeneinander aufgetragen. Hierdurch wird die relative Entwicklung über den fortschreitenden Desorptionsprozess sichtbar. Der zuvor diskutierte Fehler in der Temperaturmessung sowie ein zu erwartender Einfluß des Temperaturverlaufes kann hierdurch eliminiert werden.

Zur Veranschaulichung der kontinuierlichen Entwicklung der statistischen Parameter während der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption wurden in Abbildung 5.10a-c) angepaßte Kurven der Form:

$$Y(X) = a \cdot Y^b \quad (5.3)$$

über die Meßpunkte gelegt. Die in a) gezeigte Variation  $N(V_G)$  enthält zwei weitere Datenpunkte, die auf Proben mit längeren Oxidationszeiten (20min und 30min) zurückgehen. Diese zeigen, daß die UV- $\text{O}_3$ -Oxidation wesentlichen Einfluß auf die Ausgangsstruktur der Oxidschicht haben muß, welcher sich bis in den Zustand reiner  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Oxidation (keine anderen Oxide vorhanden) auswirkt.



**Abbildung 5.10**  
 Kopplung der statistischen Kristallitparameter.

Die Berechnung der mittleren Kristallitvolumen  $\bar{V}$  erfolgte gemäß (5.2).

- a) zeigt die Gesamtzahl  $N$  der Kristallite als Funktion des Gesamtoxidvolumens  $V_G$ .
- b) ist das mittlere Kristallitvolumen  $\bar{V}$  als Funktion des Gesamtoxidvolumens  $V_G$ .
- c) zeigt die Entwicklung des mittleren Kristallitvolumen  $\bar{V}$  gegen die Kristallitdichte  $N$ .

Die in a) eingezeichneten Meßpunkte für Proben mit längeren Oxidationszeiten (grün) liegen für b) und c) außerhalb der Skala. Die Kurvenanpassung der Datenpunkte nach (5.3) wurde mit [Org96] durchgeführt. In der Teilgrafik c) ist zusätzlich der lineare Verlauf für eine angenommene direkte Proportionalität eingezeichnet.

Der tatsächliche funktionale Zusammenhang der statistischen Parameter  $N, V_G$  und  $\bar{V}$  geht aus der zeitlichen Änderung der Kristallitgrößenverteilung  $n(V_i(t))$ , ausgehend von einer Ursprungsverteilung  $n(V_i(t_0))$  zum Desorptionsbeginn, hervor :

$$\frac{dV_i(t)}{dt} = \tilde{R} \cdot F(V_i(t)) \tag{5.4}$$

wobei  $\tilde{R}$  die Abtragsrate beschreibt und  $F(V_i(t))$  den desorptionsfähigen Anteil des Volumens  $V_i$  zum Zeitpunkt  $t$  angibt. Eine direkte Ableitung der exakten Verteilung  $n(V_i)$  und des Desorptionsmodus (siehe 5.3.4), welcher der Funktion  $F(V)$  zugrunde liegt, ist nicht möglich. Anhand der bisherigen Messungen sind jedoch allgemeine Aussagen und Einschränkungen zu machen, die zu einem qualitativen Modell des Desorptionsverlaufes zusammengefaßt werden können.

### 5.2.6 Qualitatives Modell des Desorptionsverlaufes

Für den hier beschriebenen Desorptionsverlauf gelten weiterhin die in Kapitel 5.2.3 festgelegten Randbedingungen hinsichtlich der Vorbehandlung, der Heizraten und des Arsengegendruckes. Längere Oxidationszeiten führen zu  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten mit größerem Volumen aber geringerer Flächenbedeckung. Die angegebenen quantitativen Werte ändern sich dementsprechend.

In Abbildung 5.11a) ist eine frühe Phase des Strukturwandels in der oxidhaltigen Schicht, deren Dicke durch die Dauer der UV- $\text{O}_3$ -Oxidation bestimmt wird, dargestellt. Wesentliche Prozesse sind hier die Änderungen der Oxidationsstufen in Richtung  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  sowie die Bildung von Kristallisationskeimen des  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Die parallel einsetzende Desorption leichtflüchtiger Komponenten oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  führt in einer Zwischenphase zu der in Teil b) gezeigten Oberflächenstruktur. Der größte Teil des Sauerstoffes ist in den  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Inseln gebunden. Diese liegen zum Teil in kristalliner Form ohne einheitliche Orientierung vor. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer rein  $\text{In}_2\text{O}_3$ -dekorierten Oberfläche. Verbliebene Reste von amorphen  $\text{As}_2\text{O}_3$  sind bei  $450^\circ\text{C}$  komplett desorbiert. Der Anteil kristalliner  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Inseln steigt, besonders in epitaktischer Orientierung zum  $\text{InAs}(100)$ -Substrat. Die Dichte der isotrop verteilten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite liegt bei  $N \approx 800$  pro  $\mu\text{m}^2$  mit einem mittleren Volumen von  $\bar{V} \approx 750\text{nm}^3$ . Bei  $500^\circ\text{C}$  sind, wie in c) angedeutet, erste schwache Beugungsreflexe des  $\text{In}_2\text{O}_3$  sichtbar (in Durchstrahlung). In diesem Temperaturbereich beginnt auch der Substratabtrag. Das angebotene Arsen aus dem Dampfstrahl verhindert die Ausbildung einer unstöchiometrischen Oberfläche, nicht jedoch die Desorption des Indium aus dem  $\text{InAs}$ . Durch den steigenden Anteil der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite in epitaktischer Orientierung treten die Beugungsreflexe in der späten RHEED-I Phase stärker hervor. Die beginnende Desorption an den  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten führt zu einer Abnahme der Oberflächenbedeckung des  $\text{InAs}$ . Ab etwa  $515^\circ\text{C}$  sind erste RHEED-Beugungsmuster des  $\text{InAs}$ -Substrates zu erkennen. Die Kristallitdichte liegt hier bei etwa  $N \approx 400/\mu\text{m}^2$  mit einem  $\bar{V} \approx 450\text{nm}^3$ . Durch den Substratabtrag in den freien Bereichen der  $\text{InAs}$ -Oberfläche kommt es zur Ausbildung von Inselstrukturen um die verbliebenen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite sowie an den vormals bedeckten Plätzen. Im Beugungsmuster des  $\text{InAs}$  ist daher der Durchstrahlungsanteil dominant. Abbildung 5.11e) zeigt einen Zustand in der späten RHEED-II Phase. Die Intensität der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe ist hier deutlich geringer als die der  $\text{InAs}$ -Reflexe. Die Flächendichte und das mittlere Volumen der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite haben deutlich abgenommen. In der frühen RHEED-III Phase des Teilbildes f) ist die Flächenbedeckung durch die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite für einen Nachweis im Beugungsbild zu gering geworden. Hier liegt der Bereich maximaler Oberflächenrauigkeit mit sehr kleiner Oxid-Restbedeckung  $N < 100/\mu\text{m}^2$  -  $\bar{V} < 150\text{nm}^3$ , also weniger als 3% der Ausgangsmenge. Die letzte Phase der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorption verläuft sehr schnell. Unmittelbar vor der Komplettdesorption aller  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite nimmt die Oberflächenrauigkeit kurzzeitig ab, steigt durch den rapiden Substratabtrag in der Folge jedoch wieder rasch an, wie in g) gezeigt. Die Rauigkeit und Struktur der freien  $\text{InAs}$ -Oberfläche wird durch die Heizraten in und nach der RHEED-II Phase stark beeinflusst. Eine Aussage über die genaue Form und die Formveränderung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite während der gesamten Desorption ist anhand der bisherigen Untersuchungen nicht möglich. Die in Abbildung 5.11 gezeigten Kristallite geben eine anhand der SPM-Abbildungen vermutete Grundform wieder.

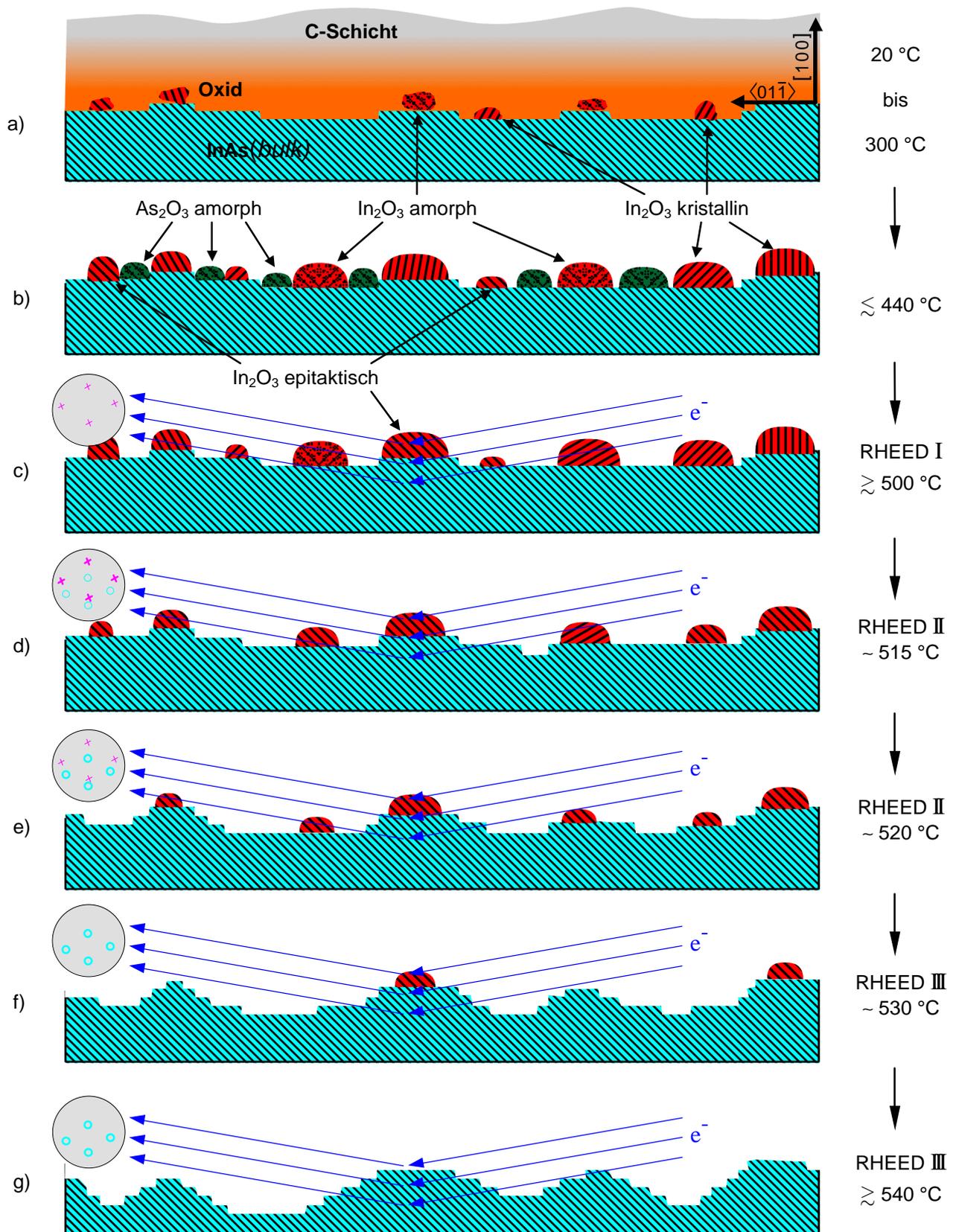


Abbildung 5.11

Qualitatives Model der Thermodesorption – Strukturänderung der Oberfläche durch Temperaturerhöhung.

Die Teilgrafiken a) bis g) skizzieren die Oberflächenstruktur in charakteristischen Desorptionszuständen. Für den Temperaturverlauf  $T(t)$  gelten die in Kapitel 5.2.3 gemachten Einschränkungen. Bei Temperaturen oberhalb von 450°C sind die RHEED-Bilder (grau unterlegt) ein Orientierungsparameter des Zustandes. Die vertikale Überhöhung der Zeichnungen in  $[100]$ -Richtung (Oberflächennormale) beträgt 3:1.

### 5.2.7 Quantitative Relationen der $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption

Für eine quantitative Beschreibung des Desorptionsprozesses und darauf aufbauend der Gesamtstrukturentwicklung mit der Zeit kann zunächst auf die in Abbildung 5.10 dargestellte Kopplung der statistischen Kristallitparameter zurückgegriffen werden. Von Interesse ist hierbei die Veränderung der flächennormierten Oxidmenge  $M_{ox}(T(t), t)$  und der entsprechenden Oberflächenbedeckung  $q_{ox}(T(t), t)$  durch die Kristallite. Letztere ist entscheidend für den Substratabtrag durch die simultan ablaufende Indiumdesorption.

$$\text{Es gilt :} \quad M_{ox}(T(t), t) = r_{\text{In}_2\text{O}_3} \cdot N_{ox}(T(t), t) \cdot \bar{V}_{ox}(T(t), t) \quad (5.5)$$

$$\text{und :} \quad q_{ox}(T(t), t) = N_{ox}(T(t), t) \cdot \bar{F}_{ox}(T(t), t) \quad (5.6)$$

wobei  $\bar{F}_{ox}$  die mittlere Basisfläche der Kristallite beschreibt. Diese ist für die fortschreitende Desorption eine monotone Funktion des Durchmessers  $D$  und der Höhe  $H$  eines Kristalliten. Exakte Werte für Durchmesser, Höhe und Form der Kristallite können aus den bisherigen Proben nicht mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden – siehe Kapitel 4 – es kann jedoch die ebenfalls monotone Abhängigkeit von dem Volumen ausgenutzt werden. Somit ergeben sich für die zeitlichen Änderungen :

$$\frac{dM_{ox}}{dt} = r_{\text{In}_2\text{O}_3} \cdot \left( \frac{dN_{ox}}{dt} \cdot \bar{V}_{ox} + N_{ox} \cdot \frac{d\bar{V}_{ox}}{dt} \right) \quad (5.7)$$

$$\text{und :} \quad \frac{dq_{ox}}{dt} = \frac{dN_{ox}}{dt} \cdot \bar{F}_{ox}(\bar{V}_{ox}) + N_{ox} \cdot \underbrace{\frac{d\bar{F}_{ox}(\bar{V}_{ox})}{dt}}_{\leq 0 \forall t} \quad (5.8)$$

Für die der Abbildung 5.10 zugrunde liegenden Proben gilt empirisch in guter Näherung :

$$\frac{d\bar{V}_{ox}}{dt} = \frac{3,75}{N_{ox}^{1/4}} \cdot \frac{dN_{ox}}{dt} \quad (5.9)$$

Über die Kristallitdichte  $N$  ist somit die zeitliche Änderung der Oxidmenge  $M_{ox}$  beschreibbar :

$$\frac{dM_{ox}}{dt} = r_{\text{In}_2\text{O}_3} \cdot 8,75 \cdot N_{ox}^{3/4} \cdot \frac{dN_{ox}}{dt} \quad (5.10)$$

Ausgehend von den korrigierten Messungen mittlerer Kristallitdimensionen kann ohne Kenntnis der exakten Kristallitform die Abschätzung  $\bar{F} \gtrsim 5 \cdot \bar{V}^{2/3}$  gemacht werden – siehe Anhang. Hieraus folgt :

$$\frac{dq_{ox}}{dt} \gtrsim 25 \cdot 10^{-6} \cdot N_{ox}^{1/2} \cdot \frac{dN_{ox}}{dt} \quad (5.11)$$

Zu beachten ist jeweils die Dimension der Kristallitdichte in Anzahl pro Quadratmikrometer.

Für die quantitative Beschreibung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption anhand von Energieparametern werden die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite zunächst als unabhängige Teilchen betrachtet. In diesem Fall erfolgt die formale Beschreibung der Desorptionskinetik durch einen allgemeinen statistischen Ansatz.

### 5.2.8 Teilchendesorption von ebenen Flächen

Die Zahl  $N_x$  von Teilchen einer Spezies  $x$  auf einer Oberfläche bzw. deren Oberflächenbedeckung  $q_x$  ist hierbei eine direkte Meßgröße, jedoch im allgemeinen keine Zustandsfunktion. Dies bedeutet, daß für die Parameter einer Desorption, die Zeit  $t$  und die Temperatur  $T$ , immer eine exakte Zahl  $N_x(T, t)$  angegeben werden kann, es aber keine analytische Funktion für  $N_x(T, t)$  gibt, so daß für beliebige  $(T, t)$  die Bedeckung  $q_x$  berechnet werden kann. Dies liegt daran, daß ein Desorptionsprozeß, außer in Spezialfällen, nicht reversibel ist. Eine geeignete physikalische Größe zur Charakterisierung eines Desorptionsprozesses ist hingegen die Desorptionsrate  $R_x(T)$  welche angibt, wie viele Teilchen der Spezies  $x$  pro Sekunde die Oberfläche verlassen. Sie ist eine Zustandsfunktion und nur von der augenblicklichen Oberflächentemperatur  $T$  abhängig. Eine formale Beschreibung der Thermodesorption ist daher über den Ansatz :

$$R_x(T) = -\frac{dN_x(t)}{dt} \quad (5.12)$$

möglich. Die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Temperatur ist hierbei implizit durch den zeitlichen Verlauf der Temperatur  $T(t)$  gegeben. Zur Ermittlung der Zahl der bis zum Zeitpunkt  $t$  desorbierten Teilchen  $N_x^{des}(t)$  muß (5.12) in eine integrale Form überführt werden :

$$N_x^{des}(t) = \int_{t_0}^t R_x(T(t)) dt = \int_{N_x(t_0)}^{N_x(t)} dN(t) = N_x(t_0) - N_x(t) \quad (5.13)$$

Gleichung (5.13) zeigt die Erhaltung aller in dem Desorptionsprozeß betrachteten Teilchen. Nach Umstellung führt sie auf die Bestimmungsgleichung für die zeitabhängige Teilchendichte :

$$N_x(t) = N_x^0 - \int_{t_0}^t R_x(T(t)) dt \quad (5.14)$$

Ist die exakte Funktion der gesuchten Desorptionsrate und für mindestens einen Zeitpunkt  $t_0$  die Teilchendichte  $N_x(t_0)$  bekannt, so kann mittels (5.14) für jede beliebige Zeit  $t$  oder Temperatur  $T(t)$  die Zahl der verbliebenen und der desorbierten Teilchen berechnet werden.

In der Thermodesorptionsspektroskopie ist der folgende empirische Ansatz üblich [Hen91] :

$$\frac{dN_x(t)}{dt} = -\tilde{k} \cdot (N_x(t))^m \quad (5.15)$$

$m$  ist ein zunächst beliebiger Exponent, der als Ordnung der Desorption bezeichnet wird und  $\tilde{k}$  eine Proportionalitätsfunktion mit der Dimension Sekunde<sup>-1</sup>, welche das thermodynamische Verhalten der Desorption beschreibt :

$$\tilde{k}(T) = k \cdot e^{\frac{-E_{des}}{k_b T(t)}} \quad (5.16)$$

Der Präexponentialfaktor  $k$  wird als zeitlich konstant angenommen [Hen91],  $E_{des}$  ist die Aktivierungsenergie des betrachteten Desorptionsprozesses und  $k_b$  ist die Boltzmannkonstante.

Aus (5.12), (5.15) und (5.16) folgt die abschließende Formulierung eines Desorptionsprozesses :

$$R_x(T) = -\frac{dN_x(t)}{dt} = k_x \cdot (N_x(t))^m \cdot e^{\frac{-E_x}{k_b T(t)}} \quad (5.17)$$

Für Desorptionen 1. Ordnung geht (5.17) mit  $m = 1$  in die Frenkelgleichung über. Hier ist die Desorptionsrate  $R_x$  proportional zur momentanen Teilchenzahl auf der Oberfläche, was gleichbedeutend mit der Aussage ist, daß für jedes Teilchen die gleiche Desorptionswahrscheinlichkeit gilt, unabhängig davon, wo es sich gerade auf der Oberfläche befindet. Desorptionsordnungen ungleich eins haben ihre Ursachen in Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Wird beispielsweise die Desorptionsenergie lokal erniedrigt wenn zwei Teilchen aufeinander treffen, so ist mit einer Desorption zweiter Ordnung zu rechnen. Für den vorliegenden Fall der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite als angenommene Teilchen ist von einer Desorption erster Ordnung auszugehen. Dies ist durch die Wechselwirkungsfreiheit der einzelnen Kristallite untereinander begründet : Weder eine Diffusion kompletter Kristallite auf der Oberfläche, noch eine Interdiffusion von Material zwischen den Kristalliten findet während des Desorptionsprozesses statt.

Für eine Berechnung der statistischen Gesamtoberflächenstruktur muß weiterhin die Kinetik des InAs(100) Substrates berücksichtigt werden. Die Desorption der Einzelkonstituenten Indium und Arsen kann hierbei zunächst separat betrachtet werden. Eine Beschreibung der einzelnen Desorptionskinetiken erfolgt in der Form (5.17), wobei für das Arsen der Arsengegendruck in Form einer Adsorptionsrate berücksichtigt werden muß :

$$R_{As}(T) = -\frac{dN_{As}(t)}{dt} = k_{As} \cdot (N_{As}(t) - (1 - q_{Ox} - q_{As}) \cdot N_{As}^{Ad}(p_{As})) \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} \quad (5.18)$$

mit :  $N_{As}^{Ad}(p_{As}) =$  druckabhängiges Arsenangebot aus dem Dampfstrahl (Stoßzahl) [Hen91].

Der Vorfaktor beschreibt die maximale freie Fläche für die auftreffenden Arsenmoleküle und geht auf die Bedeckung der Gesamtoberfläche durch die drei Spezies zurück :

$$q_{Ox}(t) + q_{In}(t) + q_{As}(t) \equiv 1 \quad (5.19)$$

Die Energieparameter  $k_{As}$  und  $E_{As}$  der Arsendesorption wurden direkt der Literatur entnommen :  $k_{As} = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$  und  $E_{As} = 2,86 \text{ eV}$  [Sas93].

Für das Indium werden die Energieparameter aus gemessenen Abtragsraten berechnet. Bekannt ist der Monolagenabtrag von Indium auf InAs(100) bei  $510 \pm 10^\circ\text{C}$  für unterschiedliche Arsengegendrucke [Eke95] :

- 0,1ML/min bei  $p_{As} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  Gruppe V (Arsen) stabilisiert –  $2 \times 4$  Rekonstruktion
- 0,5ML/min bei  $p_{As} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  Gruppe III (Indium) stabilisiert –  $4 \times 2$  Rekonstruktion

Unter der Annahme eines Präexponentialfaktors  $k_m = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , der typisch für Metalle auf Metall- und Halbleitoberflächen ist [Kre86], ergibt sich aus den oben genannten Werten eine Aktivierungsenergie von  $E_m = 2,33 \text{ eV}$ .

Die mathematische Beschreibung des Gesamtdesorptionssystems  $\text{In}_2\text{O}_3$  auf InAs(100) ist Teil des Anhangs. Abbildung 5.12 zeigt die anhand der Energieparameter berechneten Desorptionsraten.



## 5.3 Proben mit Temperaturgradientenfeldern

Bei Proben mit Temperaturgradientenfeldern muß der Verlauf der Oberflächentemperatur  $T(p,t)$  an dem späteren Meßpunkt  $p$  durch den Wärmefluß und die Strahlung berechnet werden. Eine direkte orts aufgelöste Messung ist in der Desorptionsanlage mit dem verwendeten Probenhalter – siehe Kapitel 3.1.2 – nicht möglich. Das Ziel von Probenaufbau und Anordnung der Meßpunkte auf der Oberfläche muß daher sein, solche Berechnungen prinzipiell zu ermöglichen.

### 5.3.1 Präparation und Aufbau von Gradientenproben

Der generelle Aufbau der verwendeten Gradientenproben ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Ein vorbehandeltes InAs-Waferstück mit Kantenlängen  $L_x, L_y \geq 10\text{mm}$  wird in der angegebenen Orientierung halbseitig mit Indium auf den Probenhalter geklebt. Bei der Verklebung ist für den nicht-

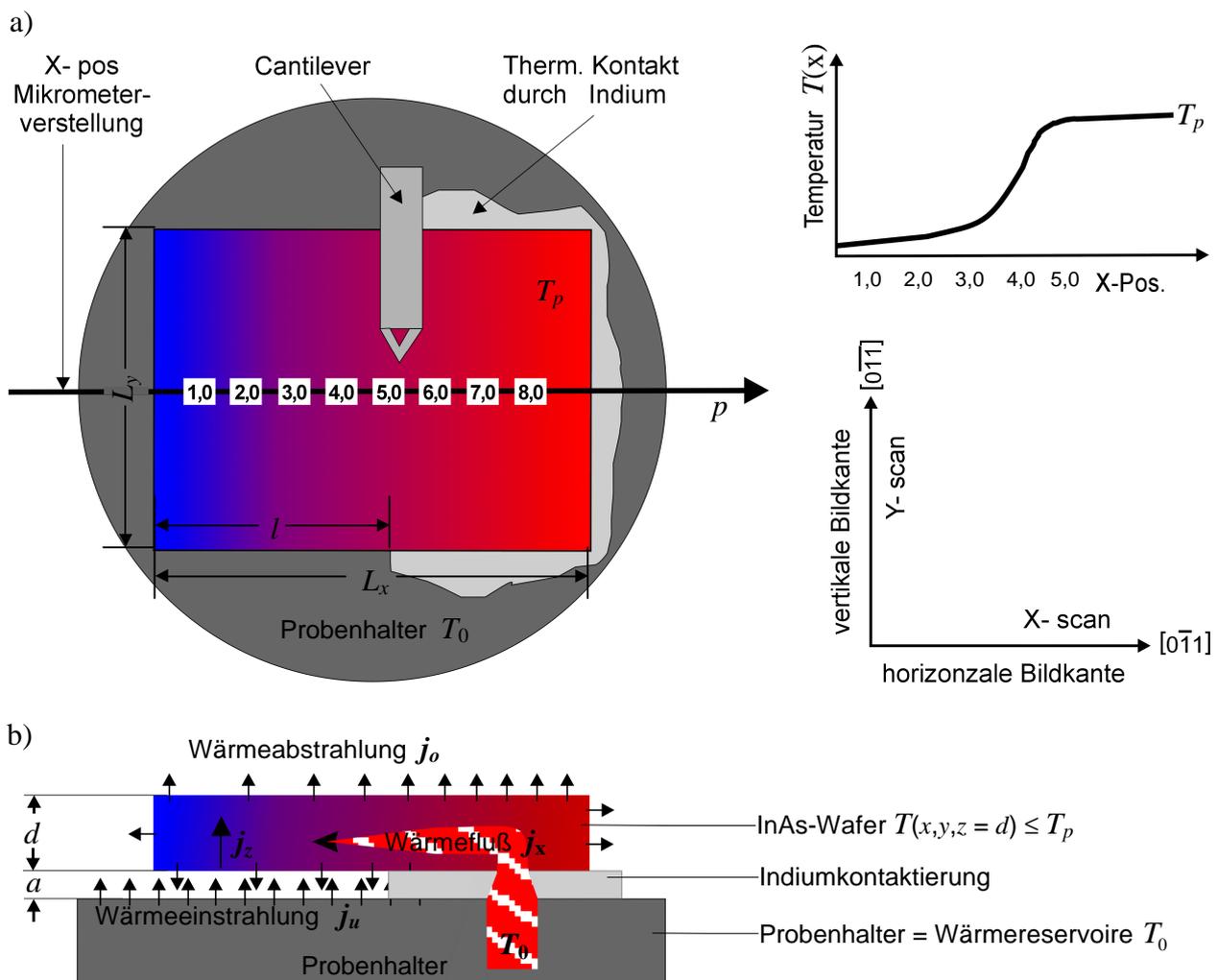


Abbildung 5.13

Schematischer Aufbau einer Gradientenprobe in Aufsicht und Querschnitt – Wärmetransport in der Probe.

- zeigt den Blick von oben auf die Probe. Die mechanische Kontaktierung erfolgt durch eine halbseitige Verklebung mit Indium. Nebenstehend sind die Orientierungen der InAs-Kristallrichtungen, der Bildkanten (Abbildungen mit dem AFM) und der Hauptstellachse des Mikrometertisches eingezeichnet.
- ist ein seitlicher Schnitt durch die Probenmitte. In dem nicht kontaktierten Bereich erfolgt die Einstellung der Oberflächentemperatur durch den Wärmefluß in der Probe sowie der gesamten Wärmestrahlung.

kontaktierten Bereich darauf zu achten, daß die Probenunterseite einen konstanten Abstand  $a$  parallel zur Probenhalteroberfläche besitzt. die Probendicke  $d$  (Waferdicke 0,5mm) sollte weiterhin groß gegen den Abstand  $a$  und klein gegen die Flächenmaße  $L_x$  und  $L_y$  sein. Die Verklebungskante des Indiums muß unterhalb der Probe möglichst gradlinig und parallel zur  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Probenkante verlaufen. Sind diese Punkte gegeben, so ist für die Berechnung des Temperaturverlaufes in der Nähe der Probenachse eine Einschränkung auf zwei Dimensionen zulässig. Die Ortskoordinate  $p = (x, \frac{1}{2}L_y)$  bezeichnet eine Lage auf der Mittellinie,  $l$  die Länge des freien Bereiches. Die entsprechenden Gleichungen der Einzelströme lauten für die Wärmeleitung:

$$j_x = -\mathbf{I}_{eff}(T) \cdot \frac{\partial T(x, z)}{\partial x} \quad \text{und} \quad j_z = -\mathbf{I}_{eff}(T) \cdot \frac{\partial T(x, z)}{\partial z}$$

mit :  $\mathbf{I}_{eff}(T) = \left( \frac{5 \cdot T}{300} - 1 \right) \Big|_{300 < T < 900}^{-1}$  [Lan82][VDI88] für geringe Dotierungen  $p, n < 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ .

Für die Ströme durch den Strahlungsaustausch der Probenunter- und oberseite gilt :

$$j_u = \mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_{Mo}(T) \cdot \mathbf{e}_{InAs}(T) \cdot \mathbf{j}_{eff} \cdot (T_0^4 - T(x, z=0)^4) \quad \text{und} \quad j_o = \mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_{InAs}(T) \cdot \mathbf{j}_{eff} \cdot (T(x, z=d)^4 - T_u^4)$$

mit :  $\mathbf{e}_{Mo}(T) = 7 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,046 \Big|_{300 < T < 1000}$  und  $\mathbf{j}_{eff} = 0,9$  [Lan82][VDI88][VDI97].

Ein Strahlungsaustausch der Seitenflächen des Probenstückes kann für den Spezialfall einer Mittellage  $y = \frac{1}{2}L_y$  aufgrund der oben gemachten Voraussetzungen  $a \ll d \ll L_y$  vernachlässigt werden. Die Experimente in dem Temperaturbereich der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorption wurden wiederum mit geringen Heizraten, also quasi stationär, durchgeführt. Daher kann für die Lösung des Problems an Stelle der zeitabhängigen Fourierschen Differentialgleichung auf den vereinfachten Fall der Poissonschen Potentialgleichung zurückgegriffen werden [Els85].

$$\mathbf{I} \cdot \nabla^2 T + \sum \text{div } j_i = 0 \quad (5.20)$$

Für den gesuchten Spezialfall der ortsabhängigen Oberflächentemperatur  $z = d$  entlang der Mittellachse  $y = \frac{1}{2}L_y$  ergibt sich für den Bereich  $p < l$  vor der Kontaktstelle in guter Näherung [Bae94] :

$$T(p) = (T_p - T_u) \cdot \frac{\cosh(m \cdot (1-p))}{\cosh(m \cdot l)} + T_u \quad (5.21)$$

mit :  $T_p = c \cdot T_0$  : Probentemperatur ;  $T_u$  : Umgebungstemperatur ;  $m = \sqrt{\mathbf{a}_{eff}(T) \cdot (\mathbf{I}_{eff}(T) \cdot d)^{-1}}$   
 $\mathbf{a}_{eff}(T) = j_o(T) \cdot (T - T_u)^{-1}$  : effektive Wärmeübergangskoeffizient zum Vakuum [VDI97].

Ist der Temperaturverlauf  $T_p(t)$  für den kontaktierten Bereich  $p > l$  hinreichend genau bekannt, so können für beliebige Punkte und Zeiten die Temperaturen  $T(p, t)$  im Gradientenbereich berechnet werden. Die Fläche des kontaktierten Bereiches wurde groß genug gewählt, um eine

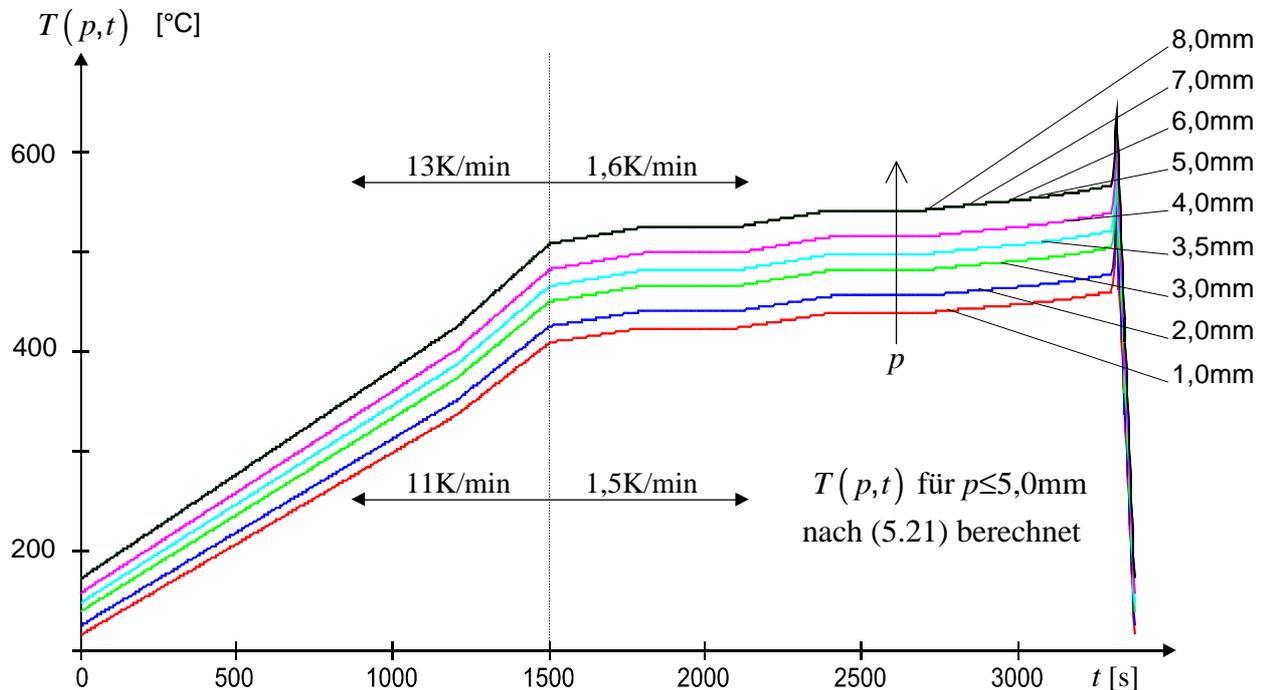
in situ Kontrolle der Oberflächenstruktur per RHEED zu ermöglichen. Hierdurch ist die korrigierte Proben temperatur  $T_p = T(p > l)$  konsistent mit den bereits untersuchten ein- und mehrstufig getemperten Proben. Eine Einordnung ist somit möglich. Die resultierende Korrekturfunktion  $c(T_h, \dot{T}_h)$  kann als konstante  $c$  angenommen werden – siehe Kapitel 3.1.2. Die Rückrechnung für beliebige Zeiten  $t$  der Desorption ist somit über :

$$T_p(t) = T(p > l, t) \cdot c \cdot T_0(t) \quad (5.22)$$

möglich. Für  $p < l$  erfolgt die Berechnung von  $T(p, t)$  entsprechend aus (5.21). Ein Beispielverlauf ist in Abbildung 5.13a) auf der rechten Seite gezeigt.

### 5.3.2 Quantitative Meßwerte

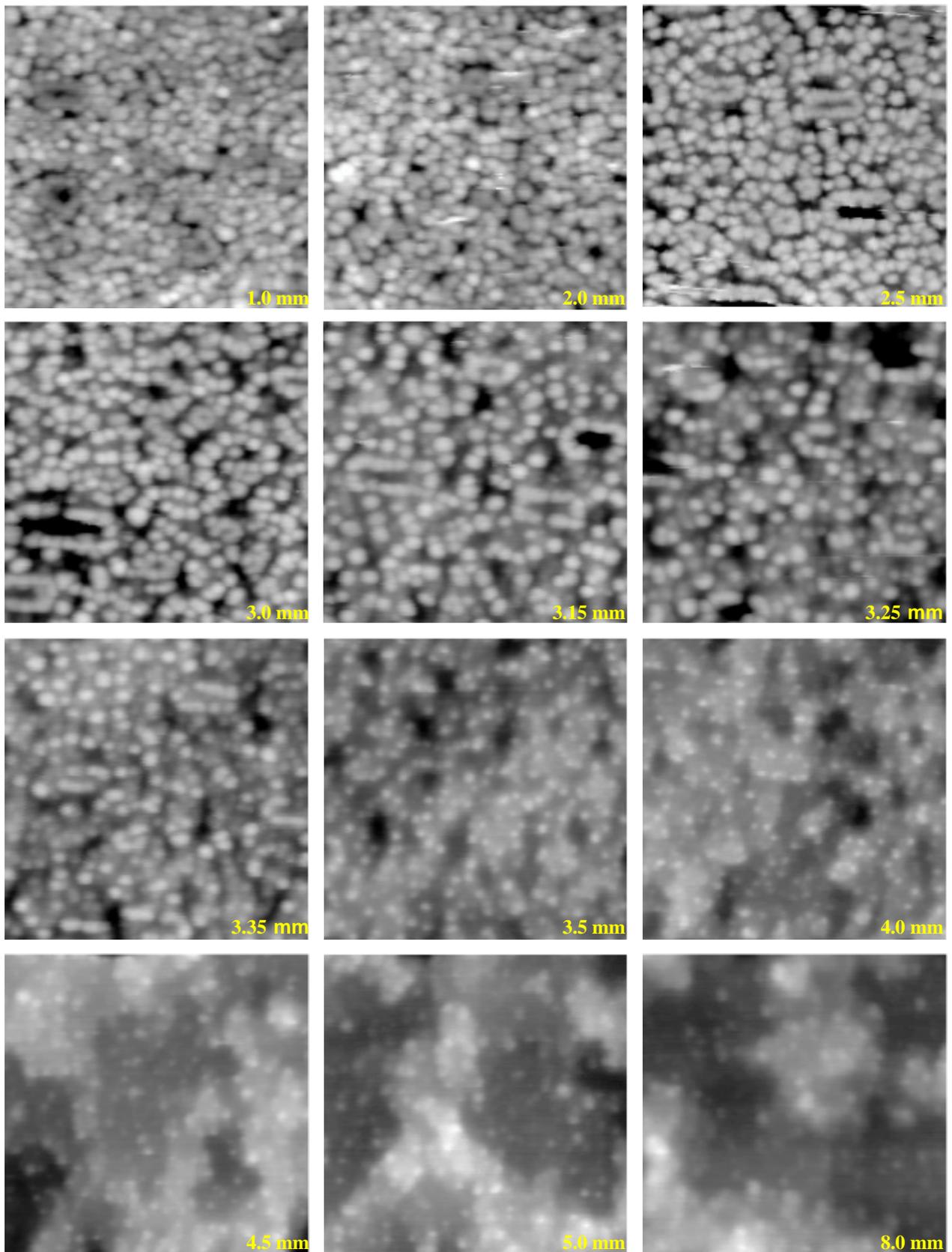
In Abbildung 5.14 sind die Temperaturverläufe einer Gradientenprobe dargestellt, welche die Präparationsbedingungen erfüllt. Die Kante des Kontaktbereiches dieser Probe verläuft im Abstand  $l = 5,0\text{mm}$ . Die Temperaturpfade  $T(t)$  fallen daher für  $p \geq 5,0\text{mm}$  zusammen. Kleinere Werte führen zu Verläufen mit jeweils geringeren Temperaturen. Die Abnahme ist monoton mit dem Ort  $p$ . Die Vorbehandlung der Probe erfolgte nach den Vorgaben der Proben aus den Kapiteln 5.2.3 und 5.2.4. In Abbildung 5.14 sind weiterhin die verwendeten Heizraten eingetragen. Exemplarische AFM-Aufnahmen der einzelnen lokalen Bereiche sind in Abbildung 5.15 gezeigt.



**Abbildung 5.14**

Temperaturpfade einer Gradientenprobe für ausgewählte Positionen  $p$  auf der zentralen Probenachse.

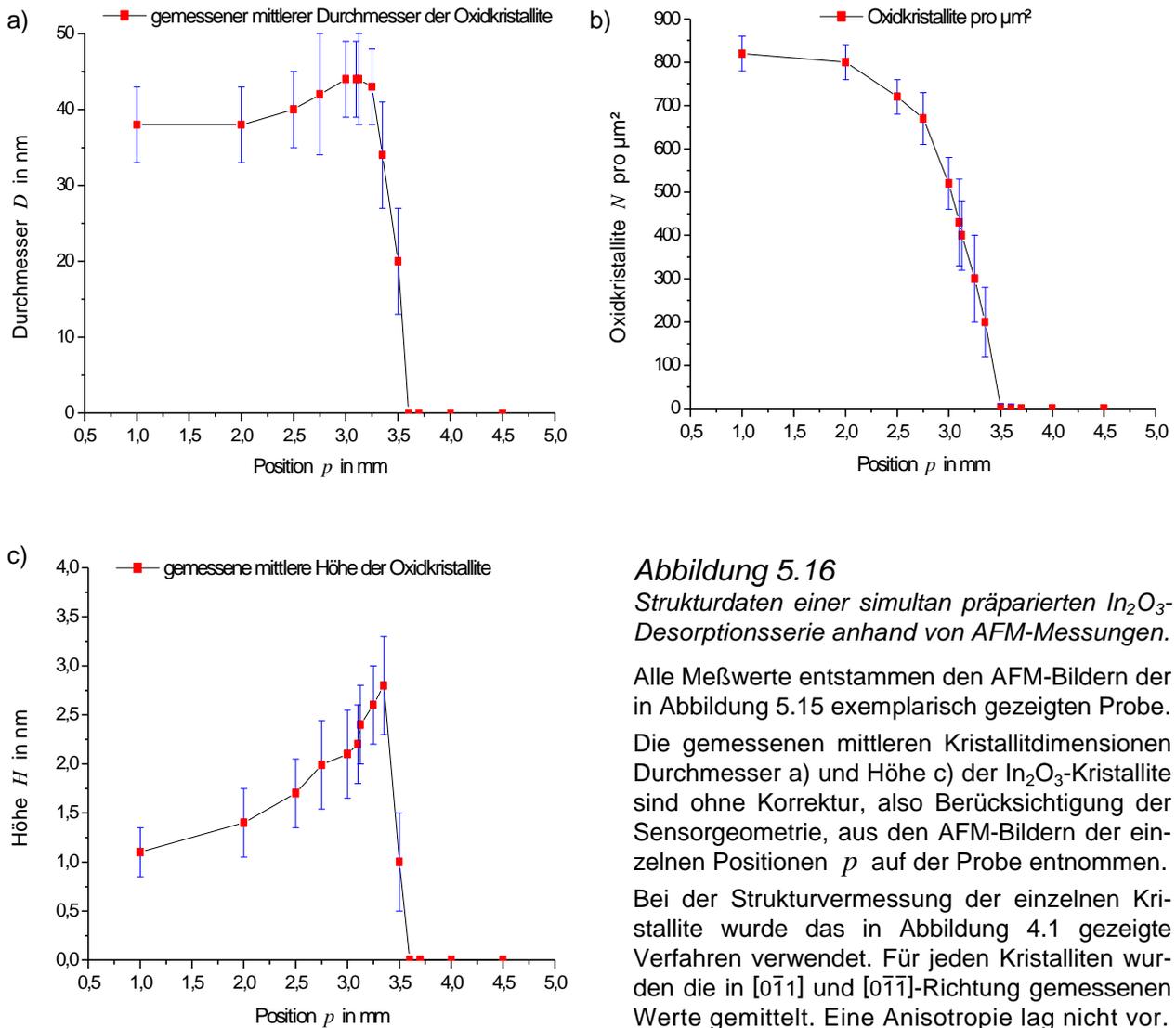
Die angegebenen Positionen  $p$  in Millimetern beziehen sich auf den Randabstand. Die Temperaturen im kontaktierten Bereich  $T(p \geq l, t)$  mit  $l = 5,0\text{mm}$  wurden über die auftretenden RHEED-Bilder der quasi-stationären Heizphase korrigiert. Der Zeitachsennullpunkt wurde für die Darstellung in den relevanten Bereich der Thermodesorption verschoben. Bei den angegebenen Heizraten handelt es sich oben um die mittleren Werte des kontaktierten Bereiches, unten um die mittleren Werte am Punkte  $p = 1,0\text{mm}$ .



**Abbildung 5.15**

*Auszug aus einer AFM-Bildserie von lokalen Desorptionsendzuständen auf einer Gradientenprobe.*

Dargestellt sind AFM-Bilder von ausgewählten Positionen einer Gradientenprobe. Die Positionsangaben in mm beziehen sich auf die in Abbildung 5.13 eingezeichnete  $p$ -Achse. Die Bildgröße beträgt jeweils  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ . Die Grauwertskalierungen der einzelnen Bilder sind kontrastoptimiert und nicht identisch.



**Abbildung 5.16**

*Strukturdaten einer simultan präparierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorptionsserie anhand von AFM-Messungen.*

Alle Meßwerte entstammen den AFM-Bildern der in Abbildung 5.15 exemplarisch gezeigten Probe.

Die gemessenen mittleren Kristallitdimensionen Durchmesser a) und Höhe c) der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite sind ohne Korrektur, also Berücksichtigung der Sensorgeometrie, aus den AFM-Bildern der einzelnen Positionen  $p$  auf der Probe entnommen.

Bei der Strukturvermessung der einzelnen Kristallite wurde das in Abbildung 4.1 gezeigte Verfahren verwendet. Für jeden Kristalliten wurden die in  $[0\bar{1}1]$  und  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung gemessenen Werte gemittelt. Eine Anisotropie lag nicht vor.

Die AFM-Aufnahmen der lokalen Bereiche erfolgten ohne Sensorwechsel. Die Abfolge der Bilder ist nicht chronologisch als Funktion des Ortes  $p$ . Daher ist sichergestellt, daß die quantitativen Strukturentwicklungen aus Abbildung 5.16 nicht auf eine kontinuierliche Abnutzung oder Veränderung des Sensors zurückgeht – vergleiche Kapitel 4. Für die Zuordnung der sichtbaren Inseln auf dem Substrat –  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder InAs – wurde auf XPS-Messungen zurückgegriffen, die im Anschluß an die Desorption im UHV durchgeführt wurden. Die Messungen wurden in vier Probenbereichen durchgeführt, für die der Röntgenstrahl über die Oberfläche bewegt wurde. Diese zeigen ein Sauerstoffsignal, welches zur Probenmitte hin abnimmt und dann bei Null verbleibt. Eine exakte lokale Zuordnung ist nicht möglich und auch nicht sinnvoll, da für das Signal über den Bereich des Strahlflecks ( $\approx 1$  Quadratmillimeter) gemittelt wird. Aufgrund der Strukturähnlichkeit der kleinen Inseln für alle Probenbereiche  $p \geq 4,0$  mm kann davon ausgegangen werden, daß es sich hierbei um InAs-Inseln handelt. Diese Annahme wird von SPM/XPS-Untersuchungen an ein- und mehrstufigen Proben ohne verbliebene Sauerstoffreste gestützt. Aufgrund der identischen Vorbehandlung dieser Probe mit denen in der Abbildung 5.10 primär gezeigten ist eine Berechnung der statistischen Mittelwerte für das  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitvolumen möglich.

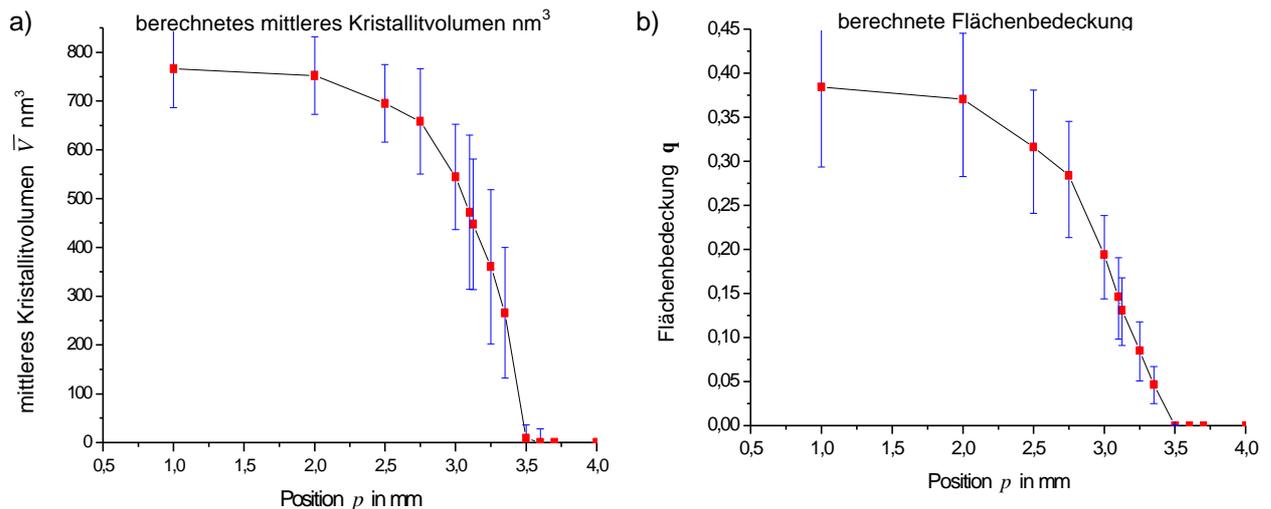


Abbildung 5.17

Übertragung der statistischen Kristallitparameter auf die gemessenen Strukturdaten der Gradientenprobe.

Die Berechnung des mittleren Kristallitvolumen  $V_{Ox}(p)$  und der Flächenbedeckung  $q_{Ox}(p)$  erfolgte mit den in Abbildung 5.10 gezeigten Relationen unter Zuhilfenahme einer Formabschätzung – siehe hierzu (10.1) und (10.2) im Anhang. Die Fehlerbalken resultieren für a) aus der Varianz von  $\Delta N_{Ox}(p)$  und für die Bedeckung b) aus der Fehlerfortpflanzung durch  $\Delta N_{Ox}(p)$  und die Abschätzung der mittleren Kristallitform.

Die in Abbildung 5.16 eingetragenen Fehlerbalken gehen aus den statistischen Schwankungen der einzelnen Meßwerte um den Mittelwert an der Position  $p$  hervor. Abbildungsfehler bleiben hierbei zunächst unberücksichtigt. Der gemessene Anstieg der Kristallithöhe und des Kristallitdurchmessers bis zur Position  $p \approx 3,2\text{mm}$  weist auf einen AFM-Abbildungseffekt hin, da diese Zunahme der Abmaße  $D$  und  $H$  im Widerspruch zu der zuvor festgestellten Abnahme des mittleren Volumens  $\bar{V}$  mit der Kristallitdichte  $N$  steht. Die in Abbildung 5.17 gezeigten berechneten Werte gehen direkt auf die korrelierten Kristallitdichten zurück. Vergleiche mit den in Kapitel 4 präsentierten Simulationen – Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 – zeigen, daß die geschätzten Oberflächenbedeckungen durch die Kristallite bei realer Abnahme der Kristallitgrößen durchaus zu einem Anstieg der Meßwerte führen können. Ebenfalls in die Berechnungen eingeflossen ist die Beobachtung, daß die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite in allen Desorptionsphasen eine rotationsymmetrische Grundform besitzen. Dies konnte für die Gradientenproben ebenso wie für die Standardproben mit dem in Abbildung 4.7 gezeigten Verfahren verifiziert werden. In Abbildung 5.15 ist weiterhin die bereits bei den Standardproben festgestellte isotrope Verteilung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite auf dem  $\text{InAs}(100)$  in allen Phasen erkennbar. Die nach der Oxidation ( $p > 3,5$ ) verbleibenden kleinen  $\text{InAs}$ -Inseln dekorieren vorzugsweise die Kanten der sich zunehmend ausbildenden  $\text{InAs}(100)$ -Terrassen. Die Ursache hierfür kann in der sogenannten anormalen Arsen-desorption des  $\text{InAs}(100)$  liegen, hinter der auch der schmale Existenzbereich für optimale MBE-Wachstumsbedingungen vermutet wird [Sas93]. Die Arsenatome besitzen in Kantennähe eine etwas höhere Desorptionssenergie als in den Flächen. Die hieraus resultierenden Dekorationssäume auf den Indiumebenen wurden mehrfach in STM-Aufnahmen beobachtet [Yam93][Beh96] und sind untypisch für arsenhaltige III-V Halbleiter. In Temperaturbereichen mit höheren Desorptionsraten kann dies zu einem „pinning“-Effekt für die nach innen laufenden Indiumstufen führen.

### 5.3.3 Berechnete Desorption von $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten auf $\text{InAs}(100)$

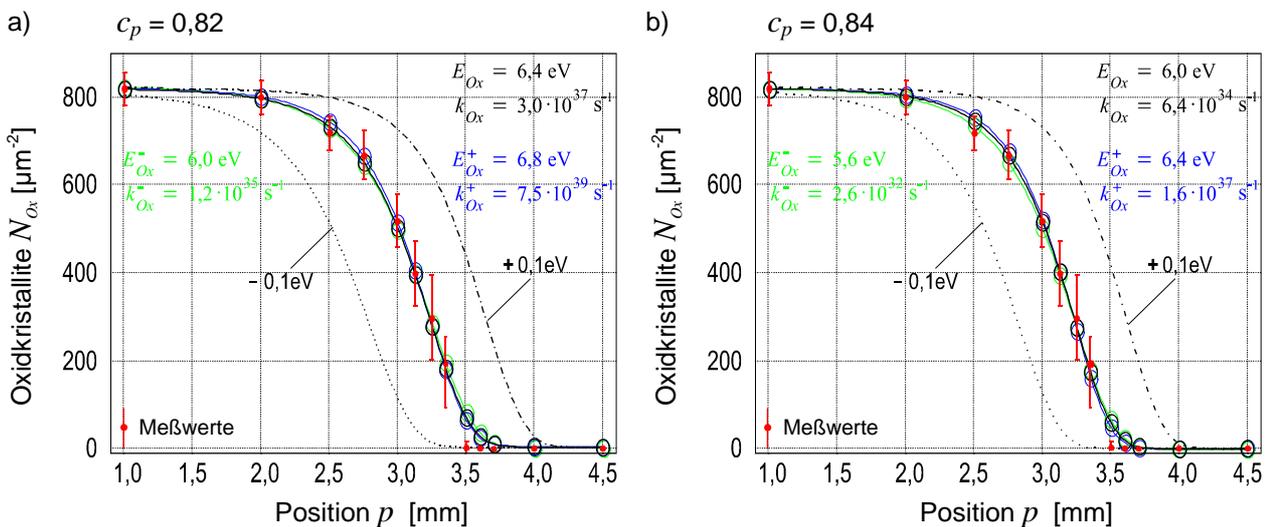
Um die gesuchten Prozeßparameter  $k_{\text{Ox}}$  und  $E_{\text{Ox}}$  aus den gemessenen Kristallitdichten auf der Gradientenprobe  $N_p = N_{\text{Ox}}(p_i)$  zu berechnen, wird die integrale Formulierung der Desorption nach (5.14) verwendet :

$$N_{\text{Ox}}(p, k_{\text{Ox}}, E_{\text{Ox}}) = N_0 - \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} N_{\text{Ox}}(t) \cdot k_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{Ox}}}{k_b T(p,t)}} dt \quad (5.23)$$

Hierbei ist  $N_{\text{Ox}}(p, k_{\text{Ox}}, E_{\text{Ox}})$  die berechnete  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdichte am Ort  $p$  nach Durchlaufen der Heizkurve  $T(p, t)$  im Zeitraum  $t_0$  bis  $t_{\text{end}}$ . Der Zeitraum  $(t_{\text{end}} - t_0)$  ist für alle untersuchten Positionen  $p_i$  gleich. Es gilt,  $k_{\text{Ox}}$  und  $E_{\text{Ox}}$  zu finden, so daß für alle  $p_i$  die Gesamtvarianz :

$$s_p^2 = \sum_{p_i} (N_p - N_{\text{Ox}}(p, k_{\text{Ox}}, E_{\text{Ox}}))^2 \quad (5.24)$$

minimal wird. Eine Meßunsicherheit der Temperaturverläufe  $T(p, t)$  geht über die Toleranz in der Korrektur der Temperaturphasen für  $T_0$  nach dem Auftreten der RHEED-Bilder ein – siehe Abbildung 5.5. Aufgrund der Stellpräzision des AFM-Mikrometertisches liegt eine Unsicherheit bezüglich der lokalen Probenpositionen  $p_i$  nicht vor. Die Genauigkeit der gezählten Kristallitdichten wird durch die Fehlerbalken der Abbildung 5.16b) wiedergegeben. Für die Ausgangskristallitdichte  $N_0$  wird, in Übereinstimmung mit entsprechenden Standardproben, ein Wert von  $825 \mu\text{m}^{-2}$  eingesetzt. Die Berechnung der Desorptionsverläufe  $N_{\text{Ox}}(p_i, t_{\text{end}})$  erfolgte mit [Mcd97].



**Abbildung 5.18**

*Berechnete und gemessene Kristallitdichten – Einfluß der Temperaturkorrektur auf die Prozeßparameter.*

Gezeigt sind die Verläufe berechneter Kristallitdesorptionen  $N(p, k_{\text{Ox}}, E_{\text{Ox}})$  im Vergleich zu den gemessenen Kristallitdichten  $N_{\text{Ox}}(p_i)$  (rot) einer Gradientenprobe. Die Korrekturkonstanten  $c_p$  geben die Temperaturunsicherheit  $\Delta T_0$  im kontaktierten Bereich wieder. Jede Grafik enthält drei Varianten der berechneten Verläufe, wobei die mit der geringsten Gesamtabweichung in schwarz gezeichnet ist, die zwei alternativen Verläufe mit  $E_{\text{Ox}} \pm 0,4 \text{ eV}$  und angepaßtem Präexponentialfaktor  $k_{\text{Ox}}$  sind grün und blau. Die punktierten Linien  $\pm 0,1 \text{ eV}$  zeigen die Desorptionsverläufe  $N(p, k_{\text{Ox}}, E_{\text{Ox}} \pm 0,1 \text{ eV})$  für leicht abweichende Energien unter Beibehaltung des Präexponentialfaktors  $k_{\text{Ox}}$ . Die Kreise auf den Kurven markieren die berechneten  $N(p_i)$ .

Abbildung 5.18 zeigt die berechneten Kristallitdichten  $N_{Ox}(p, k_{Ox}, E_{Ox})$  mit den überlagerten Meßwerten  $N_p$  für die minimale ( $c_p = 0,82$ ) und maximale ( $c_p = 0,84$ ) Temperaturanpassung. Die jeweiligen Parameterpaare  $(k_{Ox}, E_{Ox})$  können sehr präzise an die Meßdaten angepaßt werden, kleine Abweichungen von  $k_{Ox}$  und  $E_{Ox}$  führen zu deutlichen Verschiebungen der Kurvenlage. Dies wird durch die punktierten Verläufe für  $E_{Ox} \pm 0,1\text{eV}$  unter Beibehaltung des Präexponentialfaktors  $k_{Ox}$  verdeutlicht. Allerdings ist der Gesamt-Toleranzbereich der  $k_{Ox}$  und  $E_{Ox}$  groß. Für Aktivierungsenergien  $E_{Ox}^+$  und  $E_{Ox}^-$ , die um  $0,4\text{eV}$  von dem nach (5.24) bestimmten Idealwert abweichen, lassen sich  $k_{Ox}^+$  und  $k_{Ox}^-$  finden, so daß die Anpassung noch immer sehr gut ist. In Abbildung 5.18a) und b) ist dies durch die blaue  $(E_{Ox}^+, k_{Ox}^+)$  und grüne  $(E_{Ox}^-, k_{Ox}^-)$  Kurve veranschaulicht. Dieser relativ große Variationsbereich für „passende“ Parameterpaare  $E$  und  $k$  tritt generell auf. Wird beispielsweise für die Desorption des Arsens aus der InAs(100)-Oberfläche ein für Metalle typische Präexponentialfaktor in der Größenordnung von  $10^{13}\text{s}^{-1}$  [Kre86] angenommen, so läßt sich die Lage des Desorptions-Peaks  $R(T)$  mit  $E = 2,0\text{eV}$  – also einer Abweichung von  $0,86\text{eV}$  – exakt wiedergeben, lediglich die Peak-Breite weicht etwas von den Meßwerten ab [Sas93]. Der Grund für dieses Verhalten liegt in dem allgemeinen Ansatz (5.17) zur Beschreibung der Desorptionsrate. Dieser enthält zwei freie Parameter  $k$  und  $E$  zur Anpassung der Peak-Lage und der Peak-Form (Breite), die nicht linear unabhängig sind.

Auffällig ist weiterhin die in jedem Verlauf vorkommende Abweichung im Endbereich der Desorption bei  $p \approx 3,4 - 3,7\text{mm}$ . Während die Meßwerte  $N_p$  hier konstant steil abfallen, zeigen die berechneten Verläufe  $N_{Ox}(p, k_{Ox}, E_{Ox})$  das für Exponentialfunktionen typische Ausklingen. Dies kann nur durch starke Erhöhung des Energieparameters reduziert werden, wodurch jedoch der Fehler im Bereich  $p = 2,5 - 3,0\text{mm}$ , bedingt durch die Parameterkopplung, größer wird. Diese Abweichung tritt bei einfachen Teilchendesorptionen normalerweise nicht auf. Die Näherung, alle  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite für den Desorptionsprozeß als quasi-Teilchen zu betrachten, wird somit zu späteren Desorptionsphasen zunehmend falsch. Für eine passende Beschreibung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorption über den gesamten Desorptionsprozeß muß daher die reale Struktur des  $\text{In}_2\text{O}_3$  auf der InAs(100)-Oberfläche berücksichtigt werden. Ein weiterer Punkt, der für eine Verfeinerung der Desorptionsbeschreibung spricht, ist die Einschränkung der bisher ermittelten Prozeßparameter auf Proben mit identischen Vorbehandlungen. Simulationen von abweichenden Proben erfordern jeweils neue Eichmessungen für  $\bar{V}(N)$  – siehe Abbildung 5.10 – und  $N(p)$ . Zudem erschwert die bisher nur ungenaue Abschätzung der realen Flächenbedeckung des InAs(100) durch das  $\text{In}_2\text{O}_3$  eine verlässliche Simulation des parallel verlaufenden Substratabtrages – siehe hierzu die Rechnungen im Anhang.

Um das für den Spezialfall identisch vorbehandelter Proben gut funktionierende Modell der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite als quasi-Teilchen mit angepaßten Prozeßparametern auf eine allgemeine Desorptionssimulation für beliebige Ausgangszustände zu erweitern, ist eine Betrachtung der elementaren Desorptionsvorgänge an den einzelnen Kristalliten notwendig. Damit ist gleichzeitig das in (5.8) verbliebene Problem der Flächenbedeckung gelöst, wodurch der simultane Substratabtrag statistisch präzise berechenbar wird. Notwendig hierzu ist die Übertragung der Desorptionskinetik unabhängiger Teilchen von Oberflächen auf eine Desorption für dreidimensionale Strukturen.

### 5.3.4 Erweiterte Desorptionskinetik für räumliche Strukturen

Die Kristallite sind aus kleineren Einheiten aufgebaut (Elementarzellen, Moleküle, Atome). Diese Einheiten stellen die eigentlichen Desorptionsteilchen dar. Besteht ein Kristallit zum Zeitpunkt  $t$  aus  $n$  Desorptionsteilchen, so gilt für die Volumenänderung des Kristalliten :

$$\frac{dV}{dt} = V_E \cdot \frac{dn}{dt} \quad (5.25)$$

wobei  $V_E$  das Volumen eines Desorptionsteilchens ist. Jedes Teilchen besitzt zu einem Zeitpunkt  $t$  eine Aktivierungsenergie  $E_i$ , egal wo es sich befindet. Es existieren  $m < n$  verschiedene Energien  $E_i$ . Somit geht (5.17) für Desorptionen erster Ordnung in :

$$R(t) = -\frac{dn}{dt} = \sum_i k_i \cdot S_i(n,t) \cdot e^{-\frac{E_i}{k_b T(t)}} \quad (5.26)$$

über.  $S_i(n,t)$  beziffert zum Zeitpunkt  $t$  die Zahl der Teilchen an den äquivalenten Plätzen mit einer direkten Aktivierungsenergie  $E_i$ . Hieraus folgt die Vollständigkeitsbedingung :

$$\sum_{i=1}^m S_i(n,t) = n(t) \quad (5.27)$$

Da die Desorptionsraten für Teilchen an Plätzen mit hohen Energien sehr gering sind, können diese für eine praktische Beschreibung vernachlässigt werden. Die Summation erstreckt sich dann nur noch über die Plätze mit den kleinsten Desorptionsenergien. Die  $S_i(n,t)$  sind dann Funktionen, welche die Zahl der Teilchen auf den desorptionsfähigen Plätzen angeben. In der Änderung der Funktionen  $S_i(n,t)$  mit der Zeit ist die Information über die Struktur (hier die Form der Kristallite) und den Desorptionsmodus enthalten.

Aus (5.26) und (5.27) ergibt sich unmittelbar :

$$\frac{dn(t)}{dt} = \sum_i \frac{d}{dt} S_i(n,t) = \underbrace{\sum_i \frac{d}{dn} S_i(n,t)}_{\equiv 1} \cdot \frac{dn(t)}{dt} \quad (5.28)$$

Wird nur eine bestimmte Aktivierungsenergie als die für den Desorptionsprozeß relevante betrachtet – in der Regel die kleinste – so folgt :

$$\underbrace{\frac{dS_i(n,t)}{dt}}_{\text{Energiegröße}} = \underbrace{\frac{dS_i(n,t)}{dn}}_{\text{Strukturgröße}} \xrightarrow{S^{(n)} \rightarrow 1} \underbrace{\frac{dn(t)}{dt}}_{\text{Meßgröße}} = -k_i \cdot S_i(n,t) \cdot e^{-\frac{E_i}{k_b T(t)}} \quad (5.29)$$

Somit kann aus der zeitlichen Änderung einer Meßgröße ( $V(n,t)$ ,  $D(n,t)$  oder  $H(n,t)$ ) unter Kenntnis der Strukturfunktion die Desorptionsenergie berechnet werden.

Die Bedingung für die Genauigkeit der Gleichung (5.29) ist an die Parameter  $k_i$  und  $E_i$  geknüpft:  $k_i \wedge E_i = \text{const} \forall t \wedge S_i(n,t)$  sowie an die Zulässigkeit der Vernachlässigung weiterer Energien.

Die Strukturbedeutung von (5.29) kann in drei Sonderfälle eingeteilt werden :

1. Desorption eines Festkörpers :  $S(n,t) = const$  und  $n(t) = const$
2. Kristallitdesorption :  $S(n,t_0) \ll n(t_0)$  und  $S(n,t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} n(t)$
3. Teilchendesorption von Oberflächen :  $S(n,t) = n(t)$

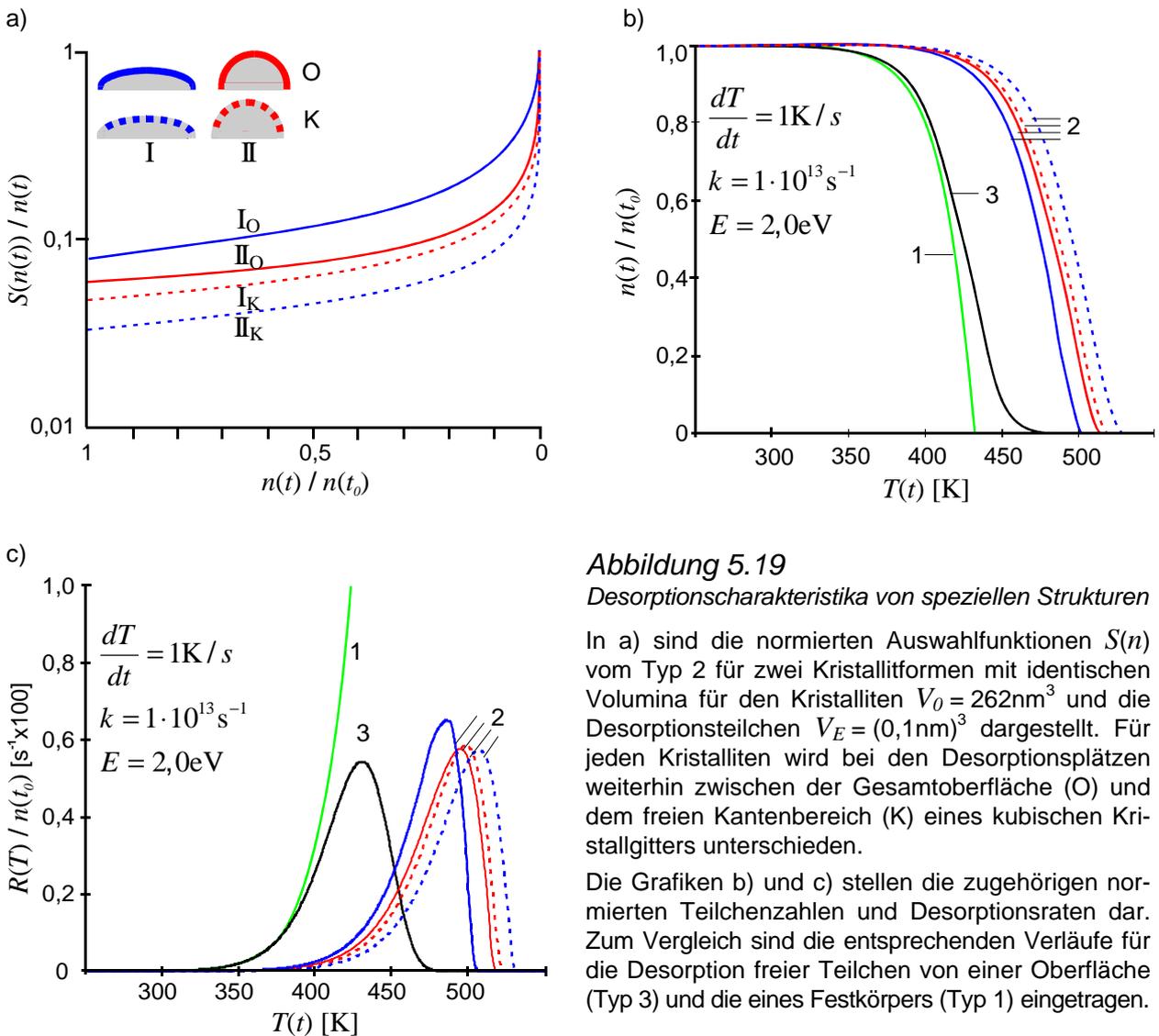


Abbildung 5.19

Desorptionscharakteristika von speziellen Strukturen

In a) sind die normierten Auswahlfunktionen  $S(n)$  vom Typ 2 für zwei Kristallitformen mit identischen Volumina für den Kristalliten  $V_0 = 262\text{nm}^3$  und die Desorptionsteilchen  $V_E = (0,1\text{nm})^3$  dargestellt. Für jeden Kristalliten wird bei den Desorptionsplätzen weiterhin zwischen der Gesamtoberfläche (O) und dem freien Kantenbereich (K) eines kubischen Kristallgitters unterschieden.

Die Grafiken b) und c) stellen die zugehörigen normierten Teilchenzahlen und Desorptionsraten dar. Zum Vergleich sind die entsprechenden Verläufe für die Desorption freier Teilchen von einer Oberfläche (Typ 3) und die eines Festkörpers (Typ 1) eingetragen.

Ein Beispiel für die Festkörperdesorption ist das InAs(100)-Substrat. Hierbei wird angenommen, daß nur die Atome desorbieren können, die sich gerade auf der Oberfläche befinden, diese also bilden. Für alle anderen Atome (im Festkörper) ist in der Regel die notwendige Energie zur direkten Desorption zu hoch. Daher beschreibt  $S$  in diesem Fall die konstante Teilchendichte auf der Oberfläche:  $S(n,t) \rightarrow N = const$ . In dem betrachteten Fall der lagenweisen Oberflächendesorption bietet es sich an, für die Substratteilchen eine Flächennormierung vorzunehmen, da aufgrund der Kristallstruktur die Dichte der Indium und Arsenatome aufeinanderfolgender  $\{100\}$ -Ebenen gleich groß ist :  $S_i(n,t) \rightarrow q_i(t)$  ( $i = \text{As}$  oder  $\text{In}$ ) mit :  $q_{\text{As}}(t) + q_{\text{In}}(t) + q_{\text{Ox}}(t) = 1$ . Aus der angesprochenen anormalen Arsendesorption läßt sich die Existenz von zwei Aktivierungsenergien für das Arsen auf den Indiumebenen  $E_e$  und an den Kanten der Ebenen  $E_k$  mit  $E_k \gtrsim E_e$  ableiten.

## 5.4 Gekoppelte Parameter einer Strukturdesorption

Die Grundidee zur Bestimmung einer Strukturfunktion der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite ist die folgende :

Es gibt nur eine endliche Anzahl von plausiblen Ausgangsformen  $F_0(H_0, D_0)$  der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite. Bekannt ist weiterhin die Entwicklung der statistischen Größen  $\bar{V}(p)$  und  $N(p)$ . Material kann nur von der direkten Oberfläche des Kristalliten desorbieren, gegebenenfalls auch nur von besonders ausgezeichneten Plätzen der Oberfläche, dies ist der Desorptionsmodus. Ein elementares Desorptionereignis zeichnet sich durch das Ablösen eines kleinsten Volumens  $V_E$  von dem Kristalliten aus. Durch sukzessives „Abknabbern“ von Volumenelementen  $V_E$  gemäß der Vorschrift durch den Desorptionsmodus kann somit für jede Ausgangsform  $F_0$  die zu erwartende Form  $F(p)$  berechnet werden. Für diese Berechnung ist der zeitliche Verlauf und somit auch der Energieparameter irrelevant. Die aus den Berechnungen vorliegenden Kristallitformen  $F(p)$  und alle Folgewerte ( $D(p)$ ,  $H(p)$ ,  $q(p)$ , ...) können dann in eine SPM-Abbildungssimulation übergeben werden. Durch anschließenden Vergleich der simulierten mit den realen Meßwerten und Plausibilitätskontrolle können die am besten passenden Parameter ( $F(p)$ ,  $H(p)$ ,  $D(p)$ ) bestimmt werden. Diese enthalten die gesuchte Information über die Strukturgröße  $S(n)$ , mit der die tatsächlichen Energieparameter  $k_s$  und  $E_s$  der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption berechnet werden können. Hiermit sind Desorptionssimulationen von beliebigen Vorbehandlungen (Ausgangsstrukturen) und beliebigen Prozeßparametern ( $T(t)$ ,  $p_{As}$ ) möglich. Zusätzlich liegen dann Informationen über den bisher unbekanntem Desorptionsmodus vor, wodurch Rückschlüsse auf einen Elementarprozeß der Desorption an den Kristalliten gezogen werden können. Weiterhin besteht die Möglichkeit, einen Eindruck von der tatsächlichen Oberflächenstruktur (Kristallit und Substrat) zu erhalten, welche in den SPM-Abbildungen (auch nach „Entfalten“) nur eingeschränkt zugänglich ist.

Die einzige zu stellende Bedingung an dieses Vorgehen ist die Identifizierung des gemessenen mittleren Kristallitvolumens als Funktion der Kristallitdichte  $\bar{V}(N(p))$  mit einem einzelnen statistischen Kristalliten, da die genaue Größenverteilung zum Ausgangszeitpunkt nicht bekannt ist.

Die Ermittlung der strukturbezogenen Desorptionsparameter und darauf aufbauend die Simulation optimaler Temperaturverläufe erfolgt daher in 3+2 Schritten :

1. die Festlegung der zu verwendenden freien und gekoppelten Parameter von Probe und SPM für die darauf aufbauende Desorption und Simulation der Strukturabbildung
2. eine Berechnung aller Abbildungen zur Auffindung des Parametersatzes mit der geringsten Gesamtabweichung
3. die Überprüfung des Parametersatzes auf die geforderte Konvergenz für alle Einzelparameter gegen ein zumindest lokales Minimum der Gesamtabweichung
4. nachdem 1-3 erfolgreich waren, kann die Berechnung der Energieparameter  $k$  und  $E$  anhand der Simulationsdaten des gefundenen Parametersatzes erfolgen. Zur weiteren Kontrolle werden Meßdaten von unabhängigen Proben berechnet und verglichen.
5. ist auch die Reproduktion von unabhängigen Meßdaten hinreichend genau, so können Probenstrukturen anhand von optimierten Temperaturverläufen  $T(t)$  simuliert werden.

### 5.4.1 Festlegung der Parameter und der Variationsbereiche

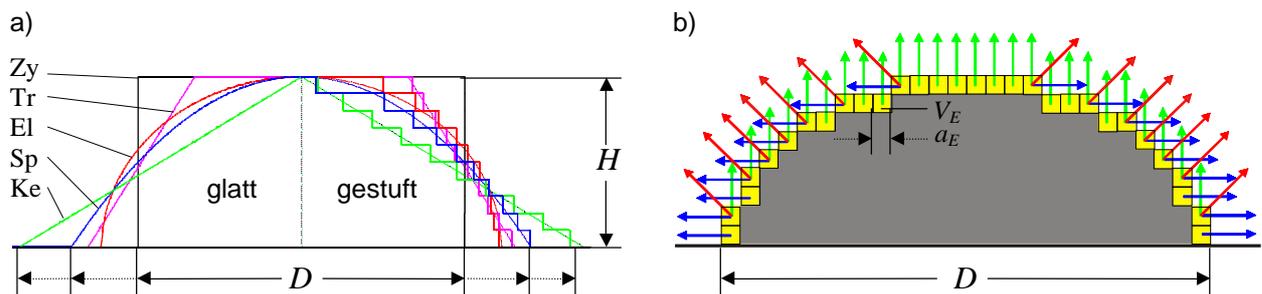


Abbildung 5.20

Querschnitte zur Veranschaulichung der möglichen Grundformen und Desorptionsmodi von Kristalliten.

- a) zeigt den Variationsbereich der möglichen Kristallitformen. Das Volumen  $V$  und die zentrale Höhe  $H$  bleiben jeweils unverändert. Die Variation der angenommenen Formen: Zylinder (Zy), Ellipsoid (El), Trapez (Tr), Sphärenschnitt (Sp) und Kegelschnitt (Ke) ändert somit den realen Basisdurchmesser  $D$ .
- b) stellt am Beispiel einer ellipsoiden Grundform die unterschiedlichen Desorptionsmodi dar. Der gelbe Bereich markiert hierbei den desorptionsfähigen Anteil des Kristallitvolumens aus Elementarvolumina  $V_E$  gleicher Größe. Die Pfeile markieren die für den jeweiligen Desorptionsplatz möglichen Modi:  $\nearrow$ : Kante (K),  $\uparrow$ : z-Richtung (Z) und  $\rightarrow$ : Radial (R). Für die Gesamtoberfläche (O) gilt:  $O = (R+Z) \cdot K$ .

Zunächst sind die plausiblen Formen sowie das Elementarvolumen der Desorption zu bestimmen. Als Ausgangsformen  $F_0$  werden die fünf in Abbildung 5.20a) gezeigten angenommen.

Für die Wahl des Elementarvolumens  $V_E$  der Desorption bietet sich ein Kubus mit der Kantenlänge  $a_E \approx 0,25\text{nm}$  an, welcher durch die Ebenen alternierender In-O Doppellagen gebildet wird – siehe Abbildung 2.12. Die Bedeutung der Lage dieser Elementarvolumina  $V_E$  für die Desorptionsmodi ist in Abbildung 5.20b) am Beispiel eines ellipsoiden Kristalliten dargestellt. Besitzen die auf den freien Kantenplätzen liegenden  $V_E$  die geringste Aktivierungsenergie, so sind die durch rote Pfeile angedeuteten Desorptionen (K) möglich. Unterschiedliche Aktivierungsenergien in den orientierten Flächen – normal oder parallel zur Basisfläche – resultieren in den grünen mit (Z) oder den blauen mit (N) bezeichneten Modi. Eine Unterscheidung der Flächen parallel zur Basis muß nicht erfolgen, da die Rotationssymmetrie feststeht. Existieren keine ausgezeichneten Positionen, so ist die gesamte Kristallitoberfläche (O) Quelle der  $V_E$ .

In der zeitlichen Entwicklung sind die Formen mit den Desorptionsmodi gekoppelt: die Form  $F(t)$  bestimmt die relative Anzahl der Desorptionsplätze  $S(n, F(t))$ , diese wiederum über die Desorption (den Desorptionsmodus) die Veränderung der Form mit der Zeit  $t$ .

Die bisher gesetzten Parameter Ausgangsform  $F_0$  und die möglichen Desorptionsmodi sind mit ihrer Variationsbreite die physikalisch entscheidenden. Hierdurch wird der gesamte Rahmen für eine spätere Interpretation der Simulationsergebnisse vorgegeben.

Weitere Parameter sind die Höhe  $H_0$  und der Durchmesser  $D_0$ . Diese sind über das Volumen  $V_0$  und die Form  $F_0$  miteinander gekoppelt, so daß nur eine der beiden Kristallitdimensionen für  $t_0$  frei gewählt werden kann. Da die Höhe experimentell mit dem AFM besser zugänglich ist, wird sie als weiterer Variationsparameter des Ausgangszustandes verwendet.

Der Durchmesser und die Flächenbedeckung ergibt sich aus den geometrischen Abhängigkeiten.

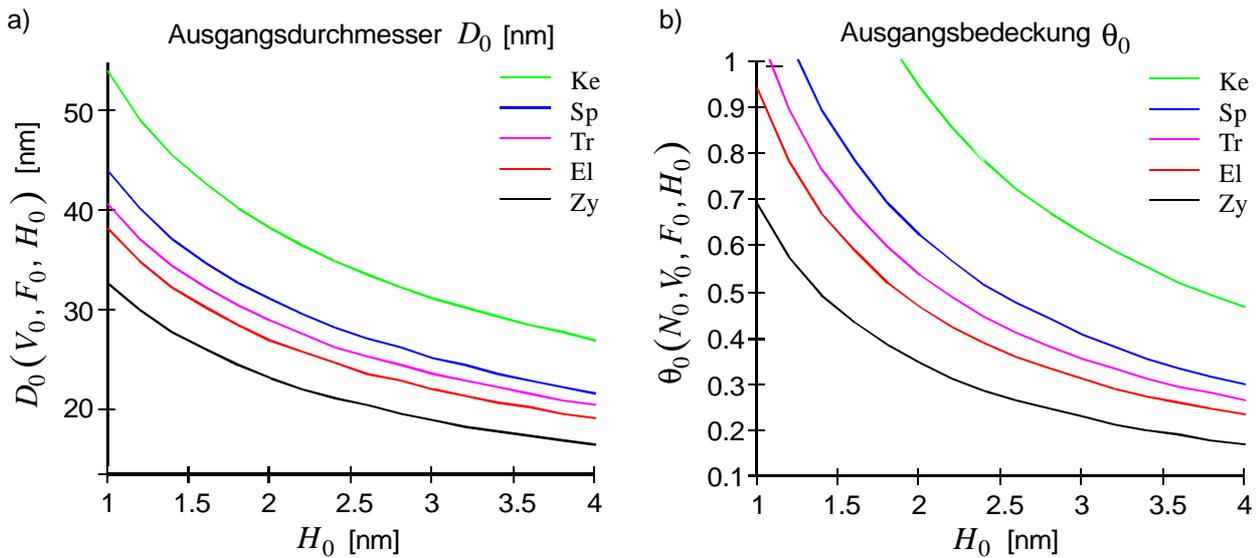


Abbildung 5.21

Durchmesser und Flächenbedeckung zum Startzeitpunkt der Desorption als Funktion der Form und der Höhe. Kopplung aller Strukturparameter der Kristallite für den Ausgangspunkt der Desorptions-Simulationsserien.

Abbildung 5.21 zeigt die entsprechenden Startwerte  $D_0$  und  $\mathbf{q}_0$  als Funktion aller freien Parameter. Die Verläufe der Bedeckung  $\mathbf{q}_0$  machen im vorab deutlich, daß die „flach abfallenden“ Formen nur für große Ausgangshöhen zulässig sind. Der Variationsbereich von  $H_0$  erstreckt sich dabei von 1,0nm bis 4,0nm. Hiermit ist der Umfang möglicher Werte großzügig abgedeckt. Für die Strukturberechnung werden Schrittweiten von 0,25nm gesetzt.

Der letzte noch zu setzende Parameter hängt indirekt mit den  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten zusammen und dient als Test für die Plausibilität der späteren Abbildungssimulation. Es handelt sich um die Berücksichtigung der simultan zur Kristallitdesorption stattfindenden Substratdesorption. Diese ist von der realen Bedeckung  $\mathbf{q}_{\text{Ox}}(t)$  abhängig und kann berechnet werden – siehe Abbildung 5.12. Der Variationsbereich des Parameter besteht einfach darin, diesen Abtrag zu berechnen oder nicht zu berechnen.

Aus den nun festgelegten Parametern ergeben sich die  $5 \times 4 \times 13 \times 2 = 520$  möglichen Strukturentwicklungen (die aufgrund  $\mathbf{q}_0 > 1$  nicht möglich noch mitgerechnet), welche für alle zehn Positionen  $p_i$  auf der Probe aus Abbildung 5.13 berechnet werden müssen.

Die Sensorgeometrie ist über eine Variation des Spitzenradius  $R_{\text{Tip}} = 10 - 100\text{nm}$  in Schritten von jeweils 10 Nanometern der freie Parameter der Abbildungssimulation. Alle weiteren Abbildungsparameter werden entsprechend der realen Bedingungen gesetzt – siehe hierzu Kapitel 4.2.2.

#### 5.4.2 Berechnung der Abbildungsserien – Minimierung der Abweichung

Die Formentwicklungen  $F(t)$ ,  $H(t)$  und  $D(t)$  der Desorptionsmodi (K) und (R) sowie (Z) und (O) weisen in den Paarungen keine signifikanten Unterschiede auf. Für die Abbildungssimulation werden daher nur die Moden (K) und (O) jeweils mit und ohne Substratabtrag berücksichtigt. Von der Ausgangsstruktur mit  $(F_0, H_0)$  variabel und  $(N_0, V_0)$  fest durch Messungen sowie  $(D_0, \mathbf{q}_0)$  fest durch Kopplung wird durch  $n$ -mahlige Desorption von  $V_E$  an den durch den Modus

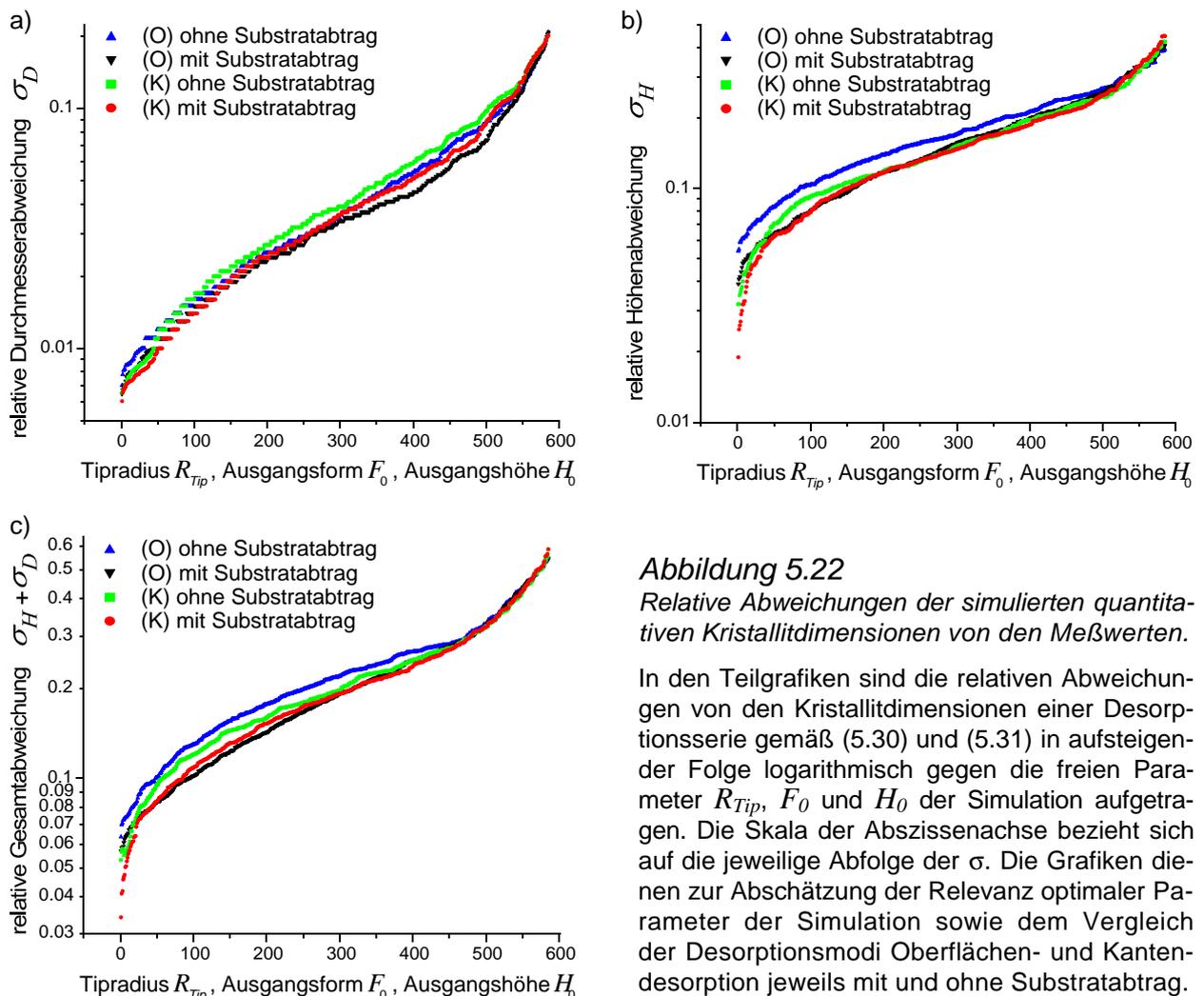
(K, K<sub>InAs</sub>, O, O<sub>InAs</sub>) erlaubten Plätzen das Volumen reduziert, bis mit  $V(N(p_i))$  das gemessene Zielvolumen erreicht ist. Die simultane Substratdesorption wird über  $1 - \mathbf{q}(t(n))$  berechnet. Dies bildet die *Desorptionsstruktur*  $(F(p_i), H(p_i), D(p_i), N(p_i), \mathbf{q}(p_i), z(InAs))$ . Von jeder *Desorptionsstruktur* werden mit den variabel Tipradien  $R_{Tip}$  die *Strukturabbildungen* simuliert.

$$Desorptionsstruktur + Simulation (R_{Tip}) \Rightarrow Strukturabbildung \begin{cases} H(p_i) = H(F_0, H_0, Des, V(p_i), R_{Tip}) \\ D(p_i) = D(F_0, H_0, Des, V(p_i), R_{Tip}) \end{cases}$$

$H(p_i)$  und  $D(p_i)$  mit identischen Parametern bilden eine Abbildungsserie. Über die mittleren quadratischen Abweichung der realen Meßwerte aus Abbildung 5.16a) und c) von den Kristallitgrößen aus den Abbildungsserien wird die relative Abweichung berechnet :

$$\sigma_H(F_0, H_0, Des, R_{Tip}) = \frac{1}{10} \sqrt{\sum_{i=1}^{10} \left( \frac{H_{AFM}(p_i) - H(p_i)}{H_{AFM}(p_i)} \right)^2} \quad (5.30)$$

$$\sigma_D(F_0, H_0, Des, R_{Tip}) = \frac{1}{10} \sqrt{\sum_{i=1}^{10} \left( \frac{D_{AFM}(p_i) - D(p_i)}{D_{AFM}(p_i)} \right)^2} \quad (5.31)$$



**Abbildung 5.22**

Relative Abweichungen der simulierten quantitativen Kristallitdimensionen von den Meßwerten.

In den Teilgrafiken sind die relativen Abweichungen von den Kristallitdimensionen einer Desorptionsserie gemäß (5.30) und (5.31) in aufsteigender Folge logarithmisch gegen die freien Parameter  $R_{Tip}$ ,  $F_0$  und  $H_0$  der Simulation aufgetragen. Die Skala der Abszissenachse bezieht sich auf die jeweilige Abfolge der  $\sigma$ . Die Grafiken dienen zur Abschätzung der Relevanz optimaler Parameter der Simulation sowie dem Vergleich der Desorptionsmodi Oberflächen- und Kanten-desorption jeweils mit und ohne Substratabtrag.

Abbildung 10.1a-e im Anhang zeigt die notwendige Konvergenz einer Lösung bezüglich der Variation aller freien Parameter  $F_0$ ,  $H_0$ ,  $Des$  und  $R_{Tip}$ . Die Abbildung 5.22a-c deren Eindeutigkeit. Aus der Simulation ergeben sich für die Gradientenprobe als Parameter mit kleinster Abweichung :

- |                               |                                     |          |
|-------------------------------|-------------------------------------|----------|
| • Desorptionsmodus :          | Kantendesorption mit Substratabtrag | } (Opt.) |
| • Ausgangsform $F_0$ :        | Rotationsellipsoid (oder ähnlich)   |          |
| • Ausgangshöhe $H_0$ :        | $2,25 \pm 0,25$ nm                  |          |
| • Sensorradius $R_{Tip}$ :    | $50 \pm 10$ nm                      |          |
| • Ausgangsdurchmesser $D_0$ : | $26 \pm 0,5$ nm                     |          |
| • Ausgangsbedeckung $q_0$ :   | $0,42 \pm 0,02$                     |          |

Plausibilitätsbetrachtung für die nach (5.30) und (5.31) bestimmten wahrscheinlichsten Parameter :

- die Kantendesorption erklärt die deutlich höhere thermische Stabilität von  $In_2O_3$ -Schichten
- eine Kristallitgrundform als Ellipsoid ist aus thermodynamischen Erwägungen vernünftig, da so die Oberflächenenergie der  $In_2O_3$ -Kristallite auf dem InAs-Substrat minimiert wird.
- die Berücksichtigung des simultanen Substratabtrages ist für eine optimale Übereinstimmung von simulierten und realen Strukturabbildungen notwendig (siehe Abbildung 5.22a) - c),
- sehr flache Kristallitflanken, wie beispielsweise bei Kegeln – siehe Abbildung 5.20a) – hätten andere RHEED-Muster zur Folge, diese wurden jedoch experimentell nicht beobachtet.
- der berechnete wahrscheinlichste Spitzenradius liegt in dem experimentell erwarteten Bereich.

Hieraus folgen die in Abbildung 5.23a) und b) gezeigten normierten Entwicklungen der  $In_2O_3$ -Kristallitparameter für Proben, die nach dem Standardverfahren präpariert worden sind. Die Entwicklungen für Proben beliebiger Vorbehandlung können aus der Ausgangskristallitdichte  $N_0$  und dem entsprechenden Oxidvolumen  $V_G$  über den Desorptionsmodus (K) berechnet werden.

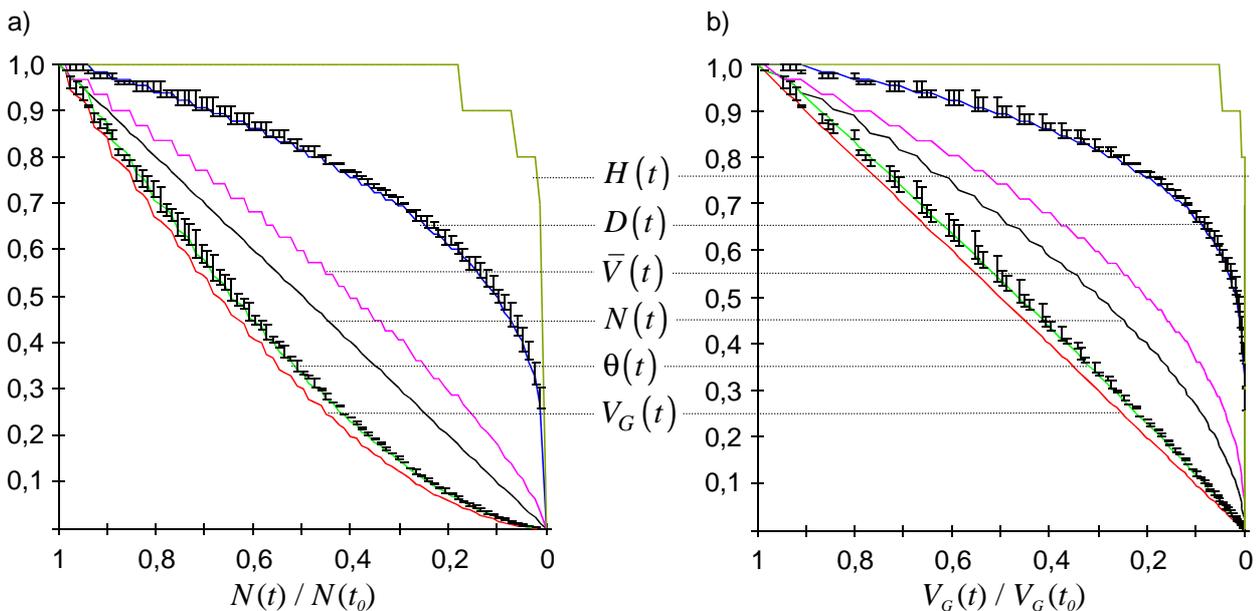


Abbildung 5.23

Relative Entwicklung der normierten Kristallitparameter für die Standardproben während einer Desorption

Aufgetragen sind die jeweils auf den Anfangswert des Desorptionsprozesses normierten  $In_2O_3$ -Kristallitparameter Höhe  $H$ , Durchmesser  $D$ , mittleres Volumen  $V$ , Kristallitdichte  $N$ , Bedeckung  $q$  und Gesamtoxidvolumen  $V_G$  gegen die normierte Kristallitdichte a) und das normierte Gesamtoxidvolumen b).

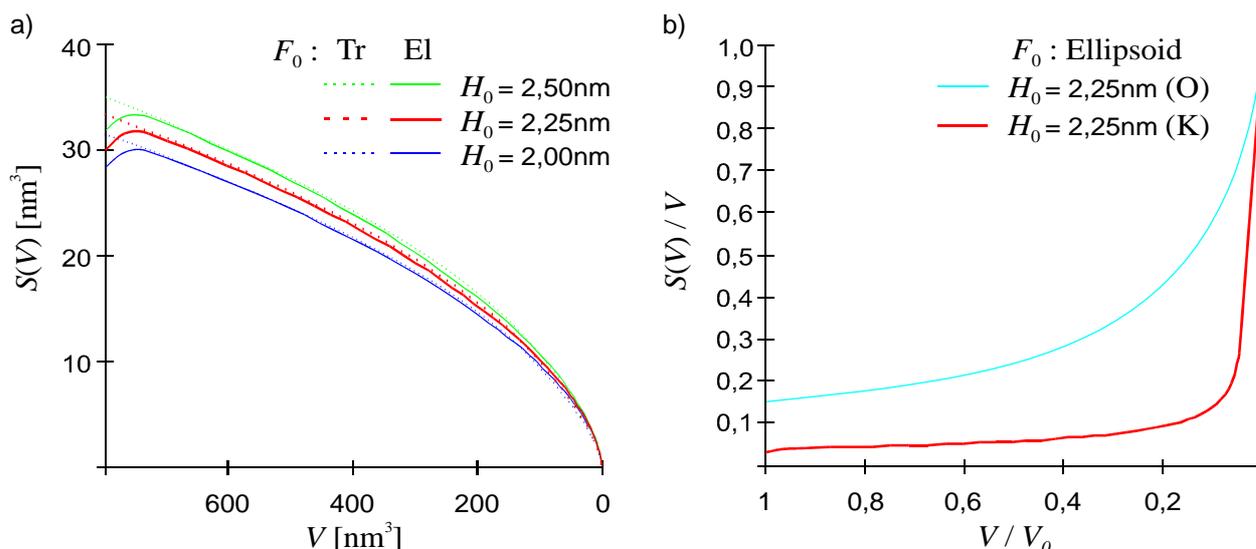


Abbildung 5.24

Anteil des desorptionsfähigen Volumens auf den Kantenplätzen eines  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten am Gesamtvolumen.

- a) zeigt den Verlauf der absoluten Anteile  $S(V)$  für den wahrscheinlichsten Parameterbereich der Simulation.
- b) vergleicht die relativen Anteile  $S(V)/V$  gegen die normierte Volumenabnahme für beide Desorptionsmodi.

Anhand der eindeutigen Parametereingrenzung für die Ausgangsstruktur der Kristallite und der damit einhergehenden Identifikation der Stufenkanten als bevorzugte Plätze der Materialdesorption durch die Gesamtsimulation ist die Strukturfunktion  $S(V)$  für den Volumenabtrag an einzelnen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten bekannt – siehe Abbildung 5.24. Ausgehend hiervon können Energieparameter  $k_{\text{In}_2\text{O}_3}$  und  $E_{\text{In}_2\text{O}_3}$  anhand von (5.23) und (5.29) berechnet werden. Abbildung 5.25 zeigt den Bereich der gekoppelten Energieparameter für Kurvenanpassungen an experimentelle Werte.

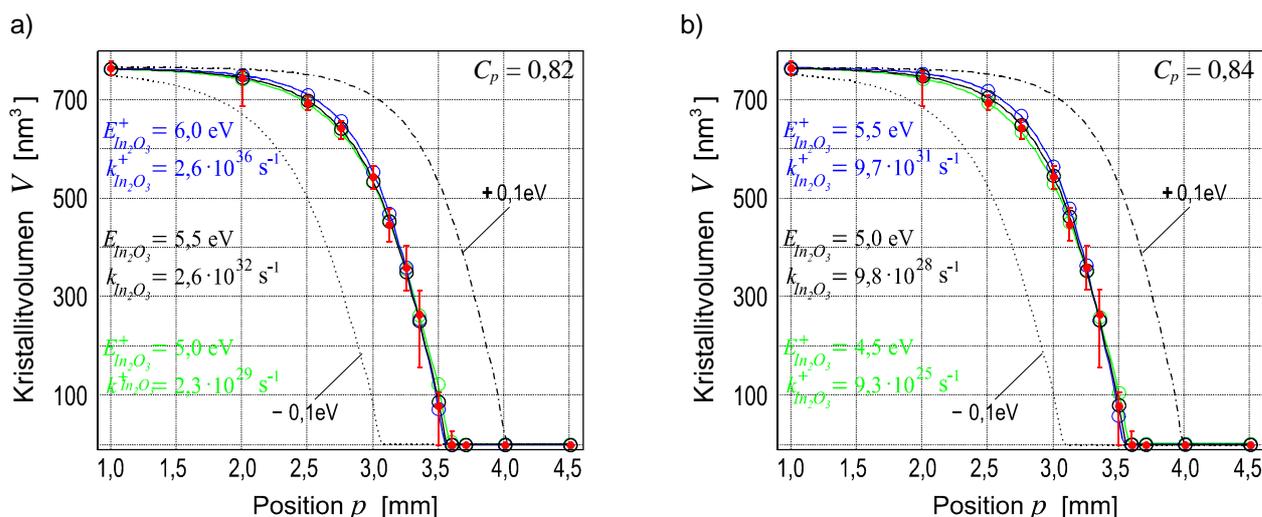


Abbildung 5.25

Anpassung der Energieparameter für die Materialdesorption von  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten anhand einer Gradientenprobe

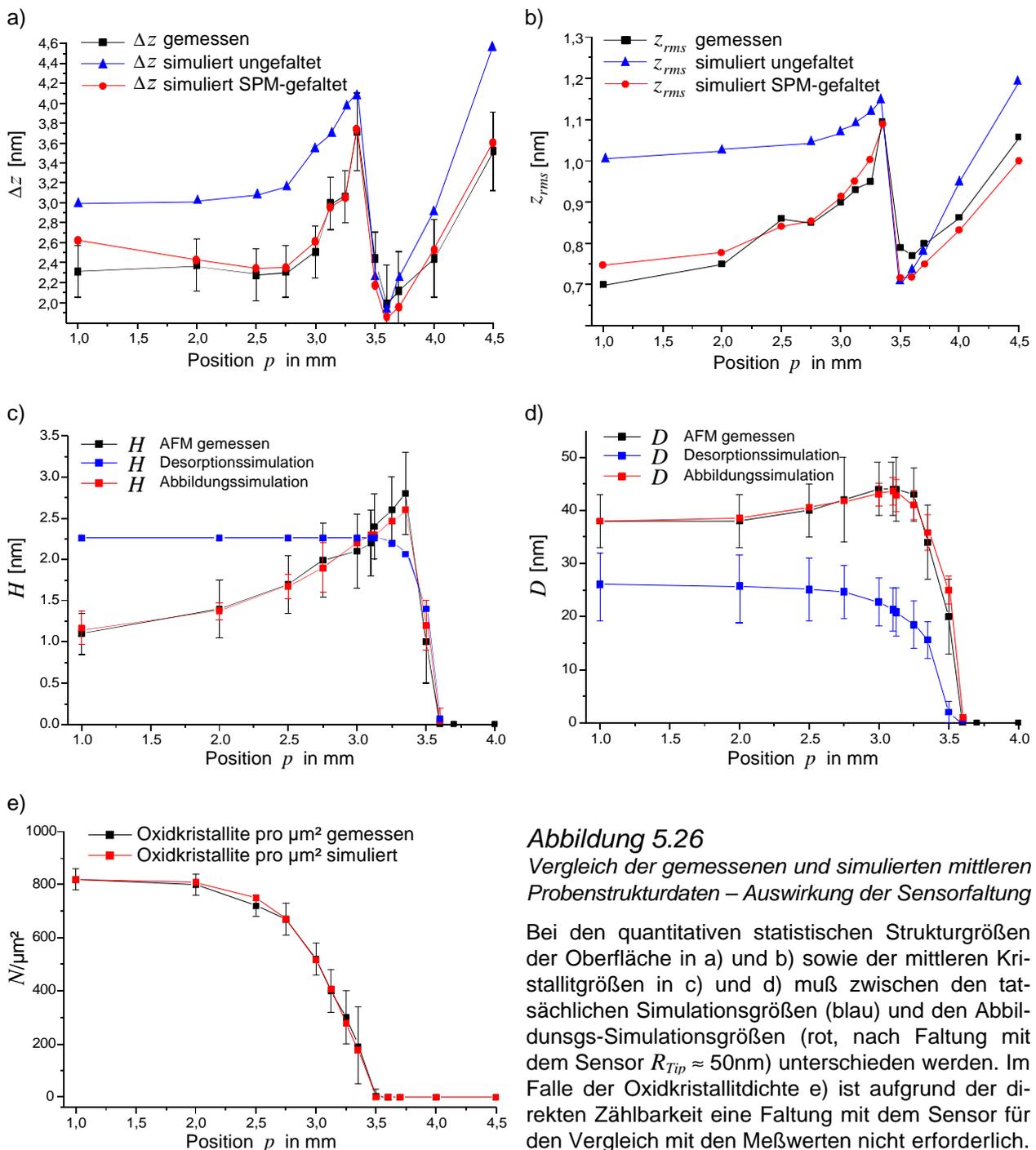
Die Teilgrafiken a) und b) zeigen die Überlagerung von experimentell ermittelten (rot) und berechneten Kristallitvolumen  $V(p)$  für eine minimale und maximale Temperaturkopplung  $c_p$  der Probe. Grundlage der Berechnung ist die Strukturfunktion  $S(V)$  der optimalen Simulationsparameter aus Abbildung 5.24a). Der Bereich passender Parameter wird, entsprechend Abbildung 5.18, durch den blauen und grünen Verlauf begrenzt.

### 5.4.3 Simulation von Desorptionsstrukturen – Vergleich mit Meßdaten

Die folgenden Desorptionssimulationen von InAs(100) mit nanokristalliner  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bedeckung werden mit den Energieparametern  $k_{m_2O_3} = 2 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-1}$  und  $E_{m_2O_3} = 5,0 \text{ eV}$  durchgeführt. Eine relative Einordnung aller Desorptionsenergien des Gesamtsystems zeigt die Abbildung 10.2 im Anhang.

Vergleich der realen und simulierten AFM-Meßwerte - Gradientenprobe :

Abbildung 5.26 zeigt den Vergleich der mit den Parametern (*Opt.*) berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) statistischen Strukturgrößen für die Temperaturgradientenprobe. Die realen Oberflächenkonfigurationen vor der AFM-Abbildungssimulation gibt die Desorptionsstruktur (blau) wieder.

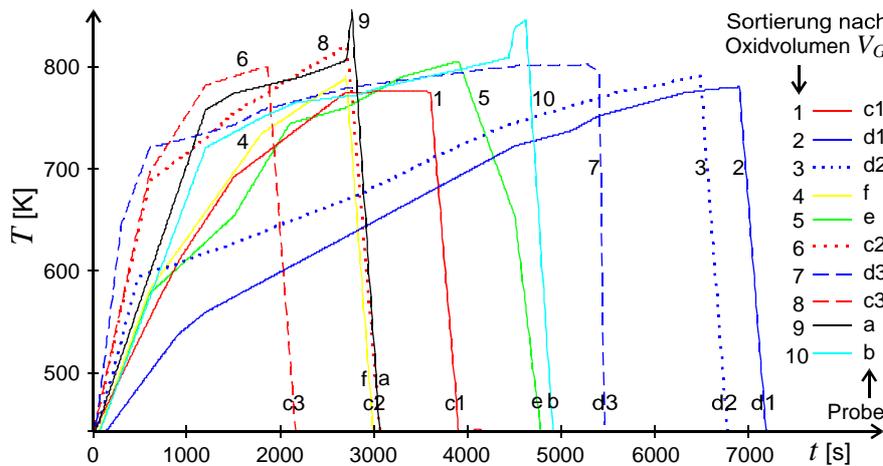


**Abbildung 5.26**

Vergleich der gemessenen und simulierten mittleren Probenstrukturdaten – Auswirkung der Sensorfaltung

Bei den quantitativen statistischen Strukturgrößen der Oberfläche in a) und b) sowie der mittleren Kristallitgrößen in c) und d) muß zwischen den tatsächlichen Simulationsgrößen (blau) und den Abbildungs-Simulationsgrößen (rot, nach Faltung mit dem Sensor  $R_{Tip} \approx 50 \text{ nm}$ ) unterschieden werden. Im Falle der Oxidkristallitdichte e) ist aufgrund der direkten Zählbarkeit eine Faltung mit dem Sensor für den Vergleich mit den Meßwerten nicht erforderlich.

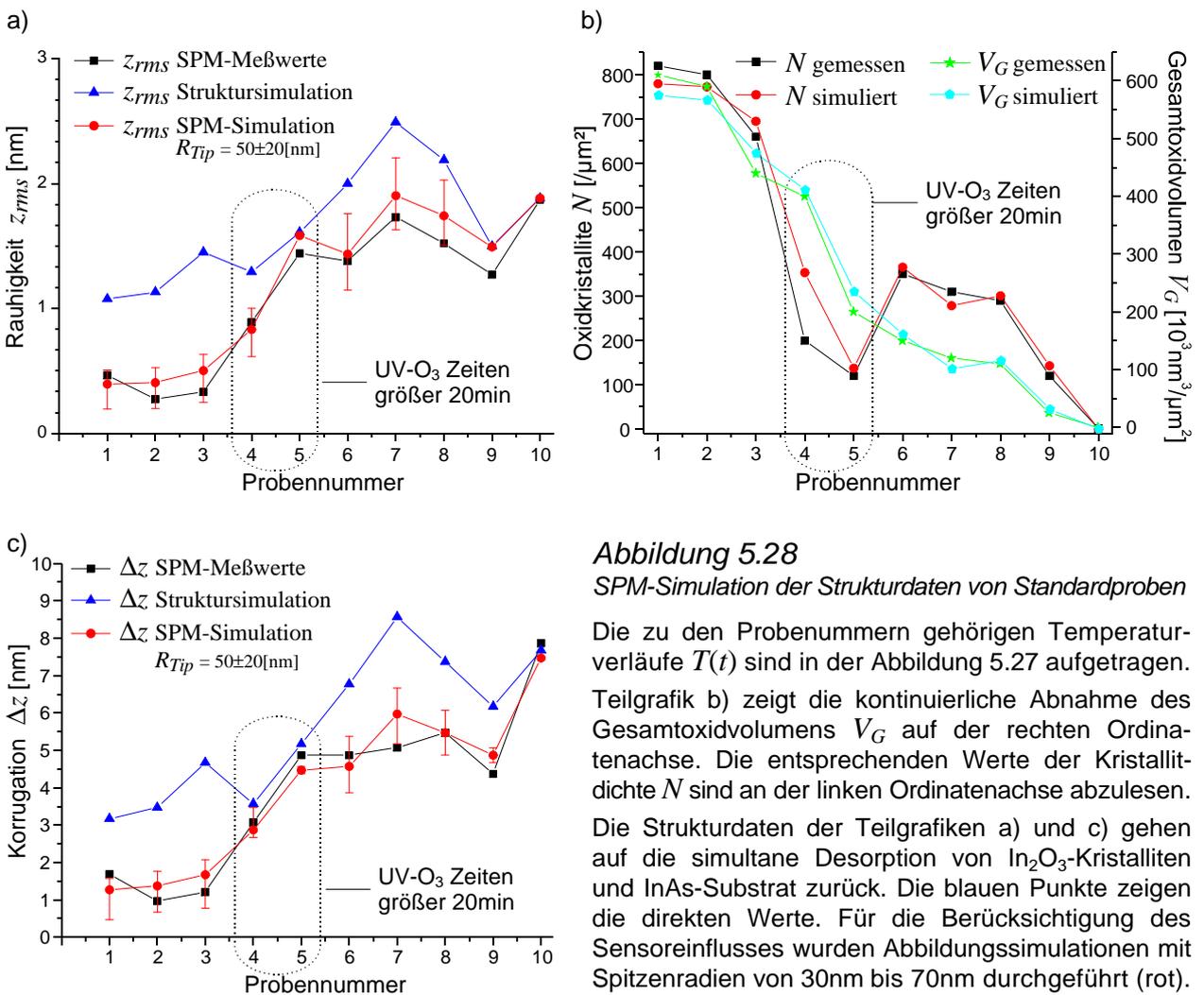
Vergleich von realen und simulierten SPM-Meßwerten - Standardproben :



**Abbildung 5.27**  
Gemessene Temperaturverläufe von Standardproben.

Die Bestimmung der thermischen Kopplungskonstante  $c$  jeder Probe erfolgte anhand der RHEED-Phasen. a und b sind einstufige, c und d dreistufige Proben mit jeweils der gleichen Vorbehandlung wie die Gradientenprobe der Parameteranpassung. Bei e und f wurden alternative Vorbehandlungen gewählt.

Die in Abbildung 5.27 gezeigten experimentellen Temperaturverläufe  $T(t)$  einiger Standardproben resultieren in den gemessenen und simulierten Oberflächenstrukturdaten der Abbildung 5.28a-c). Die Sortierung der Proben (Probennummer) erfolgte mit abnehmendem Restoxidvolumen  $V_G$ .



**Abbildung 5.28**  
SPM-Simulation der Strukturdaten von Standardproben

Die zu den Probennummern gehörigen Temperaturverläufe  $T(t)$  sind in der Abbildung 5.27 aufgetragen. Teilgrafik b) zeigt die kontinuierliche Abnahme des Gesamtoxidvolumens  $V_G$  auf der rechten Ordinate. Die entsprechenden Werte der Kristalldichte  $N$  sind an der linken Ordinate abzulesen. Die Strukturdaten der Teilgrafiken a) und c) gehen auf die simultane Desorption von  $In_2O_3$ -Kristalliten und  $InAs$ -Substrat zurück. Die blauen Punkte zeigen die direkten Werte. Für die Berücksichtigung des Sensoreinflusses wurden Abbildungssimulationen mit Spitzenradien von 30nm bis 70nm durchgeführt (rot).

Die Kurvenverläufe der Abbildung 5.26c) bis e) zeigen die Übereinstimmung der simulierten und gemessenen lokalen Strukturdaten der Kristallite – Höhe, Durchmesser und Dichte – für Desorptionsberechnungen mit den in Kapitel 5.4.2 gefundenen optimalen Parametern (*Opt.*) von Seite 118. Die Teilgrafiken a) und b) der Abbildung 5.26 geben einen Aufschluß darüber, ob auch der simultane Substratabtrag quantitativ passend beschrieben wird. Die hier verglichenen Werte der Gesamtkorrugation  $\Delta z$  und Rauigkeit  $z_{rms}$  waren nicht Gegenstand der Optimierung nach (5.30) und (5.31), zeigen also, daß durch die gefundenen Parameter für die Ausgangsstruktur und den Desorptionsmodus der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite (*Opt.*) auch deren Entwicklung über die Gesamtsimulation richtig beschrieben wird. Ebenfalls klar zu erkennen ist die Abnahme der meßbaren Rauigkeit im Bereich der kompletten Oxiddesorption ( $p \geq 3,5\text{mm}$ ) für reale und simulierte Oberflächenzustände.

Für eine Beurteilung des Aussagepotentials einer Gesamtstruktursimulation über die Selbstkonsistenz der Berechnung hinaus sind Vergleiche mit unabhängigen Proben notwendig. Hierzu wurden Desorptionsstrukturen von Proben mit bekannten Temperaturverläufen (Abbildung 5.27) inklusive der SPM-Abbildung simuliert. Die Proben entstammen allen bisher betrachteten Präparationsbereichen: Bei a und b handelt es sich um einstufige Proben mit der Standardoxidationszeit ( $t_{UV} = 10$  Minuten) in der Endphase der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorption, c und d sind dreistufige Proben mit der Standardoxidationszeit, wobei die Desorptionsstruktur der (i). Stufe die Ausgangsstruktur der (i+1). Desorptionsstufe ist – siehe Kapitel 5.2.4.

Die Proben e und f gehen auf Ausgangszustände mit längeren Oxidationszeiten zurück. Diese weisen während der Desorption andere Größenverteilungen der Kristallite auf – siehe Abbildung 5.10a) – und sind ein Test für die Unabhängigkeit der gefundenen Energiewerte der Kantendesorption des  $\text{In}_2\text{O}_3$  von speziellen Vorbehandlungen. Für die explizite Berechnung der Kristallitdichte  $N$  aus dem mittleren Volumen  $\bar{V}$  mußte für diese beiden Proben eine allgemeine Hypothese bezüglich der funktionalen Form von  $N(\bar{V})$  aufgestellt werden. Näheres hierzu findet sich in einem entsprechenden Kapitel des Anhangs. Für die Diskussion der Simulationsergebnisse ist hier nur von Belang, daß dieser empirische Ansatz einen freien Parameter enthält, der bei geeigneter Wahl zu guten Übereinstimmungen der Simulationen mit den Meßwerten für die Proben e und f führt.

Der Bereich der gemessenen Arsenpartialdrücke  $p_{As}$  der Standardproben reichte von  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar, umfaßte also auch den Arsenpartialdruck der Gradientenprobe von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar.

In der Abbildung 5.28 sind die gemessenen und simulierten Strukturwerte aufgetragen. Für einen Vergleich der Systematik zwischen den Werten sind die Proben entsprechend des Restoxidvolumens  $V_G$  angeordnet – siehe Teilgrafik b). Hier zeigt sich das abweichende Desorptionsverhalten bezüglich der Kristallitdichte für die Proben mit  $t_{UV} \geq 20\text{min}$  (Probennummer 4 und 5, in allen Teilgrafiken markiert).

Ausgehend von den gezeigten guten Übereinstimmungen der relevanten quantitativen Oberflächenstrukturwerten aus Messung und Simulation erscheint die Berechnung und Betrachtung von Oberflächenstrukturen aus idealisierten Temperaturverläufen  $T(t)$  als zulässig und in Hinblick auf die erweiterte Aufgabenstellung der Prozeßoptimierung einer Thermodesorption als sinnvoll.

#### 5.4.4 Simulation idealer Temperaturverläufe $T(t)$ - Prozeßoptimierung

Ziel der Simulation soll es sein, die Veränderung der Oberflächenstruktur im Laufe einer Thermodesorption anhand der quantitativen Größen  $\Delta z(T(t))$  und  $z_{rms}(T(t))$  zu parametrisieren und ein systematisches Verhalten heraus zu filtern. Darüber hinaus ist die Suche nach geeigneten Abbruchpunkten für die Desorption in Hinblick auf eine gezielte Strukturierung von Interesse. Weiterhin eine Betrachtung des Einflusses von Regel- und Meßunsicherheiten der Prozeßparameter, um gegebenenfalls eine zulässige Toleranz angeben zu können.

Die eine Thermodesorption beeinflussenden Parameter sind in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich beschrieben worden, sollen aber der Vollständigkeit halber noch kurz aufgezählt werden :

- (a)  $t_{UV-O_3}$  : die UV-Oxidationszeit ( siehe Kapitel 2.1.2, 2.2.4, 5.1 und Kapitel 10 Seite 168)
- (b)  $p_{As}$  : der Arsengegendruck (siehe Kapitel 2.2, 2.3.2, 5.2.1, 5.2.6 und Kapitel 5.2.8)
- (c)  $T(t)$  : die Temperaturkurve (siehe Kapitel 5.2.2 – 5.2.8, 5.3 und Kapitel 5.4.1 – 5.4.3)

Über die Oxidationszeit wird die Ausgangsstruktur der oxidhaltigen Schicht festgelegt. Dies umfaßt sowohl die Dicke der Schicht als auch die relativen Anteile der Oxide in der Schicht sowie die Rauigkeit der Grenzfläche zum InAs. Aus der Dicke und der Oxidkomposition geht nach der ersten Desorptionsphase bis etwa 450°C die Ausgangsstruktur der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite auf der Oberfläche hervor. Diese umfaßt für den individuellen Kristalliten die Höhe, den Durchmesser und die Form. Zusammen mit der Flächenbelegungsichte  $N_{Ox}$  der Kristallite führt dies zu der Oberflächenbedeckung  $q_{Ox}$ . Diese Ausgangsstruktur der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite bildet zusammen mit der Struktur der Substratoberfläche den Ausgangspunkt der hier betrachteten Desorptionen. Die UV-O<sub>3</sub>-Zeit wird auf den Standardwert von 10 Minuten festgelegt, eine Variation erfolgt nicht. Der bereits in der ersten Desorptionsphase von 300°C bis 450°C notwendige Arsengegendruck beeinflusst auch die InAs-Oberflächenstruktur des Ausgangszustandes der eigentlichen Desorption. Für die hier durchgeführten Rechnungen wird ein Arsengegendruck ausreichender Höhe unterhalb von 450°C vorausgesetzt, um ein merkliches Aufräumen der Oberfläche zu unterbinden. Als Ausgangszustand der Desorptionssimulation bei  $t = 0$  liegen dann die folgenden Strukturdaten fest (siehe Seite 118) :

- $H_0 = 2,25\text{nm}$
  - $D_0 = 26\text{nm}$
  - $F_0 = \text{Rotationsellipsoid}$
  - $N_{Ox} = 820\mu\text{m}^{-2}$
  - $q_{Ox} = 0,42$
  - $\Delta z_{InAs} = 0,6\text{nm}$  (vier Monolagen mit gleichen Flächenanteilen)
- } resultieren aus (a)

Als Variationsparameter der Simulation verbleiben (b) der Arsengegendruck  $p_{As}$  (oberhalb von 450°C) und (c) der Temperaturpfad  $T(t)$ .

Eine Übergabe der simulierten Strukturdaten der Oberfläche in eine SPM-Abbildungssimulation, wie sie in dem vorherigen Kapitel erfolgte, ist hier weder erforderlich noch sinnvoll. Ziel dieser systematischen Simulation ist schließlich, die tatsächlichen statistischen Strukturen der Oberfläche als Ergebnis einer parametrisierten Desorption ohne experimentelle Einschränkungen zu betrachten.

Für den Arsenpartialdruck  $p_{As}$  wird ein Variationsbereich von  $10^{-7}$  mbar bis  $10^{-4}$  mbar gesetzt. Dieser geht nicht als kontinuierlicher Parameter ein. Der komplette Desorptionsverlauf aller gewählten  $T(t)$  wird für jeden einzelnen Druck  $p_{As}$  neu berechnet. Betrachtet wird daher die Gesamtheit der berechneten Strukturen zu den diskreten Arsenpartialdrücken :

- $p_{As} = 10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}$  und  $10^{-4}$  mbar

Hierdurch wird der Rahmen aller experimentell realisierten Partialdrücke um etwa eine Dekade nach oben und unten erweitert (Desorptionsexperimente ohne Arsengegendruck ausgenommen). Für die Temperaturpfade / Heizkurven  $T(t)$  sind im Sinne einer durchführbaren Simulation keine Einschränkungen hinsichtlich ihrer Komplexität zu machen. Die Parametrisierung kann durch diskrete Temperatur-Zeit-Punkte  $T_i(t_i)$  mit interpolierten Zwischenwerten wie in den vorangegangenen Kapitel erfolgen sowie durch eine ganz oder stückweise funktionale Beschreibung. Im Interesse einer überschaubaren Simulation werden hier nur Parametrisierungen einfachster Art verwendet :

- $T(t) = T_i \forall t$  : streng isotherme Desorption mit :  $T_i = 470^\circ\text{C} + i \cdot 10^\circ\text{C}$  ;  $i = 1 \dots 9$
- $T(t) = 450^\circ\text{C} + c_i \cdot t$  : linearer Temperaturanstieg mit :  $c_i \in [0,01;100]$  ;  $i = 1 \dots 9$

Die mathematische Grundlage und Methodik der Simulation ist mit der in Kapiteln 5.4.1 – 5.4.3 identisch. Diese besteht aus einer Matrix gekoppelter Differentialgleichungen – siehe (10.10) auf Seite 165 – welche die zeitabhängige Bedeckung  $q_i$  einzelner Kristallagen ( $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{InAs}$ ) beschreibt. Die Lösung erfolgt numerisch an 1000 Punkten des für jede Temperaturfunktion  $T(t)$  individuell festgesetzten Zeitraums. Hierbei werden 500 Monolagen  $\text{InAs}(100)$  berechnet, so daß Abtragstiefen bis zu 75nm zulässig sind. Aus dem Bedeckungsgrad der Kristallagen zu einem Zeitpunkt  $t$  :  $q_i(t)$  werden unter Berücksichtigung der Ebenenabstände (0,15nm für  $\text{InAs}$  und 0,253nm für  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) die quantitativen Strukturdaten der Oberfläche berechnet :

- $\Delta z(t)$  : Korrugation (maximale Amplitude / Differenz aller Höhenwerte)
- $z_{rms}(t)$  : Rauigkeit (mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert gemäß (4.1))

Unabhängig hiervon sind zu jedem Zeitpunkt die statistischen Strukturdaten des  $\text{In}_2\text{O}_3$  zugänglich :

- $N_{Ox}(t)$  : Kristallitdichte pro  $\mu\text{m}^2$
- $q_{Ox}(t)$  : Oberflächenbedeckung

sowie die mittleren Kristallitdimensionen.

Die Abbildung 5.29 zeigt die zeitliche Entwicklung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdichte für die idealisierten Heizkurven. In der Teilgrafik a) sind die isothermen Desorptionen aufgetragen, Teilgrafik b) zeigt die linearen Temperatursteigungen. Die Symmetrie in den Kurvenlagen spiegelt die Systematik in der Wahl der Temperaturparameter  $T$  und  $c$  wieder. Jeweils darunter befindet sich eine Teilgrafik, welche den funktionalen Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Desorptionszeit  $t_{des}$  und dem Temperaturparameter ( $T, c$ ) veranschaulicht. Hierbei handelt es sich um Interpolationen der diskreten Werte  $t_{des}(T)$  bzw.  $t_{des}(c)$ . Die tatsächliche Desorptionszeit ist definiert als die Zeitdifferenz zwischen dem Beginn der Oxiddesorption  $N_{Ox} < N_{Ox}(t_0)$  und dem Oxid-desorptionsende  $N_{Ox} = 0$ . Die entsprechende Bedeckungsfunktion  $q_{Ox}(t)$  fällt etwas früher ab und zeigt daher in der Endphase einen langsameren Übergang in die Totaldesorption des Oxides. In Abbildung 10.4 des Anhangs sind weiterhin die normierten Verläufe für das Gesamtoxidvolumen

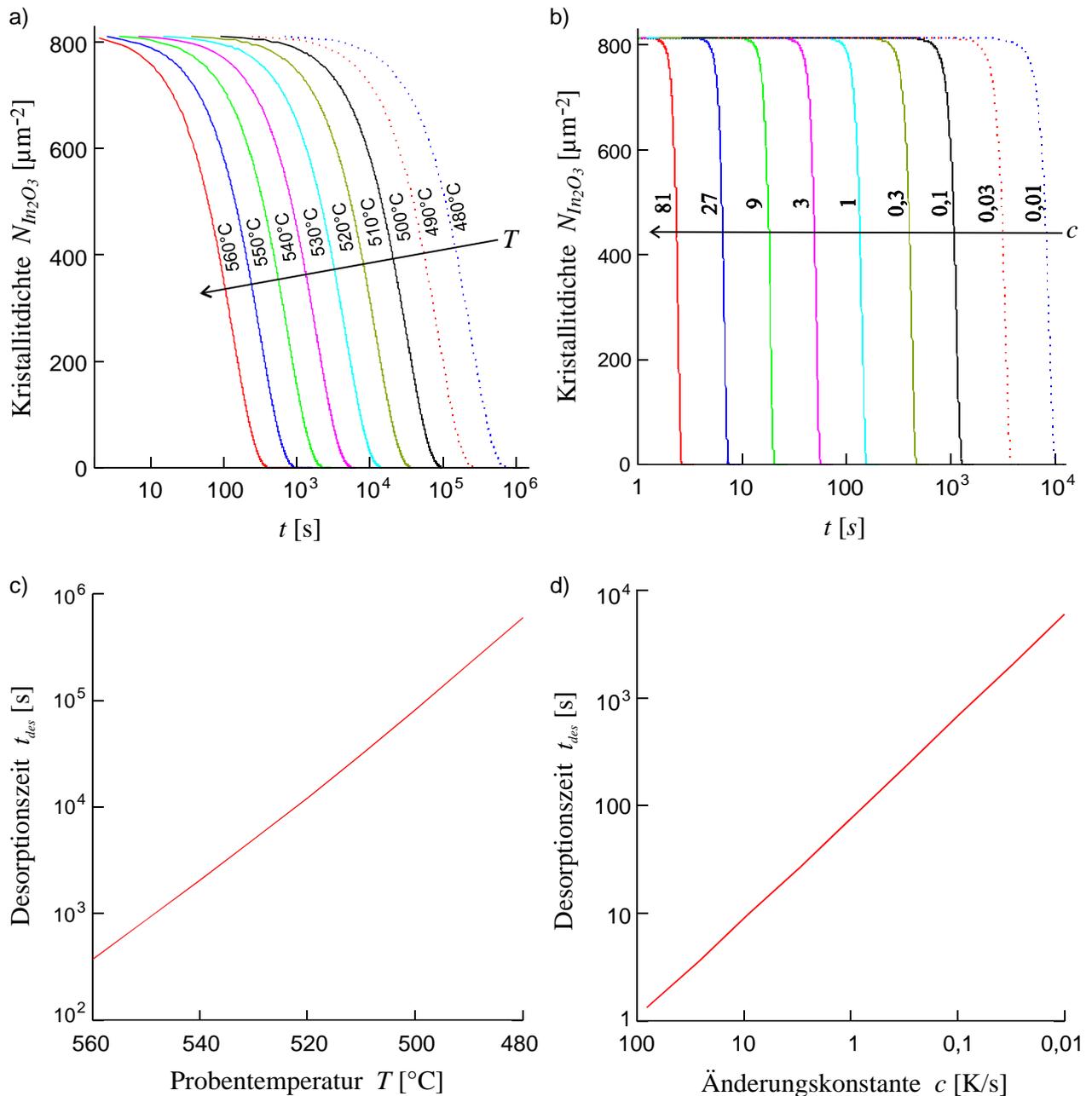


Abbildung 5.29

Zeitcharakteristika der Oxidkristallitdesorption für isotherme und linear ansteigende Proben temperaturen.

a) zeigt die Änderung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdichte  $N$  mit der Desorptionszeit für konstante Proben temperaturen  $T$ , b) die Entwicklung der Kristallitdichte bei konstanten Temperatursteigungen  $c$ . In den jeweils darunterliegenden Teilgrafiken c) und d) sind die daraus abgeleiteten tatsächlichen Oxid desorptionszeit  $t_{des}$  als Funktion des zugehörigen Parameters der idealen Temperaturfunktion  $T(t)$  ( $T = \text{konstant}$  und  $c = \text{konstant}$ ) aufgetragen.

$V_G(t)$ , welches sich wie  $\mathbf{q}_{ox}(t)$  verhält, und das mittlere Kristallitvolumen  $\bar{V}(t)$  aufgetragen. Die Betrachtung der parametrisierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption als Funktion der Zeit ist hiermit quasi erschöpfend behandelt, da eine Abhängigkeit vom Arsenpartialdruck oder eine Wechselwirkung mit dem Substrat nicht vorliegt. Die Abhängigkeiten für die Strukturdaten der Gesamtoberfläche sich hingegen deutlich komplexer. In der folgenden Betrachtung werden daher zunächst nur die Einflüsse der Temperaturfunktion  $T(t)$  unter Beibehaltung eines Arsengegendruckes von  $p_{As} = 10^{-5}$  mbar auf die Korrosion und Rauigkeit (inklusive des Oxides) gezeigt.

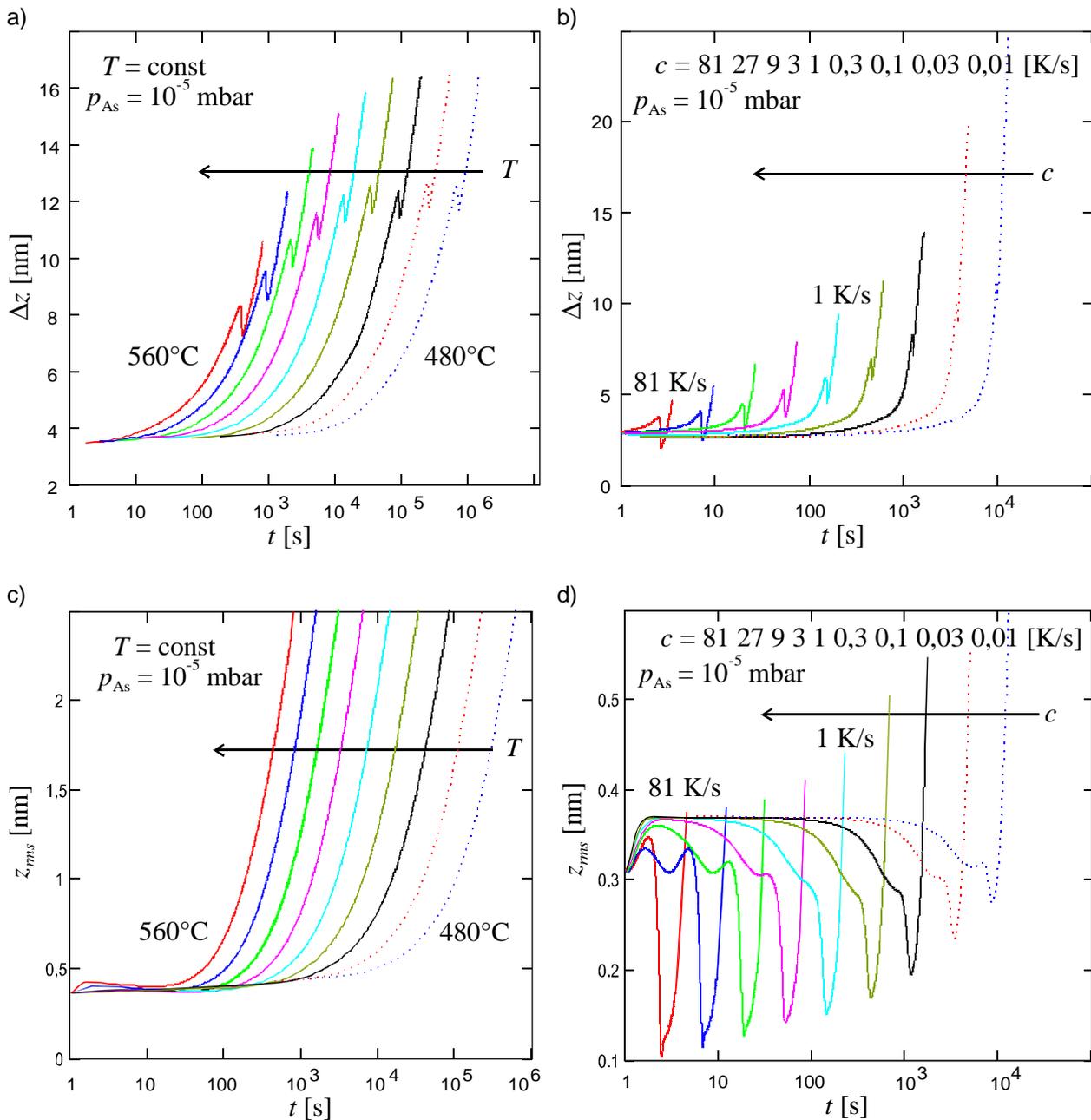


Abbildung 5.30

Entwicklung von Korrugation  $\Delta z$  und Rauigkeit  $z_{\text{rms}}$  als Funktion der Desorptionszeit mit  $p_{\text{As}} = 10^{-5} \text{ mbar}$ .

a) und b) zeigen die Korrugation  $\Delta z$  als Funktion der Zeit  $t$  für die einzelnen Temperaturverläufe  $T(t)$ . Der Endbereich der Oxidtotaldesorption mit dem Übergang zu einer reinen InAs-Oberfläche ist für beide Typen von idealen Temperaturfunktionen durch ein ausgeprägtes lokales Minimum deutlich erkennbar. c) und d) sind Auftragungen der Korrugation  $z_{\text{rms}}$  gegen die Desorptionszeit. Hier zeigt sich vornehmlich für Temperaturverläufe mit großen zeitlichen Änderungen ein absolutes Minimum im Endbereich der Oxidtotaldesorption.

Für die isothermen Desorptionen reduziert sich mit der nötigen Prozeßzeit auch die Korrugation im Bereich der Oxidtotaldesorption. Bei den linearen Temperatursteigungen kann für sehr große Gradienten ( $c > 20 \text{ K/s}$ ) sogar ein absolutes Minimum erreicht werden; die Substratdesorption wird hier von der Oxidtotaldesorption „überholt“. In jedem Fall liefern die isothermen Verläufe im Sinne einer Oberflächenqualität schlechtere Korrugationswerte. Diese Tendenz zeigt sich noch ausgeprägter für die Rauigkeit  $z_{\text{rms}}$ , welche für alle  $c > 0,01 \text{ K/s}$  ein absolutes Minimum aufweist.

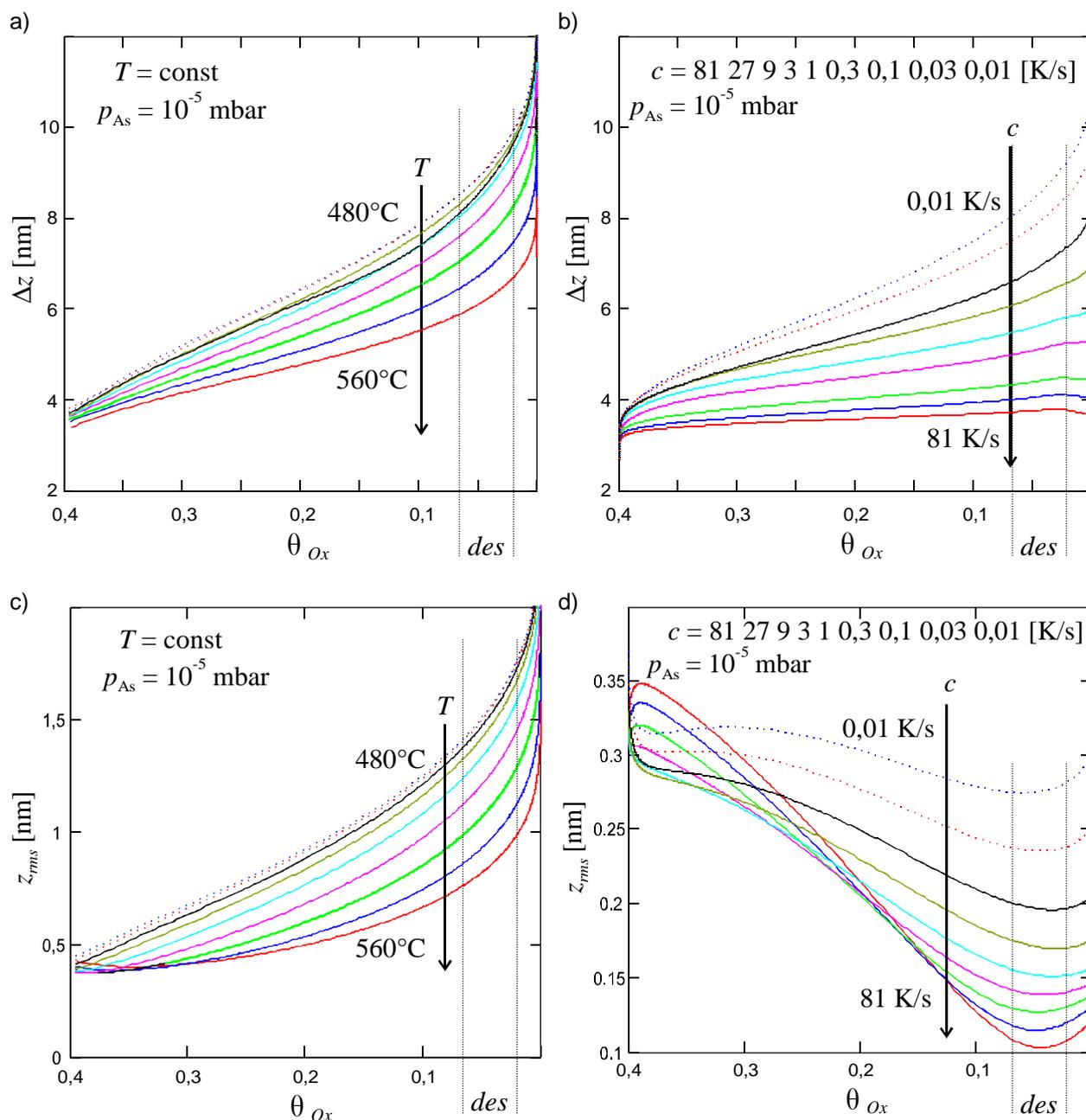
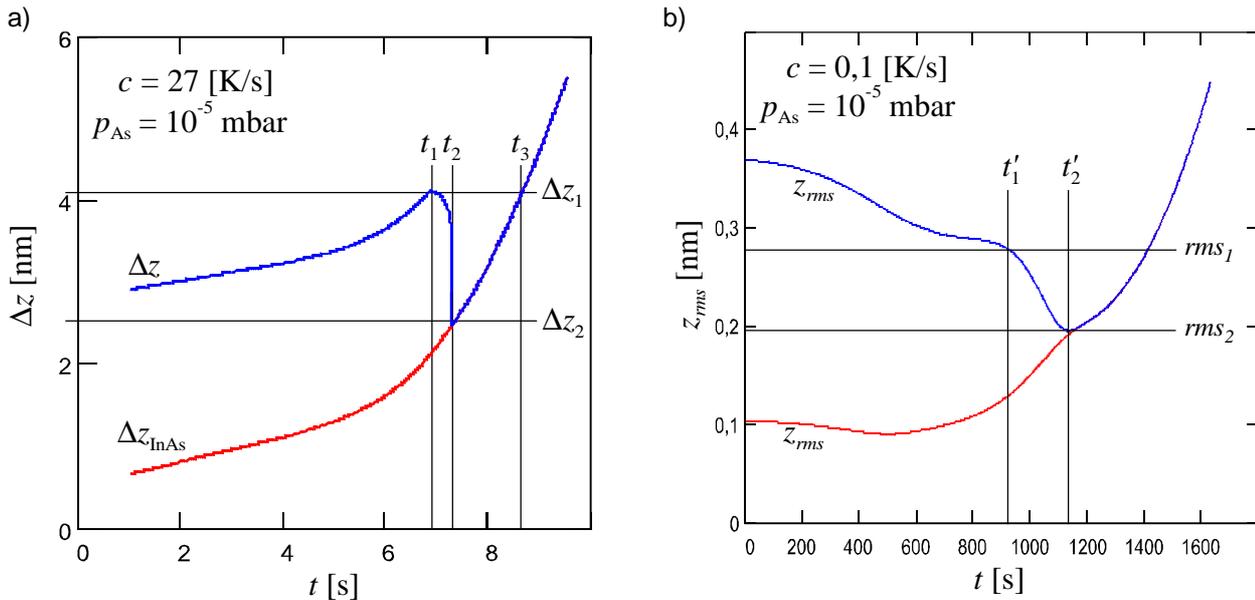


Abbildung 5.31

Entwicklung von Korrugation  $\Delta z$  und Rauigkeit  $z_{rms}$  als Funktion der Oxidbedeckung mit  $p_{As} = 10^{-5}$  mbar.

In a) und b) sind die Entwicklungen der Korrugation  $\Delta z$  mit der abnehmenden Oxidbedeckung aufgetragen. c) und d) zeigen die entsprechenden Entwicklungen der Rauigkeiten  $z_{rms}$  aller Temperaturverläufe  $T(t)$ . In dem mit *des* bezeichneten Bereich der Oxidrestbedeckung treten charakteristische Änderungen beider Strukturwerte auf. Für die lineare Temperatursteigerungen ist dies ein Minimum der Rauigkeit beziehungsweise ein Wechsel der relativen Änderungsgeschwindigkeiten mit einer Tendenzumkehr für Heizraten größer als 1K/s. Bei den konstanten Temperaturen liegt hier der Bereich einer zunehmenden Steigung.

Werden die Strukturwerte als Funktion der Oxidbedeckung betrachtet, so zeigen die linearen Temperatursteigerungen für die Rauigkeit ein deutlich ausgeprägtes Minimum in der Nähe von  $q_{Ox} \approx 0,05$ . Dieser Bereich wird durch (*des*) gekennzeichnet. Bei den Strukturdaten der isothermen Desorptionen ist ein praktisch monotonen Verhalten über den gesamten Oxidbedeckungsreich zu beobachten. Allerdings nimmt die relative Änderungsgeschwindigkeit ab (*des*) merklich zu.



**Abbildung 5.32**

Lokale Extrema bzw. Wendepunkte und Äquivalenzpunkte von Korrugation  $\Delta z(t)$  und Rauigkeit  $z_{rms}(t)$

Veranschaulichung der charakteristischen Zeitpunkte a)  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  auf den Korrugationskurven  $\Delta z(t)$  und b)  $t'_1$  und  $t'_2$  auf den Rauigkeitskurven  $z_{rms}(t)$  für die parametrisierten Funktionen der Temperatur. Der theoretische Verlauf des separat betrachteten Substrats beider Größen ist jeweils in rot eingezeichnet.

Das detaillierte Strukturverhalten nach (*des*) hin zur oxidfreien Oberfläche ist in Abbildung 5.30 aufgrund der notwendigen logarithmischen Abszissenskala nicht ablesbar. Bei der Abbildung 5.31 ist der Bereich nicht darstellbar ( $q_{Ox} \stackrel{!}{\geq} 0$ ). Für einen Vergleich der Strukturwerte werden daher charakteristische Punkte auf den Kurven betrachtet. Deren Lage ist in Abbildung 5.32 für a) die Korrugation  $\Delta z(T/c, t)$  und b) die Rauigkeit  $z_{rms}(T/c, t)$  veranschaulicht. Hierbei markiert der Zeitpunkt  $t_1$  das lokale Maximum vor der Oxidtotaldesorption,  $t_2$  das lokale Minimum und  $t_3$  den Zeitpunkt, ab dem die Korrugation der oxidfreien Oberfläche den Wert  $\Delta z(t_1)$  übersteigt. Bei der Rauigkeit fällt der Zeitpunkt  $t'_1$  für  $0,03 < c < 1$  auf einen Wendepunkt, sonst auf ein lokales Maximum, kann allerdings bei den Isothermen nicht sinnvoll definiert werden. Das zu  $t'_2$  gehörende (lokale) Minimum ist hingegen immer zu finden. Zusätzlich wird über die Oxidbedeckung (5% Restbedeckung) der Referenzzeitpunkt  $t_0$  definiert.

Die Abbildung 5.33 ist eine Übersicht der Variation dieser charakteristischen Werte mit dem jeweiligen Temperaturparameter ( $T$  oder  $c$ ). Auffällig ist, daß für die Isothermen und die linear erhöhten Temperaturen gilt:  $t'_2 < t_1 < t_2$ , daß also der Zeitpunkt kleinster Rauigkeit bereits vor dem lokalen Maximum der Korrugation erreicht wird. Gleiches gilt für den definierten Referenzzeitpunkt mit  $q_{Ox}(t_0) = 0,05$ :  $t_0 < t_1 < t_2$ . Ein Vergleich der beiden Punkte miteinander zeigt, daß dieser Referenzzeitpunkt bei isothermer Desorption immer hinter dem Punkt kleinster Rauigkeit liegt:  $t'_2 < t_0$ , während dies bei den linearen Temperatursteigungen nur für  $c > 10$  K/s gilt. Bedingt hierdurch liegen die „günstigsten“ Strukturwerte der isothermen Temperaturen bei Restoxidbedeckungen knapp über 5%. Im Falle der linearen Temperatursteigungen ist diese einfache Betrachtung bis  $c \approx 0,5$  K/s zutreffend, danach übersteigen  $\Delta z(t_0)$  und  $\Delta z(t_0)$  den Wert  $\Delta z(t_2)$ .

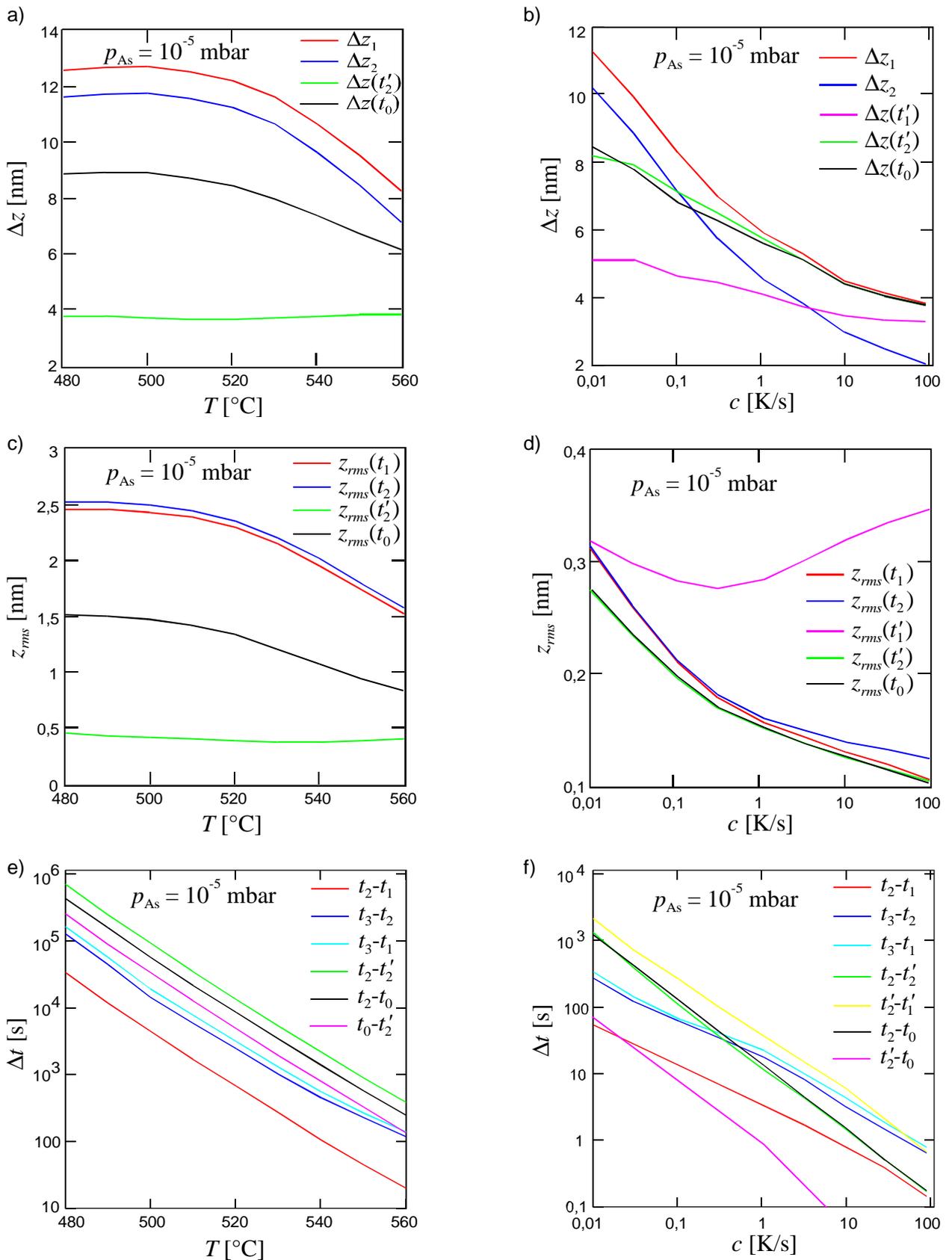


Abbildung 5.33

Strukturdaten und Zeitdifferenzen charakteristischer Punkte als Funktion der parametrisierten Heizkurven.

a) und b) zeigen die Entwicklung der Korrugationspunkte mit den Temperaturfunktionsparametern  $T$  und  $c$ . In den Teilgrafiken c) und d) sind die Rauheitswerte der charakteristischen Zeitpunkte dargestellt. Eine Auftragung der Zeitdifferenzen zwischen einigen charakteristischen Punkten findet sich in e) und f) wieder.

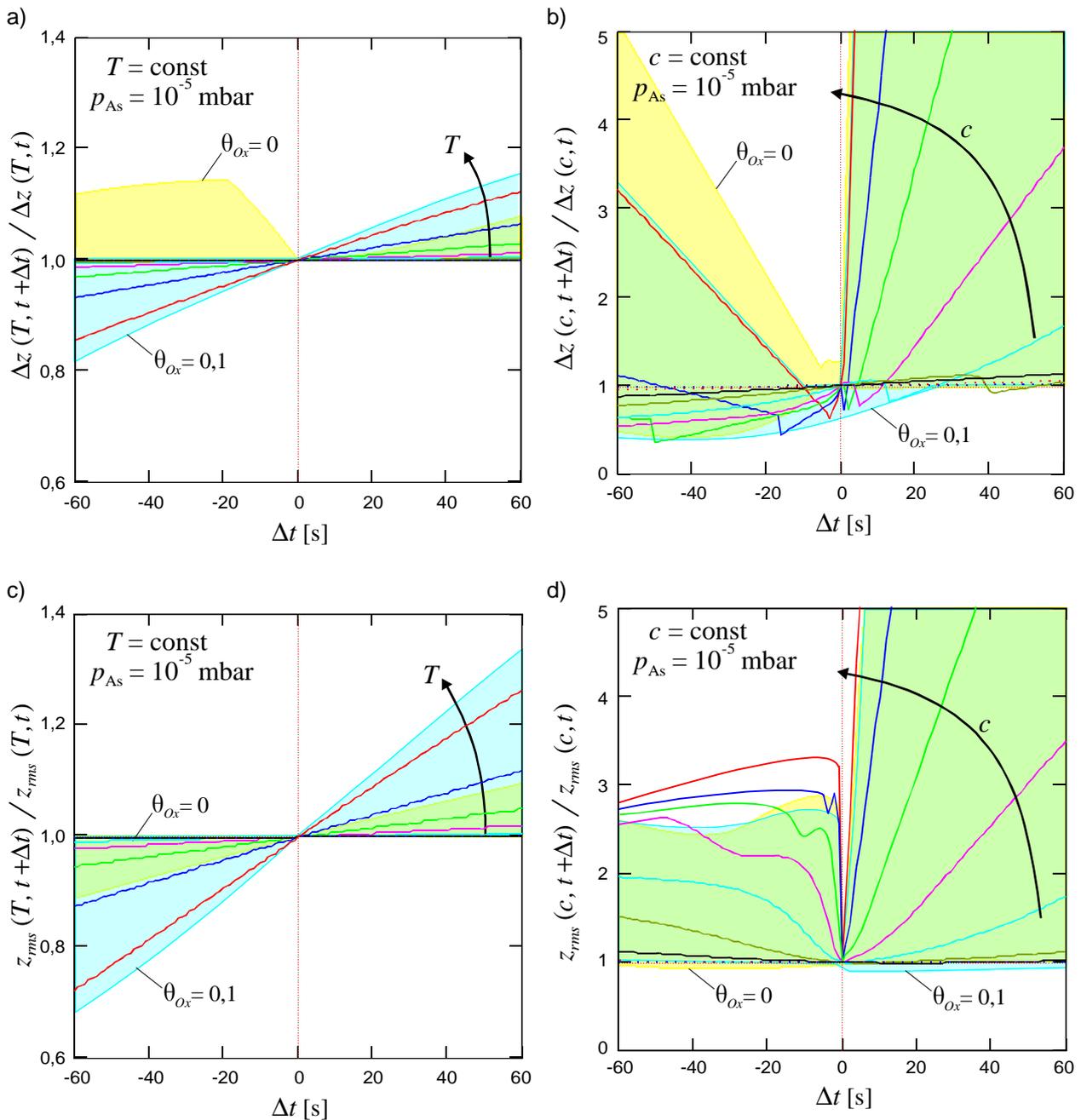


Abbildung 5.34

Relative Abweichung der Strukturwerte im Bereich einer Oxidrestbedeckung  $q_{Ox} = 0,05$  für Zeitmeßfehler  $\Delta t$

Der an den Abszissenachsen aufgetragene Zeitmeßfehler  $\Delta t$  bezeichnet die Abweichung der tatsächlichen von der beabsichtigten Desorptionszeit. Die eingezeichneten Kurvenverläufe geben die Strukturwerte am Punkt  $t_0$  ( $q_{Ox} = 0,05$ ) wieder. Die Farbverteilung folgt der Parameterzuordnung aus Abbildung 5.29. Der von der parametrisierten Kurvenschar zu einem Zeitpunkt kurz vor und nach  $t_0$  überdeckte Bereich ist zur Orientierung farbig eingezeichnet. Blau bezeichnet den zu  $q_{Ox} = 0,1$ , gelb den zu  $q_{Ox} = 0$  gehörenden Bereich. Die Flächen gleichzeitiger Überdeckung erscheint durch die farbliche Überlagerung in grün.

Abbildung 5.34 zeigt das Verhalten der Strukturwerte bei einer zeitlichen Abweichung  $\Delta t$  von  $t_0$ . Für die isothermen Desorptionen ergibt sich eine unkritische lineare Änderung. Bei den Desorptionen mit konstanter Temperaturerhöhung kann ein Zeitfehler, abhängig von  $c$ , mit beiden Vorzeichen zu einer geringen Reduktion der Korrugation führen, in jedem Fall jedoch zu einer teilweise erheblichen Erhöhung der Rauigkeit. Gerade die Temperaturkurven mit den kleinsten absoluten

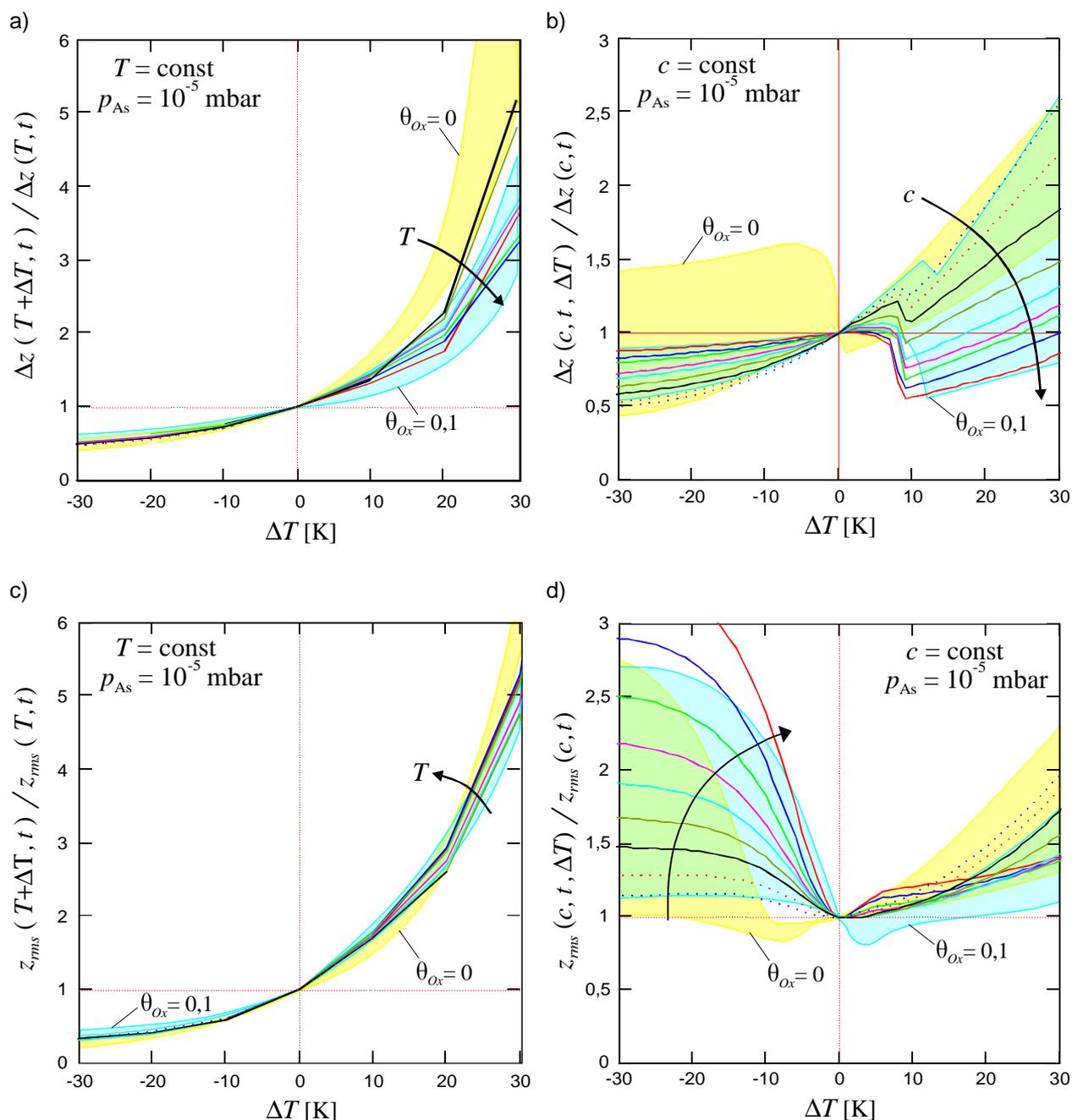
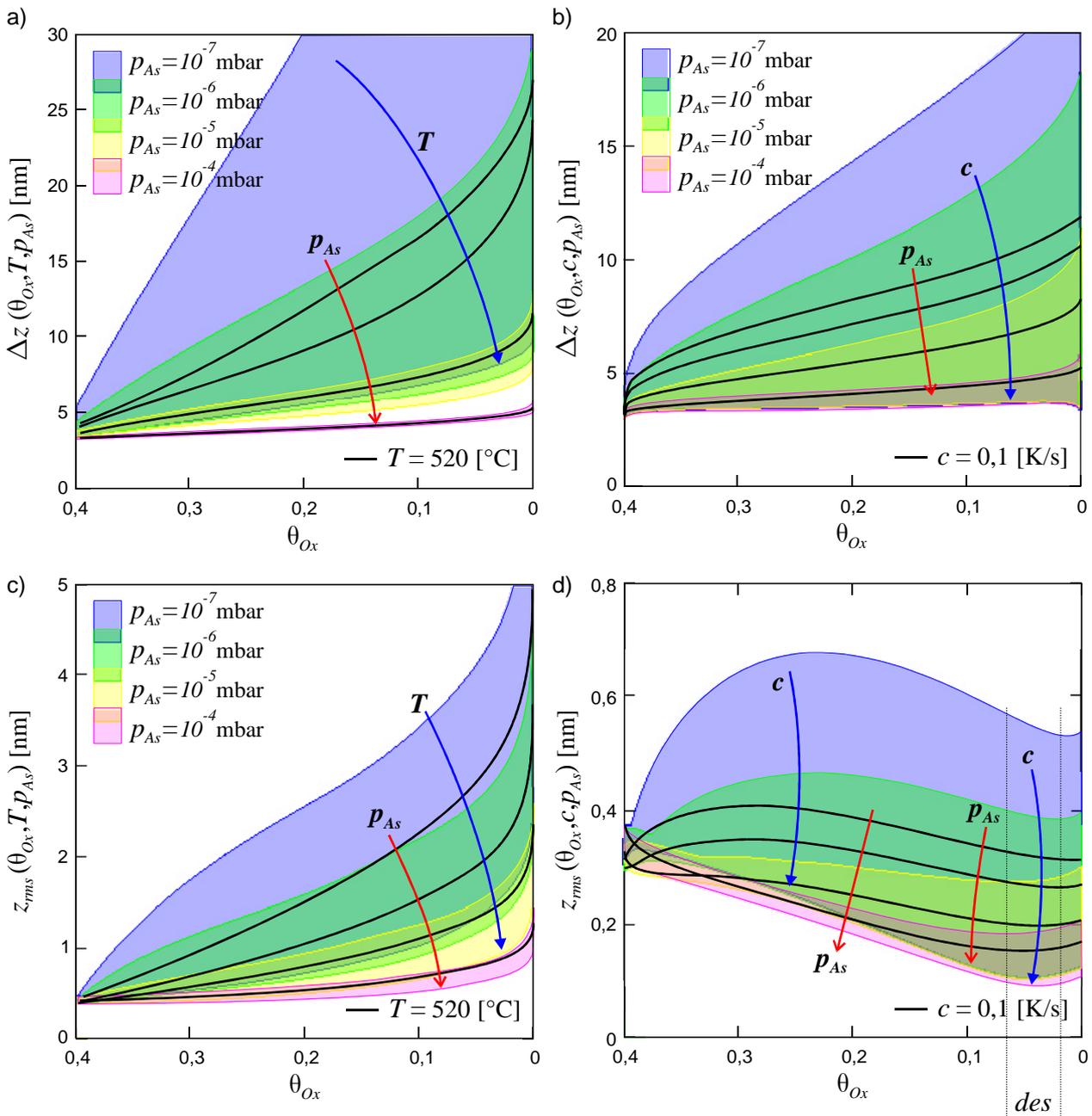


Abbildung 5.35

Relative Abweichung der Strukturwerte im Bereich einer Oxidbedeckung  $\theta_{\text{ox}} = 0,05$  für Temperaturmeßfehler  $\Delta T$

Die Skalierung der Abszissenachsen bezieht sich auf die Abweichung der tatsächlichen von der gemessenen bzw. eingestellten Probestemperatur. Für die Temperaturfunktionen mit konstanter Steigung  $c$  wird die totale Abweichung  $\Delta T$  auf eine tatsächliche Probestemperatur von  $500^\circ\text{C}$  bezogen und setzt sich zu anderen Temperaturen linear fort. Die Farbkodierung der Grafiken erfolgt entsprechend der Abbildung 5.34.

Strukturwerten zeigen eine große Variation mit  $\Delta t$ . Ein nahezu gegensätzliches Bild zeigt sich bei einer Betrachtung von Temperaturabweichungen. Hier fallen die isothermen Desorptionen durch eine deutliche, wiederum monotone Abhängigkeit auf. Für die linearen Temperatursteigerungen ist bei der Korrigation b) die Lage von  $t_0$  vor dem lokalen Maximum erkennbar. Temperaturmeßfehler wirken sich hier, relativ gesehen, nur gering aus. Entsprechendes zeigt sich bei der Rauigkeit, welche bei zunehmender Temperaturüberschreitung nur kleine Zunahmen aufweist.



**Abbildung 5.36**

Strukturwerte  $\Delta z$  und  $z_{rms}$  der Oberfläche als Funktion der Oxidbedeckung bei variablen Arsengegendrücken

Diese Teilgrafiken zeigen die Erweiterung der Abbildung 5.31 für verschiedene Arsengegendrücke. Die zu den einzelnen Drücken gehörenden Kurvenscharen der Strukturdaten werden durch die farblich markierten Bereiche repräsentiert. Für jeden Parameterwert ist eine zentral liegende Kurve exemplarisch eingezeichnet. Die Lage und Richtung der Parameterpfeile  $\rightarrow (p_{As})$  und  $\rightarrow (T, c)$  zeigen die Verschiebungstendenzen.

Der Einfluß des zweiten unabhängigen Prozeßparameters, dem Arsengegendruck  $p_{As}$ , kann am einfachsten in einer Erweiterung der Abbildung 5.31 – Strukturparameter als Funktion der Oxidbedeckung – gezeigt werden. Weitere Grafiken zum Struktureinfluß des Arsengegendrucks befinden sich im Anhang (siehe Abbildung 10.6 und Abbildung 10.7 zu den Abhängigkeiten von  $\Delta z(T/c, t, p_{As})$  und  $z_{rms}(T/c, t, p_{As})$  in zwei alternativen Darstellungen). Aus Abbildung 5.36 können zwei wesentliche Aspekte direkt entnommen werden. Zum einen der Umstand, daß sich für einzelne Temperaturkurven  $T(t)$  – erkennbar durch die exemplarischen Verläufe – die

absoluten Strukturwerte mit jeder dekadischen Reduktion von  $p_{As}$  um annähernd den gleichen Wert erhöhen. Zum anderen, daß die Ausdehnung der Bereiche mit abnehmenden Arsengegendruck deutlich zunimmt. Dies ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß mit abnehmenden  $p_{As}$  die Sensitivität hinsichtlich des Temperaturparameters ( $T$  und  $t$ ) ansteigt. Die grundsätzliche Charakteristik der Kurvenverläufe bleibt bei den Änderungen des Arsengegendrucks erhalten. Diese Aussagen treffen auch auf die Zeitpunkte nach den Oxidtotaldesorptionen zu. Hier besteht eine weitaus direktere Verbindung zwischen Arsengegendruck und Strukturveränderung durch Substratabtrag, da sich die Bezugsfläche des InAs nicht mehr ändert (siehe (5.18) und (5.19)).

### **Konklusio :**

Die in dieser Simulation durchgeführten Rechnungen zeigen, warum die Betrachtung der Restoxidmenge per in situ RHEED nicht erfolgreich sein konnte. Die erkennbare Intensität der RHEED-Muster (in Durchstrahlung) skaliert mit der Gesamtoxidmenge  $V_G(t)$  auf der Oberfläche. Diese verhält sich in der Desorption wie die Bedeckung  $q_{ox}(t)$  und zeigt gerade im Endbereich einen „weichen“ Übergang – siehe Abbildung 5.23 und Abbildung 10.4a). Hierdurch wird das Oxid vor Erreichen des Totaldesorptionspunktes im RHEED allmählich unsichtbar; die „Sichtbarkeitsgrenze“ ist hierbei anlagenspezifisch. Für eine bessere in situ Regelung ist ein Verfahren notwendig, welches sensitiv auf die Kristallitdichte  $N_{ox}(t)$ , besser noch auf das mittlere  $\bar{V}_{ox}(t)$  bzw. häufigste  $\hat{V}_{ox}(t)$  In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallitvolumen  $\hat{V}_{ox}(t)$  ist, da sich diese, bedingt durch den Desorptionsmodus des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in der Endphase am schnellsten ändern. Eine in situ Messung der Oberflächenrauigkeit wäre ebenfalls nicht erfolgreich, da die Beobachtung relativer Änderungen gerade bei hohen Heizraten schwierig ist. Zudem hängt eine Restoxidmengenbestimmung durch die Messung absoluter Rauigkeitswerte von einer präzisen Temperaturmessung ab.

Bei einer Zeit- und Temperatur-gesteuerten Prozeßführung gilt, daß die Wahl von  $T(t)$  und des Abbruchzeitpunktes den speziellen Anforderungen angepaßt werden muß, eine universelle Lösung gibt es nicht. Ist eine oxidfreie Oberfläche erforderlich, so sind in jedem Fall höhere Rauigkeitswerte in Kauf zu nehmen. Für Heizraten größer 1K/s liegen die Korrugationswerte unmittelbar am Oxidtotaldesorptionspunkt  $t \gtrsim t_2$  zwar unter denen von  $t_0$ , eine „punktgenaue“ Regelung ist jedoch zeitkritisch und erfordert äußerst präzise Temperaturmessungen. In der Regel muß daher der Punkt  $t_2$  zur sicheren Totaldesorption des Oxides deutlich überschritten werden, woraus sich in jedem Fall eine Verschlechterung der Strukturwerte ergibt.

Unter der Prämisse, mit der Thermodesorption die kleinstmöglichen Strukturwerte zu erzielen ( $\Delta z$  und  $z_{rms}$ ), sind in jedem Fall Temperaturfunktionen mit großen Steigungen anzustreben. Der Abbruchpunkt sollte dabei in der Nähe von  $t_0$ , also bei einer Restoxidbedeckung von etwa 5%, liegen. Der Arsengegendruck ist hierbei so hoch wie möglich zu wählen. Die Wahl der optimalen Temperatursteigung hängt maßgeblich von den apparativen Voraussetzungen ab. Diese werden begrenzt durch die maximal realisierbaren Heiz- und Abkühlraten  $dT/dt(T)$  an der Probe sowie der erreichbaren Präzision bei der Temperaturmessung / Regelung. Weiterhin ist zu beachten, daß der Übergang von einer Heizphase zur Abkühlphase nicht beliebig scharf ist. Dieser Übergang muß inklusive der Abkühlphase für die „Nachdesorption“ berücksichtigt werden; daher ist der Abbruchpunkt  $t_0$  zu früheren Zeiten zu verlegen. Für praktische Anwendungen sollten die realen Temperaturkurven  $T(t)$  möglichst präzise vermessen und in die Simulation übernommen werden.

## 6 Ionenstrahlätzen

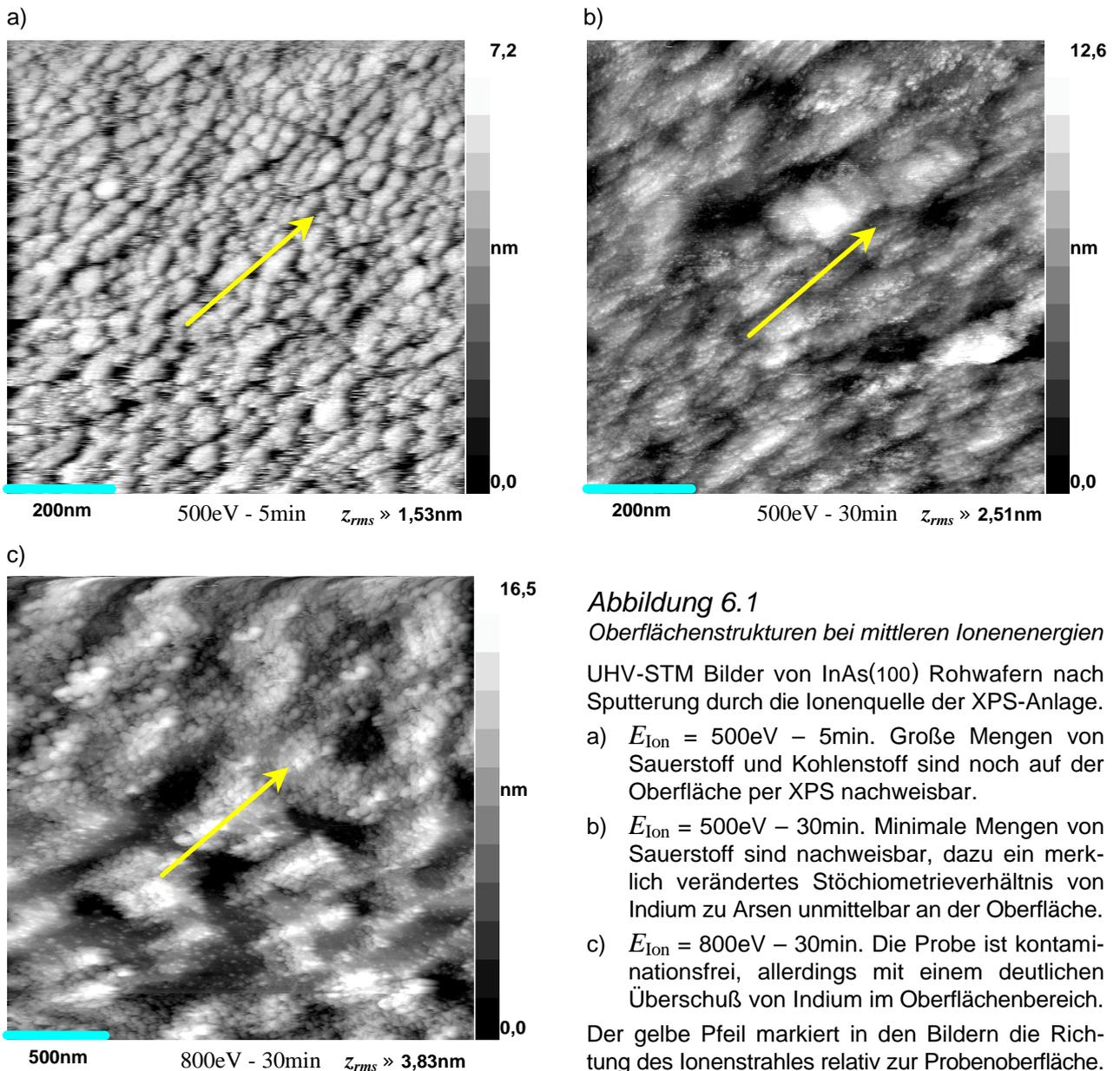
Das Ionenstrahlätzen oder auch Sputtern ist die zweite UHV-taugliche Methode, um einen Materialabtrag von Verbindungshalbleiteroberflächen in beliebiger Orientierung durchzuführen. Die theoretischen und apparativen Grundlagen wurden in Kapitel 3.1.1 dargelegt. Ziel ist es, die grundsätzliche Tauglichkeit des Sputterns für die speziellen Erfordernisse von InAs(100)-Oberflächen zu untersuchen. Auf eine Verwendung von hochenergetischen Ionen ( $E_{\text{Ion}} > 1\text{kV}$ ) wurde aufgrund der hierbei zu erwartenden Zerrüttung des Materials in Form von Schichtverdichtungen im Oberflächenbereich [Mül86] und Stöchiometrieänderungen [Lam88][Thu90][Akb97] verzichtet. Die hier vorgestellte Untersuchung beginnt daher bei Sputterungen mit Ionen mittlerer Energien.

### 6.1 Strukturbildung bei mittleren Ionenenergien

Die Richtung des Ionenstrahls relativ zur Orientierung der Kristallachsen ist für alle hier gezeigten Proben identisch. Die Strahlkomponente parallel zur Oberfläche verläuft entlang der [010]-Achse des Substrates. Der Einfallswinkel wurde jeweils auf  $60^\circ$  zur Flächennormalen eingestellt. Hierdurch bleibt die Gültigkeit der semiempirischen Grundgleichungen für die Sputterrate (3.1) und den Materialabtrag (3.4) erhalten.

In Abbildung 6.1 sind drei Beispiele für typische Oberflächenstrukturen gezeigt, wie sie bei nicht-reaktivem Sputtern mit Argon auf Verbindungshalbleitern in einem Energiebereich von 500 bis 1000eV auftreten. Für die Herstellung wurde die in die XPS-Anlage integrierte Sputteranlage (Penning-Ionenquelle) verwendet; sie repräsentiert den derzeitigen Standard kommerzieller Anlagen. Die in allen Bildern auftretenden „Hügelstrukturen“ werden bei derart präparierten Oberflächen immer beobachtet. Die Form und Größe der Hügel variiert in einem weiten Bereich. Eine Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Substratmaterial wird angenommen [Beh83][Fro98]. Die Wechselwirkung von Sputterteilchen und Oberflächen ist, hinsichtlich der Strukturausbildung, ein dynamischer Prozeß [Egg96]. Die Ionenstromdichte und die Sputterzeit ist daher für die entstehende Oberfläche mit entscheidend. Darüber hinaus muß bei einer Betrachtung und Bewertung der abgebildeten Strukturen die Abbildungsform (SPM, SEM, TEM, ...) mit den hieraus resultierenden Limitierungen berücksichtigt werden – siehe Kapitel 4.

Der optische Eindruck der sich mit der Ionenenergie und Sputterzeit aufrauhenden Oberflächen wird auch von den quantitativen Strukturwerten (Korrugation  $\Delta z$  und Rauigkeit  $z_{\text{rms}}$ ) wiedergegeben. Ein Vergleich der gemessenen Rauigkeitswerte mit denen anderer Autoren zeigt, daß die erzielten Oberflächenstrukturen – wie in Abbildung 6.1 gezeigt – für die gewählten Energien und Ionendosen im üblichen Bereich liegen [Beh83][Fro98][Gre98]. Für verwandte Halbleiter werden teilweise noch höhere Rauigkeitswerte (InSb :  $z_{\text{rms}} > 30\text{nm}$ , InP :  $z_{\text{rms}} > 6\text{nm}$ ) gemessen [Fro98]. Analysen der chemischen Zusammensetzung belegen, daß die in Abbildung 6.1a) gezeigte Oberfläche noch erhebliche Mengen an Sauerstoff und Kohlenstoff enthält. Auch bei Probe b) kann noch ein Rest von Sauerstoff nachgewiesen werden. Oberfläche c) ist frei von allen Kontaminationen. Durch die hohen Ionenenergien und langen Sputterzeiten treten jedoch zunehmend Störungen der Stöchiometrie im oberflächennahen Bereich auf. Bei der Oberfläche b) liegt das per ARPES

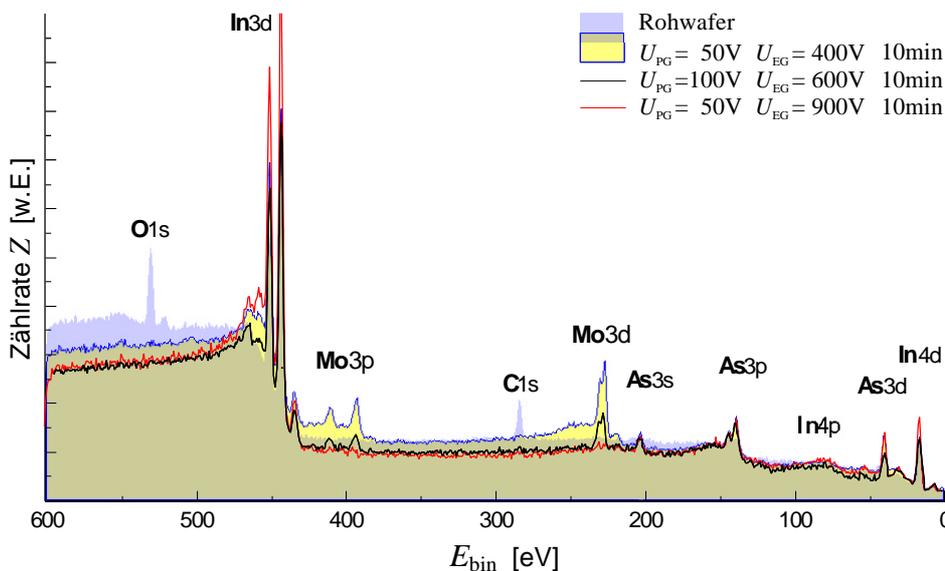


gemessene Indium zu Arsen Verhältnis bis zu einer mittleren Tiefe von einem Nanometer noch bei 1,4 : 1. Für die kontaminationsfreie Probe aus Abbildung 6.1c) wurde bereits eine Stöchiometrie von 2 : 1 ermittelt. Der Grund für diese Arsenverarmung liegt in der spezifischen Massenabhängigkeit der Sputterrate. Hierdurch werden vermehrt die leichteren Arsenatome über die Streukaskade – siehe Abbildung 3.2 – aus dem Substrat gestoßen. Dieser Effekt bewirkt gleichermaßen die bekannte „Sputterhaut“ der Oberfläche. Sie besteht aus einer mehrere Nanometer dicken Schicht des durch die mehrfachen Streuprozesse amorphisierten Substrats. Die tatsächliche Ausdehnung der amorphen Schicht ist primär von der Ionenenergie und dem Einfallswinkel der Ionen abhängig.

Mit der verwendeten Penning-Quelle können Ionenenergien kleiner als 500eV nicht eingestellt werden. Diese scheinen aber erforderlich zu sein, um das Maß der Strukturschädigungen nach ausreichender Ionendosis zu verringern. Um die erforderlichen niedrigen Ionenenergien realisieren zu können, wurden alternative Ionenquelle in ECR-Bauweise (vergleiche Kapitel 3.1.1) verwendet.

## 6.2 ECR-Sputtern mit niedrigen Ionenenergien

Die Arbeitsgruppen-eigene Konstruktion der ECR-Ionenquelle erlaubt in beiden Konfigurationen das Sputtern von Oberflächen mit Ionenenergien, die bis zu 20eV herunter reichen. Limitiert wurde die Reduktion der einsetzbaren Ionenenergie zum Zeitpunkt der Experimente noch über den Abtrag des Gittermaterials durch den Ionenstrahl (siehe Anmerkung von Seite 38 zu den Leistungsdaten der Quelle). Die Abtragungsgeschwindigkeit an den Gittern steigt (nicht linear) mit abnehmendem Potentialunterschied ( $U_{PG} + U_{EG}$ ) zwischen dem Plasma- und dem Extraktionsgitter. Das abgetragene Material schlägt sich zum Teil auf der Probenoberfläche nieder. Bei den vorliegenden Experimenten bestanden die Potentialgitter aus Molybdän (Mo). Dieses weist eine hohe thermische und mechanische Stabilität auf und ermöglicht so einen störungsfreien Betrieb der Sputterquellen über längere Zeiträume. Das tatsächliche Ausmaß der Dekoration mit Molybdän durch den Sputtervorgang zeigt die Abbildung 6.2 am Beispiel von drei Potential Kombinationen.



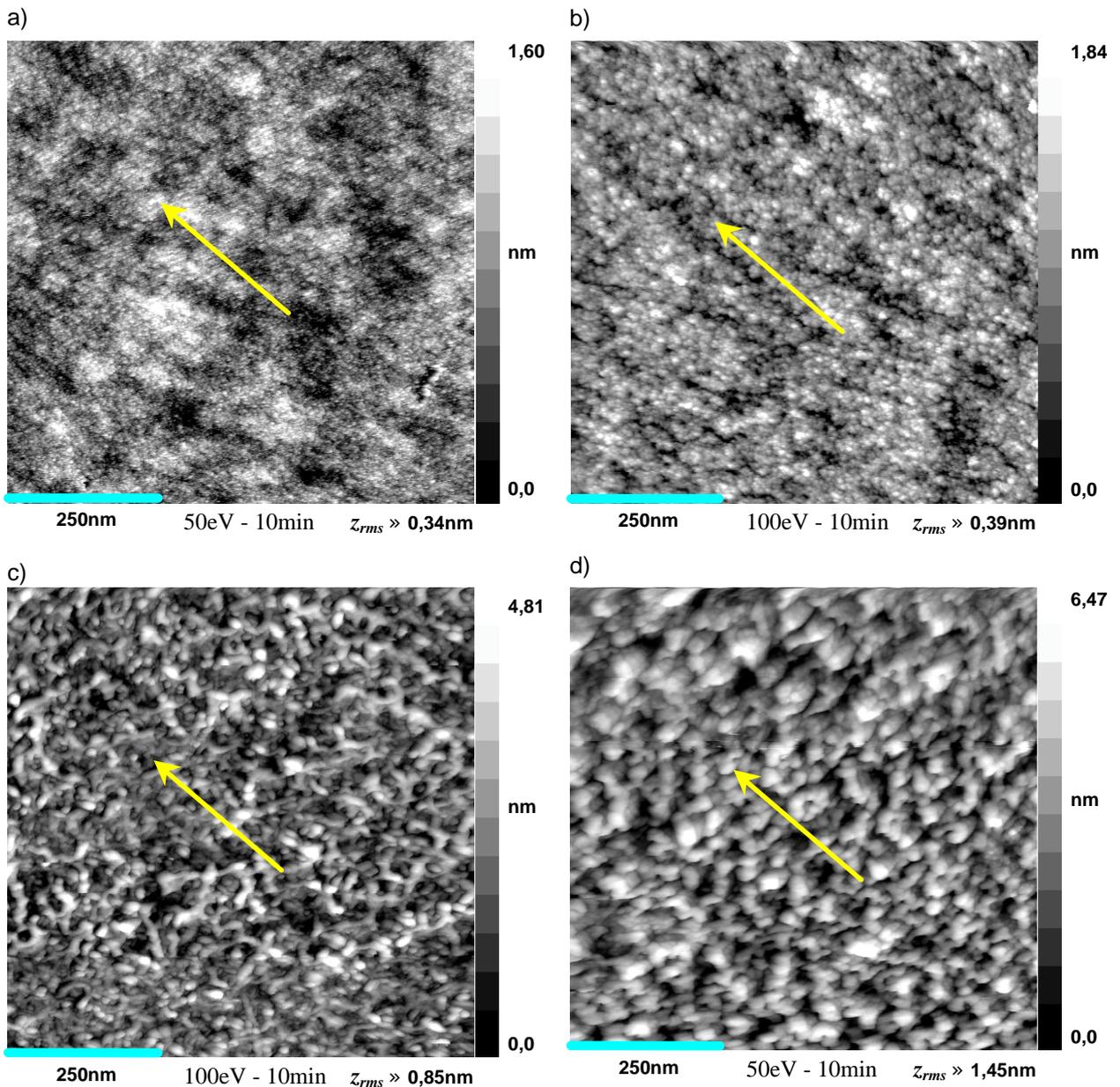
**Abbildung 6.2**

Wandel der chemischen Struktur einer Indiumarsenidoberfläche durch den ECR - Sputtervorgang.

Die Kurvenverläufe zeigen XPS-Übersichtsspektren für Bindungsenergien bis zu 600eV. Die Anregung erfolgte über die Aluminium  $K_{\alpha}$ -Linie. Eingezeichnet sind die jeweils zu den Bindungsenergien gehörenden Elektronenzustände bei den gefundenen Elementen.

Auffällig ist zunächst, daß bereits eine Sputterzeit von zehn Minuten ausreichend ist, um die Kontaminationsschicht des Rohwafers komplett zu entfernen. Dies läßt sich durch eine Betrachtung der Detailspektren – hier nicht gezeigt – in dem Bereich der primären Kontaminationselemente O und C bestätigt. Weiterhin eindeutig zu erkennen ist die Präsenz des Molybdäns für die Potentialkombinationen mit  $U_{EG} < 900V$ . Die Energie-Peaks der Mo3p und Mo3d Zustände sind klar von dem Untergrund zu trennen. Für die Extraktionsgitterspannung von 900V treten die Mo-Peaks auch bei nominellen Ionenenergien von 50eV nicht mehr auf. Die entsprechenden Detailspektren lassen ebenfalls keinen Rückschluß auf eine Anwesenheit von Molybdän zu.

Eine Betrachtung der zugehörigen Morphologie ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Der strukturelle Unterschied zwischen der Molybdän-freien Sputteroberfläche a) und der per XPS mit geringen Mo-Resten gemessenen b) fällt äußerst gering aus und ist hauptsächlich auf die abweichenden Ionenenergien von 50eV und 100eV zurückzuführen – siehe hierzu die Abbildung 6.7 a) und b).



**Abbildung 6.3**

UHV-STM Abbildungen von kontaminationsfreien sowie von Molybdän dekorierten InAs(100) Sputteroberflächen.

Die zugehörigen Spannungen  $U_{EG}$  des Extraktionsgitters sind : a) 900V, b) 600V, c) 400V und d) 400V.

Erst für deutlich höhere Anteile von Molybdän wird dies auch in den STM-Bildern in Form von Strukturveränderungen sichtbar. Die Abbildung 6.3c) und d) zeigen, daß sich das Molybdän in größeren Mengen nicht homogen dispers auf dem Substrat verteilt, sondern in separaten Clustern konzentriert. Dies begünstigt wiederum die selektive Strukturvertiefung bei zunehmenden Sputterzeiten. Weiterhin fällt durch das hohe Atomgewicht des Molybdän dessen Wiederabtrag von der Oberfläche des Substrates im Vergleich zu dem Indium und Arsen gering aus. Daher ist eine Akkumulation mit steigender Sputterzeit zu erwarten. Eine Verkürzung der Prozeßzeit erscheint daher in jedem Fall günstig.

Das Problem des Materialabtrages an der Gitteroptik kann somit für Extraktionsspannungen ab 900V vernachlässigt werden, solange die Sputterzeiten nicht deutlich über zehn Minuten herausgehen.

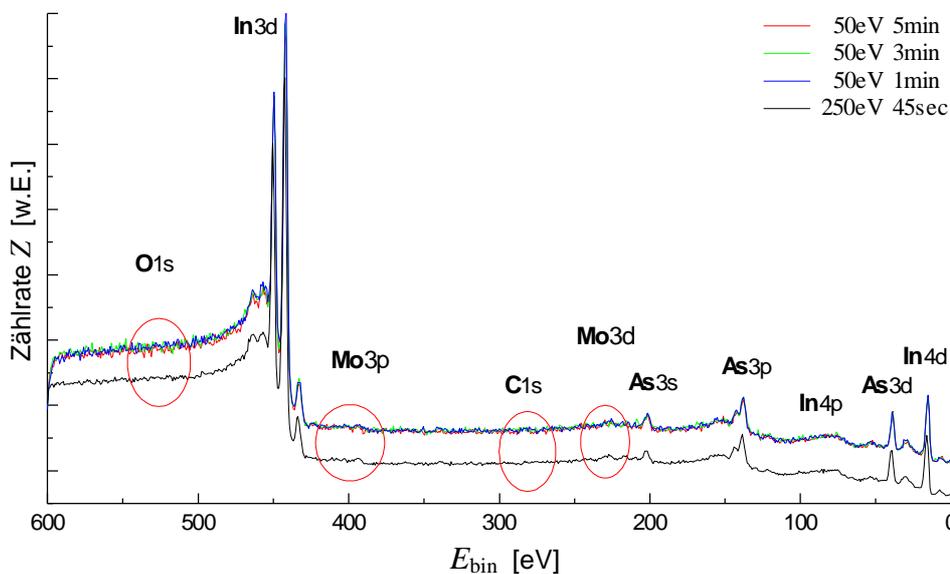
### 6.2.1 Kontamination und Stöchiometrie bei Energie- und Zeitvariation

Die bei der ECR-Ionenquelle deutlich höhere Abtragsrate als bei dem Penning Model zeigt sich schon in der Möglichkeit, die Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$  bei gleichzeitiger Reduktion der Sputterzeit  $t$  auf ein Zehntel der zuvor verwendeten zu senken, ohne einen Kontaminationsrückstand zu erhalten. Unter Verwendung der Prozeßparameter in der semiempirischen Beschreibung für die Abtragstiefe  $\Delta z(t)$  nach (3.4) kann diese durch eine etwa 320mal höhere Ionenstromdichte der ECR-Quelle bei den gewählten Gitterpotentialen ( $U_{\text{PG}} = 50\text{V}$  und  $U_{\text{EG}} = 900\text{V}$ ) erklärt werden.

Um den tatsächlichen Abtrag messen zu können, wurde eine Probe vor dem Sputtern halbseitig mit Fotolack abgedeckt. Nach zehnminütiger Sputterung mit 250eV wurde die Probe ausgeschleust, der Photolack abgelöst und die entstandene Stufe mit dem AFM vermessen. Die Abtragstiefe betrug 300nm. Hieraus kann die Proportionalitätsrelation in (3.4) konkretisiert werden:

$$\Delta z(t) \approx 2 \cdot 10^{-6} \cdot j_{\text{Ion}} \cdot t \cdot E_{\text{Ion}} \text{ [nm]} \quad (6.1)$$

Dies gilt für ECR-Argonionenätzen von InAs unter  $60^\circ$  mit:  $j_{\text{Ion}}$  in  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $t$  in s und  $E_{\text{Ion}}$  in eV. Hieraus folgt, daß bei einer eingestellten Ionenenergie von 50eV eine Sputterzeit von 60 Sekunden ausreichend ist, um die etwa 2nm starke Passivierungsschicht der Rohwafer komplett abzutragen.

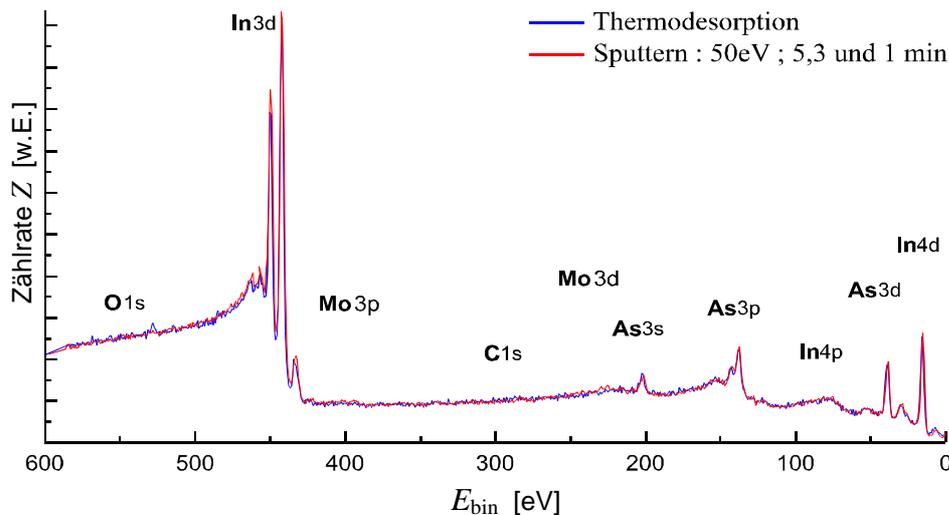


**Abbildung 6.4**  
XPS-Analyse der ECR-Sputteroberflächen unter Energie- und Zeitvariation

Dargestellt sind die Übersichtsspektren der  $E_{\text{Ion}} = 50\text{eV}$ -Zeitreihe (überlagerte Kurven) und eine Vergleichskurve mit  $E_{\text{Ion}} = 250\text{eV}$ . Diese kann aufgrund der gewählten Gitterpotentiale und des simultan gemessenen Fehlstromes  $I_{\text{F}}$  zwischen den Gittern als frei von Molybdän betrachtet werden.

Abbildung 6.4 belegt, daß die tatsächliche Abtragsrate durch (6.1) auch für kleine Ionenenergien nicht überschätzt wird. In den Übersichtsspektren, wie auch in den Detailspektren (hier nicht gezeigt), lassen sich Kontaminationsreste nachweisen. Dies gilt in gleichem Maße für etwaige Molybdänaufträge, wie der direkte Vergleich mit dem Spektrum eines auf minimalen Fehlstrom  $I_{\text{F}}$  und damit nach (3.10) auch minimalen Gitterabtrag eingestellten Sputterprozeß zeigt.

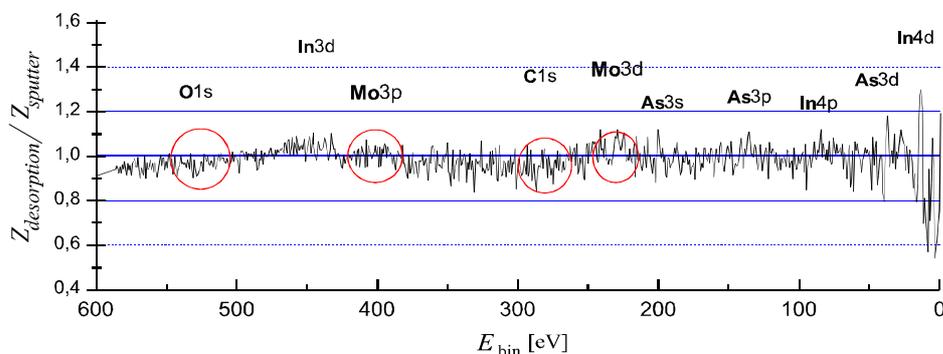
Für die Stöchiometrie der mit maximal 100eV gesputterten Proben weisen die Detailspektren, hier die Flächenverhältnisse der angepaßten Peakduplet-Funktionen von  $\text{In}3d_{3/2}$  und  $\text{In}3d_{5/2}$  zu  $\text{As}3d_{3/2}$  und  $\text{As}3d_{5/2}$ , keine meßbare Abweichung zu Standardwerten der Literatur [Sco76] auf.



**Abbildung 6.5**  
Stöchiometrievergleich von thermisch desorbierten und ECR-gesputterten InAs(100) Oberflächen.

Die drei Spektren der Sputterserie wurden addiert und gemittelt, um so das Grundrauschen zu vermindern. Die Thermodesorptionsprobe besitzt eine kristalline, oxidfreie Oberfläche. Hierdurch ist ein ideales Indium zu Arsen Verhältnis gegeben.

In Abbildung 6.5 ist den XPS-Spektren der mit 50eV gesputterten Proben das Spektrum einer thermodesorbierten oxidfreien kristallinen InAs(100) Oberfläche gegenübergestellt. Ein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ist nicht nachweisbar. Dies wird noch durch die Auftragung der relativen Abweichung in den XPS-Signalintensitäten bei Abbildung 6.6 verdeutlicht.



**Abbildung 6.6**  
Relative Signalintensität.

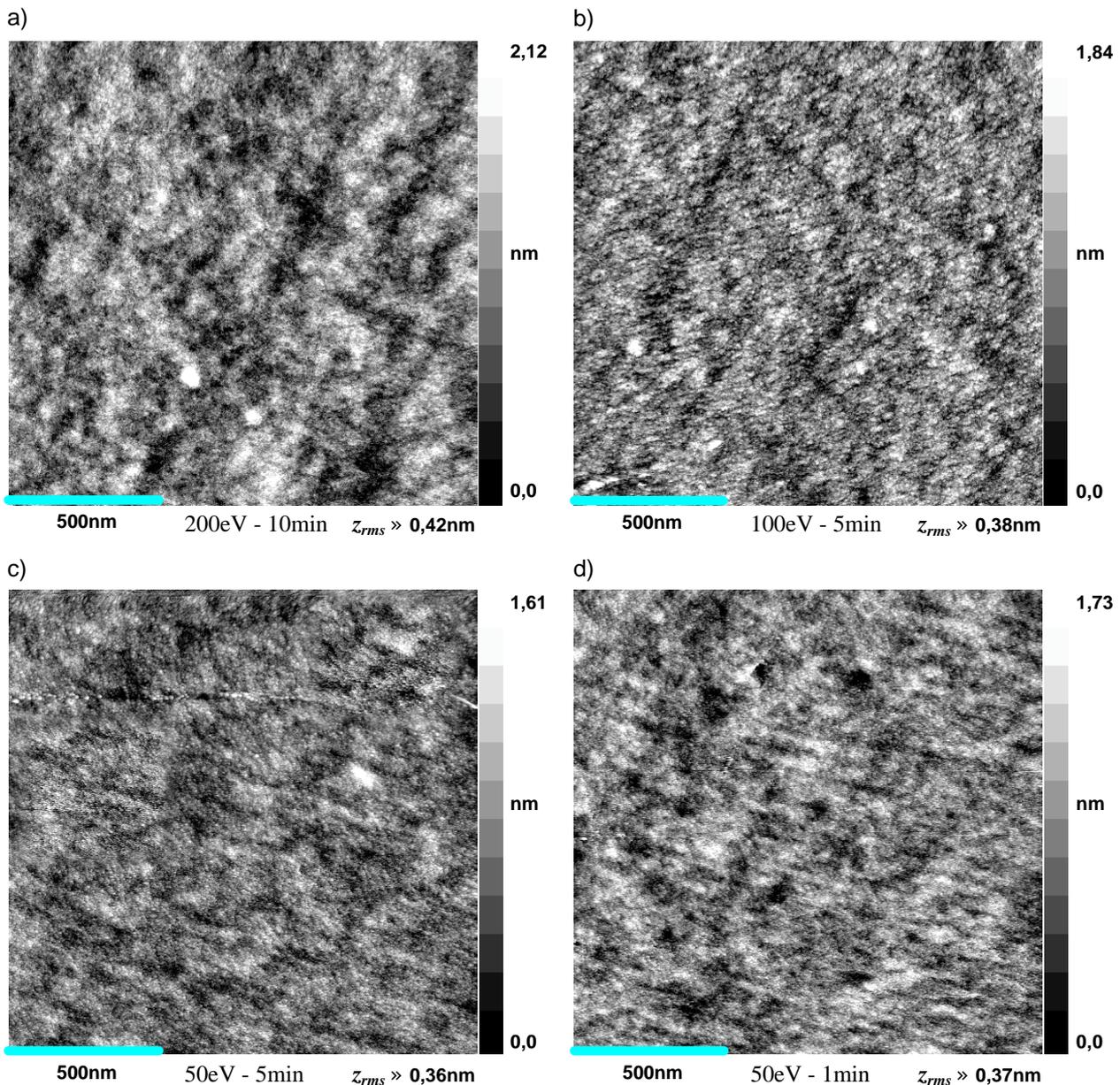
Der Quotient gibt die Tendenz des Stöchiometrieverhältnisses der markierten Elemente wieder. Hierbei ist zu beachten, daß der Untergrund mitgezählt wird und die Summe aller Abweichungen normiert werden muß.

Über die Reduktion der Ionenenergie auf 50eV und die gleichzeitige Verkürzung der Sputterzeit in den Minutenbereich sind somit die bei der Sputterung mit mittleren Ionenenergien auftretenden Probleme bezüglich der chemischen Komposition der präparierten Schichten gelöst worden.

## 6.2.2 Morphologie der Oberfläche unter Variation der Sputterparameter

Abbildung 6.3a) zeigt bereits, daß sich die Rauigkeit und die Korrugation der Oberfläche für kleinere Ionenenergien stark verringern.

Im diesem Kapitel soll geklärt werden, in welchem Maße sich die quantitativen Strukturwerte der Morphologie sowie der qualitative Eindruck von den Oberflächen mit der Ionenenergie und der Sputterzeit verändern. Darüber hinaus wird untersucht, ob eine Homogenität der Sputterpräparation hinsichtlich der erzielten Oberflächenmorphologie über die gesamte Probenfläche gegeben ist.



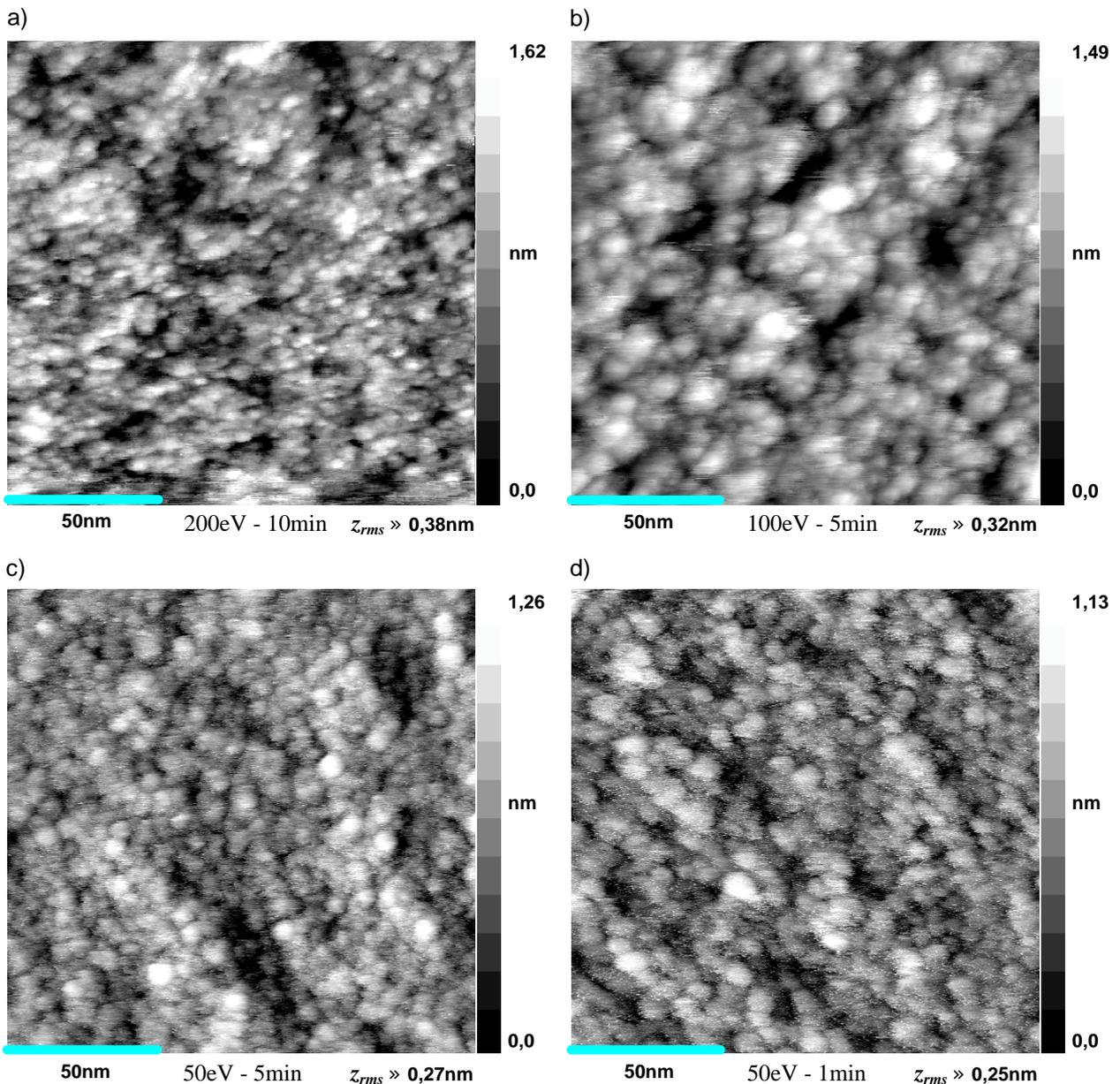
**Abbildung 6.7**

*UHV-STM Abbildungen von Sputteroberflächen – Variation der Ionenenergie und Sputterzeit : Übersichtsbilder*

Die zu den Proben gehörenden Ionenstromdichten sind : a)  $1000\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , b)  $650\mu\text{A}/\text{cm}^2$  und c,d)  $350\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Die qualitative und quantitative Veränderung der Oberflächenstrukturen fällt bei einer Ionenenergie- und Sputterzeit-Variation, wie in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 ersichtlich ist, nur gering aus. Die Unterschiede zu den „konventionell“ gesputterten sind hingegen groß. Die quantitativen Strukturwerte der ECR-gesputterten InAs-Oberflächen liegen um einen Faktor 10 niedriger, wie auch der Vergleich mit aktuellen Literaturdaten zeigt [Fro98]. Weiterhin treten die typischen Hügelstrukturen hier nicht sichtbar auf. Die in Abbildung 6.8c) und d) erkennbaren Strukturen sind zu klein um sie mit den Hügelstrukturen aus der Literatur zu identifizieren.

Bei der qualitativen Betrachtung ist zu berücksichtigen, daß nicht alle STM-Aufnahmen mit dem selben Tip gemacht werden konnten. Hierdurch ist eine Veränderung der Detailauflösungsgrenze zwischen den Bildern möglich. Durch nachfolgende AFM-Aufnahmen werden die UHV-STM



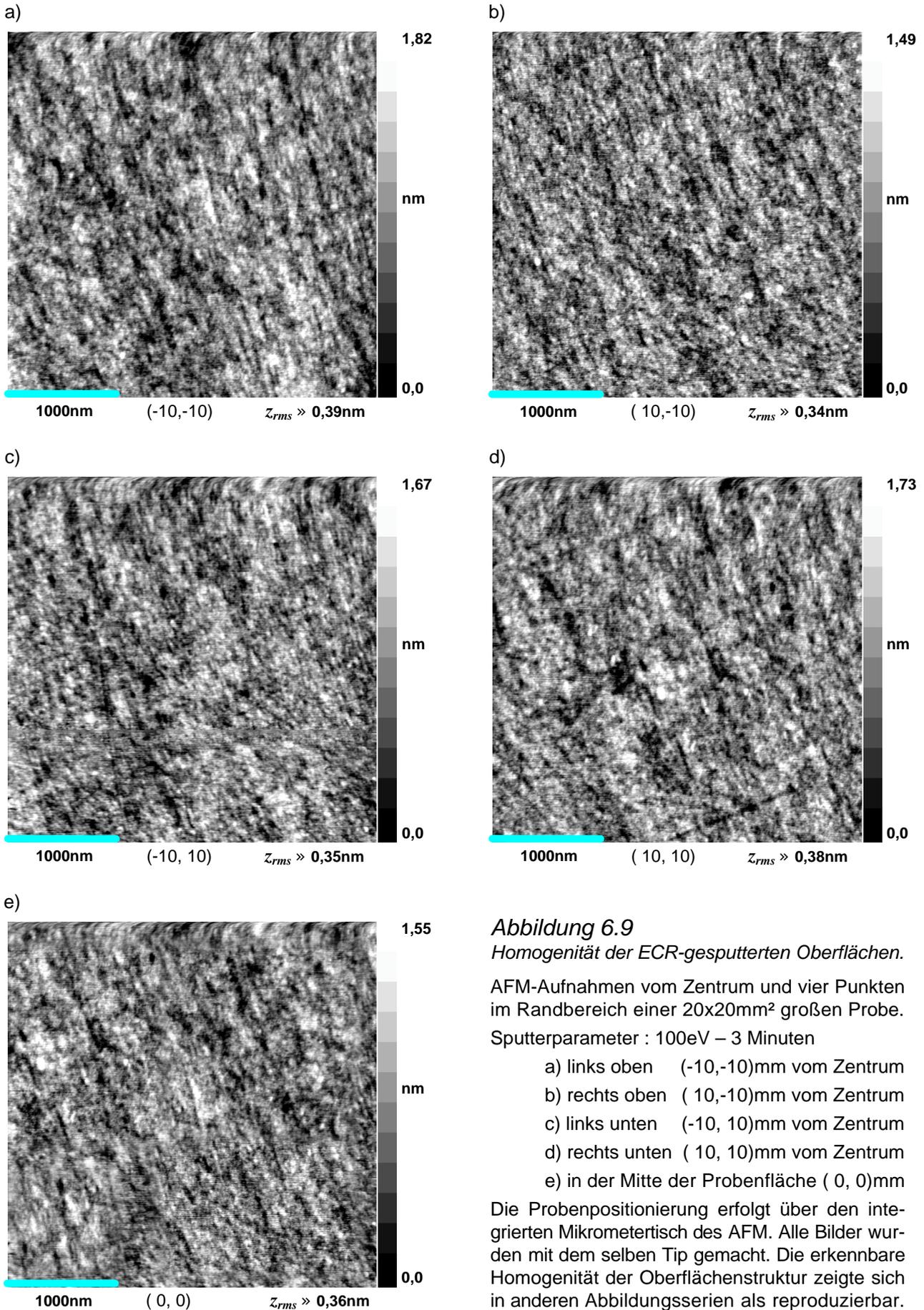
**Abbildung 6.8**

*UHV-STM Abbildungen von Sputteroberflächen – Variation der Ionenenergie und Sputterzeit : Detailauflösung*

Aus Gleichung (6.1) ergeben sich die folgenden Abtragstiefen : a) 240nm, b) 39nm, c) 10,5nm, d) 2,1nm.

Messungen bestätigt. Die hier direkt durch ECR-Sputterung mit Argon erreichten Rauigkeiten liegen in dem Bereich, der sonst nur durch eine N<sub>2</sub>-Nachsputterung (RIBE) erreicht wird (gemäß AFM-Messung) [Fro98]. Das Auflösungsvermögen bei hohen Vergrößerungen, wie in Abbildung 6.8 gezeigt, ist, bedingt durch die Geometrie der AFM-Spitzen, grundsätzlich geringer – siehe Tabelle 3 in Zusammenhang mit Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14.

In Kapitel 3.1.1 wurde die Wahl der planen Gitteroptik mit der konstanteren Ionenstromdichteverteilung  $j_{\text{ion}}(x, y)$  über die Probenfläche – siehe Abbildung 3.9b) – begründet. Eine Überprüfung der Strukturhomogenität über die gesamte Probenoberfläche anhand von AFM-Aufnahmen ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Da die Abbildungspunkte über einen Bereich  $\approx 20 \times 20 \text{ mm}^2$  gezielt verteilt werden mußten, konnte das UHV-STM für diese Untersuchung nicht eingesetzt werden.



**Abbildung 6.9**

*Homogenität der ECR-gesputterten Oberflächen.*

AFM-Aufnahmen vom Zentrum und vier Punkten im Randbereich einer 20x20mm<sup>2</sup> großen Probe.

Sputterparameter : 100eV – 3 Minuten

- a) links oben (-10,-10)mm vom Zentrum
- b) rechts oben (10,-10)mm vom Zentrum
- c) links unten (-10,10)mm vom Zentrum
- d) rechts unten (10,10)mm vom Zentrum
- e) in der Mitte der Probenfläche (0,0)mm

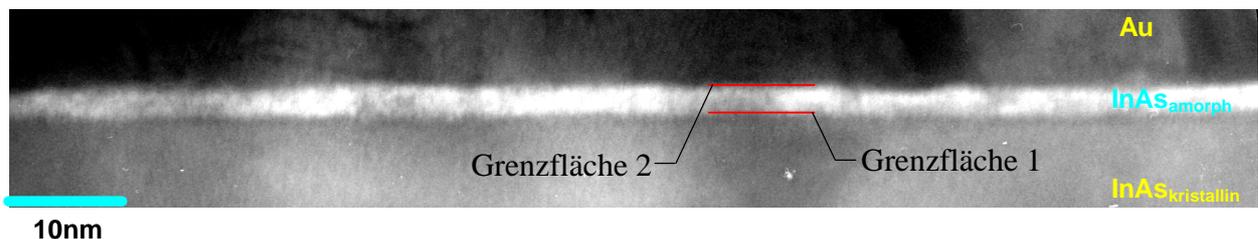
Die Probenpositionierung erfolgt über den integrierten Mikrometertisch des AFM. Alle Bilder wurden mit dem selben Tip gemacht. Die erkennbare Homogenität der Oberflächenstruktur zeigte sich in anderen Abbildungsserien als reproduzierbar.

Die Abbildung 6.9 zeigt eine Auswahl von Bildern, welche die Struktur einer mit 100eV drei Minuten gesputterte Probe in der Mitte, als auch in den äußersten Randbereichen wiedergeben. Das Erreichen der angestrebten großflächigen Homogenität wird sowohl durch den optischen Eindruck der Morphologie, als auch durch die im Rahmen der Meßgenauigkeit identischen Strukturwerte bestätigt.

Weitere Experimente zeigen, daß ECR-gesputterte Oberflächen auch bei nominell gleichen Prozeßparametern (Ionenenergie, Stromdichte, Zeit/ Dosis, Abstand) deutlich glatter sind, als die mit „konventionellen“ Ionenquellen präparierten. Der mögliche Grund könnte ein größerer Anteil von Neutralteilchen [Sch96] (mit geringeren Energien) im Strahlstrom der ECR-Ionenquellen sein.

### 6.2.3 Die amorphe Deckschicht - Dicke und Grenzflächenrauigkeit

Die bisherigen SPM-Bilder lassen noch keine Rückschlüsse auf eine durchgehend amorphe oder möglicherweise zumindest partiell kristalline beziehungsweise gestufte InAs(100)-Oberfläche zu. Hier bietet sich eine Untersuchung von Querschnitten (Präparation wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben) im TEM an. Abbildung 6.10 zeigt einen solchen Probenquerschnitt. Die amorphe Schicht ist deutlich zwischen dem kristallinen Substrat und der später aufgedampften Goldschicht zu erkennen.



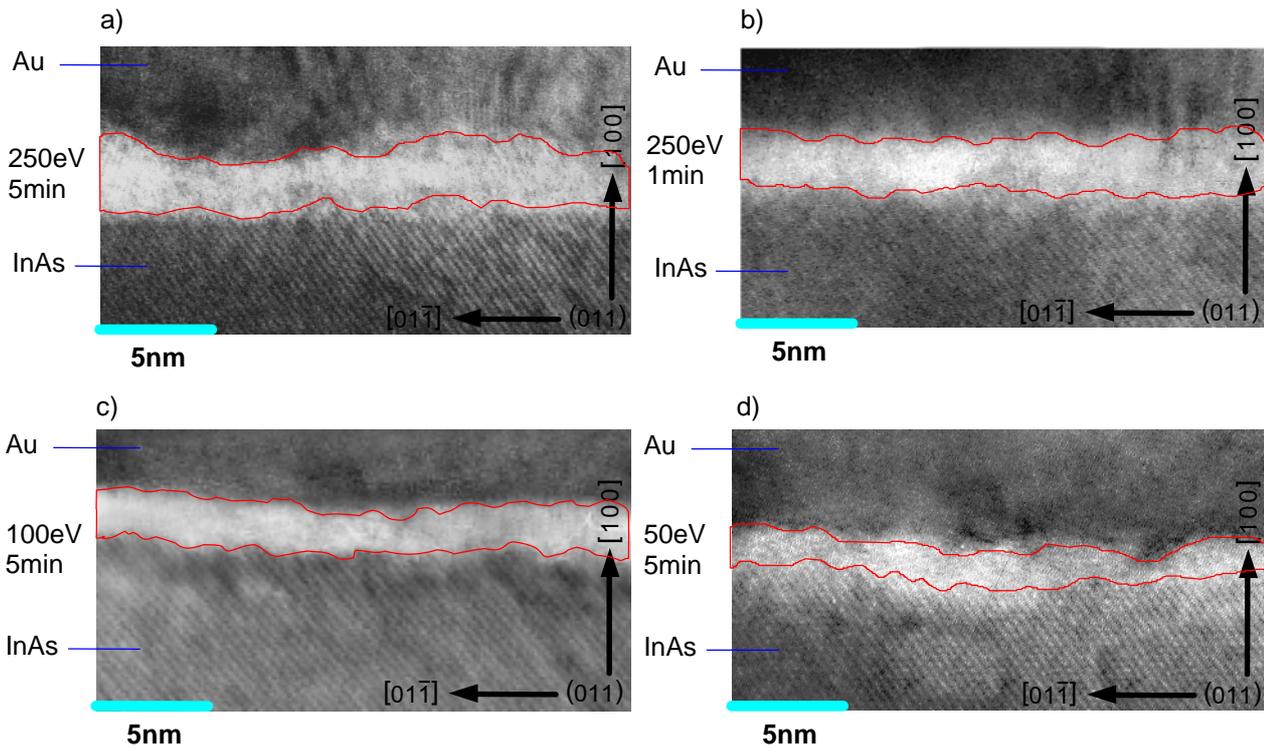
**Abbildung 6.10**

*Struktur und Ausdehnung einer durch Sputterung amorphen InAs-Oberflächen im TEM-Querschnittsbild.*

Die Prozeßparameter der Probe sind eine Ionenenergie von 250eV mit einer Sputterzeit von 5 Minuten. Durch die roten Linien werden die Grenzflächen zwischen 1. dem kristallinen und dem amorphen InAs sowie 2. zwischen dem amorphen InAs und der später aufgedampften Kontrastschicht aus Gold markiert.

Aus den vertikalen Strukturen der TEM-Bilder lassen sich eine Reihe weiterer quantitativer Strukturgrößen ermitteln. Dies ist zunächst die (mittlere) Dicke  $d_{amorph}$  der amorphen InAs-Deckschicht. Sie ergibt sich aus dem mittleren Abstand zwischen den beiden in Abbildung 6.10 bezeichneten Grenzflächen 1. zum kristallinen Substrat und 2. zur Kontrastschicht aus Gold. Als weitere bisher unzugängliche Größen können die Strukturwerte  $z_{rms}$  und  $\Delta z$  der 1. Grenzfläche bestimmt werden. Für eine Überprüfung der Vergleichbarkeit von SPM und TEM gemessenen Strukturwerten ist schließlich noch die 2. Grenzfläche von Interesse.

Um den Einfluß von Ionenenergie und Sputterzeit auf die Strukturwerte der amorphen Schicht zu untersuchen, wurden von vier Proben mit unterschiedlichen Sputterparametern Querschnitte hergestellt und diese im TEM betrachtet. Die Abbildung 6.11 zeigt exemplarische Bilder der Proben.



**Abbildung 6.11**

Vertikale Struktur von InAs(100)-Sputteroberflächen bei verschiedenen Ionenenergien – TEM Querschnittsbilder.

Die roten Linien zeigen den Verlauf der jeweiligen Grenzflächen. Das kristalline InAs-Substrat ist anhand der erkennbaren Gitternetzebenen vom Typ {111} gut von der amorphen Deckschicht zu unterscheiden.

**Tabelle 4**

Strukturwerte der amorphen InAs-Deckschicht nach ECR-Sputterung unter Variation der Ionenenergie

Die Auswertung erfolgte anhand von digitalisierten TEM-Bildern der Querschnittspräparierten Proben. Eine Zuordnung der Grenzflächen 1 und 2 bezüglich der vertikalen Schichtabfolge ist in Abbildung 6.10 gezeigt.

$E_{\text{Ionen}}$ [eV]	$t$ [min]	$d_{\text{amorph}}$ [nm]	$z_{\text{rms}}$ [nm]		$\Delta z$ [nm]	
			Grenzfläche 1	Grenzfläche 2	Grenzfläche 1	Grenzfläche 2
250	5	$2,5 \pm 0,4$	0,14	0,21	1,8	1,9
250	1	$2,4 \pm 0,4$	0,15	0,20	1,9	2,1
100	5	$1,9 \pm 0,4$	0,12	0,18	1,5	1,7
50	5	$1,6 \pm 0,3$	0,12	0,16	1,4	1,6

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse einer Auswertung von 23 TEM-Bildern der Grenzflächenstrukturen zusammengestellt.

Die Reduktion der Ionenenergie führt zu einer Verringerung der mittleren Dicke bei der amorphen Schicht sowie zu einer Abnahme der Grenzflächenrauigkeiten und der Korugationen. Ein Einfluß der Sputterzeit ist nicht festzustellen. Dieses Verhalten entspricht der Voraussage einer direkten Abhängigkeit der Zerrüttungstiefe ( $\equiv d_{\text{amorph}}$ ) von der mittleren Ionenreichweite  $R_V$

normal zur Oberfläche – siehe Seite 27. Eine Ionenreichweite  $R_V$  im Festkörper wird hierbei im wesentlichen durch die Einschubenergie  $E_{\text{Ion}}$  und die energieabhängigen Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten für elastische und inelastische Streuungen bestimmt [Akb97]. Hieraus folgt die monotone Zunahme von  $R_V$  mit  $E_{\text{Ion}}$ .

Eine zumindest lokale Reduktion der amorphen Schicht bis zu einem Punkt, an dem die kristalline Substratstruktur erkennbar ist, wurde nicht beobachtet. Die durchgehende Bedeckung wird auch durch RHEED-Experimente mit einer Elektronenenergie von 50keV bestätigt, welche, unabhängig von der Probenorientierung, keine klaren Beugungsmuster erkennen ließen.

Die per SPM gemessenen Korrugationswerte der Oberfläche stimmen mit denen der 2. Grenzfläche überein. Die SPM-Messungen weisen bei den Rauigkeiten Werte aus, die um einen Faktor 1,5 bis 2 über denen der TEM-Bilder liegen. Die tendenziell geringeren Rauigkeiteswerte der TEM-Messungen zeigten sich bereits bei den thermodesorbierten Proben [Dut98]. Unterschiede in den hier gemessenen SPM- und TEM-Werte können in den folgenden Punkten begründet liegen :

- SPM-Daten gehen auf die Vermessung von Flächen zurück, TEM-Daten auf die von Linie.
- die Bildausschnitte, welche für die Auswertungen herangezogen wurden, unterscheiden sich (Prinzip bedingt) um einen Faktor 20 bis 200. Eine Angleichung verschlechtert die Auswertbarkeit für mindestens eine der Mikroskopiearten.
- Die spezifischen Limitierungen der Abbildungsverfahren und der entsprechenden Bildauswertungsverfahren unterscheiden sich grundsätzlich voneinander.
- Eine Veränderung der amorphen Oberfläche zur Grenzschicht 2 durch das Aufdampfen der Goldschicht ist nicht gänzlich auszuschließen.

Diese vergleichsweise geringen Abweichungen in der Rauigkeitsmessung haben insgesamt keine Auswirkung auf die Ergebnisse der Untersuchung.

Die für die Oberflächenstruktur festgestellte großflächige Homogenität kann auch für die Dicke und Grenzflächenrauigkeit der amorphen Schicht postuliert werden, da eine Abhängigkeit von der Ionenstromdichte  $j_{\text{Ion}}$  nicht vorliegt. Gleiches gilt für die chemische Oberflächenkomposition.

### **Resümee :**

Mit der ECR Ionenquelle können durch die auch bei niedrigen Ionenenergien sehr hohen Abtragsraten InAs-Oberflächen von Rohwafern in kürzester Zeit ( $\approx$  Minuten) von allen Kontaminationen befreit werden. Die Stöchiometrie des InAs bleibt auch im Oberflächenbereich unverändert. Auf dem kristallinen Substrat entsteht eine amorphe Deckschicht mit einer mittleren Dicke kleiner als 2nm. Die (amorphe) Oberfläche weist eine Rauigkeit von  $z_{\text{rms}} \approx 0,3 \pm 0,1 \text{ nm}$  mit einer Korrugation  $\Delta z$  unter 2nm auf. Die entsprechenden Strukturwerte der Grenzfläche zum kristallinen Substrat liegen in beiden Fällen etwas niedriger. Variationen der Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$  wirken sich nur leicht auf die Schichtmorphologie aus. Änderungen von Sputterzeit  $t$  und Ionenstromdichte  $j_{\text{Ion}}$  zeigen für niedrige Energien  $E_{\text{Ion}} < 300 \text{ eV}$  keinen Einfluß auf die resultierende Gesamtstruktur. Bei einer geeigneten Wahl der Gitteroptik ist durch die annähernde Konstanz der Ionenstromdichte über die Strahlfläche eine homogene Struktur der gesamten gesputterten Oberfläche gewährleistet. Eine Vorbehandlung der Proben (ätzen, oxidieren, ... ) ist nicht erforderlich.

## 7 Vergleich der Methoden

Thermodesorption und ECR-Ionenstrahlätzen sind in der vorliegenden Form praktisch komplementäre Verfahren zur Präparation von definierten InAs(100)-Oberflächen mit speziellen Eigenschaften. Beide eignen sich gleichermaßen für den Einsatz im Experimental- und Technologiebereich.

### Resultierende Oberflächenstrukturen

Die thermische Desorption resultiert bei ausreichendem Arsengegendruck  $p_{As}$  immer in terrasierten, kristallinen InAs(100)-Oberflächen. Diese können, abhängig von der Vorbehandlung, der tatsächlichen Temperaturführung  $T(t)$  und dem Abbruchzeitpunkt, noch eine Restbedeckung  $q_{Ox}(t)$  mit epitaktisch orientierten  $In_2O_3$ -Kristalliten aufweisen; andere Kontaminationen kommen nicht vor. Bei der Sputterung mit ECR-generierten Argonionen niedriger Energie  $E_{Ion}$  verbleibt oberhalb des kristallinen InAs-Substrats eine glatte, kontaminationsfreie amorphe Deckschicht aus Indium und Arsen mit der Stöchiometrie kristallinen Indiumarsenids.

Die an einer quantitativen Oberflächenrauigkeit  $z_{rms}$  und Gesamtkorrugation  $\Delta z$  gemessenen optimalen Strukturwerte der Morphologie werden für die thermisch desorbierten Oberflächen bei Oxidrestbedeckungen  $q_{Ox}$  in einem Bereich von 2%-6% – abhängig von der Temperaturführung  $T(t)$  – und maximalen Heizraten  $dT/dt$  erreicht; der Arsengegendruck ist hierbei so hoch wie möglich zu wählen. Sputteroberflächen weisen die besten Strukturwerte bei den niedrigsten Ionenenergien  $E_{Ion}$  auf, die anlagenseitig eingestellt werden können; die Sputterzeit  $t$  ist dabei so weit auszuweiten, daß die erzielte Abtragstiefe größer als die Ausdehnung der Kontaminationsschicht ist. Ein weiterer quantitativer Strukturwert der Morphologie von Sputteroberflächen ist die Dicke der amorphen Deckschicht  $d_{amorph}$ . Diese wird ebenfalls für niedrigste Ionenenergien minimal.

Bei den thermodesorbierten Oberflächen wurden an realen Proben Strukturwerte von  $z_{rms} \approx 0,6\text{nm}$  und  $\Delta z \approx 2,0\text{nm}$  bei Heizkurven  $T(t)$  mit  $dT/dt < 5\text{K/s}$  und Restbedeckungen  $q_{Ox} \approx 5\%$  per SPM gemessen. Simulationen zeigen, daß diese Werte für Standardvorbehandlungen ( $t_{UV-O_3} \approx 10\text{min}$ ) mit  $dT/dt \geq 10\text{K/s}$  mindestens in einen Bereich von  $z_{rms} \lesssim 0,15\text{nm}$  und  $\Delta z \approx 2,0\text{nm}$  für  $q_{Ox} > 0$  beziehungsweise  $z_{rms} \lesssim 0,3\text{nm}$  und  $\Delta z \lesssim 2,0\text{nm}$  für  $q_{Ox} = 0$  verbessert werden können; dies sind Realwerte ohne Korrektur auf SPM-Abbildbarkeit. Die gesputterten Oberflächen weisen, gemittelt für die verwendeten Abbildungsverfahren SPM und TEM, bei nomineller Ionenenergie von  $E_{Ion} \approx 50\text{eV}$  Strukturwerte von  $z_{rms} \approx 0,26$  und  $\Delta z \approx 1,4\text{nm}$  auf. Die amorphe Deckschicht besitzt dabei eine Ausdehnung von  $d_{amorph} \approx 1,6\text{nm}$  bis zur Grenzfläche des kristallinen Substrates, dessen Strukturwerte liegen leicht unter denen der amorphen Oberfläche.

Der Homogenitätsgrad einer präparierten Struktur über die gesamte Oberfläche hängt bei den thermodesorbierten Proben naturgemäß maßgeblich von einer Gleichförmigkeit in der Temperaturverteilung parallel zur Oberfläche ab. Bei einer kombinierten Probenheizung aus Wärmestrahlung und Wärmefluß, wie im Fall der verwendeten MBE-Anlage, können merkliche Strukturunterschiede zwischen einzelnen Wärmezonen entstehen. Für die gesputterten Oberflächen sind, nahezu unabhängig von den Prozeßparametern, keine Abweichungen von einer idealen Homogenität der Gesamtstruktur meßbar. Dies ist im Einklang mit den theoretischen Voraussagen,

da nur die Ionenstromdichte  $j_{\text{Ion}}$  über die Probenfläche (leicht) variiert; diese hat aber gemäß der Untersuchung nur einen Einfluß auf die Abtragsrate, nicht auf die Oberflächenstruktur.

Eine zulässige Toleranz bezüglich der Prozeßparameter – Temperaturregelung  $\Delta T$ , Abbruchzeitpunkte  $\Delta t$  und Arsengegendruck  $p_{\text{As}}$  – hängt für die Thermodesorption stark von der zu erzielenden Struktur und Wahl der Temperaturführung  $T(t)$  ab. Die gesputterten Oberflächen zeigen nur eine geringe Strukturvariation unter Veränderung der Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$ , hauptsächlich steigt die Ausdehnung der amorphen Deckschicht an. Veränderung der Sputterzeit  $t$  und Ionenstromdichte  $j_{\text{Ion}}$  erweisen sich in weiten Bereichen als Prozeßunkritisch.

Ob eine geringe Restbedeckung mit  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Nanokristalliten die angestrebten günstigen elektronischen Eigenschaften einer  $\text{InAs}(100)$ -Kontaktfläche beeinflusst, ist noch ungeklärt. Die einzelnen Kristallite stellen für sich den Idealfall einer Kontaktierung mit der  $\text{InAs}(100)$ -Grenzfläche dar. Über die tatsächliche elektronischen Eigenschaften von  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Nanokristalliten ist bisher nichts bekannt. Bei der amorphen Deckschicht ist noch zu prüfen, ob diese die idealen elektronischen Kontakteigenschaften der kristallinen  $\text{InAs}(100)$ -Oberfläche besitzt.

## Apparativer und präparativer Aufwand

Die notwendigen apparativen Voraussetzungen für eine optimierte Thermodesorption bestehen in der Bereitstellung einer Vakuumanlage mit ausreichend hohem Arsengegendruck sowie in einer großflächig isothermen Probenheizung mit möglichst großen Heiz- und Kühlraten bei präziser Temperaturregelung. Eine naßchemische Ätzung und UV- $\text{O}_3$ -Oxidation vor Beginn der thermischen Desorption ist unerlässlich. Die eigentliche Prozeßführung der ersten (bis  $450^\circ$ ) und zweiten Desorptionsphase erfolgt mit automatischer Temperaturregelung  $T(t)$ . Methoden zur in situ Kontrolle der Restoxidmenge mit ausreichender Sensitivität und Reaktionszeiten sind nicht bekannt. Die ECR-Ionenquelle ist zum Einbau in bestehende Anlagen kommerziell erhältlich. Proben können ohne Vorbehandlung innerhalb von Minuten präpariert werden.

## Verbleibende Optimierungsmöglichkeiten

Die Oxidationszeit ist maßgeblich für die Ausgangsstruktur des  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Durch Verkürzung auf eine minimal notwendige Zeit  $t_{\text{UV-O}_3} < 10\text{min}$  sollte es möglich sein, die Gesamtoxidmenge zu reduzieren und das für die Desorption entscheidende Verhältnis von Kantenbereich zu Volumen der Kristallite zu maximieren. Hierdurch kann über die dann schneller abfallende Strukturfunktion der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption  $S(N,t)$  besonders für die oxidfreien Oberflächen eine Verbesserung der Oberflächenmorphologie erreicht werden.

Bei der Sputterung besteht das verbleibende Ziel in der weiteren Reduktion der amorphen Deckschicht. Dies kann durch eine Optimierung des Einfallswinkels der Ionen erreicht werden. Weiterhin bietet die Gitteroptik noch Ansatzpunkte zur Minimierung in der Energieverbreiterung der Ionen sowie zur Absenkung der Grenzenergie ohne Gitterabtrag. Alternative Sputtergase stellen einen möglichen Übergang zu RIBE bzw. CAIBE Prozessen dar.

Schlußendlich sind die für beide Verfahren gefundenen Ergebnisse auf verwandte Halbleiter wie  $\text{InSb}$  oder  $\text{InP}$  übertragbar, da die grundsätzlichen Problemstellungen der Präparation identisch sind.

## 8 Zusammenfassung

Um elektronische Elemente herstellen zu können, die das gesamte Potential des Indiumarsenids ausschöpfen, wurden Präparationsmethoden gesucht, die möglichst ideale, wohl definierte, Oberflächen als Ausgangsbasis für eine anschließende Kontaktierung erzeugen. Zunächst wurde gezeigt, daß durch die Reaktivität der InAs-Oberfläche zumindest der letzte Schritt unter Ultrahochvakuum Bedingungen erfolgen muß. Von den grundsätzlich verbliebenen Präparationsmethoden wurde der Materialauftrag wegen der hohen apparativen Anforderungen und das Spalten aufgrund der Beschränkung auf polare Kristallflächen geringer Ausdehnung von den Untersuchungen ausgenommen.

Bei der zunächst durchgeführten thermischen Desorption zeigte sich anhand von XPS-Untersuchungen, daß die langkettigen Kohlenstoffverbindungen vollständig erst bei Temperaturen desorbieren, bei denen bereits eine starke Arsenverarmung der Oberfläche vorliegt. Die Notwendigkeit eines Arsengegendruckes zur Unterbindung einer frühzeitigen Arsenverarmung konnte auch rechnerisch gezeigt werden. Ebenso der direkte Einfluß des Arsengegendruckes auf die Desorptionsraten und damit den Materialabtrag des InAs-Substrates. Von einer Vorbehandlung mit naßchemischen Ätzen und einer Bestrahlung mit Ultraviolettem Licht unter Sauerstoffspülung konnten zwei günstige Aspekte nachgewiesen werden. Zum einen die Zerlegung der langkettigen Moleküle, wodurch die spezifischen Desorptionstemperaturen drastisch abnehmen. Zum anderen die Möglichkeit, über die Bestrahlungszeit die Ausdehnung und Struktur der so entstehenden oxidhaltigen Schicht gezielt einstellen zu können. Diese oxidhaltige Oberflächenschicht definiert die Ausgangsstruktur der nachfolgenden thermischen Behandlung im UHV.

Die Kombination der unterschiedlichen Analysemethoden führte direkt auf die Erstellung eines qualitativen Gesamtdesorptionsmodells. Dieses besagt, daß in einer ersten Phase alle Kohlenstoffverbindungen desorbieren. In einer zweiten Phase bis 450°C findet die Desorption der Oxide bei gleichzeitiger Umwandlung der Schichtstruktur statt. Die dann einzig verbliebene Verbindung auf dem InAs ist  $\text{In}_2\text{O}_3$ , welches in Form von homogen über die Oberfläche verteilten Kristalliten in epitaktischer Orientierung zum InAs(100) vorliegt. Die Desorption dieser  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Nanokristallite und des InAs-Substrates stellt die dritte Phase dar. Von den  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalliten konnte gezeigt werden, daß diese in keinem Desorptionszustand laterale Anisotropien bezüglich der Kristallrichtungen des Substrates aufweisen. Eine in situ Überwachung der Oberfläche per RHEED, um den Desorptionspunkt des  $\text{In}_2\text{O}_3$  zu finden, erwies sich als ineffizient.

Für die notwendige Aufklärung des Desorptionsverhaltens der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite mußte aufgrund der Toleranzen in den Messungen absoluter Proben Temperaturen ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Hierzu wurden Proben mit monotonen Temperaturgradienten präpariert; die lokalen Temperaturverläufe  $T(p,t)$  wurden berechnet. Aus den direkten Abbildungen der Oberflächenstrukturen per AFM zeigte sich eine Abnahme der Kristallitdichte  $N_{ox}$  mit dem Abstand  $p$  auf der Probe. Die erforderliche Präzision in der Positionierung der Meßpunkte auf 50µm über den gesamten Probenbereich wurde durch die spezielle Konstruktion des AFM mit dem eigens entwickelten Röhrens scanner erreicht. Ausgehend von einem einfachen Desorptionsmodell, bei

dem die einzelnen Kristallite als „quasi-Teilchen“ betrachtet werden, folgten hieraus semiempirische Parameter der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallitdesorption. Um den tatsächlichen Desorptionsprozeß an einzelnen Kristalliten aufklären zu können, sind detaillierte Kenntnisse über die Veränderung der Dimensionen (Höhe, Durchmesser und Form) während der Desorption notwendig. Diese sind aber weder mit den Rasterelektronenmikroskopen, wie in einem Kapitel gesondert gezeigt, noch mit einem der anderen Meßverfahren direkt zugänglich. Weiterhin wurde in diesem Zusammenhang gezeigt, daß die Abbildung von Nanostrukturen mit Rasterelektronenmikroskopen prinzipbedingt immer Abweichungen unbekannter Größe von den realen Strukturen aufweisen. Diese durch Faltung von Probe und Sensorgeometrie bedingten Abweichungen können nicht durch eine Entfaltung der Bilddaten eliminiert werden. Bestehen jedoch Annahmen über die vorliegenden Strukturen, so können SPM-Abbildungen unter Vorgabe einer Sensorgeometrie exakt simuliert werden. Die Grundlagen einer solchen Simulation wurden dargelegt. Untersuchungen beliebiger Desorptionsproben zeigten eine systematische Korrelation der Kristallitdichte  $N_{\text{ox}}$  (STM/AFM gemessen) mit dem Gesamtoxidvolumen  $V_{\text{ox}}$  (XPS gemessen). Über diese Kopplung konnte mittels einer Simulationsserie mit variablen Desorptionsmodi und variablen Ausgangsformen der Kristallite über den Vergleich mit den AFM gemessenen Strukturen die wahrscheinlichste Kombination identifiziert werden. Alle gefundenen Werte der Simulationsparameter lagen innerhalb ihrer empirischen Erwartungsbereiche und sind im Einklang mit Plausibilitätsbetrachtungen, die unabhängig von den für die Simulation gemachten Voraussetzungen gelten.

Ausgehend von einer zehnmütigen UV- $\text{O}_3$  Oxidationszeit ergab sich, daß die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite zum Desorptionsbeginn eine mittlere Höhe von 2,25nm und einen mittleren Durchmesser von 26nm aufweisen. Die entsprechende Oberflächenbedeckung beträgt 0,42. Als Desorptionsmodus wurde gefunden, daß bei Temperaturen unter 800°C an den freien Kanten der Kristallite stattfindet. Ein quantitatives Modell zur Beschreibung der lagenweisen Desorption von InAs mit nanokristalliner  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bedeckung wurde aufgestellt und Energieparametern  $k_{\text{In}_2\text{O}_3}$  und  $E_{\text{In}_2\text{O}_3}$  sowie eine Strukturfunktion  $S(V_{\text{In}_2\text{O}_3})$  des Desorptionsmodus abgeleitet. Ausgehend hiervon wurden Desorptionssimulationen und Abbildungssimulationen der Gesamtstruktur ( $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite auf InAs(100)) für bekannte Proben durchgeführt. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit realen Meßwerten (XPS und SPM) erfolgte eine Erweiterung der Simulation auf Temperaturverläufe, die experimentell nicht mit der erforderlichen Präzision zugänglich waren. InAs-Oberflächen mit möglichst geringer Rauigkeit werden bei einer Restoxidbedeckung von 2-6% gefunden.

Über eine gezielte Temperaturführung  $T(t)$  können somit, für gegebene Oxidationszeiten  $t_{\text{UV-O}_3}$  und Arsengedrucke  $p_{\text{As}}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ -InAs(100)-Oberflächenstrukturen „nach Maß“ hergestellt werden. Dieser Punkt ist von vornehmlichem Interesse bei Untersuchungen, die auf den tatsächlichen Einfluß der Grenzflächenstruktur auf die elektronischen Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Kontakten im Allgemeinen abzielen. Gerade bei den speziellen Eigenschaften des Indiumarsenids besteht hier noch Klärungsbedarf. Dies gilt in besonderem Maße für Strukturen, die auf eine Anwendung des Proximityeffektes der Supraleitung abzielen. Eine gezielte Variation der reinen Morphologie von Grenzflächen ohne gleichzeitige (zufällige) Veränderung der chemischen und kristallinen Struktur des InAs ist eine Grundvoraussetzung zur Optimierung von Kontaktflächen.

Bei den Untersuchungen zur nicht reaktiven Sputterpräparation mit Argon wurden grundsätzliche Unterschiede zwischen den präparierten Oberflächen mit „herkömmlichen“ Ionenquellen und der arbeitsgruppeneigenen ECR-Ionenquelle bei nominell gleichen Prozeßparametern festgestellt.

Durch den Umstand, daß die ECR-Quelle bereits bei mittleren Ionenenergien ( $\leq 800\text{eV}$ ) deutlich glattere Oberflächen erzeugt und eine Reduktion der Ionenenergien bis auf  $20\text{eV}$  möglich ist, wurde für die eigentliche Untersuchung nur die ECR-Quelle verwendet. Das zwischenzeitlich festgestellte Problem der Deposition von Gittermaterial auf der Probe konnte durch angepaßte Potentiale in der Gitteroptik eliminiert werden. Die hieraus resultierende Verbreiterung des Energiespektrums zeigte keine negative Auswirkung auf die Qualität der Oberflächen.

Um die Parametereinflüsse systematisch betrachten zu können, wurde nur unter einem festen Winkel von  $60^\circ$  zur Oberflächennormalen eingeschossen. Für die Aufrechterhaltung der Stöchiometrie des InAs auch in den obersten Lagen erwies es sich gemäß der XPS Messungen als ausreichend, die Ionenenergie in einen Bereich unter  $250\text{eV}$  abzusenken.

Eine direkte Messung der Abtragsrate  $\Delta z(t)$  an einer speziell präparierten Probe ermöglichte die Bestimmung deren funktionaler Abhängigkeit von den freien Prozeßparametern  $E_{\text{Ion}}$ ,  $j_{\text{Ion}}$  und  $t$ . Hieraus ließ sich ableiten, daß die notwendige Sputterzeit auch bei Ionenenergien unter  $100\text{eV}$  bis auf eine Minute reduziert werden kann, ohne daß Reste der Kontaminationsschicht des Rohwafers zurückbleiben. Dies wurde auch anhand von Probenserien mit nominellen Ionenenergien von  $50\text{eV}$  bei abnehmender Sputterzeit bis hinunter zu 60 Sekunden direkt bestätigt.

Bei der Morphologie der direkten Oberfläche zeigte sich für Ionenenergien kleiner als  $300\text{eV}$  eine nur geringe Abhängigkeit von den Prozeßparametern  $E_{\text{Ion}}$ ,  $j_{\text{Ion}}$  und  $t$ . Die entsprechenden quantitativen Strukturwerte Korrugation  $\Delta z$  und Rauigkeit  $z_{\text{rms}}$  wurden sowohl per SPM direkt von den Oberflächen, als auch über TEM-Untersuchungen an Probenquerschnitten ermittelt. Die mit TEM gemessenen Rauigkeitswerte  $z_{\text{rms}}$  liegen dabei immer unter denen der SPM Messungen, wohingegen die Werte der Korrugation  $\Delta z$  bei beiden Verfahren gleich ausfallen. Für  $E_{\text{Ion}} \leq 100\text{eV}$  beträgt die Oberflächenrauigkeit  $z_{\text{rms}} \approx 0,18\text{nm}$  (TEM) bzw.  $0,35\text{nm}$  (SPM) und die Korrugation  $\Delta z \approx 1,6\text{nm}$ . Dies liegt in einem Bereich, der nach Literaturdaten sonst nur durch reaktive Sputterverfahren erreicht wird. Als variabler Strukturfaktor erwies sich die amorphe Deckschicht. Für deren Ausdehnung  $d_{\text{amorph}}$  konnte, in Übereinstimmung mit der theoretischen Modellvorstellung, ein monotoneres Verhalten bezüglich der Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$  gemessen werden. Bei nominellen Ionenenergien  $E_{\text{Ion}} \leq 100\text{eV}$  liegt die mittlere Dicke der amorphen Deckschicht unter einem Nanometer. Die in Querschnitten von Proben mit dem TEM zugängliche Grenzfläche zum kristallinen InAs weist hierbei in allen Fällen eine etwas geringere Rauigkeit  $z_{\text{rms}}$  und Korrugation  $\Delta z$  auf, als die direkte amorphe Oberfläche.

Für die Gesamtstruktur der gesputterten Oberfläche ist bei Beibehaltung eines festen Einfallswinkels nur die Ionenenergie ein relevanter Prozeßparameter ist. Ionenstromdichte und Sputterzeit betreffen nur in die Abtragsrate. Dies zeigt sich auch in der großflächigen Homogenität der präparierten Oberfläche, die in AFM Abbildungen direkt nachgewiesen werden konnte.

Es ist weiterhin zu erwarten, daß über eine Variation des Einfallswinkels zumindest die Dicke der amorphen Deckschicht bei den gegebenen Ionenenergien noch weiter reduziert werden kann.

## 9 Quellenverzeichnis

- [Akb97] M. Akbulut et al.  
*Surface Science Reports – Sputtering*  
Surface Science Reports Vol. 28 (1997), 177-245
- [Alb94] O. Albrektsen, H.W.M. Salemik, K.A. Mørch, A.R. Thölen  
*Reliable tip preparation for high-resolution scanning tunneling microscopy*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 12 (1994), 3187-3190
- [And82] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern  
*Electronic properties of two-dimensional systems - Reviews of Modern Physics 54*  
Rev. Mod. Phys. Vol. 54 (1982), 437-672
- [Ant00] R. Anton, Th. Wiegner, W. Naumann, M.Liebmann, Chr. Klein, Chr. Bradley  
*Design and performance of a versatile, cost-effective microwave electron cyclotron resonance plasma source for surface and thin film processing*  
Review of Scientific Instruments Vol. 71 (2000), 1177-1180
- [Arn95] J.C. Arnault, C. Templier, J. Delafond, S. Bouffard, H. Garem  
*TEM and AFM study of gold thin film nucleation and growth*  
Surface and Coatings Technology Vol. 71 (1995), 45-52
- [Ave91] R. Aeverbeck, H. Riechert, H. Schlötterer  
*Oxide desorption from InP under stabilizing pressure of P<sub>2</sub> and As<sub>4</sub>*  
Appl. Phys. Lett. Vol.59 (1991), 1732-1734
- [Bae94] H.D. Baehr, K. Stephan  
*Wärme- und Stoffübertragung*  
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, NewYork 1994
- [Bar92] A. Bartos, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda  
*Refinement of Atomic Positions in Bixbyite Oxides Perturbed Angular Correlation Spectroscopy*  
Acta Cryst. B Vol.49 (1993), 165-169
- [Beh83] R. Behrisch  
*Sputtering by Particle Bombardment II: Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (1983)
- [Beh96] J. Behrend, M. Wassermeier, K.H. Ploog  
*Different As desorption behaviour at step edges on InAs(001) and GaAs(001) surfaces*  
Surface Science Vol. 372 (1997), 307-311
- [Bel96] G.R. Bell, C.F. McConville  
*Plasmon excitations and accumulation layers in heavily doped InAs(001)*  
Phys. Rev. B. Vol. 54 (1996), 2654-2661
- [Ber64] C.N. Berglund, W.E. Spicer  
*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*  
Phys. Rev. A Vol. 136 (1964), 1030-1064
- [Ber94] N. Bertru, Y. Bacquet, M. Nouaoura, L. Lassabatere  
*UV-O<sub>3</sub> preparation of InAs(100) surfaces prior to MBE growth*  
Applied Surface Science Vol. 74 (1994), 331-336

- [Bes92] M. Bessland, P. Louis, Y. Robach, J. Joseph, G. Hollinger, D. Gallet, P. Victorovitch  
*Growth of Passivating UV/Ozone Oxides on InP - Correlations between chemical composition and interfacial electrical properties*  
Appl. Surf. Sci. Vol. 56-58 (1992), 846-854
- [Bet82] H. Bethge, J. Heydenreich  
*Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (1982)
- [Bie87] D.K. Biegelsen, F.A. Ponce, J.C. Tramontana, S.M. Koch  
*Ion milled tips for scanning tunneling microscopy*  
Appl. Phys. Lett Vol. 50 (1987), 696-698
- [Bie89] D.K. Bieglesen, F.A. Ponce, J.C. Tramontana  
*Simple ion milling preparation of <111> tungsten tips*  
Appl. Phys. Lett. Vol. 54 (1989), 1223-1225
- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel  
*Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*  
Phys. Rev. Lett. Vol. 49 (1982), 57-60
- [Bin85] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber  
*Atomic Force Microscope*  
Phys. Rev. Lett. Vol. 56 (1996), 930-933
- [Bin86] G. Binnig, D.E. Smith  
*Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*  
Rev. Sci. Instrum. Vol. 57 (1986), 1688-1689
- [Blu94] H. Blum, U.D. Schwarz, F. Herrmann, P. Paufler  
*Study of the Influence of Native Oxide Layers on Atomic Force Microscopy of Semiconductor Surfaces*  
Appl. Phys. A Vol. 59 (1994), 23-27
- [Bry87] P.J. Bryant, H.S. Kim, Y.C. Zheng, R. Yang  
*Technique for shaping tunneling microscope tips*  
Rev. Sci. Instrum. Vol. 58 (1987), 1115-1116
- [Bry93] Z.H. Lu, B. Bryskiewicz, J. McCaffrey, Z. Wasiewski, M.J. Graham  
*Ultraviolet-ozone oxidation for GaAs(100) and InP(100)*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 11 (1993), 2033-2037
- [Cas99] H.C. Casey  
*Devices for Integrated Circuits – Silicon and III-V Compound Semiconductors*  
John Wiley & Sons Inc. (1999)
- [Cha92] J. Chastain, C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder  
*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*  
Perkin-Elmer Corporation, Minnesota (1992)
- [Che90] C.J. Chen  
*Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy*  
Phys. Rev. Lett. Vol. 65 (1990), 448-451
- [Che92] C.J. Chen  
*Electromechanical deflection of piezoelectric tubes with quartered electrodes*  
Appl. Phys. Lett. Vol. 60 (1992), 132-134

- [Chi00] P.R.N. Childs, J.R. Greenwood, C.A. Long  
*Review of temperature measurement*  
Review of scientific instruments Vol. 71 (2000), 2959-2978
- [Chi11] C.D. Child  
*Discharge from hot CaO.*  
Phys. Rev. Vol.32 (1911), 492-511
- [Crc95] D.R. Lide  
*Handbook of chemistry and physics 75<sup>TH</sup> Edition*  
CRC Press Edition 1913-1995
- [Dec00] A. Efimov  
*DECONVO - Image deconvolution software based algorithms published in paper by J.S. Villarrubia*  
Silicon-MDT Ltd 2000
- [Dig95] Digital Instruments  
*Deflection Mode Cantilever for use with the standard AFM, MMAFM and Dimension Series SPMs*  
Digital Instruments Santa Barbara, Cantilever Data Sheet (1995)
- [Dow93] H. Downar  
*Entwicklung eines supraleitenden Bauelementes zur Steuerung kritischer Ströme*  
Dissertation Konstanz 1993 – Hartung-Gorre Verlag Konstanz
- [Dut98] A. Dutschke  
*Präparation und Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Oxidschichten auf InAs(100)-Oberflächen*  
Diplomarbeit Hamburg 1998
- [Egg96] H. Eggers  
*Herstellung und Charakterisierung von Lateralstrukturen in Schichtquerschnitten*  
Dissertation Hamburg 1996 – Shaker Verlag Aachen 1997
- [Eke95] M.J. Ekenstedt, H. Yamaguchi, Y. Horikoshi  
*Indium desorption from InAs surfaces and its dependence on As coverage*  
Appl. Phys. Lett. Vol 67 (1995), 3948-3950
- [Els85] N. Elsner  
*Grundlagen der Technischen Thermodynamik*  
Akademie-Verlag Berlin 1985
- [End92] R. Enderlein, A. Schenk  
*Grundlagen der Halbleiterphysik*  
Akademie Verlag GmbH, Berlin 1992
- [Fin98] T. Finnberg  
*Photoelektronenspektroskopie an InAs(100)-Oberflächen und Nb/InAs(100)-Kontakten*  
Diplomarbeit Hamburg 1998
- [Flü88] M. Flüeli, R. Spycher, P.A. Stadelmann, P.A. Buffat, J-P. Borel  
*The structure determination of small gold particles by high-resolution electron microscopy (HREM): image simulation and observations*  
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93 Vol.2 Chap. 8 (1988), 309-310
- [Fog96] E. Fograssy, D. Geohegan, M. Stuke  
*Laser Ablation - Proceedings of Symposium*  
Third International Conference on Laser Ablation, Amsterdam (1996)

- [Fox78] C.T. Foxon, B.A. Joyce  
*Molecular beam epitaxy*  
Acta Electronica Vol. 21 (1978), 139-150
- [Fra98] T. Franke, P. Kreuzer, Th. Zacher, W. Naumann, R. Anton  
*In Situ RHEED, AFM and REM investigations of the surface recovery of MBE-grown GaAs(001)-layers during growth interruptions*  
Journal of Crystal Growth Vol. 193 (1998), 451-459
- [Fro98] F. Frost, A. Schindler, F. Bigl  
*Ion beam smoothing of indium-containing III-V compound semiconductors*  
Applied Physics A Vol. 66, Materials Science & Processing (1998), 663-668
- [God97] A. Godefroy, S. Ababou, B. Lépine, A. Guivarc'h, G. Jézéquel  
*X-ray and UV photoelectron spectroscopy of oxide desorption from InP under As<sub>4</sub> and/or Sb<sub>4</sub> overpressures: exchange reaction As ↔ Sb on InP surfaces*  
Journal of Crystal Growth Vol. 179 (1997), 349-355
- [Gol90] K.W. Goller  
*Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage und Untersuchung des orientierten Schichtwachstums von GaAs- und AlGaAs- Verbindungshalbleiterkristallen*  
Dissertation Hamburg 1990
- [Gor93] A.A. Gorbunov, B. Wolf  
*The use of silver tips in scanning tunneling microscopy*  
Rev. Sci. Instrum. Vol. 64 (1993), 2393-2394
- [Gra94] S. Grafström, J. Ackermann, T. Hagen, O. Probst  
*Analysis of lateral force effects on the topography in scanning force microscopy*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 12 (1994), 1559-1564
- [Gre98] J. Gregorio, C. Labanda, S.A. Barnett  
*Damage-free cleaning of Si(001) using glancing-angle ion bombardment*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 16 (1998), 1885-1890
- [Gün99] S. Günter  
*TEM-Charakterisierung von Indiumarsenid HEMT-Strukturen auf Galliumarsenid-Substraten*  
Diplomarbeit Hamburg 1999
- [Hag95] H. Hagedorn  
*Ionen unterstütztes Aufdampfen von Yttrium- und Ytterbiumfluorid*  
Dissertation Hamburg 1995
- [Hah95] T. Hahn  
*International Tables for Crystallography, Vol. A*  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 1995
- [Han92] W. Hansen, U. Merkt, J.P. Kotthaus  
*Electrons in laterally periodic nanostructures*  
Semicond. and Semimet. Vol. 35 (1992), 279-380
- [Han98] M. Hannß  
*Entwicklung eines Scanners für größere Proben und rasterkraftmikroskopische Untersuchung an InAs(100) zur Oxiddesorption*  
Diplomarbeit Hamburg 1998
- [Han98b] M. Hannß, W. Naumann, R. Anton  
*Performance of a Tilt-Compensating Tube Scanner in Atomic Force Microscopy*  
Scanning Vol. 20 (1998), 501-507

- [Har92] W. Hanrieder, R. Mock, H. Meixner  
*The whip motion of ultra-thin tunneling tips*  
Ultramicroscopy Vol. 42-44 (1992), 169-179
- [Hen91] M. Henzler, W. Göpel  
*Oberflächenphysik des Festkörpers*  
B.G. Teubner Verlag Stuttgart 1991
- [Her97] F. Herrmann  
*Elektronische und morphologische Eigenschaften dünner Gold- und Niobkontakte auf molekularstrahlepitaktisch gewachsenem Galliumarsenid(100)-Oberflächen*  
Dissertation Hamburg 1997
- [Hes97] C. Heske  
*Interactions at surfaces and interfaces of compound semiconductors*  
Dissertation Würzburg 1996 - Shaker Verlag Aachen 1997
- [Hey94] C. Heyn  
*Untersuchung zur Kinetik der Abscheidung von Ga und AlGaAs mit dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie*  
Dissertation Hamburg 1994
- [Hol93] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry  
*Oxides on GaAs and InAs surfaces: An X-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers*  
Physical Review B Vol. 49 (1993), 159-167
- [Hop95] L.C. Hopkins, J.E. Griffith, L.R. Harriott  
*Polycrystalline tungsten and iridium probe tip preparation with a Ga<sup>+</sup> focused ion beam*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 13 (1995), 335-337
- [Iba90] H. Ibach, H. Lüth  
*Festkörperphysik : Einführung in die Grundlagen 3.Auflage*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (1990)
- [Ibe90] J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella  
*On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*  
J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 8 (1990), 3570-3575
- [Jac91] A.G. Jackson  
*Handbook of Crystallography : for Electron Microscopists and Others*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (1991)
- [Jac97] A. Jackson, P. Pinsukanjana, L. Coldren, A. Gossard  
*Monitoring Ga and In desorption and In surface segregation during MBE using atomic absorption*  
Journal of Crystal Growth Vol. 175 (1997), 244-249
- [Jun95] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson  
*Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope*  
Appl. Phys. Lett Vol. 66 (1995), 3627-3629
- [Jun95b] T. Junno, S. Anand, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson  
*Contact mode atomic force microscopy imaging of nanometer-sized particles*  
Appl. Phys. Lett Vol. 66 (1995), 3295-3297

- [Jun96] B. Junno, S. Jeppesen, M.S. Miller, L. Samuelson  
*A comparison of RHEED reconstruction phases on (100) InAs, GaAs and InP*  
Journal of Crystal Growth Vol. 164 (1996), 66-70
- [Jun97] D. Junkereit  
*Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen an InAs(100)-Oberflächen und Nb/InAs(100)-Kontakten*  
Diplomarbeit Hamburg 1997
- [Kai84] N. Kaiser  
*Crystallisation of amorphous antimony films*  
Thin Solid Films Vol. 116, (1984), 259-265
- [Kai89] K. Kaiser, K. Hauptmann, W. Schäfer  
*Halbleitertechnologie Stand und Entwicklungstendenzen*  
Hüthing Buch Verlag Heidelberg
- [Kel86] M.J. Kelly, C. Weisbuch  
*The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1986)
- [Kel95] M.J. Kelly  
*Low dimensional semiconductors : materials, physics, technology, devices*  
Oxford University Press, first edition (1995)
- [Kit99] S. Kitching, P.M. Williams, C.J. Roberts, M.C. Davies  
*Quantifying surface topography and scanning probe image reconstruction*  
Journal of Vacuum Science and Technology B Vol. 17 (1999), 273-279
- [Kle99] Chr. Klein  
*Präparation von in-situ geätzten und MBE-überwachsenen (Al)GaAs-Quantendrähten sowie deren Charakterisierung mittels Ferninfrarot-Spektroskopie*  
Dissertation Hamburg 1999
- [Kös95] P. Köster  
*Untersuchung zur Quantitativen Reibungskraftmikroskopie*  
Diplomarbeit Hamburg 1995
- [Kre86] H.J. Kreuzer, Z.W. Gortel  
*Physisorption Kinetics*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1986)
- [Kre98] P. Kreutzer, Th. Zacher, W. Naumann, T. Franke, R. Anton  
*Comparative REM and AFM investigations of the surface recovery of MBE-grown GaAs(001)-layers during annealing*  
Ultramicroscopy Vol. 76 (1999), 107-114
- [Lam88] N.Q. Lam  
*Ion bombardment Effects on the near-surface composition during sputter profiling*  
Surface and interface analysis Vol. 12 (1988), 65-77
- [Lan82] Landolt-Börnstein  
*Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Band III/17a - Halbleiter*  
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1982
- [Lau97] D. Lauter  
*Rastertunnel- und Reflexionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur Molekularstrahlepitaxie von GaAs(001)-Kristalloberflächen*  
Dissertation Hamburg 1997 - Shaker Verlag Aachen 1997

- [Lem90] H. Lemke, T. Göddenhenrich, H.P. Bochem, U. Hartmann, C. Heiden  
*Improved microtips for scanning probe microscopy*  
Rev. Sci. Instrum. Vol. 61 (1990), 2538-2541
- [Ley85] Leybold-Hereaus  
*Gerätebeschreibung der PS-IQP10-Ionenquelle*  
Leybold-Heraus GmbH (1985)
- [Liu94] N. Liu, Z. Ma, X. Chu, T. Hu, Z. Xue, S. Pang  
*Diamond-coated tips and their applications*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 12 (1994), 1856-1859
- [Löh92] K. Löhden  
*Entwicklung einer Mikrowellen-angeregten Ionenquelle.*  
Diplomarbeit Hamburg 1992
- [LOT93] LOT  
*SFM Nanosensors Data Sheet*  
LOT Oriel Darmstadt, (1993)
- [Lüt93] H. Lüth  
*Surface and Interfaces of Solids*  
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1993)
- [Mag96] S.N. Magonov, M.H. Whangbo  
*Surface Analysis with STM and AFM*  
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1996)
- [Mat94] T. Matsuyama  
*Präparation und Charakterisierung von Nb/InAs(2DEG)/Nb-Kontakten*  
Dissertation Hamburg 1994
- [Mcd97] Mathsoft  
*MathCAD 7 pro*  
Mathsoft Inc., (1997)
- [Mey00] C. Meyer  
*Untersuchung des Wachstums von Niob auf InAs(100) mittels Rastertunnelmikroskopie*  
Diplomarbeit Hamburg 2000
- [Min99] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto  
*Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures*  
J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 17 (1999), 1822-1826
- [Mit96] S. Mitzlaff  
*Reaktives Sputtern von  $Y_1Ba_2Cu_3O$  Schichten*  
Diplomarbeit Hamburg 1996
- [Mor91] S. Morishita, F. Okuyama  
*Sharpening of monocrystalline molybdenum tips by means of inert-gas ion sputtering*  
J. Vac. Sci. Technol. A. Vol. 9 (1991), 167-169
- [Mös71] A. Möschwitzer  
*Halbleiterelektronik – Wissenspeicher*  
VEB Verlag Technik Berlin

- [Mös73] A. Möschwitzer, K. Lunze  
*Halbleiterelektronik – Lehrbuch*  
VEB Verlag Technik Berlin
- [Mül86] K.H. Müller  
*Model for ion-assisted thin-film densification*  
J. Appl. Phys. Vol. 59 (1986), 2803-2807
- [Mur91] S. Muranaka  
*Crystallisation of Amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films during Film Growth*  
Japanese Journal of Applied Physics Vol. 30 (1991), 2062-2064
- [Nan99] NanoTools  
*Product Data Sheet - SPM tips*  
NanoTOOL GmbH Lenting, (1999)
- [Nau96] W. Naumann  
*Aufbau und Verifikation eines AFM*  
Diplomarbeit Hamburg 1996
- [Nog91] M. Noguchi, K. Hirakawa, T. Ikoma  
*Intrinsic electron accumulation layers on reconstructed clean InAs(100) surfaces*  
Phys. Rev. Lett. Vol. 66 (1991), 2243-2246
- [Nun93] G. Nunes, N.M. Amer  
*Atomic resolution scanning tunneling microscopy with a gallium arsenid tip*  
Appl. Phys. Lett. Vol. 63 (1993), 1851-1853
- [Oka87] M. Okano, K. Kajimura, S. Wakiyama, F. Sakai, W. Mizutani, M. Ono  
*Vibration isolation for scanning tunneling microscopy*  
J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 5 (1987), 3313-3329
- [Omi99] Omicron  
*STM1 UHV Mikroskopieflanscheinheit*  
Omicron Vakuumphysik GmbH, Taunusstein (1999)
- [Org96] Microcal  
*Origin 4.1*  
Microcal Software Inc., Northampton USA (1996)
- [Par94] Park Scientific Instruments  
*Microlever - Silicon Nitride Cantilever Product Data Sheet*  
Park Scientific Instruments, Microlever Data Sheet (1994)
- [Peh88] E. Pehl  
*Mikrowellentechnik Band 1 : Wellenleitung und Leitungsbausteine.*  
Dr. A. Hütting Verlag, Heidelberg (1988), 2. Auflage
- [Phi90] Philips-Feic GmbH  
*Alignment of the Transmission Electron Microscope*  
Philips Electron Optics (1990)
- [Pov88] C.J. Powell  
*The quest for universal curves to describe the surface sensitivity of electron spectroscopies*  
J. electr. Spectrosc. Rel. Phen. Vol. 47 (1988), 197-214

- [Pov98] C. Cason  
*POV-Ray - A persistence of Vision Ray Tracer*  
POV-Ray Team, Indianapolis (1998)
- [Pow99] W. Kraus, G. Nolze  
*Powder Cell - A program for generation of structure models*  
Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1999)
- [Pup74] C. Pupp, J.J Murray, R.F. Pottie  
*Vapour pressures of arsenic over InAs(c) and GaAs(c). The enthalpies of formation of InAs(c) and GaAs(c)*  
J. Phys. Chem. Thermodyn. Vol. 6 (1974), 123-134
- [Rei89] L. Reimer  
*Transmission Electron Microscopy, 2<sup>nd</sup> edition*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (1989)
- [Sam82] G.V. Samsonov  
*The Oxide Handbook - 2<sup>nd</sup> edition*  
IFI/Plenum NewYork-Washington-London 1982
- [Sas91] C. Sasaoka, Y. Kato, A. Usui  
*Temperature programmed desorption study of GaAs(100)-c(4×4) and As<sub>4</sub> exposed (2×4) surfaces*  
Surface Science Letters Vol. 265 (1991), 239-244
- [Sas93] C. Sasaoka, Y. Kato, A. Usui  
*Anomalous As desorption from InAs(100) 2×4*  
Appl. Phys. Lett. Vol. 62 (1993), 2338-2340
- [Sch00] M. Schäfer, W. Naumann, T.Finnberg, M. Hannss, A. Dutschke, R. Anton  
*UV/ozone activated growth of oxide layers on InAs(100) surfaces and oxide desorption under arsenic pressure*  
Appl. Surf. Sci. Vol. 158 (2000), 147-158
- [Sch94] U.D. Schwarz, H. Haefke, P. Reiman, H.J. Güntherodt  
*Tip artefacts in scanning force microscopy*  
Journal of Microscopy Vol. 173 (1994), 183-197
- [Sch96] A. A. Schmidt, J. Offermann, R. Anton  
*The role of neutral oxygen radicals in the oxidation of Ag films*  
Thin Solid Films 281-282 (1996) 105-107
- [Sch98] M. Schäfer  
*Strukturanalysen und Oxyddesorptionsexperimente an UV/Ozon-behandelten InAs(100)-Oberflächen*  
Dissertation Hamburg 1998 – Culiver Verlag Göttingen 1999, 1. Aufl.
- [Sco76] J.H. Scofield  
*Hartree Slater Subshell Photoionisation Cross-Sections at 1254 and 1487 eV*  
J. Ekectr. Spectrosc. Relat. Phenom. Vol. 8 (1976), 129-137
- [Sig69] P. Sigmund  
*Theory of Sputtering I. Sputtering Yield of amorphous and polycrystalline Targets*  
Phys. Rev. Vol. 184 (1969), 383-416
- [Smi71] N.V. Smith  
*Photoelectron spectra and the band structure studies by means of electron spectroscopy*  
Phys. Rev. B Vol. 3 (1971), 1862-1878

- [Smt90] D.L. Smith, C. Mailhiot  
*Theory of semiconductor superlattice electronic structure*  
Rev. Mod. Phys Vol. 62 (1990), 173-234
- [Son93] J.P. Song, N.H. Pryds, K. Gleijbøl, K.A. Mørch, A.R. Thölén, L.N. Christensen  
*A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips*  
Rev. Sci. Instrum. Vol. 64 (1993), 900-903
- [Spy88] R. Spyncher, P.A. Buffat, P.A. Stadelmann  
*HREM image simulation on a Cray 1S/2300 computer*  
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93 Vol.2 Chap. 8 (1988), 341-342
- [Stö98] H. Stöcker  
*Taschenbuch der Physik - Formeln, Tabellen, Übersichten - 3.Auflage*  
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main
- [Str69] G.B. Stringfellow, P.E. Greene  
*Calculation of III-V ternary phase diagrams: In-Ga-As and In-As-Sb*  
J. Phys. Chem. Solids Vol. 30 (1969), 1779-1791
- [Tad99] M. Tadatsugu, M. Toshihiro, Y. Yamamoto  
*Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures*  
J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 17 (1999), 1822-1826
- [Tan00] T.A. Tanzer, P.W. Bohn, I.V. Roshchin, L.H. Green  
*Ion-etch produced damage on InAs(100) studied through collective-mode electronic Raman scattering*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 18 (2000), 144-148
- [Tan89] N. Taniguchi  
*Energy Beam Processing of Materials: Advanced Manufacturing using various Energy Sources*  
Clarendon Press, Oxford (1989)
- [Tan93] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn  
*Calculations of inelastic mean free paths IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TTP-2 for electron energies between 50 and 2000eV*  
Surf. Interf. Anal. Vol.20 (1993), 77-89
- [Tec99] tectra GmbH  
*Gerätebeschreibung ECR Plasma Ionen Quelle*  
tectra GmbH Physikalische Instrumente, Frankfurt M. (1999)
- [Teg95] J.O. Tegenfeld, L. Montelius  
*Image widening not only a question of tip sample convolution*  
Appl. Phys. Lett. Vol. 66 (1995), 1068-1070
- [Ter85] J. Tersoff, D.R. Hamann  
*Theory of the scanning tunneling microscope*  
Physical Review B Vol. 31 (1985), 805-813
- [Tfr98] T. Franke  
*Untersuchung zur Kinetik auf molekularstrahl-epitaktisch gewachsenen Galliumarsenid und Aluminiumarsenid-(001)-Oberflächen*  
Dissertation Hamburg 1998 - Shaker Verlag Aachen 1998
- [Thu90] S.M. Thurgate, N.E. Erickson  
*X-ray photoelectron spectroscopy / Ar<sup>+</sup> ion profile study of thin oxide layers on InP*  
J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 8 (1990), 3669-3675

- [Tie98] D. Tietjen  
*Aufbau einer Zwei-Ionenstrahl-Beschichtungsanlage und Sputterdeposition von  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ -Schichten*  
Diplomarbeit Hamburg 1998
- [Ung86] K. Unger, H.G. Schneider  
*Verbindungshalbleiter*  
Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G. Leipzig 1986
- [VDI88] Verein Deutscher Ingenieure  
*VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*  
VDI Verlag Düsseldorf, 5. Auflage (1988)
- [VID97] Verein Deutscher Ingenieure  
*VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*  
VDI Verlag Düsseldorf, 8. Auflage (1997)
- [Vil97] J.S. Villarubia, P. Williams  
*Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation*  
J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. Vol. 102 (1997), 425-454
- [Wat94] M.O. Watanabe, T. Kinno  
*Preparation and characterization for electrochemically etched Re tips for STM*  
Appl. Surf. Sci. Vol. 76/77 (1994), 353-358
- [Wie94] R. Wiesendanger  
*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*  
Cambridge University Press 1994
- [Wit98] C. Wittneven  
*Aufbau eines Ultrahochvakuum-Tiefteperatur-Rastertunnelmikroskops mit drehbarem Magnetfeld und Untersuchung der Streuzustände ionisierter Dotieratome an  $InAs(110)$*   
Dissertation Hamburg 1998
- [Woo85] C.E.C. Wood  
*The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*  
Plenum Press, New York (1985)
- [Wyc60] R.W. Wyckoff  
*Crystal Structures Vol. II*  
Interscience Publishes Inc. New York (1960)
- [Yam93] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi  
*Step motion and As desorption on  $InAs(001)$  surfaces observed by scanning tunneling microscopy*  
Physical Review B Vol. 48 (1993), 2807-2810
- [Zac97] T. Zacher  
*Optimierung eines Rasterkraftmikroskops und Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an MBE-gewachsenen  $GaAs(100)$ -Oberflächen*  
Diplomarbeit Hamburg 1997
- [Zha96] R. Zhang, D.G. Ivey  
*Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging*  
J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 14 (1996), 1-9
- [Zou99] X.D. Zou, T.E. Weirich, S. Hovmöller  
*Progress in Transmission Electron Microscopy - Concepts and Techniques*  
Tsinghua Univ. Press (1999), 219-255

- Artikel T. Franke, P. Kreutzer, Th. Zacher, W. Naumann, R. Anton  
*In Situ RHEED, AFM and REM investigations of the surface recovery of MBE-grown GaAs(001)-layers during growth interruptions*  
 Journal of Crystal Growth Vol. 193 (1998), 451-459
- M. Hannß, W. Naumann, R. Anton  
*Performance of a Tilt-Compensating Tube Scanner in Atomic Force Microscopy*  
 Scanning Vol. 20 (1998), 501-507
- P. Kreutzer, Th. Zacher, W. Naumann, T. Franke, R. Anton  
*Comparative REM and AFM investigations of the surface recovery of MBE-grown GaAs(001)-layers during annealing*  
 Ultramicroscopy Vol. 76 (1999), 107-114
- R. Anton, Th. Wiegner, W. Naumann, M. Liebmann, Chr. Klein  
*Design and performance of a versatile, cost-effective microwave electron cyclotron resonance plasma source for surface and thin film processing*  
 Review of Scientific Instruments Vol. 71 (2000), 1177-1180
- M. Schäfer, W. Naumann, T. Finnberg, M. Hannß, A. Dutschke, R. Anton  
*UV/ozone activated growth of oxide layers on InAs(100) surfaces and oxide desorption under arsenic pressure*  
 Appl. Surf. Sci. Vol. 158 (2000), 147-158
- Vorträge W. Naumann, D. Lauter, T. Franke, M. Harsdorff  
*Untersuchung zur Kinetik der Keimbildung und des Wachstums dünner, durch MBE erzeugter GaAs/AlGaAs Halbleiterschichten*  
 1. Workshop des GrK nanostrukturierter Festkörper, Timmendorf 13.-15.01.1997
- W. Naumann  
*Grenzflächenphysik : Ein Überblick*  
 2. Workshop des GrK nanostrukturierter Festkörper, St. Peter-Ording 12.-14..01.1998
- W. Naumann, M. Hannß, R. Anton  
*STM- und AFM-Untersuchungen der Topographie von InAs(100)-Oberflächen*  
 Ringvorlesung „Physik der Mikro- und Nanostrukturen“, Hamburg 18.02.1998
- M. Schäfer, T. Finnberg, W. Naumann, M. Hannß, A. Dutschke, R. Anton  
*Untersuchung der Oxidation und Oxiddesorption von UV-Ozon behandelten InAs(100) Oberflächen*  
 Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 24.03.1998
- W. Naumann, M. Schäfer, A. Dutschke, M. Hannß, T. Finnberg, R. Anton  
*Untersuchung der Oxiddesorption von UV-Ozon behandelten InAs(100) Oberflächen*  
 MBE Workshop, Hamburg 21.-22.9.1999
- W. Naumann, M. Schäfer, T. Wiegner, M. Liebmann, R. Anton  
*Präparation und Charakterisierung von InAs(100)-Oberflächen mit STM, AFM und XPS/UPS*  
 Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Münster 26.03.1999
- W. Naumann, M. Liebmann, R. Anton  
*Preparation and characterisation of InAs(100) surfaces*  
 3. Workshop des GrK nanostrukturierter Festkörper, Grömitz 25.-27.05.1999
- W. Naumann  
*Präparation und Charakterisierung von InAs(100) Oberflächen*  
 Ringvorlesung „Physik der Nanostrukturen“, Hamburg 12.04.2000

- Poster T. Zacher, T. Franke, W. Naumann, M. Harsdorff  
*Rasterkraftmikroskopische Untersuchung von MBE - gewachsenen GaAs(100)-Oberflächen*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Münster 21-25.03.1997
- M. Hannß, W. Naumann, R. Anton  
*Untersuchung eines neuartigen Röhrenchenners zur Kompensation der sphärischen Verkipfung in der Rastersondenmikroskopie*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 23.-27.03.1998
- W. Naumann, M. Schäfer, A. Dutschke, K. Oehlstrom, T. Finnberg, R. Anton  
*Rastersondenmikroskopische Untersuchungen von InAs(100) Oberflächen nach Oxidation*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 23.-27.03.1998
- A. Dutschke, M. Schäfer, A. Kornowski, M. Hannß, W. Naumann, R. Anton  
*Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie an UV-Ozon oxidierten InAs(100) Oberflächen*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 23.-27.03.1998
- T. Finnberg, M. Schäfer, W. Naumann, K. Oehlstrom, A. Dutschke, R. Anton  
*XPS/UPS-Untersuchungen zur Präparation oxidfreier InAs(100)-Oberflächen*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 23.-27.03.1998
- T. Franke, P. Kreutzer, T. Zacher, W. Naumann, C. Heyn, R. Anton  
*Strukturelle Entwicklung MBE gewachsener GaAs(001)-Oberflächen während Wachstumsunterbrechungen*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 23.-27.03.1998
- K. Oehlstrom, T. Franke, M. Hannß, W. Naumann, R. Anton  
*Untersuchungen zur Anisotropie des MBE-Wachstums von [001]-GaAs*  
Frühjahrstagung der DPG Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 23.-27.03.1998
- W. Naumann, M. Schäfer, A. Dutschke, M. Hannß, T. Finnberg, R. Anton  
*UHV-Präparation von InAs(100)-Oberflächen*  
MBE Workshop, Hamburg 21.-22.09.1999
- R. Anton, Th. Wiegner, W. Naumann, M. Liebmann, Chr. Klein, Chr. Bradley  
*Design and Performance of a versatile, cost-effective microwave ECR Plasma Source for Surface and Thin Film Processing*  
8<sup>th</sup> international conference on ion source, Kyoto-Japan 6.-10.09.1999

## 10 Anhang

### Abschätzung der Kristallitdimensionen anhand der Messungen

Durch die ein- und mehrstufigen Proben zeigt sich unter Berücksichtigung der Abbildungsfehler – siehe Kapitel 4 – im Mittel ein Höhen zu Durchmesser Verhältnis der beobachteten Kristallite :

$$H_{Ox} \approx \frac{D_{Ox}}{10} \quad (10.1)$$

Die genaue Form dieser Kristallite ist ebenfalls nicht bekannt, wohl aber die Tatsache, daß ihre Kanten keinen flachen Winkel zum Substrat bilden. Hieraus lassen sich, unter Berücksichtigung der festgestellten Rotationssymmetrie, drei grundlegende Querschnittsformen annehmen :

1. Rechteck :  , 2. (halb) Ellipse :  und 3. Kreiskappe : .

Verbunden mit den gemessenen mittleren Volumina  $\bar{V}_{Ox}$  kann die Flächenbedeckung  $q_{Ox}$  aus der Kristallitdichte  $N_{Ox}$  abgeschätzt werden :

$$q_{Ox} = \frac{N_{Ox} \cdot \bar{F}_{Ox}}{10^6} \quad (10.2)$$

mit :  ${}_1\bar{F}_{Ox} \approx 4,3 \cdot \bar{V}^{2/3}$  ;  ${}_2\bar{F}_{Ox} \approx 5,6 \cdot \bar{V}^{2/3}$  ;  ${}_3\bar{F}_{Ox} \approx 6,7 \cdot \bar{V}^{2/3}$

Unter der Vorgabe der Standardvorverhandlung aus Kapitel 5.2 und vergleichbaren Temperaturverläufen  $T(t)$  gilt für die relativen zeitlichen Änderungen :

$$8,75 \cdot N^{3/4} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{dV_G}{dt} = 0,273 \cdot \bar{V}^{4/3} \cdot \frac{d\bar{V}}{dt} \quad (10.3)$$

und :

$$\frac{d\bar{V}}{dt} = \frac{3,75}{N^{1/4}} \cdot \frac{dN}{dt} \quad (10.4)$$

### Formale Relationen der Kristallitparameter

$$\frac{dM_{Ox}}{dt} = r_{In_2O_3} \cdot N_{Krist} \cdot \frac{d\bar{V}_{Krist}}{dt} + r_{In_2O_3} \cdot \bar{V}_{Krist} \cdot \frac{dN_{Krist}}{dt} \quad (10.5)$$

$$\frac{dM_{Ox}}{dt} = r_{In_2O_3} N_{Krist} \left( \frac{dn}{dt} FH + n \frac{dF}{dt} H + nF \frac{dH}{dt} - \bar{V}_{Krist} k_{Krist} e^{\frac{-E_{Krist}}{k_b T(t)}} \right) \quad (10.6)$$

$$\frac{dq_{Ox}}{dt} = \frac{1}{r_{In_2O_3}} \frac{dM_{Ox}}{dt} - N_{Krist} \left( \frac{dn}{dt} FH + nF \frac{dH}{dt} - \bar{V}_{Krist} k_{Krist} e^{\frac{-E_{Krist}}{k_b T(t)}} \right) \quad (10.7)$$

$nH$

mit :  $n(t)$  = Formfunktion ;  $F(t)$  = Grundflächen ;  $H(t)$  = zentrale Höhe

## Substratdesorption mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidinselbedeckung unter Arsengegendruck

Berechnung der Stoßzahl  $N_{As}^{Ad}$  in Arsenatomen pro  $\mu\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  aus dem Arsenpartialdruck [Hen91] :

$$N_{As}^{Ad} = \frac{4 \cdot p_{As_4} \cdot 10^{-10}}{\sqrt{1,44 \cdot 10^{-49} \cdot a_{As_4} \cdot T_u}} \quad (10.8)$$

mit :  $p_{As_4}$  : Partialdruck der As<sub>4</sub>-Moleküle ;  $a_{As_4}$  : Molekülmasse ;  $T_u$  : Umgebungstemperatur.  
Für eine Betrachtung der Desorption anhand von Bedeckungsänderungen geht die Stoßzahl  $N_{As}^{Ad}$  in eine Mololagenadsorption pro Sekunde über :

$$ML_{As}^{Ad} = \mathbf{s}_{As_4} \cdot \frac{N_{As}^{Ad}}{N_{InAs}} \quad (10.9)$$

mit :  $N_{InAs} = 5,45 \cdot 10^6 \mu\text{m}^{-2}$  : die Flächendichte der Indium und Arsenatome und

$\mathbf{s}_{As_4} = 0,5$  : Kondensationskoeffizient für As<sub>4</sub> (entsprechend GaAs nach [Fox78]).

Die Multilagendesorption des Schichtsystems InAs(100) mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidinselbedeckung ist am einfachsten durch sukzessiv-paarweise gekoppelte Differentialgleichungen zu beschreiben :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}_{Ox}}{dt} &= -\mathbf{q}_{Ox} \cdot k_{Ox} \cdot e^{\frac{-E_{Ox}}{k_b T(t)}} \\ \frac{d_1 \mathbf{q}_{As}}{dt} &= \mathbf{q}_{Ox} \cdot k_{Ox} \cdot e^{\frac{-E_{Ox}}{k_b T(t)}} + {}_1 \mathbf{q}_{In} \cdot ML_{As}^{Ad} - {}_1 \mathbf{q}_{As} \cdot k_{As} \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} \\ \frac{d_1 \mathbf{q}_{In}}{dt} &= {}_1 \mathbf{q}_{As} \cdot k_{As} \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} - {}_1 \mathbf{q}_{In} \cdot ML_{As}^{Ad} - {}_1 \mathbf{q}_{In} \cdot k_{In} \cdot e^{\frac{-E_{In}}{k_b T(t)}} \\ \frac{d_2 \mathbf{q}_{As}}{dt} &= {}_1 \mathbf{q}_{In} \cdot k_{In} \cdot e^{\frac{-E_{In}}{k_b T(t)}} + {}_2 \mathbf{q}_{In} \cdot ML_{As}^{Ad} - {}_2 \mathbf{q}_{As} \cdot k_{As} \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} \\ \frac{d_2 \mathbf{q}_{In}}{dt} &= {}_2 \mathbf{q}_{As} \cdot k_{As} \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} - {}_2 \mathbf{q}_{In} \cdot ML_{As}^{Ad} - {}_2 \mathbf{q}_{In} \cdot k_{In} \cdot e^{\frac{-E_{In}}{k_b T(t)}} \\ &\vdots \\ \frac{d_i \mathbf{q}_{As}}{dt} &= ({}_{i-1}) \mathbf{q}_{In} \cdot k_{In} \cdot e^{\frac{-E_{In}}{k_b T(t)}} + {}_i \mathbf{q}_{In} \cdot ML_{As}^{Ad} - {}_i \mathbf{q}_{As} \cdot k_{As} \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} \\ \frac{d_i \mathbf{q}_{In}}{dt} &= {}_i \mathbf{q}_{As} \cdot k_{As} \cdot e^{\frac{-E_{As}}{k_b T(t)}} - {}_i \mathbf{q}_{In} \cdot ML_{As}^{Ad} - {}_i \mathbf{q}_{In} \cdot k_{In} \cdot e^{\frac{-E_{In}}{k_b T(t)}} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (10.10)$$

mit :  ${}_i \mathbf{q}_{As} = i$ . Monolage As =  $2 \cdot i$ . Gesamtlage ;  ${}_i \mathbf{q}_{In} = i$ . Monolage In =  $(2 \cdot i) + 1$ . Gesamtlage.  
Die Dimension  $n$  des Systems ist so zu wählen, daß im Berechnungszeitraum die maximale Abtragtiefe  $z = \frac{1}{2} n \cdot d_{InAs}$  nicht überschritten wird, also für die tiefste Lage  $\mathbf{q}_i$  mit  $\mathbf{q}_i < 1$  gilt:  $2 \cdot i < n$ .  
Für die Simulation eines Desorptionsprozesses mit Substratabträgen bis 20nm Tiefe ist somit ein System von mindesten 140 gekoppelten Differentialgleichungen notwendig. Die entsprechenden numerischen Berechnungen wurden mit [Mcd97] durchgeführt. Die Bedeckung durch die Oxidkristallite  $\mathbf{q}_{ox}(t)$  ergibt sich aus der mittleren Strukturentwicklung durch die Materialdesorption an den Kannten der Kristallite gemäß Kapitel 5.4.2 – Abbildung 5.23 bis Abbildung 5.25.

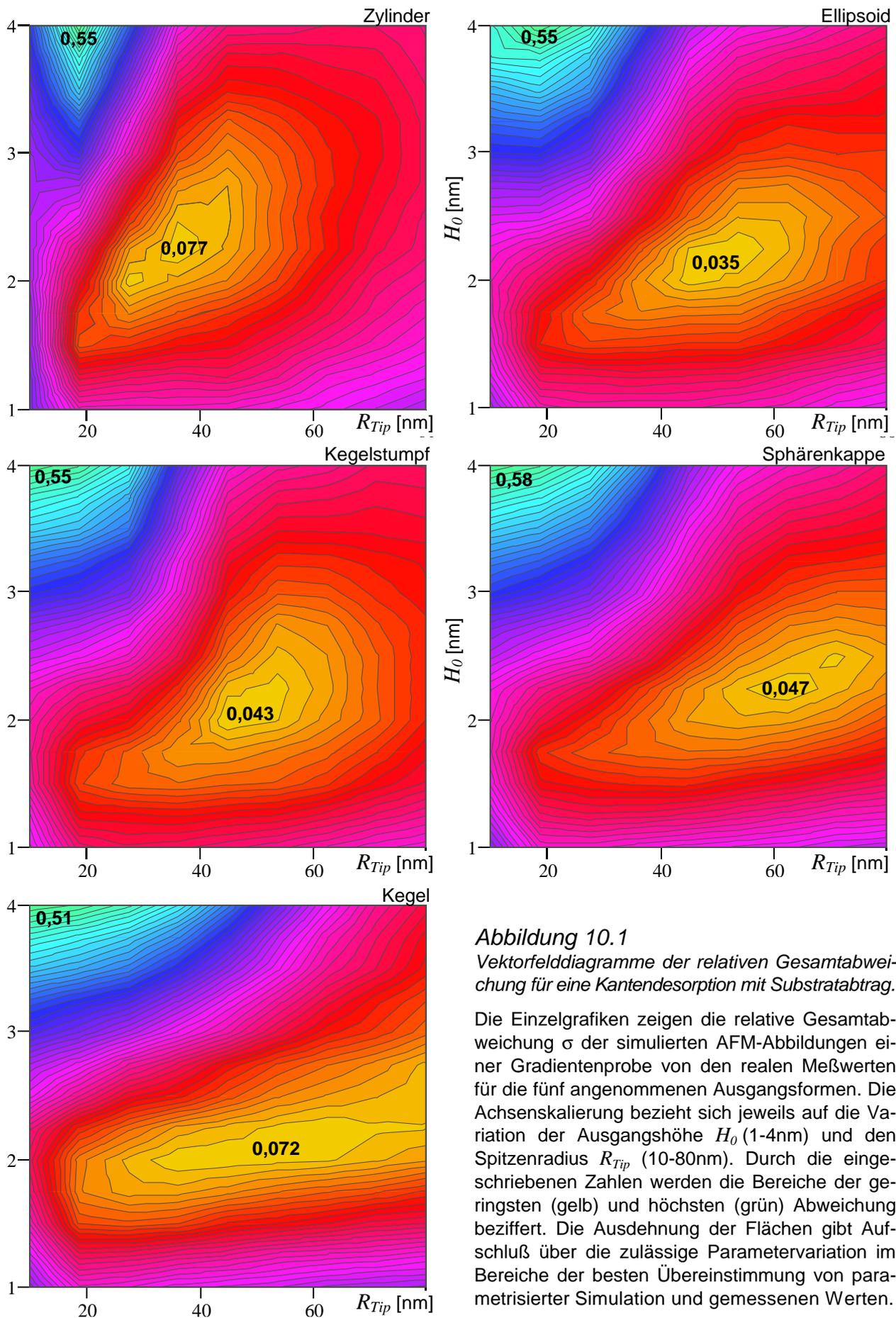
Simulation der Strukturdesorption von  $\text{In}_2\text{O}_3$  – Vergleich mit Experimenten

Abbildung 10.1

Vektorfelddiagramme der relativen Gesamtabweichung für eine Kantendesorption mit Substratabtrag.

Die Einzelgrafiken zeigen die relative Gesamtabweichung  $\sigma$  der simulierten AFM-Abbildungen einer Gradientenprobe von den realen Meßwerten für die fünf angenommenen Ausgangsformen. Die Achsenskalierung bezieht sich jeweils auf die Variation der Ausgangshöhe  $H_0$  (1-4nm) und den Spitzenradius  $R_{Tip}$  (10-80nm). Durch die eingeschriebenen Zahlen werden die Bereiche der geringsten (gelb) und höchsten (grün) Abweichung beziffert. Die Ausdehnung der Flächen gibt Aufschluß über die zulässige Parametervariation im Bereiche der besten Übereinstimmung von parametrisierter Simulation und gemessenen Werten.

## Vergleich von Desorptionsenergien der beteiligten Spezies

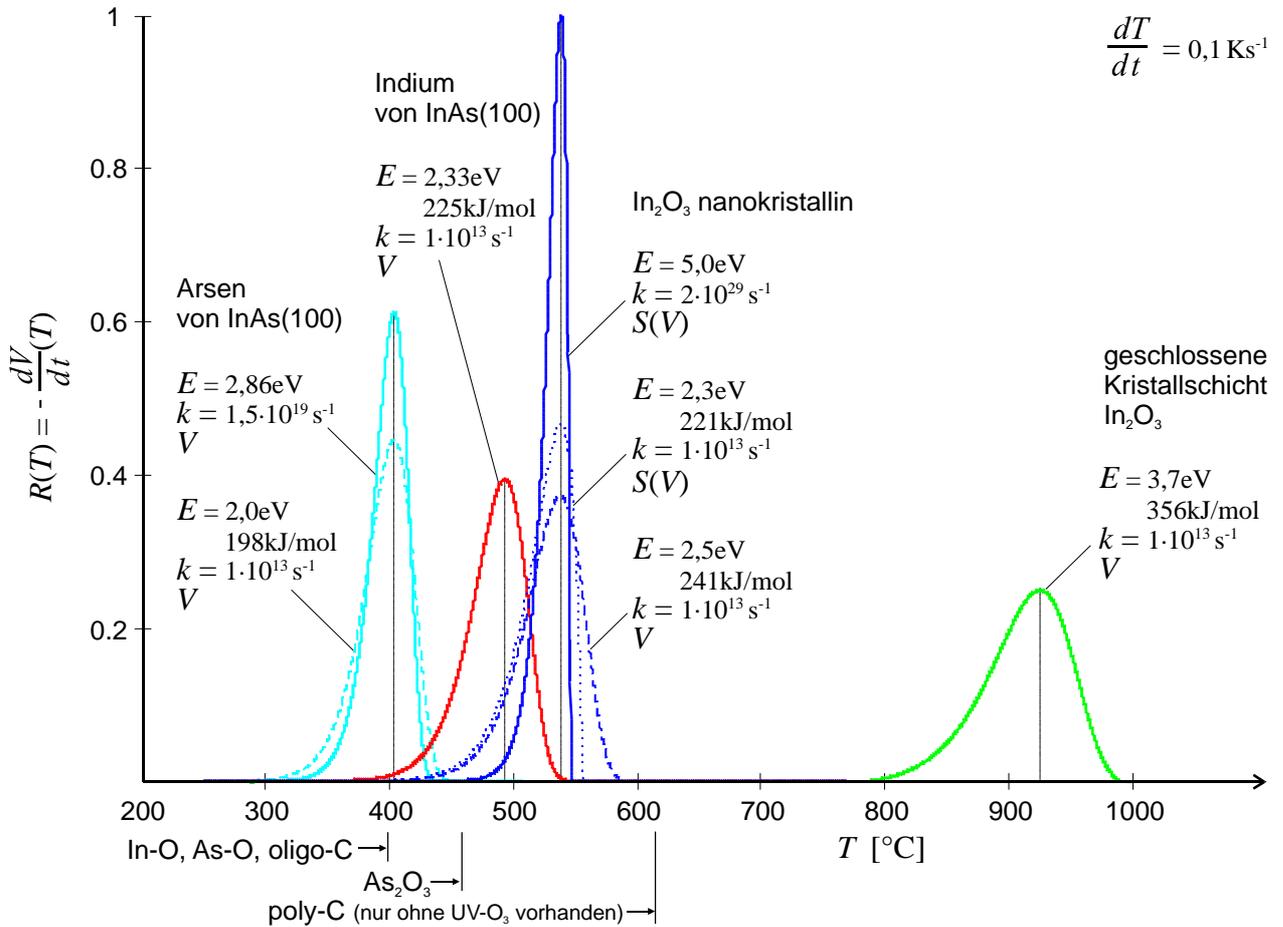


Abbildung 10.2

Desorptionsraten für InAs(100) und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Konfigurationen nanokristallin und geschlossene Schicht.

Die hohe Desorptionsenergie von 3,7eV der geschlossenen Schicht entstammt [Sam82] (Verdampfungswärme) und deckt sich mit der beobachteten thermischen Stabilität dünner Kristallfilme bis 800 $^{\circ}\text{C}$  [Min99]. Für das In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Kristallitkonfiguration sind neben den gefundenen Energieparametern der Kantendesorption mit 5,0eV noch die Äquivalenzenergien für den „standard-Präexponentialfaktor“  $k = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  einer Desorption entsprechend des Kantendesorptionsmodus S(V) mit 2,3eV und einer Desorption auf der Basis unabhängiger Teilchen mit 2,5eV angegeben. Entsprechendes findet sich bei dem Desorptionspeak des Arsens. Die Energie von 2,86eV geht auf eine exakte Anpassung der Desorptionsfunktion für unabhängige Teilchen an die gemessenen Daten zurück [Sas93], bei der Energie von 2,0eV wurde nur die Lage des Peak Maximums betrachtet. Unterhalb der Abszisse sind die Temperaturbereiche markiert, in denen die jeweiligen Verbindungen auf der Oberfläche anzutreffen sind.

Abbildung 10.2 zeigt den Gewinn der thermischen Oberflächenpräparation durch die UV-O<sub>3</sub> Oxidation, da die Desorption des nanokristallinen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich vor der totalen Desorption langkettiger Kohlenstoffverbindungen (poly-C) abgeschlossen ist. Dies gilt entsprechend für alle anderen binären Halbleiter auf Indiumbasis. Die Temperaturerhöhung der Thermodesorptionsrechnungen für die Abbildung 10.2 erfolgt mit 0,1K/s also quasi-isotherm. Höhere Heizraten verschieben die Peak-Lagen zu höheren Temperaturen (Verschiebung der Abszissenachse nach links).

## Abschätzung der Desorptionsvolumen – hypothetische Kopplung von $N$ und $\bar{V}$

Aus den Messungen der Äquivalenzschichtdicke der Oxidkristallite zu Beginn der eigentlichen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorption und dem bestimmten Schichtdickenwachstum unter Ozoneinfluß (siehe Abbildung 2.11) folgt für die bisher untersuchten Proben die Abschätzung :

$$V_G^0 \approx 0,3 \cdot V_{UV-O_3}(t_{UV}) \quad (10.11)$$

wobei  $V_{UV-O_3}(t_{UV})$  das aus der UV- $\text{O}_3$  Oxidation resultierende Volumen der Oxidschicht nach (2.1) ist.  $t_{UV}$  ist die Oxidationszeit. Für die statistischen Kristallitparameter gilt :

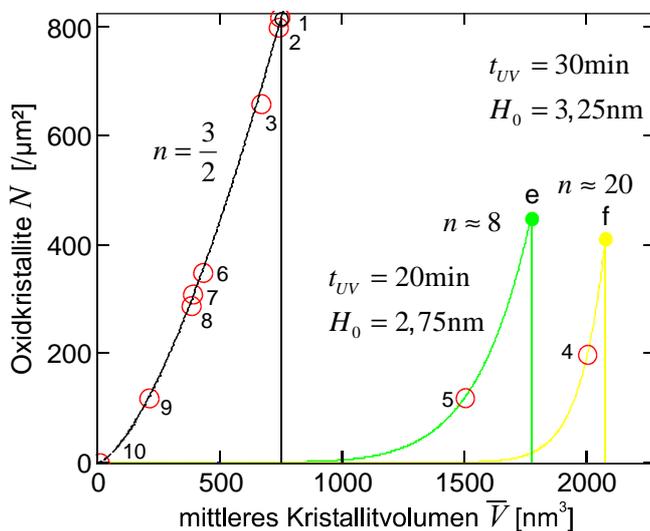
$$V_G(t) = \bar{V}(t) \cdot N(t) \quad (10.12)$$

mit den Spezialfällen :  $V_G(t_0) = V_G^0$ ,  $\bar{V}(t_0) = \bar{V}_0$  und  $N(t_0) = N_0$  für den Desorptionsbeginn.

Aus der (halb-)paraboloiden Querschnittsform der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallite folgt mit (10.11) und (10.12) weiterhin, daß die mittleren Kristallithöhen  $H_0$  der Oxidschichtdicke  $D_{ox}(t_{UV})$  aus (2.1) entspricht. Um die Kopplung von  $\bar{V}$  und  $N$  über den Desorptionsprozeß exakt analytisch beschreiben zu können, ist die Kenntnis einer Größenverteilung der Kristallite zum Desorptionsbeginn notwendig, diese konnte jedoch aus der dynamischen Veränderung der Oxidschicht bisher nicht abgeleitet werden. Für Proben mit Oxidationszeiten von 10 Minuten sind die Zusammenhänge empirisch bekannt (siehe Abbildung 5.10), diese werden zu einer hypothetischen Kopplung verallgemeinert :

$$N(\bar{V}) = N_0 \cdot \left( \frac{\bar{V}}{\bar{V}_0} \right)^n \quad (10.13)$$

Der Exponent  $n$  geht hierbei auf eine monotone Änderung der Kristallitgrößenverteilung zurück. Durch eine Vorgabe von  $n$  und gemessenen Werten  $V_G^0$ ,  $N(t)$  und  $V_G(t)$ ,  $t$  beliebig aber fest, sind die Kopplung  $N(\bar{V})$  und über (10.12) die Ausgangswerte  $N_0$  und  $\bar{V}_0$  der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Desorption eindeutig festgelegt. Für die in Kapitel 5.4.3 gezeigten simulierten Strukturdaten sind die berechneten Kopplungen und Ausgangswerte in Abbildung 10.3 dargestellt.



**Abbildung 10.3**

*Hypothetische Verläufe und Startwerte der gekoppelten statistischen Kristallitgrößen.*

Die Probennummerierung und Benennung entspricht der Vorgabe aus Kapitel 5.4.3, Abbildung 5.27 und Abbildung 5.28.

Jeder Oxidationszeit  $t_{UV}$  wird eine Verteilungskonstante  $n$  zugeordnet. Die Messwerte von Proben mit der standardoxidationszeit von zehn Minuten liegen für  $n = 3/2$  auf der berechneten Kopplungskurve. Für die Proben mit den längeren Oxidationszeiten e (20min) und f (25min) ergeben sich die empirischen Kurvenverläufe durch die Meßpunkte 5 und 4.

Berechnung von Desorptionsstrukturen mit idealen Temperaturverläufen

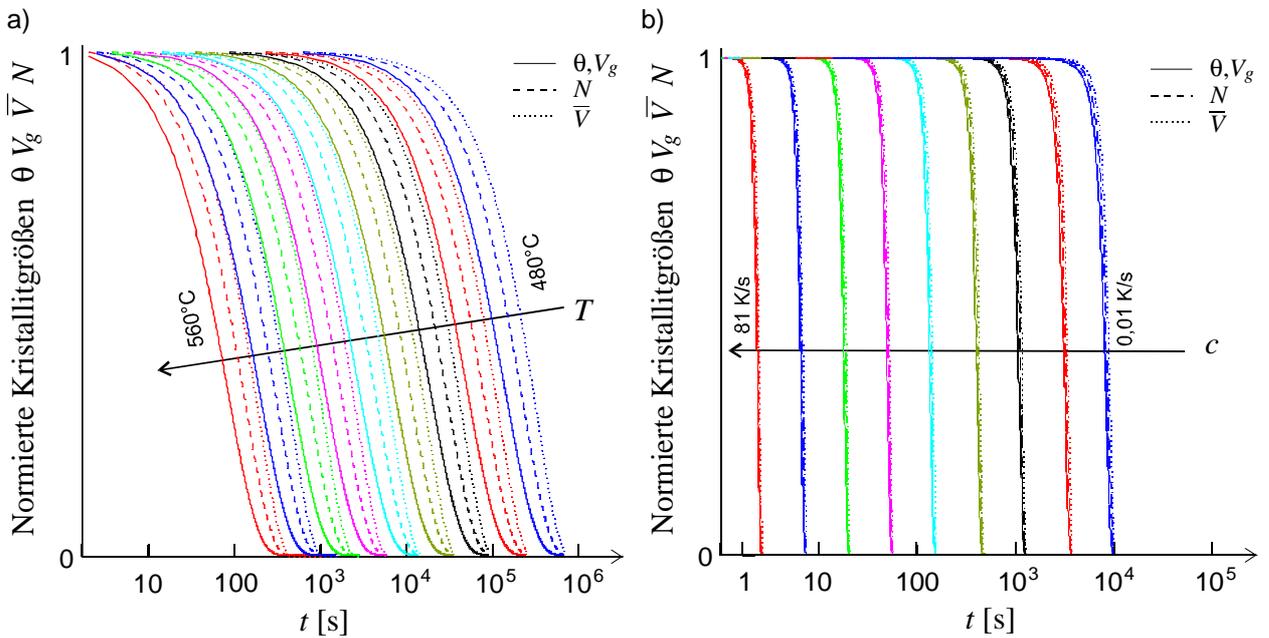


Abbildung 10.4

Vergleich der relativen Kristallitstrukturdesorptionen für die idealen Temperaturverläufe  $T=const$  und  $c=const$

a) für  $T = const$  und b) für  $c = const$ . Für die quantitative Änderung der  $In_2O_3$ -Kristallite gilt während des Desorptionsprozesses, daß sich die Bedeckung wie das Gesamtvolumen verhält :  $q_{In_2O_3}(t) \approx V_{ges}(t)$ .

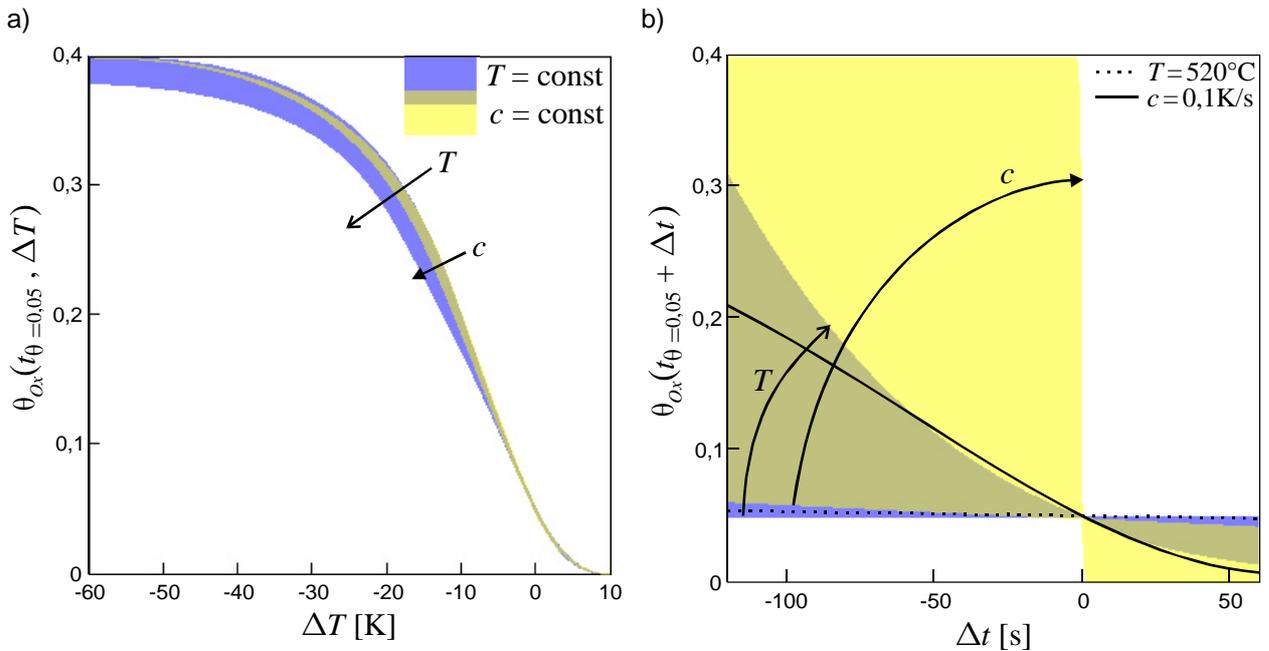


Abbildung 10.5

Variation der Oxidbedeckung bei Temperatur- und Zeitabweichungen von idealen Temperaturverläufen.

a) zeigt die Änderung der Oxidbedeckung  $q_{Ox}$  von  $T$  und  $c$  mit einer Temperaturabweichung  $\Delta T$ , b) die Änderung mit Abweichungen der Abbruchzeit  $\Delta t$ . Zielbedeckung ist in jedem Fall 0,05. Die jeweilige Lage der Kurvenscharen für  $q_{Ox}(T_i, t)$  und  $q_{Ox}(c_i, t)$  wird durch die farbigen Bereiche markiert.

## Berechnung von Desorptionsstrukturen mit idealen Temperaturverläufen

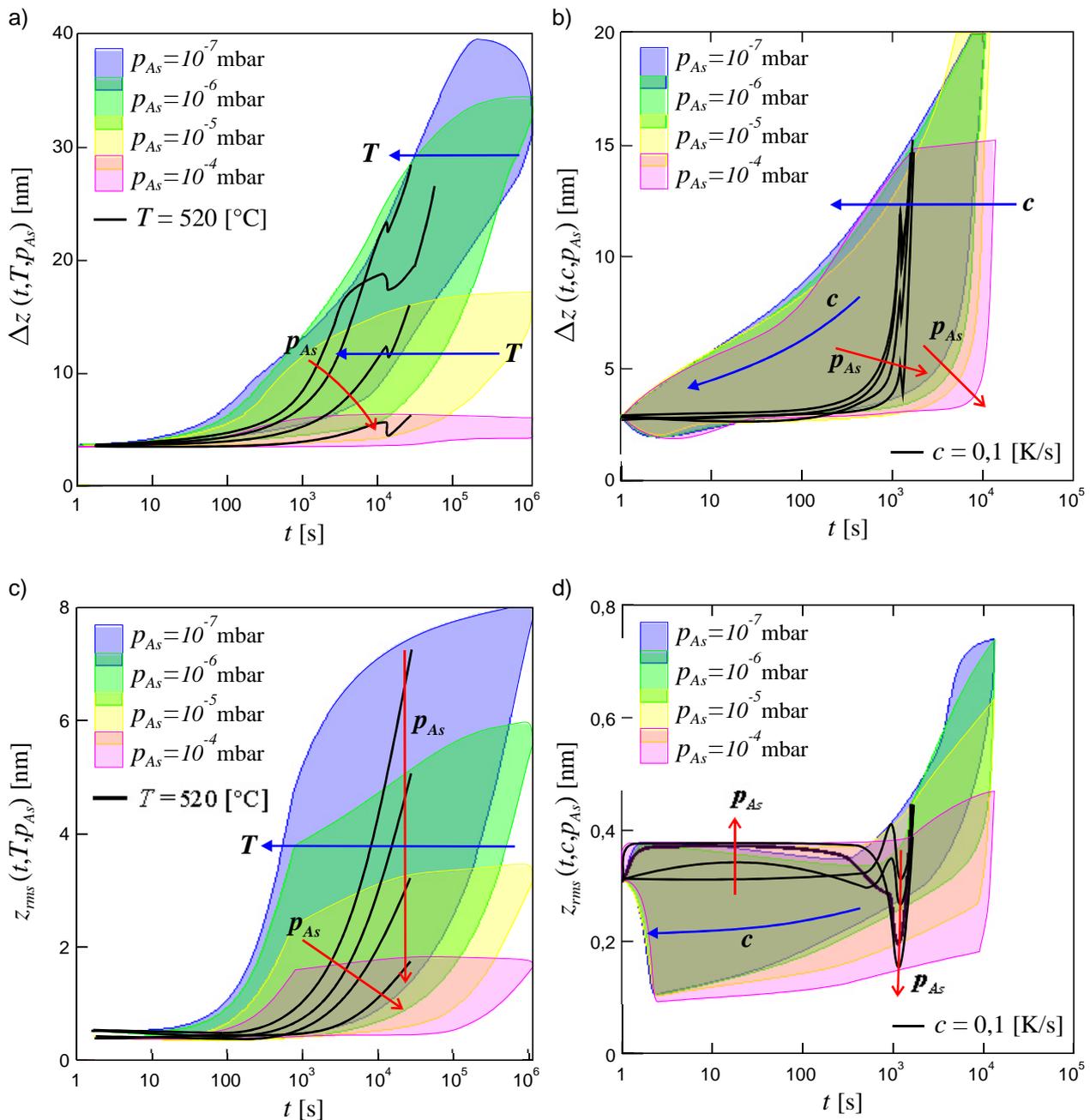


Abbildung 10.6

Strukturwerte  $\Delta z$  und  $z_{rms}$  der Oberfläche als Funktion der Desorptionszeit bei variablen Arsengegendrücken

Diese Teilgrafiken zeigen die Erweiterung der Abbildung 5.30 für verschiedene Arsengegendrücke. Die zu den einzelnen Drücken gehörenden Kurvenscharen der Strukturdaten werden durch die farblich markierten Bereiche repräsentiert. Für jeden Parametertyp ist eine zentral liegende Kurve exemplarisch eingezeichnet. Die Lage und Richtung der Parameterpfeile  $\rightarrow (p_{As})$  und  $\rightarrow (T, c)$  zeigen die Verschiebungstendenzen.

In der Teilgrafik d) von Abbildung 10.6 ist für die eingezeichneten exemplarischen Kurven mit  $c = 0,1$  K/s der direkte Einfluß der totalen Arsendesorptionsrate auf den zeitlichen Verlauf der Rauigkeit und die daraus hervorgehenden lokalen oder absoluten Extrema erkennbar. Ein entsprechender Effekt tritt bei der Variation der Heizraten auf und ist in Abbildung 5.30d) sichtbar.

## Berechnung von Desorptionsstrukturen mit idealen Temperaturverläufen

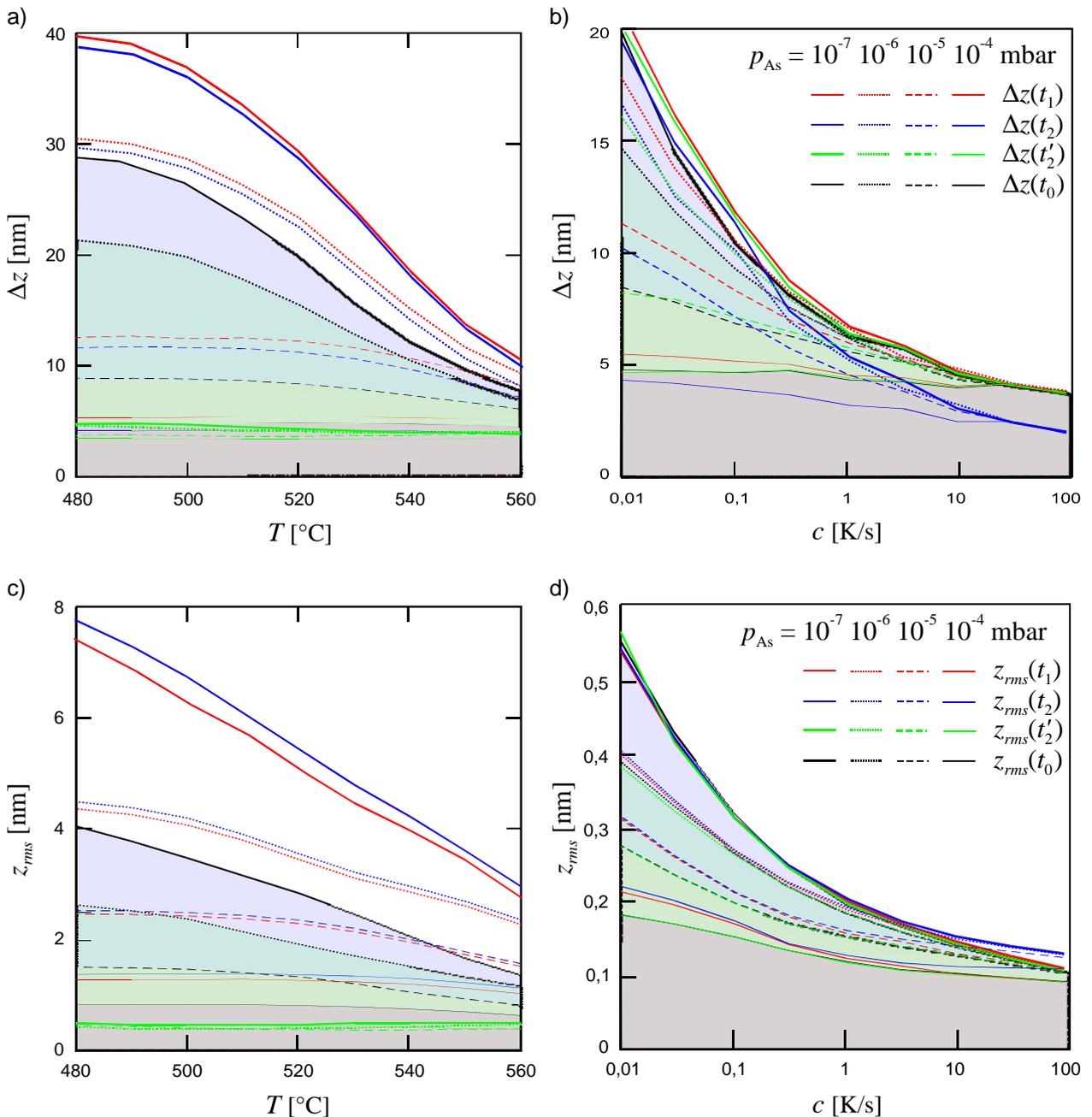


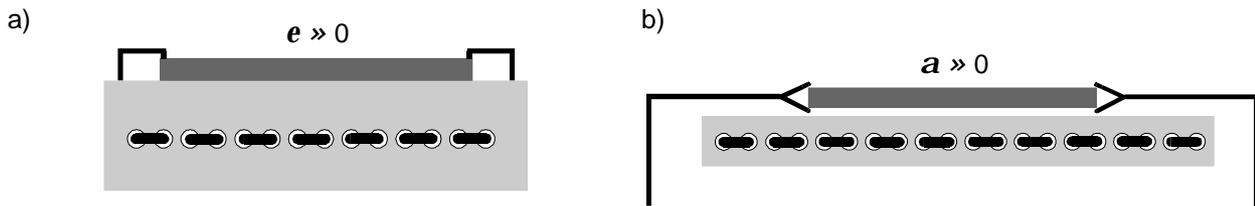
Abbildung 10.7

Strukturwerte  $\Delta z$  und  $z_{rms}$  an charakteristischen Desorptionszeitpunkten bei variablen Arsengegendrücken

a) und b) zeigen die Rauigkeit  $z_{rms}$  als Funktion der Zeit  $t$ . Der Endbereich der Oxiddesorption mit dem Übergang zu einer reinen InAs-Oberfläche ist durch ein ausgeprägtes lokales Minimum deutlich erkennbar. c) und d) sind Auftragungen der Korrugation gegen die Oxidbedeckung  $q_{Ox}$  der Oberfläche. Hier zeigt sich im Endbereich eine Tendenzumkehr der relativen Änderungsgeschwindigkeiten für Heizraten größer 1K/s.

Abbildung 10.7 stellt die auf variable Arsengegendrücke erweiterte Variante von Abbildung 5.33 a) bis d) dar. Auch hier zeigt sich bei den isothermen Temperaturverläufen die tendenziell konstante Zunahme der Strukturwerte mit dekadischen Erhöhungen des Arsengegendrucks  $p_{As}$ .

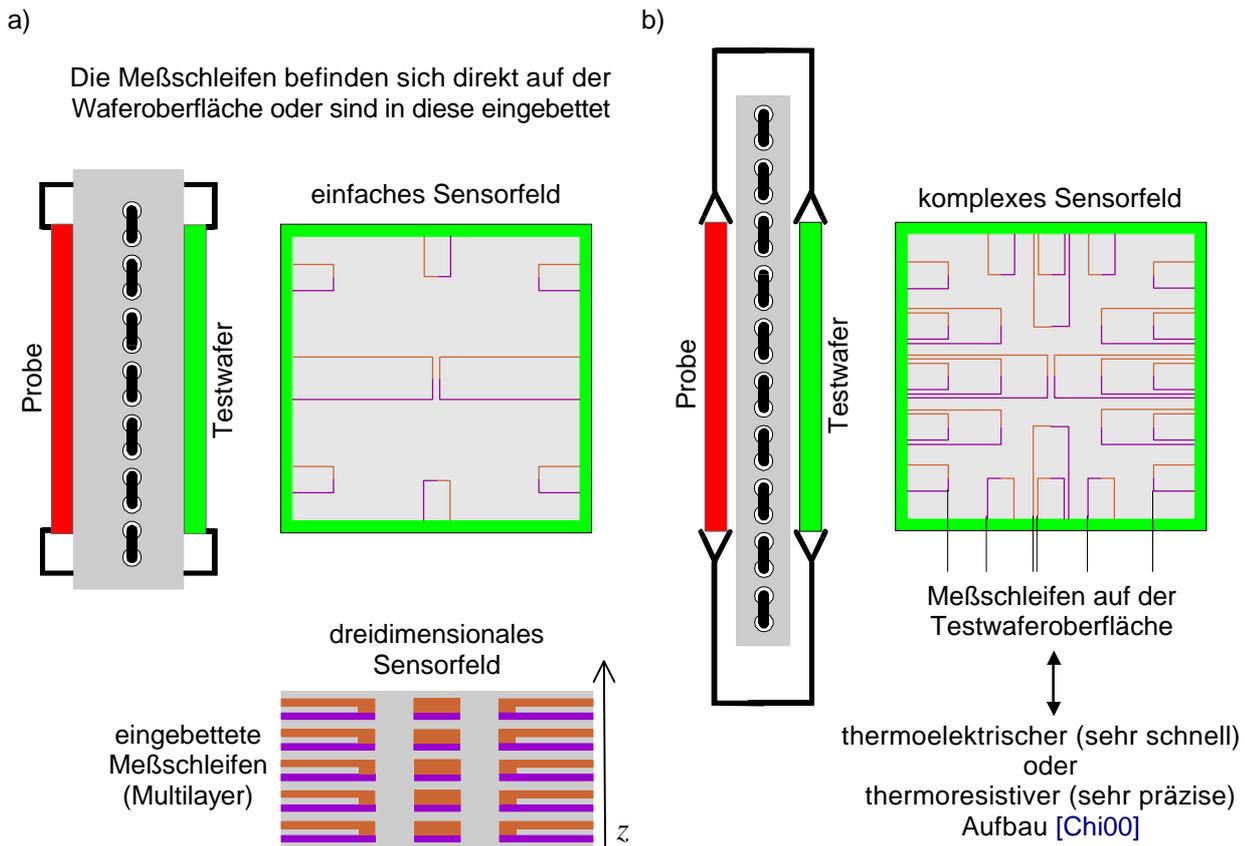
## Vorschlag zum Aufbau einer komparativen Temperaturregelung



**Abbildung 10.8**

*Optimierte Probenheizung für homogene Temperaufelder durch Reduktion der Wärmeübertragungswege.*

Die Grundkonstruktion der Heizelemente ist an die in Abbildung 3.12b) gezeigten angelehnt. a) ist die Variante einer Probenheizung basierend auf dem Wärmefluß durch direkten Kontakt über die gesamte Probenfläche. In b) wird die Wärme nur durch den Strahlungsaustausch zwischen den Flächen transportiert. Dieser Aufbau wird häufig in kommerziellen MBE-Anlagen verwendet. Der Nachteile des Aufbaus b) gegenüber a) besteht in einer größeren Verlustleistung und Reaktionsträgheit, der Vorteil in einer höheren Toleranz gegen Verspannungen durch thermische Ausdehnungen und Inhomogenitäten der Kontaktflächen.



**Abbildung 10.9**

*Komparative Temperaturregelung durch simultane Messung an einer identischen Probe mit Sensorpunkten.*

Der Testwafer mit den Temperaturmeßendern kann auch aus alternativen Halbleitermaterialien bestehen. Eine vorteilhafte Wahl wäre ein Substrat mit möglichst hoher thermischer Stabilität. Abweichungen bei der Messung absoluter Temperaturen aufgrund unterschiedlichen Materialien von Probe und Wafer können durch geeignete Testmessungen eliminiert werden. Wichtig hingegen ist die Beachtung der Dicke und für beide Wärmeübertragungen möglichst identische Struktur der Rückseiten von Probe und Testwafer. Meßfehler, die aufgrund nichtlinearer Übertragungsfunktionen von probenfernen Temperaturmeßpunkten vorkommen – siehe (3.21) – können bei einem symmetrisch-komparativem Aufbau nicht auftreten.

## Danksagung

---

Diese Arbeit und ihre Entstehung wurde von einer Vielzahl lieber Menschen direkt oder indirekt mitgeprägt. Bei einigen möchte ich mich zum Abschluß namentlich bedanken.

Ich danke meine Eltern, Victor und Elvira Naumann, für das gezeigte Interesse und die beständige Unterstützung und Motivation von Beginn des Studiums bis zum Ende dieser Arbeit.

Prof. Dr. Rainer Anton danke ich für die Übernahme der Betreuung, seiner praktischen Hilfe sowie der Möglichkeit, die Arbeit und deren Durchführung nach eigenen Ideen gestalten zu können.

Das eigentliche Team „InAs – Hege und Aufzucht“ bestand aus : Dr. Martin Schäfer als Initiator des Projektes und graue Eminenz der XPS, begleitet, und bei den Messungen unterstützt, von Dietmar Junkereit und Torsten Finnberg; Anke Dutschke als Virtuose des TEM, später abgelöst durch Susanne Günther; meinen eigenen „Ablegern“ Thomas Zacher, Matthias Hannß und Marcus Liebmann, die wesentlichen Anteil an der Weiterentwicklung unseres AFM oder an den SPM-Untersuchungen des InAs hatten; Karsten Oehlstrom als Mann an der MBE, der selber keinen Nutzen von den Experimenten hatte, erstaunlicherweise aber die präzisesten Unterlagen über alle Proben und Präparationen. Euch allen mein Dank für die unvergeßliche Zeit.

Weiterhin danke ich allen bei der Entwicklung der ECR-Ionenquelle Beteiligten, angefangen bei dem Urheber Klaus Löhden über Jochen Offermann bis hin zu Dr. Christian Klein und Thomas Wiegner, der leider im Laufe der Abschlußexperimente desertierte.

Auf dem Gebiet der „nicht-experimentellen“ Physik gilt mein besonderer Dank Axel A. Schmidt für sein begeistertes Mitdenken bei den Problemen der Teilchen- und der Desorptionskinetik, Dr. Wolfgang Zeuge vom Fachbereich für Maschinenbau/Mathematik der UniBW-Hamburg für seine Tips und Diskussionsbereitschaft zu den Themen der nicht-trivialen Mathematik und Sven Willenbücher vom 1. Institut für Theoretische Physik für den anregenden Gedankenaustausch zur praktischen Beschreibung der Wärmeleitung und -strahlung von Festkörpern.

Dr. Christian Heyn und Dr. Silke Bargstädt-Franke aus der Gruppe von Prof. Dr. Wolfgang Hansen danke ich für die beigesteuerten Erfahrungen zum Thema MBE und InAs.

Dr. Dankmar Lauter vermittelte mir als Betreuer meiner Diplomarbeit die praktischen Grundlagen der Rasterelektromikroskopie und war durch seine sorgfältige Arbeitsweise ein Vorbild.

Dr. Michael Dreyer danke ich für die Bereitstellung der SPM-Auswertungssoftware.

Durch die mechanische und elektronische Werkstatt, das „Heinzelmännchen“ Wolfgang Pfützner und die „Heinzelfrauchen“ Petra Roth, Claudia Karg, Ulrika Bolm und Brigitte Muhlack wurden viele lästige Nebenarbeiten erleichtert. Gut, daß es Euch gegeben hat.

Allen weiteren Mitgliedern der Gruppe Grenzflächenphysik (Dr. Torsten Franke, Dr. Petra Kreuzer, Dr. Holger Eggers, Dr. Frank Herrmann, Detlev Tietjen, Sabine Huel, Ines Schneidereit, Dr. Axel Schnellbügel und Ralf Bäumer) sowie den „Nachbarn“ (Dr. Axel Born, Jens Wiebe, Dr. Rene Pascal und Dr. Udo Schwarz) danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft im Falle auftretender Probleme.

Bei dem Graduiertenkolleg der Physik nanostrukturierter Festkörper bedanke ich mich für das gewährte Stipendium und die Förderung das durch die Kollegiaten gebildete Rahmenprogramm.