

**Oberflächencharakterisierung von III-V MOCVD-Filmen
aus heterozyklischen Single Source Precursoren**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Andreas Seemayer

aus Leverkusen

Bonn 2009

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt

2. Referent: Prof. Dr. S. Schulz

Tag der Promotion: 13. Juli 2009

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Die Messapparaturen	5
2.1	UHV-MBE Kammer	5
2.1.1	Obere Messebene	6
2.1.2	Untere Messebene	7
2.1.3	Der Verdampfer	8
2.1.4	Der Probenhalter	12
2.2	Das Rasterkraftmikroskop	13
2.2.1	Das AFM-Scannermodul	14
2.2.2	Die Probenhalterung	15
2.3	Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie	16
2.4	HV-Apparaturen	19
3.	Die Messmethoden	22
3.1	Elektronenspektroskopie	22
3.1.1	Augerelektronen Spektroskopie (AES)	23
3.1.2	Photoelektronen Spektroskopie (PES)	27
3.2	Photonenspektroskopie	35
3.3	Beugungsexperimente	36
3.3.1	Beugung von niederenergetischen Elektronen	37
3.4	Massenspektrometrische Restgasanalyse	39
3.5	Rastersondenmikroskopie	41
3.6	Thermische Analyse	45
3.6.1	Thermogravimetrische Analyse	45
3.6.2	Dynamische Differenzkalometrie	46
4.	Gasphasenabscheidung	47
4.1	Physikalische Gasphasenabscheidung	47
4.2	Chemische Gasphasenabscheidung	47

Inhaltsverzeichnis

5.	Abscheidung von dünnen GaSb-Filmen mittels MOCVD	50
6.	Precursorsynthese	55
	Precursor (1): $[{}^tBu_2GaSbMe_2]_3$	
	Precursor (2): $[Me_2GaSbMe_2]_3$	
	Precursor (3): $[{}^tBu_2GaSbEt_2]_2$	
7.	Ergebnisse Precursor (1)	58
7.1	Untersuchung des Sublimationsverhaltens	59
7.1.1	Der Transfer in die UHV-Kammer	62
7.1.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	63
7.2	Untersuchung des Aufdampfverhaltens	69
7.2.1	Präparation der Siliziumwafer	69
7.2.2	Aufdampfexperimente	71
8.	Ergebnisse Precursor (2)	77
8.1	Untersuchung des Sublimationsverhaltens	78
9.	Ergebnisse Precursor (3)	86
9.1	Untersuchung des Sublimationsverhaltens	87
9.2	Untersuchung des Aufdampfverhaltens	97
9.3	Charakterisierung der im HV hergestellten GaSb-Filme	103
9.3.1	Untersuchungen mittels Augerelektronenspektroskopie	116
9.3.2	Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie	119
9.3.3	Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie	120
10.	Zusammenfassung und Ausblick	125

1. Einleitung

In der modernen Elektronik spielen Halbleiter eine entscheidende Rolle. Spezielle Bauelemente erfordern dabei bestimmte Materialeigenschaften. Daher sind Verbindungshalbleiter von besonderem Interesse. Speziell III-V Halbleiter sind als binäres System ohne unverhältnismäßig großen Aufwand technisch darstellbar. Eine entscheidende Rolle bei den elektronischen Eigenschaften von Halbleiterkomponenten spielt die Größe der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die sogenannte Gapenergie. Für Antimon-haltige III-V Halbleiter variiert sie über einem weiten Energiebereich, wie aus der folgenden Auflistung hervorgeht [Lan82]:

<i>Halbleiter</i>	<i>Gapenergie [eV] bei 300 K</i>
InSb	0,18
GaSb	0,70
AlSb	1,63

Die Gapenergie von GaSb in Höhe von 0,7 eV entspricht einer Wellenlänge von 1,77 μm . Daraus ergibt sich eine Verwendbarkeit von GaSb in optoelektronischen Bauteilen, wie zum Beispiel Aktoren (Infrarot-Laser) oder Detektoren (Photodioden). Reines GaSb ist ein p-Leiter mit einer Löcherkonzentration von etwa 10^{17} cm^{-3} , welche auf natürliche Defekte im Kristallgitter zurückzuführen ist [Dut96]. Des Weiteren ist die Abscheidung von sehr geringen GaSb Mengen auf Halbleiteroberflächen in den letzten 10-15 Jahren auch von hohem akademischen Interesse, zumal mit diesem Material Quantenstrukturen (Quantenpunkte, -drähte oder -töpfe) und Übergitter hergestellt werden können, die in der physikalischen Grundlagenforschung von hohem Interesse sind [Bie02].

Parallel zu der industriellen Entwicklung und dem steigenden Bedarf an qualitativ hochwertigen elektronischen Bauteilen von immer geringerer Größe wurden zahlreiche Ab-

scheideverfahren entwickelt. Die von Manasevit et al. [Man69] vorgestellte Chemische Gasphasenabscheidung auf der Basis von metallorganischen Verbindungen ist heutzutage ein industrielles Standardverfahren zur Herstellung von Phosphor- und Arsen-haltigen Verbindungshalbleitern. Jedoch kann die Verwendung von je einem Precursor für Gallium und für Antimon (Dual Source Precursoren) bei ungünstigen Prozessparametern zur Abscheidung von nicht-stöchiometrischen oder Kohlenstoff-kontaminierten GaSb-Filmen führen [Wan04].

Durch Entwicklung einer neuen Syntheseroute, der Distibanspaltung ([Bre81],[Kuc01]), ist nun in Form von vollständig alkyl-substituierten Heterozyklen der allgemeinen Form $[R_2 GaSb R'_2]_n$ ($n=2,3$) eine neue vielversprechende Klasse von (Single Source) Precursoren verfügbar. Der große Vorteil dieser Heterozyklen ist, dass Gallium und Antimon schon in der gewünschten Stöchiometrie im Muttermolekül vorliegen. Diese Substanzen sind kristalline Festkörper und können sublimiert werden [Kuc02].

Zur Aufklärung der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse hat die Oberflächenforschung mit ihren Methoden große Erfolge erzielen können (G. Ertl, Nobelpreis für Chemie, 2007). In der vorliegenden Dissertation wurde die Methodik der Oberflächenforschung zur Charakterisierung von mittels MOCVD hergestellten dünnen Gallium-antimonidfilmen herangezogen, mit der Einschränkung, dass die Charakterisierung aus apparativen Gründen ex-situ erfolgen muss.

Der bei der MOCVD zu Grunde liegende Transportvorgang kann dabei in drei Stufen aufgeteilt werden:

1. Stufe: Sublimation des Precursors. Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen sich die Precursorsubstanz in die Gasphase überführen lässt, wurde ihr Sublimationsverhalten sowohl unter Schutzgas thermogravimetrisch, als auch im (Ultrahoch-) Vakuum massenspektroskopisch untersucht.
2. Stufe: Massentransport in der Gasphase. Damit es zur Abscheidung der gewünschten Spezies kommen kann, werden die Precursorsubstanzen in der Gasphase idealerweise ohne Auftreten von Nebenreaktionen intakt zum Substrat geleitet. Erst dort soll es thermisch aktiviert zu einer chemischen Reaktion kommen. Die Zusammensetzung der Gas-

phase, während der Precursor in den Reaktionsraum sublimiert wird, wurde massenspektroskopisch untersucht. Zusätzlich wurden massenspektroskopische Untersuchungen im Gasraum hinter einem Heisswandreaktor durchgeführt, dessen Temperatur variiert wurde. Über die Zusammensetzung der Gasphase als Funktion der Reaktortemperatur konnten Aussagen über das Abscheideverhalten der untersuchten Precursoren gemacht werden.

3. Stufe: Aufwachsen der Filme. Die erzielten Filme wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels Elektronenspektroskopie untersucht. Des Weiteren wurde die geometrische Struktur ihrer Oberflächen mittels AFM analysiert.

Der Fokus dieser Arbeit liegt in einem ersten Schritt auf der Untersuchung des Sublimationsverhaltens der Precursoren im Ultrahochvakuum. Hierbei sollen die Verdampfungseigenschaften untersucht und die Kompatibilität der verwendeten Substanzen mit den experimentellen Bedingungen im UHV aufgezeigt werden. Schließlich sollen die abgeschiedenen Filme hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und geometrischen Struktur charakterisiert werden, um so in enger Zusammenarbeit mit der Gasphasenanalytik und den Synthese-Chemikern für die jeweiligen Precursoren die optimalen Abscheidebedingungen zu finden, den Einfluss der organischen Liganden auf den Abscheidprozess zu untersuchen und die verwendeten Precursoren weiter hinsichtlich Reinheit und Qualität der damit erzielten Filme zu optimieren.

Der erste Teil dieser Arbeit (Kapitel 2-6) beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau und den theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden.

Im 2. Kapitel werden die verwendeten Messapparaturen kurz vorgestellt, wobei insbesondere auf Modifikationen der UHV-Kammer eingegangen wird. Des Weiteren wird das verwendete Rasterkraftmikroskop, sowie die Hochvakuum-Apparaturen beschrieben und die für die Elektronenspektroskopie verwendete Beamline bei BESSY II kurz vorgestellt.

Im 3. Kapitel werden die relevanten Messmethoden angesprochen. Die Einführung in die Elektronenspektroskopie beinhaltet eine Beschreibung der Mittleren Freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern, bevor auf die Augerelektronen-Spektroskopie und die

Photoelektronen-Spektroskopie mit einer Beschreibung der qualitativen und quantitativen Analyse der Spektren eingegangen wird. Die Einführung in die Photoelektronen-Spektroskopie beinhaltet eine kurze Beschreibung der Vorzüge von modernen Elektronenspeicherringen als Strahlungsquelle. Außerdem werden die Grundzüge der Photonenspektroskopie, der massenspektroskopischen Restgasanalyse und der thermischen Analyse zur Untersuchung der Verdampfungseigenschaften der verwendeten Precursoren sowie der Elektronenbeugung und der Rastersondenmikroskopie zur Aufklärung der geometrischen Struktur der untersuchten Oberflächen beschrieben.

Im 4. Kapitel wird auf allgemeine Aspekte der Gasphasenabscheidung eingegangen und die Besonderheiten der metallorganischen Gasphasenabscheidung kurz erläutert.

Im 5. Kapitel wird ein historischer Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Herstellung von GaSb mittels MOCVD gegeben, bevor im 6. Kapitel die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten heterozyklischen Single-Source Precursoren beschrieben wird.

Im experimentellen Teil werden in den Kapiteln 7-9 ausführlich die erzielten Ergebnisse mit den verwendeten Precursoren dargestellt. Ausgangspunkt ist dabei jeweils eine Beschreibung der Molekülstruktur, bevor auf das Sublimationsverhalten und das Aufdampfverhalten eingegangen wird. Schließlich werden auch die erzielten Filme oberflächensensitiv charakterisiert. Abschließend wird in Kapitel 10 eine Zusammenfassung und ein Ausblick gegeben.

2. Die Messapparaturen

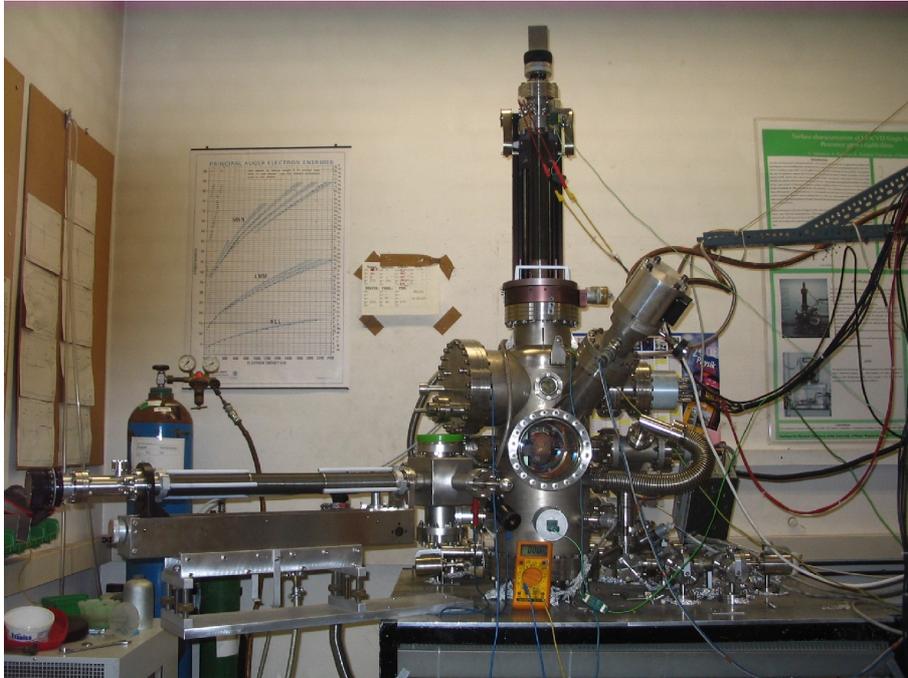


Abbildung 2.1: Die UHV-MBE Kammer

2.1 UHV-MBE Kammer

Die Messungen im Ultrahochvakuum sind an einer kommerziell erhältlichen UHV-Kammer der Firma Vacuum Generators (Abbildung 2.1) durchgeführt worden. Die Kammer wurde aus μ -Metall gefertigt. Somit ist es möglich, unter anderem auch Messungen mit niederenergetischen Elektronen durchzuführen. Das gesamte evakuierte Volumen beträgt ca. 50 l. Zur Erzeugung des Vakuums in der Hauptkammer dient eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer-Balzars TPU 330) mit einer Pumpleistung von 330 l s^{-1} . Ihr ist eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer-Balzars Duo 5) vorgeschaltet. Zusätzlich wird der Kammerdruck durch eine Titan-Sublimationspumpe (Vacuum Generators ST 22) erniedrigt. Sie ist mittels einer μ -Metallblende von der Hauptkammer getrennt, damit kein

2. Die Messapparaturen

Titan dorthin gelangen kann. Zur Druckmessung ist ein Ionisationsmanometer (Vacuum Generators VIG17) mit einem Messbereich von 10^{-3} mbar bis zu 10^{-11} mbar, sowie ein Pirani-Manometer (Vacuum Generators PVG1) für den Vordruck montiert. An der Kammer sind verschiedene Experimente zur Probenpräparation und -charakterisierung angeflanscht. Die Kammer lässt sich in 2 Messebenen einteilen:

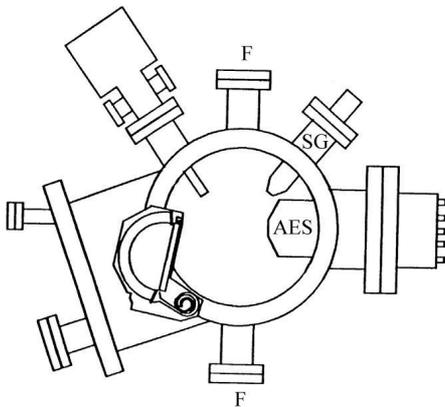


Abbildung 2.2: Obere Messebene

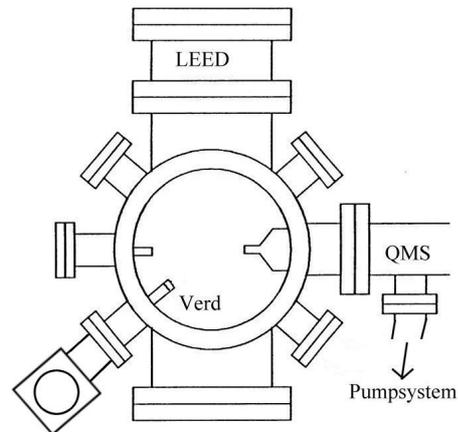


Abbildung 2.3: Untere Messebene

2.1.1 Obere Messebene

In der oberen Messebene (Abbildung 2.2) befinden sich eine Sputtergun (SG) und ein Auger-Spektrometer (AES). Mit der Sputtergun werden aus dem im Kammervolumen vorhandenen Gas Ionen erzeugt und auf bis zu 3 keV beschleunigt. Als Sputtergas wird Neon verwendet, um auch bei sehr niedrigen Temperaturen ($T \approx 50$ K) die zu untersuchende Probe von Oberflächenverunreinigungen befreien zu können. Bei einem Neon-Partialbasisdruck von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mbar können Ionenströme von bis zu $10 \mu\text{A}$ erreicht werden.

Das Auger-Spektrometer stammt von der Firma Perkin-Elmer. Die Primärelektronenquelle ist axial zum Detektor angeordnet und kann Elektronen auf bis zu 5 keV beschleunigen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Primärenergie von 3 keV verwendet.

Der zwischen Kathode und Anode gemessene Emissionsstrom wurde auf 1 mA geregelt. Der zwischen der zu untersuchenden Probe und Masse gemessene Strom beträgt dabei je nach Beschaffenheit der Probe etwa 20-30 μA . Da die Auger-Elektronen energieabhängig detektiert werden sollen, dient als Detektor ein zylindrischer Elektronenspiegelanalysator (Cylindrical Mirror Analyser, CMA) mit einem Channeltron zur Detektion des Signals. Dieser Analysatortyp zeichnet sich im Vergleich zu anderen Bauweisen, wie zum Beispiel dem RFA (Retarding Field Analyser) oder dem CHA (Concentric Hemispheric Analyser) durch ein sehr gutes Signal-Rausch Verhältnis aus. Dieses ist nämlich im direkten Vergleich mit RFAs etwa um den Faktor 100 besser. Des Weiteren werden wegen der hohen Transmissivität nur geringe Primärstrahlintensitäten benötigt. Daher können primärstrahlinduzierte Desorptions- und Dissoziationsprozesse nahezu vernachlässigt werden [Ert85]. Das gemessene Augerspektrum hat aufgrund von Mehrfachstreuung und Sekundärelektronen einen mit der Energie variierenden Untergrund. Um diesen vom eigentlichen Spektrum abzuziehen, wird die Passenergie des Analysators mit einer Wechselspannung moduliert und das erhaltene Signal mit einem Lock-In Verstärker differenziert aufgenommen. Gemäß Weber und Johnson [Web69] ist der Peak-to-Peak Abstand des differenzierten Signals bei kleinen Modulationsspannungen (hier 0,4 V) proportional zur Peakfläche des undifferenzierten Spektrums.

2.1.2 Untere Messebene

In der unteren Messebene (Abbildung 2.3) sind ein Quadrupol-Massenspektrometer, eine LEED-Optik, ein Verdampfer für metallorganische Verbindungen sowie ein Gaseinlasssystem angebracht.

Mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 112 A) lassen sich Massen bis zu 200 a.u. detektieren. Als Ionisationsenergie ist 70 eV fest eingestellt. Zur Signalverstärkung ist ein Sekundärelektronenvervielfacher um 90° versetzt angeordnet. Um am Massenspektrometer eine ausreichend hohe Pumprate zu erreichen, ist zusätzlich ein Wellschlauch angebracht, der den QMS-Flansch zusätzlich mit der Hauptkammer ver-

bindet.

Die LEED-Optik (Omicron SpectraLEED) besteht aus einem fluoreszierenden Schirm, einer zentrosymmetrischen Elektronenkanone für Primärenergien von bis zu 1 keV und einer Elektronenoptik bestehend aus drei Gittern. Auf der Rückseite der Kammer lässt sich eine Spiegelreflexdigitalkamera montieren, mit deren Hilfe die Beugungsbilder digital aufgenommen werden können, um sie dann später mit Bildbearbeitungssoftware auf einem PC auswerten zu können. Der Vorteil dieser Optik ist, dass das Beugungsbild von 2 Seiten aus betrachtet werden kann, sodass man zeitgleich die Bilder betrachten und mit der Digitalkamera aufnehmen kann.

Mit dem Gaseinlasssystem lassen sich bis zu 5 verschiedene Gase über eine Kapillare in die Hauptkammer einleiten. Die Gase werden in Druckdosen gelagert und über Feindosierventile in das Vakuum geleitet.

2.1.3 Der Verdampfer

Der Verdampfer besteht aus zwei Teilen, die mit einem Plattenventil voneinander getrennt sind. Der vordere Teil ist in Abbildung 2.4 abgebildet und dient zum Transfer von oxophilem Verdampfungsgut unter Inertgas ins UHV. Der eigentliche (MOCVD-) Verdampfer sitzt hinter dem Plattenventil in der Hauptkammer der UHV-Apparatur.

Das Verdampfungsgut wird in Inertgasatmosphäre in Glaskapillaren eingeschmolzen, die dann in die Transferkammer eingesetzt werden können.

Die Transferkammer

An die Transferkammer (TK) angeschlossen sind eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer-Balzars TPU 170) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Edwards E2M8), die über ein UHV-Eckventil abgetrennt werden können. Über den gleichen Flansch, jedoch über ein anderes Ventil verbunden, ist ein Gaseinlasssystem angeschlossen, mit dem der Verdampfer mit Argon mit einem Druck von bis zu ca. 1,2 bar geflutet werden kann. Das Gaseinlasssystem ist ferner mit einer Piezo-Druckmessröhre (Pfeiffer Vacuum APR

250), einem Überdruckventil (Pfeiffer Vacuum AVA 016 X) und einer separaten Drehschieberpumpe (Pfeiffer-Balzors Duo 008) ausgestattet. Über einen CF64-Flansch (CF64) kann das Verdampfungsgut so unter Argonatmosphäre in die Transferkammer eingeschleust werden.

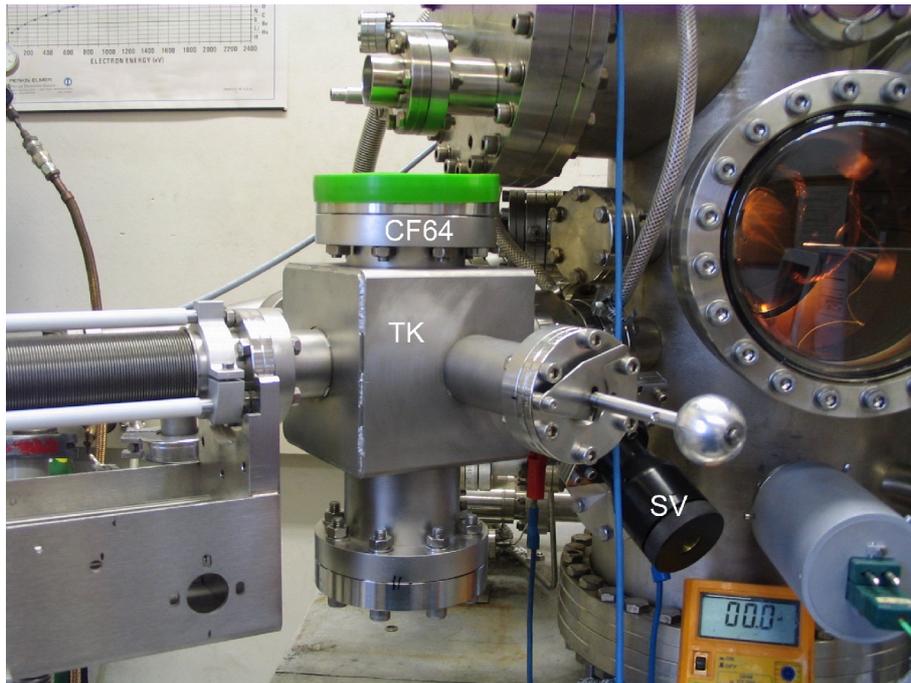


Abbildung 2.4: Der MOCVD-Verdampfer von vorne

Die Transferkammer besteht im Wesentlichen aus einem Quader (Abbildung 2.5), dessen Herzstück eine Revolvertrommel ist, in der bis zu 6 Glaskapillaren gelagert werden können, wie in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Mit einem Wobblestick kann die Trommel in die richtige Position gedreht und die oberste Kapillare geknackt werden. Mit einem z, φ -Manipulator (Vacuum Generators Transax) kann die Kapillare mit einem speziellen Aufsatz gegriffen und bei offenem Plattenventil in den MOCVD-Verdampfer transferiert werden.

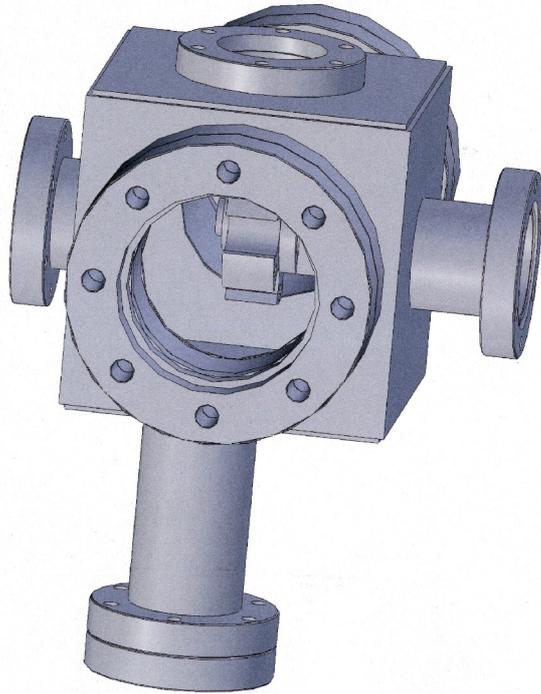


Abbildung 2.5: Konstruktionsskizze der Transferkammer (Ansicht von oben)



Abbildung 2.6: Konstruktionsskizze des Probenrevolvers (Ansicht von hinten)

Der MOCVD-Verdampfer

Die Form des eigentlichen Verdampfers (Abbildung 2.8) ist exakt auf die Abmessungen der Glaskapillaren abgestimmt. In Abbildung 2.7 sind drei Glaskapillaren dargestellt. Die Oberste ist im Rohzustand und fertig zum Befüllen. Darunter ist eine Kapillare abgebildet, so wie sie im befüllten und abgeschmolzenen Zustand aussieht. Ganz unten in Abbildung 2.7 ist eine Kapillare gezeigt, die an der Sollbruchstelle aufgebrochen worden ist. Die Glaskapillaren sind ungeknackt maximal 6,5 cm lang, am vorderen Ende (Sollbruchstelle) maximal 3 mm dick und am hinteren Ende genau 5 mm dick. Seitlich ist eine kleine Glasnase angebracht, die für den Transfermechanismus von großer Bedeutung ist. Sitzt nämlich die Glasnase in der dafür vorgesehenen Einkerbung im Verdampfer oder in der Lagertrommel, so ist sie nicht mehr frei drehbar. Ist eine Glaskapillare in einer dieser beiden Positionen, so kann sie den Drehbewegungen der

Manipulatorstange nicht mehr folgen. Der Greifmechanismus kann die Kapillaren dann nicht mehr fest genug packen, um die Glaskapillaren zurückzuziehen, wenn die Manipulatorstange wieder aus die Kammer heraus bewegt wird. In diesem Fall ist die Reibungskraft zwischen Glaskapillare und Greifer (Gleitreibung) niedriger als die Reibungskraft zwischen der Glaskapillaren und dem Verdampfer bzw. der Lagertrommel (Haftreibung). Unterbleibt die Drehbewegung der Manipulatorstange, so wird die Glaskapillare mit der Manipulatorstange zurückgezogen. Um festzustellen, ob die Kapillare ausreichend weit nach vorne transferiert wurde, ist der Verdampfer auf Federn (F in Abbildung 2.8) montiert, die einen Spielraum von 3 mm haben. Sobald der Verdampfer während des Transfers in Richtung der Hauptachse der UHV-Kammer bewegt wird, ist die Kapillare an der vorgesehenen Position.

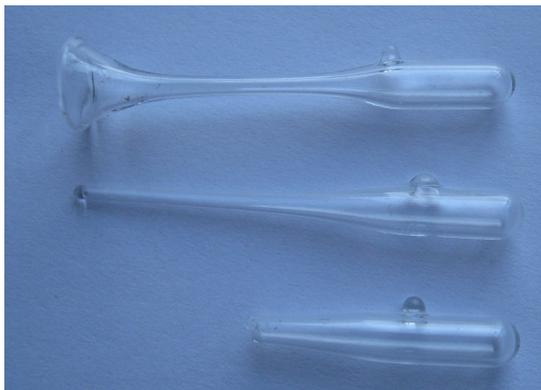


Abbildung 2.7: Glaskapillaren

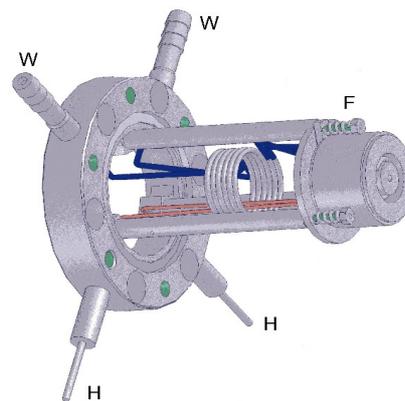


Abbildung 2.8: Konstruktionsskizze des Verdampfers

An der Außenseite des Verdampfers sind zwei elektrische Durchführungen für die Heizung (H in Abbildung 2.8) der Glaskapillaren angebracht. Ebenso gibt es zwei Durchführungen für eine Wasserkühlung (W in Abbildung 2.8). Die Temperaturmessung geschieht mittels eines Thermoelements (Typ K), welches in ein kleines Loch in unmittelbarer Nähe der Glaskapillaren im Kupferaußenmantel des Verdampfers gesteckt werden kann.

2.1.4 Der Probenhalter

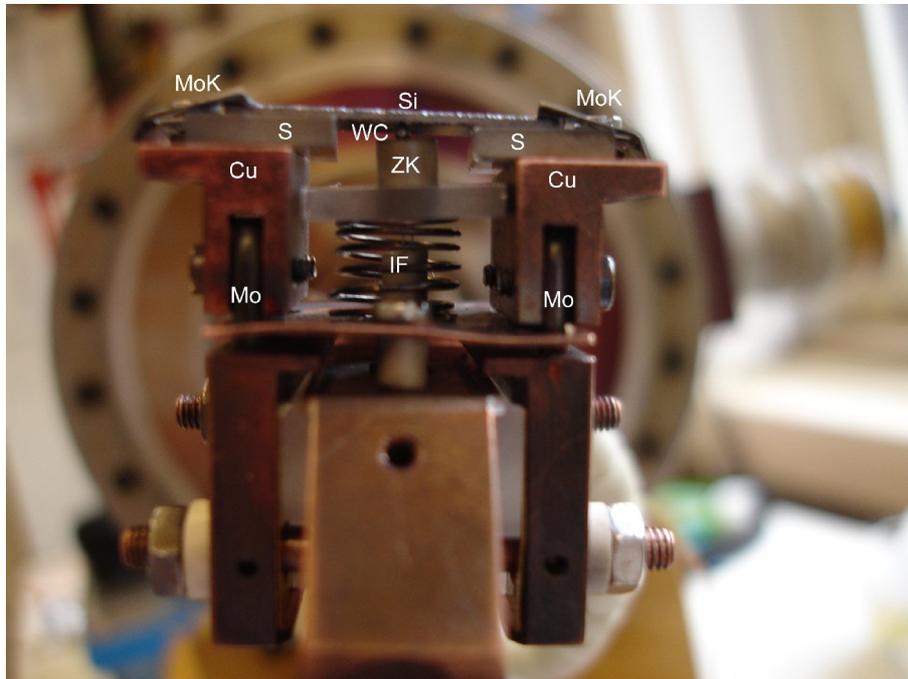


Abbildung 2.9: Der Probenhalter

Der bereits in [See03] ausführlich beschriebene Probenhalter ist für die Verwendung mit Halbleiterwafern modifiziert worden. Die für Siliziumwafer angepasste Konstruktion ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die verwendeten Wafer haben die Abmessungen $22\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ und eine Dicke von $0,5\text{ mm}$. Die Maße der Halterung entsprechen denen des Probenhalters der HV-MOCVD Beschichtungsanlage [Fah05], um die dort produzierten Filme unter UHV-Bedingungen vermessen zu können.

Als Stromzuführung der direkten Heizung für metallische Einkristalle dienen Molybdänbügel (Mo in Abbildung 2.9). Auf ihnen sind Kupferblöcke (Cu) aufgesetzt worden, auf die Molybdänklammern (MoK) geschraubt sind, mit denen die Wafer (Si) gehalten und elektrisch kontaktiert werden. Zur thermischen Isolierung sind zwischen dem Wafer und den Kupferblöcken Saphirscheiben (S) geklemmt. Die Temperaturmessung wird mit einem Thermoelement des Typs K vollzogen, welches an der Probenrückseite angebracht wurde. Die Kontaktierung erfolgt über eine kleine Wolframcarbidkugel (WC). Das Thermoelement wird von einer Zweilochkeramik (ZK) gehalten, welche me-

chanisch gegen den Wafer gedrückt wird. Der Andruckmechanismus wird gebildet aus einer Saphirscheiben, die die Zweilochkeramik zwischen den Kupferblöcken zentriert, und einer Inconel-Feder (IF; Inconel® alloy 600; Ni72, Cr16, Fe8, Goodfellow), die die gesamte Konstruktion gegen den Wafer drückt.

Über eine Kupferlitze ist der Probenblock mit einem Kaltkopf der Firma Leybold (Kryo-Refrigerator RG210 mit Kompressor RW 2) verbunden. Diese Apparatur arbeitet mit dem Grifford-McMahon Kreisprozess. Dabei wird Helium expandiert und komprimiert und der Kupferblock des Probenhalters auf bis zu 50 K gekühlt. Der große Vorteil dieses Kreisprozesses ist, dass der Kaltkopf räumlich vom Kompressor getrennt und mit diesem über selbstdichtende Hochdruckleitungen verbunden ist. Lediglich zum Ausheizen der UHV-Kammer muss der Verdränger ausgebaut werden, da dieser nur für Umgebungstemperaturen von bis zu 343 K ausgelegt worden ist.

Der Probenhalter ist an einem Manipulator (Vacuum Generators Omniax) mit 5 Freiheitsgraden befestigt. So lässt sich die Probe im UHV in alle drei Raumrichtungen bewegen (x, y, z), um die Manipulatorachse drehen ($-190^\circ \leq \varphi \leq 160^\circ$) und zusätzlich um $\pm 10^\circ$ verkippen.

2.2 Das Rasterkraftmikroskop

Zur Charakterisierung der geometrischen Struktur der aufgedampften Filme diente ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) der Firma Molecular Imaging. Das PicoSPM ist in einem abgeschlossenen MDF Gehäuse mit Schalldämmung über Expander schwingungsgedämpft montiert. Der Innenraum dieses Gehäuses mit dem AFM ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Durch diesen Aufbau können Umgebungseinflüsse wie zum Beispiel Luftzug oder störende mechanische Schwingungen minimiert und die zu untersuchenden Proben während der Messungen bei konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit aufbewahrt werden.



Abbildung 2.10: Das Rasterkraftmikroskop Molecular Imaging PicoSPM

In der Mitte des AFM-Blocks befindet sich eine Aussparung für das Scannermodul. Vor dieser Aussparung ist Platz für die 4-Segment-Photodiode, die das AFM-Signal (ein reflektierter Laserstrahl) aufnimmt und an die Auswerteelektronik weiterleitet. Das Display im Kopf des AFM-Blocks zeigt sowohl die Signalstärke als auch die Position des reflektierten Lasers auf der Photodiode an. Der Probenhalter wird unter dem Scankopf montiert und ist über 3 Magnete fixiert, wobei einer über einen Schrittmotor höhenverstellbar ist. Wenn Manipulationen am AFM wie zum Beispiel das Einjustieren des Lasers oder ein Probenwechsel getätigt werden, wird der gesamte AFM-Block von einem Laborboy gehalten, um Schwingungen zu vermeiden.

2.2.1 Das AFM Scannermodul

Der eigentliche Scanner ist wie in Abbildung 2.11 gezeigt in einem Zylinder unterge-

bracht, der gleichzeitig als Schutz und Halterung im Rasterkraftmikroskop dient. Am Fuße des Scanners befindet sich ein Prisma mit der Halterung des Cantilevers, welche magnetisch am Scannermodul fixiert ist. Zur Messung des AFM-Signals dient ein Laserstrahl, der mittels zweier Justierschrauben, die am Kopf des Scannermoduls angebracht sind, auf die Spitze des Cantilevers justiert werden kann.



Abbildung 2.11: Der AFM Scanner

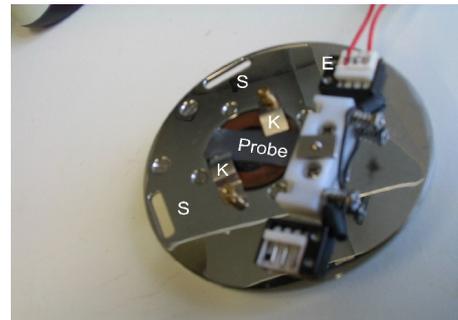


Abbildung 2.12: Der AFM Probenhalter

Es sind zwei Scannermodule vorhanden: einer mit einem kleinen Scanfeld (horizontale Auslenkung $6\ \mu\text{m}$ und in vertikaler Richtung $2\ \mu\text{m}$) und einer mit einem mittleren Scanfeld (horizontal $30\ \mu\text{m}$ und vertikal $7\ \mu\text{m}$). Beide Scanner zeichnen sich durch ein sehr geringes elektronisches Rauschen aus. Das horizontale Rauschen ist in der Größenordnung von $1\ \text{Å}$, und in der vertikalen Richtung ist es um eine Größenordnung kleiner. Mit den Scannermodulen sind theoretisch Messungen im Kontaktmodus, im Nicht-Kontaktmodus und im intermittierenden Modus möglich. Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich im Kontaktmodus gemessen worden.

2.2.2 Die Probenhalterung

Die Probenhalterung ist, wie in Abbildung 2.12 dargestellt, auf einer runden Metallscheibe montiert. An deren Rand befinden sich Schlitze (S), um den Probenhalter in ho-

2. Die Messapparaturen

rizontaler Ebene im AFM fixieren zu können. In der Mitte befinden sich zwei Klammern (K), mit deren Hilfe die zu untersuchende Probe in Messposition festgehalten wird. Des Weiteren gibt es noch einen schmalen Block mit elektrischen Anschlüssen (E), mit deren Hilfe die Probe geerdet oder elektrochemische Experimente durchgeführt werden können.

2.3 Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie

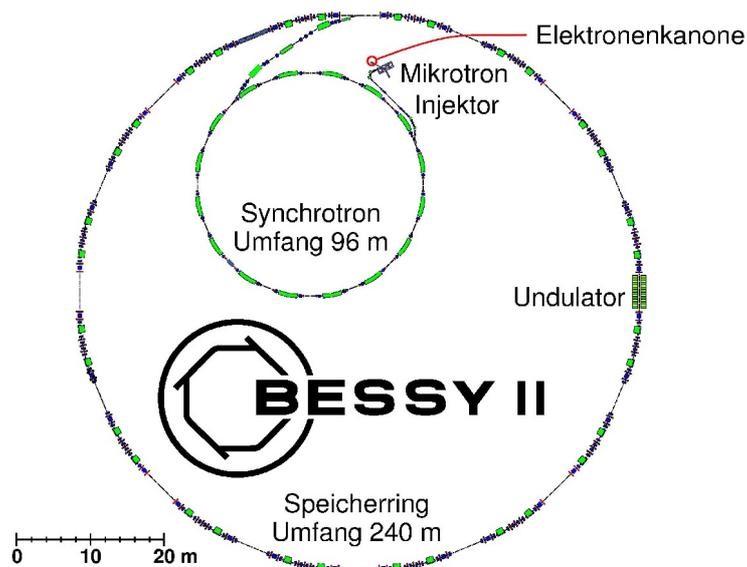


Abbildung 2.13: Bessy II [Bes]

Photoelektronenspektroskopische Messungen zur chemischen Charakterisierung der Proben sind am Berliner Elektronen Synchrotron (BESSY II – Abbildung 2.13) durchgeführt worden. Der Speicherring hat einen Umfang von 240 m, die Strahlenergie beträgt 1,7 GeV und der maximale Elektronenstrom 420 mA. Die Synchrotronstrahlung wird im Undulator U49 ausgekoppelt und über einen Monochromator in die SoLiAs-Anlage (Solid/Liquid Analysis System) geleitet.

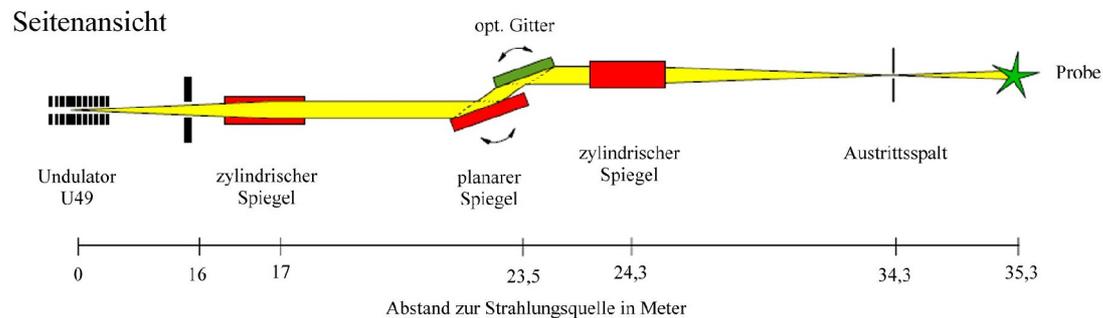


Abbildung 2.14: Skizze des Monochromators (nach [Bes])

Der Undulator U49 besteht aus 84 Magnetpaaren mit jeweils 49 mm Länge. Der dahinter aufgebaute Monochromator U49/2-PGM-2 besteht aus einem zylindrischen Spiegel als Vormonochromator, dem eigentlichen Monochromator bestehend aus einem planaren Spiegel und optischen Gittern mit einer Gitterkonstanten von 0,003 mm bzw. 0,001 mm sowie einem zylindrischen Spiegel zur vertikalen Fokussierung auf den Austrittsspalt. Dieser ist variabel im Bereich zwischen 0 μm und 2000 μm einstellbar. Die Gesamtlänge zwischen dem Undulator und dem Austrittsspalt beträgt 34,3 m. Bei 100 mA Elektronenstrom und 0,1 % Bandbreite werden Photonenflüsse in der Größenordnung von 10^{13} Photonen pro Sekunde erreicht. Die Gaußverbreiterung des Monochromators ist abhängig von der gewählten Photonenenergie und von der Öffnungsweite des Austrittsschlitzes. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten war der Öffnungsschlitz auf 20 μm eingestellt. Bei einer Photonenenergie von 650 eV beträgt dann die Gaußverbreiterung etwa 100 meV. Die Energieauflösung $E/\Delta E$ des Monochromators liegt für die benutzten Primärenergien zwischen 6.000 und 9.000 [Bes].

Die angeflanschte UHV-Apparatur (SoLiAs – Abbildung 2.15) besteht aus einer senkrecht montierten Analysenkammer (AK), sowie zwei waagrecht montierten Transfer- und Präparationseinheiten. Der obere (elektrochemische) Kammerzweig (EC) ist in [Hue07] ausführlich beschrieben. Der untere Kammerzweig (UHV) besteht aus mehreren separat gepumpten Kammerteilen, die jeweils durch Schiebeventile voneinander abgetrennt werden können. So können dort die zu untersuchenden Proben innerhalb von 20 Minuten von Atmosphäre in einen Druckbereich von 10^{-10} mbar transferiert werden.

2. Die Messapparaturen

Im vorliegenden Setup können durch 2 Transfereinheiten („Load Locks“) jeweils bis zu 3 Proben in das UHV eingeschleust werden. Der Probentransfer wird dabei über das kommerziell erhältliche Omikron-Probentransfersystem bewerkstelligt, wobei die Proben auf spezielle Halterungen montiert werden, die über Wobblesticks und Magnetstüben zwischen den einzelnen Kammerabschnitten weitergegeben werden können.

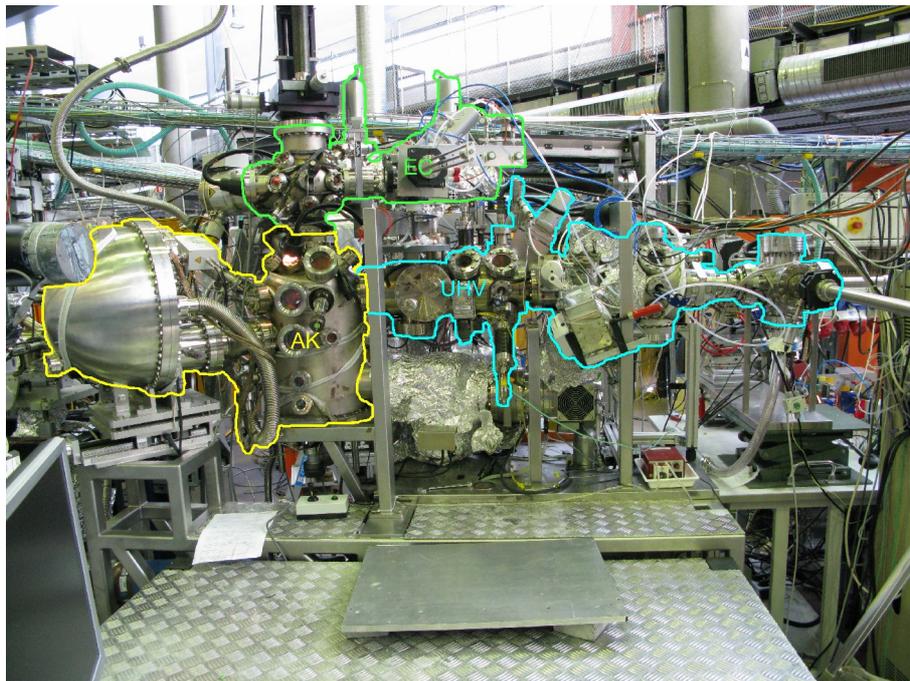


Abbildung 2.15: Die SoLiAs-Apparatur

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Proben durch Argonionenbeschuss zu sputtern, wobei die Ionenkanone mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einem Emissionsstrom von 20 mA arbeitet.

Als Nachweisgerät für die Photoelektronen dient ein hemisphärischer Detektor Phoibos HSA 3500. Um möglichst viele Photoelektronen zu erfassen, wurden die Detektorlinsen auf einen Akzeptanzwinkel von 6° eingestellt. Der Detektor wurde im Fixed Analyser Transmission Modus betrieben, d.h. das Auflösungsvermögen des Detektors war somit unabhängig von der kinetischen Energie der Elektronen. Als Passenergie wurde für alle Messungen 5 eV eingestellt.

2.4 HV-Apparaturen

Zur Herstellung der dünnen GaSb-Filme wurde eine Hochvakuum Beschichtungsanlage konstruiert. Sie besteht aus einem Glaskörper, der ein Precursorreservoir („Evaporator“ in Abbildung 2.16), einen Probenhalter („Substrat Heater“) und eine Precursorzuführung („Precursor Line“) enthält. Das Reservoir, die Zuleitung und die Probe können separat geheizt werden, wohingegen der Glaskörper kalt bleibt. Daher spricht man bei diesem Reaktortyp von einem Kaltwandreaktor. Die Dimensionen des Glaskörpers sind so gewählt, dass er sowohl über einen KF-Flansch an einen Vakuum-Pumpstand angeschlossen, als auch in eine Glovebox transferiert werden kann. Dadurch ist gewährleistet, dass die zu untersuchenden Substanzen unter Sauerstoffausschluss eingefüllt und unter Hochvakuum-Bedingungen (HV) verdampft werden können. Über eine Zuleitung („Gas Line“) kann Trägergas in den Reaktor eingeleitet werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Filme sind jedoch ohne die Verwendung von Trägergasen hergestellt worden.

Der Abstand zwischen dem Precursorreservoir und dem Probenhalter kann über eine Schraubverbindung eingestellt werden. Zusätzlich kann der Probenhalter senkrecht zur Hauptachse des Reaktors verkippt werden, um so einen besseren Gasfluss zu ermöglichen.

Vor Beginn der Aufdampfexperimente wird die Apparatur auf 10^{-6} mbar evakuiert und die Probe auf die vorgesehene Temperatur aufgeheizt. Die Verdampfertemperatur wird für jedes Experiment fest eingestellt und das Zuleitungsglasrohr ebenfalls erhitzt, um Adsorption der Precursormoleküle daran zu vermeiden. Während der Aufdampfexperimente kann der Reaktordruck kontrolliert werden. Bei den vorgestellten Experimenten wurde ein Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar nicht überschritten. Im Anschluss an Aufdampfexperimente werden die Heizungen deaktiviert, so dass die Apparatur abkühlen kann, solange sich die Proben im Hochvakuum befinden. Erst bei Raumtemperatur wird der Reaktor belüftet und die Proben zur weiteren Charakterisierung heraus transferiert [Sch05a].

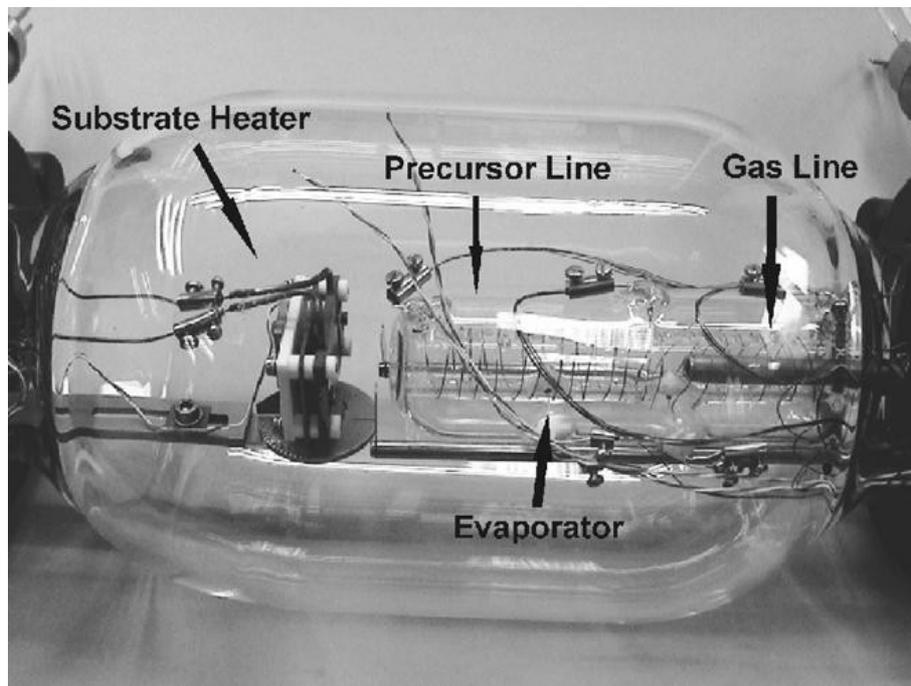


Abbildung 2.16: Aufbau des HV-MOCVD Reaktors [Sch07]

Zur Charakterisierung des Gasphasenverhaltens der verwendeten Precursoren stand ein Heißwandreaktor mit angeschlossenem Time-Of-Flight Massenspektrometer zur Verfügung. Precursorsubstanz kann in dieser Apparatur unter Schutzgas in einem Bubbler (B in Abbildung 2.17) überführt werden, in dem das Verdampfungsgut unter äquivalenten Bedingungen (HV) wie im Kaltwandreaktor in die Gasphase überführt werden kann. Über ein beheizbares Stahlrohr (HWR), dem Heißwandreaktor, wird die verdampfte Substanz in die Ionisationskammer des Massenspektrometers (TOF-MS, Kaesdorf) geleitet. Der Heißwandreaktor kann dabei auf Temperaturen von bis zu 1173 K aufgeheizt werden. Durch seine röhrenförmige Geometrie ist der Stoß der Gasteilchen mit der Reaktorwand begünstigt. Das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis beträgt $0,5 \text{ mm}^{-1}$. Mittels eines Kupfer-Skimmers ist der Heißwandreaktor von der Ionisationskammer getrennt. So wird nur ein kleiner Anteil des Gasvolumens in die Ionisationskammer gelassen. Die Ionisierung erfolgt mittels Elektronenstoß mit einer Ionisierungsenergie von 10 eV. Bei dieser Ionisierungsenergie ist die durch Stoßionisation induzierte Fragmentierung vernachlässigbar ([Rei06], [Bah08]).

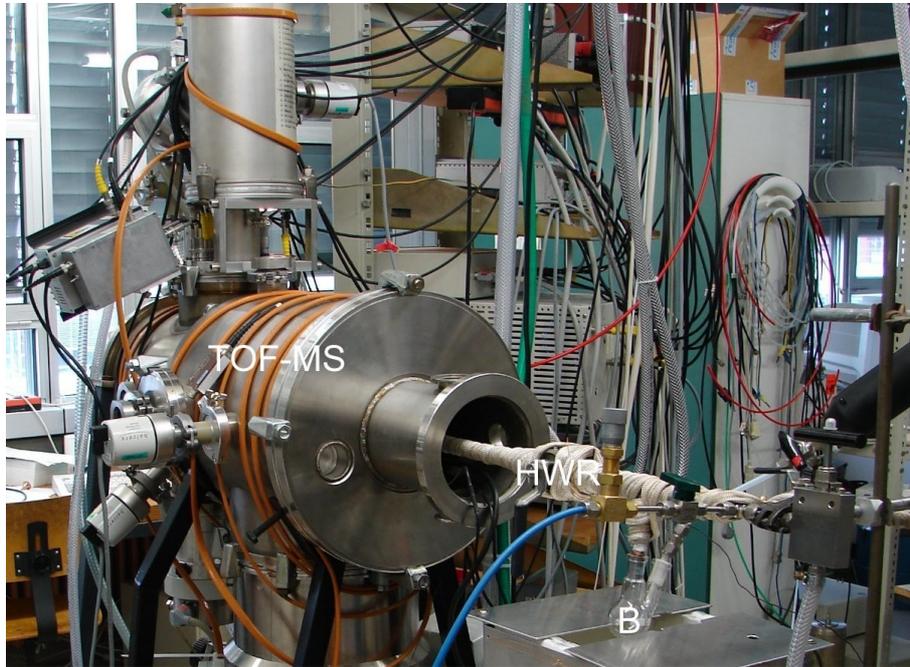


Abbildung 2.17: Aufbau des Heißwandreaktors (nach [Rei06])

3. Die Messmethoden

3.1 Elektronenspektroskopie

Bei der Elektronenspektroskopie untersucht man Proben durch Aufnahme des Energiespektrums der von der Probe emittierten Sekundärelektronen. In der Regel werden diese Sekundärelektronen durch Beschuss der Probe mit Elektronen oder Photonen erzeugt. Die hochenergetischen (Primär-) Elektronen und Gammastrahlen haben eine deutlich höhere mittlere freie Weglänge in Festkörpern als die bei der Elektronenspektroskopie betrachteten Sekundärelektronen mit kinetischen Energien von bis zu 2000 eV. Daher sind spektroskopische Methoden mit Elektronen in diesem Energiebereich oberflächen-sensitiv.

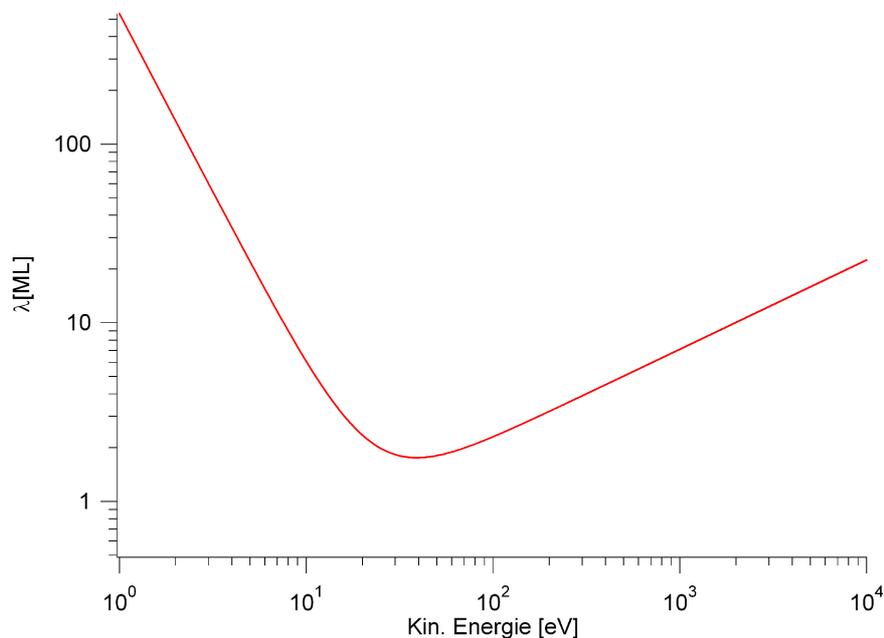


Abbildung 3.1: Inelastische Mittlere Freie Weglänge von Elektronen in GaSb (nach [Sea79])

Empirisch ergibt sich durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate der folgende Zusammenhang zwischen der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge von Elektronen λ in Festkörpern mit ihrer kinetischen Energie E [Sea79]:

$$\lambda = \frac{A}{E^2} + B\sqrt{E} \quad (3.1)$$

wobei A und B Fitparameter sind. Im Falle von reinen Metallen ist $A=538$ und $B=0,41\sqrt{a}$, wobei a die Dicke einer Monolage in Nanometern darstellt. Misst man nun die emittierten Elektronen senkrecht zur untersuchten Probe, entspricht λ gerade der Ausdringtiefe. Für GaSb ist λ in Monolagen unter Vernachlässigung von Matrixeffekten in Abbildung 3.1 dargestellt. Die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen ($E_{\text{kin}} < 15$ eV) ist proportional zu E^{-2} . Für hohe kinetische Energien ($E_{\text{kin}} > 75$ eV) gilt ein $E^{1/2}$ Gesetz. Die maximale Ausdringtiefe ist um den Faktor 3 höher.

3.1.1 Augerelektronen Spektroskopie (AES)

Die Augerelektronen Spektroskopie (engl. Auger Electron Spectroscopy, AES) gehört zu den ältesten Methoden der Oberflächenforschung und geht auf einen Effekt zurück, der von Pierre Victor Auger in den Zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt wurde [Aug25]. Durch den Primärelektronenstrahl werden oberflächennahe Atome ionisiert (Abbildung 3.2 Links), wobei Löcher in Rumpforbitalen entstehen. Die Atome können nun auf zwei verschiedene Weisen mit Elektronen aus einer höher gelegenen Schale relaxieren:

- Die freiwerdende Energie wird unter Emission eines Röntgenquants abgegeben (Abbildung 3.2 Rechts).
- Es erfolgt ein strahlungsloser Übergang der Energie auf ein weiteres Elektron, welches mit einer charakteristischen kinetischen Energie emittiert wird. Dieses Elektron bezeichnet man als Augerelektron (Abbildung 3.2 Mitte).

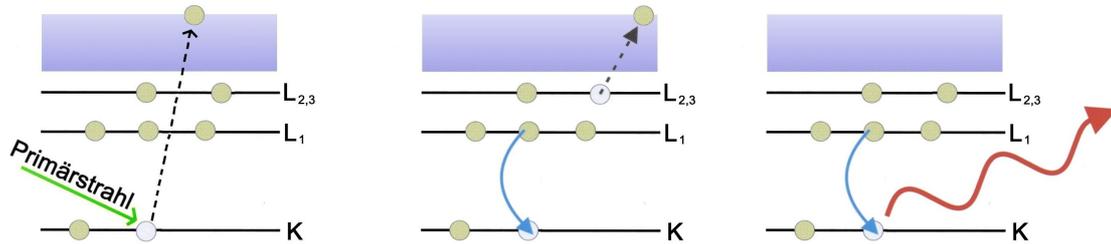


Abbildung 3.2: Anregung durch einen Elektronenstrahl (Links) - Auger-Prozess (Mitte) - Emission eines Röntgenquants (Rechts)

Es handelt sich beim Auger-Prozess also um einen 3-Elektronen-Prozess. Die kinetische Energie des Augerelektrons ist unabhängig vom Primärstrahl und wird durch die Bindungsenergie der beteiligten Schalen bestimmt:

$$E_{kin} = E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) - \Delta E - \Phi \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet $E(K)$ die Energie des Orbitals, aus dem durch den Primärstrahl ein Elektron herausgelöst wird, $E(L_1)$ steht für die Energie des Elektrons, das das entstandene Loch wieder füllt. $E(L_{2,3})$ ist die ursprüngliche Bindungsenergie des Augerelektrons. ΔE steht für einen Relaxationsterm, da die Elektron-Loch Wechselwirkung beim ionisierten Atom berücksichtigt werden muss, und Φ für die Austrittsarbeit, die vom emittierten Elektron überwunden werden muss. Das in diesem Beispiel betrachtete Augerelektron wird als $KL_1L_{2,3}$ Augerelektron bezeichnet.

Für leichte Elemente ist die Wahrscheinlichkeit über den Auger-Prozess zu relaxieren nahezu gleich eins, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Erst für Germanium ($Z=32$) ist die Wahrscheinlichkeit, über einen Auger-Prozess oder über Röntgenfluoreszenz zu relaxieren, etwa gleich groß. Bei schweren Elementen nimmt die Wahrscheinlichkeit für den Auger-Prozess stark ab. Im Falle von leichten Elementen und Primärstrahlenergien unterhalb von 500 eV kann die Emission von Röntgenquanten vernachlässigt werden [Ert85].

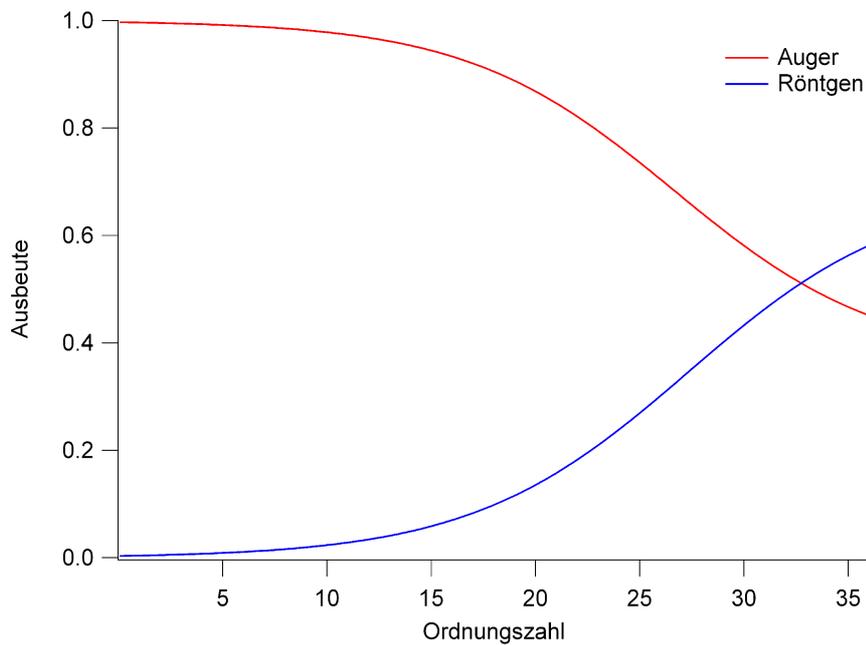


Abbildung 3.3: Ausbeute an Augerelektronen und Röntgenquanten pro K Elektronenfehlstelle als Funktion der Ordnungszahl [Sie69]

Um von den Auger-Signalen auf die Zusammensetzung der Oberfläche zu schließen, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein: Die apparativen Parameter des Lock-In Verstärkers (Sensitivität und Modulationsspannung) müssen ebenso konstant gehalten werden wie der Emissionsstrom des Primärstrahles. Die betrachteten Spezies müssen homogen in der Probe verteilt sein. Des Weiteren werden Matrixeffekte auf die Ausdringtiefe der Augerelektronen und auf die Rückstreuung vernachlässigt.

Sind alle Voraussetzungen erfüllt, lässt sich die relative Oberflächenkonzentration verschiedener Spezies durch das Peak-to-Peak Verhältnis der jeweils intensivsten Auger-Signale angeben. Eine Abschätzung der absoluten Oberflächenkonzentration C_X der Spezies X in Atomprozent erhält man, indem man für die jeweilige Spezies X das gemessene Peak-to-Peak Verhältnis I_X durch den zugehörigen Sensitivitätsfaktor S_X dividiert und dann das Ergebnis durch die mit den Sensitivitätsfaktoren gewichtete Summe aller betrachteten Intensitäten teilt:

$$C_X = \frac{I_X}{S_X} / \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad (3.3)$$

Zur Ermittlung der Sensitivitätsfaktoren sind die reinen Elemente und einige ihrer Verbindungen mit einem CMA Auger Spektrometer bei festen Einstellungen und bei bestimmten Primärenergien (hier 3 keV) vermessen und mit einer reinen Silber Probe (Ag MNN, 351 eV) in Beziehung gesetzt worden, wobei der Sensitivitätsfaktor für den Referenzpeak willkürlich gleich eins gesetzt wurde. Die so erhaltenen Sensitivitätsfaktoren sind in Referenztabelle zusammengefasst worden (Abbildung 3.4). Bei homogenen Mehrkomponentensystemen muss zusätzlich die unterschiedliche Ausdringtiefe der Augerelektronen berücksichtigt werden. Dazu werden die Sensitivitätsfaktoren S_i mit der jeweiligen Ausdringtiefe multipliziert. Matrixeffekte werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

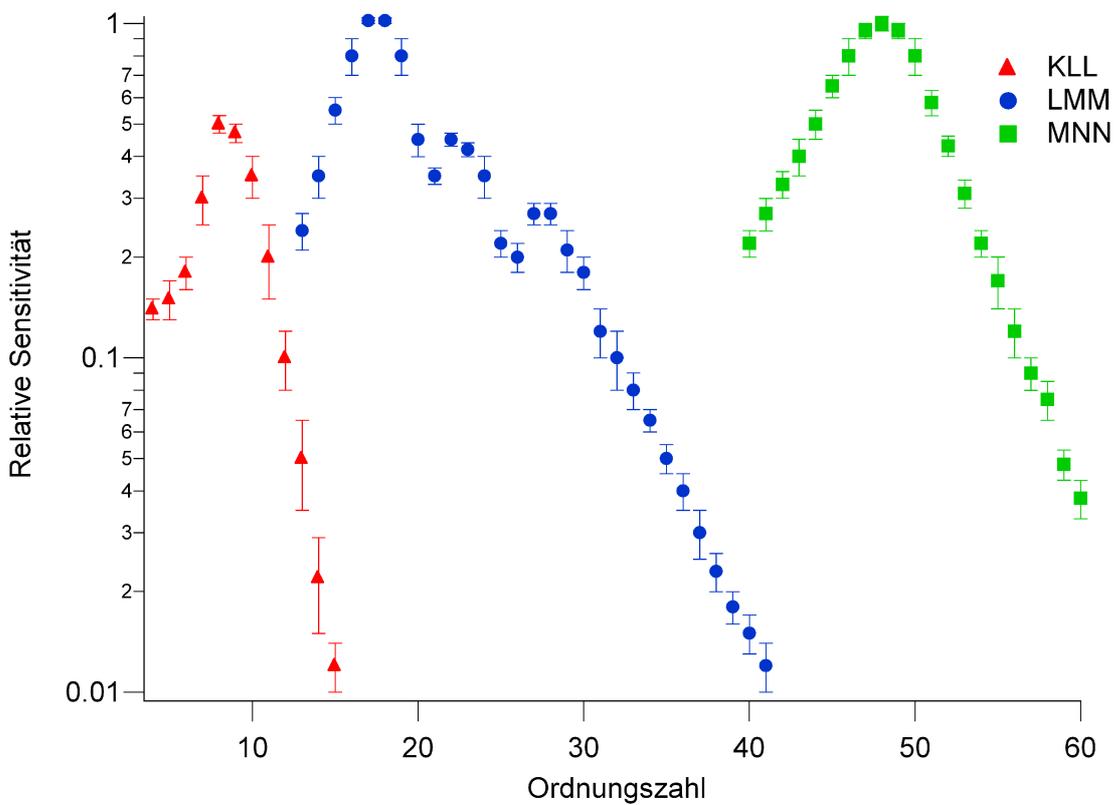


Abbildung 3.4: Auger Sensitivitätsfaktoren gemäß [Dav78]

Für einige Augerelektronen ist die charakteristische kinetische Energie und der zugehörige Sensitivitätsfaktor [Dav78], sowie die Ausdringtiefe λ (aus Abbildung 3.1) im Folgenden aufgelistet:

Augerelektron	E_{kin} [eV]	λ [ML]	S_i
Si LMM	92	2,2	0,35
C KLL	271	3,7	0,17
Sb MNN	454	4,8	0,58
O KLL	510	5,1	0,50
Ga LMM	1070	7,3	0,13

3.1.2 Photoelektronen Spektroskopie (PES)

Die Photoelektronen Spektroskopie (engl. Photoelectron Spectroscopy, PES) beruht auf dem von Albert Einstein im Jahre 1905 erklärten photoelektrischen Effekt (Nobelpreis 1921). Bestrahlt man eine Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung von ausreichend hoher Energie, so werden Elektronen emittiert. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist von der Energie des Primärstrahles, aber nicht von dessen Intensität abhängig. Um diesen Effekt zu erklären, führte Einstein die Quantennatur des Lichts ein. Im Falle einer elektrisch leitenden Probe ist das Energiediagramm in Abbildung 3.5 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die untersuchte Probenoberfläche elektrisch mit dem Analysator verbunden und geerdet ist. Daher liegen die beiden Fermi-Niveaus auf der gleichen Energie. Für die kinetische Energie der emittierten Elektronen ergibt sich dann:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_{Sp} - E_{B, Fermi} \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet E_{kin} die gemessene kinetische Energie des emittierten Elektrons, h

das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des eingestrahlteten Lichtes, Φ_{Sp} die Austrittsarbeit des Analysators und $E_{B,Fermi}$ die Bindungsenergie des emittierten Elektrons bezüglich des Fermi-Niveaus.

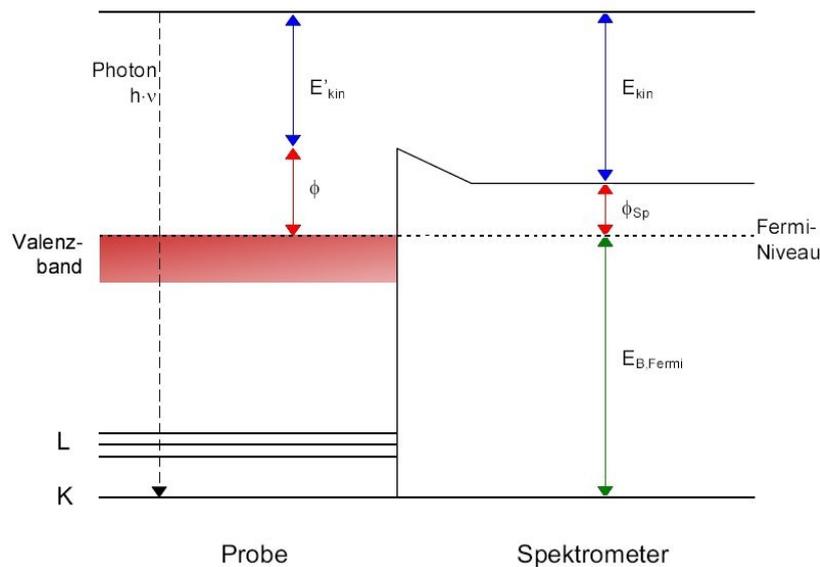


Abbildung 3.5: Die Energiegleichung bei der Photoelektronenspektroskopie

Wird elektromagnetische Strahlung im Energiebereich von etwa 100 eV bis 10 keV als Primärstrahl benutzt, spricht man von XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Ist ein Synchrotron die Strahlungsquelle, so bezeichnet man die Methode als S-XPS.

Synchrotronstrahlungsquellen

Beschleunigte Ladungen emittieren Photonen. Diesen Effekt macht man sich in modernen Elektronensynchrotrons zunutze. Während bei der ersten Generation Synchrotrons die Synchrotronstrahlung ein nicht erwünschter Nebeneffekt war, sind moderne Beschleuniger wie etwa das BESSY II extra zur Produktion von Synchrotronstrahlung gebaut worden.

Die Qualität einer Photonenquelle wird mit der Brillianz B charakterisiert:

$$B = \frac{\text{Anzahl Photonen/s}}{(\text{mrad})^2 \cdot \text{Fläche}[\text{mm}^2] \cdot \text{rel. Bandbreite}} \quad (3.5)$$

Die Brillianz B ist gegeben als die Anzahl an Photonen pro Sekunde geteilt durch die horizontale und die vertikale Apertur des Photonenstrahls in mrad, die ausgeleuchtete Fläche in mm^2 und die relative Bandbreite relativ zu 0,1 %. Im Folgenden sind die Brillianzen einiger Strahlungsquellen aufgelistet [Lig, Bes], was die Nützlichkeit von Synchrotronstrahlungsquellen verdeutlicht:

Strahlungsquelle	Brillianz B
Kerze	10^5
60W Glühbirne	10^6
Labor-Röntgenröhre	10^9
Sonne	10^{10}
BESSY II	10^{13}

Der Öffnungswinkel eines Strahlungskegels der von den relativistischen Elektronen emittierten Photonen kann durch den relativistischen Parameter γ beschrieben werden und beträgt $1/\gamma$.

In Speicherringen moderner Synchrotrons gibt es unter anderem auch gerade Teilstrecken in der Trajektorie der beschleunigten Elektronen. In diesen geraden Teilstücken kann man alternierende Magnete einbauen, die die Elektronen auf eine oszillierende Bahn zwingen. Dadurch erhält man eine Strahlungsquelle mit sehr hoher Brillianz. Bei diesen so genannten Wigglern addiert sich die Intensität der Photonenstrahlen proportional zur Anzahl der Perioden der Oszillationen im Ablenkmagneten.

Eine weitere Erhöhung der Intensität wird erreicht, indem die Geometrie der Ablenkmagnete so gewählt wird, dass die emittierten Photonen jeweils in Phase mit denen der vorhergehenden Oszillation sind. In diesem Fall spricht man von Undulatoren. Um die Strahlungsintensität zu erhalten, müssen dann nämlich zuerst die Amplituden addiert und dann die Summe quadriert werden. Diese Kohärenzbedingung für die emittierte

3. Die Messmethoden

Strahlung ist nur für eine bestimmte Wellenlänge und ihre Harmonischen erfüllt, so dass die erhaltene Strahlung quasi-monochromatisch ist.

Um zwischen Wiggeln und Undulatoren zu unterscheiden, führt man den Undulator-Parameter K ein:

$$K = \frac{e \cdot B \cdot \lambda_U}{2 \pi \cdot m_e c} \quad (3.6)$$

Dabei bedeutet e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, B das Magnetfeld und λ_U die Undulator-Periode. Bei Undulatoren ist die Geometrie so gewählt, dass K gegen eins geht, wohingegen bei Wiggeln ein typischer Wert für K 20 ist.

Charakteristisch für Wiggler ist die Divergenz des Strahlungskegels in Oszillatorrichtung um den Faktor K . Senkrecht zur Oszillatorrichtung ist der Öffnungswinkel wie im Falle des Elektrons auf der Kreisbahn $1/\gamma$.

Für Undulatoren gilt, dass der Strahlungskegel in allen Raumrichtungen um den Faktor $1/\sqrt{N}$ gestaucht ist. In Abbildung 3.6 ist das Strahlungsfeld eines Wigglers und eines Undulators schematisch dargestellt.

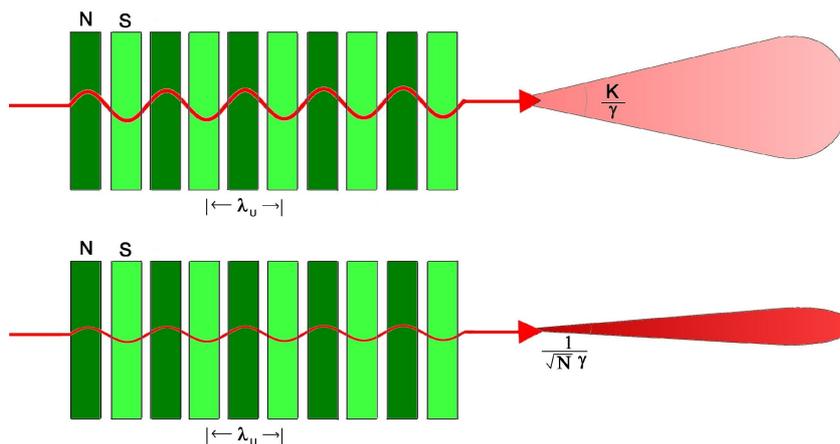


Abbildung 3.6: Das Strahlungsfeld moderner Synchrotronstrahlungsquellen
oben: Wiggler; unten: Undulator

Auswertung der Spektren

Die von der Probe emittierten Elektronen werden in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie detektiert. Da die Primärenergie bekannt ist, kann die Energieskala der Spektren in Bindungsenergien umgerechnet werden:

$$E_{Bin} = E_{primär} - E_{kin} \quad (3.7)$$

Die so erhaltenen Spektren werden auf einen Ringstrom von 100 mA normiert, um ihre Intensitäten miteinander vergleichen zu können.

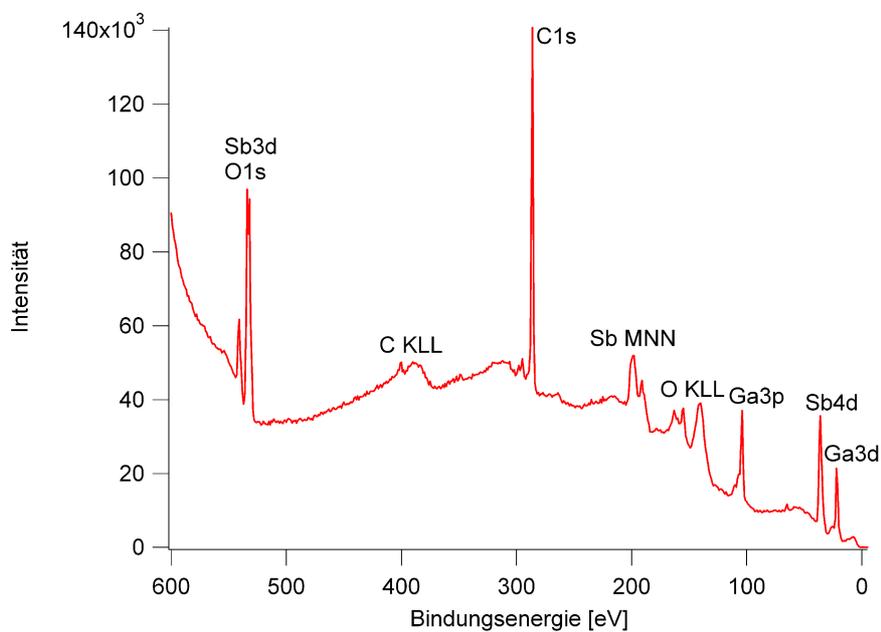


Abbildung 3.7: S-XPS Übersichtsspektrum bei einer Primärenergie von 650 eV

In Abbildung 3.7 ist ein Übersichtsspektrum bei einer Primärenergie von 650 eV von einem nicht gesputterten GaSb-Film dargestellt. Um zwischen Auger- und XPS-Signalen unterscheiden zu können, kann die Primärenergie um wenige eV geändert werden. XPS Signale zeichnen sich durch eine konstante Bindungsenergie aus, wohingegen für Auger Signale eine konstante kinetische Energie charakteristisch ist. Daher verschieben die Auger Signale bei der Auftragung der Signalintensität als Funktion der Bindungsenergie um denselben Energiebetrag, um den die Primärenergie geändert wurde.

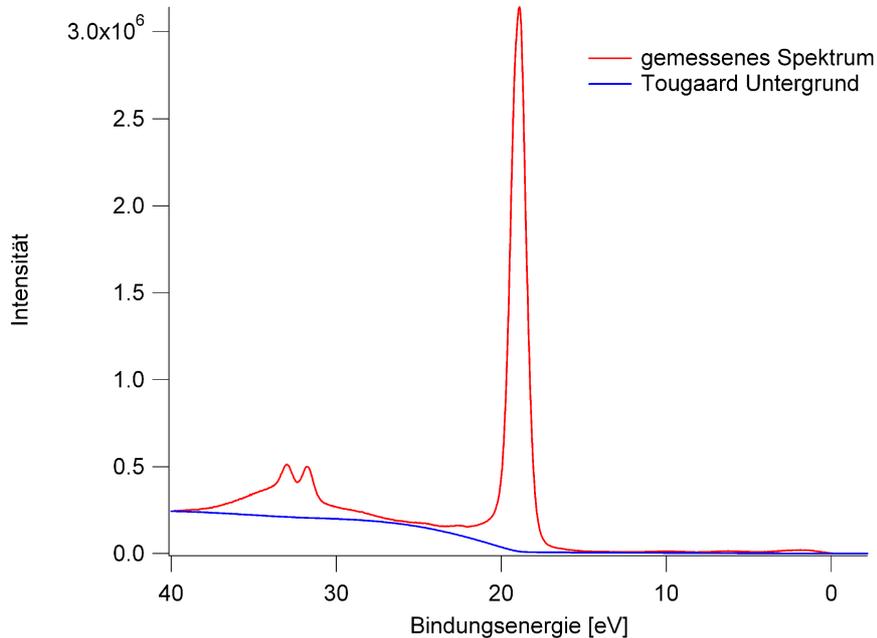


Abbildung 3.8: Tougaard Untergrundkorrektur

Für eine quantitative Auswertung ist eine Untergrundkorrektur der gemessenen Spektren unerlässlich. Die Elektronen, die mit einer bestimmten kinetischen Energie emittiert werden, können durch Streuprozesse Energie verlieren und bilden einen für das betrachtete Material und für die jeweilige Energie charakteristischen Untergrund, der sich im Spektrum als kontinuierlicher Untergrund bei höheren Bindungsenergien manifestiert (siehe Abbildung 3.8). Experimentell sind diese Streuprozesse durch RHEELS (reflection high energy electron energy loss) zugänglich. Tougaard [Tou89], [Bri90] hat eine Methode entwickelt, um diesen Untergrund mathematisch zu beschreiben:

$$F(E) \simeq j(E) - B_1 \cdot \int_E^{\infty} dE' \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} j(E') \quad (3.8)$$

Dabei bedeuten $F(E)$ das tatsächliche Spektrum und $j(E)$ das gemessene Spektrum. B_1 ist ein Fitparameter, um auch elastische Streuprozesse bei der Untergrundkorrektur zu berücksichtigen ($B = 2866 \text{ eV}^2$ für rein inelastische Streuung), und $C = 1634 \text{ eV}^2$. Der Bruchterm im Integranden beschreibt den universellen Wirkungsquerschnitt für inelastische Streuprozesse mit dem Energieverlust $E' - E$.

Um möglichst genau die jeweiligen Peakpositionen und -intensitäten bestimmen zu können, werden die untergrundkorrigierten Spektren gefittet. Die jeweils betrachteten XP-Signale stellen eine Faltung aus der Charakteristik der Röntgenquelle (Gaußfunktion [Llo77]) und der Ionisationsfunktion (Lorentzfunktion) dar. Diese so genannten Voigtfunktionen (benannt nach dem Theoretischen Physiker Woldemar Voigt) sind analytisch nicht lösbar, lassen sich aber durch Summen bzw. Produkten aus Gauß- und Lorentzfunktionen mit genügender Genauigkeit approximieren. Thermische Effekte, Stoßprozesse sowie Verbreiterungen aufgrund der endlichen Auflösung des Spektrometers werden dabei nicht berücksichtigt. Eine Beschreibung der Linienform in der Photoelektronenspektroskopie ist in [Don70] zu finden.

Für eine qualitative Analyse werden die durch den Fit ermittelten Bindungsenergien der jeweiligen Peaks mit Referenzdatenbanken, wie etwa [Mou92], [Nis] oder [Las] verglichen. Bei der Identifikation der chemischen Spezies muss berücksichtigt werden, dass die gemessenen Signale bei zusammengesetzten Proben gegenüber den Signalen der reinen Probe um bis zu einigen eV verschoben können. Verantwortlich hierfür sind Änderungen der Bindungsenergie der betrachteten Elektronen im Anfangszustand (Anfangszustandseffekt). Bedingt durch chemische Bindungen verschieben Valenzelektronen ihre Ladungsverteilung, was auch zu einer Änderung der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen führt, da sich die auf sie einwirkende Coulombkraft ändert. Im Allgemeinen bewirken Bindungen zu Atomen mit höherer Elektronegativität eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, wohingegen Bindungspartner mit niedrigerer Elektronegativität zu einer Erniedrigung der Bindungsenergie führen. Atome in der obersten Lage haben eine andere chemische Umgebung als die Atome im Volumen, da sie auf der Vakuumseite keine Nachbaratome haben. Daher können die Bindungsenergien von Elektronen aus Oberflächenatomen einen gegenüber den entsprechenden Bindungsenergien der Elektronen aus Atomen im Volumen um bis zu einigen 100 meV verschobenen Wert aufweisen (oberflächeninduzierte Rumpfniveaushift, engl. surface core level shift SCLS).

Des Weiteren können auch Endzustandseffekte eine Rolle spielen, da das angeregte Atom nach der Photoionisation relaxiert. Wird Energie auf ein Valenzelektron

übertragen, welches in ein höheres Energieniveau angeregt wird, so fehlt dem emittierten Elektron diese Energie. Das führt zu nach höheren Bindungsenergien verschobenen Satellitenpeaks, die als shake-up-Peaks bezeichnet werden.

Für eine quantitative Auswertung müssen alle Faktoren, die die Intensität I eines Photoelektronenpeaks beeinflussen, berücksichtigt werden:

$$I = J \cdot \rho \cdot \sigma \cdot S \cdot \lambda \quad (3.9)$$

Dabei bezeichnet J die Intensität des Primärstrahles, ρ die Konzentration der Spezies im Festkörper, σ den Photoionisationswirkungsquerschnitt, S die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und λ die Ausdringtiefe der Elektronen. Die Messungen sind unter Normalemission aufgenommen worden. Daher entspricht die Ausdringtiefe λ der Photoelektronen der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge in Festkörpern (Abbildung 3.1). Die Ansprechwahrscheinlichkeit des Spektrometers S ist abhängig von der kinetischen Energie des detektierten Elektrons. Liegen die kinetischen Energien der Elektronen zweier betrachteten Zustände ausreichend nahe beieinander, kann S als konstant angesehen werden und wird bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da sich Konstanten bei der Bildung der gewichteten Summen herauskürzen.

Um nun die Konzentration der Spezies A $\rho(A)$ zu erhalten, fasst man den Photoionisationswirkungsquerschnitt und die Ausdringtiefe λ zu einem Sensitivitätsfaktor S zusammen und erhält:

$$\rho(A) = \left(\frac{I_A}{S_A} \right) / \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad (3.10)$$

Damit werden für die Auswertung nur gemessene (I_i) und bekannte Größen benötigt. Die Photoionisationswirkungsquerschnitte sind z.B. für einige Energien in [Yeh85] in Dipolnäherung errechnet (Hartree-Fock-Slater Einelektron-Zentralpotentialmodell) und aufgelistet. Durch Spline-Fits mit diesen Werten als Koordinaten ergibt sich für die benutzten Photoionisationswirkungsquerschnitte die folgende Energieabhängigkeit:

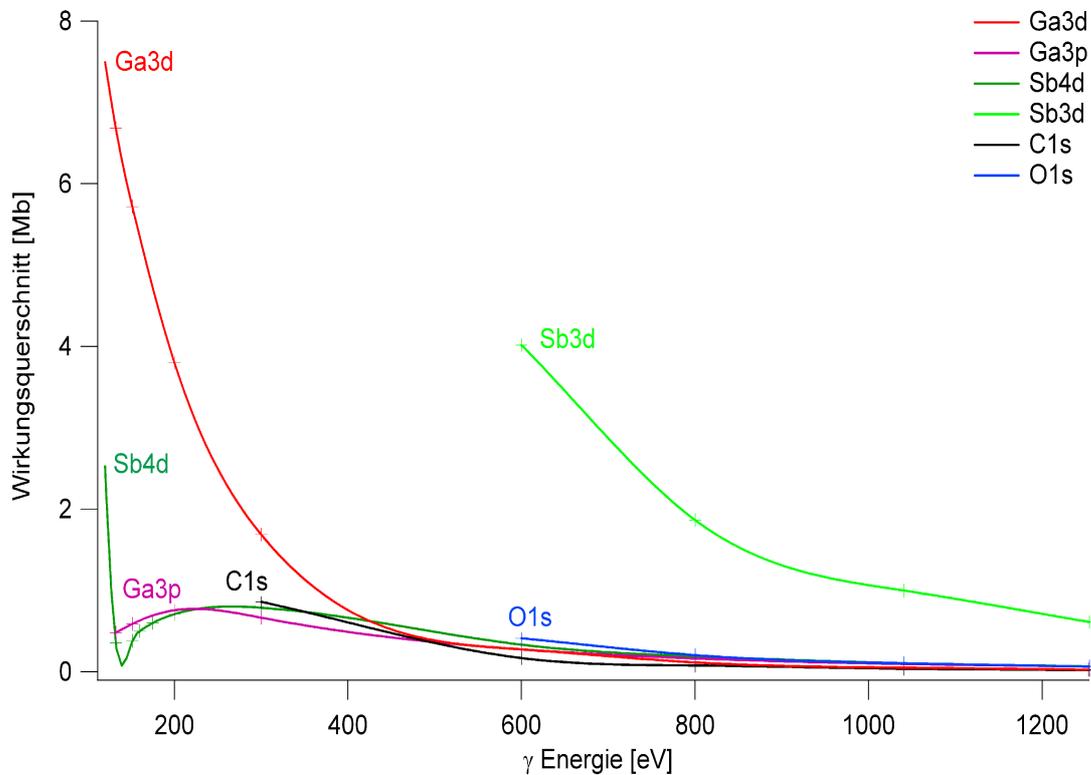


Abbildung 3.9: Photoionisationswirkungsquerschnitte

3.2 Photonenspektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, kann ein durch Herauslösen eines tiefen Elektrons angeregtes Atom auch dadurch relaxieren, dass ein Elektron aus einer höheren Schale das tieferliegende Loch besetzt und die freiwerdende Energie durch die Abgabe eines Röntgenquants freigesetzt wird. Detektiert man die emittierten Röntgenquanten in Abhängigkeit ihrer Energie, so spricht man von der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX).

Wegen der hohen Mittleren Freien Weglänge von Photonen ist die theoretisch erreichbare Informationstiefe bei EDX typischerweise 2 bis 4 Zehnerpotenzen höher als bei Augerelektronen, allerdings ist sie durch die Energie des primären (Elektronen-) Strahls

begrenzt. Bedingt durch Streuprozesse der hochenergetischen Primärelektronen im Festkörper ist das untersuchte Probenvolumen typischerweise birnenförmig aufgeweitet. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Bedingt durch weitere Streuprozesse treten am Rand des ausgeleuchteten Volumens kontinuierliche Röntgenstrahlen und Fluoreszenzstrahlung auf, die den Untergrund bei den aufgenommenen Spektren bilden und zur chemischen Charakterisierung nicht herangezogen werden können.

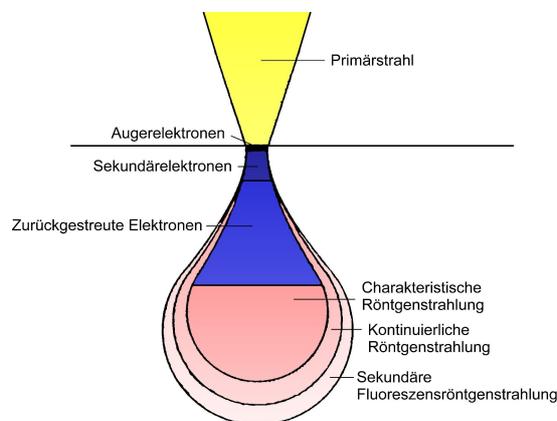


Abbildung 3.10: Räumliche Verteilung charakteristischer Sekundärstrahlung (nach [Kfa86])

Gemäß der IUPAC Nomenklatur werden die Röntgenquanten durch den Anfangs- und Endzustand des emittierenden Atoms beschrieben. Im Falle von Silizium zum Beispiel hat das K-L₃ Röntgenquant eine Energie von 1,74 keV.

3.3 Beugungsexperimente

Mittels elastischer Beugung kann die Struktur von Festkörpern ermittelt werden. Da durch die de-Broglie Beziehung (3.11) auch Teilchen Wellencharakter haben, sind Beugungsexperimente nicht nur mit elektromagnetischer Strahlung, sondern auch mit Teil-

chen wie zum Beispiel Elektronen, Protonen, Neutronen oder Ionen möglich.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \quad (3.11)$$

Dabei bedeuten λ die Wellenlänge der Materiewelle, h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse des Teilchens und E_{kin} seine kinetische Energie. Da in typischen Experimenten die Strahlungsquelle und der Leuchtschirm im Vergleich zu atomaren Abständen sehr weit von der untersuchten Probe entfernt sind, können die Beugungsexperimente mathematisch als Fraunhofer-Beugung behandelt werden.

Die Intensität der gebeugten Strahlung enthält die Information über die Struktur des untersuchten Kristallgitters. Das gefundene Beugungsmuster hängt mit dem reziproken Gitter des Kristalls \vec{G}_{hkl} über die folgende Beziehung zusammen:

$$\vec{G}_{hkl} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (3.12)$$

Dabei ist \vec{k}_0 der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k} der Wellenvektor der ausfallenden Strahlung. Da es sich um elastische Streuung handelt, gilt zusätzlich:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| \quad (3.13)$$

Die Gleichungen 3.11 und 3.12 beschreiben die Impuls- bzw. die Energieerhaltung beim Streuprozess.

3.3.1 Beugung von niederenergetischen Elektronen

Im Falle der Beugung von niederenergetischen Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) reicht es, dabei die 2-dimensionale Oberfläche der untersuchten Probe zu betrachten. Für Elektronen vereinfacht sich Gleichung (3.11) zu:

$$\lambda [\text{Å}] \approx \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}} \quad (3.14)$$

Für typische Energien von etwa 30 eV bis 200 eV ergeben sich somit Wellenlängen von wenigen Angström. Da die Wellenlängen kleiner und gleich den Abständen zwischen

den Atomen im Kristallgitter sind, wird die Beugungsbedingung erfüllt. Des Weiteren ist die inelastische mittlere freie Weglänge für die betrachteten Wellenlängen sehr klein (siehe Abbildung 3.1). Damit entfällt bei der Beugungsbedingung die Komponente in Normalrichtung.

Die Gleichungen (3.12) und (3.13) können mittels der Ewald-Konstruktion grafisch veranschaulicht werden. Im zweidimensionalen Fall ergibt sich:

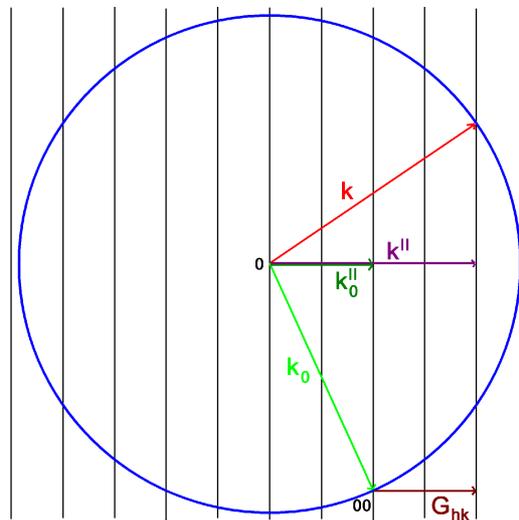


Abbildung 3.11: Ewald-Konstruktion in zwei Dimensionen

Hierfür wird zuerst das reziproke Oberflächengitter des Kristalls konstruiert. Der einfallende Wellenvektor k_o wird so eingezeichnet, dass er im 00-Punkt endet. Es wird ein Kreis mit dem Radius $k = 2\pi/\lambda$ um den Ursprung von k_o gezeichnet. Jeder Schnittpunkt dieses Kreises mit dem Oberflächengitter stellt einen LEED-Spot dar, was exemplarisch am Wellenvektor k gezeigt wurde. Es ist sofort ersichtlich, dass die Gleichungen (3.12) und (3.13) erfüllt sind.

Die Komponente normal zur Oberfläche wird bei der Konstruktion nicht berücksichtigt, denn sie ist bei dem betrachteten Beugungsprozess keine Erhaltungsgröße.

Ist nun die Probe im Brennpunkt eines Fluoreszenzschirms, so bilden die durch zurückgestreute Elektronen erzeugten Leuchtpunkte ein Abbild eines ebenen Schnittes durch das reziproke Oberflächengitter. Bildet die betrachtete Oberfläche eine Rekonstruktion oder eine Überstruktur, so sieht man auf dem LEED-Schirm eine Überlagerung des reziproken Gitters des Kristalls und der obersten Lage. Es können dabei auch Beugungsreflexe auftreten, die Linearkombinationen der reziproken Einheitsvektoren aller beteiligten Gitter darstellen. Bei kommensurablen Strukturen hat sich die Notation von Wood [Woo64] durchgesetzt: Es wird das Verhältnis der Basisvektoren der jeweiligen Gitter angegeben. Sind beide Einheitszellen gegeneinander verdreht, so wird zusätzlich der Winkel zwischen ihnen angegeben, zum Beispiel $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$. Des Weiteren wird zwischen primitiven („p“) und zentrierten („c“) Translationsgittern unterschieden.

3.4 Massenspektrometrische Restgasanalyse

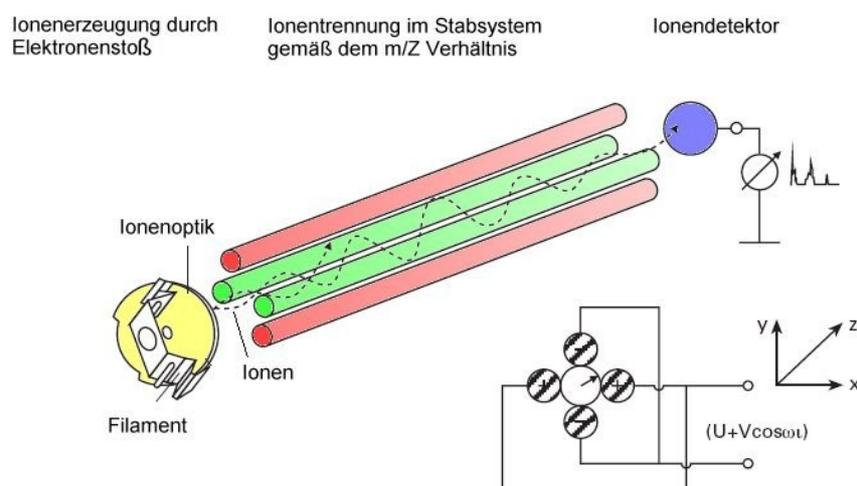


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (nach [Pfe05])

Mittels Restgasanalyse (residual gas analysis, RGA) lässt sich mit Hilfe von massenspektrometrischen Methoden die Zusammensetzung einer Gasphase bestimmen. In UHV Applikationen wird in der Regel hierfür ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Dieser Spektrometertyp zeichnet sich durch eine hohe Sensitivität und eine hohe Messrate aus. Durch geeignete Wahl der Signalverstärkung können Partialdrücke zwischen 10^{-12} mbar und 10^{-5} mbar problemlos detektiert werden. Die wesentlichen Bestandteile sind eine Glühkathode mit Ionenoptik zur Ionenerzeugung und -beschleunigung, ein Massenfilter zur gezielten Selektion eines bestimmten Ions beziehungsweise eines bestimmten Verhältnisses aus Ionenmasse m und -ladung Z , sowie ein Ionen-detektor.

In der Ionenquelle werden durch Glühemission Elektronen erzeugt, welche die in der Gasphase vorhandenen Teilchen durch Stöße ionisieren. Wenn das Potential so gewählt wird, dass die Primärelektronen eine kinetische Energie von 70 eV haben, so ist die Ionisationsausbeute für die meisten untersuchten Verbindungen sehr nahe an den optimalen Bedingungen [Pfe05]. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Niedrigere Primärelektronenenergien würden zu geringerer Fragmentierung, allerdings auch zu einem deutlich reduzierten Ionenstrom führen. Um bestimmte Fragmente zu erhalten, muss die Primärenergie geringfügig höher sein als die Fragmentierungsenergie.

Alle in der Ionenquelle erzeugten Ionen durchlaufen ein Potentialgefälle, wodurch sie eine für ihre jeweilige Masse spezifische Geschwindigkeit v erhalten:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (3.15)$$

Der Massenfilter besteht aus 4 zueinander parallel angeordneten Stäben, wobei jeweils die beiden gegenüberliegenden elektrisch miteinander verbunden sind und auf dem gleichen Potential liegen. Das Quadrupolfeld wird durch Anlegen einer Spannung erzeugt, die einen Gleichspannungs- und einen hochfrequenten Wechselspannungsanteil aufweist: $U(t) = U_0 + V_0 \cdot \cos(\omega t)$. Durch die Wahl eines geeigneten Verhältnisses aus der Gleichspannung U_0 und Wechselspannungsamplitude V_0 kann der Massenfilter auf den gewünschten m/Z -Wert eingestellt werden.

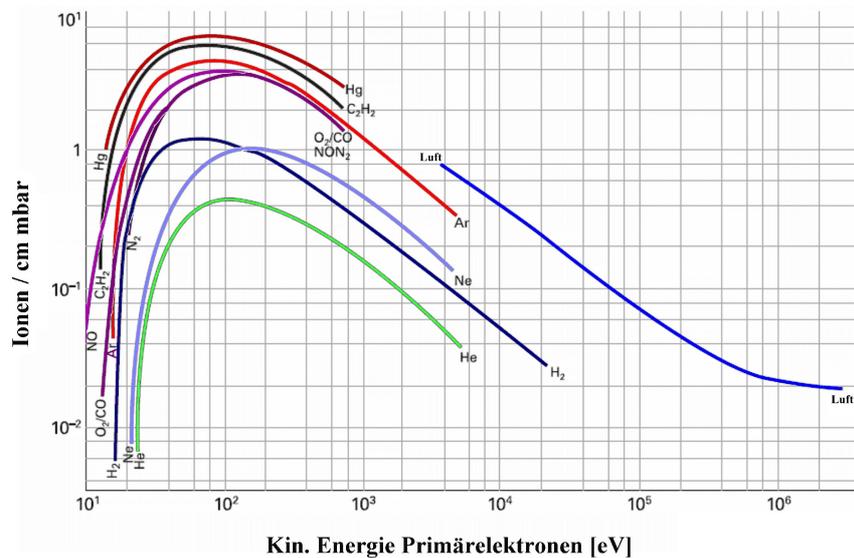


Abbildung 3.13: Ionisationsausbeute (nach [Pfe05])

Da sehr niedrige Ionenströme detektiert werden müssen, wird ein um 90° zur Quadrupolachse verdrehter Sekundärionenvervielfacher verwendet. Die zu detektierenden Ionen werden durch ein elektrostatisches Feld auf die erste Dynode gelenkt, wodurch vermieden wird, dass neutrale Partikel einen Untergrund erzeugen. Durch die Hintereinanderschaltung mehrerer Dynoden wird eine Verstärkung des Signals um bis zu einem Faktor von 10^8 erzielt [Pfe05].

3.5 Rastersondenmikroskopie

Im Gegensatz zu optischen Methoden wird bei der Rastersondenmikroskopie (scanning probe microscopy, SPM) mittels einer Sonde die zu untersuchende Oberfläche abgerastert. Das Auflösungsvermögen der Sonde ist dabei nicht durch (elektronen-) optische Grenzen bestimmt.

Die gewünschten Informationen gewinnt man dabei aus der Wechselwirkung zwischen der Sonde und der Probe. Wird die gesuchte Information aus der Wechselwirkungskraft gewonnen, so spricht man von der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM). Als Sonde dient dabei eine mikroskopisch kleine Blattfeder, ein sogenannter Cantilever. Die auf ihn einwirkende Kraft \vec{F} ist gemäß dem Hookeschen Gesetz proportional zur Auslenkung \vec{x} :

$$\vec{F} = k \cdot \vec{x} \quad (3.16)$$

Die Proportionalitätskonstante k wird als Federkonstante bezeichnet. Die Auslenkung des Cantilevers wird über das reflektierte Signal eines Lasers gemessen, der auf die Rückseite der Cantileverspitze fokussiert ist. Dient, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, eine 4-Segment-Photodiode als Detektor, können sowohl die auf den Cantilever einwirkenden Biege- als auch Torsions-Kräfte gemessen werden.

Bei quaderförmigen Cantilevern sind die Federkonstanten durch einfache Ausdrücke in Abhängigkeit der Abmessungen und des verwendeten Materials gegeben [Mey04]. Die Federkonstante für die Biegebewegung k_N lässt sich berechnen durch:

$$k_N = E \cdot \frac{wt^3}{4l^3} \quad (3.17)$$

Dabei bedeuten E das Elastizitätsmodul (für Silizium typischerweise $1,1 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ [Ash05]), w die Cantileverbreite, l die Cantileverlänge und t die Cantileverdicke.

Die Federkonstante k_T für die Torsionsbewegung ist gegeben durch:

$$k_T = G \cdot \frac{wt^3}{3h^2 l} \quad (3.18)$$

wobei G das Schubmodul (für Silizium typischerweise $0,7 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ [Mey04]) und h die Spitzenhöhe bezeichnet und w , t und l wieder für die Abmessungen des Cantilevers steht.

Die Kraftwechselwirkung zwischen der Probe und der Cantileverspitze resultiert aus dem Zusammenspiel verschiedener Kräfte. Bei sehr kurzen Abständen (kleiner als 1 nm) dominieren die Kräfte, die aus der Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen und aus der Abstoßung der Atomkerne resultieren. Die Überlappung der Wellen-

funktionen der Elektronen kann die Gesamtenergie des Systems erniedrigen. Dann ist die Wechselwirkung attraktiv, ähnlich wie bei der chemischen Bindung. Andererseits führt das Pauli Prinzip zu abstoßenden Wechselwirkungen. Bei so kurzen Abständen, dass die Kompensation durch die Elektronenwolken vernachlässigt werden kann, überwiegt die Abstoßung der jeweiligen Atomkerne.

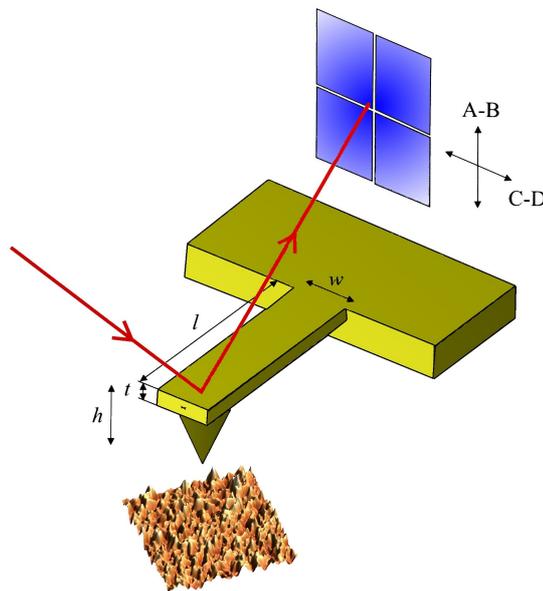


Abbildung 3.14: Messung der Cantileverauslenkung

Bei der Betrachtung von mesoskopischen Abständen ist die Dipol-Dipol Wechselwirkung zu berücksichtigen. Ändern die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte ihre Position, so beeinflussen sie auch die Dipolmomente der umliegenden Atome durch Induktion. Erst bei Abständen, die deutlich größer sind als die Strecke, die das Licht während der Lebensdauer einer solchen Fluktuation zurücklegen kann, können diese Van-der-Waals Wechselwirkungen vernachlässigt werden.

Bei nichtleitenden oder ferromagnetischen Proben und Spitzen müssen zusätzlich noch elektrostatische bzw. magnetische Kräfte berücksichtigt werden.

Bei Messungen an Luft spielen zusätzlich noch attraktive Kapillarkräfte eine Rolle. Mikrokontakte können nämlich als Kondensationskeime dienen. Unter Normalbedingungen können Spitzen (typischer Durchmesser unter 100 nm) mit Wasser benetzt werden [Mey04]. Während kurzreichweitige attraktive Kräfte und Van-der-Waals Kräfte etwa die Größenordnung 10^{-9} N haben, sind die dadurch hervorgerufenen Kapillarkräfte bei diesen Spitzengrößen um bis zu einen Faktor 100 stärker.

Messungen im Kontaktmodus

Bei allen Messungen im Kontaktmodus hat die Cantileverspitze Kontakt mit der zu untersuchenden Probe. Sie wird soweit an die Probe angenähert, dass die kurzreichweitigen repulsiven Kräfte zwischen der Cantileverspitze und der Probe mit der langreichweitigen, anziehenden Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe und der externen Kraft, die auf den Cantilever gegeben wird, in Gleichgewicht steht.

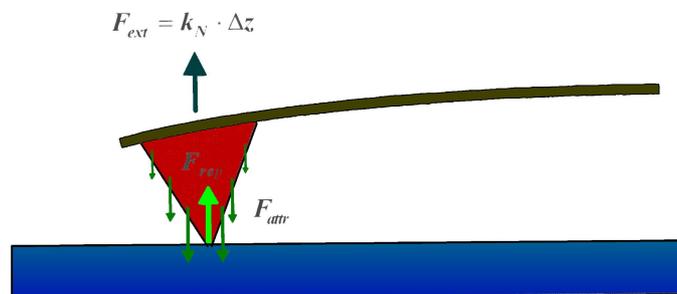


Abbildung 3.15: Auf den Cantilever einwirkende Kräfte im Kontaktmodus

Es wird zwischen zwei verschiedenen Messmodi unterschieden: im Constant Height Mode rastert der Cantilever die Probe in einer bestimmten Höhe ab, und die jeweilige Auslenkung des Cantilevers wird detektiert und so die Topographie der Probe ermittelt. Im Constant Force Mode wird die ablenkende Kraft konstant gehalten, und das AFM regelt über einen Piezokristall die Position des Cantilevers so nach, dass die voreingestellte Kraft erhalten bleibt. Die Probestopographie ist in der Ablenkung des Cantilevers und

im Regelsignal des Piezokristalls enthalten.

Das Deflection-Signal enthält jeweils die 1. Ableitung der Topographie und kann getrennt in beiden Scanrichtungen aufgenommen werden. Die seitliche Ablenkung des Cantilevers beim Abrastern der Probe wird im Friction-Bild abgespeichert.

Theoretisch kann bei Messungen im Kontaktmodus unter UHV-Bedingungen auf Proben ausreichender Härte mit geeigneten Cantilevern sogar atomare Auflösung erreicht werden [Kay05]. Da die vorliegenden Untersuchungen unter Atmosphärenbedingungen gemacht wurden, ist auf Grund der bereits erwähnten Adsorption von Wasser das laterale Auflösungsvermögen auf einige Nanometer begrenzt.

3.6 Thermische Analyse

Unter Thermischen Analysen versteht man Untersuchungsmethoden, bei denen physikalische Eigenschaften der untersuchten Probe in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. Dabei wird die Probe kontrolliert aufgeheizt. Durch Thermische Analysen kann man Rückschlüsse auf die thermische Stabilität einer Substanz, auf stattfindende chemische Reaktionen und ihre Dynamik ziehen.

3.6.1 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (Thermogravimetric Analysis, TGA) wird die Masse einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur oder der Zeit gemessen. Dazu wird in einem Probenraum unter Schutzgas die Probe in einem Ofen mit einer kontrollierten (in der Regel konstanten) Heizrate erhitzt und gleichzeitig die Massenänderung mittels einer Mikrowaage aufgezeichnet. Wenn die Probe verdampft oder sublimiert, wird ein Massenverlust registriert. Kommt es zu einer chemischen Reaktion, so kann es sowohl zu einer Abnahme der Masse (zum Beispiel bei Zersetzungsreaktionen, bei denen flüchtige Komponenten entstehen), als auch zu einer Massenzunahme (zum Beispiel bei Oxi-

dationen) kommen.

3.6.2 Dynamische Differenzkalometrie

Bei der Dynamischen Differenzkalometrie (Dynamic Scanning Calorimetry, DSC) werden zwei baugleiche und thermisch voneinander isolierte Öfen mit exakt demselben Temperaturprogramm erhitzt. Der typische Versuchsaufbau für dieses Experiment ist in Abbildung 3.16 dargestellt. In einem der Öfen ist ein leerer Tiegel, welcher als Referenz dient. Der andere Ofen ist mit einem gleichen Tiegel, der die zu untersuchende Substanz enthält, bestückt. Durch die Wärmekapazität der Probe und durch exotherme oder endotherme Reaktionen oder Phasenänderungen benötigt man für die Probe und die Referenz eine unterschiedliche Heizleistung, um dieselbe Temperaturrampe ansteuern zu können. Der Unterschied in der dazu benötigten elektrischen Leistung in beiden Öfen dient bei der DSC als Messsignal.

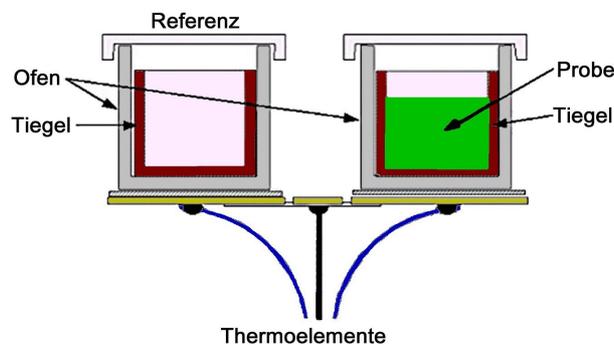


Abbildung 3.16: Prinzip einer DSC-Messung (gemäß [Evi])

4. Gasphasenabscheidung

Heutzutage werden dünne Schichten von nahezu allen Materialien in der Industrie und in der wissenschaftlichen Forschung benötigt. Daher ist eine breite Palette unterschiedlicher Verfahren – je nach den geforderten Produkteigenschaften – entwickelt worden. Bei der Gasphasenabscheidung werden die Ausgangsstoffe des Abscheidungsprozesses über der Gasphase zum Substrat geleitet. Je nachdem welche Prozesse zur Abscheidung der gewünschten Substanz führen, unterscheidet man zwischen chemischer und physikalischer Gasphasenabscheidung.

4.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD) werden die gewünschten Substanzen verdampft bzw. sublimiert und durch die Gasphase zum Substrat transportiert, wo sie kondensieren. Chemische Reaktionen beim Transport oder bei der Abscheidung sind dabei nicht erwünscht. Daher müssen hohe Anforderungen an die Reinheit des gesamten Reaktionsraumes (Vakuum oder inertes Gas mit niedrigem Partialdruck) und an die Verdampfungsquelle (Verunreinigungen durch Kohlenstoff etc.) gestellt werden.

Bei der PVD handelt es sich um einen so genannten „line of sight“ Prozess, das heißt, dass die Verdampfungsquelle und die Abscheidungsstelle auf dem Substrat auf einer optischen Achse liegen müssen. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass mit Hilfe von Abblendmasken Strukturen auf dem Substrat hergestellt werden können.

4.2 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) zeichnet

sich durch eine chemische Reaktion gasförmiger Komponenten in einer thermisch, durch elektromagnetische Strahlung oder durch Elektronenbeschuss aktivierten Umgebung aus, bei der mindestens eine feste Substanz gebildet wird.

Da der Reaktionsraum gezielt aktiviert oder durch vorangegangene Prozesse passiviert werden kann, ist es hierbei relativ einfach möglich, komplizierte dreidimensionale Strukturen zu erzeugen. Des Weiteren ist es realisierbar, nichtplanare dreidimensionale Strukturen homogen zu beschichten. Diese non-line-of-sight Prozesse stellen den größten technologischen Vorteil der CVD gegenüber der PVD dar.

Die Ausgangsstoffe der chemischen Reaktion auf der Substratoberfläche werden als Precursoren bezeichnet. Gase, die an der Reaktion nicht beteiligt sind, um im Reaktionsraum die Transporteigenschaften der Ausgangssubstanzen zu beeinflussen, werden als Trägergase (carrier gas) bezeichnet.

Wenn alle Stoffe, die abgeschieden werden sollen, in der richtigen stöchiometrischen Zusammensetzung in einem Molekül vorliegen, spricht man von einem Single Source Precursor.

Metallorganische Gasphasenabscheidung

Unter metallorganischer Gasphasenabscheidung sind CVD Prozesse zusammengefasst, deren Ausgangsstoffe metallorganische Verbindungen bilden. Im Allgemeinen zerfallen oder reagieren metallorganische Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen als anorganische Halogen- oder Wasserstoff-Verbindungen konventioneller CVD-Prozesse [Cho03]. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, kann man den MOCVD-Prozess in drei Temperaturbereiche unterteilen: bei niedrigen Substrattemperaturen ($T_{\text{Subst}} < 773 \text{ K}$) ist der Abscheidungsprozess kinetisch limitiert. Bei mittleren Temperaturen hingegen ist die Reaktion durch Diffusionsprozesse limitiert. Bei hohen Substrattemperaturen ($T_{\text{Subst}} > 1073 \text{ K}$) wiederum finden Parallelreaktionen statt, sodass sich die Precursormoleküle nicht mehr im gewünschten Maß an der Abscheidereaktion beteiligen [Str89].

Bei niedrigen Drücken und den in dieser Arbeit verwendeten Substrattemperaturen spie-

len jedoch Diffusionsprozesse und Parallelreaktionen in Oberflächennähe bezüglich der Aufdampftrate keine entscheidende Rolle, so dass der CVD-Prozess kinetisch limitiert abläuft. Man spricht dann auch von Metallorganischer Molekularstrahlepitaxie (metalorganic molecular-beam epitaxy, MOMBE) oder von CBE (chemical beam epitaxy).

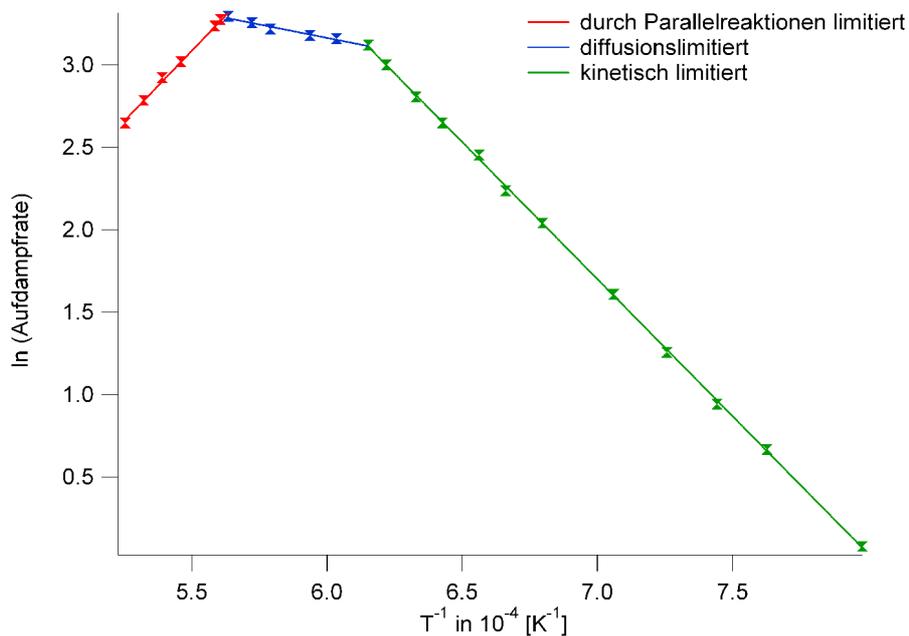


Abbildung 4.1: Arrhenius-Plot einer typischen CVD-Reaktion [Cho03]

5. Abscheidung von dünnen GaSb-Filmen mittels MOCVD

Nun sollen einige mögliche MOCVD-Precursoren zur Abscheidung von dünnen GaSb-Filmen vorgestellt werden. Bei dem Vergleich der jeweils konkreten Aufdampfparameter ist zu beachten, dass diese stark von der gewählten Reaktorgeometrie abhängen können. Dieses Kapitel dient lediglich einer groben Übersicht. Eine detaillierte Übersicht würde den Rahmen sprengen und der Intention, eine kurze Übersicht über die unterschiedlichen Möglichkeiten zu geben, widersprechen.

Bereits im Jahr 1969 beschrieb Manasevit in der allerersten MOCVD Publikation [Man69] ein Verfahren zur Herstellung von GaSb aus den Precursoren Trimethylgallan (TMGa) und Stiban (SbH_3). Die Verwendung von SbH_3 als Precursor hat jedoch entscheidende Nachteile. Die Substanz weist einen Siedepunkt von etwa 256 K auf und hat bei Raumtemperatur eine Lebensdauer von einigen Stunden [Clo69]. Das Reservoir muss daher ständig gekühlt werden.

Als Alternativen kommen organometallische Antimonverbindungen, wie zum Beispiel Trimethylstiban (TMSb) [Man79], in Betracht. Der Vorteil bei der gleichzeitigen Verwendung von TMGa und TMSb liegt darin, dass sich die Pyrolyseeigenschaften der beiden Stoffe sehr stark ähneln [Aar97]. Die obere Temperaturgrenze für die Abscheidung ist durch die Anwendung bestimmt. Reines GaSb hat eine Schmelztemperatur von 985 K [Lan82], jedoch dissoziiert die Verbindung bei etwa 873 K [Sub03]. Daher kann das Filmwachstum nur in einem engen Temperaturbereich gelingen. Sollen auch ternäre Verbindungen oder Strukturen mit InSb dargestellt werden, so darf die Abscheidetemperatur 800 K (Schmelzpunkt von InSb [Lan82]) nicht überschreiten. Für eine generelle Anwendung des zugrunde liegenden MOCVD-Prozesses sollten daher Abscheidetemperaturen unterhalb von 800 K möglich sein. Bei diesen Temperaturen ist die Precursorzersetzung im Falle von TMGa und TMSb noch nicht vollständig (etwa 50 %). Es ist aber eine Abscheidung bei Temperaturen oberhalb von 723 K möglich [Gua94], allerdings um den Preis recht viel Precursorsubstanz zu benötigen. In diesem Temperaturbereich läuft die Abscheidereaktion kinetisch kontrolliert ab. Die Abscheiderate ist abhän-

gig von der gewählten Substrattemperatur. Ein Einbau von Kohlenstoffatomen in die abgeschiedenen GaSb-Filme kann nicht ausgeschlossen werden. Zur Kontrolle des III:V Verhältnisses wird am Gaseinlass der Fluss von TMSb und TMGa kontrolliert. Um stöchiometrische GaSb-Filme zu erhalten, muss der Fluss immer überwacht werden. Die genauen Prozessparameter hängen stark von der gewählten Reaktorgeometrie, aber auch von der Abscheidetemperatur und dem Gesamtdruck im Reaktor ab. Bereits leichte Änderungen im Precursorverhältnis können zu ungewollten Abscheidungen von elementarem Ga oder Sb führen [Wan04].

Anstelle von TMGa kann auch Triethylgallan (TEGa) als Gallium-Precursor verwendet werden. Die Abscheiderate bei der Verwendung von TEGa und TMSb bei konstantem Precursorfluss ist im Temperaturbereich zwischen 798 K und 913 K annähernd konstant [Wan97]. Der Prozess ist diffusionslimitiert. Das liegt an der um etwa 100 K niedrigeren Pyrolysetemperatur von TEGa im Vergleich zu TMGa [Str89]. Im Allgemeinen nimmt die Bindungsstärke der Metall-Kohlenstoff Bindung mit zunehmender Länge der Alkylkette ab.

Mit der Verwendung von TMGa, TEGa und TMSb lassen sich GaSb-Filme herstellen [Wan97]. Man muss allerdings berücksichtigen, dass das III:V Verhältnis für den jeweiligen Reaktor eingestellt und dann genau kontrolliert werden muss. Fundamental für eine effiziente Abscheidereaktion ist, dass sich auch der Sb-Precursor bei der gewählten Abscheidetemperatur in ausreichendem Maße zersetzt, was bei TMSb nur bei höheren Abscheidetemperaturen gegeben ist. Daher kann es zu Kohlenstoffkontaminationen bei der Abscheidung kommen. Ebenso können die Methylradikale eine Kohlenstoffkontamination begünstigen. Um dies zu vermeiden, muss nach Antimon-Precursoren mit einer niedrigeren Pyrolysetemperatur gesucht werden.

Triethylstiban (TESb) hat aufgrund der etwas schwächeren C-Sb Bindung bessere Pyrolyseeigenschaften als TMSb. Dafür besitzt diese Substanz einen geringeren Dampfdruck. Daher ist die Wahl zwischen TMSb und TESb durch die Wahl des Prozessdruckes im CVD-Reaktor gegeben [Str89].

Eine weitere Möglichkeit zur GaSb-Synthese mittels eines MOCVD-Mechanismusses ist die Verwendung von TMGa und Triisopropylstiban (TIPSb) [Che91]. Wegen der

deutlich schwächeren C-Sb Bindung in TIPSb im Vergleich zum TMSb ist die Pyrolysetemperatur deutlich niedriger und beträgt etwa 703 K. Da Isopropylradikale weniger reaktiv sind als Methylradikale, ist die Gefahr von precursorbedingter Kohlenstoffkontamination deutlich reduziert. Der Dampfdruck von TIPSb beträgt bei 300 K etwa 0,7 mbar. Zwischen 773 K und 873 K wurden mit unterschiedlichen III:V Verhältnissen Aufdampfexperimente durchgeführt [Che91]. Für niedrigere Temperaturen wäre ein höheres III:V Verhältnis nötig wegen der unvollständigen Zersetzung von TMGa. Mittels Van-der-Pauw Messungen konnte eine (Elektronen-) Löcherkonzentration von etwa $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt werden. Die niedrige Löcherkonzentration kann mit einem geringen Überschuss an Sb-Atomen im Kristallgitter erklärt werden. Durch das Ersetzen einer Isopropylgruppe durch ein Wasserstoffatom erhält man den Precursor Diisopropylantimonhydrid (DIPSbH). Dieser Precursor zeichnet sich durch eine sehr niedrige Pyrolysetemperatur aus. Filmwachstum bei 573 K sollte damit möglich sein [Shi93]. Einfache Überlegungen führen zu der Annahme, dass der Wasserstoff nach seiner Abspaltung sich leicht mit Methylradikalen in der Gasphase verbinden sollte und so einer Kohlenstoffkontamination des produzierten Filmes entgegenwirken kann. Für das Wachstum von InSb konnte dies allerdings nicht bestätigt werden [Shi93].

Eine weitere Möglichkeit bietet die Benutzung von Tridimethylaminoantimon (TDMASb) als Antimon-Precursor [Shi95]. Bei diesem Precursormolekül sind die organischen Gruppen über Stickstoff an das Antimon gebunden, was die Gefahr einer Kohlenstoffkontamination der produzierten Filme praktisch ausschließt [Kuc01a]. Wegen der ausgezeichneten Pyrolyseeigenschaften lassen sich mit diesem Precursor qualitativ gute GaSb-Filme ab Substrattemperaturen von 748 K mit einer hohen Wachstumsrate herstellen. Der limitierende Faktor dabei ist wahrscheinlich die unzureichende TMGa-Zersetzung bei niedrigen Temperaturen. Löcherkonzentrationen in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} konnten festgestellt werden, wobei diese aufgrund von natürlichen Defekten mit abnehmender Substrattemperatur zunimmt. Bei niedrigen Substrattemperaturen ist die Wachstumsrate bei der Benutzung von TMGa und TDMASb als Precursoren etwa um den Faktor 2-3 größer als bei anderen Antimon-Precursoren.

Alle bisher vorgestellten Synthesewege haben den Nachteil, dass die beiden verwend-

ten Gase kontrolliert dosiert werden müssen. Bei gegebener Reaktorgeometrie und Prozessdrücken ergeben sich relativ schmale Bandbreiten bei der Variation des III:V Verhältnisses und der Substrattemperatur, da die physikalischen Eigenschaften von zwei Edukten gleichzeitig berücksichtigt werden müssen. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurden die sogenannten Single-Source Precursoren [Cow89] entwickelt. Hierbei liegen die bei der Materialabscheidung gewünschten Materialien (hier Gallium und Antimon) bereits im stöchiometrisch richtigen Verhältnis vor. Sie haben die generelle Form $R_3\text{GaSbR}'_3$ bzw. $[\text{R}_2\text{GaSbR}'_2]_n$. Dabei bezeichnen R und R' im Allgemeinen funktionelle Gruppen. Da die Verwendung etwa von organometallischen Siliziumverbindungen oder Halogeniden als Liganden zu entsprechenden Kontaminationen führen können, wird im Folgenden ausschließlich auf Alkylgruppen als funktionelle Gruppe eingegangen. Dabei sind sekundäre und tertiäre Alkylgruppen (etwa ^tBu) als Liganden sehr gut geeignet, da sie eine schwächere Metall-Kohlenstoff Bindung aufweisen als etwa Methyl- oder Ethylgruppen und weil sie über eine $\beta-H$ Eliminierung einer möglichen Kohlenstoffkontamination entgegenwirken [Kuc01a]. Moleküle diesen Typs konnten als Zwischenprodukte zum Beispiel bei der Synthese von Aluminiumnitrid (AlN) aus R_3Al und NH_3 identifiziert werden [Sau90]. Da sie ohnehin im CVD-Reaktionsmechanismus eine Rolle spielen, kann, falls ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften günstiger sind als bei den Edukten im klassischen Dual Source Prozess, direkt von ihnen als Precursor ausgegangen werden.

Das ist hier der Fall, da diese Moleküle aufgrund der vorhandenen Ga-Sb Bindungen eine schwächere Ga-C bzw. Sb-C Bindung aufweisen als die entsprechenden Trialkyle [Sch05]. Daher erlauben sie ein Filmwachstum bei niedrigeren Temperaturen.

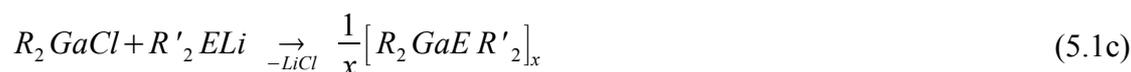
Das Aufdampfverhalten von kettenförmigen Single Source Precursoren (R= Me, Et, ⁱPr, ^tBu) wurde im Temperaturbereich von 523 K bis 723 K untersucht. Allgemein lässt sich feststellen, dass die erzielten Filme galliumreich sind. Das liegt daran, dass die Ga-Sb Bindung relativ schwach ist und sich nach der Zersetzung des Precursormoleküls Galliumtröpfchen auf der Filmoberfläche bilden können. Dieses führt je nach Substrattemperatur zu einem interessanten Wachstumsmodus ([Kuc01a],[Sch05] für ^tBu₃Ga-SbⁱPr₃). Und zwar können Galliumtropfen katalytisch auf die Precursormoleküle in der Gaspha-

se wirken und eine Aufspaltung der Ga-Sb Bindung begünstigen. Das führt dazu, dass elementares Antimon im Galliumtropfen in Lösung gehen kann. Sobald sich eine übersättigte Lösung gebildet hat, setzt an der Unterseite des Tropfens GaSb-Wachstum ein. Bei niedrigeren Substrattemperaturen ist die Antimonverteilung homogen und es wachsen nadelförmige Gebilde (Whisker) auf. Bei höheren Substrattemperaturen (ab etwa 673 K) können Inhomogenitäten auftreten, die zur Ausbildung mehrerer Kristallisationskeime führen. Dann wachsen GaSb-Dendrite. Der beschriebene Wachstumsmechanismus wird als VLS-Mechanismus (Vapour-Liquid-Solid) bezeichnet. Untersucht man einzelne Whisker, so stellt man sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die geometrische Struktur von GaSb zweifelsfrei fest [Kuc01a]. Kohlenstoff-Verunreinigungen waren nicht nachweisbar. Leider lässt sich das Weiterwachsen nicht gezielt kontrollieren. Um dies zu umgehen, müssen Precursoren mit einer höheren Ga-Sb Bindungsstärke verwendet werden.

Bezüglich der Bindungsstärke sollten dementsprechend vollständig alkyl-substituierte, heterozyklische Single Source Precursoren besser geeignet sein als ihre kettenförmigen Pendants. Eine erste Erwähnung dieser Heterozyklen findet man in [Cow89] (Molekül 27, [$\text{Bu}_2\text{SbGaMe}_2$]₃). Eine spektroskopische Charakterisierung der erzielten Filme wurde allerdings nicht veröffentlicht. Von Schulz et al. wurde ein neuer Syntheseweg über eine Distibanspaltungsreaktion entwickelt, die eine Vielzahl von alkyl-substituierten III-V Heterozyklen zugänglich macht. In Kapitel 6 ist die Synthese der für das GaSb Wachstum relevanten Precursoren beschrieben, bevor in den Kapiteln 7-9 auf die Eigenschaften der Moleküle bezüglich ihres Sublimations- und Aufdampfverhaltens eingegangen wird.

6. Precursorsynthese

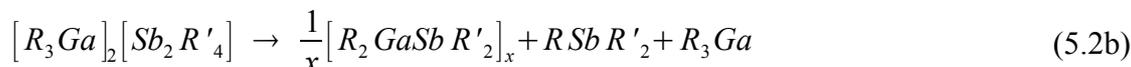
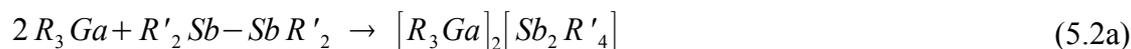
Mögliche Synthesewege für heterozyklische galliumhaltige Gruppe 13/15 Verbindungen $[R_2GaER'_2]_x$ werden seit einiger Zeit untersucht (siehe [Sch05]). Für leichte Elemente aus der Gruppe 15 (E= N, P oder As) haben sich H₂-, Alkan- und Salz-Eliminierungsreaktionen als praktikabel erwiesen:



Im Falle der Synthese antimonhaltiger Verbindungen müssen jedoch andere Synthesewege gewählt werden. Die Alkaneliminierung kann z.B. nicht durchgeführt werden, da das Wasserstoffatom in Verbindungen der Typs R₂SbH aufgrund der Elektronegativitäten hydridischen Charakter hat. Damit ist eine Eliminierungsreaktion ausgeschlossen. Die Salzeliminierung funktioniert zwar für die Synthese von $[Me_2GaSb^tBu_2]_3$, führt aber nur zu geringen Ausbeuten [Kuc02].

Alternativen stellen die Dehalosilylierung und die Dehydrosilylierung dar, welche aber häufig zu silizium- oder halogenid-haltigen Heterozyklen führen [Cow89]. Durch Distibanspaltung [Bre98], [Kuc01] lassen sich verhältnismäßig einfach vollständig alkylsubstituierte Heterozyklen darstellen.

Aus der Literatur [Bre81] war bekannt, dass Tetraalkyldistibane mit elektrophilen Übergangsmetallkomplexen unter Aufbruch der Sb-Sb Bindung reagieren. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Reaktion mit Trialkylgallanen beobachtet [Bre98], [Kuc04]. Bei diesen Reaktionen werden zuerst Distiban Lewis-Säure-Base Addukte gebildet, welche dann in Lösung weiterreagieren und durch Aufbruch einer Sb-Sb Bindung und einer Ga-C Bindung heterozyklische Stibinogallane bilden.



Die Synthese [Kuc02]:

Da die verwendeten Chemikalien und die gewünschten Produkte sehr oxophil sind, wurden alle Experimente unter Argonatmosphäre unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Glasgeräte wurden ausgeheizt und evakuiert, Flüssigkeiten mit Einwegspritzen oder Umdrücktechnik in den Reaktionsraum transferiert.

Die für die Bildung der Distibanaddukte notwendigen Chemikalien Tetramethyldistiban, Tetraethyldistiban sowie Trimethylgallan und Tri-tert.-Butylgallan wurden gemäß der Literatur hergestellt.

Zur Bildung der Distibanaddukte wurden die Reagenzien in der Glovebox in Einwegspritzen abgefüllt und abgewogen und anschließend in einem Schlenk-Gefäß zusammengeführt. Die dabei entstandenen Feststoffe wurden bei 243 K umkristallisiert.



Die so erhaltenen Bisaddukte wurden in n-Pentan gelöst und für 3 Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur in einer Glovebox gerührt. Mittels Distibanspaltung reagieren die Bisaddukte zu den gewünschten Heterozyklen. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, und die Lösung wird klar. Alle flüchtigen Bestandteile werden durch Lagerung für mehrere Stunden im (Vor-) Vakuum entfernt und die erhaltene Substanz bei 243 K umkristallisiert. Zur Aufbereitung der Precursorsubstanz zur Durchführung von Aufdampfexperimenten wird die Umkristallisierung sowie das Absaugen von flüchtigen Substanzen mehrfach wiederholt. Dennoch kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen durch Lösungsmittel wie z.B. Toluol in die Kristallstruktur der erhal-

tenen Festkörper mit eingebaut werden.

Die erhaltenen Precursoren sind mit ihrer Ausbeute bezüglich der verwendeten Menge an Edukten im Folgenden aufgelistet:

<i>Precursor</i>	<i>Ausbeute</i>
$[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbMe}_2]_3$ (1)	82%
$[\text{Me}_2\text{GaSbMe}_2]_3$ (2)	68%
$[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ (3)	78%

Durch die Wahl der Liganden wird die Größe des gebildeten Heterozyklus bestimmt. Kleine Liganden führen zur Ausbildung von Sechsringen, wohingegen größere Liganden aus sterischen Gründen die Bildung von Vierringen induzieren.

In den folgenden drei Kapiteln werden nun die Precursoren **(1)-(3)** bezüglich ihres Sublimationsverhaltens und der Zusammensetzung der Gasphase während des Verdampfens untersucht. Schließlich werden die durch Aufdampfen der Precursormoleküle auf Si(001)-Wafeln erzielten dünnen Filme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit oberflächensensitiven Methoden charakterisiert.

7. Ergebnisse Precursor (1)

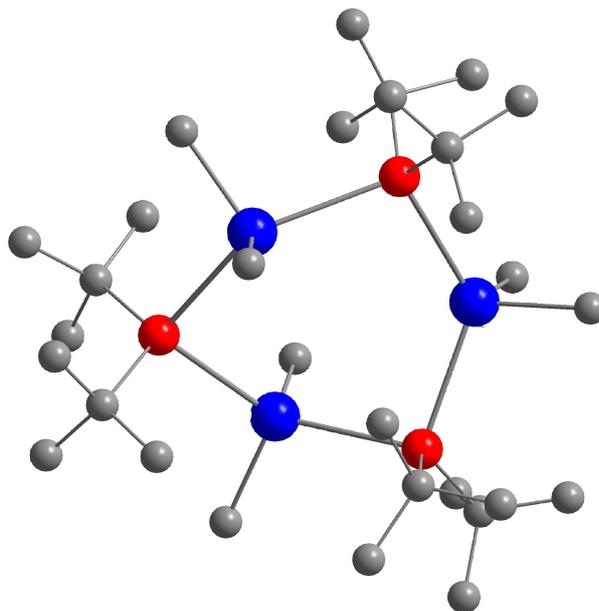


Abbildung 7.1: Molekülstruktur von Precursor (1) ($[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbMe}_2]_3$)

Der wie in Kapitel 6 beschriebene synthetisierte Precursor (1) ($[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbMe}_2]_3$) soll nun bezüglich seines Verdampfungsverhaltens untersucht werden. Er liegt als Festkörper vor und besteht aus kleinen, weißen, monoklinischen Kristalliten mit einer durchschnittlichen Größe von etwa $0,15 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}^3$. Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Galliumatome sind rot, Antimonatome blau und Kohlenstoffatome grau eingefärbt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht in der Abbildung enthalten.

Wie zu erkennen ist, liegt der zentrale Ga_3Sb_3 -Sechsring in einer verzerrten Twist-Wannen-Konformation vor. Die organischen Liganden sind jeweils stark verzerrt tetraedrisch angeordnet. Die Ga-Sb Bindungslängen variieren zwischen 271,3(1) pm und 275,1(1) pm. Die Bindungswinkel Sb-Ga-Sb betragen etwa 99° , die Bindungswinkel

Ga-Sb-Ga sind ca. 30° größer. Die Methylgruppen bilden einen Winkel von etwa 97° mit einem Antimonatom im Scheitel. Die sterisch anspruchsvolleren Butylgruppen bilden einen Winkel von etwa 119° , wobei jeweils ein Galliumatom im Scheitelpunkt liegt. Die Summenformel dieses Heterozyklus beträgt $C_{30}H_{72}Ga_3Sb_3$ und die Molekülmasse beträgt 1007,29 amu [Kuc01][Kuc02].

7.1 Untersuchung des Sublimationsverhaltens

In einem ersten Experiment wurde das Sublimationsverhalten des Precursors (1) bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dazu wurde eine Probe unter Schutzgas (Stickstoff) in eine Glovebox transferiert und mittels TGA untersucht. Angefangen bei 370 K wurde die Substanz in 10 K Schritten erhitzt und jeweils für eine Stunde auf konstanter Temperatur gehalten. Während des Experiments wurden sowohl der Masseverlust als auch die Temperatur als Funktion der Zeit aufgezeichnet (Abbildung 7.2).

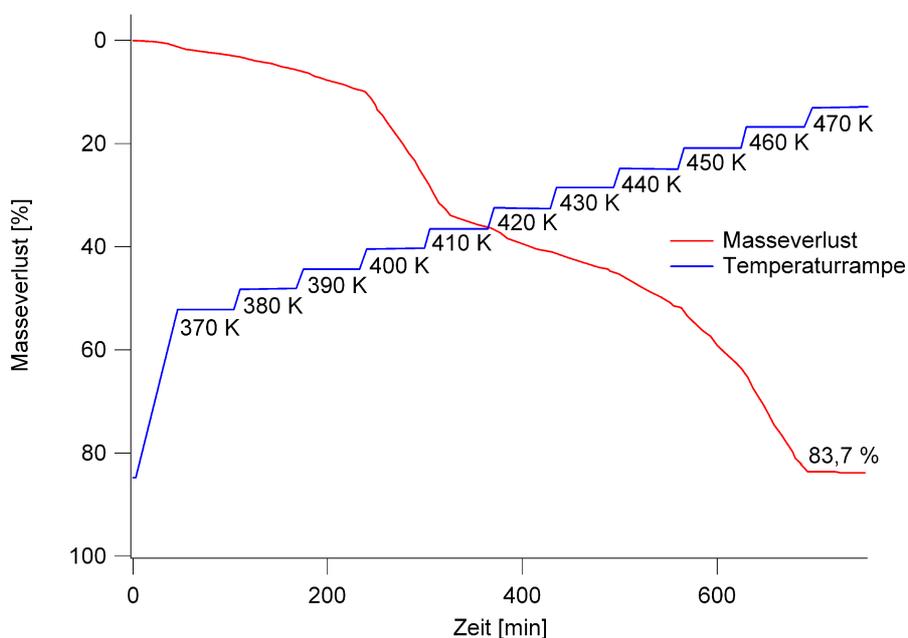


Abbildung 7.2: Masseverlust von Precursor (1) als Funktion der Zeit bei verschiedenen konstanten Temperaturen [Sid07]

7. Ergebnisse Precursor (1)

Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts bei 370 K stellt man einen linearen Masseverlust fest. Daraus ist zu schließen, dass mindestens eine Spezies mit einer definierten Rate in die Gasphase übergeht. Bis zu einer Temperatur von 400 K ist der Masseverlust nach Erreichen der jeweiligen Temperatur auch linear. Bei 410 K und 420 K stellt man einen nichtlinearen Masseverlust fest, was auf einen Zerfall der Precursormoleküle hindeutet. Zwischen 420 K und 460 K ist der Masseverlust wieder für die Dauer der konstant gehaltenen Temperatur linear. Bei höheren Temperaturen ist kein weiterer Masseverlust feststellbar. Es bleiben 16,3% der ursprünglichen Precursormasse in der Apparatur zurück. Um dieses Resultat zu bestätigen, wurde eine weitere Messreihe aufgenommen, wobei die Temperatur linear um 5 K pro Minute erhöht wurde und dabei der Masseverlust als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

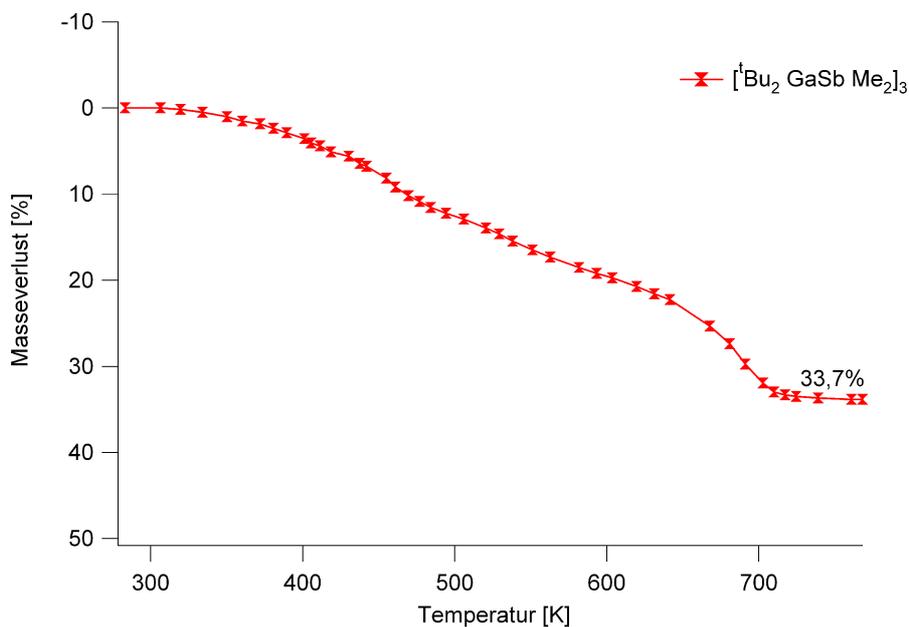


Abbildung 7.3: Masseverlust von Precursor (1) als Funktion der Temperatur bei konstanter Heizrate [Sid07]

Dabei konnte der nichtlineare Verlauf bestätigt werden. Besonders auffällig sind die ansteigenden Masseverluste oberhalb von 410 K und 640 K, welche die Zersetzung des

Precursormoleküls indizieren. Zum Schluss des Experiments bei einer Temperatur von 770 K blieben 66,3 % der ursprünglichen Substanz im Tiegel zurück.

Die bisherigen Messungen lassen vermuten, dass der Precursor im Temperaturintervall von 370 K bis 400 K intakt sublimiert werden kann. Um dies zu verifizieren, wurde der Masseverlust einer geringen Menge von (**1**) bei konstanter Temperatur über einen längeren Zeitraum hinweg beobachtet. Bei einer Temperatur von 380 K ist der Masseverlust innerhalb von 10 h linear (Abbildung 7.4). Der gesamte Masseverlust nach dieser Zeitphase beträgt 26,7 %. Führt man dieses Experiment bei 390 K durch, so stellt man einen nichtlinearen Verlauf des Masseverlusts fest. In den ersten 4 Stunden steigt der Masseverlust bis auf etwa 30 %. Danach wird die Kurve deutlich flacher und erreicht nach 11,5 h einen Wert von 43 %. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

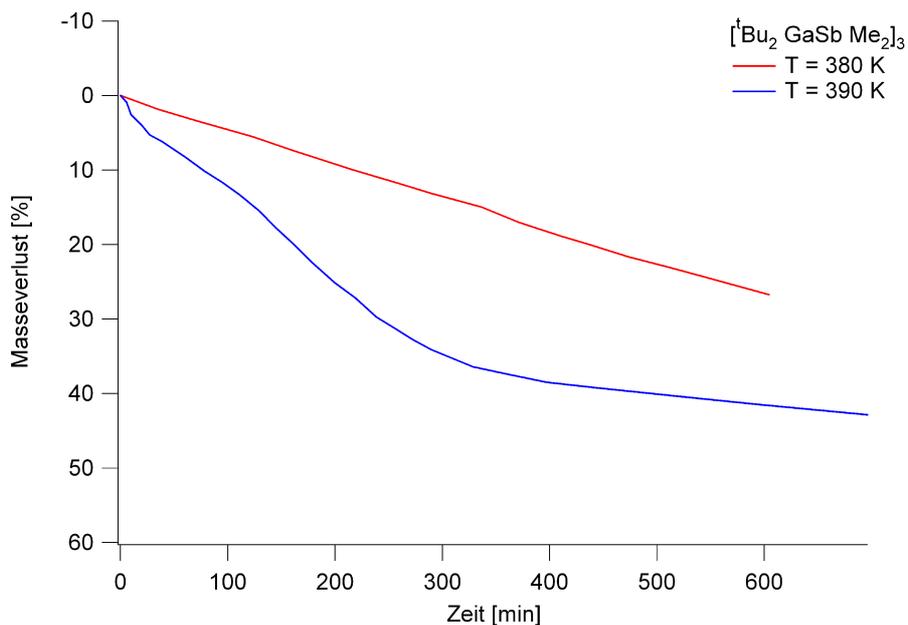


Abbildung 7.4: Masseverlust von Precursor (**1**) als Funktion der Zeit während des Heizens auf eine konstante Temperatur (380 K bzw. 390 K) [Sid07]

Da bei den bisher vorgestellten Experimenten die sublimierte Spezies leider nicht identifiziert werden konnte, waren weitergehende Untersuchungen notwendig. Insbesondere konnte eine Kontamination des verwendeten Precursors durch Sauerstoff nach der Syn-

these nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Daher ist der Precursor hinsichtlich seines Sublimationsverhaltens auch mittels Massenspektrometrie im UHV untersucht worden. Der dafür notwendige Transfer ist im folgenden Unterkapitel beschrieben.

7.1.1 Der Transfer in die UHV-Kammer

Um die zu untersuchenden Substanzen in die UHV-Kammer transferieren zu können, werden sie unter Schutzgas in kleinen Mengen in speziell gefertigte Glaskapillaren (siehe Kapitel 2.1.3) abgefüllt. Diese werden abgeschmolzen, um so die Substanzen unter Sauerstoffausschluss in das UHV-Labor transferieren zu können. Die Lagerung erfolgte in einem lichtundurchlässigen Gefäß in einem Chemikalienkühlschrank.

Um den Transfer in das UHV durchzuführen, wurde die Transferkammer (TK in Abbildung 2.4) durch das Schiebeventil (SV) von der Hauptkammer und über ein Eckventil von der Turbomolekularpumpe abgetrennt und mit Argon 5.0 geflutet. Um sicherzustellen, dass keine Umgebungsluft in die Kammer eindringt, wurde ein leichter Überdruck (ca. 1030 mbar) eingestellt. Das Argon kann dabei über den oberen CF64-Flansch (CF64), der zum Transfer geöffnet werden muss, entweichen, damit der Manipulatorbalg mechanisch nicht zu sehr beansprucht wird. Die Glaskapillare (Abbildung 2.7) mit der Precursorsubstanz wird an der Sollbruchstelle angeritzt, mit einer Spezialzange gepackt und in die oberste Lagerposition der Probentrommel (Abbildung 2.6) eingeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Glasnase der Kapillare nach oben zeigt und das Glas nicht zerbricht. Daraufhin kann der Blindflansch wieder auf die Transferkammer montiert werden. Nach einiger Zeit wird der Argonzufluss gestoppt und der Flansch geschlossen. Die Glaskapillare wird mit dem Wobblestick an der Sollbruchstelle durchschlagen und das Schutzgas unmittelbar mit einer Rotationspumpe abgepumpt. Nach etwa 20 Sekunden ist ein Druck von 10^{-2} mbar erreicht. Jetzt kann das Eckventil zur Turbomolekularpumpe langsam geöffnet und gleichzeitig das Ventil zur Drehschieberpumpe geschlossen werden. Sobald ein Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht ist, kann das Plattenventil zur Hauptkammer wieder geöffnet und die Glaskapillare mit dem Manipu-

lator in den Verdampfer transferiert werden. Um sicher zu gehen, dass alle flüchtigen Substanzen abgepumpt wurden und um einen guten Basisdruck in der UHV-Kammer zu gewährleisten, wurde nach erfolgtem Transfer das Plattenventil sofort wieder geschlossen und das Verdampfungsgut bei Raumtemperatur für mehrere Stunden im UHV gelagert.

7.1.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Kapillare mit der Precursorsubstanz wurde langsam erhitzt und nachdem das thermische Gleichgewicht bei den betrachteten Temperaturen erreicht wurde, wurde eine Restgasanalyse durchgeführt und der momentane Basisdruck in der UHV-Apparatur festgestellt.

Wie sich aus Abbildung 7.5 entnehmen lässt, gibt es dabei drei charakteristische Temperaturbereiche. Bei Temperaturen unterhalb von 345 K ist lediglich ein leichter Druckanstieg zu erkennen, der jedoch mit dem Ausgasen von leicht flüchtigen Substanzen von der erwärmten Fläche der Verdampferheizung erklärt werden kann. Im Temperaturintervall zwischen 345 K und 390 K stellt man die Sublimation von mindestens einer Spezies aus dem Verdampfer fest. Der Basisdruck der UHV-Apparatur liegt dabei im Bereich von 10^{-8} mbar. In diesem Druckbereich sollte es möglich sein, Aufdampfexperimente durchzuführen, ohne das System zu sehr zu kontaminieren. Bei Temperaturen ab etwa 390 K steigt der Druck steil an und erreicht bei ca. 400 K 10^{-6} mbar. Die Änderung des Sublimationsverhaltens in diesem Temperaturbereich ist in Übereinstimmung mit den TGA-Messungen.

Zum Vergleich ist in Abbildung 7.5 zusätzlich der Basisdruck beim Aufheizen einer leeren Kapillare dargestellt. Hierbei stellt man bis zu einer Temperatur von etwa 330 K nur einen leichten Anstieg des Drucks fest. Im Temperaturintervall zwischen 330 K und 360 K findet eine leichte Desorption von flüchtigen Adsorbaten von der Kapillare bzw. von der Verdampferheizung statt. Bei noch höheren Temperaturen bleibt der Basisdruck in der UHV-Apparatur nahezu konstant.

7. Ergebnisse Precursor (1)

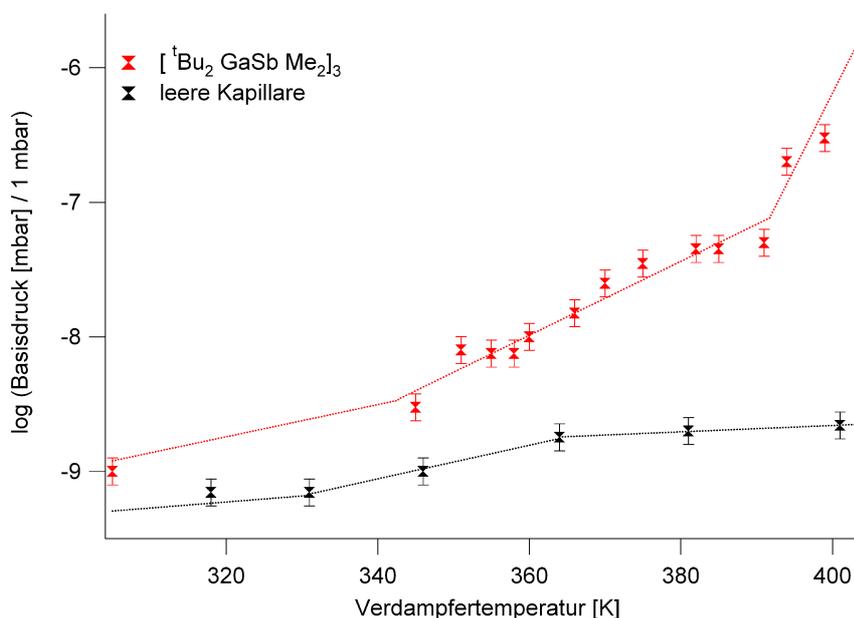


Abbildung 7.5: Basisdruck in der UHV-Apparatur als Funktion der Verdampfertemperatur beim Erhitzen des Precursors (1) bzw. einer leeren Glaskapillare

Mittels Restgasanalyse wurden die charakteristischen Fragmente bei den jeweiligen Verdampfertemperaturen nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts identifiziert. Exemplarisch für die verschiedenen Temperaturbereiche sind in Abbildung 7.6 Massenspektren für 373 K und 409 K gezeigt. Um die Spektren leichter vergleichen zu können, ist das Spektrum, welches bei 373 K aufgenommen wurde, für Massen größer als 60 g/mol mit einem Faktor von 10 multipliziert worden. Der Precursor (1) war in der untersuchten Charge mit Toluol verunreinigt (Signale bei 91 g/mol und 92 g/mol, sowie zwischen 61 g/mol und 65 g/mol ein Peaksystem [Ncw]), was aber die qualitative Auswertung der Massenspektren bei verschiedenen Verdampfertemperaturen nicht beeinflusst. Dabei fällt sofort auf, dass die Antimon-haltigen Fragmente eine höhere Signalintensität aufweisen als die Gallium-haltigen. Es konnte eine Vielzahl an Fragmenten identifiziert werden: Aus dem Zerfall der Precursormoleküle stammen elementares Antimon, MeSb und Me₂Sb. Als Folge von Nebenreaktionen, findet man zusätzlich TMSb. Ebenfalls aus dem Zerfall der Precursormoleküle stammen elementares Gallium, ¹BuGa und ¹Bu₂Ga. Durch Parallelreaktionen findet man zusätzlich

${}^t\text{BuGaMe}$, Me_2Ga sowie MeGaH . Des Weiteren lassen sich die folgenden kohlenstoffhaltigen Fragmente identifizieren: ${}^t\text{Bu}$ und Me aus den Precursormolekülen sowie (2)-Methyl-(1)-Propen (C_4H_8) als Zerfallsprodukt des ${}^t\text{Bu}$. Zusätzlich lassen sich Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser und Wasserstoff nachweisen. Die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff kann ausgeschlossen werden.

Die vorher erwähnten Parallelreaktionen können während der Lagerung in der Glaskapillare, durch das Erhitzen im Verdampfer, im Gasraum oder durch die Ionisierung im Massenspektrometer stattgefunden haben.

Mit diesen Massenspektren lässt sich das Isotopenverhältnis von Gallium und Antimon berechnen. Für Gallium erhält man ${}^{69}\text{Ga} : {}^{71}\text{Ga} = 1 : 0,68(3)$ (Literaturwert $1 : 0,66$ [Lid07]) und für Antimon entsprechend ${}^{121}\text{Sb} : {}^{123}\text{Sb} = 1 : 0,72(7)$ (Literaturwert $1 : 0,75$ [Lid07]).

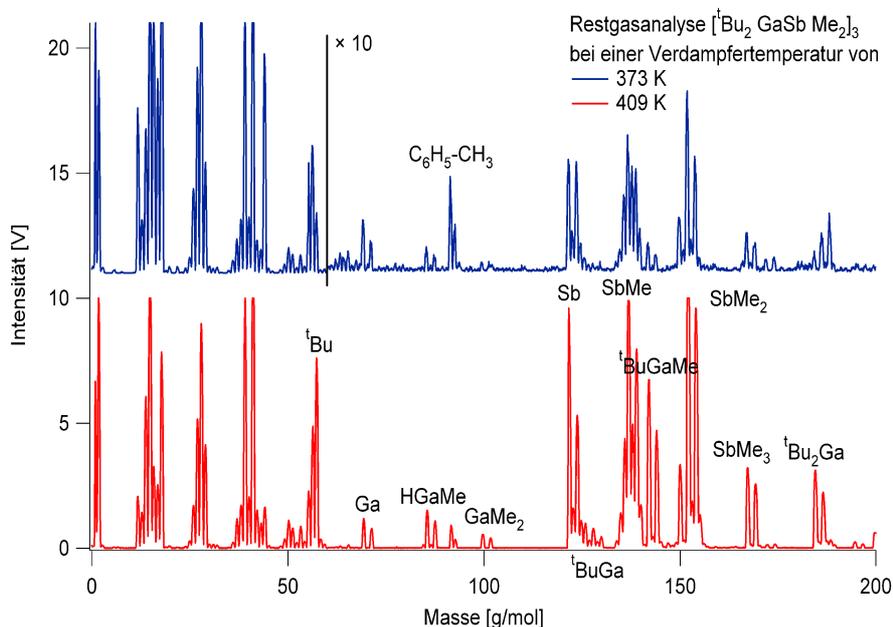


Abbildung 7.6: Massenspektren während des Verdampfens von (1) bei verschiedenen Temperaturen (373 K und 409 K)

Betrachtet man die metallhaltigen Fragmente, so fällt auf, dass ihre Intensität oberhalb von 390 K sprunghaft ansteigt. Das Intensitätsverhältnis zwischen Antimon und Me_2Sb

7. Ergebnisse Precursor (1)

bleibt konstant, wohingegen das Intensitätsverhältnis zwischen Gallium und Me_2Ga sich mit steigender Temperatur verändert. Letzteres ist ein Produkt, welches nicht aus dem direkten Zerfall des intakten Precursormoleküls stammen kann, da ursprünglich 'Bu-Gruppen an den Galliumatomen gebunden sind. Bei Temperaturen unterhalb von 364 K konnten keine galliumhaltigen Fragmente zweifelsfrei nachgewiesen werden. Zum einen ist die Signalintensität sehr niedrig und zum anderen ist das Signal-Rausch Verhältnis bei den dann nötigen Verstärkerspannungen sehr schlecht. Ein weiterer Faktor, der die Aussagekraft der Messungen einschränkt, ist, dass durch die vorgegebene Geometrie der UHV-Apparatur die Ionenquelle des Massenspektrometers nicht auf einer optischen Achse mit dem Verdampfer liegt. Dadurch durchlaufen alle detektierten Moleküle bereits mehrfach Stoßprozesse, bei denen der Precursor mit sehr großer Wahrscheinlichkeit bereits zerfallen ist. Die Temperaturabhängigkeit einiger charakteristischer Fragmente ist in Abbildung 7.7 dargestellt.

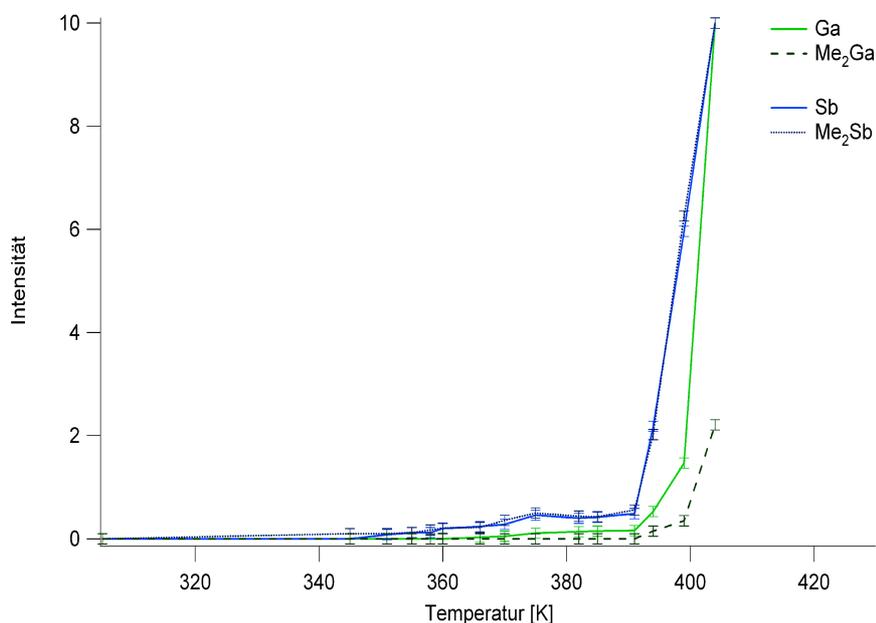


Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit der Signalstärke von einigen charakteristischen Fragmenten

Fasst man alle bis hierhin vorgestellten Experimente mit dem Precursor (1) zusammen,

so kann der Temperaturbereich von etwa 365 K bis zu 380 K als Temperaturintervall identifiziert werden, in dem erfolgreiche Aufdampfexperimente möglich sein sollten. In einem nächsten Schritt wurden Verdampfungsexperimente unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde die Kapillare mit dem Precursor im Verdampfer auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt (377 K) und diese dann im Verlaufe des Experiments konstant gelassen. Im Abstand von wenigen Minuten wurde dann der Gesamtdruck in der UHV-Apparatur notiert und eine Restgasanalyse durchgeführt. Vor Beginn des Experiments betrug der Gesamtdruck in der Hauptkammer $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Nach Erreichen der Endtemperatur betrug der Druck $1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Daraufhin stieg der Druck für etwa 15 Minuten langsam an, bis der Maximaldruck bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht wurde. Der Druck blieb für etwa 10 Minuten konstant und fiel dann langsam wieder ab. Der Druckverlauf während des Experiments ist in Abbildung 7.8 dargestellt.

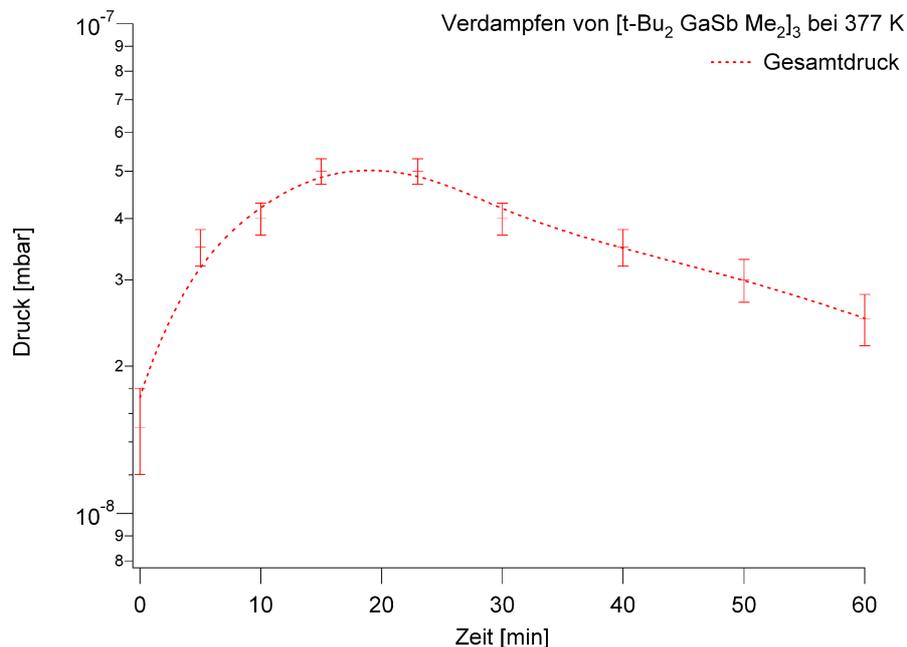


Abbildung 7.8: Kammerdruck während des Verdampfens von (1) bei 377 K

Aus der zeitlichen Entwicklung des Kammerdrucks alleine lässt sich schließen, dass die Sublimationsrate des Precursors (1) für etwas mehr als 20 Minuten ungefähr konstant

7. Ergebnisse Precursor (1)

bleibt und danach abnimmt. Nach dieser Zeit spielen Zerfallsreaktionen in der Gasphase und Kondensation an der Kammerwand eine immer größere Rolle, da weniger Ausgangsmaterial in den Reaktionsraum überführt wird. Bei der Restgasanalyse ist insbesondere das Intensitätsverhältnis zwischen elementarem Gallium und elementarem Antimon von Interesse, da dieses einen Hinweis auf eventuell stattfindende Nebenreaktionen gibt. Der zeitliche Verlauf dieses Intensitätsverhältnisses ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase nach etwa 20 Minuten drastisch ändert, so dass nicht mehr davon ausgegangen werden kann, dass es sich um dieselben chemischen Spezies handelt, sondern dass sich durch Reaktionen mit den sich im Restgas befindenden Molekülen andere Spezies gebildet haben, die ein anderes Abscheideverhalten aufweisen werden als die ursprüngliche Substanz.

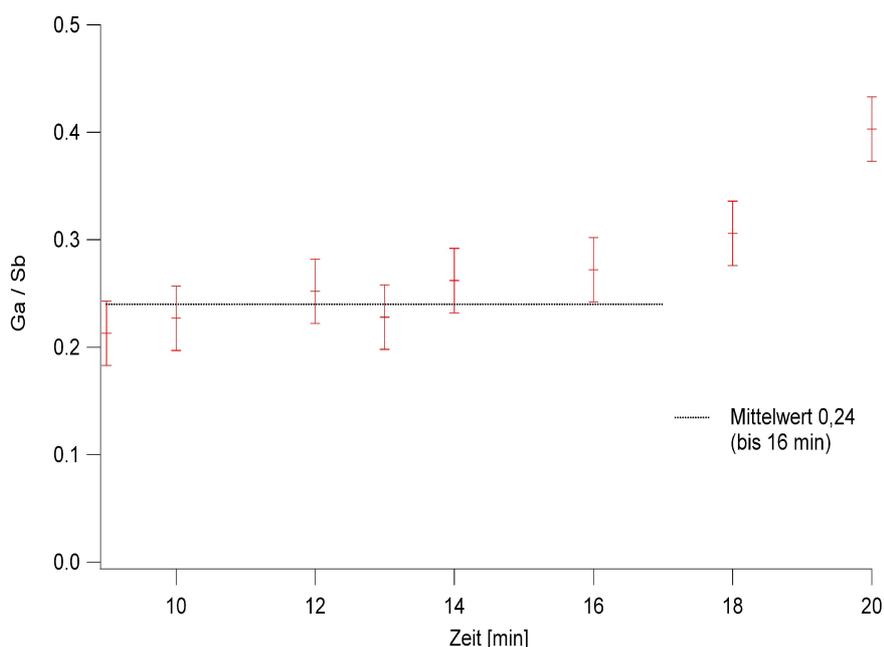


Abbildung 7.9: Das aus den Massenspektren ermittelte Ga:Sb Verhältnis während des Verdampfens von (1) bei 377 K

7.2 Untersuchung des Aufdampfverhaltens

Nachdem das Sublimationsverhalten des Precursors (1) untersucht wurde, soll nun auf die chemische Zusammensetzung der erzielten Filme auf Si(001)-Wafern eingegangen werden.

7.2.1 Präparation der Siliziumwafer

Vor jedem Experiment im Ultrahochvakuum müssen die Siliziumwafer gereinigt werden, um sicherzustellen, dass der Startpunkt eines jeden Versuchs ein definierter Zustand der Oberfläche ist.

Das Reinigen der Probe geschieht durch Beschuss mit Neonionen (Sputtern). Der Vorteil bei der Verwendung dieses Edelgases ist, dass die Atome bei aktiviertem Kaltkopf nicht daran kondensieren können. Die im Kapitel 2.1.1 beschriebene Sputtergun beschleunigt die Ionen auf 3 keV. Bei einem Neonbasisdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar wird ein Ionenstrom von etwa 10 μ A erreicht. Das entspricht einer Sputterrate von etwa 0,8 ML/min. Neben dem Abtragen von Oberflächenlagen entstehen durch den Ionenbeschuss auf der Kristalloberfläche Fehlstellen und Fremdeinlagerungen, die durch Tempern ausgeheilt werden müssen. Dafür wird der Siliziumwafer durch direktes Heizen auf eine Temperatur von 1200 K gebracht. Ein Präparationszyklus besteht jeweils aus Sputtern für 20 Minuten und anschließendem Tempern für 2-3 Minuten. Dieser Zyklus muss mehrmalig wiederholt werden, bis die Probe sauber ist.

Um die Sauberkeit der Probe zu kontrollieren, wird nach jedem Zyklus ein Augerspektrum aufgenommen. Im Falle von reinem Silizium erwartet man ein Signal bei 92 eV (Si LMM) und ein Peakssystem zwischen 1515 eV und 1619 eV (Si KLL). Da das Spektrometer mit einem Primärstrahl der Energie 3 keV betrieben und darauf optimiert wurde, Augerelektronen mit niedrigeren kinetischen Energien zu detektieren, sind vom Si KLL-Peakssystem lediglich die Peaks bei 1561 eV, 1601 eV und 1619 eV aufgelöst.

7. Ergebnisse Precursor (1)

Zur Charakterisierung der Sauberkeit der Oberfläche reicht es allerdings aus, nur die Augerelektronen bis 600 eV zu berücksichtigen. Die einzig möglichen Verunreinigungen stellen Kohlenstoff (271 eV, C KLL) und Sauerstoff (510 eV, O KLL) dar. Des Weiteren stellt man bei Verunreinigungen durch Sauerstoff eine chemische Verschiebung des Si LMM Augersignals zu niedrigeren Energien fest. Zur Beurteilung der Sauberkeit eines Wafers reicht also die Lage des Si LMM Signals und die relative Intensität der Kohlenstoffverunreinigung aus. Ein Augerspektrum einer sauberen Si(001)-Oberfläche ist in Abbildung 7.10 dargestellt.

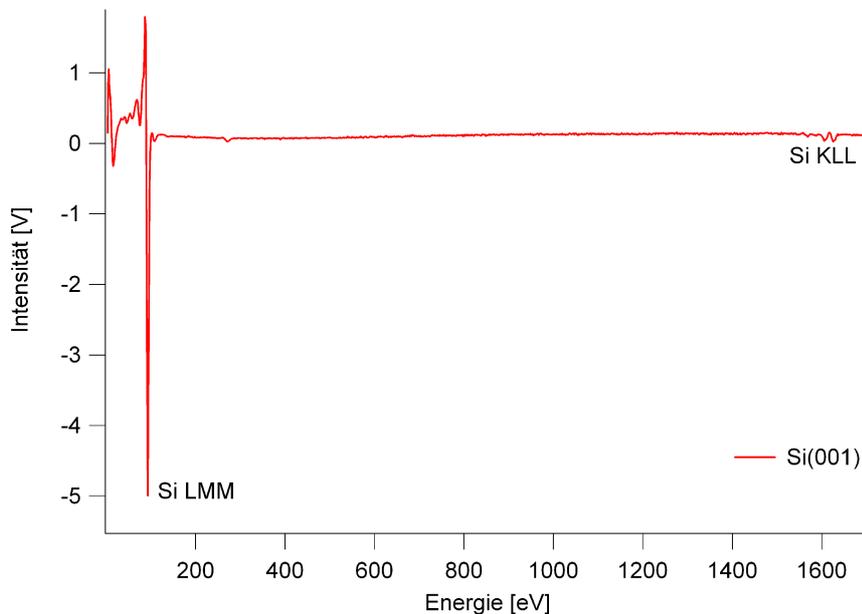


Abbildung 7.10: Augerspektrum einer sauberen Si(001)-Oberfläche

Mittels LEED kann die geometrische Struktur der Oberfläche überprüft werden. Sauberes Si(001) weist bei Raumtemperatur eine 2×1 Rekonstruktion auf, da die Oberflächenatome rekonstruieren und Dimere bilden [Sch59]. Diese Rekonstruktion tritt mit zwei um 90° gedrehten Domänen auf, wobei die Atome aufgrund ihrer Mobilität bei den betrachteten Temperaturen zwischen den beiden Konfigurationen hin und her wechseln können. Man erkennt also mittels LEED eine Überlagerung einer $p(2 \times 1)$ mit einer $p(1 \times 2)$ Struktur. In Abbildung 7.11 sind exemplarisch 2 LEED-Bilder dargestellt, die

bei unterschiedlichen Energien aufgenommen worden sind.

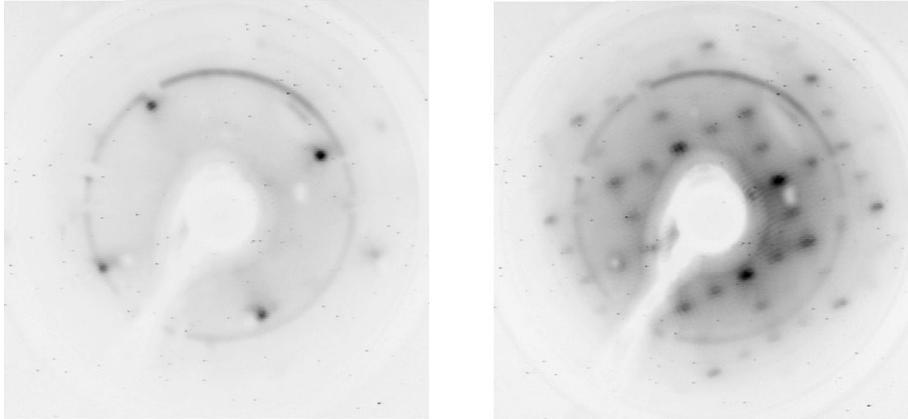


Abbildung 7.11: LEED Bilder von Si(001) bei 35 eV (linkes Bild)
bzw. bei 100 eV (rechtes Bild)

7.2.2 Aufdampfexperimente

Verunreinigungen auf der Probe, die nicht von den Precursormolekülen stammen, können durch die zuvor beschriebenen Präparationsschritte ausgeschlossen werden. Es wurde sichergestellt, dass die Verdampfer Temperatur zum Aufdampfen von (**1**) in dem im Unterkapitel 7.1 beschriebenen Temperaturfenster zwischen 365 K und 380 K liegt und während des jeweiligen Experiments konstant gehalten wurde. Die Substrattemperatur sowie die Aufdampfzeit wurden variiert.

In einem ersten Experiment wurde das Substrat auf 160 K gekühlt. Damit ist sichergestellt, dass der Haftkoeffizient der verdampften Spezies ausreichend groß ist, so dass eine chemische Analyse der Zusammensetzung der Oberfläche nach dem Aufdampfen auf die chemische Zusammensetzung der sublimierten Substanz schließen lässt. Das unmittelbar nach dem Aufdampfen erhaltene Auger-Spektrum ist in Abbildung 7.12 dargestellt.

7. Ergebnisse Precursor (1)

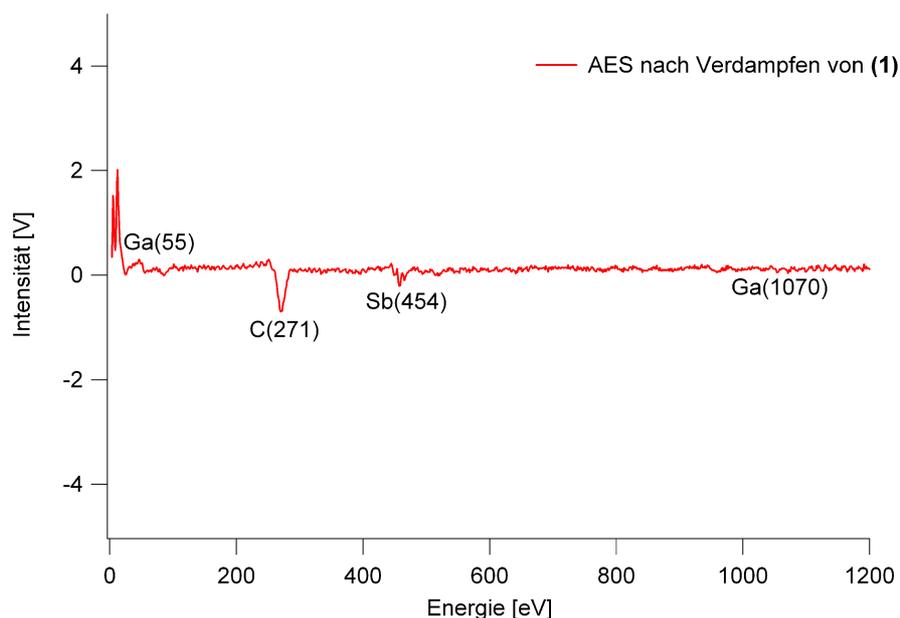


Abbildung 7.12: Auger-Spektrum nach Aufdampfen von Precursor (1) bei einer Substrattemperatur von 160 K

Zur quantitativen Analyse wurden die C KLL (271 eV), die Sb MNN (454 eV) sowie die Ga LMM (1070 eV) Augerelektronen herangezogen. Es konnten die folgenden Intensitäten festgestellt werden:

<i>Element</i>	<i>Abs. Intensität</i>	<i>Rel. Intensität</i>
Gallium	0,13	0,14
Antimon	0,43	0,10
Kohlenstoff	1,00	0,76

Um die genaue chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu ermitteln, müssen die für die relativen Intensitäten verwendeten Sensitivitätsfaktoren zusätzlich mit der Ausdringtiefe der Augerelektronen multipliziert werden. Nach Normierung auf das Galliumsignal erhält man als absolutes Atomverhältnis:

$$\text{Ga} : \text{Sb} : \text{C} = 1,00 : 1,06 : 10,67$$

Bei den vorliegenden Precursormolekülen kommt auf ein vorhandenes Galliumatom jeweils ein Antimonatom und 10 Kohlenstoffatome. Berücksichtigt man den hohen Anteil an Antimon- und Kohlenstoff-haltigen Spezies in der Gasphase, stimmt das auf der Substratoberfläche gemessene Atomverhältnis sehr gut mit dem der Precursorsubstanz überein. Daraus lässt sich schließen, dass alle Bestandteile des Precursors sublimiert werden und diese auf der Probenoberfläche kondensieren. Es kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Moleküle in der Gasphase oder auf der Probenoberfläche zerfallen sind. Jedoch kann ein Zerfall vor oder während der Sublimation ausgeschlossen werden, da dann die einzelnen Komponenten einen unterschiedlichen Dampfdruck hätten und nicht im erwarteten Intensitätsverhältnis auf dem Substrat abgeschieden werden können.

Als nächstes wurde das Substrat langsam erhitzt und nach Erreichen einer bestimmten Temperatur abgekühlt und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche untersucht. Die dabei gemessenen relativen Augerintensitäten sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Wegen des besseren Signal-zu-Rausch Verhältnisses und um die Messzeit zu verkürzen, wurden dabei die Ga MVV Augerelektronen zur Auswertung herangezogen und die Sensitivitätsfaktoren daher nicht mitberücksichtigt. Während der gesamten Messung war weder ein Silizium- noch ein Sauerstoff-Signal festzustellen. Daher ist davon auszugehen, dass die Oberfläche vollständig bedampft und der Precursor nicht oxidiert war. Im Verlaufe des Experiments ist ein stetiger Anstieg des Kohlenstoffsignals zu beobachten. Dies kann zum einen an Kohlenstoffsegregation (aus der Multilage adsorbierter Precursormoleküle) als auch an Koadsorption kohlenstoffhaltiger Spezies aus dem Restgas liegen. Insbesondere oberhalb von 380 K stellt man einen deutlichen Anstieg der Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche fest. Bei diesen Temperaturen wird der Precursor thermisch gespalten und Kohlenstoffsegregation kann einsetzen. Oberhalb von 600 K ist kein Gallium mehr auf der Oberfläche nachweisbar. Nach dem Aufheizen auf 800 K ist schließlich nur noch Kohlenstoff nachweisbar. Durch das Aufdampfen bei sehr niedrigen Temperaturen und anschließendem Aufheizen konnten keine Gallium-

antimonidfilme hergestellt werden.

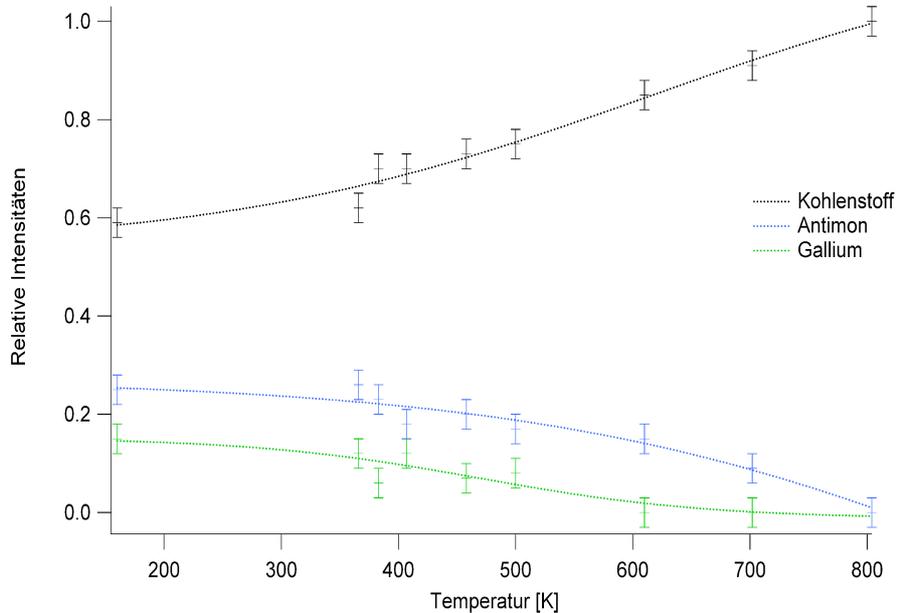


Abbildung 7. 13: Chemische Analyse (AES) der mittels Aufdampfen von (1) hergestellten Oberfläche nach Tempern

Ein ähnliches Aufdampfexperiment, bei dem die Substrattemperatur 150 K, die Verdampfertemperatur jedoch 394 K betrug, führte zu einer ausschließlich mit Kohlenstoff und Antimon belegten Oberfläche. Gallium konnte nicht nachgewiesen werden, was auf die thermische Zersetzung der Precursormoleküle im Verdampfer hindeutet.

Bei einer konstanten Verdampfertemperatur von 377 K und einer Aufdampfdauer von 20 Minuten konnten ebenso keine galliumhaltigen Filme hergestellt werden. Bei Substrattemperaturen zwischen 450 K und 784 K wurde unter diesen Bedingungen lediglich Kohlenstoff und Antimon auf das Substrat abgeschieden. Der hohe Anteil an Silizium auf der Oberfläche deutet auf Inselwachstum hin. Bei den betrachteten Substrattemperaturen ist aus der Literatur bekannt, dass elementares Antimon auf Si(001) chemisorbiert und sich nur eine Monolage ausbildet [Bar86]. Das dennoch Inselwachstum vorliegt, ist auf die precursorbedingte Kohlenstoffkontamination zurückzuführen. Die relativen Intensitäten der auf der Oberfläche präsenten Spezies ergibt sich zu:

$$\text{Si} : \text{C} : \text{Sb} = 0,78(2) : 0,14(3) : 0,08(1)$$

Diese Ergebnisse deuten auf einen Zerfall des Precursors im Reaktionsraum hin. Der Precursor (1) ist also nicht geeignet für die Herstellung von dünnen Galliumantimonid-filmen auf Si(001).

Nachdem die Aufdampfexperimente durchgeführt wurden, ist der Basisdruck der UHV-Einheit schlecht. Selbst eine Stunde nach Beendigung der Experimente betrug der Basisdruck noch circa $2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Allerdings konnten dann keine Gallium- oder Antimonspezies im Restgas nachgewiesen werden. Ein typisches Restgasspektrum ist in Abbildung 7.14 dargestellt.

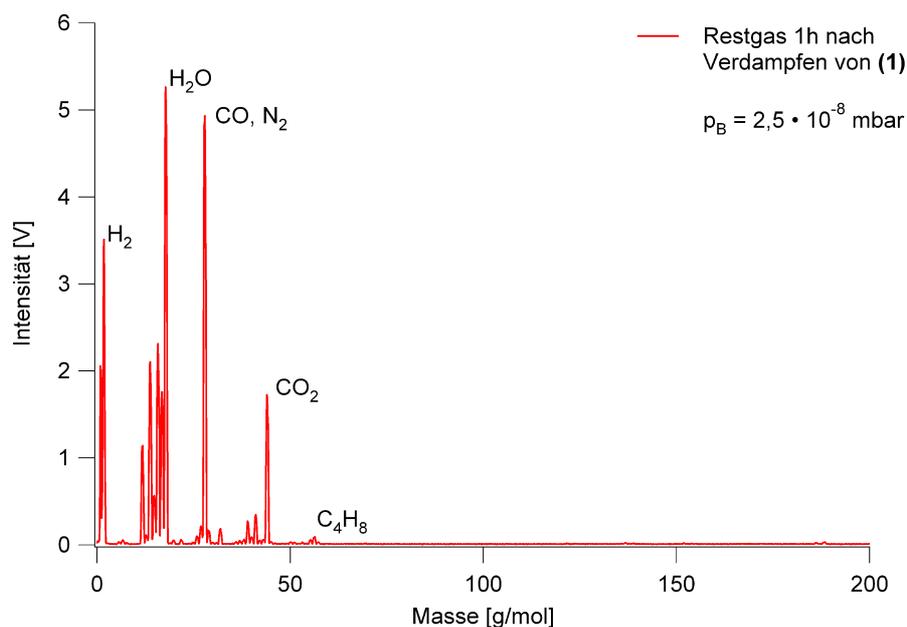


Abbildung 7.14: Restgasanalyse 1 h nach dem Verdampfen von (1)

Es fällt sofort auf, dass die im UHV-Restgas erwarteten Spezies, Wasserstoff, Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid eine starke Signalintensität aufweisen. Ebenso sind noch Fragmente nachweisbar, die dem Zerfall der aus dem Precursormolekül stammenden Tertiär-Butylgruppen zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich um

7. Ergebnisse Precursor (**1**)

(2)-Methyl-(1)-Propen (C_4H_8) mit den charakteristischen Signalen bei 56 g/mol sowie bei 39 g/mol und 41 g/mol [Ncw]. Der hohe Anteil Kohlenstoff-haltiger Fragmente rührt von den Alkyl-Liganden des Precursormoleküls (**1**) her, die nur sehr schlecht gepumpt werden können. Eine weitere Quelle von Verunreinigungen stellt die Glaskapillare dar, die wegen der thermischen Instabilität der Precursormoleküle nicht ausgeheizt werden kann.

Es konnte durch die Experimente im UHV gezeigt werden, dass das Precursormolekül (**1**) vollständig in die Gasphase sublimiert werden kann. Allerdings finden Nebenreaktionen statt, die eine Abscheidung von GaSb-Filmen auf ein Siliziumsubstrat unterbinden. Der hohe Basisdruck in der UHV-Apparatur unmittelbar nach Sublimation der Precursorsubstanz erschwert die quantitative Auswertung mit oberflächensensitiven Methoden, zumal Koadsorption von Spezies mit einem sehr hohen Kohlenstoffanteil nicht ausgeschlossen werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, muss wahrscheinlich ein Precursor mit möglichst kurzen stabilisierenden Alkylgruppen gewählt werden.

8. Ergebnisse Precursor (2)

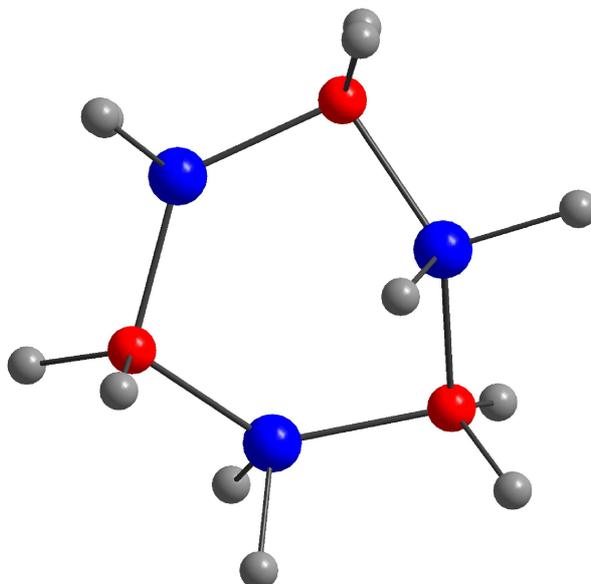


Abbildung 8.1: Molekülstruktur von Precursor (2) ($[\text{Me}_2\text{GaSbMe}_2]_3$)

Der wie in Kapitel 6 beschrieben synthetisierte Precursor (2) ($[\text{Me}_2\text{GaSbMe}_2]_3$) mit der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ga}_3\text{Sb}_3$ liegt als kristalliner Festkörper vor. Eine kristallographische Untersuchung [Kuc04] ergab, dass die Kristalle der triklinischen Raumgruppe $P\bar{1}$ zuzuordnen sind. Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte geometrische Konfiguration der Moleküle ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Galliumatome sind rot eingefärbt, Antimonatome blau, und Kohlenstoff ist grau dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome der Methylgruppen wieder nicht mit eingezeichnet. Der zentrale GaSb Sechsring liegt in einer gekrümmten Twist-Wannen Konformation vor, wobei die einzelnen Atome jeweils verzerrt tetraedrisch angeordnet sind. Die Bindungsabstände zwischen einzelnen Ga- und Sb-Atomen variieren zwischen 2,666(1) Å und 2,682(1) Å. Die Bindungswinkel zwischen den Metallatomen variieren zwischen

97,3(1)° und 136,7(1)°. Der Bindungsabstand der jeweiligen Methylgruppen zu den Antimonatomen beträgt ca. 2,153(12) Å. Die Methylgruppen sind mit einem Abstand von etwa 1,990(10) Å enger an die Galliumatome gebunden. Die Winkel C-Sb-C sind etwa um 20° enger als die Winkel C-Ga-C, welche etwa 118° betragen.

8.1 Untersuchung des Sublimationsverhaltens

Um das Sublimationsverhalten der Substanz (2) zu untersuchen, wurden kleine Mengen davon in Glaskapillaren abgefüllt und wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben in die UHV-Kammer transferiert.

Durch langsames Erhöhen des Heizstroms wurde die Kapillare langsam erhitzt und nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts der Basisdruck der UHV-Kammer notiert sowie bei der jeweiligen Temperatur eine massenspektrometrische Restgasanalyse durchgeführt. Der Verlauf des Kammerdrucks als Funktion der Verdampfer Temperatur ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

Es fällt auf, dass der Basisdruck beim Verdampfen von (2) bei einer etwa 25 K niedrigeren Verdampfer Temperatur im Vergleich zum äquivalenten Experiment mit der Substanz (1) in den Bereich von 10^{-7} mbar ansteigt. Im Bereich zwischen etwa 365 K und 375 K bleibt der Basisdruck nahezu konstant. Das deutet auf thermisch induzierte Nebenreaktionen hin. Bei Verdampfer Temperaturen um 350 K sollten mittels Massenspektrometrie Precursorfragmente im Restgas nachweisbar sein.

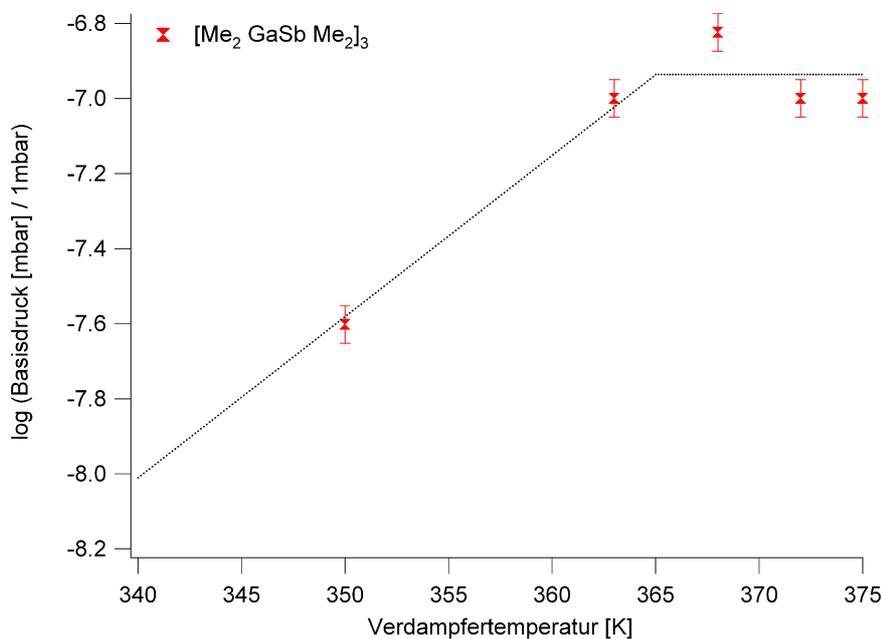


Abbildung 8.2: Basisdruck der Hauptkammer als Funktion der Verdampfer Temperatur beim Verdampfen von (**2**)

Um das zu überprüfen, wurde eine geringe Menge von (**2**) unter Schutzgas in einen Bubbler überführt und von dort bei einer Temperatur von 348 K verdampft. Das sublimierte Molekül wurde in einen Heisswand-CVD-Reaktor (siehe Abbildung 2.17) eingeleitet. Der Prozessdruck betrug dabei etwa 10^{-6} mbar. Durch Hochheizen auf bis zu 900 K wurde an den Wänden thermisch chemische Reaktionen der Precursormoleküle initiiert. Die Geometrie ist dabei so gewählt, dass die Stoßwahrscheinlichkeit der durchgeleiteten Moleküle mit der geheizten Wand recht groß ist. Mittels eines hochauflösenden TOF-Massenspektrometers wurden die entstandenen Fragmente analysiert [Rei06]. Um zwischen thermisch induzierter Fragmentierung und Fragmentierung in der Ionenquelle des Spektrometers zu unterscheiden, wurde als Ionisierungsenergie 10 eV gewählt. In Abbildung 8.3 ist ein Restgasspektrum des Precursors (**2**) mit seinen charakteristischen Fragmenten dargestellt. Um Adsorption zu vermeiden, wurde die Reaktorwand auf die Sublimationstemperatur von 348 K erwärmt.

8. Ergebnisse Precursor (2)

Es ist eindeutig Gallium, MeGa, Me₂Ga und eine geringe Menge an TMGa zu erkennen, wobei das Intensitätsverhältnis 0,34:0,10:1,00:0,01 beträgt. Ein äquivalentes Fragmentierungsmuster ist im Falle des Antimons zu erkennen: reines Antimon, MeSb, Me₂Sb und eine geringe Menge an TMSb. Das Intensitätsverhältnis beträgt hierbei 0,59:0,90:1,00:0,13. Anhand des Galliumpeaks kann das Isotopenverhältnis von ⁶⁹Ga : ⁷¹Ga zu 1,00 : 0,65(1) in Übereinstimmung mit der Literatur [Lid07] bestimmt werden. Zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses des Antimons wurde das Peak-system vom TMSb ausgewertet, da die elementaren Peaks von den Signalen der SbH und SbH₂ Spezies überlagert sind. Man erhält erwartungsgemäß [Lid07] das Verhältnis ¹²¹Sb : ¹²³Sb als 1,00 : 0,76(1). Da elementares Antimon in der Gasphase bevorzugt als Dimer oder als Tetramer [Hol76] vorliegt und somit die Ausbildung von Sb-Sb Bindungen beim Zusammentreffen zweier Radikale begünstigt ist, sind auch die entsprechend Methyl-substituierten Dimerspezies nachweisbar (Sb₂, Sb₂Me_n [n=1-4]).

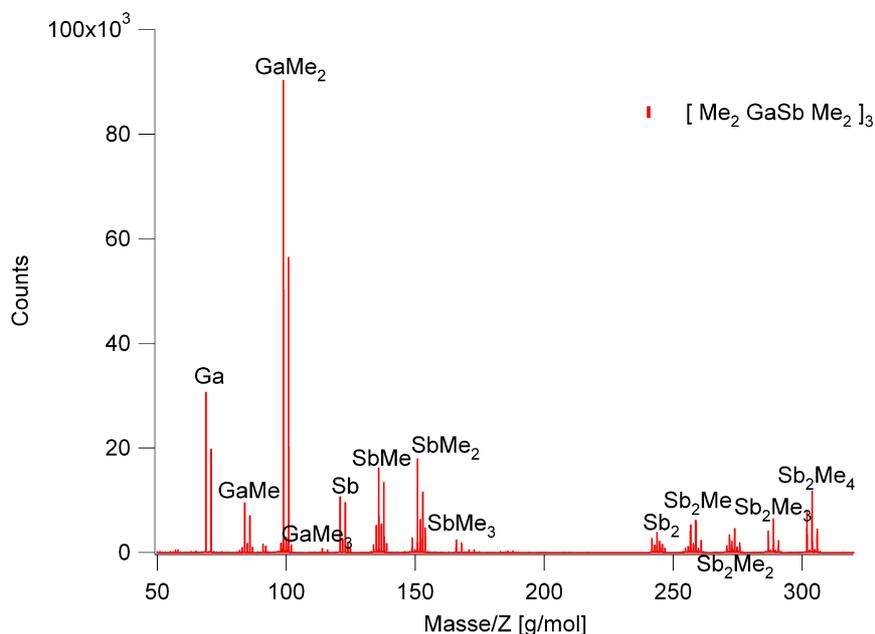


Abbildung 8.3: Restgasanalyse mittels TOF-MS beim Verdampfen von (2)

In den Abbildungen 8.4 - 8.6 ist nun die Abhängigkeit der Signalintensität verschiedener Fragmente von der Temperatur des Heißwandreaktors dargestellt. Die Verdampfertem-

peratur betrug auch hier 348 K und die Ionisierungsenergie 10 eV.

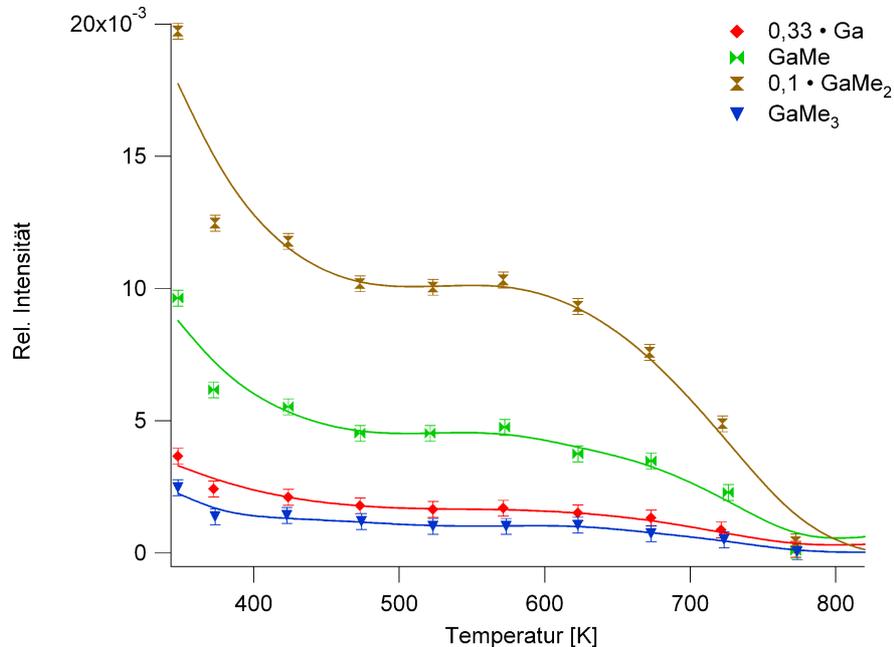


Abbildung 8.4: Relative Intensitäten der Gallium-haltigen Fragmente als Funktion der Reaktortemperatur

Es fällt dabei sofort auf, dass die relative Intensität der in Abbildung 8.4 dargestellten Gallium-haltigen Fragmente als Funktion der Temperatur monoton fällt, wobei die Kurven zwischen ca. 500 K und 600 K ein Plateau durchlaufen und bei Temperaturen oberhalb von 800 K fast keine Intensität mehr festzustellen ist, d.h. dass keine Gallium-haltige Spezies mehr im Restgas nachzuweisen ist und daher das Gallium an der Reaktorwand abgeschieden wurde. Weil alle dargestellten Fragmente qualitativ dasselbe Verhalten aufweisen, lässt sich darauf schließen, dass sie von demselben Muttermolekül stammen. Weil das Intensitätsmaximum bei niedrigen Reaktortemperaturen auftritt, hat die Reaktion, welche die betrachteten Fragmente erzeugte, im Spektrometer stattgefunden.

Bei den in Abbildung 8.5 gezeigten Antimon-haltigen Fragmenten fällt sofort auf, dass es zwei Gruppen von Fragmenten mit einer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit

8. Ergebnisse Precursor (2)

gibt.

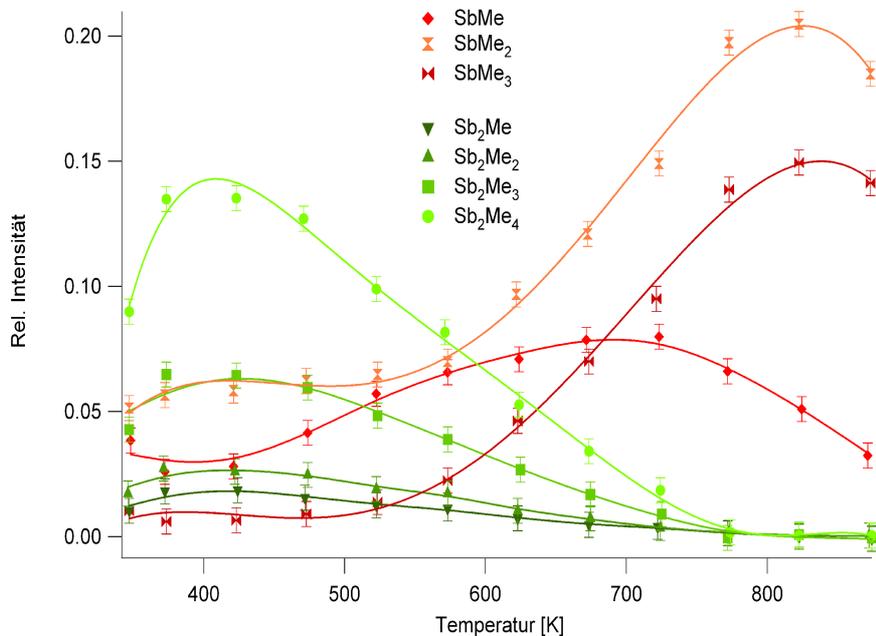


Abbildung 8.5: Relative Intensitäten der Antimon-haltigen Fragmente als Funktion der Raumtemperatur

Die Fragmente, die jeweils zwei Antimonatome enthalten, zeigen ein Verhalten, welches proportional zueinander ist. Sie entstehen also alle aus demselben Muttermolekül. Nach einem Zuwachs der relativen Signalintensität durchlaufen sie zwischen etwa 400 K und 500 K ein Plateau. Bei höheren Temperaturen sinkt die gemessene relative Intensität und wird ab etwa 800 K gleich Null. Die zweite Gruppe an identifizierten Spezies enthält nur ein Antimonatom. Qualitativ zeigen auch sie ein ähnliches Verhalten und zwar dass sie nach einem Plateau, auf dem die relativen Intensitäten konstant bleiben, eine ansteigende relative Intensität aufweisen, welche nach Erreichen eines Maximums wieder abfällt. Allerdings sind hier nicht alle relativen Intensitäten proportional zueinander, was für das Vorhandensein von Parallelreaktionen und unterschiedlicher Mutterspezies spricht. Im Falle von SbMe_2 und SbMe_3 liegt das Plateau zwar jeweils zwischen 400 K und 500 K und das Intensitätsmaximum bei etwa 830 K, jedoch ist das

Verhältnis der relativen Intensitäten am Plateau und am Maximum deutlich unterschiedlich. Im Falle von SbMe_2 steigt die relative Intensität um den Faktor 3, wohingegen beim SbMe_3 die relative Intensität um den Faktor 15 ansteigt. Im Falle des SbMe -Fragments steigt die Intensität schon deutlich früher, nämlich ab etwa 420 K an und erreicht das Maximum bereits bei 700 K. Die Antimon-haltigen Fragmente weisen also einen deutlich komplizierteren Zerfallsmechanismus auf als die Gallium-haltigen Fragmente.

Schon bei sehr niedrigen Temperaturen des Heißwandreaktors treten Antimondimerspezies auf. Das spricht dafür, dass bereits durch das Verdampfen der Precursorsubstanz (2) Sb_2 -haltige Fragmente in die Gasphase übergehen. Der Anstieg der relativen Intensität bei den Monomeren bei höheren Temperaturen kann auch durch den thermischen Zerfall der Dimerspezies erklärt werden.

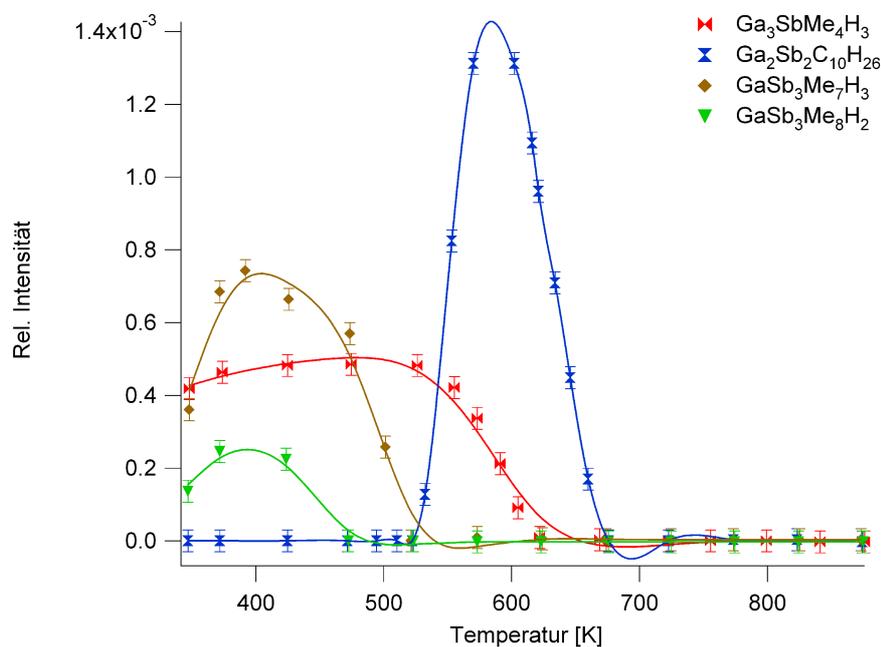


Abbildung 8.6: Relative Intensitäten von hochmassigen Fragmenten als Funktion der Reaktortemperatur

Es konnten auch einige Spezies anhand der Ionenmasse identifiziert werden, die sowohl

Gallium als auch Antimon enthalten. Es fällt aber sofort auf, dass deren Signalintensität etwa um zwei Größenordnungen niedriger ist als bei den zuvor diskutierten Spezies, die nur jeweils eine Metallatomsorte enthalten. Weil die Signalintensität so niedrig ist und da die Ionisierungsenergie im TOF-MS lediglich 10 eV beträgt, kann man davon ausgehen, dass relativ wenige schwere Moleküle das Spektrometer erreichen. Auch das spricht dafür, dass ein Großteil der Precursorsubstanz (2) bereits beim Verdampfen oder in der Gasphase zerfällt. Bei typischen Substrattemperaturen bei der Herstellung von dünnen GaSb-Filmen von etwa 720 K sind bereits alle schweren Fragmente im Restgas nicht mehr nachweisbar. Das $\text{GaSb}_3\text{Me}_8\text{H}_2$ -Fragment ist nur für Reaktortemperaturen unterhalb von 500 K nachweisbar. Die obere Nachweisgrenze des $\text{GaSb}_3\text{Me}_7\text{H}_3$ -Fragments beträgt etwa 550 K. Das $\text{Ga}_3\text{SbMe}_4\text{H}_3$ -Fragment lässt sich bis etwa 650 K detektieren. Einen eindeutigen Hinweis auf mehrstufige thermisch induzierte Parallelreaktionen gibt das $\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{C}_{10}\text{H}_{26}$ -Fragment. Es ist nämlich lediglich im Temperaturintervall zwischen 520 K und 680 K nachweisbar. Das Muttermolekül dieses Fragments zerfällt erst ab 520 K in diese Spezies. Bei zu hohen Reaktortemperaturen tritt dieser Zerfallszweig nicht mehr auf.

Obwohl die soeben beschriebene Experimentserie einen Zerfall des Precursors (2) beim Verdampfen oder durch Reaktionen in der Gasphase wahrscheinlich erscheinen lässt, wurden ähnliche Experimente auch im UHV durchgeführt, um Einflüsse von anderen Spezies in der Gasphase ausschließen zu können. Hierbei wurde die Verdampfer Temperatur schrittweise erhöht und nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts eine Restgasanalyse durchgeführt. Ab einer Verdampfer Temperatur von 350 K konnten dabei Precursorfragmente im UHV nachgewiesen werden. Ein für die Substanz (2) typisches Restgasspektrum ist in Abbildung 8.7 dargestellt.

Es konnten hierbei im Gegensatz zu den vorher vorgestellten HV Experimenten keine galliumhaltigen Fragmente im Restgas nachgewiesen werden. In der Abbildung 8.7 sind zur Verdeutlichung die fehlenden Massen grün markiert. Weder Gallium noch Methylgallan oder Dimethylgallan konnte in der Gasphase detektiert werden.

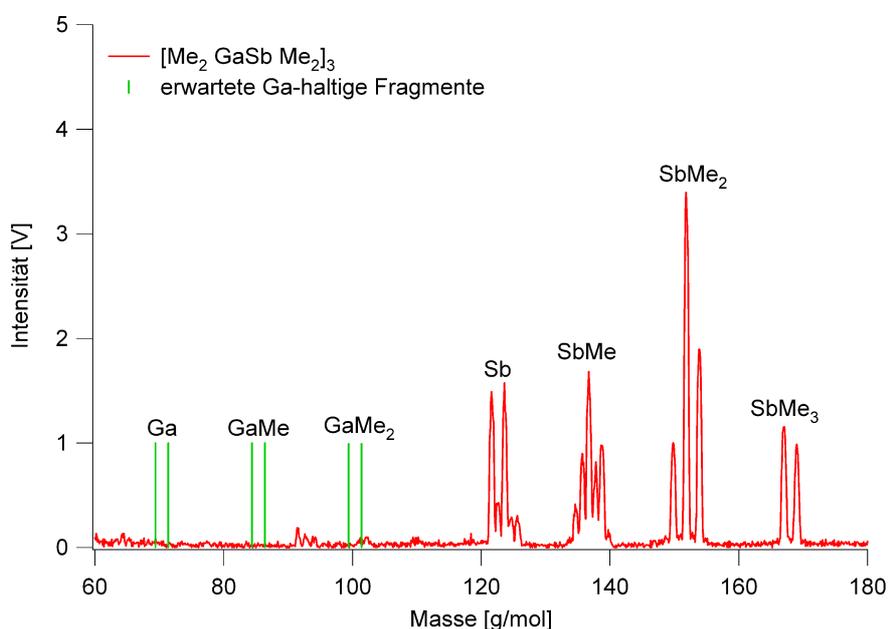


Abbildung 8.7: Restgasanalyse beim Verdampfen von (2) ins UHV

Neben den erwarteten antimonhaltigen Fragmenten (Antimon, MeSb und Me₂Sb) konnte auch TMSb nachgewiesen werden. Diese Spezies ist entweder durch den Ionisationsprozess im Massenspektrometer oder durch unerwünschte Parallelreaktionen entstanden. Da keine galliumhaltigen Spezies nachgewiesen werden können, ist Letzteres wahrscheinlicher. Beim Rücktransfer der verwendeten Kapillaren war eine milchige Beschichtung auf der Glaswand in der Nähe der Verengung feststellbar, was ein eindeutiges Indiz für unerwünschte Reaktionen der verwendeten Precursorsubstanz ist.

Beim Versuch einer thermogravimetrischen Analyse wurde ebenfalls eine thermische Zersetzung festgestellt [Sid07]. Auf Grund dieser Resultate wurde auf Aufdampfversuche verzichtet, da nicht davon auszugehen ist, dass mit der vorhandenen experimentellen Konfiguration GaSb mit dem Precursor (2) zu erzielen ist.

9. Ergebnisse Precursor (3)

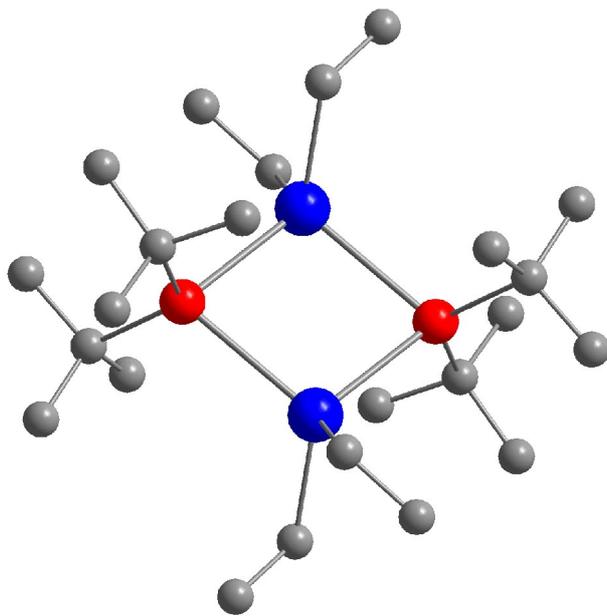


Abbildung 9.1: Molekülstruktur des verwendeten Precursors ($[t\text{-Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$)

Der wie im Kapitel 6 beschrieben synthetisierte Precursor **(3)** ($[t\text{-Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$) liegt als Festkörper in Pulverform vor. Die in Abbildung 9.1 gezeigte Struktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Antimonatome sind in blau, Galliumatome in rot und Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Im Zentrum des Moleküls sitzt ein planarer Ga_2Sb_2 -Ring. Die Ga-Sb Bindungslänge beträgt zwischen 273,1(1) pm und 273,5(1) pm. Die C-Sb-C sind etwa 23° kleiner als die C-Ga-C Bindungswinkel, welche ungefähr $120,5^\circ$ betragen, was mit den sterischen Ansprüchen der tertiär-Butylgruppen begründet werden kann. Die Summenformel für **(3)** beträgt $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Ga}_2\text{Sb}_2$ und die Molekülmasse 727,65 amu [Kuc02].

9.1 Untersuchung des Sublimationsverhaltens

In einem ersten Schritt wurde die thermische Stabilität des Precursors (3) mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie in einer Glovebox untersucht [Sch05a]. Ausgehend von Raumtemperatur wurde die Probe langsam mit einer Heizrate von 2 K/s auf 550 K erhitzt und dabei die Heizleistung aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 9.2 dargestellt:

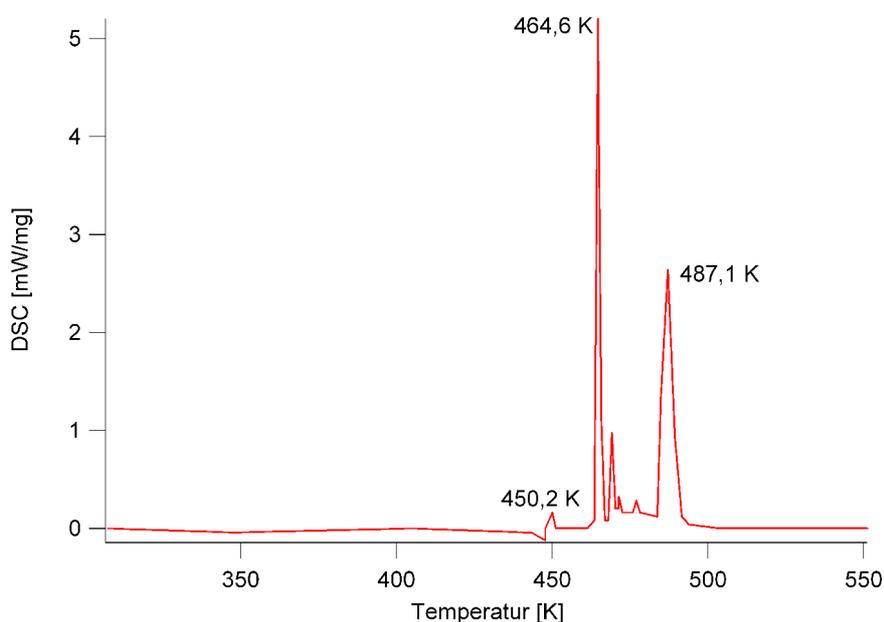


Abbildung 9.2: DSC von (3) bei konstanter Heizrate

Bei 450,2 K liegt der Schmelzpunkt des Precursors. Die beiden intensiven Peaks bei 464,6 K und 487,1 K deuten eindeutig auf die Zersetzung des Precursors bei diesen Temperaturen hin. Aus apparativen Gründen konnte keine Restgasanalyse während der DSC-Messung durchgeführt werden. Da im Allgemeinen die Bindungsstärke von Metall-Kohlenstoff Bindungen mit zunehmender Größe der Alkyl-Gruppe abnimmt, kann der Peak bei 464,6 K dem Zerfall der Ga-C Bindung zugeordnet werden. Die tertiär-Butylgruppen können durch eine β -Hydrid-Eliminierungsreaktion abgespalten werden, so dass einer der kleineren Peaks um 470 K eventuell einer Ga-H Bindungsaufspaltung zu-

9. Ergebnisse Precursor (3)

geordnet werden kann. Entsprechend wird der Peak bei 487,1 K der Sb-C Bindungsspaltung zugeordnet. Gemäß den DSC-Messungen sollte sich also dieser Precursor bei Verdampfertemperaturen bis zu etwa 460 K intakt in die Gasphase überführen lassen.

In einem nächsten Schritt wurde der Precursor, wie bereits in Kapitel 7.1.1 beschrieben, in die UHV-Apparatur überführt und, nachdem ein Basisdruck von etwa 10^{-9} mbar erreicht war, langsam erhitzt. Dafür wurde die Verdampfertemperatur stufenweise erhöht und dann jeweils nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts ein Restgasspektrum aufgenommen und der Basisdruck der Hauptkammer notiert. Die Abhängigkeit des Basisdrucks von der Verdampfertemperatur ist in Abbildung 9.3 dargestellt.

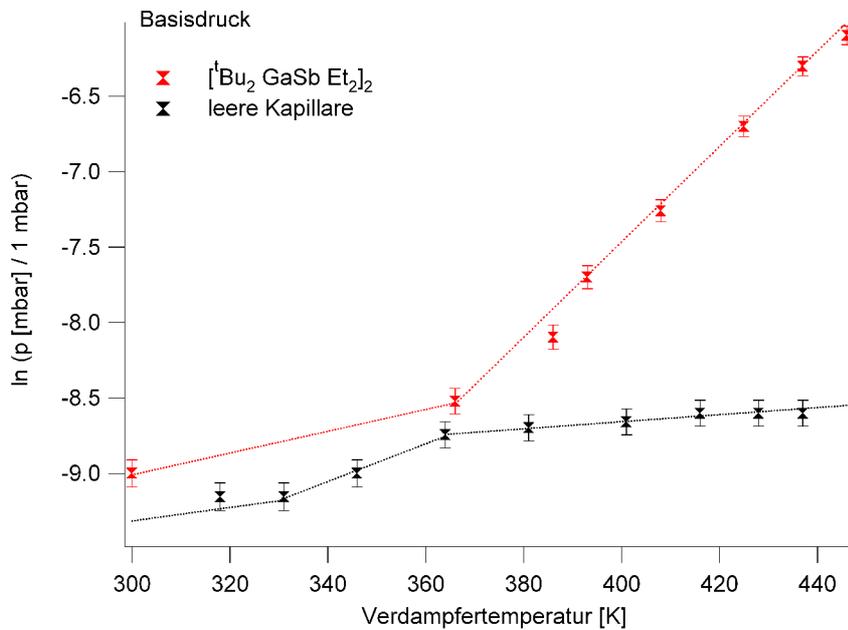


Abbildung 9.3: Basisdruck der UHV-Kammer als Funktion der Verdampfertemperatur beim Verdampfen von (3)

Der Druckverlauf lässt sich in zwei Bereiche unterteilen. Unterhalb von 365 K steigt der Druck nur sehr langsam an. Hier gasen nur leicht flüchtige Spezies aus dem Verdampfer aus. Zwischen 365 K und 445 K sublimiert mindestens eine Spezies in die Hauptkammer. Wie in Abbildung 9.3 dargestellt, ergibt sich in der Auftragung des Logarithmus vom Basisdruck als Funktion der Verdampfertemperatur eine Gerade. In diesem Tempe-

raturbereich ändert sich also der Sublimationsmechanismus nicht. Ein Basisdruck von 10^{-7} mbar wird im Gegensatz zum Verdampfungsverhalten der Precursoren (1) und (2) erst bei einer Temperatur von ca. 420 K erreicht.

Zum Vergleich ist auch der Verlauf des Drucks beim Heizen einer leeren Kapillare dargestellt, welcher bereits in Kapitel 7.1.2 beschrieben wurde.

Typische Restgasspektren sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Zum Vergleich ist in blau (oberes Spektrum) ein unter HV Bedingungen mittels TOF-MS aufgenommenes Spektrum gezeigt [Rei06]. Mittels QMS im UHV erhält man stark unterschiedliche Signalintensitäten bei geringen und bei höheren Massen. Daher wurden zwei Spektren mit unterschiedlichen QMS Einstellungen aufgenommen und hinterher zusammengefügt, um so auch bei höheren Massen ein gutes Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten (rot, unteres Spektrum). Aus den Intensitäten des SbEt-Signals wurde der Skalierungsfaktor (22) errechnet.

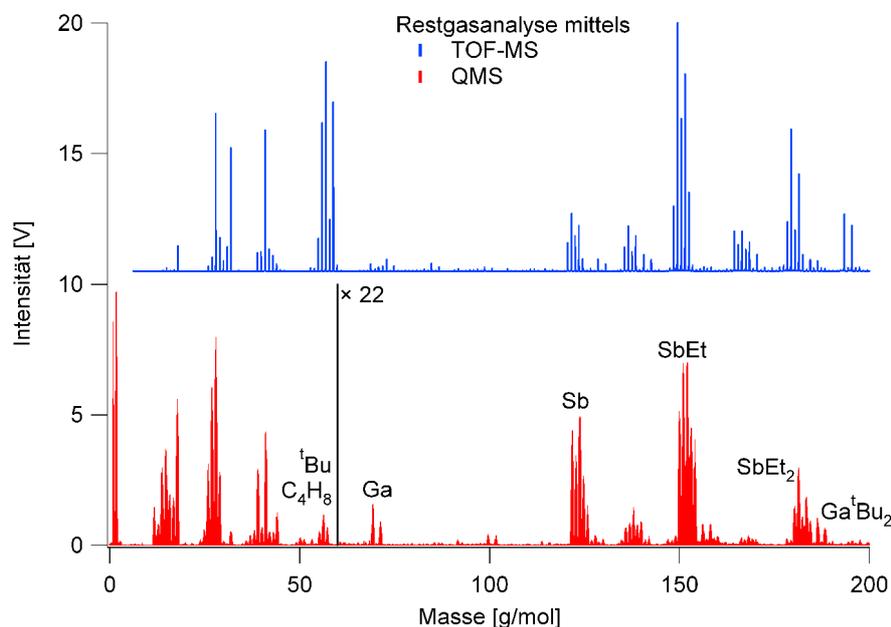


Abbildung 9.4: Restgasanalyse während des Verdampfens von (3)

Auch bei diesem Precursor fällt sofort auf, dass die Gesamtintensität an Gallium-haltigen Spezies deutlich niedriger ist als die Gesamtintensität an Antimon-haltigen Spezies.

9. Ergebnisse Precursor (3)

Das Signal von elementarem Antimon (121 g/mol und 123 g/mol) ist überlagert von SbH und SbH₂. Des Weiteren findet man auch erwartungsgemäß Signale, die EtSb- und Et₂Sb-Fragmenten im Massenspektrum zugeordnet werden können. Deutlich zu identifizieren ist das Signal von elementarem Gallium (69 g/mol und 71 g/mol). Man erkennt bei höheren Massen Signale, die dem ¹Bu₂Ga-Fragment zugeordnet werden können. Bei etwa 100 g/mol findet man ein Dublett, welches entweder GaMe₂ oder HGaEt zugeordnet werden kann und aus dem Zerfall des ¹Bu₂Ga stammt. Die Signale bei niedrigen Massen werden sowohl vom UHV-Restgas als auch von Fragmenten, die von den Alkylgruppen des Precursors oder ihren Zerfallsprodukten herrühren, gebildet. Deutlich zu sehen ist ein Signal, welches dem tertiär-Butylrest (57 g/mol) zugeordnet werden kann. Aus seinem Zerfall stammt C₄H₈ (2-Methyl-1-Propen) mit den charakteristischen Zerfallsprodukten im QMS mit hoher Intensität bei 39 g/mol und 41 g/mol [Ncw].

In Abbildung 9.4 ist auch ein Spektrum dargestellt, welches mit einem TOF-MS unter HV Bedingungen aufgenommen wurde [Rei06]. Trotz der um den Faktor 7 niedrigeren Ionisierungsenergie stimmen die aufgenommenen Spektren qualitativ überein. Die Intensitätsunterschiede sind auf den jeweils anderen Ionisierungsprozess zurückzuführen. Aufgrund der Ähnlichkeit kann davon ausgegangen werden, dass das Verhalten des Precursors (3) in der Gasphase unter den jeweiligen Bedingungen gleich ist. Die mittels TOF-MS erzielten Ergebnisse können also auf das Sublimations- und Abscheideverhalten unter UHV-Bedingungen übertragen werden.

In Abhängigkeit von der Temperatur des in [Rei06] beschriebenen Heißwandreaktors verändern sich die relativen Signalintensitäten der detektierten Spezies.

In Abbildung 9.5 ist die Temperaturabhängigkeit der Kohlenwasserstoff-Fragmente dargestellt. Das Signal mit der größten Intensität ist C₄H₈ zugeordnet. Damit die Abbildungen 9.5 – 9.7 dieselbe Skalierung aufweisen, ist dieses Signal mit dem Faktor 0,2 skaliert. Dieses Fragment lässt sich dem Zerfall der tertiär-Butylgruppen zuordnen, wie weiter oben bereits beschrieben wurde. Die Aufspaltung der Antimon-Kohlenstoffbindung im Precursormolekül (3) lässt sich über die Signalintensität von Ethylgruppen (mit sehr geringer Signalintensität) bzw. von Ethen nachweisen. Da die Maxima der relativen

Intensität des C_2H_5 und des C_2H_4 -Fragments um etwa 80 K gegeneinander verschoben sind, deutet das auf mindestens zwei verschiedene Zerfallswege hin.

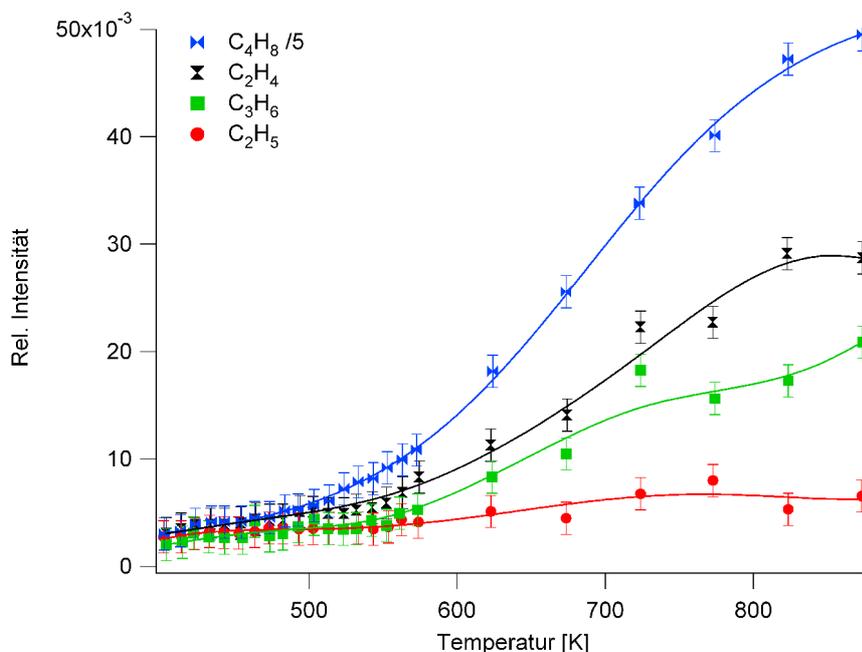


Abbildung 9.5: Relative Intensitäten einiger Kohlenwasserstoff-Fragmente als Funktion der Reaktortemperatur

Ein weiterer gefundener Kohlenwasserstoff ist Propen, welches sehr wahrscheinlich ein Zerfallsprodukt der Butylgruppen ist. Allen hier betrachteten Kohlenwasserstoffen ist gemeinsam, dass die thermisch induzierte Abspaltung von den Metallatomen bei etwa 500 K beginnt. Mit steigender Temperatur des Heißwandreaktors nimmt die relative Signalintensität zu. Um eine Kohlenstoffkontamination während der Abscheidung zu verhindern, sind also Substrattemperaturen zu wählen, die deutlich über 500 K liegen.

In Abbildung 9.6 ist die Temperaturabhängigkeit der Signalintensität von einigen metallorganischen Fragmenten dargestellt. Eine Abnahme der relativen Intensitäten ist hier ein Indiz für eine stattgefundene Abscheidereaktion. Es fällt auf, dass sich die Signalintensitäten von Et_2HSb und Et_2Sb ähnlich verhalten. Diese beiden Fragmente entstammen jeweils aus dem 4-Ring, an dessen Antimonatomen jeweils zwei Ethylgruppen ge-

9. Ergebnisse Precursor (3)

bunden sind. Da Et_2Sb eine radikalische Verbindung ist, wundert es nicht, dass sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit noch ein weiteres Wasserstoffatom an das Antimon anlagert, damit dieses eine chemisch stabilere Konfiguration einnehmen kann. Oberhalb von 600 K nimmt die relative Signalintensität dieser beiden Fragmente stark ab, bis sie bei etwa 870 K nahezu verschwindet.

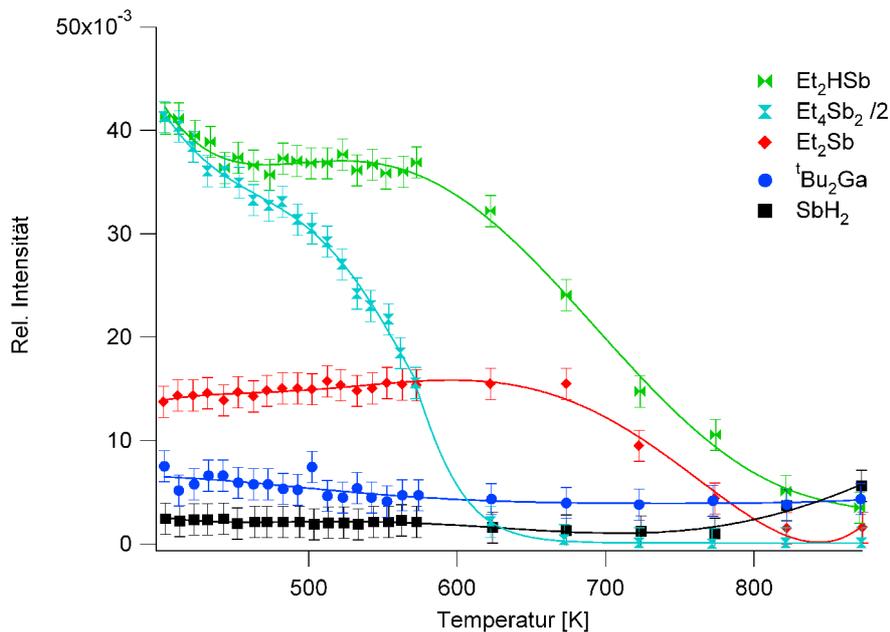


Abbildung 9.6: Relative Intensität einiger metallorganischer Fragmente als Funktion der Reaktortemperatur

Aus den bereits erwähnten Skalierungsgründen ist die Signalintensität des Sb_2Et_4 -Fragments halbiert dargestellt. Dieses stammt aus der Rekombination zweier SbEt_2 -Gruppen aus dem Precursormolekül. Da die Signalintensität der Sb_2Et_4 -Spezies bereits bei niedrigen Reaktortemperaturen hoch ist, entsteht sie nicht durch thermisch angeregten Zerfall, sondern auch schon bei niedrigeren Temperaturen in der Gasphase. Auch kann eine Entstehung durch Fragmentierung in der Ionenquelle des Massenspektrometers ausgeschlossen werden. Mit steigender Temperatur der Reaktorwand nimmt die relative Signalintensität stark ab und beträgt bei Temperaturen oberhalb von 650 K nahezu null. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem der zuvor geschilderten Fragmente, so ist fest-

zustellen, dass für die Abscheidung von Antimonatomen Distibanverbindungen besser geeignet sind als Monostibane, da bei ersteren deutlich niedrigere Abscheidetemperaturen zum Erfolg führen, was auf die schwächere Antimon-Kohlenstoffbindung zurückzuführen ist. Daher kann eine zukünftige Untersuchung von Distibanverbindungen im Rahmen von Dual-Source Ansätzen zur Herstellung von Antimonidhaltigen III-V Halbleitern von Interesse sein.

Die relative Signalintensität der Di-tertiär-Butylgallanfragmente ändert sich praktisch nicht mit der Temperatur in dem hier betrachteten Temperaturintervall. Die Schwankungen sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Daher stammen diese Fragmente wahrscheinlich von Molekülen, die nicht mit der Reaktorwand gestoßen oder dort keine chemische Reaktion eingegangen sind.

Das Signal vom SbH_2 -Fragment weist nur eine sehr schwache relative Intensität auf. Allerdings stellt man oberhalb von etwa 800 K eine Intensitätszunahme fest.

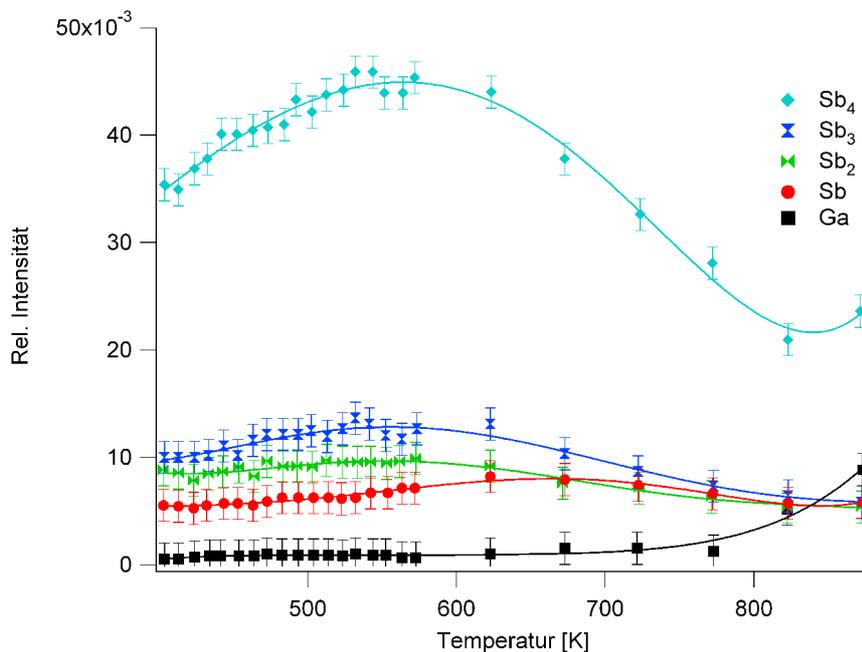


Abbildung 9.7: Relative Intensitäten der Metallatome bzw. -cluster als Funktion der Reaktortemperatur

Auch reine Metallfragmente waren in der Gasphase nachweisbar. Ihre relativen Signalintensitäten sind in Abbildung 9.7 dargestellt. Reines Gallium weist lediglich eine sehr geringe relative Signalintensität auf. Bis zu einer Reaktortemperatur von etwa 800 K bleibt die relative Konzentration an Galliumatomen in der Gasphase konstant und steigt dann leicht an, was auf Desorptionsprozesse zurückgeführt werden kann.

Im Falle des Antimons ist auffällig, dass Sb_n ($n=1-4$) nachweisbar ist. Da elementares Antimon in der Gasphase bevorzugt als Tetramer bzw. als Dimer auftritt [Hol76] und wenn man die chemische Struktur des Precursors (3) berücksichtigt, so kann davon ausgegangen werden, dass Sb_4 nicht erst im Massenspektrometer entsteht, zumal die Signalintensität auch recht hoch ist. Die relativen Signalintensitäten vom Antimondimer, -trimer und -tetramer sind proportional zueinander, sie entstammen also alle aus demselben Muttermolekül, welches das Tetramer ist. Die relative Signalintensität des Monomers ist sehr niedrig und kann im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant angenommen werden. Die relative Intensität der reinen Antimonspezies weist ein Maximum in der relativen Intensität bei etwa 560 K auf. Bei höheren Temperaturen fällt die relative Intensität mit steigender Reaktorwandtemperatur ab.

Das Auftreten von Antimontetrameren ist ein deutliches Indiz für das Auftreten von Parallelreaktionen in der Gasphase, die zur Bildung von reinem Antimon führen. Reines Antimon in der Gasphase kann die Stöchiometrie der aufwachsenden Galliumantimonidfilme stören. In wie weit dieser Sachverhalt für das Filmwachstum eine Rolle spielt, kann eine nähere Betrachtung des Dampfdrucks von Antimon klären (Abbildung 9.8). Der Dampfdruck ist definiert als der Gleichgewichts-Partialdruck einer Substanz an der Phasengrenze fest-gasförmig beziehungsweise flüssig-gasförmig.

Dabei sind zwei Temperaturbereiche von besonderem Interesse. Zum einen ist der Dampfdruck von elementarem Antimon bei Temperaturen unterhalb von 460 K kleiner als 10^{-11} mbar. Kondensiertes elementares Antimon würde erst in die Gasphase übergehen können, wenn der Basisdruck der Apparatur unter den Dampfdruck absinken würde. Dieses ist aus apparativen Gründen unmöglich. Zur Aufnahme von Augerspektren muss die Probe geerdet werden und kann dabei nicht geheizt werden. Daher werden die Spektren in diesem Temperaturbereich aufgenommen. Bei Temperaturen oberhalb von 700 K

ist der Dampfdruck von elementarem Antimon größer als 10^{-4} mbar. Bei Prozessen, die im (Ultra-) Hochvakuum stattfinden, kann daher ausgeschlossen werden, dass elementares Antimon bei diesen Temperaturen auf Oberflächen kondensiert. Eine Verunreinigung durch adsorbierendes reines Antimon findet nicht statt.

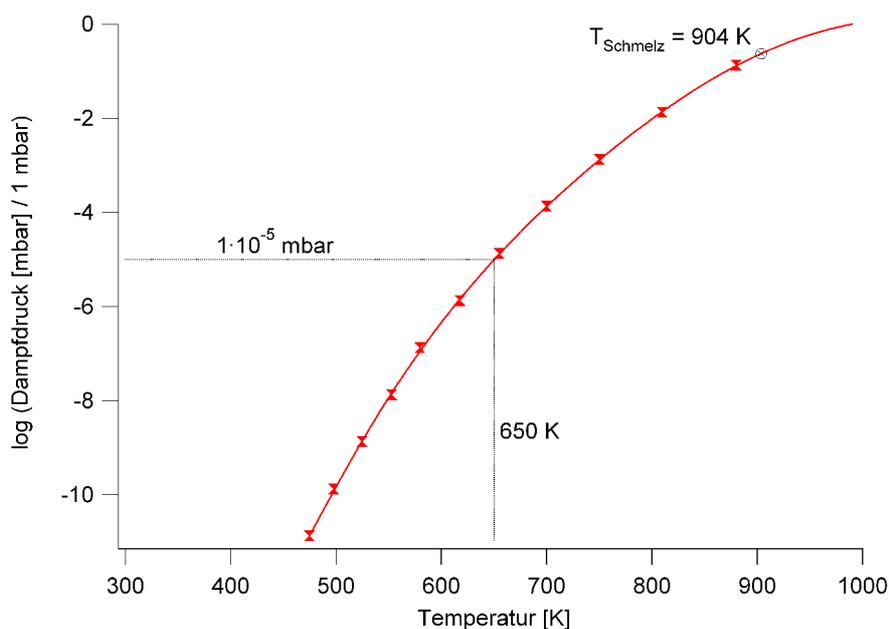


Abbildung 9.8: Dampfdruck von elementarem Antimon [Hon69]

Wie bereits in Kapitel 7 festgestellt, sind die Heterozyklen beziehungsweise die im Restgas zurückbleibenden kettenförmigen Kohlenwasserstoffe nur sehr schwer aus dem Rezipienten zu entfernen. Daher wurde bei einer Verdampfer Temperatur von 403 K für 30 min die Substanz (3) in die Hauptkammer sublimiert und anschließend der Basisdruck beobachtet. Noch 16 Stunden nach dem Verdampfen betrug der Basisdruck etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Das dann aufgenommene Restgasspektrum ist in Abbildung 9.9 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Überreste der tertiär-Butylgruppen im Restgas. Durch Abspaltung eines Wasserstoffes hat sich unter anderem (2)-Methyl-(1)-Propen gebildet. Die charakteristischen Fragmente hiervon [Ncw] sind ebenfalls in Abbildung 9.9 gezeigt. Die Unterschiede sind durch Überlagerung mit anderen Spezies im Restgas zu erklären. Sauerstoffmoleküle konnten nicht detektiert werden. Ein großer Untergrund wird

9. Ergebnisse Precursor (3)

auch von Wasserstoff gebildet. Hierfür ist aufgrund der geringen Masse der Pumpquerschnitt von Turbomolekularpumpen deutlich niedriger als etwa für Stickstoff.

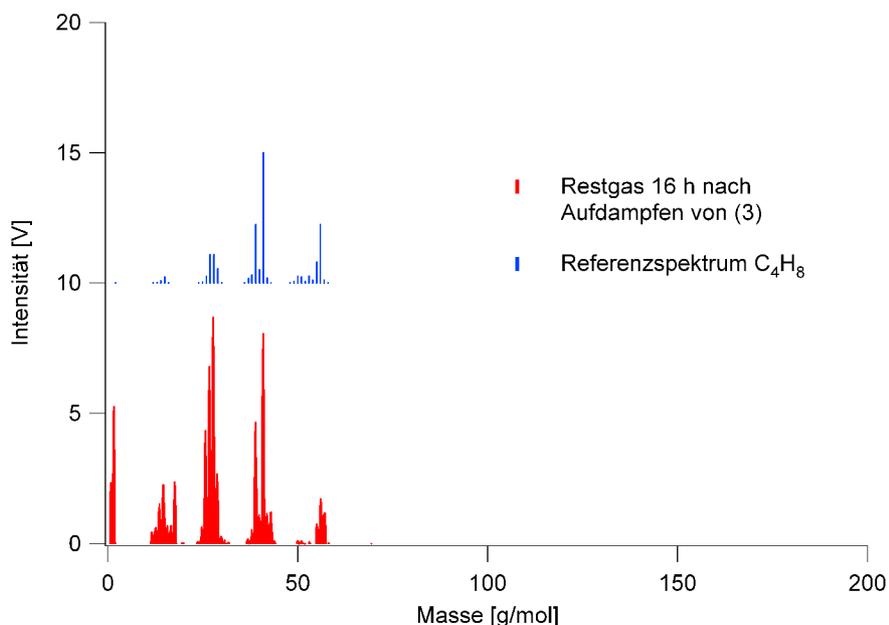


Abbildung 9.9: Restgasanalyse 16 h nach dem Verdampfen von (3)

Nach einem Aufdampfexperiment nehmen die Verunreinigungen im Restgas mit der Zunahme der Ligandengröße vom zentralen Ring der Heterozyklen zu. Da das Molekül (3) die größten Liganden aufweist, ist hier der Basisdruck nach den Aufdampfexperimenten deutlich schlechter als bei den beiden Sechsringen (1) und (2). Um den Rezipienten nicht zu sehr zu verschmutzen, sollte also die Sublimationstemperatur nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten der Basisdruck in der UHV-Apparatur zu sehr ansteigt (Abbildung 9.3). Bei zu niedrigen Verdampfertemperaturen wird nur sehr wenig oder gar kein Precursor in den Reaktionsraum überführt. Das Temperaturintervall zwischen 380 K und 420 K erscheint nach den bisher vorgestellten Untersuchungen für Aufdampfexperimente am besten geeignet zu sein.

9.2 Untersuchung des Aufdampfverhaltens

In einem ersten Experiment wurde der Precursor (3) in die UHV-Kammer sublimiert, während die Probe vor dem Verdampfer positioniert und auf 146 K gekühlt wurde. Bei so niedrigen Temperaturen ist davon auszugehen, dass ein repräsentativer Anteil der Moleküle mit einem Haftkoeffizienten von 1 auf die Probenoberfläche adsorbiert bzw. kondensiert. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche mittels AES ergibt das folgende Resultat:

<i>Element</i>	<i>Abs. Intensität</i>	<i>Rel. Intensität</i>
Kohlenstoff	2,51	0,65(2)
Antimon	3,03	0,23(2)
Gallium	0,37	0,13(2)

Um nun die absolute Konzentration der jeweiligen Spezies zu ermitteln, wurden die verwendeten Sensitivitätsfaktoren mit den Ausdringtiefen der Augerelektronen multipliziert und das Ergebnis auf die Galliumkonzentration normiert. Damit erhält man:

$$\text{Ga} : \text{Sb} : \text{C} = 1,0 : 2,8 : 10,2$$

In dem sublimierten Molekül kommen auf je ein Galliumatom ein Antimonatom und zwölf Kohlenstoffatome. Es fällt auf, dass hier ein deutlicher Überschuss an Antimon vorliegt. Das liegt an Parallelreaktionen in der Gasphase, deren Existenz bereits in den massenspektroskopischen Untersuchungen vermutet wurde.

Um nun festzustellen, wie groß der Einfluss der Restgasspezies auf die herzustellenden Filme ist, wurde der Precursor (3) in die UHV-Kammer sublimiert und die zuvor gereinigte Probe in Sputterposition gelassen und auf 773 K geheizt. Damit sollte vermieden werden, dass das Precursormolekül intakt auf die Probenoberfläche gelangt und dass Kohlenstoffspezies adsorbieren. Nach 20 Minuten wurde der Verdampfer deaktiviert

9. Ergebnisse Precursor (3)

und die Probenheizung ausgeschaltet. Direkt nachdem die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hatte und nach einer gewissen Verweildauer im Restgas wurden jeweils Augerspektren aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 9.10 dargestellt:

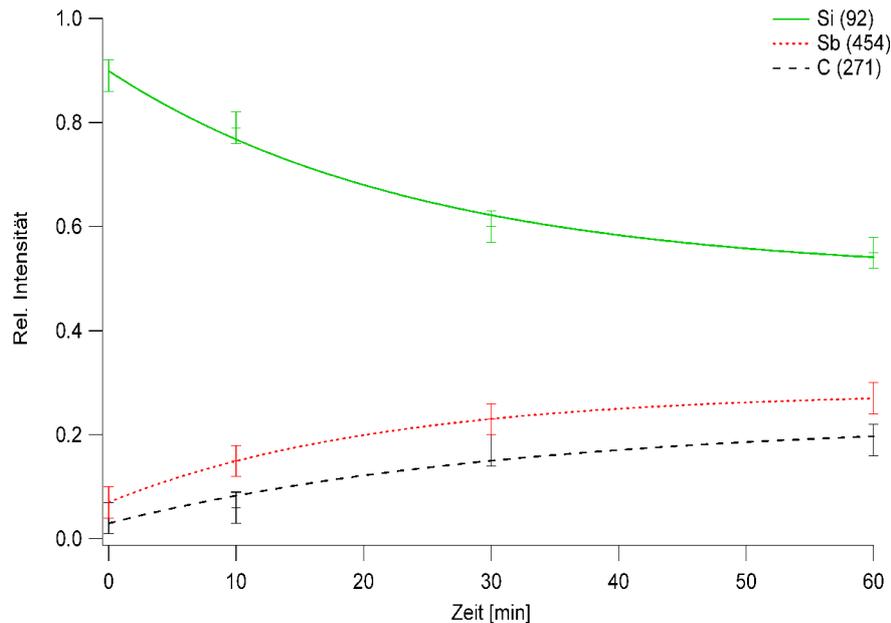


Abbildung 9.10: Mittels AES ermittelte Verschmutzung des Si-Wafers als Funktion der Verweildauer im Restgas

Anfänglich beträgt die relative Intensität der C KLL Augerelektronen lediglich 0,03 und die der Sb MNN Augerelektronen 0,07. Diese geringen Intensitäten weisen darauf hin, dass die Adsorption erst während des Abkühlens der Probe eingesetzt hat. Nach einer Stunde betragen die relativen Intensitäten 0,20 (C KLL) bzw. 0,27 (Sb MNN). Je nach Dauer der jeweiligen Experimente ist also mit Koadsorption von Kohlenstoff und Antimon zu rechnen. Bei diesem Experiment ist der Einfluss von elementarem Antimon auf die Oberflächenzusammensetzung gering, da bei Raumtemperatur Antimon an der gesamten Kammerwand kondensieren kann.

Bevor das Aufdampfverhalten des Precursors (3) bei typischen CVD-Substrattemperaturen mittels AES untersucht wurde, wurde eine GaSb-Referenzprobe in das UHV transfe-

riert, um diese zu charakterisieren. Nach mehreren Sputterzyklen waren keine Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff-Verunreinigungen mehr auf der Probenoberfläche feststellbar. In Abbildung 9.11 ist ein Augerspektrum der sauberen Referenzprobe dargestellt.

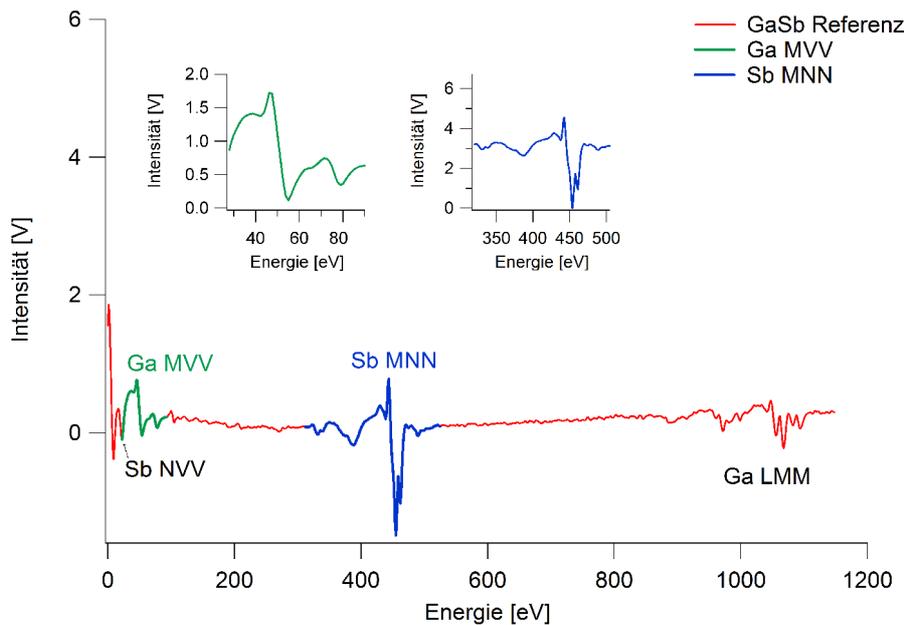


Abbildung 9.11: Augerspektrum von sauberem GaSb

Im Bereich zwischen 20 eV und 1200 eV kinetischer Energie konnten dabei die folgenden Augerelektronen identifiziert werden:

Die Ga MVV Augerelektronen verursachen ein intensives Signal bei 55 eV und ein schwächeres bei 81 eV. Des Weiteren findet man ein Peakssystem zwischen etwa 900 eV und 1100 eV, welches den Ga LMM Augerelektronen zugeordnet werden kann. Für die quantitative Auswertung der Augerspektren mit den Sensitivitätsfaktoren wird die Peakhöhe des Ga LMM Augersignals bei 1070 eV herangezogen.

Von Antimonatomen stammen Signale im Augerspektren aus zwei Bereichen. Sb NVV Augerelektronen haben eine niedrige kinetische Energie von 26 eV. Durch die Überlagerung mit Sekundärelektronen kann dieses Signal nicht quantitativ ausgewertet wer-

9. Ergebnisse Precursor (3)

den. Die Sb MNN Augerelektronen verursachen im differenzierten Spektrum ein Peak-system zwischen 334 eV und 499 eV, wobei der Doppelpeak bei 454 eV und 462 eV das intensivste Signal liefert. Für die quantitative Auswertung wird die Peakhöhe des Signals bei 454 eV verwendet.

<i>AES Peak</i>	<i>Intensität [V]</i>	<i>Rel. Intensität</i>
Ga LMM (1070 eV)	0,68	0,59(1)
Sb MNN (454 eV)	2,27	0,41(1)

Das entspricht einem Sb:Ga Verhältnis von 0,69(3) in Übereinstimmung mit [Yu96]. Die Abweichung vom erwarteten Sb:Ga Verhältnis von eins rührt von dem unterschiedlichen Sputter-Wirkungsquerschnitt von Gallium und Antimon her. Die Referenzprobe ist vor der Messung gesputtert worden, um lagerungsbedingte Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen abzutragen.

In einem nächsten Schritt soll nun die Oberflächenzusammensetzung eines mittels Precursor (3) hergestellten GaSb-Films untersucht werden. Dafür wurde das Precursormolekül bei 403 K in die UHV-Kammer sublimiert und auf den zuvor gereinigten Si(001) Wafer für 30 min bei 700 K gedampft. Ein Ausschnitt des im Anschluss nach Abkühlen des Wafers aufgenommenen Augerspektrums ist in Abbildung 9.12 dargestellt.

Es konnte erwartungsgemäß lediglich Gallium und Antimon sowie eine leichte Kohlenstoffverunreinigung auf der Probenoberfläche festgestellt werden. Es ergeben sich die folgenden Intensitäten:

<i>Element</i>	<i>Intensität [V]</i>	<i>Rel. Intensität</i>
Kohlenstoff	0,12	0,08
Antimon	2,32	0,48
Gallium	0,47	0,43

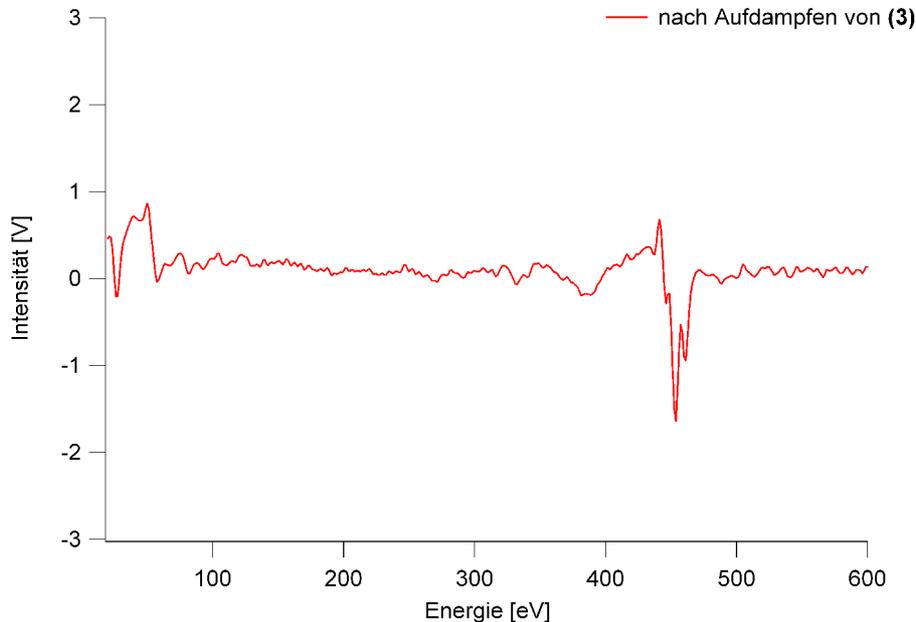


Abbildung 9.12: Augerspektrum von mittels (3) hergestelltem GaSb

Normiert auf die relative Intensität der Galliumspezies ergibt sich damit ein Verhältnis Ga : Sb : C auf der Oberfläche von 1,0 : 1,1 : 0,2. Der leichte Überschuss an Antimon und die Kohlenstoffverunreinigung lässt sich auf Koadsorption der die jeweiligen Atome enthaltenden Spezies aus dem Restgas erklären.

Um die Schichtdicke zu untersuchen, wurde die Probe gesputtert. In Abbildung 9.13 ist das Verhältnis der relativen Intensitäten der Si KLL und der Sb MNN Augerelektronen als Funktion der Sputterzeit dargestellt.

Erwartungsgemäß steigt das Si:Sb Verhältnis als Funktion der Sputterzeit streng monoton an. Anfangs ist der aufgedampfte Film dicht, es ist kein Silizium auf der Oberfläche nachweisbar. Nach 50 Minuten Sputterzeit ist kein Antimon mehr auf der Waferoberfläche vorhanden. Gemäß der Sputterratenabschätzung (siehe Kapitel 7.2.1) entspricht das einer Abtragung von etwa 40 Monolagen. Damit ergibt sich eine Aufdampftrate von etwa 1,3 ML pro Minute. Bereits nach 10 minütigem Sputtern war ein Signal der Si LMM Augerelektronen detektierbar. Dennoch dauerte es 40 weitere Minuten bis kein Antimon oder Gallium mehr auf der Probenoberfläche nachzuweisen war. Daher kann

ein Frank-van-der-Merwe Wachstumsmodus (Lagenwachstum) ausgeschlossen werden.

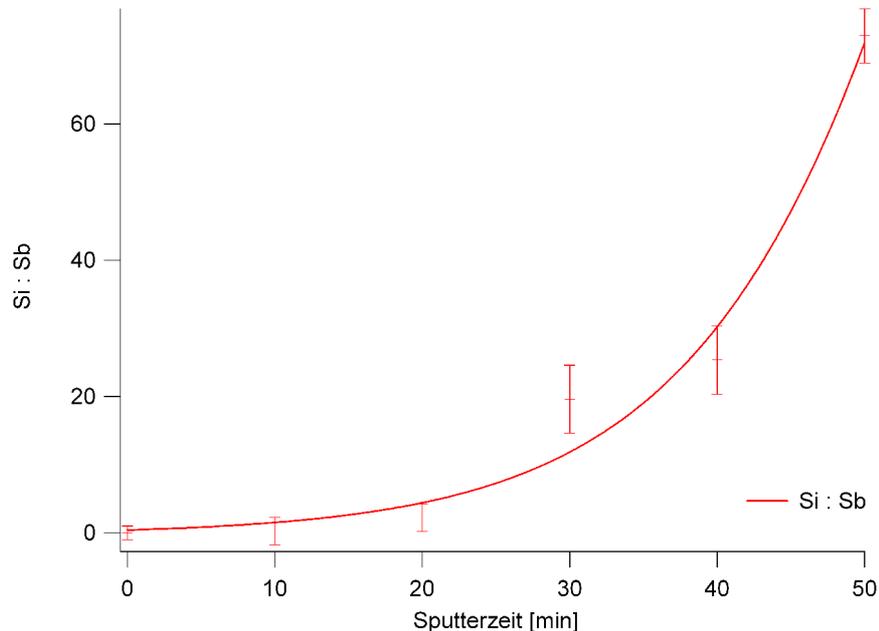


Abbildung 9.13: Das mittels AES ermittelte Si:Sb Verhältnis eines mittels (3) hergestellten, dünnen GaSb-Films als Funktion der Sputterzeit

Es hat sich gezeigt, dass in der für Augerspektroskopie notwendigen Zeitspanne Kontaminationen der Oberfläche durch Koadsorption von Antimon und Kohlenstoff aus der Gasphase aufgrund des Fehlens einer Präparationskammer nicht vermieden werden können. Insbesondere die Versuche, das Aufdampfverhalten durch eine Aufdampfserie (AES in Abstand von wenigen Minuten während des Aufdampfens) zu charakterisieren oder die Stabilität des erzielten GaSb-Films in einer Temperserie (sukzessives Flashen des Substrates auf eine bestimmte Temperatur und AES nach Abkühlen auf Raumtemperatur) zu untersuchen, waren erfolglos. In beiden Fällen war eine starke Verunreinigung der Oberfläche durch Kohlenstoff festzustellen. Leider ist es hier apparativ nicht möglich, Post-Depositions-Prozesse auszuschließen, die das Ergebnis verfälschen.

Daher wurde auf weitere Aufdampfexperimente im UHV verzichtet und anstelle dessen GaSb-Filme charakterisiert, die in einem HV-Kaltwandreaktor hergestellt und anschließend ins UHV transferiert worden sind.

9.3 Charakterisierung der im HV hergestellten GaSb-Filme

Um die produzierten Filme miteinander vergleichen zu können, wurden die Herstellungsbedingungen standardisiert. Um zu gewährleisten, dass die verwendeten Silizium-Wafer frei von Verunreinigungen sind, wurden sie, unmittelbar bevor sie in den HV-Kaltwandreaktor (Abbildung 2.16) eingeschleust wurden, gereinigt [Sch05a]. Dazu wurden sie mit 2-Propanol entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Anschließend wurden sie für eine Minute mit Flusssäure behandelt und dann wieder mit destilliertem Wasser abgespült. Vor dem Transfer in den Reaktor wurden die Wafer in Stickstoffatmosphäre getrocknet. Der Wafer wurde so mit dem Probenhalter in den Reaktor eingebaut, dass er in einem Winkel von 30° zur Hauptachse des Reaktors stand, um so einen optimalen Precursorfluss zu gewährleisten. Vor Beginn des jeweiligen Aufdampfexperiments wurde er bei einem Druck von 10^{-6} mbar und einer Temperatur von 773 K für eine Stunde gelagert.

Zur Herstellung der GaSb-Filme wurde das Precursor-Reservoir auf 403 K geheizt. Das Glasrohr zwischen Reaktionsraum und Reservoir wurde ebenfalls auf 403 K erhitzt, um Adsorption von Precursormolekülen auf dem Glas zu verhindern. Die Aufdampfzeit betrug jeweils 30 Minuten. Der Prozessdruck war etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die erzielten Filme waren etwa $1,5 \mu\text{m}$ dick [Sch05a]. Die Substrattemperatur wurde im Temperaturbereich zwischen 698 K und 773 K variiert.

Bevor die aufgedampften Filme mittels oberflächensensitiver Methoden genauer untersucht wurden, wurde durch EDX ihre chemische Zusammensetzung überprüft [Fah06]. Die Primärstrahlenergie betrug dabei 30 keV. Der Detektor hatte einen Winkel von 15° zur untersuchten Oberfläche. Nach Abzug der Bremsstrahlung erhält man typischerweise die in Abbildung 9.14 dargestellten Spektren.

Um den Elektronenstrahl zu fokussieren, müssen kontrastreiche Stellen auf der Oberfläche untersucht werden. Diese sind in der Regel nicht vollständig bedampft, so dass das Silizium-Substrat in den Spektren sichtbar ist. Die theoretischen Spektren wurden mit der Software MA-Table 1.52 [Mic] ermittelt, wobei jeweils von einer Probe des reinen

9. Ergebnisse Precursor (3)

Elements ausgegangen wurde. Niederenergetische Röntgenquanten ($h\nu < 1\text{ keV}$) wurden nicht berücksichtigt, da ihre Intensität nach der Untergrundkorrektur zu gering ist.

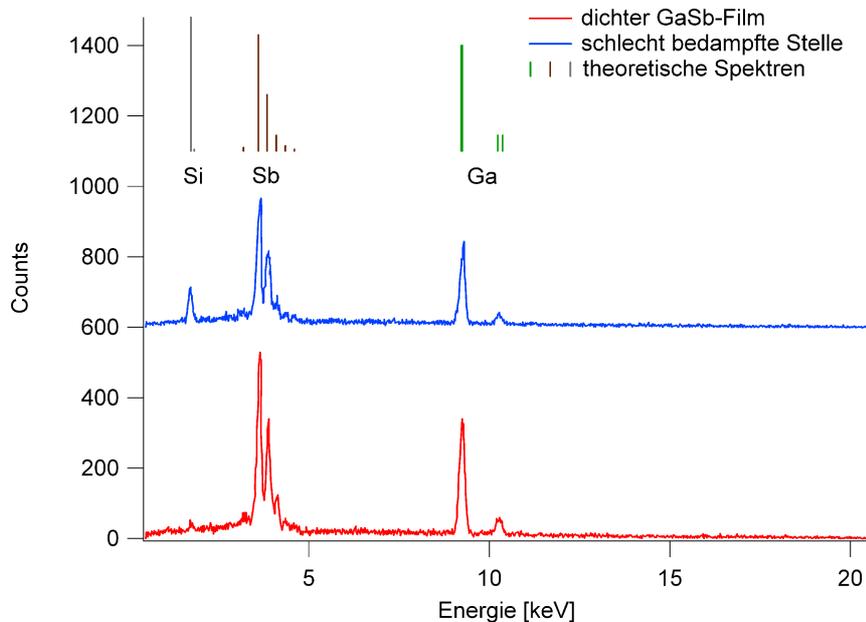


Abbildung 9.14: EDX Spektren von mittels (3) im HV-MOCVD Reaktor hergestellten Filmen

Die Energien der elementspezifischen Röntgenstrahlen sind im Folgendem aufgelistet [Mic]:

<i>Röntgenquant</i>	<i>Energie [keV]</i>
Si K-L ₃	1,740
Si K-L ₂	1,739
Si K-M ₃	1,826
Ga K-L ₃	9,252
Ga K-L ₂	9,225
Ga K-M ₃	10,263
Ga K-N ₃	10,366

Sb L ₃ -M ₅	3,605
Sb L ₂ -M ₄	3,844
Sb L ₃ -N ₅	4,101
Sb L ₂ -N ₄	4,348
Sb L ₃ -M ₁	3,189
Sb L ₁ -N ₃	4,600

Da in dem Precursor (3) keine Siliziumatome vorhanden sind, wird das komplette Siliziumsignal dem Substrat zugeordnet und für die weitere Auswertung nicht berücksichtigt. Die nicht vollständige Bedeckung des Substrats durch den aufgedampften Film kann auf eine lokal unzureichende Reinigung des verwendeten Wafers zurückgeführt werden. Bedingt durch die Verschmutzungen bildet sich dort kein Kristallisationskeim, an dem GaSb aufwachsen kann.

Charakteristisch für Gallium ist das Auftreten zweier Dubletts bei etwa 9,2 keV bzw. 10,3 keV, wobei ersteres eine etwa um den Faktor 6,7 höhere Intensität aufweist. Der „Fingerprint“ der Antimonatome besteht aus insgesamt 6 Röntgenlinien im Energiebereich zwischen 3,2 keV und 4,6 keV, wobei die Linien L₃-M₅ (3,6 keV) und L₂-M₄ (3,8 keV) am häufigsten auftreten.

Vergleicht man nun die auftretenden Signalintensitäten, so errechnet man unabhängig von der Menge an Röntgenquanten, die dem Siliziumsubstrat zugeordnet werden können und unabhängig von der gewählten Substrattemperatur während des Aufdampfens, ein Ga:Sb Verhältnis von etwa 1:1, wobei der relative Fehler etwa 2 % beträgt. Die Qualität der Filme, soweit man sie mittels EDX beurteilen kann, ist homogen und unabhängig von der Schichtdicke. Leider ist die Nachweiswahrscheinlichkeit von leichten Elementen wie Kohlenstoff oder Sauerstoff bei EDX zu niedrig, um eine Kontamination der Filme ausschließen zu können. Daher erfolgte eine weitere Untersuchung der chemischen Zusammensetzung im UHV.

9.3.1 Untersuchungen mittels Augerelektronenspektroskopie

Um die im HV-MOCVD Reaktor hergestellten Filme mittels AES oberflächensensitiv hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu untersuchen, wurden sie unmittelbar nach ihrer Herstellung in einem kleinen Glasgefäß unter Atmosphärenbedingungen gelagert. Nach dem Transfer in die UHV-Apparatur musste diese für zwei Tage bei 393 K ausgeheizt werden. Diese Prozedur beeinflusst die mittels CVD hergestellten dünnen Filme nicht, da diese während des Aufdampfens im HV deutlich höheren Temperaturen (698 K – 773 K) ausgesetzt waren. Nach dem Ausheizen war der Basisdruck der UHV-Apparatur bei Raumtemperatur nicht größer als $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Einflüsse der Umgebung auf das Messergebnis können also ausgeschlossen werden.

Um zu überprüfen, ob die aufgedampfte Schicht homogen ist, wurde die Probe systematisch an unterschiedlichen Stellen mittels AES untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Konzentration der sich auf der Oberfläche befindenden Spezies über die untersuchte Oberfläche von etwa 1 cm² im Rahmen der Messgenauigkeit konstant ist. Exemplarisch ist ein Scan entlang der Hauptachse des verwendeten rechteckigen Wafers in Abbildung 9.15 dargestellt.

Bei der Berechnung der relativen Intensitäten mit den AES-Sensitivitätsfaktoren werden eventuell auftretende Matrixeffekte und die unterschiedlichen Ausdringtiefen der Augerelektronen nicht berücksichtigt. Die so errechneten Intensitäten sind daher nur eine grobe Abschätzung der tatsächlichen Oberflächenkonzentration der einzelnen Spezies. Durch den Transport unter Atmosphärenbedingungen ist eine starke Verunreinigung der Oberfläche durch Sauerstoff und Kohlenstoff zu erwarten. Die ermittelten Oberflächenkonzentrationen sind im Folgenden dargestellt:

<i>Element</i>	<i>Konzentration [Atom %]</i>	<i>Fehler [Atom %]</i>
Kohlenstoff	43	2
Sauerstoff	24	1
Antimon	18	1
Gallium	15	1

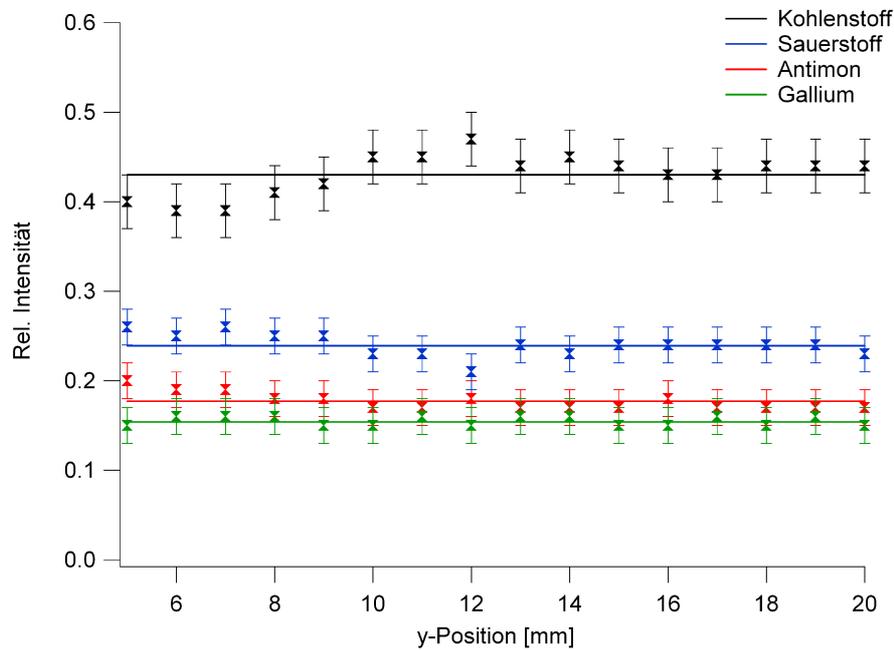


Abbildung 9.15: Die mittels AES ermittelten rel. Intensitäten der Oberflächenspezies eines ungesputterten Films entlang der Hauptachse des Substratwafers

Die Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Sauerstoff machen etwa zwei Drittel der Oberflächenspezies aus. Auch hier wurde ein leichter Überschuss an Antimon gegenüber der Galliumkonzentration ermittelt. Dafür können Post-Depositions-Prozesse verantwortlich gemacht werden. Diese können zwar durch das Reaktordesign (kleiner Reaktionsraum und hohe Pumpleistung) minimiert, aber nicht gänzlich eliminiert werden. Andere Spezies wurden erwartungsgemäß nicht detektiert.

Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung als Funktion der Sputterzeit ist in Abbildung 9.16 dargestellt.

Am Anfang der Messreihe ist Kohlenstoff mit einer relativen Intensität von 0,42 das Element mit der größten Oberflächenkonzentration. Durch Sputtern nimmt die ermittelte Kohlenstoffkonzentration sehr schnell ab. Nach einer Sputterzeit von etwa 40 Minuten sind nur noch 10 % der ursprünglichen Kohlenstoffkonzentration nachweisbar. Bedingt durch die Verunreinigung der Probe durch Kohlenstoff nimmt die Konzentration von Sauerstoff als Funktion der Sputterzeit zuerst zu und fällt dann monoton aber deut-

9. Ergebnisse Precursor (3)

lich langsamer als die Kohlenstoffkonzentration ab. Erst nach fast zweistündigem Sputtern fällt das Sauerstoffsignal auf 10 % seiner maximalen Intensität ab. Nach 130 Minuten ist kein Sauerstoff mehr nachweisbar. Die absoluten Sputterzeiten variieren bei den untersuchten Proben, was auf die unterschiedliche Lagerungsdauer und die verschiedenen Witterungsbedingungen zurückgeführt werden kann. Die zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs notwendige Sputterzeit war jeweils etwa um den Faktor 3-5 höher als die zur Entfernung der Kohlenstoffatome benötigte Zeit.

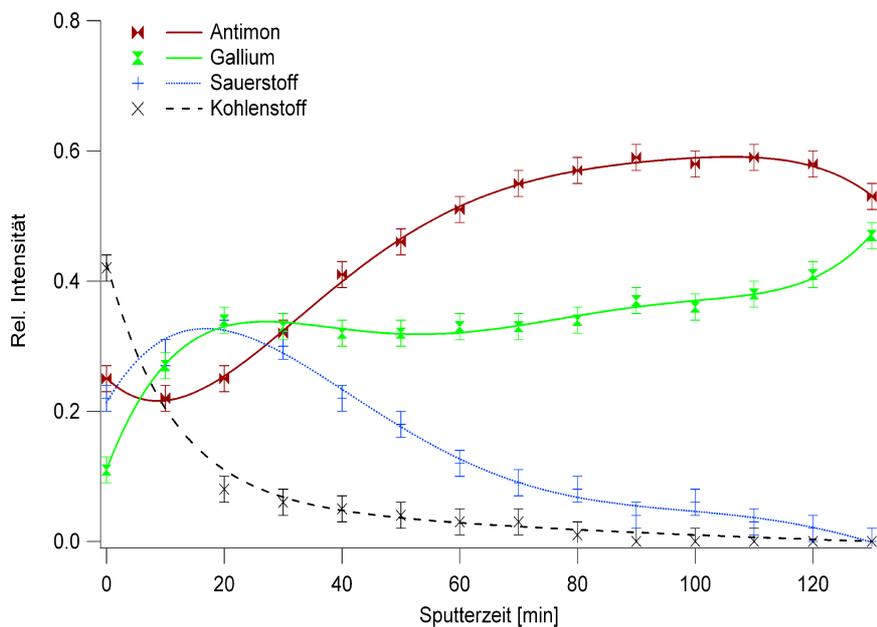


Abbildung 9.16: Relative Augerintensität der an der Oberfläche detektierten Elemente als Funktion der Sputterzeit

Die mittels AES detektierten Verunreinigungen des GaSb-Films sind lediglich auf der Oberfläche präsent und lassen sich durch Sputtern entfernen. Es ist anzunehmen, dass der Hauptteil der Verunreinigungen durch den Transport unter Atmosphärenbedingungen entstanden ist und precursorspezifische Post-Depositions-Prozesse nur eine untergeordnete Rolle spielen, da diese nicht zu einer Oxidation der Oberfläche führen können. Da das GaSb-Filmwachstum auf Silizium nicht epitaktisch ist, weisen die untersuchten geschlossenen Filmoberflächen eine gewisse Rauigkeit auf. Je nach Winkel der

beschleunigten Neonionen zur Oberflächennormalen hat der Sputterwirkungsquerschnitt einen anderen Wert. Das erklärt, warum nach einer gewissen Sputterzeit die Konzentrationen der Oberflächenverunreinigungen nur langsam abnehmen.

Betrachtet man die relativen Intensitäten von Gallium und Antimon als Funktion der Sputterzeit, fällt sofort auf, dass die Intensität der Sb MNN Augerelektronen sehr stark von der Intensität der O KLL Augerelektronen beeinflusst wird, wohingegen im Verlauf der Messreihe die Intensität der Ga LMM Augerelektronen über einem Zeitraum von etwa 100 Minuten nahezu konstant bleibt.

9.3.2 Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie

Um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der aufgedampften GaSb-Filme genauer charakterisieren zu können, wurden hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie-Untersuchungen durchgeführt. Diese sollen nicht nur sehr oberflächensensitiv die chemische Zusammensetzung aufklären, sondern auch über die Bindungsenergie der detektierten Photoelektronen Aussagen über die chemische Umgebung der jeweiligen Spezies erlauben.

Da aus apparativen Gründen die gemessene Bindungsenergie einen Offset von bis zu $\pm 0,5$ eV aufweisen kann, wurde anhand von gesputterten Au(100), Cu(100) und Ag(100) Einkristallen und einer GaSb-Referenzprobe (Sigma-Aldrich, 99,99% Reinheit) in einem ersten Experiment die Bindungsenergien kalibriert. Durch den Abgleich mit Literaturdaten ([Las], [Nis], [Car78]) können die absoluten Bindungsenergien mit einem Fehler von $\pm 0,2$ eV angegeben werden. Die relativen Bindungsenergien können durch Fits auf etwa $\pm 0,05$ eV genau bestimmt werden.

9. Ergebnisse Precursor (3)

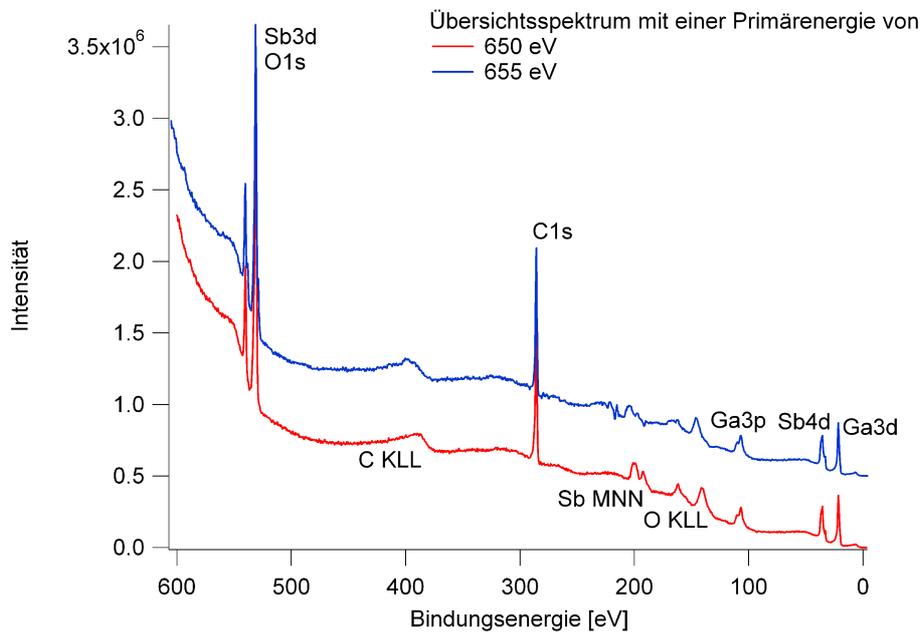


Abbildung 9.17: Übersichtsspektren der GaSb-Referenzprobe

Durch die Aufnahme von Spektren mit jeweils um einige eV unterschiedlichen Primärenergien (Abbildung 9.17) lassen sich Auger-Emissionen von XPS-Emissionen unterscheiden. Letztere weisen sich nämlich durch eine konstante Bindungsenergie aus. Für die quantitative Auswertung der Spektren sind die Ga3d- und Sb4d-Emissionen besonders interessant, da sie energetisch lediglich etwa 10 eV auseinander liegen. Die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors bei so geringen Energieunterschieden der detektierten Photoelektronen kann als konstant angesehen werden. Um die Verunreinigungen zu quantifizieren, werden die C1s- und O1s-Emissionen ausgewertet, wobei letztere von den Sb3d-Emissionen überlagert werden. Schließlich können noch die C KLL, O KLL und Sb MNN Augersignale identifiziert werden, die aber nicht zur Quantifizierung der Oberflächenbeschaffenheit herangezogen werden.

Betrachtet man das Ga3d- und Sb4d-Signal von der zuvor durch Sputtern gereinigten Oberfläche, so stellt man fest, dass wie in Abbildung 9.18 dargestellt, die jeweiligen Peaks sowohl bei derselben Bindungsenergie auftreten als auch dieselbe Breite haben.

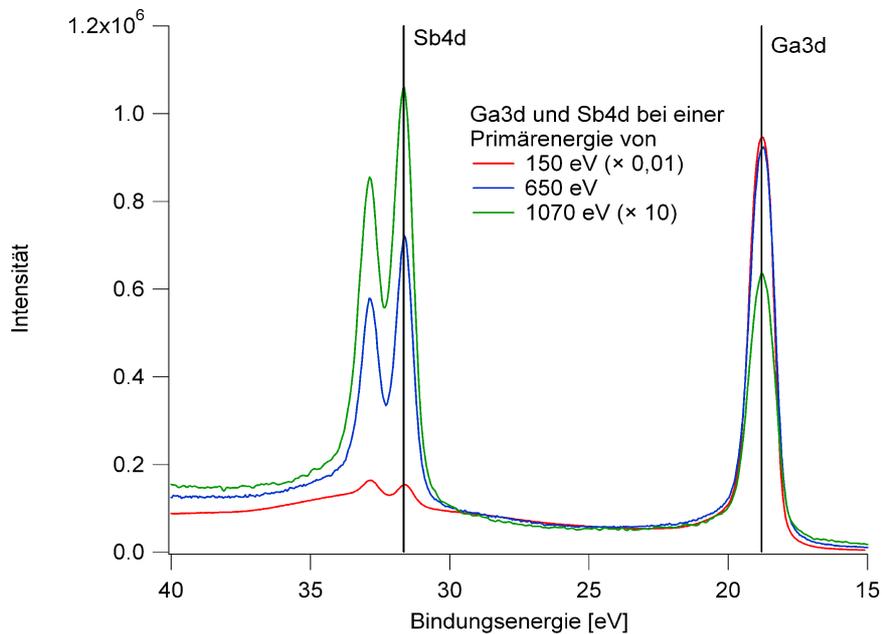


Abbildung 9.18: Die Sb4d- und Ga3d-Emission einer gesputterten Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien

Der einzige Unterschied ist die Signalintensität, die von der Ausdringtiefe der betrachteten Elektronen und vom Photoionisationswirkungsquerschnitt abhängen. Zuerst muss für alle Spektren eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Dabei fällt auf, dass der Untergrund der Sb4d-Emission bei einer Photonenenergie von 150 eV etwas anders aussieht als bei höheren Primärenergien. Dies ist auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen. Eine Überlagerung einer Augeremission kann ausgeschlossen werden. Wenn nach der Untergrundkorrektur die Signale durch eine einzelne Voigt-Funktion mit ausreichender Qualität darstellbar sind, so können Anteile, die auf Verschiebung der Bindungsenergie an der Kristalloberfläche zurückzuführen sind, vernachlässigt werden. Diese sind ohnehin nur sehr schwer zu quantifizieren, da die Probe polykristallin ist und die Oberfläche durch natives Oxid bzw. durch Sputtereffekte nicht der des reinen GaSb entspricht.

9. Ergebnisse Precursor (3)

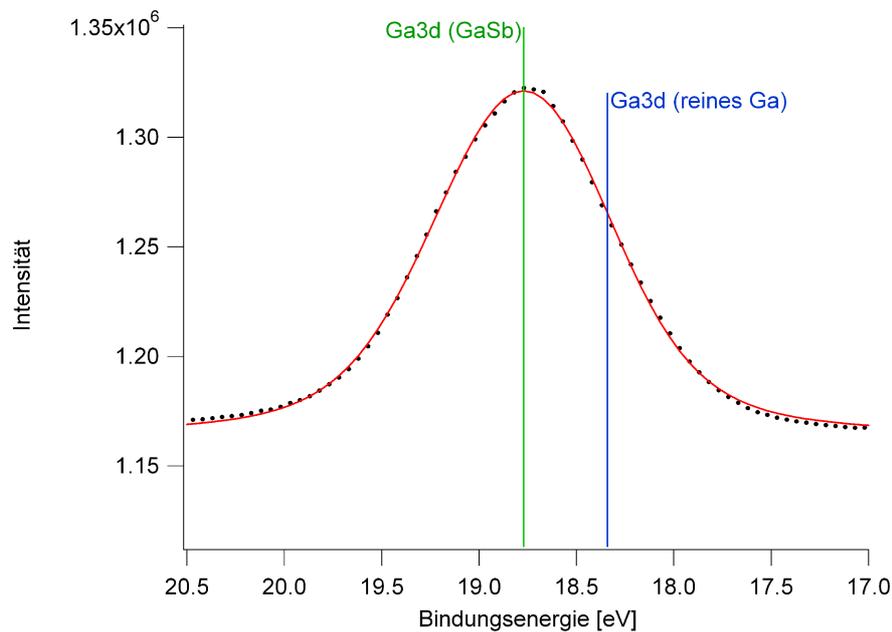


Abbildung 9.19: Die an die Ga3d-Emission gefittete Voigt-Funktion bei einer gesputterten Probe und einer Primärenergie von 650 eV

Vergleicht man den in Abbildung 9.19 dargestellten Fit (rote Linie) mit den untergrundkorrigierten Messdaten (schwarze Punkte) der Ga3d-Emission, so ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Die leichten Abweichungen an den Flanken sind auf die Untergrundkorrektur zurückzuführen. Insbesondere fällt auf, dass keine zusätzliche Intensität bei der Bindungsenergie, die den Ga3d Elektronen des reinen Galliums entspricht, zu erkennen ist.

Gleiches gilt für den in Abbildung 9.20 gezeigten Vergleich der untergrundkorrigierten Messdaten (schwarze Punkte) der Sb4d-Emission mit dem entsprechenden Fit (rote Linie). Auch hier ist das Ergebnis mit der Annahme einer einzelnen Sb4d-Spezies (aus GaSb) ohne die Anwesenheit von elementarem Antimon verträglich.

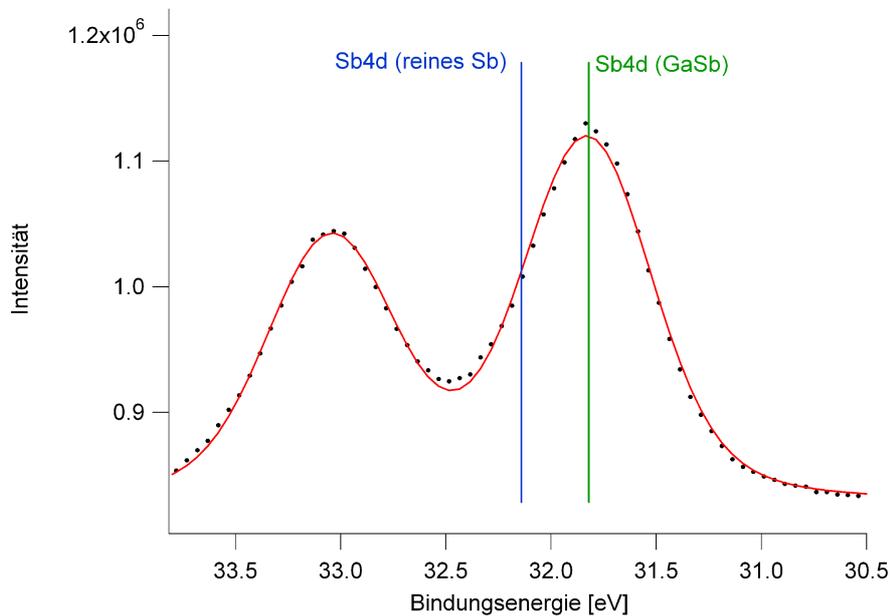


Abbildung 9.20: Die an die Sb4d-Emission gefittete Voigt-Funktion bei einer gesputterten Probe und einer Primärenergie von 650 eV

Für die durchgeführten Fits ergeben sich als Mittelwerte der Fitparameter die folgenden Werte (in eV):

	Ga3d	Sb4d	Sb3d
Bindungsenergie	18,8	31,8	527,8
Spin-Bahn-Aufspaltung	0,45	1,27	9,34
Gaußbreite	0,49	0,71	0,57
Lorentzbreite	0,27	0,14	0,27

Wobei die angegebenen Bindungsenergien sich auf die gesputterten Filme beziehen. Insbesondere ist durch ein Vergleich mit den Literaturdaten [Car78] ersichtlich, dass weder Gallium (Ga3d: 18,34 eV) noch Antimon (Sb4d: 32,14 eV und Sb3d: 528,2 eV) elementar vorliegen.

Zuerst sollen jedoch die ungesputterten Filme charakterisiert werden. Direkt nach deren Herstellung sind sie in Glasröhrchen gelagert und in die SoLiAs-Apparatur einge-

9. Ergebnisse Precursor (3)

schleust worden. Es sind also eine native Oxidschicht und Kohlenstoffverunreinigungen zu erwarten. Da die O1s-Emission von der Sb3d-Emission überlagert ist, muss letztere zuerst angefitet werden, um das reine O1s Signal zu extrahieren. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 9.21 dargestellt:

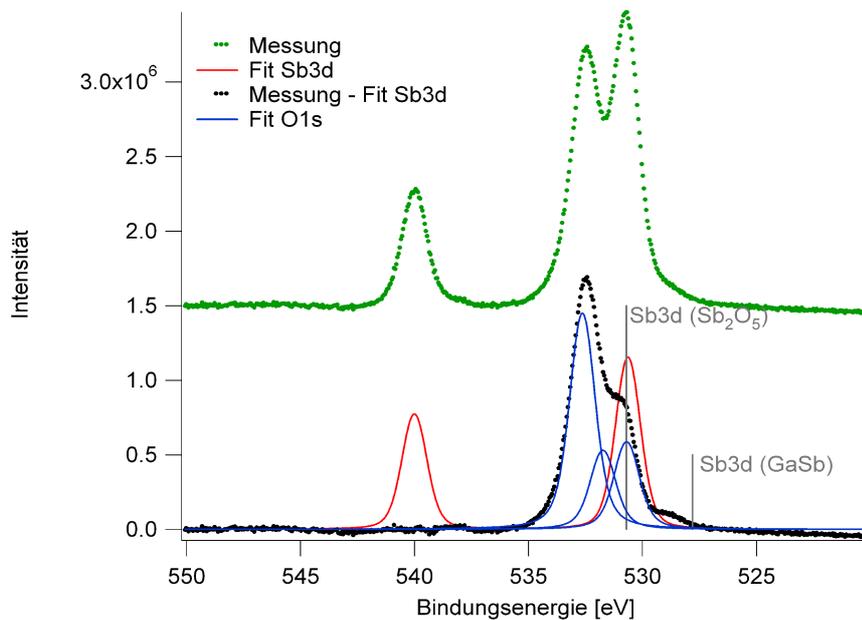


Abbildung 9.21: Fit der O1s- und Sb3d-Emission bei einem ungesputterten GaSb-Film und einer Primärenergie von 650 eV

Anhand des Sb3d_{3/2} Signals und der bei den gesputterten GaSb-Filmen ermittelten Spin-Bahn-Aufspaltung der Sb3d-Emission von 9,34 eV wurde das Sb3d-Signal von der gesamten untergrundkorrigierten Intensität des Messsignals subtrahiert. Betrachtet man die ermittelte Sb3d_{5/2} Bindungsenergie von 530,6 eV, so entspricht diese im Rahmen der Fehler dem Literaturwert für diejenige, welche für Sb₂O₅ zu erwarten wäre (530,7 eV [Wan82]). Das restliche Signal kann der O1s-Emission zugeordnet werden. Allerdings ist eine genaue Zuordnung der Signale schwierig, da keine Referenzmessungen an Galliumoxid bzw. Antimonoxid vorhanden sind. Außerdem können lagerungsbedingte Adsorbate an der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden. Man kann also davon ausgehen, dass mindestens drei verschiedene O1s Spezies im untersuchten Volumen präsent sind.

Die Zustände bei etwa 528,5 eV werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da diese auf Fehler in der Untergrundkorrektur und im Anfitten der Sb3d-Emission zurückgeführt werden können. Damit die erforderliche Peakbreite erreicht werden kann, wird eine Gaußbreite von 1,0 eV angenommen. Man erhält dann die folgenden Bindungsenergien bzw. relativen Signalintensitäten:

Spezies	Bindungsenergie [eV]	Rel. Intensität
O1s(1)	530,9	1,0
O1s(2)	532,0	0,9
O1s(3)	532,9	2,5

Die Spezies O1s(3) kann den Oberflächenadsorbaten zugeordnet werden. Nach den Referenzdatenbanken würde die Bindungsenergie von O1s für adsorbierte Spezies wie H₂O, CO oder CO₂ zwischen etwa 532,2 eV und 534,0 eV liegen. Wenn diese Zuordnung richtig ist, müsste die relative Signalintensität dieser Spezies bei höheren Primärenergien abnehmen. Dies wurde bei einer Primärenergie von 1070 eV verifiziert (Abbildung 9.22). Hier beträgt die Intensität lediglich etwa 0,5 der Intensität von O1s(1).

Betrachtet man nun die unterschiedlichen Photoionisationswirkungsquerschnitte von Sb3d und O1s bei einer Photonenenergie von 1070 eV (Abbildung 3.9), so ist der Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Sb3d Elektrons etwa um den Faktor 9,7 höher. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie von Sb₂O₅ sollte daher die O1s-Emission etwa 26 % der Signalintensität der Sb3d-Emission haben. Daher lässt sich die Spezies O1s(2) dem Sb₂O₅ zuordnen. Damit wird die O1s(1) Spezies dem Galliumoxid entstammen. Gemäß [Yu96] ist Gallium leichter zu oxidieren als Antimon, weswegen in der nativen Oxidschicht mit einer Anreicherung an Galliumoxid-Spezies zu rechnen ist. Bei beiden untersuchten Primärenergien weist das O1s(1) Signal eine größere Signalintensität als das O1s(2) Signal auf.

9. Ergebnisse Precursor (3)

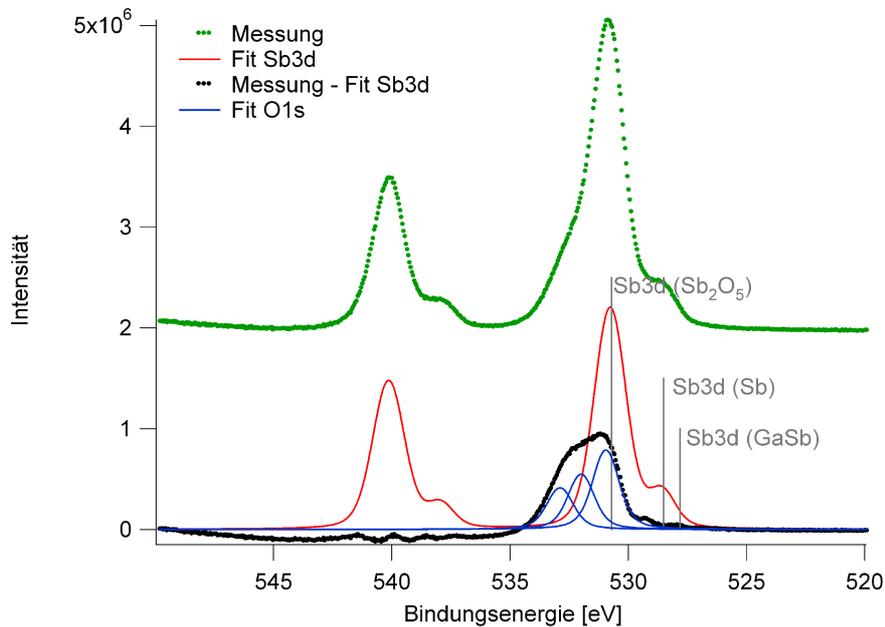


Abbildung 9.22: Fit der O1s- und Sb3d-Emission bei einem ungesputterten GaSb-Film und einer Primärenergie von 1070 eV

Die relativen Intensitäten der gefundenen O1s Spezies betragen bei einer Photonenenergie von 1070 eV:

Spezies	Intensität
O1s(1)	1,0
O1s(2)	0,7
O1s(3)	0,5

Wie in Abbildung 9.22 zu sehen ist, besteht die Sb3d-Emission bei einer Photonenenergie von 1070 eV aus 2 Komponenten. Mit einem Anteil von etwa 14 % der Sb3d Spezies wird elementares Antimon gefunden. Das entspricht der zuvor aufgestellten These einer Gallium-Anreicherung in der Oxidschicht. Das Gallium ist durch Segregation im oberflächennahen Bereich des GaSb-Volumens in die Oxidschicht gewandert.

Daher wird, um die Schichtdicke der Oxidschicht abzuschätzen, die Ga3d-Emission der

ungesputterten Probe herangezogen. In Abhängigkeit der Primärenergie findet man dabei, wie in Abbildung 9.23 dargestellt, einen unterschiedlich hohen oxidischen Anteil.

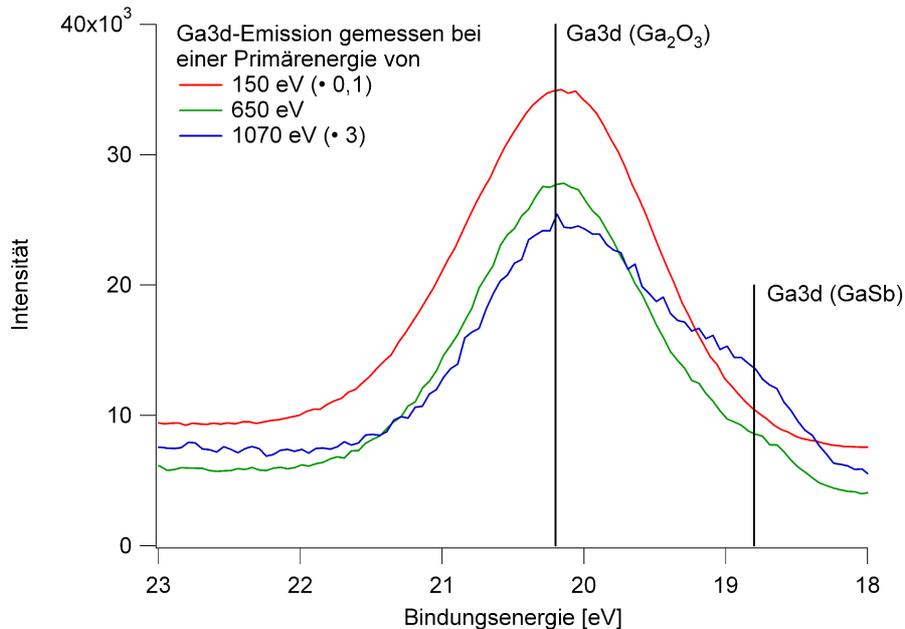


Abbildung 9.23: Ga3d-Emission bei einem ungesputterten GaSb-Film und unterschiedlichen Primärenergien

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden dabei die bei einer Primärenergie von 150 eV (Faktor 0,1) bzw. bei einer Primärenergie von 1070 eV (Faktor 3) aufgenommenen Spektren skaliert. Es fällt sofort auf, dass die dem GaSb zuzuordnende Ga3d-Emission mit steigender Primärenergie ansteigt. Die genauen Werte sind im Folgenden aufgelistet:

Primärenergie [eV]	Anteil an GaSb [%]	Ausdringtiefe [ML]
150	0	2,6
650	6	5,6
1070	24	7,3

9. Ergebnisse Precursor (3)

Die oxidische Spezies hat also eine Dicke von ungefähr 5-6 ML. Die oxidische Ga3d-Spezies weist eine Bindungsenergie von etwa 20,2 eV auf. Dies entspricht in Übereinstimmung mit der Literatur [Wan82] einer Verschiebung um 1,9 eV gegenüber der Ga3d-Bindungsenergie einer elementaren Probe (18,3 eV).

Die einzige weitere Quelle von Verunreinigungen stellt Kohlenstoff dar. Die C1s-Emission ist in Abhängigkeit von den Aufdampfparametern und der Sputterzeit untersucht worden. Das Ergebnis ist in Abbildung 9.24 dargestellt:

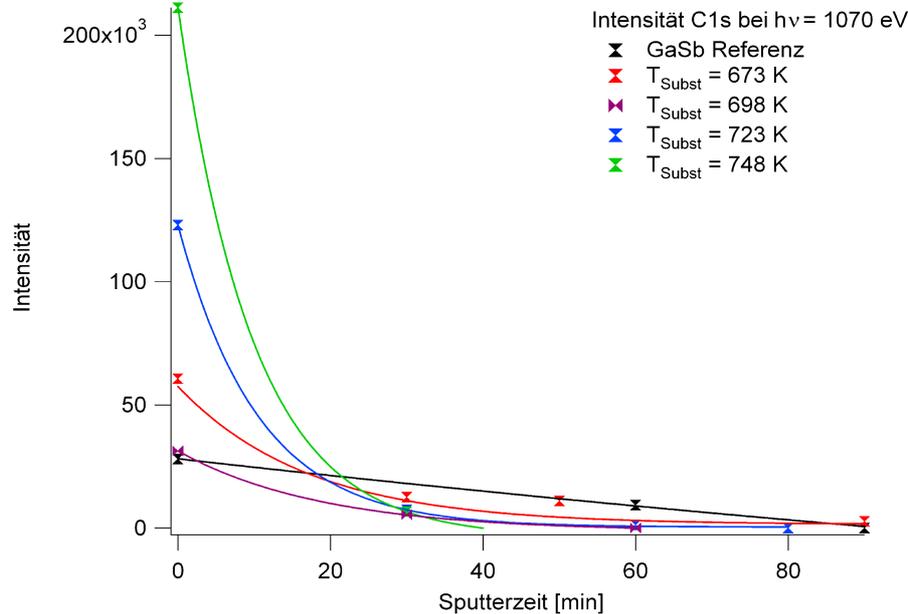


Abbildung 9.24: C1s-Emission bei einer Primärenergie von 1070 eV als Funktion der Sputterzeit

Im Allgemeinen scheint die Zeit, die zur vollständigen Entfernung des Kohlenstoff-Signals nötig ist, mit steigender Substrattemperatur während des Aufdampfens zu fallen. Dies ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Probengeometrien zurückzuführen, da die Ausbildung der Kristallite auf der Oberfläche sehr stark von der Prozesstemperatur abhängen sollte. Des Weiteren ist auffällig, dass mit steigender Substrattemperatur beim Aufdampfen die anfängliche Kohlenstoffkontamination zunimmt. Der bei 698 K hergestellte Film fällt aus dieser Regelmäßigkeit heraus. Er wurde allerdings zu einem

anderen Zeitpunkt hergestellt, so dass nicht alle Prozessparameter konstant gelassen werden konnten. Nach einer Sputterzeit von 90 Minuten war in keinem untersuchten Fall mehr eine Verunreinigung durch Kohlenstoff feststellbar.

Eine genaue Untersuchung der gesputterten GaSb-Filme führt zu den weiter vorne aufgelisteten Bindungsenergien, die zweifelsfrei GaSb zugeordnet werden können. Weitere Spezies konnten nicht nachgewiesen werden. Für die quantitative Auswertung wurden die Ga3d- bzw. Sb4d-Emissionen herangezogen, da diese Elektronen in ihrer kinetischen Energie lediglich 13 eV auseinanderliegen. Somit können eventuelle Unterschiede in der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors vernachlässigt werden. Des Weiteren liegen die Ausdringtiefen dieser Elektronen dicht beisammen, was den Einfluss der in diesem Rahmen nicht näher quantifizierbaren Matrixeffekte minimiert. In Abhängigkeit der Primärenergie ergaben sich dabei die folgenden Zusammensetzungen des untersuchten Probenvolumens nach dem Sputtern:

Primärenergie [eV]	Ga3d	Sb4d
150	0,58	0,42
650	0,56	0,44
1070	0,49	0,51

Bedingt durch die unterschiedlichen Sputterwirkungsquerschnitte für Gallium und für Antimon ist bei der oberflächensensitiven Messung nicht mit einem Verhältnis von 1:1 zu rechnen. Dennoch lässt sich durch Sputtern ein reproduzierbarer Gleichgewichtszustand in der Oberflächenkonzentration der Spezies einer binären Verbindung erreichen. Generell muss in einem binären System die Zusammensetzung der Oberfläche nicht der Bulk-Stöchiometrie entsprechen.

Durch den Sputterprozess kommt es hier zu einer Gallium-Anreicherung an der Oberfläche. Das in der obigen Auflistung angegebene Sb:Ga Verhältnis von 0,73 (für eine Primärenergie von 150 eV: 0,42/0,58) ist in Übereinstimmung mit der Literatur [Yu96]. Bei höheren Primärenergien (größeres detektiertes Volumen) ist das Sb:Ga Verhältnis im

Rahmen der Messgenauigkeit dem erwarteten stöchiometrischen Verhältnis entsprechend.

9.3.3 Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie

Mittels Photonen- bzw. Elektronenspektroskopie ist nachgewiesen worden, dass die bei den gewählten Parametern aufgedampften Filme zumindest im Bulk (d.h. nach Sputtern) das für stöchiometrische GaSb-Filme erwartete Verhalten aufweisen. Dennoch sollte sich die Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit der Substrattemperatur beim Aufdampfen ändern wie mittels Rasterelektronenmikroskopie bereits festgestellt wurde [Sch05a]. Allerdings liefert diese Methode keine Höheninformation. Daher sind die produzierten Filme mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht worden.

Da sich die Gitterparameter [Lan82] von Silizium (543 pm) und GaSb (610 pm) sehr stark voneinander unterscheiden, kann kein epitaktisches Wachstum erwartet werden. Dennoch wird bei den verwendeten Abscheidetemperaturen das GaSb kristallin aufwachsen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde bei einer konstanten Aufdampfzeit von 30 Minuten die Substrattemperatur zwischen 698 K und 773 K variiert. Die Topographie-Bilder sind mit der Software WSxM 4.0 Build 7 [Hor07] ausgewertet worden.

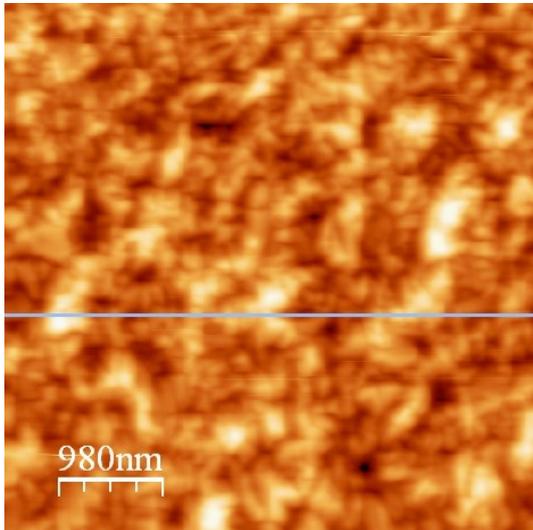


Abbildung 9.25: Topographie (T = 698 K)

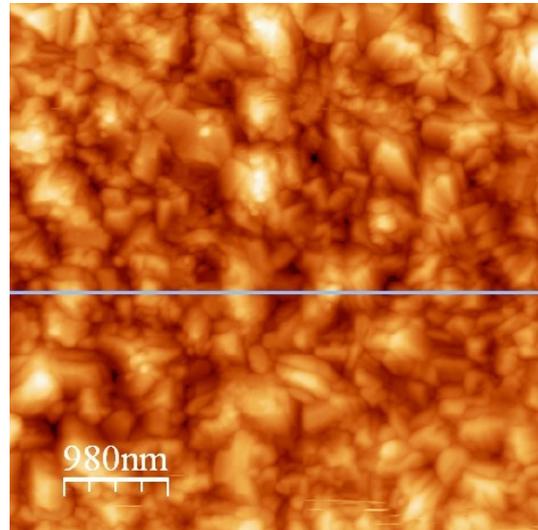


Abbildung 9.26: Topographie (T = 723 K)

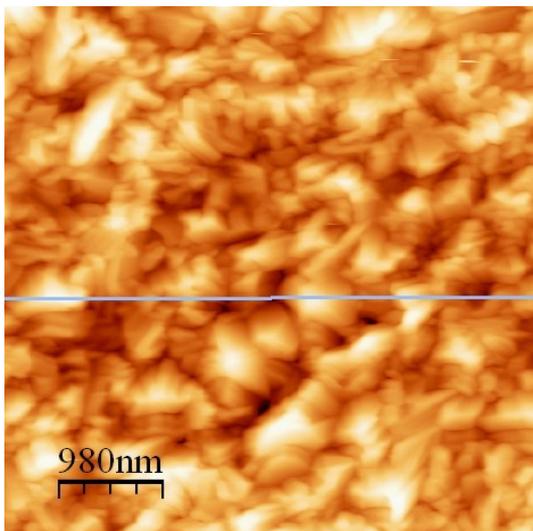


Abbildung 9.27: Topographie (T = 748 K)

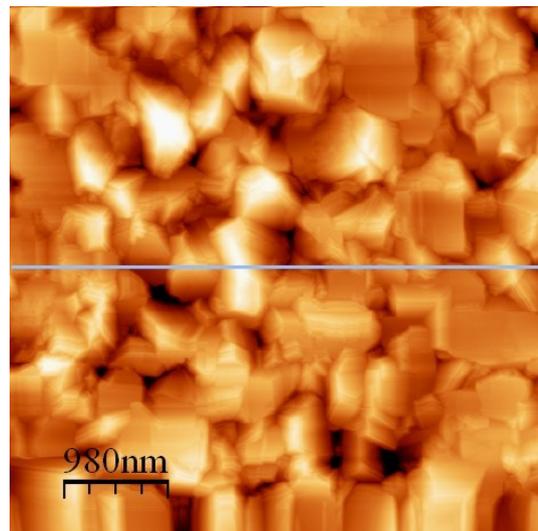


Abbildung 9.28: Topographie (T = 773 K)

In den Abbildungen 9.25 – 9.28 sind jeweils die erhaltenen Topographie-Bilder gezeigt. Der Scanausschnitt betrug dabei jeweils $4,9 \mu\text{m} \times 4,9 \mu\text{m}$. Es sind geschlossene Filme zu erkennen. Es ist in keinem Bildausschnitt das planare Si(001) Substrat zu sehen und die Rauigkeit ist deutlich niedriger als die ermittelten Schichtdicken von etwa $1,5 \mu\text{m}$ [Sch05a]. Bei einer Abscheidetemperatur von 698 K sind viele kleine Kristallite auf der

Oberfläche zu erkennen, die keine Vorzugsrichtung aufweisen. Vereinzelt sind Agglomerate dieser kleinen Kristallite zu größeren Strukturen zu erkennen. Im Höhenprofil (Abbildung 9.29) erkennt man deutlich, dass größere dreidimensionale Strukturen aus mehreren Kristallisationskeimen hervorgehen. Mit steigender Substrattemperatur beim Aufdampfen nimmt auch die Anzahl der größeren glatten Flächen auf der Oberfläche zu. Diese haben relative scharfe Kanten. Je höher die Abscheidetemperatur ist, um so deutlicher ist die kubische Form der Kristallite zu erkennen, die man von GaSb (Zinkblende-Struktur) erwarten würde. An den in den Abbildungen 9.25 – 9.28 markierten Stellen wurden Höhenprofile erstellt. Diese sind in den Abbildungen 9.29 – 9.32 dargestellt.

Wenn man die Höhenprofile miteinander vergleicht, so fällt sofort auf, dass die Rauigkeit der Oberfläche mit steigender Substrattemperatur beim Aufdampfen zunimmt, weil größere Kristallite wachsen. Bei 698 K gibt es mehrere Kristallisationskeime auf den größeren Kristalliten, die inselförmig in die Höhe wachsen. Daher sieht man im Topographie-Bild viele kleine Strukturen. Je höher die Substrattemperatur ist, um so regelmäßiger ist das Kristallwachstum, so dass die einzelnen Seiten der größeren Kristallite immer deutlicher zum Vorschein kommen und man bei einer Substrattemperatur von 773 K fast nur noch großflächige und glatte Strukturen erkennen kann, die allerdings auch deutlich höher aus der Oberfläche herausgewachsen sind als dies bei niedrigeren Substrattemperaturen beim Aufdampfen der Fall ist.

Berechnet man die Rauigkeit der untersuchten Filme, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle dargestellten Werte:

Substrattemperatur [K]	Mittlere Rauigkeit [nm]
698	10,4
723	17,0
748	18,3
773	26,9

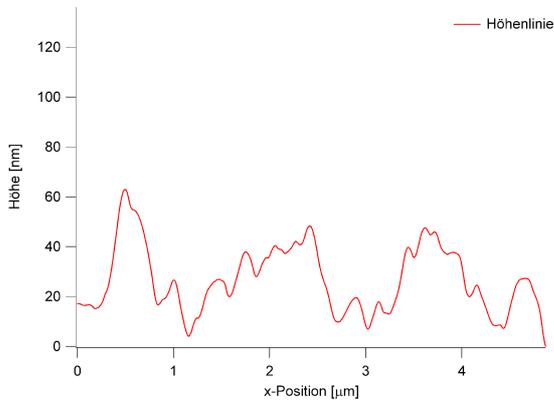


Abbildung 9.29: Höhenlinie (T = 698 K)

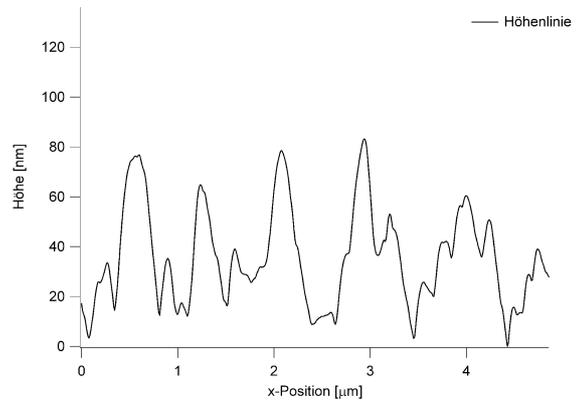


Abbildung 9.30: Höhenlinie (T = 723 K)

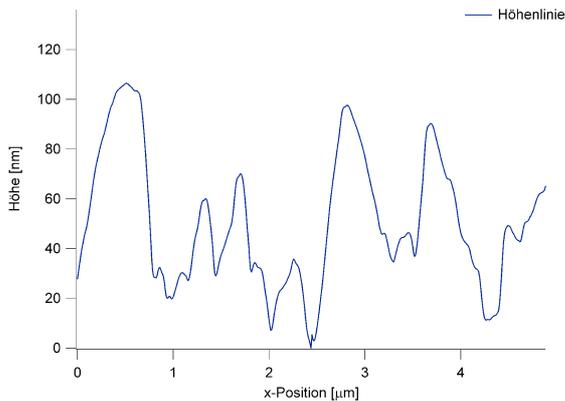


Abbildung 9.31: Höhenlinie (T = 748 K)

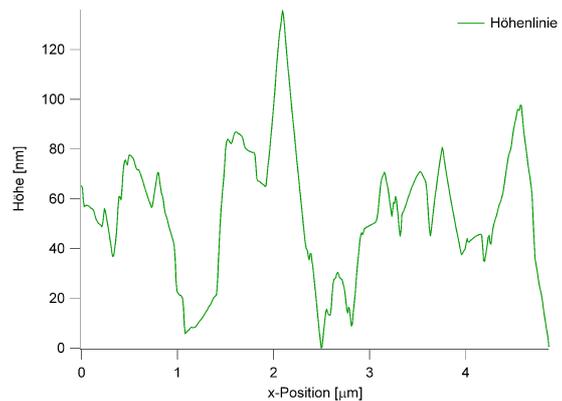


Abbildung 9.32: Höhenlinie (T = 773 K)

In Abbildung 9.33 sind die Histogramme der in den Abbildungen 9.25 – 9.28 dargestellten Topographie-Bilder dargestellt. Mit zunehmender Rauigkeit der Topographie steigt auch die durchschnittliche Höhe in der Abbildung. In guter Näherung lassen sich die Histogramme für die Substrattemperaturen zwischen 698 K und 748 K als Gauß-Kurven darstellen. Das Zentrum der Gaußverteilung ist dabei jeweils an der mittleren Höhe im betrachteten Topographie-Bild.

Das Histogramm des Topographie-Bildes des bei 773 K aufgedampften Films ist auffallend anders. Hier kann man von einer Überlagerung von Gauß-Funktionen ausgehen. Das deutet auf einen anderen Wachstumsmodus der Kristallite hin. Allerdings ist dieser

9. Ergebnisse Precursor (3)

Film bei einer geringfügig anderen Aufdampfgeometrie entstanden. Hier war der Wafer senkrecht zum Precursorfluss montiert worden, so dass im Reaktionsraum unmittelbar über der Kristalloberfläche andere Strömungsbedingungen geherrscht haben. Daher ist nicht zu unterscheiden, ob die geänderten Strömungsbedingungen oder die erhöhte Temperatur für das unterschiedliche Wachstumsverhalten verantwortlich sind. Einzig die Ausbildung der größeren Kristallite mit relativ glatter Oberfläche und scharfen Kanten kann auf thermische Effekte zurückgeführt werden, da höhere Temperaturen das Wachstum von geordneten Kristallen begünstigt.

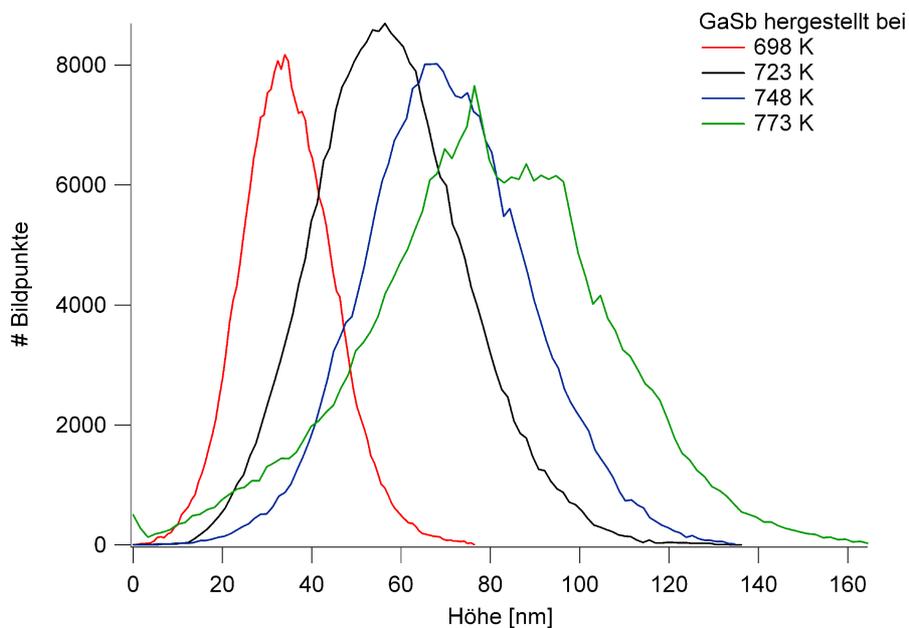


Abbildung 9.33: Histogramme der in den Abbildungen 9.25 – 9.28 dargestellten Topographie-Bilder

10. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Sublimations- und Aufdampfeigenschaften von heterozyklischen Gallium- und Antimon-haltigen Single Source Precursoren, sowie die chemische Zusammensetzung und Morphologie der daraus hergestellten Filme untersucht. Die durch eine neue Syntheseroute verfügbaren Single Source Precursoren sollten hinsichtlich ihrer Verdampfungseigenschaften charakterisiert und die erhaltenen Filme oberflächenphysikalisch untersucht werden. Auf diesem Wege wurden die Prozessparameter optimiert und die Verwendbarkeit der Single Source Precursoren in HV-MOCVD Prozessen erforscht.

Für die Messungen unter UHV-Bedingungen musste die vorhandene Apparatur modifiziert werden, um den Transfer der Precursorsubstanzen unter Sauerstoffausschluß ins Vakuum zu gewährleisten. Des Weiteren wurde ein Probenhalter konstruiert, der Messungen an in einem ebenfalls im Rahmen dieses Forschungsprojekts konstruierten HV-Kaltwandreaktor hergestellten Filmen im Ultrahochvakuum ermöglicht.

Ausgehend von dem Wissen, dass kettenförmige Single Source Precursoren eine zu schwache Ga-Sb Bindung aufweisen, was bei Aufdampfexperimenten zur Ausbildung von GaSb Whiskern führt, wurden für dieses Forschungsprojekt heterozyklische Precursoren entwickelt. Durch Aufdampfversuche im UHV konnte gezeigt werden, dass dabei leichtere Liganden wie Ethyl- und Methyl-Gruppen zu einer geringeren Kontamination des Reaktionsraums mit kohlenstoffhaltigen Molekülen führt. Des Weiteren wurde erwartet, dass die mit kurzen Liganden synthetisierten 6-Ringe (Precursoren **(1)** und **(2)**) eine hohe Stabilität aufweisen. Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. Durch unerwünschte Nebenreaktionen in der Gasphase bzw. dissoziativer Sublimation in die Gasphase war eine Abscheidung von GaSb mit diesen Precursoren nicht möglich.

Der mit tertiär-Butyl- und Ethylgruppen stabilisierte 4-Ring (Precursor **(3)**) verursachte beim Verdampfen die größte Kontamination der Gasphase, da länger-kettige Kohlenwasserstoffe nur einen schlechten Pumpquerschnitt aufweisen. Durch Nebenreaktionen entstandenes elementares Antimon ist in der Gasphase nachweisbar. Dadurch kommt es bei

ungünstigen Prozessbedingungen zur zusätzlichen Abscheidung von Antimon auf den zu untersuchenden Oberflächen. Jedoch war es im Rahmen der Messgenauigkeit der zur Verfügung stehenden Methoden der Photonen- und Elektronenspektroskopie möglich, den Nachweis zu erbringen, dass durch Abscheidung im HV-Kaltwandreaktor hergestellte GaSb-Filme die erwartete stöchiometrische Zusammensetzung von 1:1 besitzen. Diese Filme wurden in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und ihre transport- und lagerungsbedingte Oberflächenkontaminierung untersucht. Weiterhin ist deutlich geworden, dass nicht nur eine sauber synthetisierte Precursorsubstanz, sondern auch das Reaktordesign für eine erfolgreiche Abscheidung und eine hochwertige Filmqualität entscheidend ist. Erst durch sukzessive Optimierung der Aufdampfgeometrie [Fah05] war es möglich, die Rauigkeit der produzierten GaSb-Filme von der Mikrometerskala [Sch05a] bis hin zu etwa 10 nm – 30 nm zu reduzieren.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von heterozyklischen Single Source Precursoren zur Herstellung von GaSb nicht nur von rein akademischem Interesse ist, sondern auch gegenüber dem klassischen Dual Source Ansatz einige Vorteile aufweist:

- Die Heterozyklen sind weniger toxisch als die klassischen Dual Source Precursoren, wie z.B. TMGa oder SbH₃.
- Bei Raumtemperatur können sie unter Licht- und Sauerstoffausschluss für längere Zeit gelagert werden.
- Es handelt sich um kristalline Feststoffe. Die klassischen Precursoren sind unter Normalbedingungen Flüssigkeiten (TMGa, TMSb) bzw. Gase (SbH₃).
- Bei Raumtemperatur haben sie einen so geringen Dampfdruck, dass unter UHV-Bedingungen keine Precursorfragmente sublimieren.
- Anstatt, dass für ein gutes Filmwachstum der Fluss von zwei Komponenten genauestens überwacht werden muss, braucht lediglich ihr Partialdruck im Reaktionsraum kontrolliert zu werden. Die Regelung kann ausschließlich durch die Einstellung der Verdampfertemperatur erfolgen.

Allerdings ist ihre Synthese zeitlich und apparativ sehr aufwendig. Man kann sie nicht kommerziell erhalten. Ein weiterer Nachteil ist, dass sie wahrscheinlich einer hohen mittleren freien Weglänge in der Gasphase bedürfen, um unerwünschte Nebenreaktionen

zu unterdrücken. Daher sind sie wahrscheinlich nicht bei industriellen Prozessparametern bei Drücken von einigen 100 mbar zu verwenden. Die Notwendigkeit von Hochvakuum für den Abscheideprozess ist ein zusätzlicher Kostenfaktor. Dennoch lassen sich auch unter HV-Bedingungen Aufdampfraten in der Größenordnung von einigen Mikrometern pro Stunde realisieren.

Um die Einsetzbarkeit von mittels heterozyklischen Single Source Precursoren hergestellten GaSb-Schichten in realen Bauteilen abzuschätzen, sollten in einem nächsten Schritt die optischen und elektrischen Eigenschaften von ihnen untersucht werden. Um die Ladungsträgerkonzentration und ihre Mobilität zu bestimmen, eignen sich z. B. Messungen nach der Van-der-Pauw Methode. Mittels Photolumineszenz-Messungen ließe sich mit einer optischen Methode die Gapenergie des Halbleiters bestimmen. Zusätzlich kann man aus Intensität und Halbwertsbreite des Signals auf die Qualität der untersuchten Filme schließen [Bie02].

Für zukünftige Elektronenspektroskopie-Untersuchungen würde es sich empfehlen, um Oberflächenkontaminationen zu vermeiden, eine separat abpumpbare Präparationskammer ähnlich dem HV-Kaltwandreaktor an die Analysenkammer anzuschließen. Der Proben transfer könnte ähnlich wie an der SoLiAs-Kammer bei BESSY II realisiert werden.

Des Weiteren bliebe noch die akademisch interessante Fragestellung zu klären, in wie weit die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Precursor-Synthese und der Filmabscheidung auf andere III-V Halbleiter übertragen werden können.

Literaturverzeichnis

- [Aar97] A. Aardvark, N.J. Mason, P.J. Walker, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 35(2-4) (1997) 207-241
- [Ash05] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engineering Materials I+II*, Butterworth-Heinemann Ltd. 2005
- [Aug25] P. Auger, *Journal de Physique et le Radium* 6 (1925) 205-208
- [Bah08] N. Bahlawane, F. Reilmann, S. Schulz, D. Schuchmann, K. Kohse-Höinghaus, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 19(9) (2008) 1336-1342
- [Bar86] S.A. Barnett, H.F. Winters, J.E. Greene, *Surface Science* 165 (1986) 303-326
- [Bes] <http://www.bessy.de>
- [Bie02] R.M. Biefeld, *Materials Science and Engineering R* 36 (2002) 105-142
- [Bre81] H.J. Breunig, W. Fichtner, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 477 (1981), 119-125
- [Bre98] H.J. Breunig, M. Stanciu, R. Rösler, E. Lork, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 624(12) (1998), 1965-1968
- [Bri90] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy 2nd edition*, John Wiley & Sons, West Sussex, 1990
- [Car78] M. Cardona, L. Ley, *Topics in Applied Physics* 26 (1978) 266-274
- [Che91] C.H. Chen, Z.M. Fang, G.B. Stringfellow, R.W. Gedridge, Jr, *Journal of Applied Physics* 69(11) (1991) 7605-7611
- [Cho03] K.L. Choy, *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57-170
- [Clo69] R.B. Clough, J.J. Tietjen, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245(3) (1969) 583-585
- [Cow89] A.J. Cowley, R.A. Jones, *Angewandte Chemie* 101(9) (1989) 1235-1243
- [Dav78] L.E. Davis, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2. Auflage,

- Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie MI, 1978
- [Don70] S. Doniach, M. Sunjic, *Journal of Physics C: Solid States Physics* 3 (1970) 285-291
- [Dut96] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar, *Applied Physics Reviews* 81(9) (1996) 5821-5870
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1985
- [Evi] <http://evitherm.athena.as/>
- [Fah05] S. Fahrenholz, *mündliche Mitteilung* 2005
- [Fah06] S. Fahrenholz, *mündliche Mitteilung* 2006
- [Gua94] W. Guang-Yu, P. Rui-Wu, *Journal of Electronic Materials* 23(2) (1994) 217-220
- [Hol76] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin 1976
- [Hon69] R.E. Honig, D.A. Kramer, *RCA Review* 30 (1960) 285-305
- [Hor07] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 13705
- [Hue07] S. Hümann, *Dissertation*, Bonn 2007
- [Kay05] T. Kayser, A.H. Ostadrahimi, H. Schlenz, J. Beck, K. Wandelt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 1097-1102
- [Kfa86] Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 17. *IFF Ferienkurs „Dünne Schichten und Schichtsysteme“ Vorlesungsmanuskripte*, Jülich 1986
- [Kuc01] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. Saarenketo, *Organometallics* 20 (2001) 2000-2006
- [Kuc01a] A. Kuczkowski, S. Schulz, W. Assenmacher, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 3241-3248
- [Kuc02] A. Kuczkowski, *Dissertation*, Bonn 2002
- [Kuc04] A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* 23 (2004) 3615-3621
- [Lan82] Landolt-Börnstein, Vol 17a *Semiconductors – Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1982

- [Las] <http://www.lasurface.com>
- [Lid07] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th edition*, CRC Press, Boca Raton, FL 2007
- [Lig] <http://www.lightsources.org>
- [Llo77] J. Lloyd, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 12 (1977) 213-219
- [Man69] H.M. Manasevit, W.I. Simpson, *Journal of the Electrochemical Society* 116(12) (1969) 1725-1732
- [Man79] H.M. Manasevit, K.L. Hess, *Journal of the Electrochemical Society* 126(11) (1979) 2031-2033
- [Mic] www.microanalyst.net, EDX Simulationssoftware MA-Table 1.52
- [Mey04] E. Meyer, *Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip*, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2004
- [Mou92] J.F. Moulder, W.F. Stickle, *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie MI, 1992
- [Ncw] NIST *Chemical Webbook*, <http://webbook.nist.gov>
- [Nis] NIST *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 3.5*, <http://srdata.nist.gov/xps>
- [Pfe05] Pfeiffer Vacuum, *Mass Spectrometer Catalog*, Pfeiffer Vacuum, Asslar 2005
- [Rei06] F. Reilmann, T. Haase, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, S. Fahrenholz, S. Schulz, *Gas Phase Behaviour of GaSb single-source-precursors*, SPP 1119 Workshop Ratingen, 2006
- [Sau90] F.C. Sauls, C.L. Czekaj, L.V. Interrante, *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 4688-4692
- [Sch59] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, *The Journal of Chemical Physics* 30(4) (1959) 917-926
- [Sch05] S. Schulz, *Topics in Organometallic Chemistry* 9 (2005) 101-123
- [Sch05a] S. Schulz, S. Fahrenholz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, A. Seemayer, A. Hommes, K. Wandelt, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1982-1989
- [Sch07] S. Schulz, S. Fahrenholz, D. Schuchmann, A. Kuczkowski, W. Assen-

- macher, F. Reilmann, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 9071-9075
- [Sea79] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis* 1(1) (1979) 1-11
- [See03] A. Seemayer, *Diplomarbeit*, Bonn 2003
- [Shi93] J. Shin, K. Chiu, G.B. Stringfellow, R.W. Gedridge Jr, *Journal of Crystal Growth* 132 (1993) 371-376
- [Shi95] J. Shin, A. Verma, G.B. Stringfellow, R.W. Gedridge Jr, *Journal of Crystal Growth* 151 (1995) 1-8
- [Sid07] M.A. Siddiqi, Arbeitsgruppe Prof. Dr. B. Atakan, Universität Duisburg-Essen, *mündliche Mitteilung*, 2007
- [Sie69] K. Siegbahn, *ESCA Applied to Free Molecules*, North Holland, Amsterdam 1969
- [Str89] G.B. Stringfellow, *Organometallic vapour phase epitaxy, theory and practice*, Academic Press, San Diego CA, 1989
- [Sub03] A. Subekti, *Jurnal ILMU DASAR* 4(2) (2003) 83-88
- [Tou89] S. Tougaard, *Surface Science* 216 (1989) 343-360
- [Wan82] K. Wandelt, *Surface Science Reports* 2 (1982) 98-101
- [Wan97] C.A. Wang, S. Salim, K.F. Jensen, A.C. Jones, *Journal of Crystal Growth* 170 (1994) 55-60
- [Wan04] C.A. Wang, *Journal of Crystal Growth* 272 (2004) 664-681
- [Web69] R.E. Weber, A.L. Johnson, *Journal of Applied Physics* 40 (1969) 314-318
- [Woo64] E.A. Wood, *Jornal of Applied Physics* 35 (1964) 1306-1312
- [Yeh85] J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1985) 1-155
- [Yu96] W. Yu, J.L. Sullivan, S.O. Saied, *Surface Science* 352-354 (1996) 781-787

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt danke ich für die Möglichkeit der Promotion in einem spannenden und interdisziplinären Umfeld, für die Möglichkeit meine Arbeit mit einem hohen Maß an Eigenverantwortung durchzuführen, sowie dafür, dass ich die erzielten Ergebnisse auf internationalen Tagungen präsentieren durfte.

Herrn Prof. Dr. S. Schulz danke ich für die Übernahme des Koreferates, sowie für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes.

Den Herren Prof Dr. W. Mader und Prof. Dr. K. Maier danke ich für die freundliche Bereitschaft zur Mitwirkung in der Promotionskommission.

Aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Schulz (Universität Duiburg-Essen) danke ich Frau M. Sc. Daniella Schuchmann für die Synthese der Precursoren, sowie Frau Dipl. Chem. Sonja Fahrenholz für die Produktion von GaSb-Filmen im Kaltwandreaktor und für die Bereitstellung der EDX-Daten.

Herrn Dipl. Chem. Frank Reilmann aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus danke ich für die massenspektrometrischen Untersuchungen der Precursorsubstanz am HV-Heisswandreaktor.

Maßgeblich am Erfolg der Arbeit beteiligt waren die Werkstätten des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie. Ein besonderer Dank gilt Peter Königshoven für die Konstruktion des MOCVD-Verdampfers, sowie für die stete Hilfsbereitschaft bei feinmechanischen Problemstellungen. Herrn Martin Böhmer danke ich für die schnelle Hilfe bei elektronischen Problemen. Herrn Karl-Heinz Langen danke ich für die Anfertigung der Glaskapillaren, die zum Transfer der Precursorsubstanzen in die Vakuumkammer benötigt wurden.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Festkörpergrenzflächen von Prof. Dr. K. Wandelt gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Diskussionsbereitschaft, nicht nur zu wissenschaftlichen Themen. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. Alexander Hommes für die Einarbeitung ins AFM, Herrn Dr. Sascha Hümann für die sehr produktive gemeinsame Zeit bei BESSY II, sowie für die Einarbeitung in die Auswertung der Spektren mittels Igor. Ich danke Herrn Dr. Jan Haubrich und Herrn Dipl. Chem. Tobias Pertram für die Hilfestellungen während den Wartungsarbeiten an der UHV-Apparatur. Den Herren Dipl. Chem. Marko Moors und Dipl. Chem. Christian Breinlich danke ich für die Durchsicht des Manuskripts.

Ich bedanke mich bei meinen Eltern für die Ermöglichung des Studiums und bei Astrid Letitia Isaacs für ihre liebevolle Unterstützung während der nicht immer einfachen Zeit im Laufe meiner Promotion.