

Archiv-Ex.:

FZR-214

März 1998

Maximilian Dobler

**Untersuchung der Bildung der Eisendisilizide
während der Ionenstrahlsynthese und der
ionenstrahlinduzierten Phasenbildung**

Herausgeber:
FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon (03 51) 26 00
Telefax (03 51) 2 69 04 61

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

Untersuchung der Bildung der Eisendisilizide während der Ionenstrahlsynthese und der ionenstrahlinduzierten Phasenbildung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Diplom-Physiker Maximilian Dobler

geboren am 13.4.1967 in München

Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
Prof. Dr. W. Keune
Prof. Dr. D.L. Nagy

Eingereicht am: 12.8.1997

Tag der Verteidigung: 23.1.1998

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Theoretische Grundlagen von Ionenstrahlexperimenten	4
2.1.	Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern	4
2.1.1.	Reichweiten von Ionen im Festkörper	4
2.1.2.	Nuklearer Energieverlust	5
2.1.3.	Elektronischer Energieverlust	6
2.1.4.	Strahlenschäden in Festkörpern	7
2.2.	Berechnung der Energieverluste	8
2.3.	Berechnung von Implantationsprofilen	9
2.4.	Keimbildung, Wachstum und Koaleszenz von Präzipitaten	9
2.4.1.	Thermodynamische Effekte in übersättigten Lösungen	9
2.4.2.	Thermisch induziertes Wachstum	10
2.4.3.	Thermisch induzierte Koaleszenz	12
2.4.4.	Strahlungsinduziertes Wachstum	12
2.4.5.	Präzipitatumverteilung und Schichtwachstum	14
2.4.6.	Spannungsinduzierte Effekte	15
3.	Experimentelle Durchführung der Ionenstrahlexperimente	16
3.1.	Implantation	16
3.2.	Temperung	17
3.3.	Bestrahlung	17
4.	Methoden zur Charakterisierung der Eisensilizide	18
4.1.	Mößbauerspektroskopie	18
4.1.1.	Integrale Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie	20
4.1.2.	Tiefenselektive Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie ..	21
4.2.	Augerelektronen-Spektroskopie	21
5.	Si-Fe-System	22
5.1.	Das Phasendiagramm des Si-Fe-Systems	22
5.2.	Implantation von Eisen in Silizium	24
5.3.	Eigenschaften der Eisensilizidphasen	25
5.3.1.	β -FeSi ₂	25
5.3.2.	α -FeSi ₂	26
5.3.3.	γ -FeSi ₂	28
5.3.4.	Fe _{0,5} Si	30
5.3.5.	Fe-Atome im kristallinen Silizium	30
5.3.6.	ϵ -FeSi	30
5.3.7.	FeSi	31
6.	Resultate und Diskussion	32
6.1.	Ionenstrahlsynthese	32
6.1.1.	Berechnung der Implantationsprofile	32
6.1.2.	Augerelektronen-Spektroskopie	34
6.1.2.1.	Implantierte Proben	34
6.1.2.2.	Getemperte und bestrahlte Proben	36
6.1.2.3.	Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie	40
6.1.3.	Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie und Gitterführung	43

6.1.4.	Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie	46
6.1.4.1.	Implantierte Proben	46
6.1.4.2.	Getemperte Proben	53
6.1.4.3.	Bestrahlte Probe	58
6.1.4.4.	Struktur des α -FeSi ₂	60
6.1.4.5.	Einfluß der Implantation, Temperung und Bestrahlung auf die Hyperfein-Parameter	61
6.1.5.	Tiefenselektive Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie .	63
6.1.6.	Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie	67
6.1.7.	Röntgendiffraktion	74
6.1.8.	Transmissionselektronen-Mikroskopie	74
6.1.9.	Phasenbildung und Wachstum von Eisensiliziden während der Ionenstrahlsynthese	77
6.1.9.1.	Implantation	77
6.1.9.2.	Temperung	80
6.2.	Ionenstrahlinduzierte und thermische Kristallisation und Phasenbildung	83
6.2.1.	Augerelektronen-Spektroskopie	83
6.2.1.1.	Implantierte Proben	83
6.2.1.2.	Bestrahlte Proben	84
6.2.1.3.	Getemperte Proben	85
6.2.2.	Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie	86
6.2.2.1.	Implantierte Proben	86
6.2.2.2.	Bestrahlte Proben	89
6.2.2.3.	Getemperte Proben	91
6.2.3.	Ionenstrahlinduzierte Phasenbildung und Vergleich mit der Ionenstrahlsynthese	94
7.	Zusammenfassung	95
8.	Ausblick	98
9.	Literatur	99
10.	Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen	106
10.1.	Publikationen	106
10.2.	Konferenzbeiträge	107
	Danksagung	

1. Einleitung

Ionenstrahlverfahren haben im Verlauf der letzten Jahre mit der wachsenden Anzahl von Anwendungsmöglichkeiten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die Untersuchung der Bildungs- und Wachstumsmechanismen von Phasen, unter Bedingungen weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht und die Modifizierung von Oberflächen, sind nur einige Beispiele von den vielen Möglichkeiten, die der Einsatz von Ionenstrahlverfahren eröffnet.

Die herkömmliche Ionenimplantation, sowie die strahleninduzierte Kristallisation und Phasenbildung werden dabei zunehmend zur Herstellung von neuen Materialien eingesetzt, die interessante Eigenschaften aufweisen. Diese Tatsache spiegelt sich auch im zunehmenden Interesse der Industrie und der steigenden Anzahl der technologischen Anwendungen wider. Die wohl bekanntesten Beispiele sind hier die Dotierung von Siliziumwafern in der Halbleiterproduktion und die Erzeugung von vergrabenen SiO_2 -Schichten (SIMOX: separation by implantation of oxygen [1]).

Da durch die Implantation Fremdatomkonzentrationen in die Substrate eingebracht werden, die weit über der Löslichkeitskonzentration liegen, treten Effekte auf, die zum Wachstum von Ausscheidungen (Präzipitaten) und zur Bildung von dünnen geschlossenen Schichten führen können. Mit der Ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung können hingegen kleine Präzipitate (Nanocluster) erzeugt werden, die aufgrund des Phänomens des pseudomorphen Wachstums die Bildung von metastabilen Phasen ermöglichen. Aus dieser Vielfalt an experimentellen Möglichkeiten, die die Ionenstrahlverfahren eröffnen, ergeben sich neue Perspektiven und Ideen für weiterführende, grundlegende Untersuchungen, sowie für anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung im Hinblick auf mikro-, als auch nanostrukturierte Mehrphasensysteme.

Ebenso wie bei den Ionenstrahlverfahren, ist während der letzten Jahre das Interesse am Si-Fe-System im beträchtlichen Maße angewachsen. Die unterschiedlichen Eisensilizidphasen und deren thermodynamischen und elektrischen Eigenschaften eröffnen viele Möglichkeiten, die zu einem industriellen Einsatz führen könnten [2]. So ist das halbleitende $\beta\text{-FeSi}_2$ mit seiner direkten Bandlücke von 0.85 eV für den Einsatz als opto-elektronischer Koppler zwischen Glasfaser- und integrierter Siliziumtechnologie ein aussichtsreicher Kandidat, wohingegen das metallische $\alpha\text{-FeSi}_2$ in der Thermovoltaik ein großes Potential aufweist [3]. Ebenso ist der Einsatz dieser Phasen in der Mikroelektronik als ohmscher- oder Schottky-Kontakt, als Gate-Elektrode oder leitende Verdrahtung denkbar [4].

Zur Erzeugung der Eisensilizidphasen mit Ionenstrahlverfahren werden hauptsächlich zwei Methoden verwendet: Die Ionenstrahlsynthese (IBS: ion beam synthesis) und die Ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung (IBIEC: ion beam induced epitaxial crystallisation). Der Prozeß der Ionenstrahlsynthese setzt sich zusammen aus der Implantation der Eisenatome in das Si-Substrat bei einer erhöhten Implantationstemperatur (typischerweise 350 - 450°C) und einer anschließenden Temperung. Die Erzeugung von vergrabenen, epitaktischen Silizidschichten mittels dieses Verfahrens wurde erstmalig von A.E. White et al. [5,6] durchgeführt. Bei der Ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung erfolgt dagegen die Implantation bei Raumtemperatur, der eine Bestrahlung bei erhöhter Temperatur (350°C) mit Siliziumionen folgt. Die Anwendung dieser Ionenstrahlmethoden gestattet die Herstellung der verschiedenen Eisensilizidphasen und die Untersuchung der Phasenbildung weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht.

Wie viele Untersuchungen und Veröffentlichungen in der Vergangenheit zeigten, ist die Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS: Conversion electron Mössbauer spectroscopy) aufgrund ihrer Empfindlichkeit eine ideale Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung der Phasenzusammensetzung von dünnen Schichten und mikrodispersen Systemen (Präzipitatverteilungen). Sie liefert dabei wichtige Informationen über die Prozesse und Mechanismen, die zur Phasenbildung und zu Phasenübergängen führen. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der Mößbauer-Sondenatome für Veränderungen und Störungen der lokale Umgebung und der Hyperfein-Wechselwirkungen können Informationen gewonnen werden, die mit anderen Analyseverfahren, wie z.B. der Röntgendiffraktion, nicht zugänglich sind.

Für die Untersuchung der tiefenabhängigen Konzentrationsverteilung, sowie der lateralen Elementverteilungen in unterschiedlichen Tiefenbereichen der Implantationsprofile erweist sich die Augerelektronen-Spektroskopie (AES: Auger electron spectroscopy), bzw. die Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM: scanning Auger electron microscopy) als überaus nützliche Methode.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurden die physikalischen Prozesse und Mechanismen (Nukleation, Ostwald-Reifung und Koaleszenz von Präzipitaten) untersucht, die zur Phasenbildung und zum Wachstum von Eisensiliziden führen. Dazu wurde die Ionenstrahlsynthese als auch die Ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung als Verfahren zur Erzeugung der verschiedenen Phasen eingesetzt. Aufbauend auf vorangegangene Experimenten [7-11] wurden neue Ergebnisse gewonnen, die die notwendigen Voraussetzungen und Mechanismen aufzeigen, die zur Phasenbildung führen. Durch die Strukturuntersuchungen der Silizide mittels SAM wurde die Korrelation von Mikrostruktur und Phasenbildung gefunden. Dadurch war es möglich, ein Modell zu entwickeln, das die Silizidbildung während der Ionenstrahlsynthese und der Ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung beschreibt. Der tiefere Einblick in die Silizidbildung und das damit gewonnene bessere Verständnis für das Si-Fe-System lassen den möglichen Einsatz dieser Verbindungen in den verschiedensten industriellen Bereichen ein Stück näher rücken.

2. Theoretische Grundlagen von Ionenstrahlexperimenten

2.1. Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern

2.1.1. Reichweiten von Ionen im Festkörper

Erste Untersuchungen der Reichweite und Streuung von geladenen Teilchen in Festkörpern wurden bereits um 1900 von Lenard und Rutherford durchgeführt [12]. Beim Eindringen eines Ions in einen Festkörper führen elastische und inelastische Stöße zwischen den Atomen und die Wechselwirkung des Projektils mit dem Elektronensystem des Festkörpers zu einem Energieverlust, und damit zur Abbremsung des Ions. Der gesamte Energieverlust $(dE/dx)_{total}$ setzt sich aus einem nuklearen und einem elektronischen Anteil zusammen und ist abhängig von der Energie und Masse des Ions, sowie der Masse und Ordnungszahl der Atomart des Festkörpers. Beide Beiträge können als nicht korreliert angesehen werden, das daher eine getrennte Behandlung der mathematischen Ausdrücke erlaubt und der totale Energieverlust als Summe dargestellt werden kann [13,14].

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuklear} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elektronisch} \quad (2.1.)$$

Bei hohen Ionenenergien überwiegt der elektronische Energieverlust, wohingegen für Energien, wie sie typisch bei Implantationen sind (10 keV - 1 MeV), beide Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Ist der nukleare und der elektronische Energieverlust bekannt, kann die zurückgelegte Weglänge R der Ionen mit der Einschußenergie E in einem strukturlosen Festkörper mit der Teilchendichte n berechnet werden.

$$R = \int_0^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuklear} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elektronisch}} \quad (2.2.)$$

2.1.2. Nuklearer Energieverlust

Die nukleare Wechselwirkung erfolgt durch elastische Stöße am abgeschirmten Coulomb-Potential der Stoßpartner und kann als klassisches Zweikörperproblem im Schwerpunktsystem behandelt werden. Der Energieverlust ist dabei proportional zur Teilchendichte und der Summe des Energieübertrages aller Stöße T_{max} .

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuklear} = n \int_0^{\infty} T(E, p) 2\pi p dp = n \int_0^{T_{max}} T d\sigma(E, T) \quad (2.3.)$$

- M_1 : Masse des Projektilions
- M_2 : Masse des Festkörperatoms
- θ : Streuwinkel
- $d\sigma$: differentieller Wirkungsquerschnitt des Streuprozesses
- T : Energieübertrag eines Stoßes
- T_{max} : maximal übertragene Energie

Energie- und Impulserhaltungssatz erlauben dann, die auf das ruhende Festkörperatom übertragene Energie zu berechnen [15]:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) E \quad (2.4.)$$

Mit Hilfe des Drehimpulssatzes kann der Streuwinkel θ in Abhängigkeit vom Wechselwirkungspotential V der stoßenden Partner und dem Stoßparameter p bestimmt werden. Da kein allgemeingültiger Ausdruck für dieses Potential $V(1/r)$ existiert, unterscheidet man daher zwei Energiebereiche. Im Hochenergiebereich kommen sich die Atomkerne so nahe, daß eine reine Coulombabstoßung der beiden Kerne stattfindet und der Einfluß der Elektronen vernachlässigt werden kann. Dagegen muß bei niedrigeren Energien, wie sie bei Implantationen häufig Verwendung finden, die abschirmende Wirkung der Elektronen durch eine Abschirmfunktion Φ mit der Abschirmlänge a berücksichtigt werden.

$$V(1/r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r/a) \quad (2.5.)$$

Da der Energieübertrag bei einem elastischen Stoß zwischen den Atomen bis zu 10 keV betragen kann, findet beim Überschreiten eines Schwellenwertes (Verlagerungsenergie) die Bildung eines Frenkel-Paares statt. D.h., daß ein Festkörperatom seinen Gitterplatz verläßt, auf einem Zwischengitterplatz zur Ruhe kommt und mit der zurückbleibenden Leerstelle diesen Defekt bildet. Ist der Energieübertrag groß genug, kann das zuerst angestoßene Festkörperatom (primary knock on) seine kinetische Energie durch Stöße an andere Atome weitergeben (secondary knock on), wodurch sich eine Stoßkaskade ausbildet. Das Modell der verdünnten linearen Stoßkaskade wurde von Sigmund entwickelt [16,17] und wird in den später vorgestellten Simulationsprogrammen TRIM und TRIDYN verwendet.

In Abhängigkeit von der Energie und Masse der beteiligten Atomsorten werden drei Arten von Stoßkaskaden unterschieden [18]:

1. Single Knock on: Die Projektile sind leichte Ionen mit niedriger Energie und die Stoßkaskade hat nur eine geringe Dichte, d.h. nur wenige Atome sind in Bewegung.
2. Lineare Stoßkaskade: Mittelschwere und schwere Ionen mit Energien von einigen keV verursachen eine Stoßkaskade mit großer Dichte, wobei die Anzahl der bewegten Atome proportional der deponierten Energie pro Weglängeneinheit ist. Die Wahrscheinlichkeit von Stößen zwischen den bewegten Atomen ist noch sehr gering.
3. Höhere Ordnung der Stoßkaskade: Als Projektil- und Festkörperatome kommen nur Elemente mit hoher Ordnungszahl und Projektilenergien von über 100 keV in Betracht. Die Dichte der Stoßkaskade ist sehr groß und die Anzahl der bewegten Atome ist der deponierten Energie pro Volumeneinheit proportional.

2.1.3. Elektronischer Energieverlust

Bei der elektronischen Wechselwirkung findet der Energieübertrag vom Projektilion auf das Elektronensystem des Festkörpers statt, wodurch es zur Anregung und Ionisierung der Atome kommt. Aufgrund der sehr viel geringeren Masse der Elektronen erfolgt pro Wechselwirkungsprozeß nur ein geringer Energieübertrag ohne eine bedeutende Ablenkung des Ions. Die hohe Anzahldichte von Elektronen im Festkörper und die damit verbundene große Anzahl von Wechselwirkungen führt aber letztendlich zu einem großen Energieverlust pro Weglängeneinheit. Man kann hierbei in Abhängigkeit von der kinetischen Energie bzw. der Geschwindigkeit des Projektilions zwei Bereiche unterscheiden:

1. Für große Geschwindigkeiten sind alle Elektronen des Projektils abgestreift. Die quantitative und qualitative Beschreibung der Energiedeposition, und des damit verbundenen elektronischen Energieverlustes geht auf Bethge [19] und Bloch [20] zurück, die das Modell des freien Elektronengases anwendeten. Eine Erweiterung durch Bohr [21,22], der Umladungseffekte der Projektilionen durch die Einführung einer effektiven Ladung berücksichtigte, als auch die Einbeziehung von weiteren elektronischen Eigenschaften des Festkörpers durch Lindhard [23], führten zu einer weiteren Verbesserung der Beschreibung.

2. Bei niedrigen Geschwindigkeiten sind die inneren Elektronen nicht abgestreift und schirmen die Kernladung ab. Die hierzu entwickelte Lindhard-Scharff-Schiött-Theorie (LSS-Theorie [24-27] zeigt, daß der elektronische Energieverlust proportional zur Ionengeschwindigkeit und damit proportional zur Wurzel aus der kinetischen Energie ist. Dabei wurde die Annahme der elastischen Streuung von freien Elektronen im statischen Feld einer abgeschirmten Punktladung zu grunde gelegt. Die Proportionalitätskonstante hängt von der Masse und Ordnungszahl der beteiligten Atome ab.

2.1.4. Strahlenschäden in Festkörpern

Da in den vorangegangenen Überlegungen nur strukturlose Materialien in die Betrachtung einbezogen wurden, müssen bei der tatsächlichen Durchführung von Experimenten auch Effekte, wie z.B. die Schädigung, das Ausheilen und die Amorphisierung von Kristallgittern berücksichtigt werden [28].

Da der Streuquerschnitt σ proportional zu E^{-2} ist, nimmt dieser mit abnehmender Energie stark zu. Dies führt dazu, daß in einer Stoßkaskade das primär angestoßene Atom durch viele weitere Stöße seine Energie verliert und letztendlich in einem kleinen Volumen mit einer Ausdehnung von ca. 10 nm abgebremst wird. Hierbei entstehen weitere Unterkaskaden in denen viele Stöße stattfinden, die zur Verlagerungen von Atomen führen. Unterschreitet die kinetische Energie des stoßenden Atoms die Verlagerungsenergie E_V (20 - 100 eV) sehr schnell, so kann der Prozeß bereits nach 10^{-13} s beendet sein. Die restliche Energie wird dann durch Phononenanregungen des Festkörpers abgeführt. Ein Großteil der Verlagerung erfolgt durch Ersetzungsstoßfolgen entlang einer kristallographischen Richtung, d.h. ein Atom verlagert seinen Gitternachbarn usw.. Die so entstehenden Frenkel-Paare haben ihre Leerstellen am Anfang und ihre Zwischengitteratome am Ende der Stoßfolge. Dadurch werden im Innern der Kaskade Leerstellen und am Rand Zwischengitteratome erzeugt. Viele dieser instabilen Frenkel-Paare, bei denen sich das Zwischengitteratom und die Leerstelle in einer Entfernung von weniger als 1 nm befinden, rekombinieren spontan. Um stabile Frenkel-Paare zu erzeugen, muß daher neben der Gitterbindungsenergie zur Erzeugung noch eine Wanderungsenergie zur Trennung des Paares aufgebracht werden. Somit ergibt sich für die Bildung von stabilen Frenkel-Defekten bei Halbleitern eine Verlagerungsenergie E_D von 10 - 30 eV [29]. Die Anzahl der stabilen Frenkel-Defekte kann nach der Kinchin-Pease Theorie berechnet werden [30].

Bei einer Implantationstemperatur, bei der die Leerstellen, Zwischengitteratome und kleine Defektcluster noch unbeweglich sind, führt eine größere Dosis zu einer höheren Defektdichte. Dabei erzeugen überlappende Bereiche der Stoßkaskaden Leerstellen und Zwischengitteratome in unmittelbarer Nähe der schon vorhandenen Defekte und tragen so zur Rekombination und Verringerung der Defektdichte bei. Überschreitet aber die Defektdichte einen kritischen Wert, so findet bei Halbleitern ein Phasenübergang von der kristallinen in die amorphe Phase statt. Dieser Übergang wird nach dem Modell von Brimhall et al. [31,32] ausgelöst wenn ein bedeutende Überlappung mehrerer Kaskaden vorhanden ist. Zur Amorphisierung von Silizium bei einer niedrigen Implantationstemperatur (Raumtemperatur) reicht schon eine Dosis aus, bei der ca. jedes 10-te Atom verlagert wird. Bei höheren Temperaturen werden die Defekte beweglicher und können leichter rekombinieren, weshalb höhere Dosen zur vollständigen Amorphisierung notwendig sind. Überwiegt die Ausheilrate aufgrund der großen Beweglichkeit der Defekte gegenüber der Erzeugungsrate, so kann keine Amorphisierung stattfinden.

Morehead und Crowder [33] entwickelten ein Modell, mit dem die Amorphisierungsdosis abgeschätzt werden kann. Dabei zeigt sich außerdem, daß oberhalb einer kritischen Temperatur T_c ebenso keine Amorphisierung mehr stattfinden kann. Da der Energieverlust abhängig ist von der Implantationsenergie und der Zusammensetzung des Festkörpers, ergibt sich für die Implantation von Eisenionen mit 200 keV in Silizium ein Wert von ca. 180°C.

2.2. Berechnung der Energieverluste

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Implantationen und die Bestrahlungen wurden die Energieverluste mit dem Programm SR (wird von Monte-Carlo-Simulation TRIM95 [15] verwendet) berechnet. Im weiteren Verlauf wird unter dem Begriff der „Implantation“ das gezielte Einbringen von Projektilionen in einen bestimmten Tiefenbereich verstanden, wogegen der Begriff „Bestrahlung“ dann Verwendung findet, wenn lediglich eine Energiedeposition durch die Ionen in einem bestimmten Tiefenbereich stattfindet, aber die Ionen dort nicht zur Ruhe kommen.

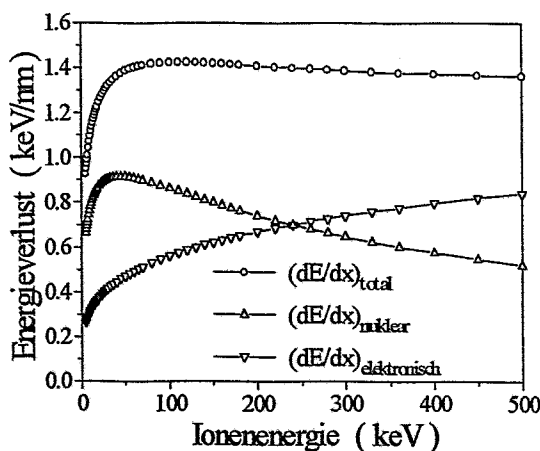


Abb. 2.1.: Energieverlust von Fe-Ionen in Silizium in Abhängigkeit von der Ionenenergie.

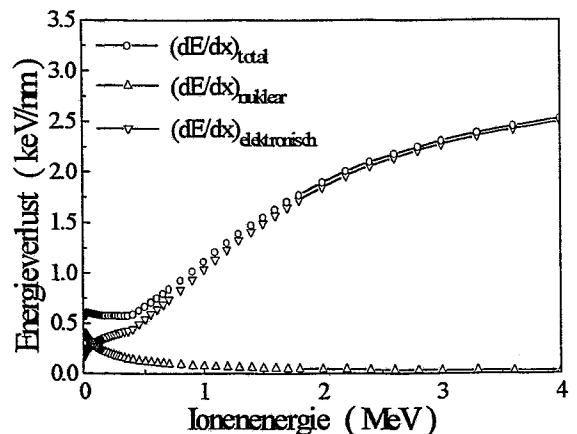


Abb. 2.2.: Energieverlust von Si-Ionen in Silizium in Abhängigkeit von der Ionenenergie.

In Abbildung 2.1. ist der Energieverlust eines Eisenions in Abhängigkeit von seiner Energie dargestellt. Im niederenergetischen Bereich dominiert der nukleare Energieverlust, der bei 45 keV mit 0.92 keV/nm ein Maximum hat und mit steigender Ionenenergie abfällt. Der elektronische Energieverlust nimmt mit $E^{1/2}$ kontinuierlich mit der ansteigenden Energie zu und überwiegt bei hohen Projektilenergien. Bei ca. 240 keV sind die beiden Werte mit 0.70 keV/nm gleich.

Für die Bestrahlung von Silizium mit Si-Ionen zeigt Abbildung 2.2. für die Energie von 500 keV einen totalen Energieverlust von 0.67 keV/nm, wobei der elektronischen Anteil von 0.55 keV/nm gegenüber dem nuklearen Anteil überwiegt. Für die Ionenenergie von 3 MeV ist der nukleare Energieverlust vernachlässigbar (0.04 keV/nm) und die elektronische Abbremsung mit 2.28 keV/nm dominiert.

2.3. Berechnung der Implantationsprofile

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt wurde, führt der Energieverlust der Projektilionen zu deren Abbremsung und zur Ausbildung eines Implantationsprofils, welches im einfachsten Fall durch eine Gaußverteilung beschrieben werden kann. Die mittlere projizierte Reichweite R_p , die projizierte Standardabweichung ΔR_p (longitudinales Straggling) und die maximale Konzentration von implantierten Atomen charakterisieren dabei die tiefenabhängige Verteilung. Maßgeblich Parameter für die Erzeugung eines solchen Tiefenprofils ist die Implantationsenergie und die Dosis.

Die Berechnung der Implantationsprofile diente zur Abschätzung der charakteristischen Werte und des zu erwartenden Verlustes an implantierten Atomen durch das Zerstäuben der Oberfläche. Die analytische Berechnung der Implantationsprofile mit dem Programm PROFILE [34] erfolgte unter Verwendung einer Pearson-Verteilung. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden mit dem Programm TRIM95 [15] und TRIDYN [35] durchgeführt. Hierbei berücksichtigte das dynamische TRIDYN das Zerstäuben der Oberfläche, sowie die Dichtezunahme infolge der Implantation der Eisenatome. Wie anhand der Ergebnisse später gezeigt wird, können weitere Effekte einen wesentlichen Einfluß haben und zu Abweichungen zwischen den berechneten und den implantierten Konzentrationsverteilungen führen. Der Vergleich (Abschnitte 6.1.1. und 6.2.1.) kann daher aufschlußreiche Informationen über die Prozesse liefern, die während der Implantation ablaufen.

2.4. Keimbildung, Wachstum und Koaleszenz von Präzipitaten

Die Nukleation und das Wachstums von Präzipitaten während der Ionenstrahlsynthese und der ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung werden durch Prozesse verursacht, die in zwei Gruppen eingeordnet werden können: Zum einen mit thermodynamischem Ursprung und zum anderen die strahlungsinduzierten Effekte. Beide Gruppen werden im folgenden vorgestellt und die Einflüsse der Parameter verdeutlicht. Eine ausführlichere Darstellung dieses Themengebietes ist z.B. bei Mantl [4,36-38] zu finden.

2.4.1. Thermodynamische Effekte in übersättigten Lösungen

Die Nukleation und das Wachstum eines Präzipitats in einer Matrix ist bestimmt vom Bestreben, die Freie Energie des Systems G zu minimieren. Unter Vernachlässigung von strahlungsinduzierten Effekten ist die Änderung der Gibbschen Freien Energie ΔG abhängig von einem Anteil der vom Volumen V und von der Oberfläche A herrührt, sowie vom Vorzeichen von ΔG_V und ΔG_E [39]:

$$\Delta G = V(\Delta G_V + \Delta G_E) + \gamma A \quad (2.6.)$$

- V : Volumen des Präzipitats
- A : Grenzfläche des Präzipitats mit der Matrix
- ΔG_V : Änderung der Freien Energie in Abhängigkeit vom Volumen V (pro Einheitsvolumen) des Präzipitats
- ΔG_E : Änderung der Freien Energie (pro Einheitsvolumen) infolge der Zunahme der spezifische elastischen Spannungsenergie E (pro Einheitsvolumen) für das Präzipitat
- γ : spezifische Grenzflächenenergie

Die Änderung der Freien Energie hängt nicht nur von der Präzipitatbildung der neuen Phase und der damit verbundenen Zunahme der elastischen Spannungsenergie ab, sondern auch von der spezifischen Grenzflächenenergie γ , die abhängig ist von den Eigenschaften der neuen Phase und der Matrix. Dabei gilt in Abhängigkeit von der Präzipitatform die folgende vereinfachte Abschätzung für die spezifische elastische Spannungsenergie: $\Delta G_E(\text{Scheibe}) < \Delta G_E(\text{Nadel}) < \Delta G_E(\text{Kugel})$ [40]. Sphärische Präzipitate können nur wachsen, wenn die Grenzflächenenergie γ isotrop ist, wogegen eine anisotrope Verteilung von γ zu einem facettierten Wachstum führt. Flache Formen sind daher verursacht durch ein stark anisotropes Wachstum in Richtung der längsten Ausdehnung, und führen zu Scheiben oder Nadeln [41].

Die Form eines isolierten Präzipitats in einer Matrix ist im einfachsten Fall und im thermodynamischen Gleichgewicht nach dem Theorem von Wulff [41] bestimmt durch die Minimierung des Produkts $\Sigma A_i \gamma_i$. Hierbei ist ΣA_i die i -te Teiloberfläche und γ_i die zugehörige spezifische Grenzflächenenergie. Zudem kann die Form durch weitere Effekte, wie z.B. einer großen Gitterfehlpassung und den dadurch verursachten Spannungen beeinflusst werden.

Im allgemeinen besteht eine eindeutige Orientierungsbeziehung zwischen den Kristallgittern von Präzipitat und Matrix. Diese Anpassung zwischen den beiden Kristallen entlang einzelner Flächen und Richtungen bestimmt ebenso die sich ausbildende Präzipitatform [42]. Das Wachstum von Präzipitaten mit einer anderen Kristallstruktur als die Matrix, aber mit festen Orientierungsbeziehungen wird Endotaxie genannt [43,44]. In (100) und (111)Si ist die energetisch bevorzugte Grenzfläche für das Wachstum die {111}-Ebene. Da das Wachstum von Präzipitaten die Veränderung der totalen Grenzflächenenergie bewirkt, haben die Orientierungsbeziehungen ebenso einen großen Einfluß auf die Koaleszenz von Präzipitaten.

Eine entscheidende Größe für das Wachstum von Präzipitaten ist der kritische Radius r_C und die zugehörigen kritischen Freien Energie ΔG_C , die aus der Gleichung (2.6.) folgen [39]:

$$r_C = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V + \Delta G_E)} \quad (2.7.)$$

$$\Delta G_C = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V + \Delta G_E)^2} \quad (2.8.)$$

Ein Präzipitat mit einem Radius $r < r_C$ ist daher instabil und neigt zur Auflösung. Dies legt nahe, daß die Entstehung von Keimen und deren Wachstum durch Fluktuationsprozesse verursacht wird [41,45].

2.4.2. Thermisch induziertes Wachstum

Die unterschiedlichen chemischen Potentiale zweier verschieden großer Präzipitate haben in der sie umgebenden Matrix einen Einfluß auf die Löslichkeitskonzentration C_s . An der Oberfläche des Präzipitats mit dem Radius r , ist C_s durch die Gibbs-Thomson-Gleichung (2.9.) gegeben, die für Präzipitate mit Ausdehnungen größer als einige Nanometer linearisiert werden kann (2.10.)[41].

$$C_S = C_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_a}{rk_B T}\right) \quad (2.9.)$$

C_∞ : Löslichkeitskonzentration vor einer ebenen Grenzfläche ($r = \infty$)
 T : Temperatur
 k_B : Boltzmann-Konstante
 r : Präzipitarradius
 V_a : Atomvolumen

$$C_S = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_a}{rk_B T}\right) \quad (2.10.)$$

Der Konzentrationsgradient zwischen den Präzipitaten führt zu einem Diffusionsstrom vom kleinen zum großen Präzipitat, wodurch sich das kleine Präzipitat auflöst und das große Präzipitat anwächst. Dieses wettbewerbsartige Wachstum wird Ostwald-Reifung genannt und wird aufgrund seiner Bedeutung für die später vorgestellten Experimente im folgenden Abschnitt etwas genauer vorgestellt. Die Löslichkeitskonzentration in der Matrix zwischen den Präzipitaten kann näherungsweise und unter Verwendung des experimentell bestimmten mittleren Präzipitarradius $\langle r \rangle$, mit der Gibbs-Thomson-Gleichung bestimmt werden.

Der Prozeß der Ostwald-Reifung ist nach seinem Entdecker W. Ostwald benannt [46]. Die Bildung eines Präzipitats einer neuen Phase in einer Matrix geschieht dabei durch einen Phasenübergang erster Ordnung. Aufgrund der sich ausbildenden Grenzfläche ist die Mischung nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht und das System strebt eine Minimierung seiner Gesamtenergie an. Diese kann reduziert werden durch einer Verringerung der Grenzfläche, das eine Zunahme der Präzipitatgröße der zweiten Phase zur Folge hat. Der Betrag der überschüssigen Energie ist im allgemeinen klein, da die Flächenänderung im Vergleich zur gesamten Oberfläche nur gering ist.

Die Ursache für die Verringerung der Energie ist die Abhängigkeit des chemischen Potentials μ (2.11.) von der Präzipitatform, d.h. zur Oberflächenkrümmung (isotrope Oberflächenenergie γ vorausgesetzt) [47]. Dies führt dazu, daß Atome aus Regionen mit großer Krümmung in Bereiche mit geringerer Krümmung fließen. Dadurch verringert sich die Oberflächenkrümmung und die Präzipitatgröße nimmt zu. In der klassischen Theorie werden dabei folgende Annahmen zugrundegelegt:

- 1.) Das Präzipitat der neuen Phase und die Matrix, in die es eingebettet ist, sind Flüssigkeiten.
- 2.) Es wird nur das Wachstum von sphärischen Präzipitaten betrachtet.
- 3.) Die Präzipitate sind fest im Raum fixiert.

$$\mu = \mu_0 + V_m \gamma \kappa \quad (2.11.)$$

μ_0 : chemisches Potential einer ebenen Oberfläche
 V_m : molares Volumen
 γ : isotrope Oberflächenenergie
 κ : Oberflächenkrümmung

Eine Weiterentwicklung dieser Theorie wurde von Lifshitz und Slyozov (LS-Theorie [48]) und Wagner (LSW-Theorie [49]) vorgenommen. Die LS-Theorie erlaubt die quantitative Beschreibung des Langzeitverhaltens eines Ensembles von wachsenden Präzipitaten, ohne jedoch die Nukleation und Koaleszenz zu berücksichtigen. Die Massenerhaltung der gelösten Substanz muß dabei explizit eingeführt werden, das geschieht dadurch, daß keine Quellen zugelassen werden. Die gesamte Anzahl der gelösten Atome ist somit auf die Matrix und die Präzipitate aufgeteilt.

Ein Grundproblem für die Anwendung der Theorie auf Ionenstrahlexperimente sind die oben gemachten Annahmen und desweiteren, daß die Wachstumsrate der Präzipitate unabhängig von deren Umgebung sein soll. Dies trifft aber nur bei einem vernachlässigbaren Volumenanteilen der neuen Phase zu. Ebenso wird die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Präzipitaten, die über einen Abstand von einigen Präzipitadurchmessern wirkt, nicht berücksichtigt.

2.4.3. Thermisch induzierte Koaleszenz

Im frühen Stadium des Wachstums von Präzipitaten kann der Abstand der Präzipitatzentrenpunkte als nahezu konstant angenommen werden. Mit zunehmender Größe der Präzipitate nähern sich dann deren Oberflächen an und berühren sich. Die Gleichung für die Löslichkeitskonzentration am Berührungspunkt (2.12.) kann aus Gleichung (2.9.) durch die Einführung des Krümmungsradius ρ an der Einschnürung (negativ im Vergleich zum Präzipitatzentrumradius r) (2.12) gewonnen werden. Dabei ergibt sich, daß die Löslichkeitskonzentration an der Einschnürung geringer ist als in der umgebenden Matrix. Dadurch fließt ein Strom von gelösten Atomen j (2.13.) in Richtung des Berührungspunktes und der Einschnürung, die dadurch aufgefüllt wird. Die Koaleszenz kann unter günstigen Bedingungen zur vollständigen Einebnung und damit zur Bildung von geschlossenen Schichten führen [48,50].

$$C_S(\rho) = C_\infty \left(1 - \frac{\gamma V_a}{\rho k_B T}\right) \quad (2.12.)$$

$$j \approx \gamma C_\infty \frac{DV_a}{\rho^2 k_B T} \quad (2.13.)$$

2.4.4. Strahlungsinduziertes Wachstum

Zusätzlich zu den bisher behandelten thermischen Prozessen, wird durch den kontinuierlichen Ionenstrom eine Vielzahl von strahlungsinduzierte Effekten ausgelöst, von denen einige hier aufgeführt sind [51-53]:

- a) Diffusion
- b) Wachstum und Koaleszenz von Präzipitaten
- c) Phasenbildung und Phasenübergänge
- d) Auflösung von Präzipitaten durch Stoßkaskaden
- e) Erzeugen und Ausheilen von Defekten
- f) Akkumulation von Defekten und Clusterbildung
- g) lokale Anreicherung von gelösten Atomen an Defekten
- h) Strom von Defekten zur Oberfläche
- i) bevorzugte Nukleation von neuen Phasen an Defekten (z.B. an Verlagerungen)

- j) Amorphisierung
- k) Rekristallisation
- l) Ionenmischen

Die Nukleation und das Wachstum von Präzipitaten während der Implantation hängt sehr empfindlich von der Implantationsenergie, Dosis, Temperatur und Ionenstromdichte ab. Besonders die Ionenstromdichte und die Implantationstemperatur bestimmen maßgeblich die Größenverteilung der erzeugten Präzipitate. Eine hohe Ionenstromdichte führt aufgrund der Auflösung von schon vorhandene Präzipitaten zu vielen kleinen Präzipitaten, wohingegen bei einer niedrige Ionenstromdichte wenige große Präzipitate entstehen. Die Auflösung der Präzipitate ist proportional zur Schädigungsrate und führt daher bei höheren Ionenstromdichten zu einem größeren Effekt, welcher der Neuordnung, Ausheilung, erneuter Nukleation und Wachstum von Präzipitaten entgegenwirkt [54]. Ebenso kann durch die Temperatur die entstehende Größen- und Dichteverteilung der Präzipitate beeinflusst werden: Viele kleine Präzipitate bei niedriger Temperatur und wenige große bei hoher Temperatur [42]. Für die Nukleations- und Wachstumsrate, sowie für die Dichte- und Größenverteilung von Präzipitaten sind daher die Ionenstromdichte und die Temperatur entgegengesetzt wirkende Größen. Da für das Ausheilen der Schäden, die durch die Implantation erzeugt werden, eine höhere Temperatur und eine große Ionenstromdichte vorteilhaft ist, müssen beide Größen entsprechend der Zielsetzung, geschlossene Schicht oder Wachstum von großen Präzipitaten, aufeinander abgestimmt sein. Wie in Abbildung 2.3. dargestellt, ist dabei die durch die Implantation erzeugte Präzipitatverteilung für den weiteren Verlauf der strukturellen Entwicklung während der anschließenden Temperung von großer Bedeutung.

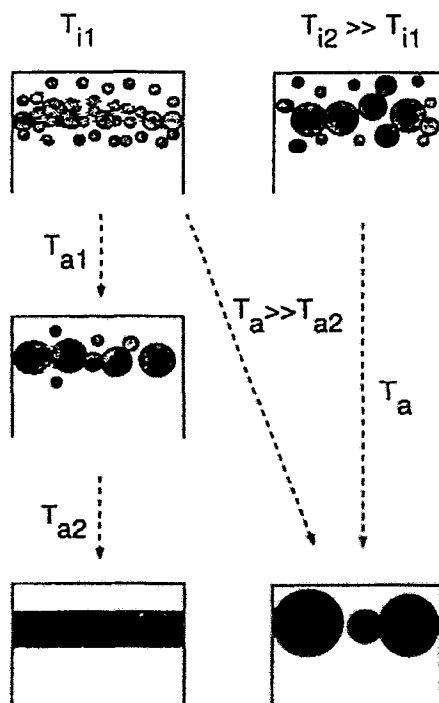


Abb. 2.3.: Die schematische Darstellung nach Mantl [4] verdeutlicht den Einfluß der Größen- und Tiefenverteilung der Präzipitate, der Implantationstemperatur T_i und der Ausheiltemperatur T_a auf die Entwicklung der Präzipitatverteilung.

Durch die Abwandlung der Theorie der Ostwald-Reifung und unter Berücksichtigung von strahlungsinduzierten Effekten formulierte Porter et al. ein Modell, demzufolge das Quadrat des mittleren Präzipitarradius $\langle r \rangle^2$ linear mit der Dosis zunimmt und die erneute Nukleation von Präzipitaten nur nahe an der Oberfläche stattfinden kann, da diese als Senke für Punktdefekte wirkt [53,55]. Die Auflösung von schon vorhandenen Präzipitaten ist weniger effektiv im Profilmaximum, wo der Volumenanteil q der Präzipitate im Substrat am größten ist. Dies führt zu einer erhöhten Auflösung der Präzipitate in den Profilflanken und verstärkt die Diffusion in Richtung des Profilzentrums. Dadurch wird eine Größenverteilung erzeugt, die große Präzipitate im Profilzentrum und kleine Präzipitate in den Profilflanken aufweist, das eine Voraussetzung für die Bildung einer geschlossenen Schicht während der Temperung ist.

2.4.5. Präzipitatumverteilung und Schichtwachstum

Wie schon in 2.4.4. dargestellt wurde, ist im einfachsten Fall für die Bildung von geschlossenen Schichten ein Fluß von gelösten Atomen zum Profilzentrum nötig. Der Grund dieses Flusses ist die räumlich inhomogene Konzentrationsverteilung und die dadurch entstehenden Konzentrationsgradienten, die den Prozeß der Ostwald-Reifung in gang setzen. Ebenso kann eine solche Konzentrationsverteilung eine langreichweitige thermische Diffusion verursachen, die eine Einebnung der Konzentrationsunterschiede anstrebt. Dabei können beide Prozesse gleichzeitig ablaufen.

Um das Wachstum von geschlossenen Schichten (s. Abb. 2.3.) zu erzielen, müssen daher die Effekte überwiegen, die eine kontinuierliche Veränderung des gaußförmigen Implantationsprofils, hin zu einer kastenförmigen Konzentrationsverteilung fördern, das durch das sukzessive Auflösen und Wachsen von Präzipitaten geschieht. Dabei muß beim Übergang vom Präzipitatumwachstum zur Koaleszenz ein Wechsel der wirkenden Mechanismen stattfinden, d.h. dem Prozeß der Ostwald-Reifung muß zum geeigneten Zeitpunkt die Auffüllung und die Einebnung der Einschnürung (Abschnitt 2.4.3.) folgen. Da in dieser Phase der Schichtbildung die beiden Prozesse konkurrieren, ist der richtige Übergang von besonderer Bedeutung und erfordert daher, daß die Implantations- und Temperbedingungen aufeinander abgestimmt sein müssen. Bei einer tiefenabhängigen Größenverteilung der Präzipitate, wie sie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, ist die Ostwald-Reifung und die Koaleszenz am effektivsten im Profilzentrum. Ist jedoch die Ausdehnung der Präzipitate schon größer als die zu erwartende Schichtdicke, so kann keine Einebnung mehr stattfinden.

Nach der Theorie ist das Produkt von Diffusionskoeffizient D und dem Gradienten der Löslichkeitskonzentration C in Abhängigkeit von der Temperatur während der Temperung proportional zum Diffusionsfluß. Für die Temperatur von 1150°C, wie sie typischerweise für die hier vorgestellten Temperexperimente gewählt wurde, liegt das Produkt in dem Bereich, der nur das Wachstums von Präzipitaten erwarten läßt [4]. Eine Berücksichtigung der Größen- und Tiefenverteilung der Präzipitate, sowie weiterer Effekte, wie z.B. der Diffusion von Defekten zur Oberfläche, findet bei dieser Abschätzung jedoch nicht statt.

2.4.6. Spannungsinduzierte Effekte

Durch ein unterschiedliches Kristallgitter von Präzipitat und Matrix kann ein elastisches Spannungsfeld entstehen, das Effekte verursacht, die das Wachstum von Präzipitaten entscheidend beeinflussen können. Im folgenden sind einige Ergebnisse zusammengestellt, die verdeutlichen sollen, welche Abhängigkeiten von den Implantationsbedingungen bestehen und wie stark der Einfluß sein kann [56-59]:

- a) Der Aufbau von Spannungen in Abhängigkeit von der Gitterfehlanpassung ist eine Funktion der Dosis [60] und der Implantationstemperatur [61].
- b) Die erzeugten Spannungen hängen von der Dichte- und Größenverteilung der Präzipitate ab.
- c) Der elastischen Wechselwirkung kommt mit zunehmenden Volumenanteilen der Präzipitate mehr Bedeutung zu, da der Präzipitatabstand abnimmt und die Reichweiten der elastischen Spannungsfelder zu überlappen beginnen.
- d) Spannungen an der Präzipitat/Matrix-Grenzfläche verändern die Grenzflächenenergie, und führen dazu, daß die Gibbs-Thomson-Gleichung in der Form (2.9.) nicht mehr gültig ist [57].
- e) Die bevorzugte Ausbildung von nur einem Präzipitattyp wird durch Spannungen verursacht.
- f) Spannungsrelaxation kann zur Bildung von Versetzungen in der kristallinen Matrix führen. Dies tritt dann ein, wenn die Schichtdicke bzw. die Größe der Präzipitate, den kritischen Wert für das pseudomorphe Wachstum übersteigt [62].
- g) Eine Relaxation der Spannung erfolgt, wenn das System seine elastische Energie durch Ausbildung einer geschlossenen Schicht minimieren kann [63].
- h) Spannungen können ebenso zu einer inversen Ostwald-Reifung führen, d.h. große Präzipitate lösen sich auf und kleine beginnen zu wachsen. Dieses inverses Wachstum kann dann auftreten, wenn das System bei einem bestimmten Abstand zwischen den Präzipitaten zum elastisch kontrollierten Wachstum übergeht und das System seine Energie durch diesen Prozeß minimieren kann [59,64].
- i) Die spannungsinduzierte langreichweitige Diffusion kann zu einer Verlagerung von Präzipitaten führen und das Wachstum von geschlossenen Schichten unterstützen. Dies kann in Zusammenhang gebracht werden mit einem stark anisotropen Präzipitatzwachstum und der Präzipitatorientierung [65].

3. Experimentelle Durchführung der Ionenstrahlexperimente

3.1. Implantation

Für die Ionenstrahlsynthese wurden Eisenatome mit Projektilenergien von 40 keV und 200 keV mit einem Hochstrom-Implanter der Firma DANFYSIK bei 350°C implantiert. Die 40 keV-Implantationen von ^{57}Fe -Atomen wurden durchgeführt, um an den sehr nahe an der Oberfläche liegenden Implantationsprofilen die hohe Empfindlichkeit der integralen Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) auszunutzen und um tiefenselektive Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (DCEMS) durchführen zu können. Mit der Energie von 200 keV und Dosen bis zu $7.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ sollten dann möglichst hohe Eisenkonzentration erreicht werden.

Aufgrund der hohen Dosen, und der damit verbundenen langen Implantationsdauern wurden bei den 200 keV-Implantationen jeweils $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ der für die Mößbauerspektroskopie notwendigen ^{57}Fe -Atome mit einer Ionenstromdichte von $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ implantiert. Zum Erreichen der hohen Gesamtdosen wurden entsprechend ^{56}Fe -Atome mit $4.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ unter den gleichen Bedingungen nachimplantiert. Um einen möglichen Einfluß der Implantationsreihenfolge auf die Phasenbildung zu untersuchen, wurde diese auch geändert.

Mit der Implantationstemperatur von 350°C sollten die Ausheilung und die Rekristallisation der strahlengeschädigten Si-Matrix sowie die Silizidbildung aktiviert werden. Die Temperatur wurde durch die ohmsche Heizung eines Kupferblocks erreicht, auf dem die Siliziumsubstrate mechanisch befestigt waren. Die Temperaturmessung erfolgte am Rande der bestrahlten Probenoberfläche mit einem Thermoelement, welches dort mit Klammern fixiert wurde. Der Druck in der Implantationskammer betrug während den Implantationen ca. $5 \times 10^{-6} \text{mbar}$.

Die verwendeten n-leitenden Silizium-Scheiben (konventionelle Wafer mit 2 Zoll Durchmesser) mit (111)-Orientierung senkrecht zur Probenoberfläche wurden zuvor naßchemisch mit H_2SO_4 , H_2O_2 und Alkohol gereinigt. Unmittelbar vor dem Einbau in die Probenkammer wurden diese nochmals für eine Minute in 10 % HF getaucht um eine dünne Oxidschicht, die sich während der zwischenzeitlichen Lagerung gebildet hatte, von der Oberfläche zu beseitigen.

Wie im Abschnitt 2.2. (Berechnung der Energieverluste) dargestellt wurde, unterscheiden sich für die beiden Projektilenergien (40 keV und 200 keV) die Beiträge von nuklearem und elektronischem Energieverlust. Da aber die Silizidbildung am Ende der Projektilbahnen zu erwarten ist, also am Ort, an dem die Eisenatome zur Ruhe kommen, kann davon ausgegangen werden, daß im Bereich der Implantationsprofile identische Bedingungen für die Phasenbildung herrschen und die gleichen Prozesse stattfinden. Diese Annahme, daß die Phasenbildung in dem untersuchten Energiebereich unabhängig von der Einschußenergie der Projektilionen ist, wird durch die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der CEMS-Phasenanalyse bestätigt, weshalb die Messungen und Spektren der Proben gemeinsam ausgewertet wurden, und alle Ergebnisse in das in Abschnitt 6.1.9. vorgestellte Modell für die Phasenbildung einfließen.

Für die Ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung wurden mit 200 keV Gesamteisdosen von $7.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ - $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur implantiert. Es wurden dabei bis zum Wert von $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ nur ^{57}Fe -Atome und entsprechend bei den höheren Gesamtdosen noch zusätzlich ^{56}Fe -Dosen implantiert. Aufgrund der Energiedeposition des Ionenstrahls erwärmten sich die Si-Substrate auf ca. 90°C .

3.2. Temperung

Um die Phasenbildung, Phasenübergänge und das Wachstum von Eisensilizidpräzipitaten zu untersuchen, wurden Temperungen im Ofen und mit Halogenlampe jeweils in Ar-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Dauer durchgeführt.

Aufgrund von vorangegangenen Untersuchungen [7-9,66-70], die einen sehr langsamen $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang von mehreren Stunden zeigten, wurden Temperzeiten bis zu 18 h bei 900°C gewählt, um den mit der Implantation erzeugten Anteil der α -Phase in die β -Phase zu überführen. Weitere Temperungen bei 900°C für eine Stunde sollten dann zeigen, ob der nukleationskontrollierte $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang in Abhängigkeit von der implantierten Präzipitatverteilung in kürzeren Zeiten erreicht werden kann. Für die Erzeugung der α -Phase wurde die Temperatur von 1150°C und die Dauer von einer Stunde gewählt.

Um zu untersuchen, ob das gewählte Temperverfahren Einfluß auf die Phasenbildung und die Veränderungen der Implantationsprofile hat, wurden weitere Temperbehandlungen mit einer Halogenlampe jeweils für 30 s bei 900°C bzw. 1150°C durchgeführt. Hierbei betrug die Aufheizphase jeweils 30 s.

3.3. Bestrahlung

Mit dem Ziel, die strahleninduzierte Phasenbildung und Phasenübergänge zu untersuchen, wurden Bestrahlungen von ausgesuchten Proben vorgenommen. Für die strahleninduzierte Kristallisation und Phasenbildung wurden die zuvor bei Raumtemperatur implantierten Proben (Dosen kleiner als $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) bei 350°C mit 500 keV Si^+ -Ionen bestrahlt. Berechnungen mit TRIM95 in Abschnitt 2.2. zeigen, daß die Si-Atome hinter dem implantierten Eisenprofil bei ca. 800 nm gestoppt und daher nicht in dieses implantiert werden.

Der Ausgangspunkt für ein weiteres Experiment war die mögliche Bildung der Hochtemperatur- α -Phase bei Temperaturen weit unterhalb von 960°C . Dabei wurde die mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei 350°C implantierte Probe mit 3 MeV und $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Si^+ Ionen bei Raumtemperatur an einem TANDETRON-Hochstromimplanter der Firma High-Voltage bestrahlt. Die Energie wurde so gewählt, daß zum einen die Projektilionen sehr weit hinter dem implantierten Eisenkonzentrationsprofil bei ca. $2.5 \mu\text{m}$ gestoppt werden (berechnet mit TRIM95, s. 2.2.). Zum anderen sollte die Energiedeposition infolge der elektronischen Wechselwirkung im Bereich des Konzentrationsprofils eine kurzzeitige und lokale Temperaturerhöhung verursachen (z.B. durch thermal spikes [71]) und dadurch die Bildung der Hochtemperatur- α -Phase auslösen.

4. Methoden zur Charakterisierung der Eisensilizide

4.1. Mößbauerspektroskopie

Im Jahre 1958 entdeckte R.L. Mößbauer die „Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung“, die heute allgemein als „Mößbauer-Effekt“ bezeichnet wird [72]. Aber erst durch zwei weitere Entdeckungen wurde der Mößbauer-Effekt für weite Bereiche der naturwissenschaftlichen Forschung interessant:

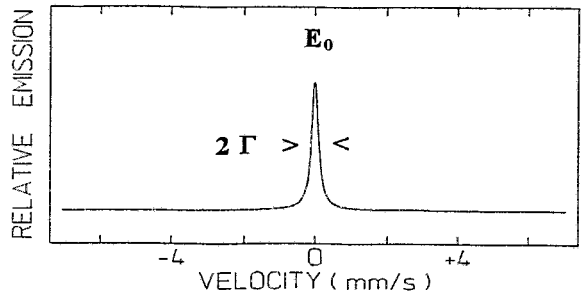
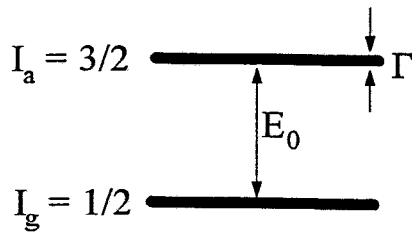
- 1.) Der Mößbauer-Effekt gestattet die Realisierung eines spektroskopischen Auflösungsvermögen bei Gamma-Absorptionsexperimenten, das zur Untersuchung der Hyperfein-Wechselwirkung ausreicht. Damit lassen sich aus der Anwendung des Mößbauer-Effekts kernphysikalische, kristalldynamische, festkörperphysikalische und chemische Informationen gewinnen.
- 2.) Während R.L. Mößbauer seine ersten Versuche mit ^{191}Ir durchgeführt hatte, fand man bald darauf mit ^{57}Fe und ^{119}Sn zwei Nuklide, die ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen und einfachere experimentelle Bedingungen erlauben. Außerdem sind diese beiden Elemente von physikalischen und chemischen Gesichtspunkten und hinsichtlich ihrer technischen Bedeutung von größerem Interesse. Obwohl man heute an etwa 45 Elementen den Mößbauer-Effekt nachgewiesen hat, wird das ^{57}Fe in den meisten aller mößbauerspektroskopischen Untersuchungen verwendet.

Die aufgeführten Umstände führten dazu, daß sich die Anwendungen des Mößbauer-Effektes zur Untersuchung von Hyperfein-Wechselwirkungen zahlenmäßig und ihrer inhaltlichen Bedeutung nach so schnell entwickelte, daß man bereits seit Anfang der 60er Jahre von der „Mößbauer-Spektrometrie“ als einer eigenständigen analytischen Methode sprechen muß. Die Anwendungen erstrecken sich über fast alle naturwissenschaftlichen Disziplinen: Physik, Chemie, Materialforschung, Metallurgie, Biologie, Medizin, Mineralogie, Metallurgie, Archäologie, u.s.w..

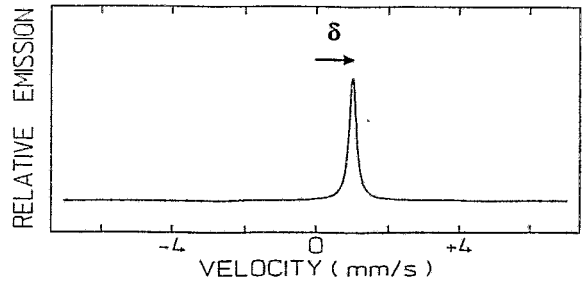
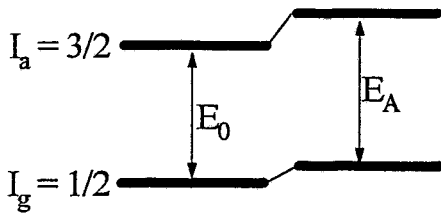
Die Hyperfein-Wechselwirkung eines Mößbauer-Sondenkerns mit seiner Umgebung führt zu Störungen der Kernniveaus, zwischen denen der rückstoßfreie Übergang erfolgt. In Abbildung 4.1. ist am Beispiel des ^{57}Fe -Atoms der Einfluß der verschiedenen Hyperfein-Wechselwirkungen auf die Kernniveaus und die dadurch entstehenden Mößbauerspektren dargestellt. In Abhängigkeit von Stärke und Art der Wechselwirkung sind signifikante Unterschiede festzustellen, die dann Rückschlüsse auf die Ursachen erlauben und somit wertvolle Informationen über die Nahordnung des Mößbauer-Sondenatoms liefern.

So gibt die Isomerieverschiebung (Monopol-Wechselwirkung) Aufschlüsse über die chemische Bindung, die Quadrupol-Wechselwirkung Aufschlüsse über chemische und kristalline Strukturparameter und die magnetische Dipol-Wechselwirkung Informationen über magnetische Eigenschaften [73]. Weitere Ursachen und Einflüsse, die zu Veränderungen der Spektren und der Hyperfein-Parameter führen können sind anhand der gewonnen Ergebnisse in Abschnitt 6.1.4.5. diskutiert.

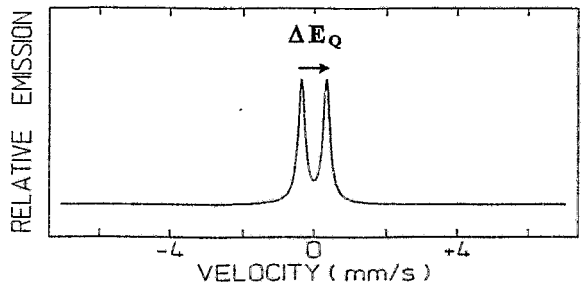
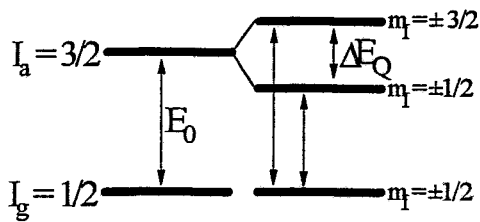
Übergang zwischen dem ungestörten Grundzustand (g) und dem angeregten Zustand (a) mit $E_0 = 14.4$ keV.



Isomerieverschiebung δ



Elektrische Quadrupolaufspaltung Δ



Magnetische Hyperfeinaufspaltung B

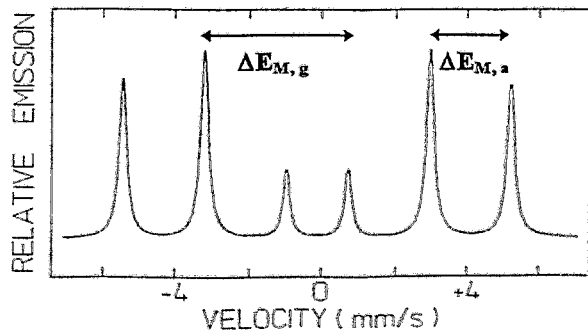
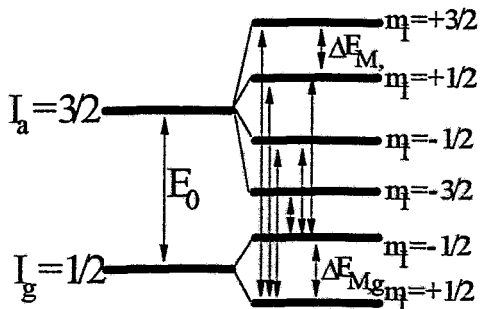


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung der Einflüsse der Hyperfein-Wechselwirkungen auf die Energieniveaus eines ^{57}Fe -Atoms und die Mößbauerspektren.

Transmission

Reflektion

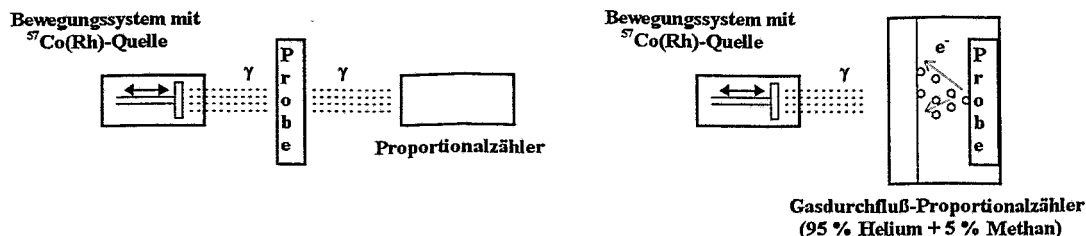


Abb. 4.2.: Schematische Darstellung der beiden spektroskopischen Anordnungen.

Die Möglichkeit zwischen verschiedenen experimentellen Anordnungen (Abb. 4.2.) zu wählen ermöglicht es, z. B. dünne Proben (Filme, Folien, Bleche,...) in Transmissions- und nicht durchstrahlbare Proben in Reflektionsgeometrie zu messen. Bei beiden Methoden macht man sich zunutze, daß der durch die γ -Quanten angeregte ⁵⁷Fe-Atomkern in den Grundzustand zurückkehrt und dabei die freiwerdende Energie wieder abgibt. Dies kann durch die Emission von γ -Strahlung in den ganzen Raum geschehen, das zu dem für Transmissionsmessungen charakteristischen Verlustspektrum führt. Oder durch die Ausnutzung des Konversionsprozesses, bei dem der angeregte Kern die Energie an die Elektronenhülle abgibt und dabei ein Konversionselektron emittiert wird [74]. Beim interessantesten und am häufigsten verwendeten Mößbauerisotop ⁵⁷Fe werden bei ca. 80 % der Kernübergänge die Energie durch den Konversionsprozeß an die kernnahen Elektronen der K-Schale übertragen und K-Konversionselektronen emittiert. Zusätzlich entstehen dabei Röntgenstrahlen und durch den Auger- und Comptoneffekt zahlreiche weitere Elektronen.

Um die Energieverschiebung der gestörten Kernniveaus detektieren zu können, wird die Quelle periodisch bewegt. Durch den Dopplereffekt kann dann die Abweichung von der ungestörten Übergangsenergie E_0 durch die Verschiebung der Resonanzlinie auf der Geschwindigkeitsskala gemessen werden.

Im folgenden soll nur noch auf die Möglichkeit der Detektion der Konversionselektronen eingegangen werden, da alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie durchgeführt wurden.

4.1.1. Integrale Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Transmissions- und der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) ist, daß die Elektronen eine sehr viel geringere Austrittstiefe besitzen als die γ -Quanten, und daher bei CEMS ca. 65 % der detektierten Konversionselektronen aus den obersten 50 nm der Probe stammen. Aufgrund der kinetischen Energie der erzeugten K-Konversionselektronen von 7.3 keV und des Energieverlustes im Absorber können diese daher nur aus einer maximalen Tiefe von ca. 300 nm zur Oberfläche gelangen und austreten.

Die CEMS-Messungen wurden mit einem Standard-Mößbauerspektrometer in Rossendorf durchgeführt, das im Rahmen dieser Arbeit im Oktober '95 neu aufgebaut wurde. Zur Detektion der Konversionselektronen wurde ein Gasdurchfluß-Proportionalzähler mit einem Helium-Methangemisch als Zählgas verwendet. Ein wichtiges Kriterium für das Auflösungsvermögen ist die Linienbreite der verwendeten Quelle. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde eine konstant beschleunigte $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle verwendet, die eine geringe Halbwertsbreite von 0.22 mm/s besitzt [75]. Die damit verbundene hohe Auflösung erlaubte, auch in den Fällen von komplizierten Phasengemischen (d.h. viele Subspektren) die Identifikation der einzelnen Komponenten.

4.1.2. Tiefenselektive Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie

Wie Bonchev et al. [76] zeigten, kann man sich den Energieverlust der Konversionselektronen auf ihrem Weg zur Oberfläche bei der tiefenselektiven Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (DCEMS) zu nutze machen. Je tiefer sich das emittierende Mößbauer-Atom im Absorber befindet, desto größer wird im Mittel der Energieverlust infolge der Streuung der Elektronen sein. Mit Hilfe eines Elektronen-Energieanalysators, der sich zwischen Absorber und Detektor befindet und nur Elektronen einer bestimmten Energie passieren läßt, ist es dann möglich Spektren aus verschiedenen Probentiefen zu erhalten [77-79]. Aufgrund der statistischen Natur der Streuprozesse kann einem Konversionselektron, das mit einer bestimmten Energie aus der Oberfläche austritt, keine scharf definierte Ursprungstiefe zugeordnet werden. Um jedoch die erwünschte Tiefeninformation zu erhalten, müssen mit berechneten Gewichtsfunktionen die gemessenen Daten entfaltet werden. Dadurch ist eine maximale Tiefenauflösung von wenigen Nanometern nahe an der Oberfläche und von 10 - 20 nm mit zunehmender Tiefe realisierbar. Die Messungen wurden mit einem Konversionselektronen-Spektrometer an der Universität Duisburg vorgenommen [80].

4.2. Augerelektronen-Spektroskopie

Die AES-Messungen wurden mit einem Scanning-Augerelektronen-Spektrometer MICROLAB 310F der Firma FISONS INSTRUMENTS durchgeführt. Die Feldemissions-Elektronenquelle ermöglichte bei 10 kV Anregungsspannung hohe Probenströme und einen geringen Durchmesser des Elektronenstrahls von minimal ca. 30 nm. Bei allen Messungen wurden die Augerlinien Fe(LMM) bei 703 eV, Si(KLL) bei 1616 eV und O(KLL) bei 507 eV mit einem hemisphärischen Sektoranalysator detektiert. Die absolute Konzentrationsbestimmung erfolgte mit Hilfe von Eichproben. Zur Orientierung der Proben und dem Auffinden der untersuchten Strukturen wurde die Sekundärelektronen-Mikroskopie (SEM) verwendet.

Zur Bestimmung von Konzentrationstiefenprofilen wurde mit 3 keV Ar^+ -Ionen mit einer Stromdichte von ca. 1 - 2 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ die Oberfläche der Proben zerstäubt. Der Ar-Strahl wurde dabei über eine Fläche mit ca. 1 mm Durchmesser gerastert. Um Textureffekte auszuschließen und einen gleichmäßigen Materialabtrag zu gewährleisten rotierten die Proben während des Zerstäubens. Bei der Detektion der Augerlinien betrug der Probenstrom 10 - 30 nA und der analysierende Elektronenstrahl hatte einen Durchmesser von 1 - 2 μm . Für die Bestimmung der Ätzraten wurden die Tiefen der Sputterkrater nach der Messung mit einem Profilometer DEKTAK 8000 bestimmt.

Die Nutzung des Spektrometers für die Scanning-Augererelektronen-Mikroskopie (SAM) gestattete es, 256 x 256 Punkte auf einer Fläche von 2 x 3 μm abzurastern und jeweils die Intensität der Augerlinien zu detektieren. Dabei ermöglichte der geringe Elektronenstrahldurchmesser von ca. 30 nm ein laterales Auflösungsvermögen, das es erlaubte, Objekte mit Ausdehnungen kleiner als 50 nm abzubilden. Die Probenströme betragen bei diesen Messungen ca. 1 nA. Tiefenabhängige Untersuchungen der lateralen Elementverteilungen konnten aufgrund der Größe und Form der Sputterkrater nach verschiedenen Sputterzeiten vorgenommen werden.

5. Si-Fe-System

5.1. Das Phasendiagramm des Si-Fe-Systems

Wie im dargestellten Ausschnitt des Gleichgewichtsphasendiagrammes [81] in Abbildung 5.1. ersichtlich ist, existieren ein Monosilizid ($\epsilon\text{-FeSi}$) und auf der siliziumreichen Seite zwei Eisendisilizide ($\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-FeSi}_2$). Mit dem Fe/Si-Verhältnis von 1:1, ist das metallische Monosilizid $\epsilon\text{-FeSi}$ zu finden, das bis zu der Temperatur von 1410°C stabil ist. Mit dem exakten stöchiometrischen Verhältnis von 1:2, existiert das $\beta\text{-FeSi}_2$, das bis 960°C thermodynamisch stabil ist. Bei höheren Temperaturen entsteht dann das $\alpha\text{-FeSi}_2$, das aufgrund einer variierenden Anzahl von Eisenfehlstellen unterstöchiometrische Fe/Si-Verhältnisse aufweist. Bei weiter zunehmendem Siliziumanteil sind keine stabilen Eisensilizide mehr im Phasendiagramm vorhanden und für sehr geringe Fe-Konzentrationen sind die Eisenatome auf Zwischengitterplätzen im Si-Gitter verteilt.

Auf das Fe_3Si mit D0_3 -Struktur (nicht dargestellt im abgebildeten Konzentrationsbereich) soll aufgrund der schon in ausreichendem Maße erfolgten Charakterisierung mittels der Mößbauerspektroskopie [82-84], und der fehlenden Bedeutung für die hier durchgeführten Untersuchungen nicht weiter eingegangen werden.

Da im Verlauf der letzten Jahre der Einsatz moderner Depositionstechniken und Ionenstrahlverfahren die Erzeugung von metastabilen Phasen ermöglichte, sind in Abbildung 5.2. in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Temperatur die Existenzbereiche solcher Phasen dargestellt [85,86]. Hierbei wird deutlich, daß durch das Phänomen des pseudomorphen Wachstums eine Vielzahl von metastabile Phasen entstehen kann, die nur aufgrund von Oberflächeneffekten energetisch stabil sind und daher nur als dünne Schichten oder kleine Präzipitate existieren können.

Das pseudomorphe Wachstum wurde bisher an verschiedenen Systemen beobachtet, wie z.B. dem $\alpha\text{-Sn}$ auf InSb [87], dem CoSi_2 und GaAs [88]. Zur Beschreibung des epitaktischen Wachstums von pseudomorphen Schichten und Präzipitaten muß die Theorie von Frank und van der Merwe¹ [89] um den Bereich des nichtlinearen Wachstums erweitert werden. Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat a und Übergitter b entstehen Scherspannungen, die zu einer Änderung der Energiebilanz und damit zur bevorzugten Bildung einer pseudomorphen Phase führen können.

¹ Zweidimensionales Schichtwachstum, bei dem keine neue Monolage wachsen kann, solange nicht die wachsende Monolage vollständig aufgefüllt ist.

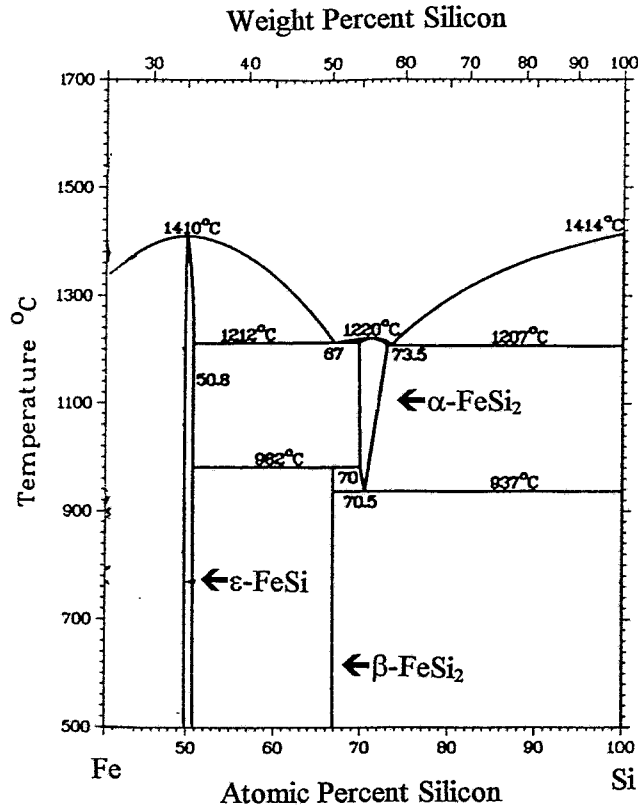


Abb. 5.1.: Ausschnitt aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm des Si-Fe-Systems nach Masalski [81].

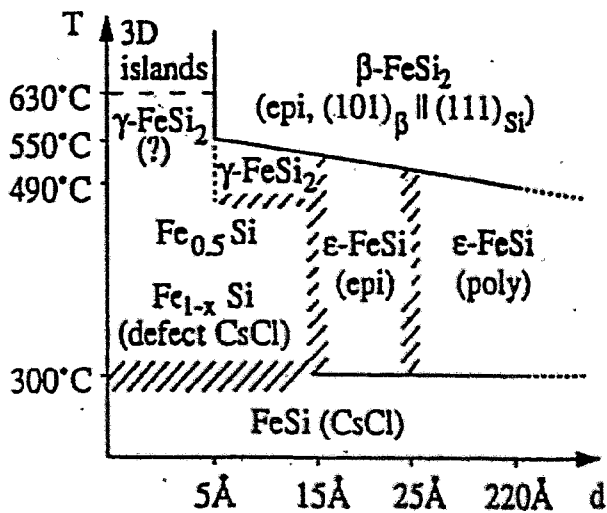


Abb. 5.2.: Darstellung der Existenzbereiche der verschiedenen Eisensilizidphasen in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Temperatur nach Onda et al. [85].

Für die quantitative Beschreibung wird hierbei der Begriff der Gitterfehlpassung $f = (b - a)/a$ eingeführt, der ein Maß für die Kompatibilität des Übergitters zum Substrat ist. D.h., eine geringe Gitterfehlpassung zeigt an, daß sich die Gitterkonstanten nur gering unterscheiden und daher ein kohärentes Wachstum möglich ist. Oberhalb einer kritischen Schichtdicke bzw. Präzipitatgröße ist dann die gespeicherte Spannungsenergie so groß, daß der Übergang zu einer anderen Phase energetisch günstiger ist und der Phasenübergang das kohärente Wachstum beendet. Dabei kann es zur Ausbildung von Versetzungen in der Matrix kommen. Die Theorie, die diesen strukturellen Übergang von epitaktischen Übergittern beschreibt, wurde von Bruinsma et al. [90] entwickelt.

Für das Si-Fe-System ist die geringe Löslichkeit der Eisenatome im Silizium (0.005 at.% unterhalb 1300°C [91]) und deren große Mobilität [92] für die weitere Betrachtung der Implantationsexperimente von entscheidender Bedeutung. Die hohe Beweglichkeit der gelösten Fe-Atome mit einem thermischen Diffusionskoeffizient von $D_0 = 6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ und einer Aktivierungsenergie von $E_a = 84 \text{ kJ/mol}$ erlaubt in Abhängigkeit von der Temperatur eine sehr schnelle und langreichweitige Diffusion.

5.2. Implantation von Eisen in Silizium

Erste Implantationen von sehr geringen Eisendosen in Silizium und die Charakterisierung des implantierten Zustandes mit der Mößbauerspektroskopie wurden von G.D. Sprouse et al. 1968 mit CRIME (Coulomb recoil implantation Mössbauer effect) durchgeführt [93]. Weitere Untersuchungen von Schwalbach et al. mit der In-beam-Mößbauerspektroskopie ($1 \times 10^{11} \text{ Fe/cm}^2$) zeigten, daß im Temperaturbereich von 300 K bis 1500 K die thermischen Diffusion von Eisenatomen über die Zwischengitterplätze des Siliziumkristalls erfolgt [94].

Die Möglichkeit mit höheren Dosen auch größere Eisenkonzentrationen in einer Si-Matrix zu erzeugen, nutzten erstmals B.D. Sawicka und J.A. Sawicki aus, die bei Raumtemperatur Eisenatome mit verschiedenen Energien (z.B. 70 keV, $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ca. 0.5 Fe at.%) implantierten [95-103]. Dabei wurde festgestellt, daß schon mit geringen Dosen die Amorphisierung des Siliziums erreicht wird und die Mößbauerspektren, die ein breites, symmetrisches Dublett zeigen, gaben zu der Deutung Anlaß, daß mit der zunehmenden Konzentration eine Agglomeration von Eisenatomen bzw. Clusterbildung stattfindet. Die dabei sich ausbildende Nahordnung sollte dann zu der beobachteten Abnahme der Quadrupol-Aufspaltung und der nahezu unveränderten Isomerieverschiebung führen. Die Phasenbildung des α -, β -FeSi₂ oder ϵ -FeSi konnte aber nicht festgestellt werden.

Das wachsende Interesse an dem halbleitenden β -FeSi₂ und dessen mögliche Anwendung in der Mikroelektronik war in den letzten Jahren die Ursache für die verstärkten Anstrengungen und systematische Untersuchungen. So wurden zunächst mit den verschiedensten Depositionsverfahren dünne β -FeSi₂ Schichten hergestellt und die kristallographischen und elektronischen Eigenschaften [104-110] bestimmt. Unwesentlich später erfolgte dann die Herstellung von vergrabenen Schichten der β -Phase in Si-Substraten mit der Ionenstrahl synthese (IBS). Hierbei zeigte sich, daß für die Silizidbildung eine erhöhte Implantationstemperatur die Voraussetzung ist [111-117]. Aufgrund der Nichtgleichgewichtsbedingungen während der Implantation wurde auch die Bildung der Hochtemperatur- α -Phase beobachtet, die im Anschluß durch einen thermisch induzierten Phasenübergang in das β -FeSi₂ überführt werden kann [7,8].

Die weitere Motivation war dann, geschlossene und epitaktische Schichten mit scharfen Grenzflächen für einfache elektronische Bauteile herzustellen. Hierbei offenbarten sich die Schwierigkeiten, die durch die Kristallstruktur und die große Gitterfehlانpassung der β -Phase zur Si-Matrix verursacht werden [9].

Ein weiteres Verfahren, die ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung (ion beam induced epitaxial crystallization: IBIEC) wird zunehmend eingesetzt, um die Phasenbildung und deren Mechanismen zu untersuchen. Ein Schwerpunkt ist dabei die Erzeugung des pseudomorphen γ -FeSi₂, das in Form von kleinen Präzipitaten in der Si-Matrix vorliegt [118-122].

5.3. Eigenschaften der Eisensilizidphasen

Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird auf die Eigenschaften der untersuchten Eisensilizidphasen (s. Tab. 5.I.) näher eingegangen, wobei besonderen Wert auf den Zusammenhang zwischen den strukturellen Besonderheiten der jeweiligen Phase und deren Mößbauerspektrum gelegt wird. Zudem ist der aktuelle wissenschaftliche Erkenntnisstand dargestellt und in Beziehung gesetzt zu dem regen Gedankenaustausch, der im Augenblick in der Literatur stattfindet.

Tab. 5.I: Struktur, Gitterparametern und Eigenschaften der Eisensilizidphasen.

Phase	Struktur	Gitterparameter (nm)			Eigenschaften	
		a	b	c	stabil	
β -FeSi ₂	orthorhombisch	0.986	0.779	0.783	< 960°C	halbleitend
α -FeSi ₂	tetragonal	0.695		0.509	> 960°C	metallisch
γ -FeSi ₂	CaF ₂ , kubisch	≈0.543			< 700°C metastabil	metallisch
amorphes FeSi ₂	CsCl	≈0.27			≈ 500°C metastabil	-----
ϵ -FeSi	CsCl, kubisch	0.45			< 1410°C	metallisch

5.3.1. β -FeSi₂

Das unterhalb 960°C thermodynamisch stabile β -FeSi₂ wurde 1956 von Abrikosov erstmalig erzeugt und die halbleitende Eigenschaft nachgewiesen [123]. Als dünne Schichten kann diese Phase mit den verschiedensten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. der Molekularstrahl-Epitaxie (MBE: molecular beam epitaxy) [124-136], der Festphasen-Epitaxie (SPE: solid phase epitaxy) [137-144], der ionenstrahlinduzierte-Schichtabscheidung (IBAD: ion beam assisted deposition) [145,146] und der Ionenstrahlsynthese [7,8,66-70,147-166]. Ebenso ist die Herstellung der β -Phase als Volumenmaterial mit metallurgischen Verfahren möglich [167-172]. Aktuelle Ergebnisse zeigen, daß das β -FeSi₂ auch als Einkristall mittels des chemischen Gasphasentransports hergestellt werden kann [173,174].

Nach theoretischen Berechnungen von Christensen [175] entsteht die orthorhombische Struktur durch die Verzerrung eines kubischen CaF₂-Gitters, weshalb das β -FeSi₂ auch als eine Modifikation des pseudomorphen und metastabilen γ -FeSi₂ angesehen werden kann. Durch die Gitterstörung entsteht aufgrund des Jahn-Teller-Effektes eine direkte Bandlücke mit einer Energie von 0.85 eV.

Im komplizierten orthorhombischen Kristallgitter mit 48 Atomen in der Einheitszelle [176] ist jedes Fe-Atom 8-fach koordiniert und von acht Si-Atomen umgeben. Die Si-Atome befinden sich innerhalb eines verzerrten Tetraeders mit vier Fe-Atomen an den Ecken, wogegen die zwei existierenden Fe-Gitterplätze jeweils von verzerrten Si-Kuben umgeben sind. Die dadurch entstehende elektrische Ladungsverteilung führt zu unterschiedlichen elektrischen Feldgradienten an den Orten der gleichbesetzten Eisenplätze und damit zu einer Quadrupol-Wechselwirkung. Es erfolgt daher die Aufspaltung des angeregten Kernniveaus der Fe Atome und zwei Quadrupoldoublets mit gleichen relativen Flächenanteilen erscheinen im Mößbauerspektrum (Abb. 5.1.). Ebenfalls kann festgestellt werden, daß wegen der sehr ähnlichen Umgebungen der beiden Eisenplätze die Beträge der Quadrupolaufspaltungen in Tabelle 5.II. nur gering voneinander abweichen. Die Isomerieverschiebungen, die im wesentlichen durch die Elektronendichte und damit durch die mittleren Fe-Si-Abstände (Fe_I mit 0.234 - 0.239 nm und Fe_{II} mit 0.233 - 0.244 nm [176]) bestimmt sind, zeigen aufgrund der fast gleichen Abstände ebenfalls nur einen geringen Unterschied (Tab. 5.II.).

Tab. 5.II.: Literaturwerte der Hyperfein-Parameter (in mm/s) für das β -FeSi₂ nach Wandji [168], das α -FeSi₂ nach Helgason [171] und Wertheim [178] für das ε -FeSi.

	β -FeSi ₂	α -FeSi ₂	ε -FeSi
δ^a_I	0.13	0.23	0.283
Δ_I	0.40	0.47	0.495
δ^a_{II}	0.11	0.26	-----
Δ_{II}	0.44	0.73	-----

^{a)} Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sind alle Werte der Isomerieverschiebungen δ bezüglich des α -Fe angegeben.

Die unterschiedlichen Intensitäten der Einzellinien eines jeden Quadrupoldoublets in Abbildung 5.1. sind auf eine Textur zurückzuführen. Ergebnisse aus winkelabhängigen CEMS-Messungen an einer mit MBE auf Si(001) deponierten kristallinen β -FeSi₂-Schicht mit Rotationsdomänen zeigen, daß der Quadrupolaufspaltung des ersten Eisenplatzes ein negatives Vorzeichen zugeordnet werden muß [75]. Dies bedeutet, daß die beiden V_{ZZ} -Komponenten der elektrischen Feldgradienten antiparallel ausgerichtet sind. Untersuchungen von Fanciulli et al. [134] bestätigen diesen Befund, nehmen aber die Zuordnung der Einzellinien zu den Quadrupoldoublets in einer anderen Weise vor. Messungen an texturierten Proben, die mittels der Ionenstrahlsynthese hergestellt wurden, werden in dieser Arbeit vorgestellt und sollen weiteren Aufschluß über den augenblicklich diskutierten Sachverhalt liefern.

5.3.2. α -FeSi₂

Im Gegensatz zum halbleitenden β -FeSi₂ ist das α -FeSi₂ metallisch [179] und im thermodynamischen Gleichgewicht stabil zwischen 967°C und 1223°C [180]. Die tetragonale Struktur besitzt Gitterkonstanten von $a = b = 0.2695$ nm und $c = 0.509$ nm und die Gitterpositionen befinden sich bei: $Fe[000]$, $Si_I[0.5, 0.5, z]$ und $Si_{II}[0.5, 0.5, \bar{z}]$ mit $z = 0.27 - 0.28$ [181-183]. Die Einheitszelle enthält ein Fe- und zwei Si-Atome, wobei jedes Fe-Atom acht Si-Atome in einem Abstand von 0.235 nm als nächste Nachbarn an den Eckpunkten eines Quaders hat. Vier Fe-Atome sind als übernächste Nachbarn in der zweiten Fe-Koordinationssphäre vorhanden [183].

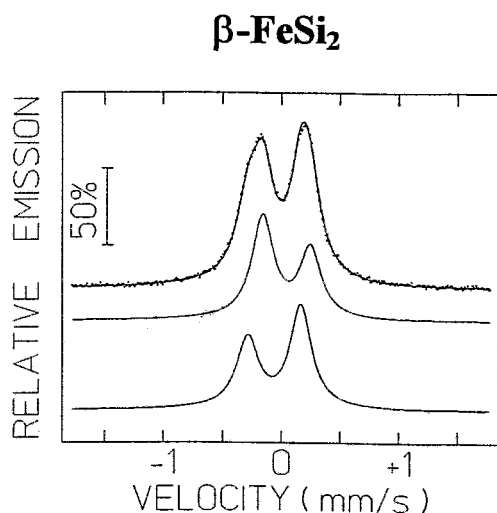


Abb. 5.1.: CEM-Spektrum des β -FeSi₂. Deutlich sind die den beiden Eisenplätzen zugeordneten Quadrupoldoublets zu erkennen. Die unterschiedlichen Intensitäten der Einzellinien eines jeden Quadrupoldoublets ist auf die Textur zurückzuführen, die bei dieser Probe vorliegt.

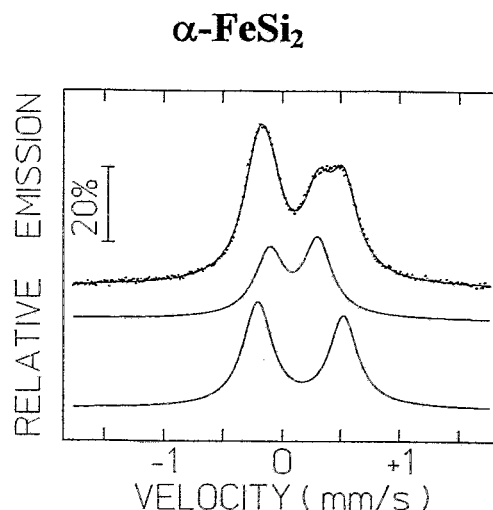


Abb. 5.2.: CEM-Spektrum des α -FeSi₂. Die zwei Quadrupoldoublets können auf die unterschiedlichen Umgebungen der Eisenatome zurückgeführt werden: Fe-Atome mit keiner oder mit einer Fe-Fehlstelle in der nächsten Fe-Koordinationssphäre. Wie in Abbildung 5.1. für das β -FeSi₂ zeigen die beiden Quadrupoldoublets aufgrund einer Textur unterschiedliche Intensitäten der Einzellinien.

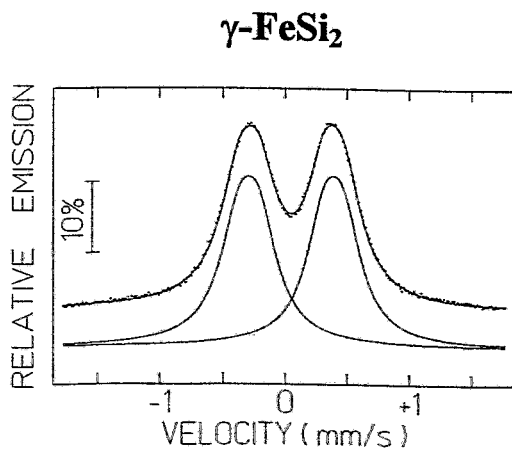


Abb. 5.3.: CEM-Spektrum des γ -FeSi₂. Das CEM-Spektrum wurde mit zwei Quadrupoldoublets ausgewertet. Aufgrund der geringen Quadrupolaufspaltungen sind die Quadrupoldoublets nicht aufgelöst und erscheinen daher als breite Einzellinien.

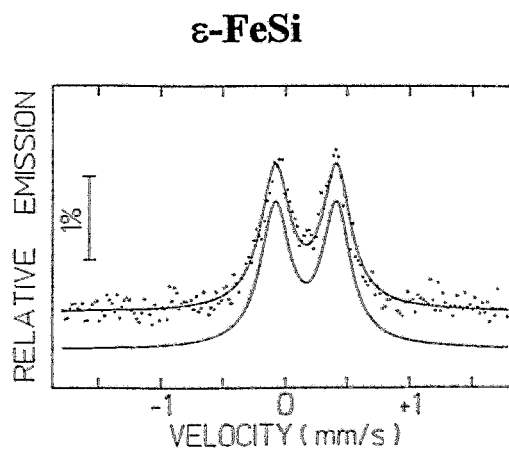


Abb. 5.4.: CEM-Spektrum des ϵ -FeSi. Die Verringerung der Punktsymmetrie verursacht die Quadrupolaufspaltung der Einzellinie, die für die kubische Struktur zu erwarten wäre.

Die tetragonale Struktur der α -Phase besitzt einen elektrischen Feldgradienten am Gitterplatz der Eisenatome, das zu der im Mößbauerspektrum (Abb. 5.2.) beobachtbaren Quadrupolaufspaltung führt. XRD-Messungen zeigen, daß die α -Phase unterstöchiometrisch ist und der Anteil der Fe-Fehlstellen in einem Bereich von 13 - 23 % [181-183] bzw. 8.7 - 16.2 % [184] liegen kann. Dies führt dazu, daß die Beschreibung des Mößbauerspektrums gegenwärtig auf die unterschiedlichsten Weisen vorgenommen werden und in der Literatur eine rege Diskussion herrscht.

Das bisher als allgemein richtig anerkannte Modell sieht - ohne aber eine ausreichende Erklärung für die Ursache zu geben - für die vollständige Beschreibung des Spektrums zwei Quadrupoldoublets vor [171]. In vorhergehenden Arbeiten wurde dagegen eine Verteilung von Quadrupolaufspaltungen für die Auswertung des Spektrums verwendet [169], aber aufgrund des damaligen Kenntnisstandes konnten keine zutreffenden Aussagen über die Ursachen der Spektrenform der α -Phase gemacht werden. Als eine Weiterentwicklung kann der in den aktuellen Arbeiten von Fanciulli et al. vorgestellte Ansatz angesehen werden [135]. Wie dort dargestellt ist, konnte das CEM-Spektrum mit den zwei Quadrupoldoublets nicht zufriedenstellend ausgewertet werden. Unter Berücksichtigung des variierenden Anteils an Eisenfehlstellen wurden daher n verschiedenen Fe-Fehlstellen-Konfigurationen im Fe-Untergitter eingeführt. Jede dieser Konfigurationen besitzt eine charakteristische Isomeriewerschiebung und Quadrupolaufspaltung, und die jeweilige Häufigkeit ihres Auftretens führt zu unterschiedlichen relativen Flächenanteilen der Subspektren. Für das Spektrum, das an einer dünnen Schicht (4 nm auf Si(111), MBE, 630°C Substrattemperatur) aufgenommen wurde, muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß Oberflächeneffekte nicht mehr vernachlässigbar sind und Veränderungen der Spektrenform auftreten können. Der mit diesem Ansatz bestimmte Fe-Fehlstellenanteil beträgt ca. 3 % und ist somit deutlich geringer als die Werte, die mit XRD-Messungen bestimmt wurden.

Ein eigenes Modell, das von der Kristallstruktur und einem Fe-Fehlstellenanteil von weniger als 10 % ausgeht, führt zu zwei Quadrupoldoublets im Spektrum. Diese sind auf die unterschiedlichen Umgebungen der Eisenatome zurückzuführen: Zum einen Fe-Atome mit keiner und zum anderen mit einer Fe-Fehlstelle in der nächsten Fe-Koordinationssphäre. Die dadurch unterschiedlichen Elektronendichten und elektrischen Feldgradienten sind dann der Grund für die stark abweichenden Hyperfein-Parameter der zwei Quadrupoldoublets. Die Zuordnung der Einzellinien zu den beiden Quadrupoldoublets erfolgt wie bei Helgason et al. [171], das zu einer guten Übereinstimmung der berechneten Hyperfein-Parameter mit den Werten in Tabelle 5.II. führt. Aufgrund der variierenden Fehlstellenkonzentration sind unterschiedliche relative Flächenanteile der beiden Quadrupoldoublets (A_I und A_{II}) zu erwarten. Die Berechnung des Fe-Fehlstellenanteils (n/n_0) anhand der relativen Flächenanteile im Spektrum ergibt: $n/n_0 = (6[A_I/A_{II} + 7/6])^{-1}$. Eine Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang mit dem hier vorgestellten Modell ist in Abschnitt 6.1.4.4. vorgenommen.

5.3.3. γ -FeSi₂

Nach der theoretischen Vorhersage der möglichen Existenz des pseudomorphen γ -FeSi₂ [175], konnte diese Phase mit Kalziumfluoritstruktur (CaF₂) als dünne Schicht mit der Molekularstrahl-Epitaxie erzeugt werden [124,129,185-193]. Ebenso gelang es dann mit anderen Schichtabscheideverfahren, wie z.B. der Festphasen-Epitaxie [194] oder der Flüssigphasen-Epitaxie [195], dünne Schichten der γ -Phase herzustellen. Mit dem IBIEC-Prozeß (ion beam induced epitaxial crystallization) gelang es Lin et al. [156] erstmalig, die pseudomorphe Phase in Form von kleinen Präzipitaten mit einem Ionenstrahlverfahren zu

erzeugen. Die Anzahl der Publikationen, die sich seitdem mit der Herstellung dieser Phase mit dem IBIEC-Prozeß befaßten, zeigt, daß dies ein aktuelles Forschungsgebiet ist und noch viele offene Fragen bestehen [118-122,156-159,162,163].

Der Nachweis und die strukturelle Charakterisierung des γ -FeSi₂ erfolgen dabei in den meisten Fällen mit der Transmissionselektronen-Mikroskopie und Elektronenbeugung, die direkt an den kleinen Präzipitaten vorgenommen werden. Gegenwärtig existieren nur wenige Arbeiten, in denen die Untersuchung des γ -FeSi₂ mit der Mößbauerspektroskopie erfolgte [120-122,133,135,136].

Da die kubische CaF₂-Struktur des γ -FeSi₂ nur eine sehr geringe Gitterfehlpassung zum Si-Substrat aufweist, kann diese Phase energetisch begünstigt als dünne pseudomorphe Schicht und als kleine Präzipitate existieren. Der Gitterplatz des Eisens ist von acht Si-Atomen in einem Abstand von $a_0(3/4)^{1/2}$, sechs Fe-Fehlstellen bei $a_0/2$ und zwölf Fe-Atomen bei $a_0(3)^{1/2}$ umgeben. Wegen der kubischen Symmetrie existiert kein elektrischer Feldgradient am Ort der Eisenplätze. Erstaunlicherweise und entgegen der zu erwartenden Einzellinie sind aber im CEM-Spektrum in Abbildung 5.3. zwei breite Einzellinie vorhanden. Zur Zeit werden drei Modelle diskutiert, die diese unerwartete Spektrenform zu erklären versuchen, und die im folgenden vorgestellt werden:

- 1.) Entsprechend der Vorhersage von Christensen [175] sollte diese Phase metallische Eigenschaften haben und damit ein magnetischen Moment besitzen, welches die Aufspaltung der Einzellinie verursacht.
Eine mit MBE hergestellte 2.1 nm dünne Schicht der γ -Phase wurde von Fanciulli et al. mit CEMS untersucht (Spektren in [133] und [135] sind identisch). Die Auswertung des Spektrums führte zu einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.15$ mm/s und einem magnetischen Moment von $H/H_{Fe} = 0.08(1)$. Neuere Mößbauer-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (4 K) zeigen jedoch, daß kein magnetisches Moment vorhanden [120] und dieser Ansatz somit hinfällig ist.
- 2.) Das CEM-Spektrum wurde mit einer Verteilung von Quadrupolaufspaltungen ausgewertet, die der Existenz von verschiedenen Umgebungen der Eisenatome entsprechen [121,122].
Die Spektren wurden an einer mit dem IBIEC-Prozeß hergestellten Probe gemessen und mit dem obigen Ansatz ausgewertet. Der beste Fit wurde erhalten mit einer breiten Quadrupolverteilung mit der häufigsten Quadrupolaufspaltung $\Delta^{max}_{QS} = 0.570$ mm/s und einer Halbwertsbreite von $\sigma_{QS} = 0.523$ mm/s. Ebenfalls wurde eine schmale Verteilung der Isomerieverschiebung zugelassen, die aber um den mittleren Wert von 0.206 mm/s nur gering variiert.
- 3.) Ein weiteres Modell, das in der Veröffentlichung [135] vorgestellt wurde, geht vom Strukturmodell nach A. Svane und N.E. Cristensen aus. Das Mößbauerspektrum zeigt demzufolge zwei Einzellinien, die auf zwei Eisenplätze mit jeweils kubischer Umgebung zurückgeführt werden. Hierbei handelt es sich um den normalen Gitterplatz und um einen Zwischengitterplatz, auf dem sich die Eisenatome befinden. Damit das stöchiometrische Fe/Si-Verhältnis von 1:2 erreicht wird, sind im Gitter 50% Eisenfehlstellen vorhanden, die gleich auf die beiden Eisenplätze verteilt sind, und somit zu gleichen relativen Flächenanteilen der beiden Einzellinien im Mößbauerspektrum führen.

Da das γ -FeSi₂ nur in der Form von dünnen Schichten oder kleinen Präzipitaten vorliegt, ist der Anteil der Fe-Atome in der Grenzschicht zur Si-Matrix im Vergleich zur Anzahl der Fe-Atome im Präzipitativolumen groß. Störungen des Silizidgitters, die zur Entstehung eines elektrischen Feldgradienten in der Grenzschicht führen, sind daher nicht mehr vernachlässigbar und die Quadrupol-Wechselwirkung verursacht dann die geringe Aufspaltung der beiden Einzellinien. Wegen der geringen Werte sind die beiden Quadrupoldoublets allerdings nicht aufgelöst und werden vom Betrachter nur als breite Einzellinien im Spektrum wahrgenommen.

5.3.4. Fe_{0,5}Si

Eine ausführliche Untersuchung des Fe_{0,5}Si ist in der Dissertation von N. Onda [85] zu finden. Die Struktur besitzt 50 % Fe-Fehlstellen, die statistisch im CsCl-Gitter verteilt sind, weshalb unterschiedliche Umgebungen der Eisenatome existieren. Als erste Näherung für die Auswertung des Mößbauerspektrums wird nach Fanciulli et al. [133,135], vergleichbar zur α -Phase, eine Anzahl von n Fe-Fehlstellen in der benachbarten Fe-Koordinationssphäre eingeführt. Diese verschiedenen Konfigurationen werden mit sieben ($n = 0, \dots, 6$) Unterspektren berücksichtigt. Unter Vernachlässigung von Beiträgen höherer Fe-Koordinationssphären, sollte für $n = 0$ und $n = 6$ die Symmetrie zu keiner Quadrupolaufspaltung führen, wohingegen in allen anderen Fällen Quadrupolaufspaltungen vorhanden sind. Das in beiden Veröffentlichungen gezeigte CEM-Spektrum ist identisch, wurde aber in der älteren Arbeit nur mit drei Subspektren ausgewertet.

5.3.5. Fe-Atome im kristallinen Silizium

Wie schon in Abschnitt 5.2. ausgeführt wurde, befinden sich bei sehr geringen Konzentrationen die Eisenatome auf Zwischengitterplätzen im Silizium und die Mößbauerspektren zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur jeweils ein asymmetrisches Dublett [94]. Bis 570 K kann die Auswertung mit einer Einzellinie und einem symmetrischen Quadrupoldublett vorgenommen werden. Bei Raumtemperatur (300 K) sind die Hyperfein-Parameter: $\delta = 0.84(1)$ mm/s, $\Gamma = 0.48(1)$ mm/s für die Einzellinie und $\delta = 0.23(1)$ mm/s, $\Delta = 0.83(1)$ mm/s und $\Gamma = 0.74(2)$ mm/s für das Dublett.

5.3.6. ϵ -FeSi

Das ϵ -FeSi ist bis 1410°C thermisch stabil und besitzt metallische Eigenschaften. Die kubische CsCl-Struktur besitzt eine Gitterkonstante von 0.45 nm und die Einheitszelle enthält 4 Fe- und 4 Si-Atomen. An den Eisenplätzen herrscht eine trigonale Symmetrie, weshalb die Fe-Atome ein Si-Atom als nächsten Nachbarn in 0.229 nm Entfernung, drei zweite Si-Nachbarn in 0.236 nm und drei dritte Si-Nachbarn in 0.253 nm haben [196]. Diese niedrige Punktsymmetrie verursacht die im Mößbauerspektrum (Abb. 5.4.) auftretende Quadrupolaufspaltung mit $\delta = 0.283$ mm/s und $\Delta = 0.495$ mm/s [178], bzw. $\delta = 0.26$ mm/s und $\Delta = 0.51$ mm/s nach [171].

Neueste CEMS-Untersuchungen an polykristallinen Schichten zeigen eine Veränderung der Spektrenform in einem äußeren Magnetfeld bzw. wenn mechanischen Spannungen in der Schicht erzeugt werden [136], woraus Rückschlüsse auf die Struktur dieser Phase gewonnen werden können. Die erstmalige Erzeugung dieser Phase mittels Ionenimplantation (600 keV, 1×10^{18} cm⁻², 430 K) gelang Müller et al. [115-117].

5.3.7. FeSi

Wie bei den Disiliziden existiert auch beim Monosilizid eine pseudomorphe Phase, die mit SPE (solid phase epitaxy) von Känel et al. im Jahre 1992 erstmals erzeugt wurde [129]. Die kubische CsCl-Struktur des FeSi mit einer Gitterkonstante von 0.277 nm und die geringe Gitterfehlpassung von + 2.5 % zum Si(111)-Substrat [131] ermöglichen es, daß diese Phase als dünne Schicht existieren kann. Degroote et al. gelang die Deposition einer dünnen FeSi-Schicht mit MBE auf MgO(100) und die Aufnahme eines Mößbauerspektrums, das aufgrund der kubischen Struktur eine Einzellinie mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.26(2)$ mm/s zeigt [127]. Ebenso konnte die Phase auch durch die Ionenimplantation erzeugt und mit der Mößbauerspektroskopie nachgewiesen werden [197].

6. Resultate und Diskussion

6.1. Ionenstrahlsynthese

Wie schon in Abschnitt 3.1. im Detail dargestellt wurde, sind im Dosisbereich von 2×10^{15} bis $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ^{57}Fe -Atome in n-leitendes Si(111) mit 40 keV, und $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bis $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ mit 200 keV bei 350°C implantiert worden. Dabei sollte die Silizidbildung in einem möglichst großen Eisenkonzentrationsbereich mit der integralen und der tiefenselektiven Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie untersucht werden.

Mit den anschließenden Temperungen im Ofen und mit Halogenlampe bei 900°C und 1150°C sollten die durch die Implantation bei 350°C erzeugten Phasengemische in das α - bzw. β -FeSi₂ überführt werden. Ebenso wurde eine Bestrahlung einer implantierten Probe vorgenommen, um strahlungsinduzierte Effekte zu untersuchen.

6.1.1. Berechnung der Implantationsprofile

Die Konzentrationsprofile wurden analytisch mit dem Programm PROFILE berechnet [34], sowie mit TRIM95 [15] und TRIDYN [35] simuliert. Die mit PROFILE bestimmten Werte für die mittleren projizierten Reichweiten R_p der Projektionen, die projizierten Standardabweichungen ΔR_p , der maximalen Eisenkonzentrationen sind in Tab. 6.I. für die mit 40 keV und 200 keV implantierten Proben aufgeführt.

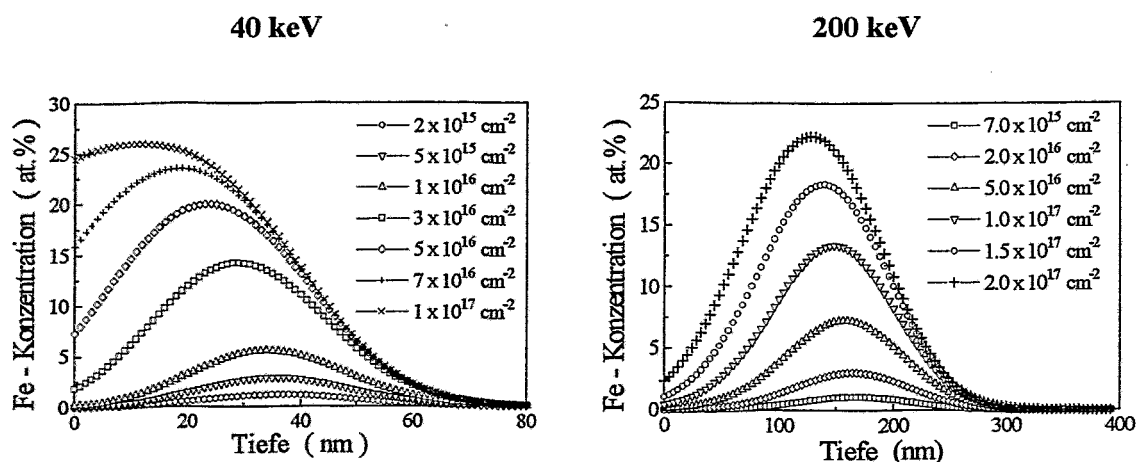


Abb. 6.1.: Mit PROFILE berechnete Eisenkonzentrationsprofile.

Die in Abbildung 6.1. gezeigten Eisenkonzentrationsprofile der mit 40 keV implantierten Proben sind bei den geringsten Dosen vergraben und weisen nur einen sehr geringen Verlust der implantierten Dosis auf. Bei den höchsten Dosen reichen die Profile aufgrund des Zerstäubens mit dem verwendeten Zerstäubungskoeffizienten von $Y = 2.69$ bis an die Oberfläche und der Gleichgewichtszustand zwischen Materialab- und -Eintrag ist erreicht. Die in der Probe verbleibende Dosis beträgt bei der höchsten Dosis nur 70 %.

Für die mit 200 keV implantierten Proben zeigen die mit dem Zerstäubungskoeffizienten von $Y = 1.96$ berechneten Konzentrationsprofile (nicht alle gezeigt) das gleiche Verhalten. Für Dosen kleiner als $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ entstehen gaußförmige Profile, wogegen bei höheren Dosen das Zerstäuben an Bedeutung gewinnt und die Sättigungskonzentration bei der Dosis von $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ erreicht wird.

Tab. 6.I: Durch PROFILE-Berechnung bestimmten Werte der mittleren projizierten Reichweiten R_p der Projektionen (bzw. Schwerpunkt der Verteilung bei hohen Dosen), der projizierten Standardabweichungen ΔR_p (bzw. Halbwertsbreite bei der maximalen Fe-Konzentration) und der maximalen Eisenkonzentrationen für die mit 40 keV und 200 keV implantierten Proben (s. auch Abschnitt 6.2.: Proben, die bei Raumtemperatur implantiert wurden).

Dosis	R_p (nm)	ΔR_p (nm)	max. Fe-Konz. (at.%)
40 keV Implantationsenergie			
$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	37	27	1.2
$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	36	27	2.8
$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	35	28	5.5
$3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	29	30	14.2
$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	24	34	20.0
$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	18	40	23.5
$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	13	45	26.0
200 keV Implantationsenergie			
$7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	168	101	1
$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	164	101	3
$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	156	103	7
$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	150	129	14
$1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	140	113	18
$2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	128	119	22
$3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	120	150	30
$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	90	170	38
$7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	70	166	44

Für die Dosis von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ sind in Abbildung 6.2. die TRIDYN-Simulation und das mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmte Konzentrationsprofil gezeigt. Für die Profilform, die mittlere projizierte Reichweite und die maximale Eisenkonzentration kann dabei eine gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment festgestellt werden. Desweiteren kann gezeigt werden, daß das zuerst implantierte ^{57}Fe -Profil sich infolge des Durchmischens während der Nachimplantation mit ^{56}Fe nur sehr gering verbreitert. Daher kann für die CEMS-Phasenanalyse geschlossen werden, daß die Implantationsreihenfolge keinen Einfluß auf die detektierte Phasenzusammensetzung haben sollte. Ebenso kann trotz der hohen Mobilität der Eisenatome in der Si-Matrix bei der erhöhten Implantationstemperatur von 350°C keine Verbreiterung der gemessenen Profile aufgrund der thermischen Diffusion beobachtet werden, das für die weitere Interpretation der Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen mit SAM von Bedeutung ist.

Anhand der guten Übereinstimmung der TRIDYN-Simulation und des gemessenen Profils kann festgestellt werden, daß, wie auch der Vergleich mit den bestimmten Tiefenprofilen im nächsten Abschnitt und in Abschnitt 6.2.1. zeigt, bei den PROFILE-Berechnungen für 40 keV

der vom Programm verwendete Zerstäubungskoeffizient zu groß war, wodurch das Zerstäuben der Oberfläche überbewertet wurde.

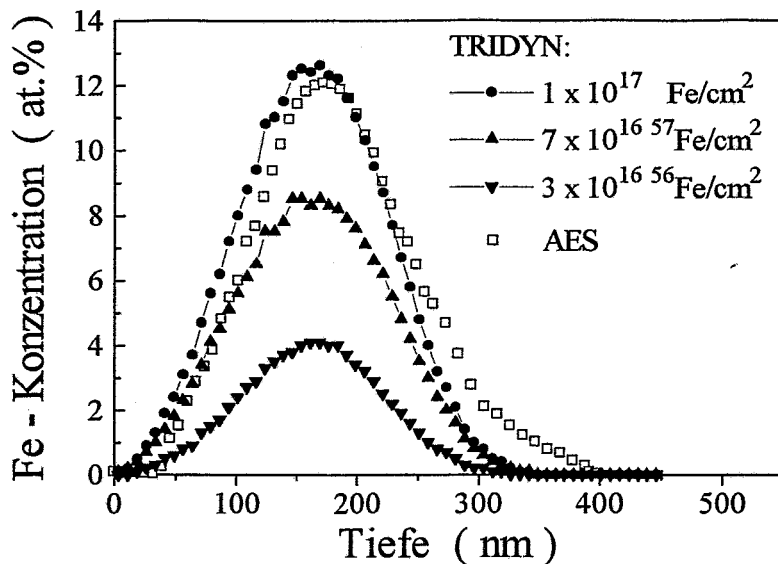


Abb. 6.2.: TRIDYN-Simulation und mit AES bestimmtes Konzentrationsprofil der mit 200 keV und der Gesamteisendosis von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe. Ebenfalls sind die berechneten Verteilungen der zuerst implantierten ^{57}Fe -Atome ($7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) und der nachimplantierten ^{56}Fe -Atome ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) dargestellt.

6.1.2. Augerelektronen-Spektroskopie

6.1.2.1. Implantierte Proben

In Abbildung 6.3. sind die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmten Eisenkonzentrationsprofile der mit 40 keV implantierten Proben dargestellt und die Werte von R_p , ΔR_p und der maximalen Eisenkonzentrationen in Tabelle 6.II. aufgeführt. Zu erkennen ist, daß es sich bei allen Proben um vergrabene, nahezu gaußförmige Profile mit maximalen Eisenkonzentrationen von 0.3 bis 30.0 at.% handelt. Die Werte für R_p reichen von 56 nm bis zu 27 nm bei der höchsten Dosis, bei der das Zerstäuben der Oberfläche schon einen merklichen Einfluß hat.

Tab. 6.II.: Die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmten Werte der mittleren projizierten Reichweiten R_p der Projektionen, der projizierten Standardabweichungen ΔR_p und der maximalen Eisenkonzentrationen für die mit 40 keV implantierten Proben.

Dosis	R_p (nm)	ΔR_p (nm)	max. Fe-Konz. (at.%)
$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	56	59	0.3
$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	63	57	1.2
$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	45	51	2.4
$3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	49	45	10.8
$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	40	42	17.6
$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	36	39	22.8
$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	27	41	30.0

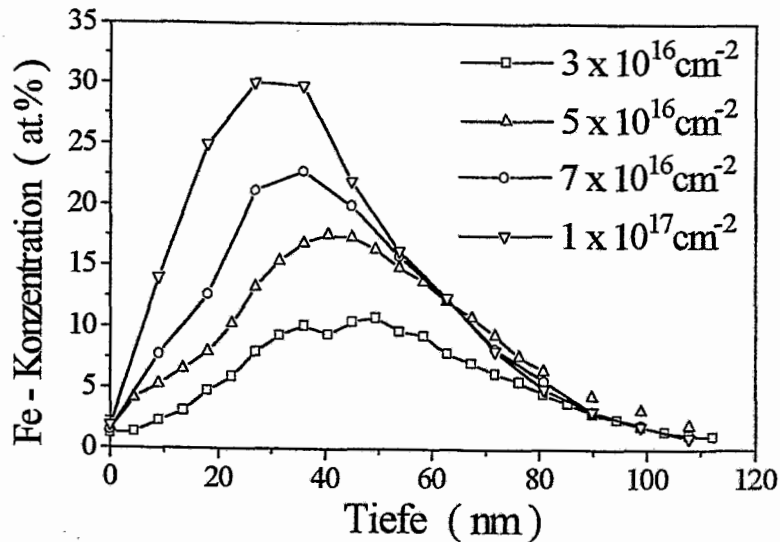
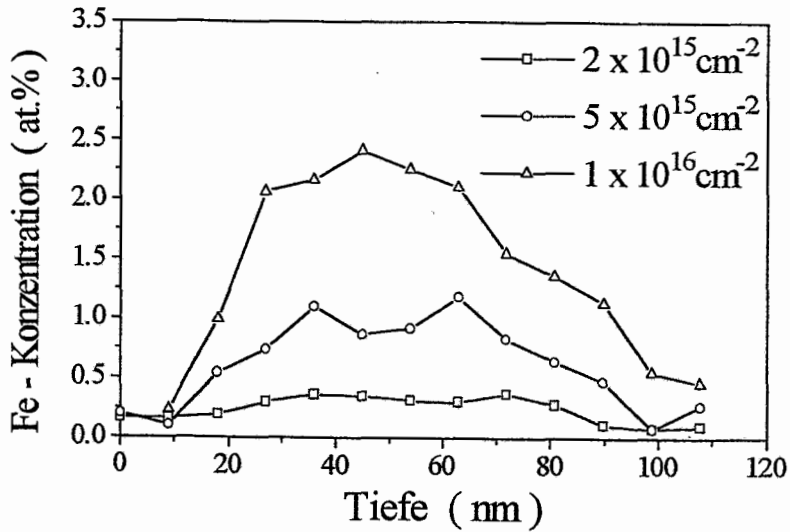


Abb.6.3.: Die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmten Eisenkonzentrationsprofile der mit 40 keV implantierten Proben.

Die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmten Konzentrationsprofile der mit 200 keV implantierten Proben in Abbildung 6.4. weisen maximale Eisenkonzentration von 12, 26, 28 bzw. 41 at.% auf. Die mit der geringsten Dosis von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe zeigt ein vergrabenes Profil, wogegen bei den höhere Dosen aufgrund des Zerstäubens der Oberfläche Konzentrationsverteilungen entstehen, die an der Probenoberfläche schon große Konzentrationswerte für das Eisen aufweisen. Bei der höchsten Dosis von $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ist, wie durch die PROFILE-Berechnungen vorhergesagt wurde, fast das Gleichgewicht zwischen Eiseneintrag und Verlust durch das Zerstäuben erreicht. Dies deutet darauf hin, daß bei 200 keV, im Gegensatz zu 40 keV, der im PROFILE-Programm verwendete Zerstäubungskoeffizient besser gewählt wurde.

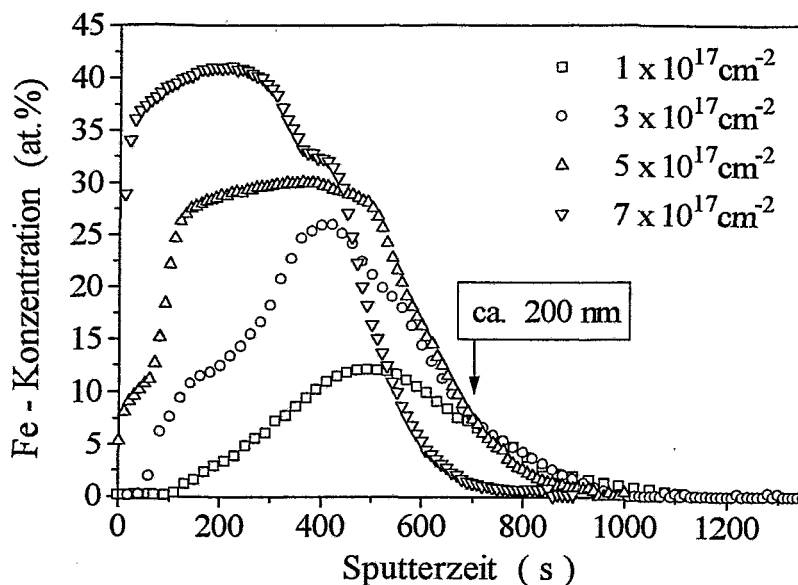


Abb. 6.4.: Eisenkonzentrationsprofile der mit 200 keV implantierten Proben.

6.1.2.2. Getemperte Proben

Nach der Temperung der mit $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ und 40 keV implantierten Probe kann nach den einstündigen Temperungen bei 900°C bzw. 1150°C eine signifikante Veränderung der Konzentrationsprofile in Abbildung 6.5. beobachtet werden. Unabhängig von der gewählten Temperatur ist eine Verbreiterung, sowie eine Verringerung der maximalen Eisenkonzentration von 22 auf 12 - 13 at.% festzustellen. An der Oberfläche bildet sich mit dem Sauerstoff, der als Restgas in der Ar-Atmosphäre vorhanden ist, jeweils eine ca. 20 nm dicke SiO_2 -Schicht, die anhand der charakteristischen Form und Linienverschiebung der Si(KLL)-Augerlinie identifiziert werden kann.

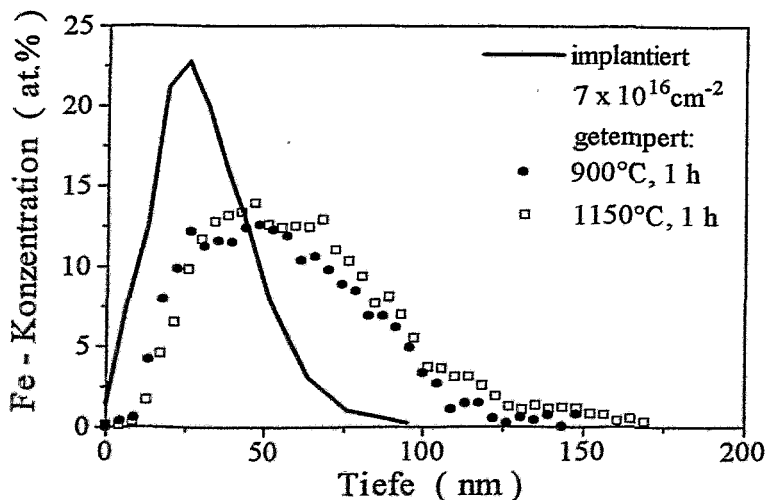


Abb. 6.5.: Die mit der AES-Tiefenprofile-Analyse bestimmten Eisenkonzentrationsprofile der mit 40 keV und $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten Probe und der anschließend bei 900°C bzw. 1150°C getemperten Proben.

Nach der Temperung mit Halogenlampe bei 1150°C für 30 s der mit 200 keV implantierten Proben können in Abbildung 6.6 ebenso signifikante Veränderungen der Konzentrationsverteilungen festgestellt werden. Die mit $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Probe zeigt nach der Temperung eine Verringerung der Profildbreite, sowie eine Zunahme der maximalen Eisenkonzentration von 12 auf 15 at.%. Zudem kann, wie auch das Ergebnis der RBS-Messung im folgenden Abschnitt bestätigt, eine Verlagerung des Schwerpunktes der Konzentrationsverteilung in eine größere Tiefe gefunden werden. Im Gegensatz dazu nimmt bei der Probe mit der nächst höheren Dosis ($3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) die maximale Eisenkonzentration von 26 auf 17 at.% ab und reicht nun bei unveränderter Profiltrückseite bis an die Oberfläche. Bei der mit der höchsten Dosis von $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe kann das Zurückweichen der Eisenverteilung von der Oberfläche und eine Verringerung der maximalen Eisenkonzentration von 41 auf 28 at.% beobachtet werden. Die mit $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierte und anschließend mit 3 MeV Si-Ionen bestrahlte Probe zeigt dagegen im Vergleich zum implantierten Ausgangszustand kaum Veränderungen.

Bei allen getemperten Proben wird, wie schon zuvor beobachtet, anhand der charakteristischen Form und Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie die Bildung einer SiO_2 -Schicht von bis zu 30 nm an der Oberfläche nachgewiesen.

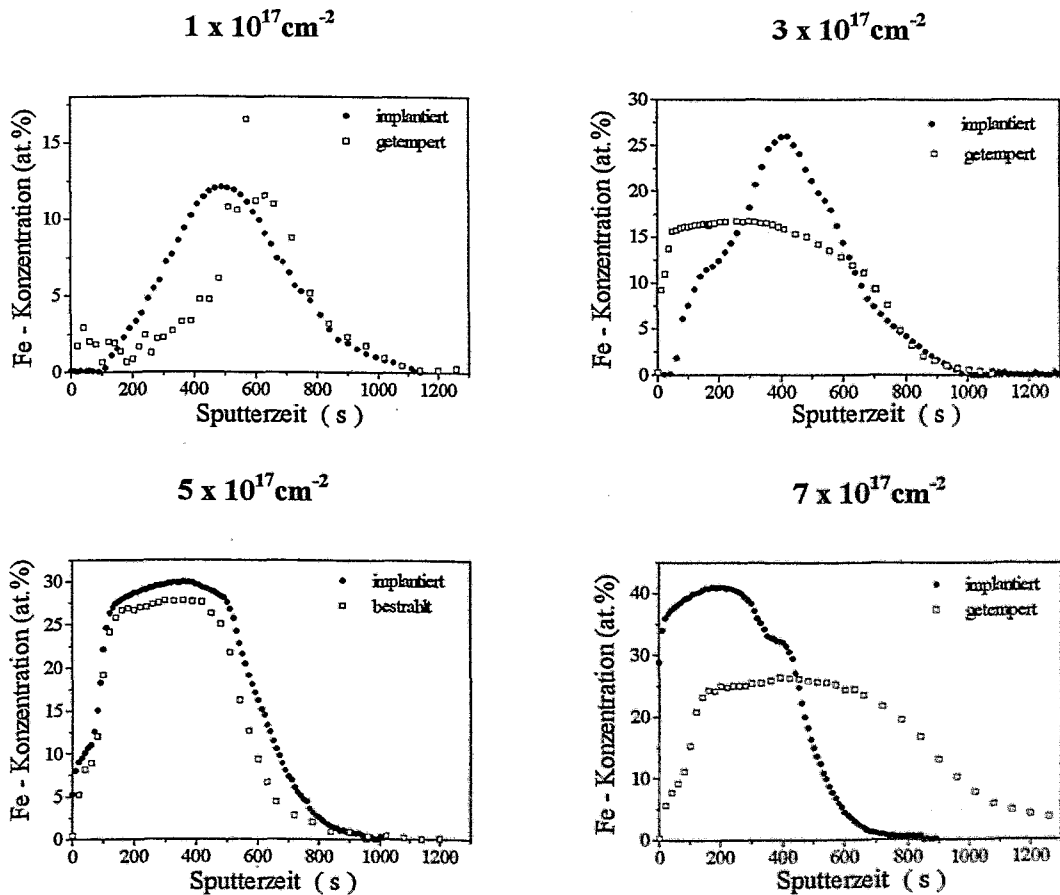


Abb. 6.6.: Konzentrationsprofil der mit 200 keV implantierten und anschließend getemperten und bestrahlten Proben.

Da die Phasenanalyse mit CEMS (s. 6.1.4.2.) zeigt, daß die Temperungen mit Halogenlampen bei 1150°C für 30 s nur unvollständig zur Bildung des α -FeSi₂ führen, wurden weitere Temperungen im Ofen über längere Zeiträume durchgeführt. In Abbildung 6.7. sind die Parameter der einzelnen Schritte und deren zeitliche Abfolge skizziert. Als Ausgangsmaterial wurde die mit 200 keV und der Dosis von $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Probe verwendet, welche ein vergrabenes Profil mit einer maximalen Eisenkonzentration von 23 at.% in ca. 200 nm Tiefe hat (Abb. 6.8.).

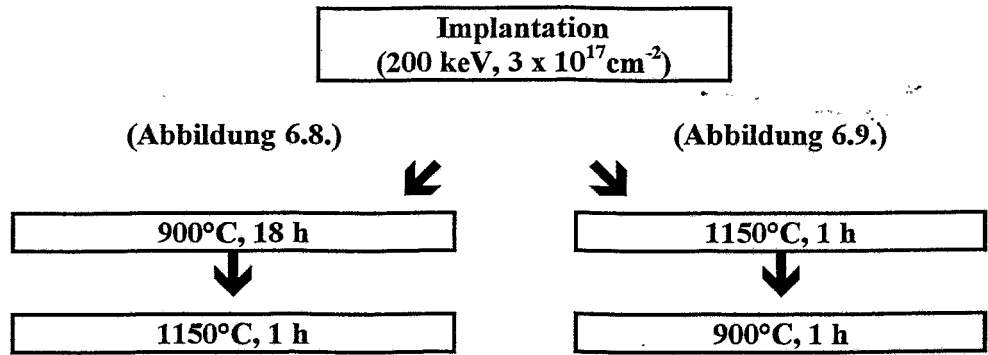


Abb. 6.7. Schematische Darstellung der einzelnen Temperschnitte.

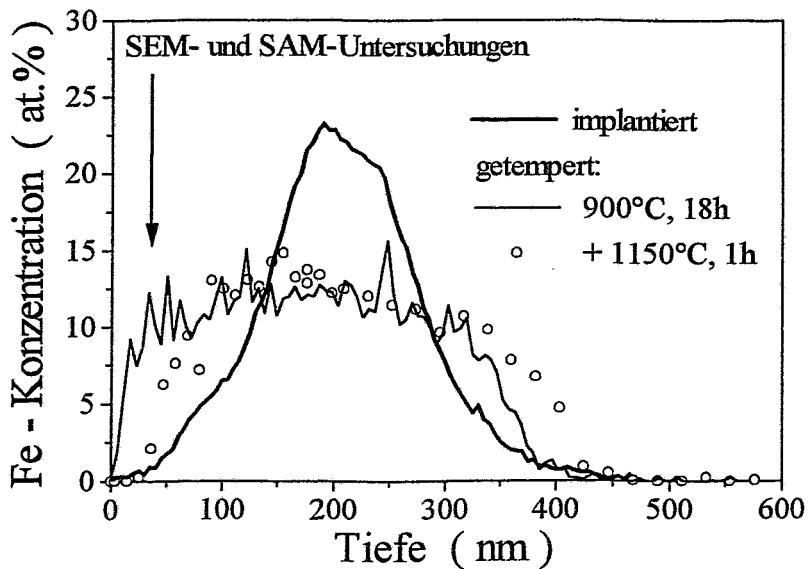


Abb. 6.8.: Tiefenprofile der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben nach der ersten Temperung bei 900°C für 18 h (dünne Linie) und nach der zweiten Temperung bei 1150°C für 1 h (offene Kreise). Der Pfeil markiert die Tiefe, in der die später in Abschnitt 6.1.6. vorgestellten Untersuchungen mit der Sekundärelektronen-Mikroskopie (SEM) und der Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM) durchgeführt wurden.

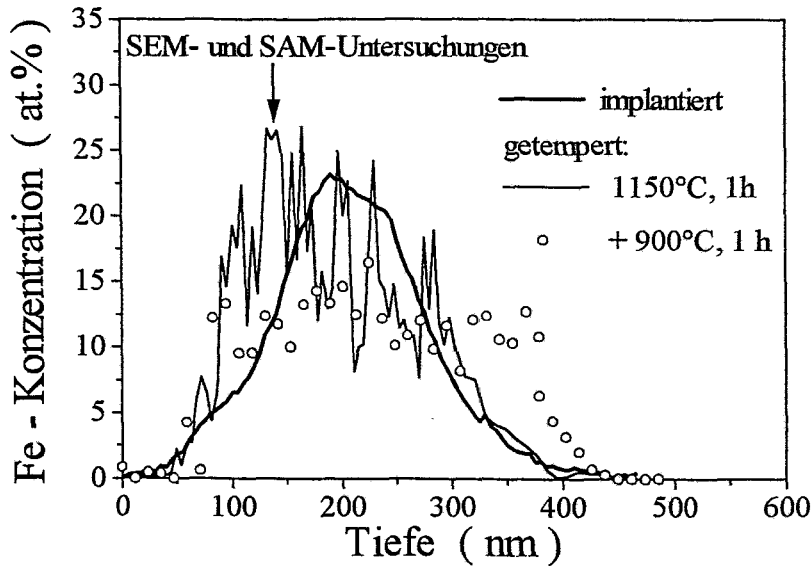


Abb. 6.9.: Tiefenprofile der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben nach der ersten Temperung bei 1150°C für 1 h (dünne Linie) und nach der zweiten Temperung bei 900°C für 1 h (offene Kreise).

Nach der ersten Temperung ist bei 900°C (Abb. 6.8.) eine Verbreiterung des Profils und eine Verringerung der Eisenkonzentration auf ca. 12 at.% festzustellen. Das plateau-artige Profil reicht bis an die Oberfläche, und eine SiO_2 -Schicht von einigen Nanometern Dicke ist an der Oberfläche entstanden.

Nach der zweiten Temperung bei 1150°C kann eine Verschiebung des Profils in eine größere Tiefe und das Anwachsen der Oxidschicht auf ca. 50 nm Dicke festgestellt werden.

Nach der ersten Temperung bei 1150°C (Abb. 6.9.) kann im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Probe keine Verschiebung des Profilschwerpunktes und nur eine geringfügige Verbreiterung des Profils festgestellt werden. Dafür sind große tiefenabhängige Schwankungen der Eisenkonzentration (keine Artefakte der Messung) beobachtbar. Ebenso wird eine SiO_2 -Schicht an der Oberfläche gefunden, deren Dicke aber aufgrund der höheren Temperatur schon auf 40 - 50 nm angewachsen ist. Die Sauerstoff- und Eisenprofile zeigen keine Überlappung und eine klare Trennung zwischen der Oxid- und Silizidschicht.

Nach der zweiten Temperung bei 900°C ist eine Glättung des Konzentrationsverlaufs eingetreten. Die mittlere Eisenkonzentration verringert sich, während gleichzeitig eine Verbreiterung des Profils stattfindet. Die Dicke der Oxidschicht ist nach der zweiten Temperung unverändert.

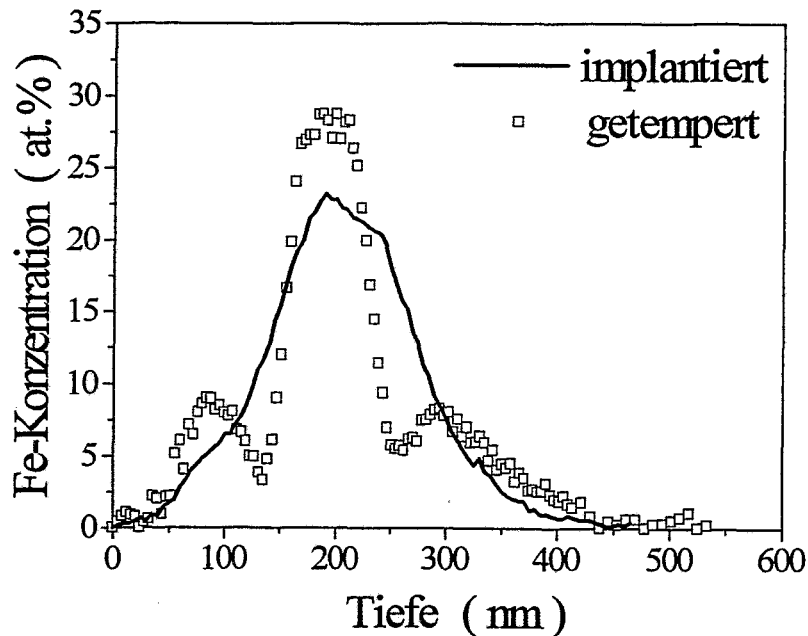


Abb. 6.10.: Tiefenprofil der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe vor und nach der Temperung mit Halogenlampen bei 900°C für 30 s.

In Abbildung 6.10. ist das Tiefenprofil der bei 900°C für 30 s mit Halogenlampe getemperte Probe (gleiches implantiertes Ausgangsmaterial wie zuvor) dargestellt. Im Gegensatz zu den im Ofen getemperten Proben, ist eine andere Veränderung der Konzentrationsverteilung festzustellen. Wie bei den oben beschriebenen Proben findet keine Verbreiterung des Profils statt, sondern durch den Prozeß der Ostwald-Reifung entsteht ein zentrales Maximum bei 199 nm mit einer Eisenkonzentration von 28.7 at.%. An den Flanken entstehen kleine Maxima (9.0 at.% bei 84 nm bzw. 8.3 at.% bei 295 nm), die durch Einschnürungen vom Hauptmaximum getrennt sind. Aufgrund der maximalen Eisenkonzentration liegt bei diesem Profil der Schluß nahe, daß sich im Zentrum eine nahezu geschlossene Disilizidschicht gebildet hat, die an beiden Seiten von Präzipitatbändern umgeben ist. An der Oberfläche ist während der Temperung nur eine sehr dünne SiO_2 -Schicht entstanden.

6.1.2.3. Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie

Bei der Bestimmung der Konzentrationstiefenprofile konnte bei allen Proben eine tiefen- und konzentrationsabhängige Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie beobachtet werden. Dies wurde ermöglicht durch die hohe relative Energieauflösung des Augerelektronen-Spektrometers von 0.05 % bei der Detektion der hochenergetischen Si(KLL)-Augerlinien. Die genaue Analyse der Linienlage, die im unverschobenen Zustand bei 1616,0 eV liegt, ergibt im Bereich der Konzentrationsprofile, eine Verschiebung von bis zu 0.8 eV hin zu höheren Energien.

In Abbildung 6.11. sind Si(KLL)-Augerlinien gezeigt, die an der unoxidierten Oberfläche, im Zentrum des Implantationsprofils und im Si-Substrat bei der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe aufgenommen wurden. Im Vergleich mit der an n-dotiertem Si-Substrat gemessenen Augerlinie sind deutlich die Verschiebungen der Linienlagen in Abhängigkeit vom Ort der Messung zu erkennen [197].

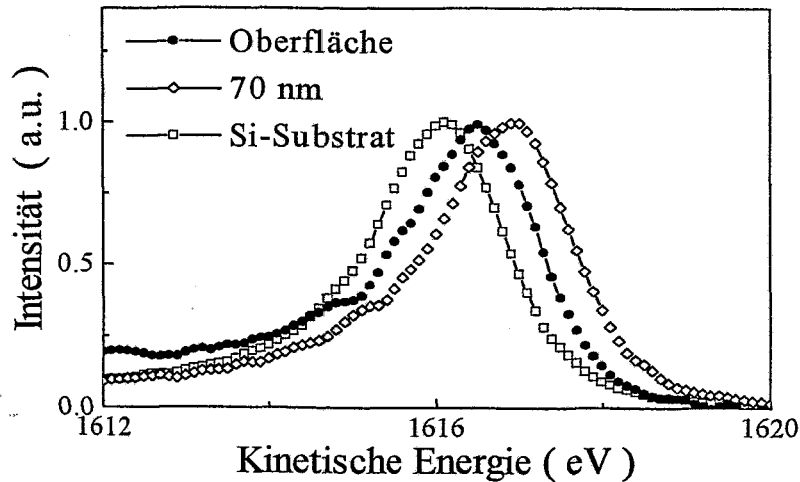


Abb. 6.11.: Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie in Abhängigkeit vom Ort der Messung bei der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe.

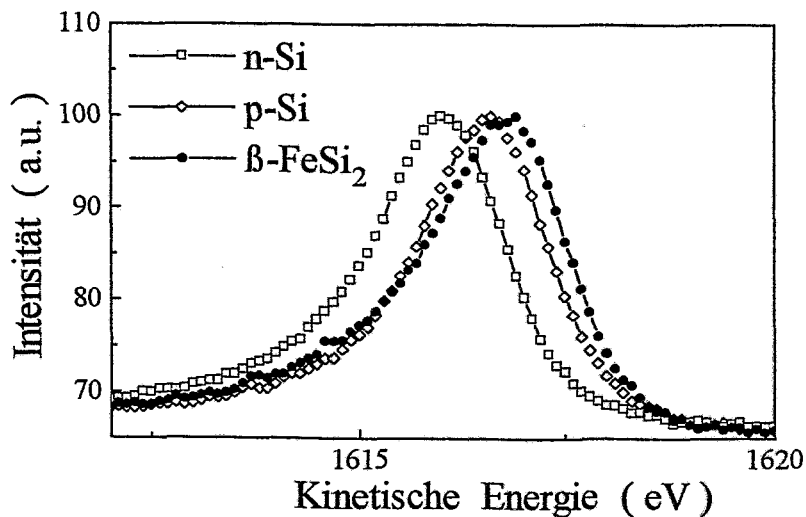


Abb. 6.12. Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie in Abhängigkeit von der Dotierung.

Eine ähnliche Verschiebung der Linienlage der Si(KLL)-Augerlinie wurde ebenso bei unterschiedlich dotiertem Silizium in Abbildung 6.12. gefunden [197]. Da die Verschiebung nicht nur für das p-leitende $\beta\text{-FeSi}_2$, sondern auch bei den metallischen Phasen ($\epsilon\text{-FeSi}$ und $\alpha\text{-FeSi}_2$) beobachtet wird, kann daher die elektrische Eigenschaft als Ursachen ausgeschlossen werden. Da mehrere Einflüsse zu der Verschiebung führen können, ist eine eindeutige Bestimmung der Ursache im Augenblick noch nicht möglich. Es kann lediglich festgestellt werden, daß die Verschiebung auftritt, sobald ein genügend hoher Anteil an Eisenatomen im Silizium vorhanden ist.

In Abbildung 6.13. wird anhand der Messungen an den mit 200 keV implantierten Proben deutlich, wie die Größe der Linienverschiebung von der Konzentrationsverteilung und deren Verlauf abhängig ist. Der Vergleich mit den gemessenen Konzentrationsprofilen in Abbildung 6.4. zeigt, daß charakteristische Merkmale und Formen der Profile ebenfalls in der tiefenabhängigen Verschiebung der Linienlagen auftreten.

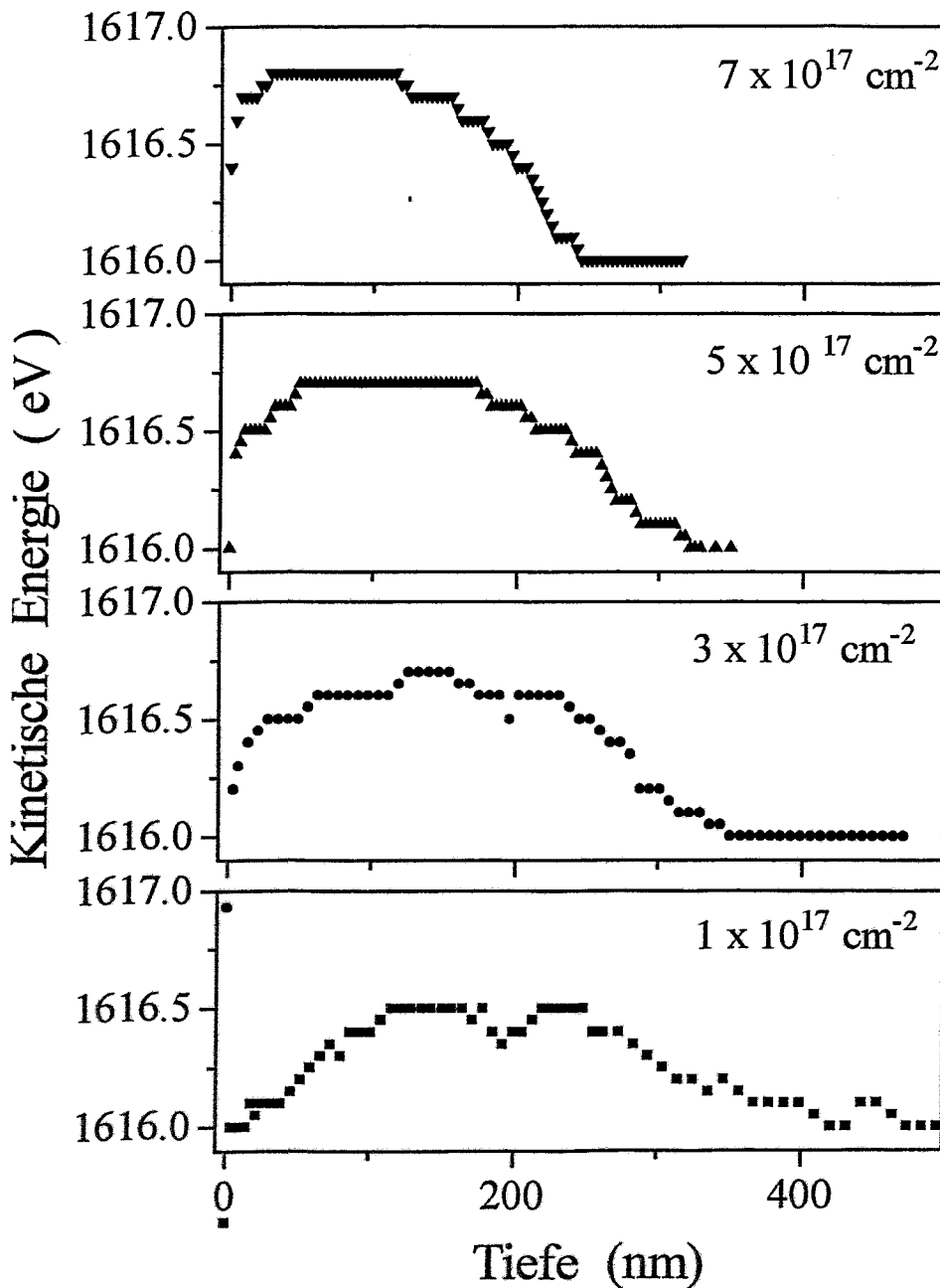


Abb. 6.13.: Tiefenabhängige Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie für die mit 200 keV implantierten Proben.

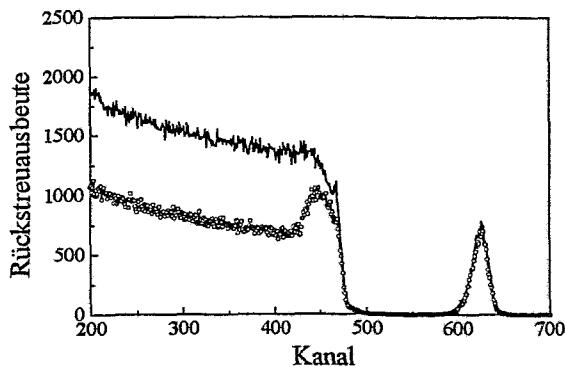
6.1.3. Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie und Gitterführung

Die Messungen wurden mit einem 1.5 MeV $^4\text{He}^+$ -Ionenstrahl unter einem Rückstreuwinkel von $\varphi = 170^\circ$ durchgeführt. Eine detaillierte und umfangreiche Darstellung der Theorie der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS) und der Gitterführung ist in [198,199] zu finden.

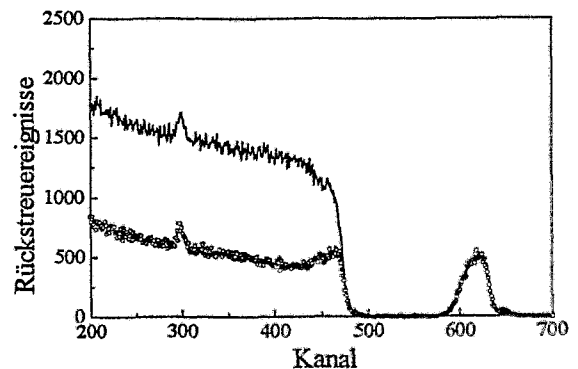
In Abbildung 6.14.a-c sind die RBS-Spektren der mit 40 keV und $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten und der anschließend bei 900°C bzw. 1150°C getemperten Proben dargestellt. Die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse gefundenen Veränderungen der Konzentrationsverteilung nach den Temperungen in Abbildung 6.5., werden anhand der RBS-Spektren bestätigt.

Für das Si-Substrat der implantierten Probe ist im Bereich des Implantationsprofils (a) im Spektrum eine erhöhte Rückstreausbeute vorhanden, die auf die Strahlenschädigung des Siliziums durch die Implantation zurückzuführen ist. Nach der Temperung ist infolge des Ausheilens der Strahlenschäden bei beiden Proben eine Reduzierung der Rückstreausbeute für die Si-Matrix festzustellen. Für die bei 1150°C getemperte Probe liegt für das Eisen im Gitterführungs-Spektrum ebenfalls eine Verringerung der Rückstreausbeute vor, die auf die Relaxation und eine einheitliche Orientierung des Silizidgitters hindeutet, wogegen die bei 900°C getemperte Probe keinerlei Effekt für das Eisen zeigt.

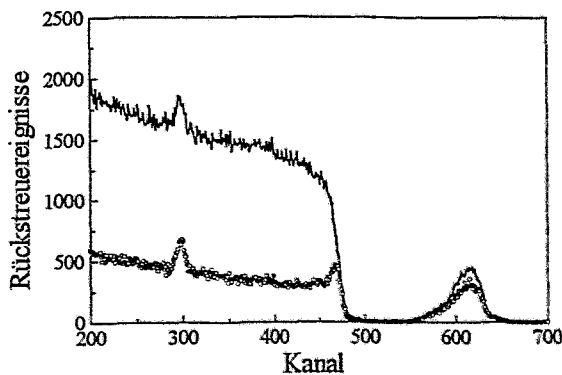
a) implantiert: 40 keV, $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$



b) getempert: 900°C, 1 h



c) getempert: 1150°C, 1 h



d) Eisenspektren:
vor und nach den Temperungen

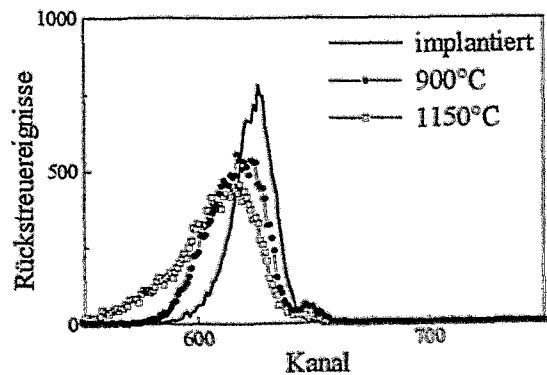


Abb. 6.14.: Zufällig orientierte RBS-Spektren (Linie) und in (111)-Richtung der Si-Substrate gemessene Spektren (offene Kreise) der mit 40 keV und $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierten Probe (a) und nach der Temperung bei 900°C (b) bzw. 1150°C (c). Zur Verdeutlichung der Änderungen sind in Abb. (c) die Eisenspektren (zufällig orientiert) vor und nach den Temperungen dargestellt.

Die mit 200 keV implantierten und mit Halogenlampe getemperten Proben wurden ebenfalls mit der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie und Gitterführung untersucht. Die Spektren in Abbildung 6.15. zeigen ebenso wie die AES-Tiefenprofile die signifikanten Veränderungen der Konzentrationsverteilungen. Die Auswertung der RBS-Spektren mit dem Programm RUMP [200,201] ergibt maximale Eisenkonzentrationen von 12, 26, 35 bzw. 45 at.%, die im Rahmen der Genauigkeit gut mit den Werten übereinstimmen, die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmt wurden. Nach der Temperung ist in den RBS-Spektren der an der Oberfläche angereicherte Sauerstoff deutlich dem Signal des Siliziums überlagert.

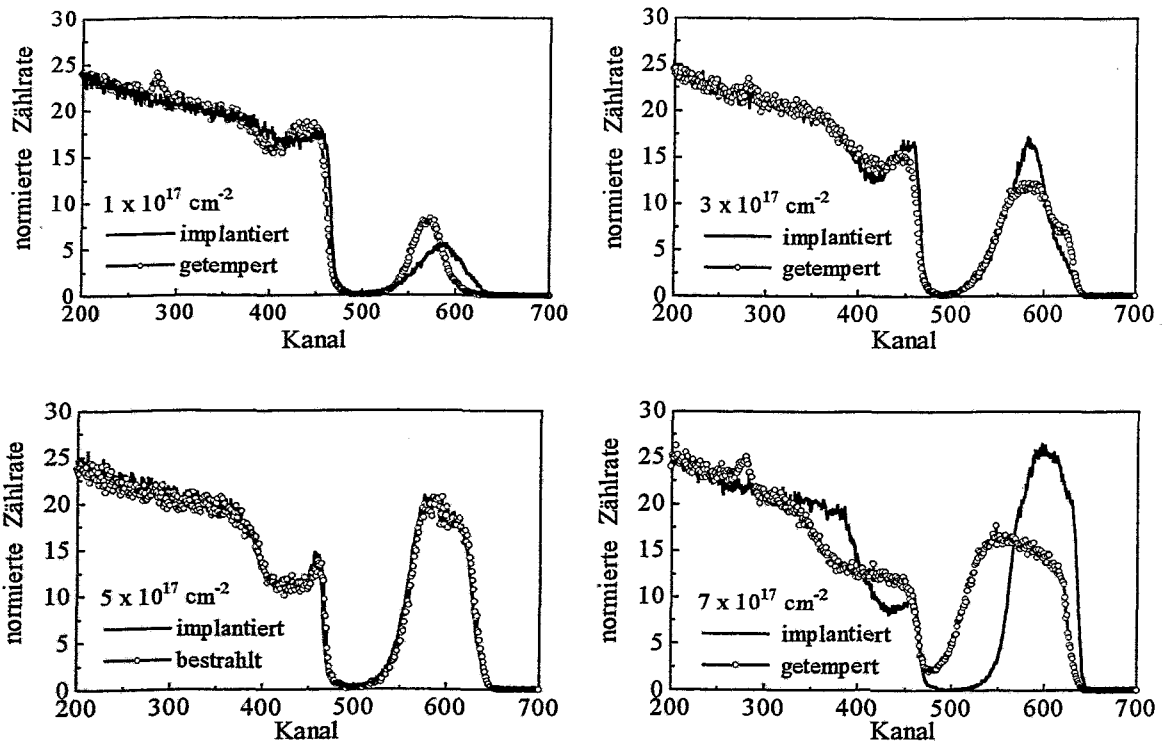


Abb. 6.15.: RBS-Spektren der mit 200 keV implantierten und anschließend mit Halogenlampe bei 1150°C für 30 s getemperten bzw. mit 3 MeV Si-Ionen bestrahlten Probe.

Der Vergleich der Spektren der unorientierten und in (111)-Richtung der Si-Substrate orientierten RBS-Messungen in Abbildung 6.16. zeigt für die bei 200 keV implantierten Proben eine erhöhte Rückstreuerausbeute für das Silizium im Bereich der Implantationsprofile. Die Deutung der dargestellten Spektren führt dazu, daß bei allen Proben die Si-Matrix aufgrund der erhöhten Implantationstemperatur von 350°C kristallin ist, aber Schädigungen vorhanden sind. Bei allen implantierten Proben kann für das Eisen keine Gitterführung festgestellt werden.

Nach der Temperung bei 1150°C ist die Rückstreuerausbeute für die Si-Substrate und das Eisen deutlich reduziert, was auf die Ausheilung der Schädigungen und die Relaxation der Kristallgitter zurückzuführen ist. Für die mit $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierte und anschließend bestrahlte Probe ist keine Veränderung des Spektrums feststellbar.

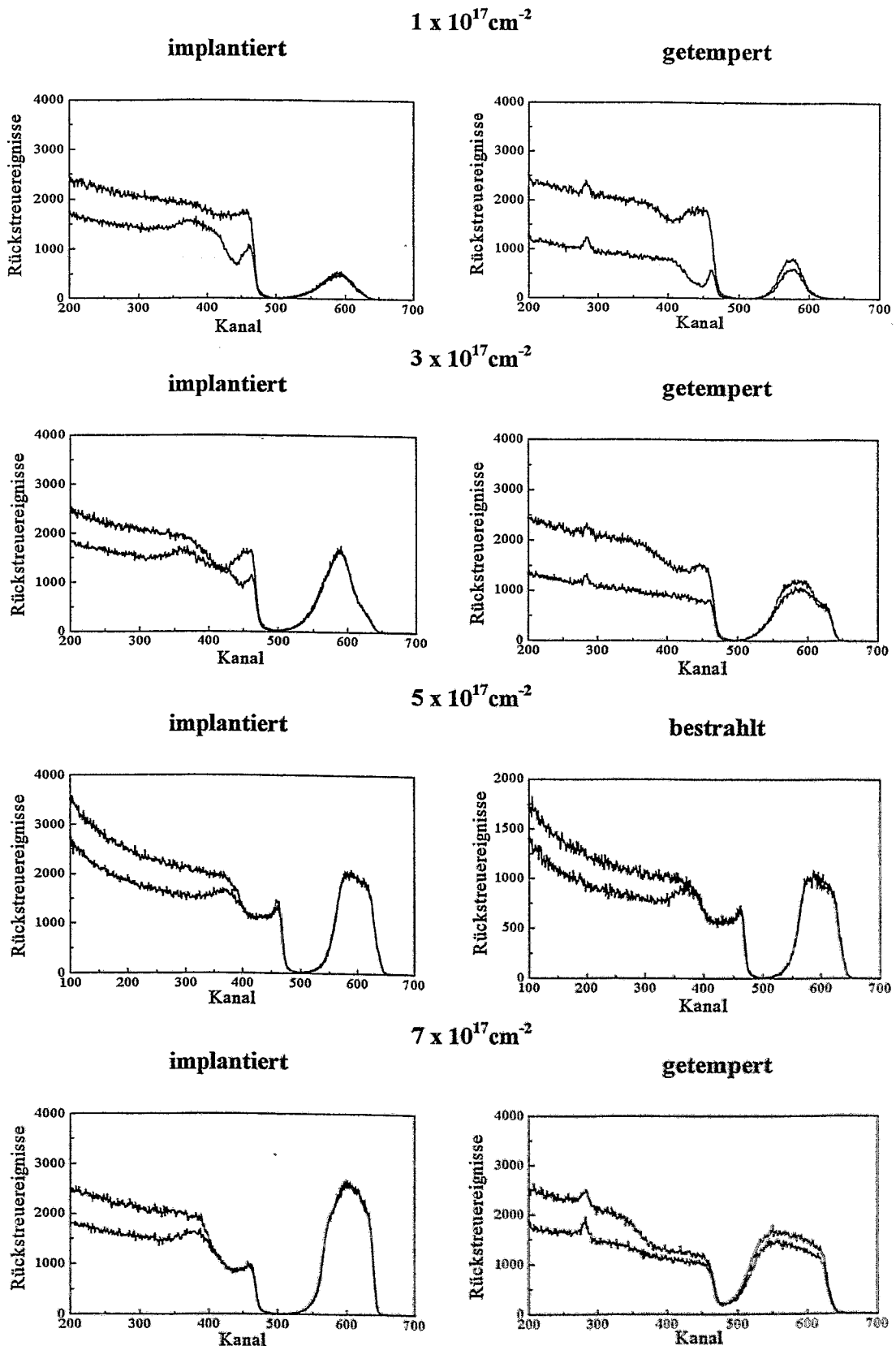


Abb. 6.16.: RBS/C-Spektren (unorientiert: obere Linie, in (111)-Richtung des Si-Substrates orientiert: untere Linie) der mit 200 keV implantierten und anschließend mit Halogenlampe bei 1150°C für 30 s getemperten bzw. mit 3 MeV Si-Ionen bestrahlten Probe.

6.1.4 Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie

6.1.4.1. Implantierte Proben

Die CEM-Spektren der mit 40 keV implantierten Proben in Abbildung 6.17. und die daraus gewonnenen Werte für die Lage der Minima (Abb. 6.18.) und der Abstände zwischen den beiden Maxima (Abb. 6.19.) zeigen in Abhängigkeit von den implantierten Dosen eine signifikante Entwicklung mit folgenden Besonderheiten: Die symmetrischen Dubletts der drei Proben mit den niedrigsten Dosen sind von identischer Form, und die Abstände der Maxima sind gleich. Im Gegensatz dazu sind die Dubletts der Proben mit höheren Implantationsdosen asymmetrisch und in Abhängigkeit von den ansteigenden Dosen weisen die Spektren Unterschiede auf, die sich auch durch die Verringerung der Abstände zwischen den Maxima ausdrücken. Für alle Proben ist mit der zunehmenden Dosis eine geringe Verschiebung der Minima zu kleineren Werten feststellbar.

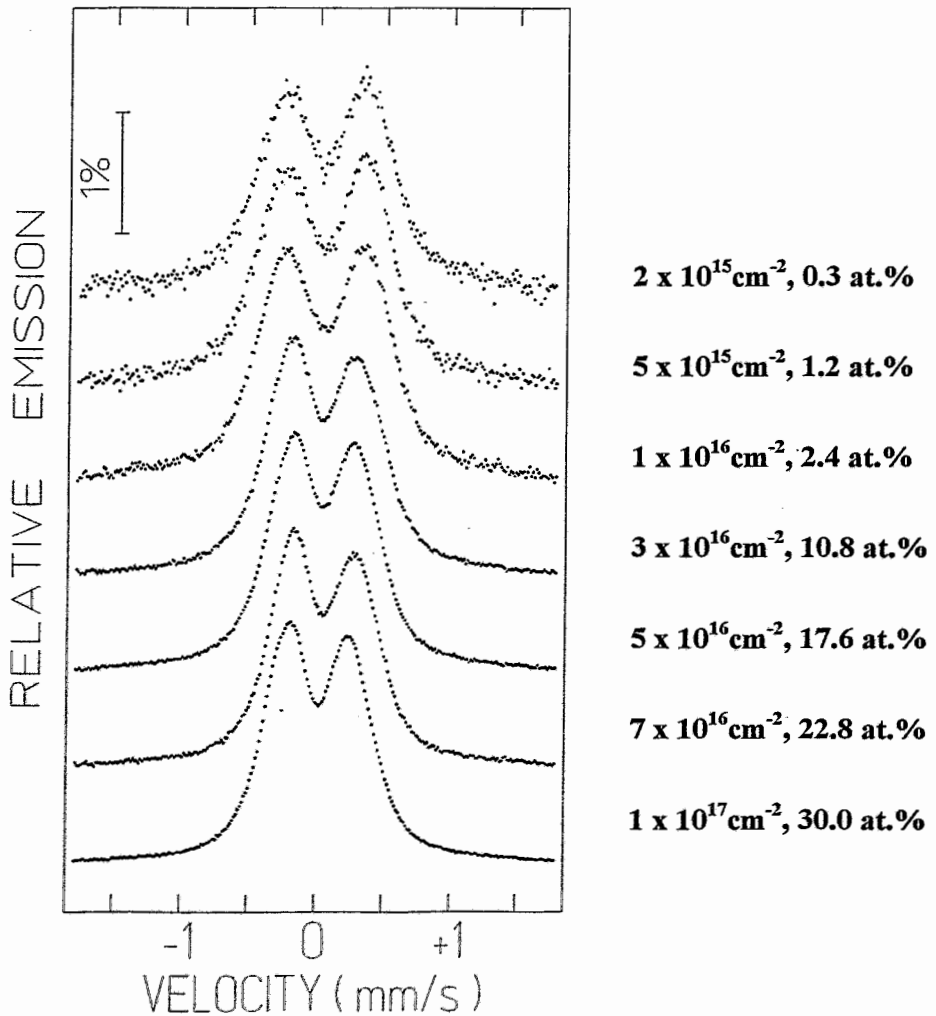


Abb. 6.17.: CEM-Spektren der mit 40 keV implantierten Proben. Für jede Probe ist die implantierte Dosis und die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmte maximale Eisenkonzentration angegeben.

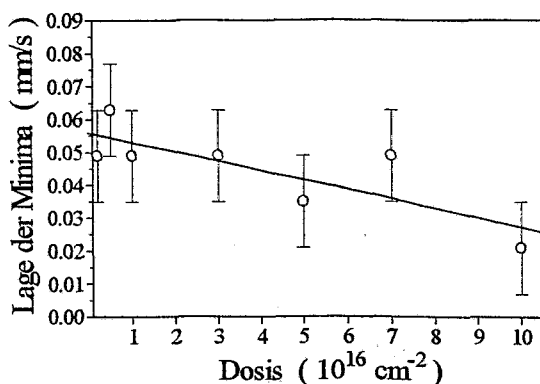


Abb. 6.18.: Lage der Minima in Abhängigkeit von der implantierten Dosis.

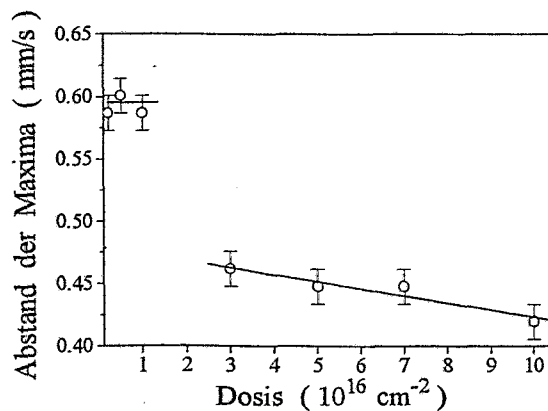


Abb. 6.19.: Abstände zwischen den beiden Maxima in Abhängigkeit von der implantierten Dosis.

Es kann daher anhand dieser Betrachtung der CEM-Spektren festgestellt werden, daß für die Proben mit einer Dosis kleiner als $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und einer geringeren Eisenkonzentration als 2.4 at.% ein grundsätzlich anderes Verhalten für die Phasenbildung vorliegt als für die Proben, die mit höhere Dosen ($> 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und 10.8 at.%) implantiert wurden. Aufgrund dieses Befundes wurden für die Auswertung der Spektren unterschiedliche Verfahren angewendet, die im folgenden näher dargestellt werden. Die Auswertung aller CEM-Spektren erfolgte dabei mit dem Programm NORMOS [203].

Unter Berücksichtigung der geringen Eisenkonzentration der drei Proben, die mit den geringsten Dosen implantiert wurden, kann die Bildung des $\gamma\text{-FeSi}_2$ in Form von kleinen Präzipitaten in Erwägung gezogen werden. Für die Auswertung der Mößbauerspektren wurde das in Abschnitt 5.3.3. vorgestellte Strukturmodell von Christensen et al. verwendet und die dort angegebenen Hyperfein-Parameter als Ausgangswerte für die Anpassung der Spektren benutzt [135].

Die Linienhalbwertsbreiten Γ , die Isomeriewerschiebungen δ , die elektrischen Quadrupolaufspaltungen Δ und die relativen Flächenanteile $A_i/\Sigma A_i$ der beiden Quadrupoldoublets wurden dabei als freie Parameter verwendet. Die berechneten Werte, sowie die relativen Flächenanteile sind in Tabelle 6.III. aufgeführt und die CEM-Spektren sind in Abbildung 6.20. gezeigt.

Die für alle Proben nahezu identischen Hyperfein-Parameter lassen im Vergleich mit den Literaturwerten den Schluß zu, daß bei diesen Proben das $\gamma\text{-FeSi}_2$ durch die Implantation bei 350°C erzeugt wurde. Die Existenz von weiteren Phasen oder Phasengemischen aus γ -, α - und $\beta\text{-FeSi}_2$ kann dagegen ausgeschlossen werden, da keine Auswertung der Spektren mit diesen Annahmen möglich ist.

Tab. 6.III.: Hyperfein-Parameter (in mm/s) der mit 40 keV implantierten Proben und die in [135] angegebenen Werte.

Dosis	F		δ		Δ		A _i /ΣA _i (%)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
2 x 10 ¹⁵ cm ⁻²	0.379(21)	0.399(23)	0.470(3)	-0.153(3)	0.153(15)	0.155(15)	50.4	49.6
5 x 10 ¹⁵ cm ⁻²	0.358(15)	0.410(16)	0.473(2)	-0.151(2)	0.150(10)	0.163(11)	48.2	51.8
1 x 10 ¹⁶ cm ⁻²	0.373(8)	0.412(9)	0.468(1)	-0.143(1)	0.159(5)	0.151(6)	48.7	51.3
[135]	0.43(1)	0.30(3)	0.43(1)	-0.16(1)	0.20(2)	0.18(2)	57.0	43.0

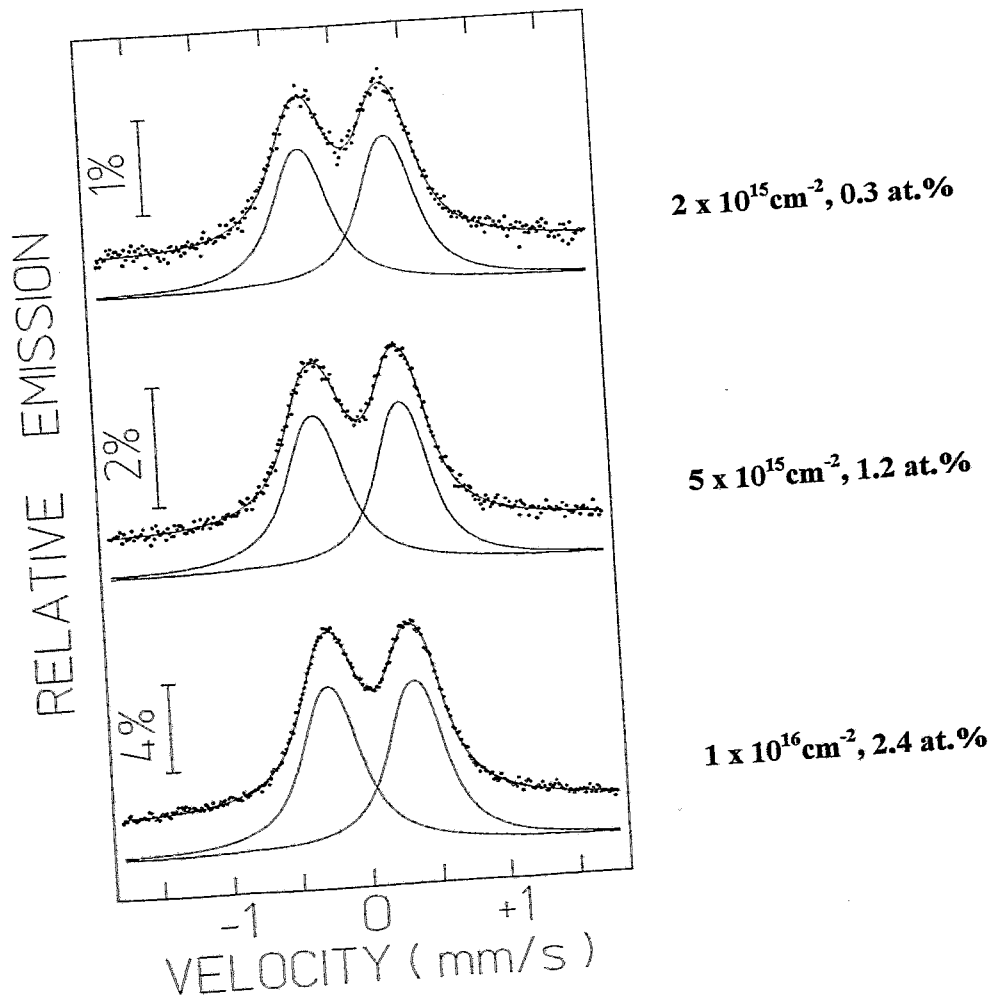


Abb.6.20.: CEM-Spektren der Proben, die mit den zwei Quadrupoldoublets des γ -FeSi₂ ausgewertet wurden. Die geringen Quadrupolaufspaltungen führen dazu, daß die beiden Quadrupoldoublets nicht aufgelöst werden und daher vom Betrachter als zwei breite Einzellinien wahrgenommen werden.

Für die Proben, die mit Dosen größer als $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert wurden, und daher höhere Eisenkonzentrationen aufweisen, liegt aufgrund der Berücksichtigung von Ergebnissen vergleichbarer vorangegangener Untersuchungen die Vermutung nahe, daß sich ein Phasengemisch aus α -, β -FeSi₂, sowie möglicherweise auch das ε -FeSi gebildet haben könnte [7,8,10,11,118,119,203]. Als Ausgangswerte für die Auswertung dienten daher die Hyperfein-Parameter der jeweiligen Phase (s. Tab. 6.IV.) nach Helgason [171], Wandji [168] und Wertheim [178]. Da die große Anzahl der Hyperfein-Parameter und die im folgenden dargestellten Einschränkungen und Bedingungen, eine Variation aller Parameter als nicht sinnvoll erscheinen ließen, wurden die Linienlagen fixiert und sukzessive verändert bis die beste Anpassung für die Spektren erzielt war. Dabei wurden die Hyperfein-Parameter so lange variiert, bis nur noch eine Abweichung von weniger als $\pm 0.005 \text{ mm/s}$ auftrat. Die freien Parameter waren die Linienhalbwertsbreite Γ (für alle Subspektren gleichgesetzt) und die relativen Flächenanteile $A_i/\Sigma A_i$ der Phasen in den Spektren.

Entsprechend den strukturellen Besonderheiten der β - und α -Phase (s. Abschnitt 5.3.1. bzw. 5.3.2.) wurden für beide Phasen jeweils die relativen Flächenanteile der beiden Quadrupoldubletts gleich gewählt. Da nach der Implantation für keine der Phasen eine Textur zu erwarten war, wurden die relativen Flächenanteile der Einzellinien eines jeden Quadrupoldubletts gleichgesetzt. Die somit bestimmten Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.IV. zeigen für jede Probe das Vorliegen eines Phasengemisches aus α - und β -FeSi₂, wogegen die Existenz des ε -FeSi ausgeschlossen werden kann. Wie in Abbildung 6.21. zu sehen ist, und auch anhand der in Abbildung 6.22. dargestellten Subspektren beobachtet werden kann, zeigen die relativen Flächenanteile $A_i/\Sigma A_i$ eine dosisabhängige Phasenzusammensetzung. Mit ansteigenden Dosiswerten nimmt der Anteil der β -Phase zu und der Anteil der α -Phase ab. Die Anwendung dieses Auswerteverfahrens auf die Probe, die nur mit $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert wurde, führt dagegen zu keinem sinnvollen Ergebnis, das die großen Linienhalbwertsbreiten und die erheblich von den Literaturwerten abweichenden elektrischen Quadrupolaufspaltungen verdeutlichen.

Tab. 6.IV.: Hyperfein-Parameter (in mm/s) der mit 40 keV implantierten Proben, die mit einem Phasengemisch aus α - und β -FeSi₂ ausgewertet wurden.

Dosis (10^{16} cm^{-2})	Γ	α -FeSi ₂					β -FeSi ₂					
		δ		Δ		$A_i/\Sigma A_i$ (%)	δ		Δ		$A_i/\Sigma A_i$ (%)	
		I	II	I	II		I	II	I	II		
3	0.333	0.172	0.173	0.453	0.763	64.3	0.167	0.111	0.433	0.347	35.7	
5	0.332	0.202	0.160	0.458	0.731	51.5	0.172	0.100	0.395	0.393	48.5	
7	0.300	0.205	0.186	0.462	0.723	48.6	0.187	0.098	0.409	0.379	51.4	
10	0.281	0.184	0.153	0.447	0.782	33.4	0.171	0.055	0.427	0.417	66.6	
		Helgason et al. [171]						Wandji et al. [168]				
		0.23	0.26	0.47	0.73		0.13	0.11	0.40	0.44		

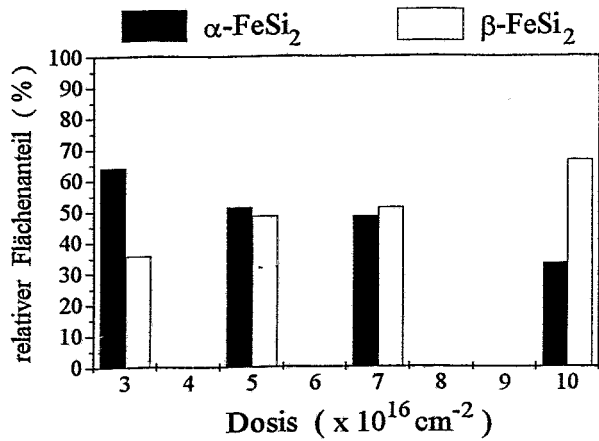


Abb. 6.21.: Dosisabhängigkeit der relativen Flächenanteile des α- und β-FeSi₂ der mit 40 keV implantierten Proben.

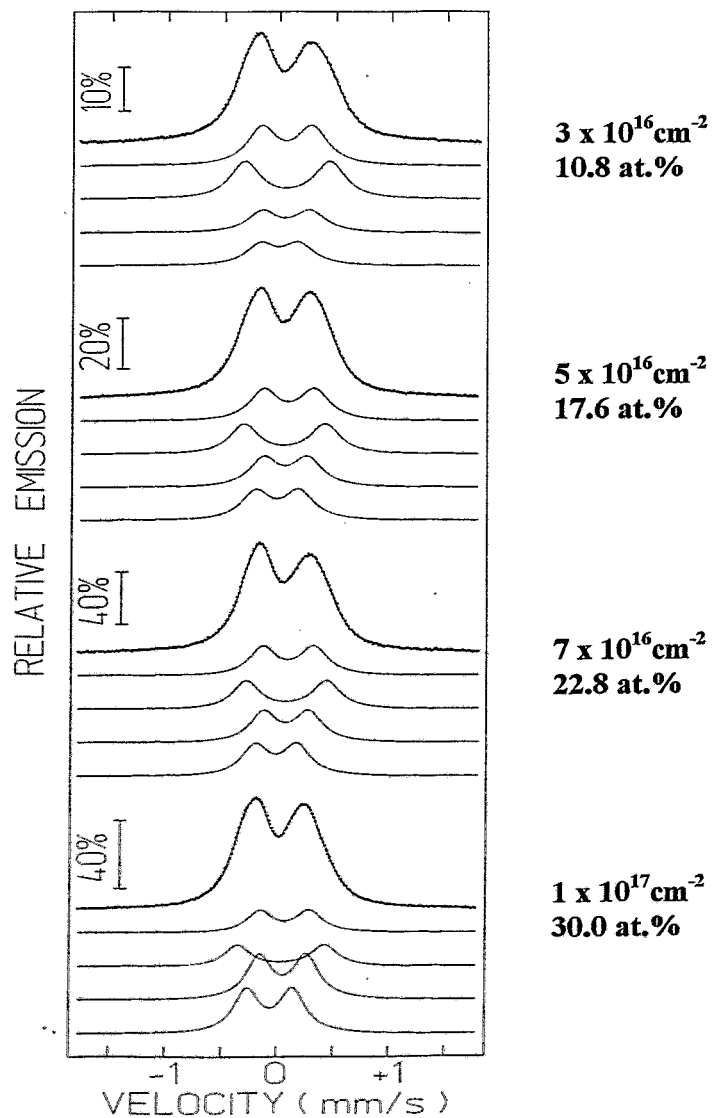


Abb. 6.22.: CEM-Spektren der mit 40 keV implantierten Proben, die mit einem Phasengemisch aus α- und β-FeSi₂ ausgewertet wurden. Die beiden Quadrupoldoublets der α- und β- Phasen sind jeweils (beginnend von oben nach unten) als Subspektren dargestellt.

Das zunächst qualitative Ergebnis, das aus der Betrachtung der CEM-Spektren am Anfang dieses Abschnitts gewonnen wurde, wird somit durch die Auswertung der Spektren bestätigt. Für niedrige Dosen ist keine Dosisabhängigkeit bei der Bildung des metastabilen γ -FeSi₂ festzustellen, wohingegen bei höheren Dosen ein Gemisch aus α - und β -Phase entsteht, das in Abhängigkeit von der Dosis unterschiedliche Phasenzusammensetzungen aufweist. Desweiteren kann aufgrund der geringen Eisenkonzentrationen und der Phasenbildung geschlossen werden, daß die Silizide als Präzipitate in der Si-Matrix vorliegen müssen.

Wie bei der Auswertung zuvor wurde aufgrund der hohen Dosen und der großen Eisenkonzentrationen bei den Proben, die mit 200 keV implantiert wurden, angenommen, daß sich in Abhängigkeit von der Dosis ebenfalls ein Phasengemisch bilden kann. Um die Auswertung der CEM-Spektren in Abbildung 6.23. zu vereinfachen wurden die Linienbreiten, die Isomerieverschiebungen und die relativen Flächenanteile der Phasen als freie Parameter verwendet und die elektrischen Quadrupolaufspaltung entsprechend den Literaturwerten fixiert. Die berechneten Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.V. bestätigen die Annahme und erlauben die eindeutige Identifizierung der verschiedenen Silizide. Das Balkendiagramm in Abbildung 6.24. zeigt in Abhängigkeit von der implantierten Dosis die gefundenen Phasenzusammensetzungen. Wie bei den mit 40 keV implantierten Proben nimmt mit zunehmender Dosis der dominierende Anteil der α -Phase ab, wogegen der Anteil der β -Phase bis zu einem Maximum ansteigt. Mit der einsetzenden Bildung des ε -FeSi verschwindet dann der Anteil an α -Phase ganz und der Anteil der β -Phase verringert sich mit zunehmendem Anteil des ε -FeSi.

Tab. 6.V: Hyperfein-Parameter (in mm/s) der mit 200 keV implantierten Proben.

Dosis		$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$3' \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
Γ		0.337(2)	0.267(3)	0.309(1)	0.267(2)	0.248(1)
α -FeSi ₂	δ_I	0.217(4)	0.160(17)	0.208(1)	0.025(6)	0.049(35)
	δ_{II}	0.151(1)	0.130(9)	0.160(2)	0.115(4)	0.188(42)
β -FeSi ₂	δ_I	0.160(12)	0.171(4)	0.154(2)	0.168(1)	0.197(2)
	δ_{II}	0.078(8)	0.041(3)	0.056(1)	0.083(2)	0.082(1)
ε -FeSi	δ	----	----	----	0.178(5)	0.271(6)
$A_i/\Sigma A_i$ (%)	α -FeSi ₂	63	42	44	20	----
	β -FeSi ₂	37	58	56	70	47
	ε -FeSi	----	----	----	10	53

^a Bei dieser Probe wurde im Gegensatz zu den anderen Proben zuerst die ⁵⁶Fe- und dann erst die ⁵⁷Fe-Atome implantiert.

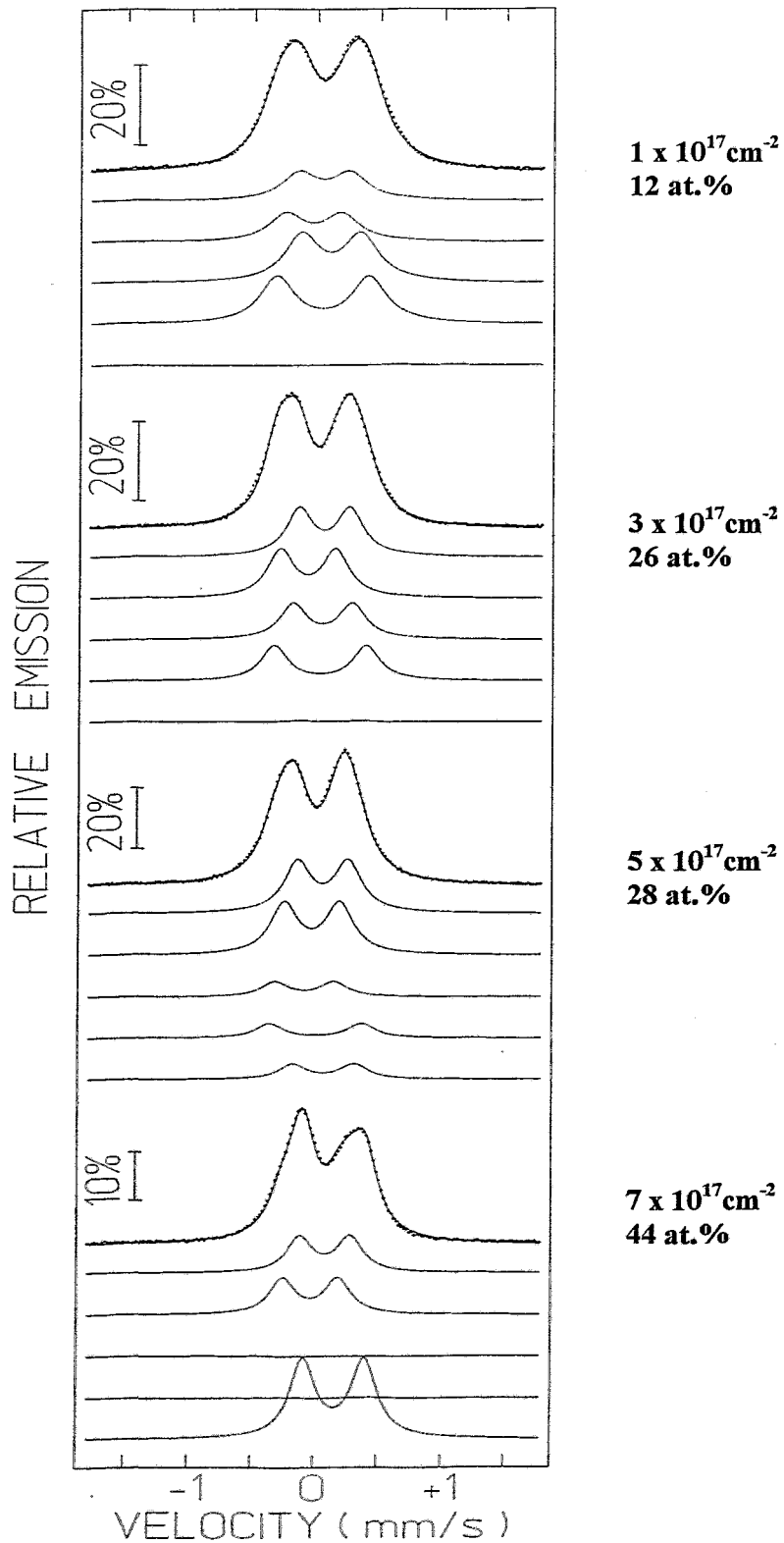


Abb. 6.23.: CEM-Spektren der mit 200 keV implantierten Proben. Die Subspektren der einzelnen Phasen sind von oben nach unten dargestellt, jeweils beginnend mit den beiden Quadrupoldoublets des β - bzw. α - FeSi_2 und darunter das Quadrupoldoublett des ϵ - FeSi .

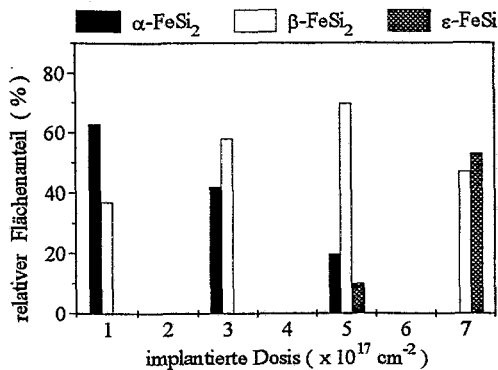


Abb. 6.24.: Relative Flächenanteile der Phasen in Abhängigkeit von der Dosis nach der Implantation.

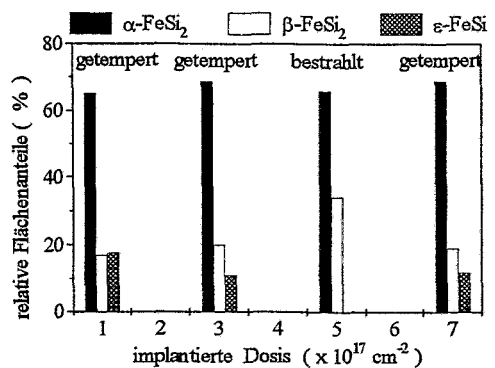


Abb. 6.25.: Relative Flächenanteile der Phasen in Abhängigkeit von der implantierten Dosis nach der Temperung bei 1150°C bzw. Bestrahlung mit 3 MeV Si-Ionen.

Um den möglichen Einfluß der Implantationsreihenfolge der ^{57}Fe - ($0.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) und ^{56}Fe -Atome ($2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) zu untersuchen, wurde die mit der Gesamteisendosis von $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Probe in beiden Varianten hergestellt. Die Betrachtung der CEM-Spektren (Abb. 6.23. und Abb. 6.29.) und der Hyperfein-Parameter (Tab. 6.V.) zeigt, daß die Implantationsreihenfolge, wie schon anhand des simulierten Profils in Abschnitt 6.1.1. vermutet wurde, wenig Einfluß auf die mit der integralen Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie bestimmte Phasenzusammensetzung hat.

6.1.4.2. Getemperte Proben

Ziel der Temperungen war die Erzeugung des $\beta\text{-FeSi}_2$ bei 900°C und des $\alpha\text{-FeSi}_2$ bei 1150°C, sowie die Untersuchung des $\alpha \rightarrow \beta$ - bzw. $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenüberganges. Die mit 40 keV und $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Probe (22,8 Fe-at.%) wurde ausgewählt, weil nach der Implantation ein Phasengemisch mit nahezu gleichen Anteilen der α - und β -Phase (48,6, bzw. 51,4 %) vorlag. Bei den Proben (40 keV), die in Abhängigkeit von der Konzentration eine unterschiedliche Phasenbildung aufweisen und mit $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (2,4 at.%, nur $\gamma\text{-FeSi}_2$) bzw. $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (10,8 Fe-at.%, Phasengemisch: 64,3 % $\alpha\text{-FeSi}_2$ und 35,7 % $\beta\text{-FeSi}_2$) implantiert wurden, stand die Untersuchung der Bildung des $\beta\text{-FeSi}_2$ im Mittelpunkt des Interesses.

Für die Auswertung der CEM-Spektren wurden, wie bei den implantierten Proben, die Hyperfein-Parameter der α - oder β -Phase nach [171] und [168] als Ausgangswerte verwendet. Da nach den Temperungen eine Textur zu erwarten war, wurden die Intensitäten der Einzellinien eines jeden Quadrupoldoublets als unabhängige freie Parameter benutzt. Für das $\beta\text{-FeSi}_2$ wurde wegen der gleichbesetzten Eisenplätze gleiche relative Flächenanteile der beiden Quadrupoldoublets gewählt ($A_I = A_{II}$) und aufgrund der Symmetrie die Verhältnisse der Einzellinien der beiden Quadrupoldoublets verknüpft ($A_{2I_1} = A_{2II_1}$). Zudem wurde für das $\beta\text{-FeSi}_2$ das negative Vorzeichen für die elektrische Quadrupolaufspaltung Δ_I nach Reuther et al. [75] berücksichtigt. Für das $\alpha\text{-FeSi}_2$ wurde den relativen Flächenanteilen der beiden Quadrupoldoublets gestattet unabhängig voneinander zu variieren, entsprechend dem in Abschnitt 5.3.2. vorgestellten Strukturmodell.

Die in Abbildung 6.26. dargestellten CEM-Spektren zeigen jeweils die für das α - und β -FeSi₂ charakteristische Form (vergleiche auch hierzu Abbildung 5.1. in Abschnitt 5.1.) und anhand der berechneten Hyperfein-Parameter (Tab. 6.VI.) kann die Existenz des reinen α - bzw. β -FeSi₂ nach der entsprechenden Temperung eindeutig nachgewiesen werden.

Es kann daher zusammenfassend festgestellt werden, daß der Anteil der α -Phase, der bei den implantierten Proben vorlag, während der einstündigen Temperung bei 900°C vollständig in die β -Phase übergegangen ist. Der $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang zeigt aber dabei keine zeitliche Verzögerung, wie sie z.B. bei den Experimenten von Panknin et al. [7,8] beobachtet wurde. Mit den gleichen Temperbedingungen kann ebenfalls der $\gamma \rightarrow \beta$ -Phasenübergang erzielt werden. Die einstündige Temperung bei 1150°C von der mit $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe führt zur kompletten Umwandlung des Anteils der β -Phase in das α -FeSi₂. Die Deutung dieser Ergebnisse wird im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 6.1.9. vorgestellten Modell für die Phasenbildung vorgenommen.

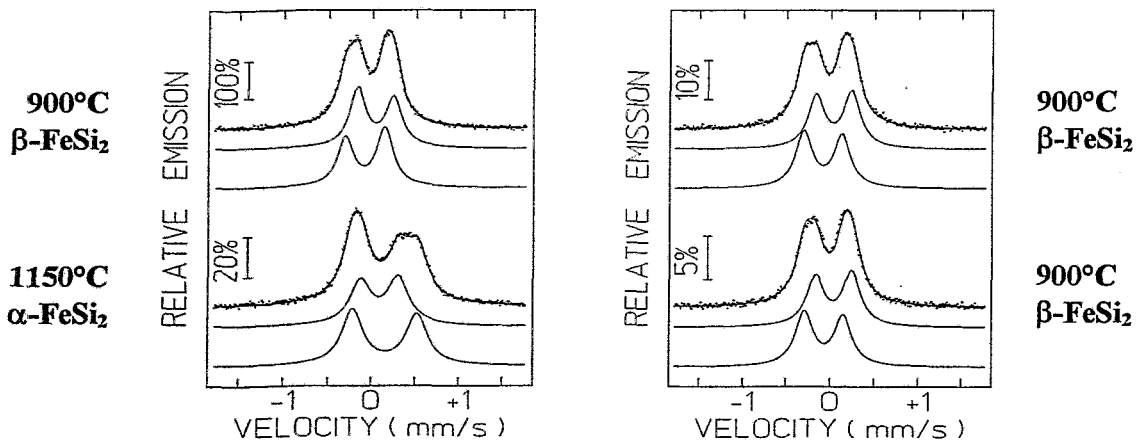


Abb. 6.26.: CEM-Spektren der mit 40 keV implantierten und anschließend getemperten Proben.

Tab. 6.VI: Hyperfein-Parameter (in mm/s und relative Flächenanteile in %) der mit 40 keV implantierten und anschließend getemperten Proben.

Dosis	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
Temperung	900°C, 1 h			1150°C, 1 h
	β -FeSi ₂			α -FeSi ₂
Γ	0.233(5)	0.247(23)	0.231(4)	0.297(3)
δ_I	0.154(5)	0.152(22)	0.152(3)	0.206(6)
δ_{II}	0.028(2)	0.042(22)	0.033(2)	0.267(4)
Δ_I	-0.407(3)	-0.409(31)	-0.410(7)	0.424(10)
Δ_{II}	0.438(3)	0.452(45)	0.451(6)	0.734(7)
A21 _I	0.928(33)	1.127(195)	1.207(134)	1.073(198)
A21 _{II}	0.928(33)	1.127(195)	1.207(134)	0.906(135)
Δ_I	----	----	----	45.8
Δ_{II}				54.2

Die mit 200 keV implantierten und anschließend mit der Halogenlampe bei 1150°C für 30 s getemperten Proben zeigen in Abbildung 6.27. untereinander sehr ähnliche CEM-Spektren. Diese wurden analog zu den Spektren der mit 40 keV implantierten und anschließend getemperten Proben ausgewertet. Wie der Vergleich der relativen Flächenanteile der Phasen in Tabelle 6.VII. und in Abbildung 6.24. und 6.25. zeigt, bildet sich unabhängig von der implantierten Dosis eine nahezu gleiche Phasenzusammensetzung aus α - und β -FeSi₂, sowie einem geringen Anteil an ϵ -FeSi. Eine vollständige Bildung der reinen α -Phase wird mit den gewählten Temperbedingungen nicht erreicht.

Tab. 6.VII. : Hyperfein-Parameter (in mm/s und relative Flächenanteile in %) der mit 200 keV implantierten und anschließend mit Halogenlampe bei 1150°C und 30 s getemperten bzw. mit 3 MeV Si-Ionen bestrahlten Probe.

Dosis		$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
Behandlung		getempert	getempert	bestrahlt	getempert
I		0.236	0.233	0.346	0.241
α -FeSi ₂	δ_I	0.199	0.219	0.194	0.206
	δ_{II}	0.279	0.278	0.167	0.272
	Δ_I	0.488	0.511	0.534	0.478
	Δ_{II}	0.771	0.783	0.831	0.759
	A_{2I_I}	0.9820	0.7561	1.0	1.0120
	$A_{2I_{II}}$	1.1024	0.6217	1.0	0.8795
	$A_I/\Sigma A_I$	65	69	66	69
	I: $A_I/\Sigma A_I$	25	31	28	33
	II: $A_I/\Sigma A_I$	40	38	38	36
β -FeSi ₂	δ_I	0.121	0.189	0.154	0.136
	δ_{II}	0.126	0.076	0.103	0.111
	Δ_I	-0.413	-0.374	-0.488	-0.414
	Δ_{II}	0.448	0.459	0.580	0.449
	$A_I/\Sigma A_I$	17	20	34	19
ϵ -FeSi	δ	0.305	0.307	----	0.318
	Δ	0.485	0.543	---	0.496
	$A_I/\Sigma A_I$	18	11	---	12

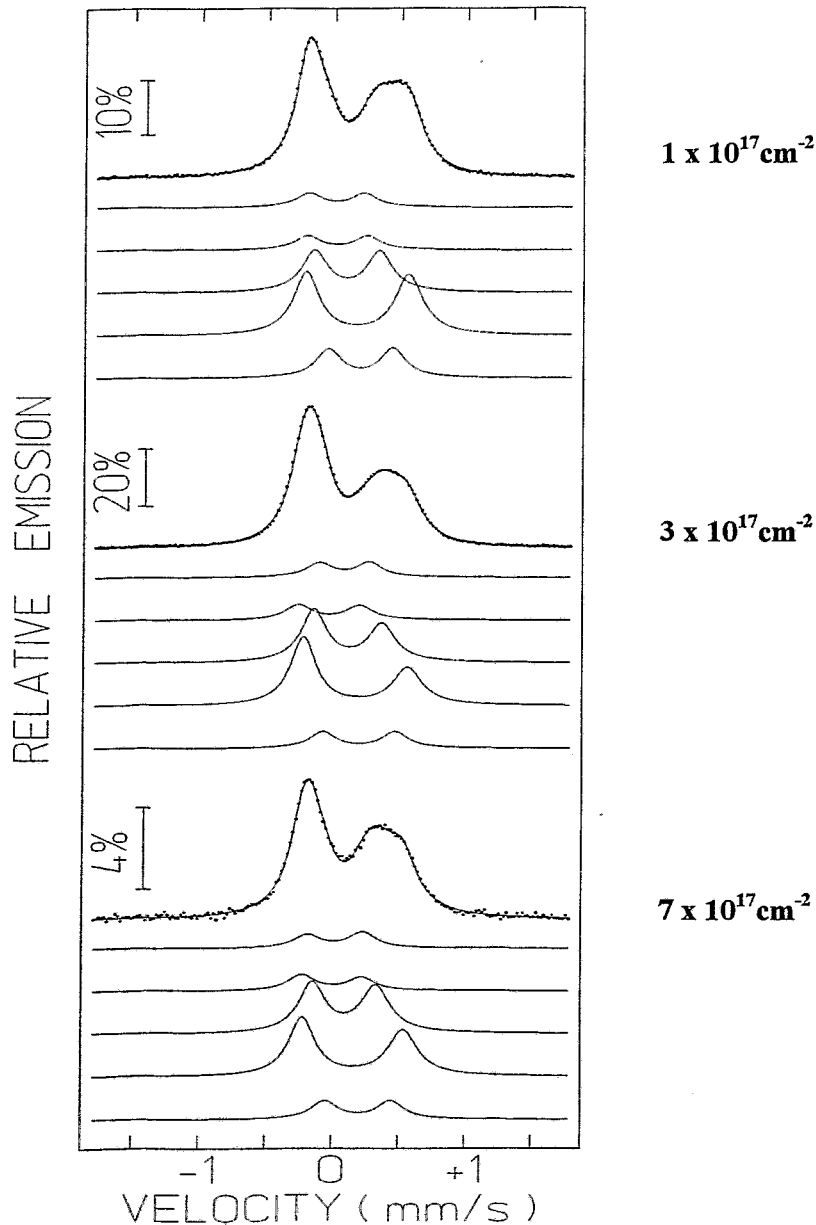


Abb. 6.27. CEM-Spektren der mit 200 keV implantierten und anschließend mit Halogenlampe bei 1150°C für 30 s getemperten Proben. Die Subspektren der einzelnen Phasen sind von oben nach unten dargestellt, jeweils beginnend mit den beiden Quadrupoldoublets des β - und α -FeSi₂ und dem Quadrupoldoublet des ϵ -FeSi abgebildet.

Die Auswertung der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend bei 900°C für 30 s mit Halogenlampe getemperten Probe wurde aufgrund der Form des CEM-Spektrums (Abb. 6.28) unter der Annahme durchgeführt, daß sich hauptsächlich das β -FeSi₂ gebildet hat, aber auch noch ein Anteil an α -Phase vorhanden sein kann. Die Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.VII. bestätigen diese Annahme, wobei der relative Flächenanteil des β -FeSi₂ 88.4 % beträgt. Ebenso wie bei 1150°C kann auch bei 900°C nicht die vollständige Bildung der reinen Phase mit dieser Methode erzielt werden.

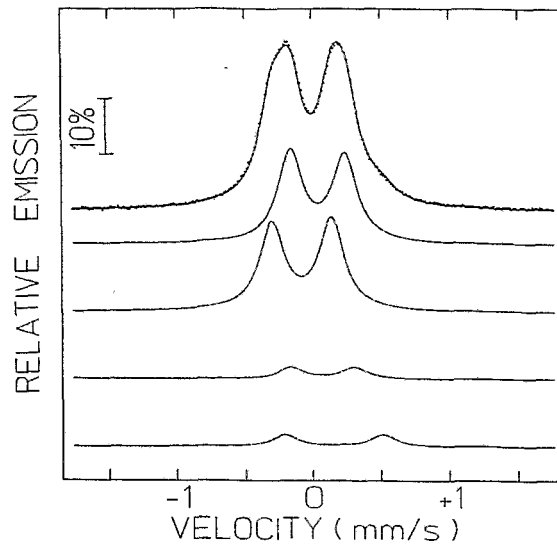


Abb. 6.28.: CEM-Spektrum der bei 900°C für 30 s mit Halogenlampe getemperten Probe (200 keV, $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Von oben nach unten sind jeweils die beiden Quadrupoldoublets der β - und der α -Phase abgebildet. Die Spektrform und der Vergleich mit dem Spektrum des reinen β -FeSi₂ (z.B. Abb. 6.26.) zeigt die Unterschiede, die auf die beiden Quadrupoldoublets der α -Phase zurückzuführen sind.

Da die Temperungen mit Halogenlampe nicht zur Bildung des reinen β - bzw. α -FeSi₂ führten, wurden längere Temperungen im Ofen vorgenommen. Als Ausgangsmaterial wurde die mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe verwendet, bei der ein Phasengemisch aus β - und α -FeSi₂ vorlag (Tab. 6.V).

Nach der jeweiligen ersten Temperung (s. auch Abschnitt 6.1.2.2., Abb. 6.7., Abb. 6.8. und Abb. 6.9.) zeigen die Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.VII. die Bildung der reinen β -Phase (900°C, 18 h) und der α -Phase (1150°C, 1 h).

Die zweite Temperung, die den jeweiligen Übergang zur komplementären Phase erzielen sollte, führt zu einem fast vollständigen $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenübergang, wohingegen der $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang nicht eingeleitet werden kann und das CEM-Spektrum nach der Temperung unverändert ist.

Messungen mit Röntgendiffraktion (s. Abschnitt 6.1.7.) zeigen, daß sich während der ersten Temperung bei der α -, als auch β -Phase eine Textur ausgebildet hat. In den Spektren in Abbildung 6.29. sind daher deutlich die unterschiedlichen Linienintensitäten zu sehen, die auf die Textur zurückzuführen sind. Wie schon in Abschnitt 5.3.1. erwähnt wurde, kann dies, in Abhängigkeit vom Winkel der einfallenden γ -Strahlung, zu unterschiedlichen relativen Flächenanteile der Einzellinien der Quadrupoldoublets führen. Daher wurden winkelorienteerte Messungen an der Probe, die das β -FeSi₂ aufwies unter 0°, +45° und -45° durchgeführt. Die Verhältnisse der relativen Flächen der Einzellinien zeigen in Abhängigkeit von der Orientierung der Probe Änderungen, die aber gering sind. Die Spektren wurden desweiteren auch mit der Zuordnung der Einzellinien zu den Quadrupoldoublets nach Fanciulli et al. (s. Abschnitt 5.3.1.) ausgewertet. Mit beiden Verfahren wird eine ähnliche Winkelabhängigkeit festgestellt, wobei eine Entscheidung, welches der beiden Verfahren die physikalischen Gegebenheiten besser beschreibt, aber nicht getroffen werden kann.

Wie beim β -FeSi₂ wurden winkelahhängig Messungen für die α -Phase vorgenommen. Im Gegensatz zum β -FeSi₂ zeigen die Spektren aber keine Veränderungen in Abhängigkeit von der Orientierung.

Tab. 6.VIII.: Hyperfein-Parameter (in mm/s und relative Flächenanteile in %) der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ implantierten Probe nach unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur		1150°C 1 h Ofen	900°C 18 h Ofen	+ 900°C 1 h Ofen	+ 1150°C 1 h Ofen	900°C 30 s Halogenlampe	
F		0.289(3)	0.2228(12)	0.291(5)	0.253(2)	0.223(2)	
α - FeSi ₂	δ_I	0.209(3)	-----	0.200(5)	0.236(1)	0.186	
	δ_{II}	0.272(2)	-----	0.267(5)	0.271(1)	0.266	
	Δ_I	0.415(6)	-----	0.433(10)	0.498(3)	0.469	
	Δ_{II}	0.735(5)	-----	0.744(4)	0.809(2)	0.725	
	A2I _I	1.131(119)	-----	0.889(173)	0.449(10)	1.000	
	A2I _{II}	0.914(60)	-----	1.113(250)	0.444(10)	1.000	
	I: A _I /ΣA _I	42.4	-----	49.5	43.3	5.8	
	II: A _{II} /ΣA _I	57.6	-----	50.5	42.6	5.8	
		A _I /ΣA _I	100	-----	100	85.9	11.6
β - FeSi ₂	δ_I	-----	0.158(3)	-----	0.13	0.154(1)	
	δ_{II}	-----	0.053(5)	-----	0.11	0.036(1)	
	Δ_I	-----	-0.410(14)	-----	0.40	-0.401(1)	
	Δ_{II}	-----	0.456(7)	-----	0.44	0.441(2)	
			A _I /ΣA _I	100	-----	14.1	88.4

6.1.4.3. Bestrahlte Probe

Um zu untersuchen, ob auch ionenstrahlinduzierte Prozesse Phasenübergänge auslösen können, wurde die mit 200 keV und $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ implantierte Probe mit 3 MeV Si⁺-Ionen ($5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) bei Raumtemperatur bestrahlt. Besonders die Bildung der Hochtemperatur- α -Phase infolge der großen elektronischen Energiedeposition stand hierbei im Mittelpunkt des Interesses. Die Probe wurde ausgewählt, weil nach der Implantation ein größerer Anteil der β - als α -Phase vorlag. Bei 3 MeV werden die Si-Atome im Bereich des Implantationsprofils fast ausschließlich durch die elektronische Wechselwirkung abgebremst und weit hinter der Silizidschicht bei ca. 2.5 μm gestoppt (Abb. 2.2.).

Die Auswertung des CEM-Spektrums in Abbildung 6.30. erfolgte analog zu den bei 1150°C mit Halogenlampe getemperten Proben. Die Hyperfein-Parameter und die relativen Flächenanteile in Tabelle 6.VII. zeigen nach der Bestrahlung eine Veränderung der Phasenzusammensetzung - die auch durch XRD-Messungen bestätigt wurde. Wie in Abbildung 6.24. und 6.25. zu sehen ist, hat die α -Phase den größten Anteil mit 66 % und der ursprüngliche Anteil der β -Phase von 70 % ist reduziert auf 34 %. Das ϵ -Fesi ist nach der Bestrahlung nicht mehr vorhanden.

Die Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.VII zeigen im Vergleich mit den Werten aus der Literatur zum Teil auffallende Abweichungen. Insbesondere die großen elektrischen Quadrupolaufspaltungen verdeutlichen, daß weitere Effekte einen Einfluß haben, die die Nahordnung der ⁵⁷Fe-Atome verändern. Der Vergleich mit den Werten der implantierten und getemperten Proben ist daher im Abschnitt 6.1.4.5. vorgenommen und eine mögliche Deutung der Ursachen diskutiert.

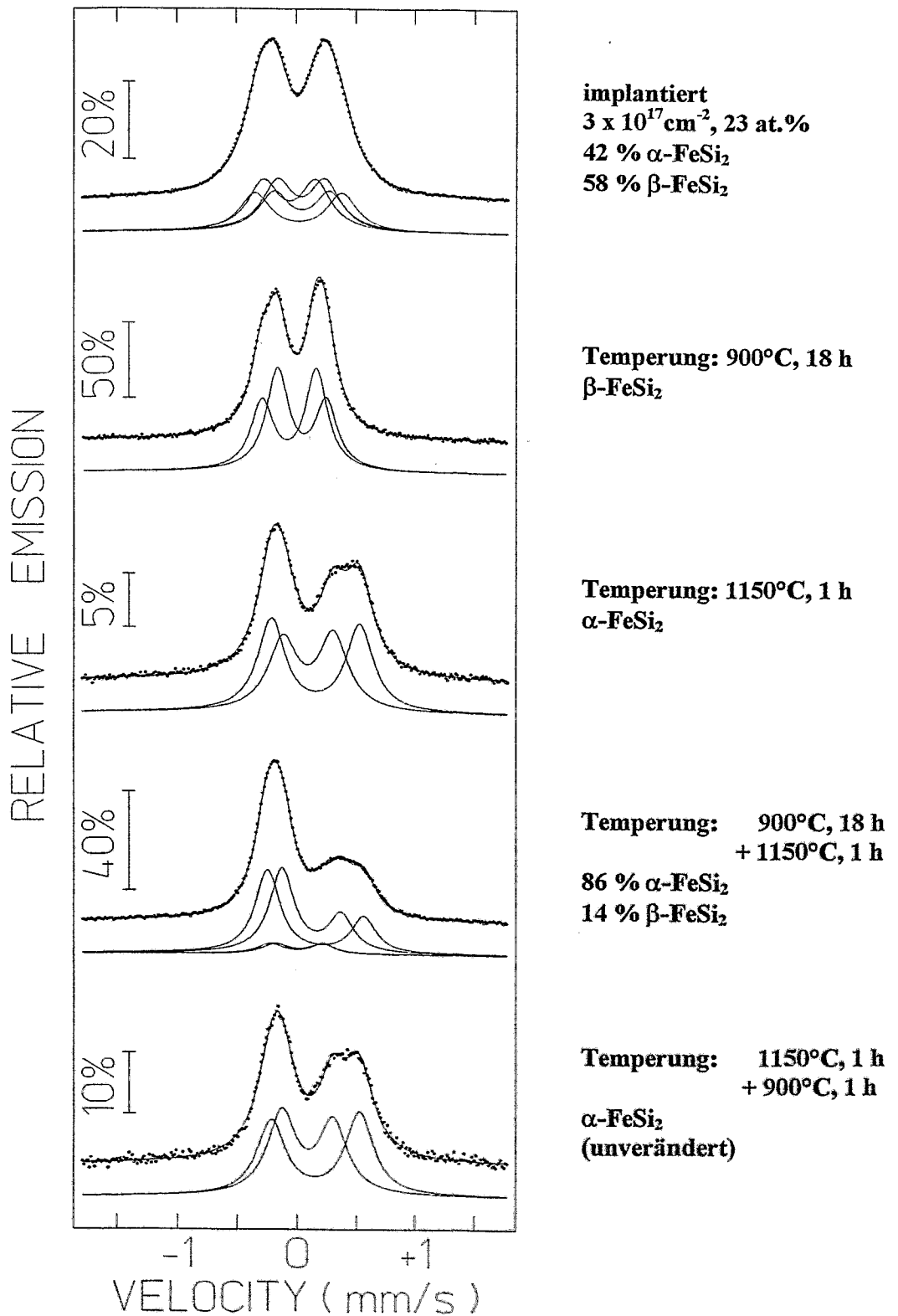


Abb. 6.29.: CEM-Spektren der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend getemperten Proben.

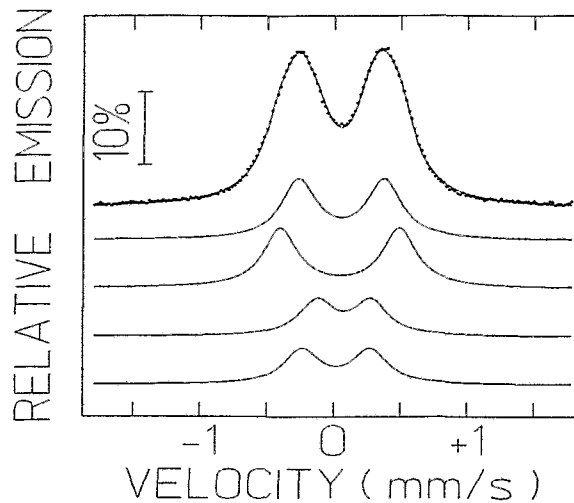


Abb. 6.30: CEM-Spektrum der mit 200 keV und $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend mit 3 MeV Si-Ionen ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bestrahlten Probe. Von oben nach unten sind die beiden Quadrupoldoublets der α - und der β -Phasen dargestellt.

6.1.4.4. Struktur des α -FeSi₂

Wie im Kapitel 5 dargestellt wurde, ist die Auswertung des Mößbauerspektrums eng verbunden mit den strukturellen Eigenschaften der einzelnen Silizidphasen. Während beim β -FeSi₂ zwei Eisenplätze im orthorhombischen Kristallgitter für die zwei Quadrupoldoublets verantwortlich sind, ist beim α -FeSi₂ nur ein Eisenplatz im tetragonalen Gitter vorhanden, der aber zwei unterschiedliche Besetzungen der nächsten Fe-Koordinationssphäre haben kann. Da die Auswertung und Deutung des Mößbauerspektrums der α -Phase der Anlaß einer gegenwärtig sehr regen Diskussion ist, soll in diesem Abschnitt anhand der vorgestellten Ergebnisse mehr Aufschluß darüber gewonnen werden, welche physikalischen Ursachen zu dem beobachteten Spektrum des α -FeSi₂ führen.

Wie in Abschnitt 5.3.2. ausführlich beschrieben ist, erfolgte die Auswertung aller Spektren der α -Phase mit zwei Quadrupoldoublets und die vorhandene Textur wurde mit unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen der Einzellinien eines jeden Quadrupoldoublets (A_{21_I} und $A_{21_{II}}$) berücksichtigt. Zudem wurden die relativen Flächenanteile der beiden Doublets (A_I und A_{II}) bei den Spektren der reinen α -Phase, entsprechend dem in Abschnitt 5.3.2. vorgestellte Strukturmodell voneinander unabhängig verwendet.

Die dabei gewonnenen experimentellen A_{21_I} - und $A_{21_{II}}$ -Werte verdeutlichen zum einen sehr anschaulich den Einfluß der Textur und zum anderen deuten sie darauf hin, daß die Orientierung des Silizidgitters zum (111)-Si-Substrat bei allen Proben sehr ähnlich sein muß.

Die A_I - und A_{II} -Werte der relativen Flächenanteile der beiden Quadrupoldoublets liegen zwischen 39.2 - 45.8 % für A_I und 54.2 - 60.8 % für A_{II} . Entsprechend dem Modell und der dort angegebenen Formel kann damit ein Anteil an Eisenfehlstellen von ca. 3 % abgeschätzt werden. Eine Zuordnung der Quadrupoldoublets zu den jeweiligen Eisenumgebungen kann aber nicht vorgenommen werden. Der Vergleich mit den Literaturwerten (13 - 23 % [181-183], 8.7 - 16.2 [184]), die mittels der Röntgendiffraktion gewonnen wurden zeigt, daß der aus den Mößbauerspektren bestimmte Wert deutlich geringer ist.

Eine mögliche Ursache für diese Abweichung könnte die gemachte Annahme sein, daß der Anteil an Eisenfehlstellen nur so groß ist, daß ein Eisenatom höchstens eine Fehlstelle in seiner nächsten Fe-Koordinationssphäre hat. Die Berücksichtigung eines höheren Anteils an Fehlstellen würde dann zu weiteren Konfigurationen und damit zu weiteren Subspektren führen. Ein solcher Ansatz wurde von Fanciulli et al. zur Auswertung des Spektrums der α -Phase herangezogen (dünne Schicht mit MBE deponiert) und ein Fehlstellenanteil von 3 % bestimmt [135]. Auch dieser Wert liegt deutlich unterhalb der Literaturwerte, weshalb die Frage aufgeworfen werden muß, ob der direkte Vergleich der unterschiedlich hergestellten Proben (metallurgisch, implantiert, deponiert) generell möglich ist.

6.1.4.5. Einfluß der Implantation, Temperung und Bestrahlung auf die Hyperfein-Parameter

Der Vergleich der in dieser Arbeit aufgeführten Hyperfein-Parameter der verschiedenen Proben mit den Literaturwerten in Tabelle 5.II. zeigt, daß sehr geringe als auch größere Abweichungen auftreten. Da zur Kontrolle der CEMS-Phasenbestimmung die Röntgendiffraktion herangezogen wurde - soweit dies aufgrund der geringen Eisenkonzentrationen möglich war - können verschiedene Einflüsse, die zu den gefundenen Abweichungen der Hyperfein-Parameter führen, eingegrenzt und identifiziert werden.

Wie schon in Abschnitt 4.1. und ausführlich bei Barb [73] dargestellt ist, reagieren die Hyperfein-Parameter sehr empfindlich auf Veränderungen in der nächsten Umgebung der ^{57}Fe -Sondenatome. So ist die Isomerieverschiebung δ von der Elektronendichte am Kernort abhängig und ist hauptsächlich durch die s-Orbitale bestimmt. Dadurch führen die verschiedensten Einflüsse, wie z.B. die unterschiedliche Besetzung der Orbitale durch chemische Verbindungsbildung, Kovalenzgrad der Bindung, Temperatur-, Druck- und Volumenabhängigkeiten, zu einer Veränderung der Isomerieverschiebung. Hierbei zeigt eine Verschiebung der Isomerieverschiebung zu kleineren Werten an, daß eine Zunahme der Ladungsdichte am Ort der ^{57}Fe -Atome stattgefunden hat.

Aus Abbildung 6.18. und 6.49. ist daher zu entnehmen, daß bei den Implantationen bei 350°C und bei Raumtemperatur mit ansteigender Dosis die Werte für die Minima kleiner werden. Auffallend ist desweiteren der Größenunterschied der zwischen beiden Experimenten besteht. Da bei der Implantation bei 350°C die Phasenbildung erfolgt ist, setzt sich das gemessene CEM-Spektrum in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung aus einer Anzahl von Subspektren mit zugehörigen δ -Werten zusammen. Der Vergleich der Isomerieverschiebungen der Subspektren der γ -Phase mit den Literaturwerten in Tabelle 6. III. zeigt zwar geringe Unterschiede, die aber unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten (Genauigkeit des Antriebs, Linienbreite der Quelle) als nicht bedeutend angesehen werden können. Da in den meisten Veröffentlichungen die Linienbreite der verwendeten Quelle nicht angegeben ist, ist daher ein exakter Vergleich nur sehr schwer möglich. Für die α - und β -Phase ist der Vergleich noch zusätzlich erschwert, da die Isomerieverschiebungen der jeweiligen Phasen (Tab. 6.IV.) nur sehr geringe Unterschiede aufweisen.

Die elektrische Quadrupolaufspaltung Δ hängt vom Betrag und Richtung des elektrischen Feldgradienten der Ladungsverteilung am Kernort ab, und reagiert sehr empfindlich auf die Symmetrie des Kristallgitters, in das die ^{57}Fe -Atome eingebaut sind. Sie tritt daher auf, wenn z.B. eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung und/oder eine nichtkubische Umgebung vorliegen. Störungen, wie z.B. Gitterverzerrungen durch spannungsinduzierte Effekte

oder an Grenzflächen, führen daher zu deutlichen Veränderungen der elektrischen Quadrupolaufspaltung.

Was im Abschnitt zuvor für die Isomerieverschiebung dargestellt wurde, bzgl. Linienbreite der Quelle und Auflösungsvermögen des Spektrometers, hat natürlich ebenso für die elektrische Quadrupolaufspaltung Gültigkeit. Da für die α - und β -Phase aber größere Unterschiede zwischen den Δ -Werte bestehen, ist eine bessere Zuordnung der Quadrupoldoublets zu den Phasen möglich und die Bestimmung der Phasenzusammensetzung daher durchführbar.

Ebenso wie bei den beiden zuvor behandelten Hyperfein-Parametern existierten für die Linienhalbwertsbreite Γ eine Reihe von Effekten, die Auswirkungen auf die Linienbreite haben. So können Druck-, Volumen- und Temperaturabhängigkeiten, sowie Diffusion, Störungen der Kristallstruktur u.s.w. zu einer Verbreiterung der Linien im Mößbauerspektrum führen.

Wie Untersuchungen an Eisensiliziden zeigen, sind auch in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren Abweichungen der Hyperfein-Parameter feststellbar [75,174]. Diese können z.B. zurückgeführt werden auf die unterschiedliche kristalline Qualität der Silizidgitter (d.h. Defekte, Korngrenzen, Kristallitgröße), die eine Linienverbreiterung hervorrufen kann. Ebenso können Spannungen in den hergestellten Schichten [136,205], oder Verunreinigungen und Dotierungen [206-208] zu veränderten Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen führen.

Wie Untersuchungen mit XRD und RBS/C zeigen, führt die Temperung zur Ausheilung von Defekten, sowie zur Relaxation der Kristallgitter von Si-Matrix und der Silizide, weshalb zunächst die Betrachtung der getemperten Proben viele Informationen über die Einflüsse auf die Hyperfein-Parameter liefert. Der Vergleich der gewonnenen Hyperfein-Parameter mit den Literaturwerten (Tab. 5.II. und 6.IIX.) zeigt für die α - und β -Phase nur geringe Abweichungen, die z.B. dadurch verursacht sind, daß die Silizide als Strukturen in der Si-Matrix eingebettet vorliegen (s. SAM-Untersuchungen) und daher Spannungen an den Grenzflächen entstehen, die zu Verzerrungen der Silizidgitter und damit zu den leicht veränderten Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen führen können.

Eine zusätzliche Komplizierung tritt dann bei den implantierten Proben auf, die ein Phasengemisch aufweisen. Die Silizide liegen hier als Präzipitate in der noch nicht völlig ausgeheilten Si-Matrix vor und die geringe Größe der Präzipitate führt zu einem verstärkten Einfluß der Silizid/Silizium-Grenzfläche. Dieser Effekt wird besonders deutlich bei der Auswertung des Spektrums der γ -Phase, bei der die beiden Einzellinien jeweils in ein Quadrupoldoublett aufspalten.

Signifikante Veränderungen der Hyperfein-Parameter (Tab. 6.VII), insbesondere der elektrischen Quadrupolaufspaltungen weist die mit 3 MeV Si^+ -Ionen bestrahlte Probe auf. Die deutlich größeren Δ -Werte für die α - und β -Phase deuten unter Berücksichtigung der RBS/C- und XRD-Messungen auf eine geschädigte Kristallstruktur der Si-Matrix und der Silizide nach der Bestrahlung hin. Da keine Veränderung des ursprünglichen Implantationsprofils festzustellen ist, aber eine veränderte Phasenzusammensetzung vorliegt, muß davon ausgegangen werden, daß die Silizide noch als Präzipitate vorliegen. Die Bestrahlung hat demzufolge nicht die Auflösung dieser Präzipitate bewirkt, sondern lediglich Umordnungsprozesse der Silizidgitter infolge des Energieeintrags und der Schädigung und damit die Phasenübergänge ausgelöst.

6.1.5. Tiefenabhängige Phasenanalyse mit DCEMS

Um Aufschluß über die tiefenabhängige Phasenzusammensetzung nach der Implantation zu erlangen, wurden Untersuchungen mit DCEMS (s. Abschnitt. 4.1.2.) durchgeführt. Die Konzentrationsverläufe und die maximalen Eisenkonzentrationen von 17.6 at.% in 40 nm Tiefe bzw. 30.0 at.% in 27 nm Tiefe bei den mit 40 keV und $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ bzw. $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ implantierten Proben, ließen daher diese als die geeignetsten erscheinen.

Für verschiedene Energien der K-Konversionselektronen wurden die CEM-Spektren aufgenommen und entsprechend dem in Abschnitt 6.1.4.1. verwendeten Verfahren für ein α -/ β -Phasengemisch ausgewertet. Da im Gegensatz zu der folgenden Untersuchung nur sehr geringe Unterschiede der CEM-Spektren vom Betrachter mit dem Auge wahrgenommen werden können, sind die insgesamt 16 Spektren hier nicht abgebildet.

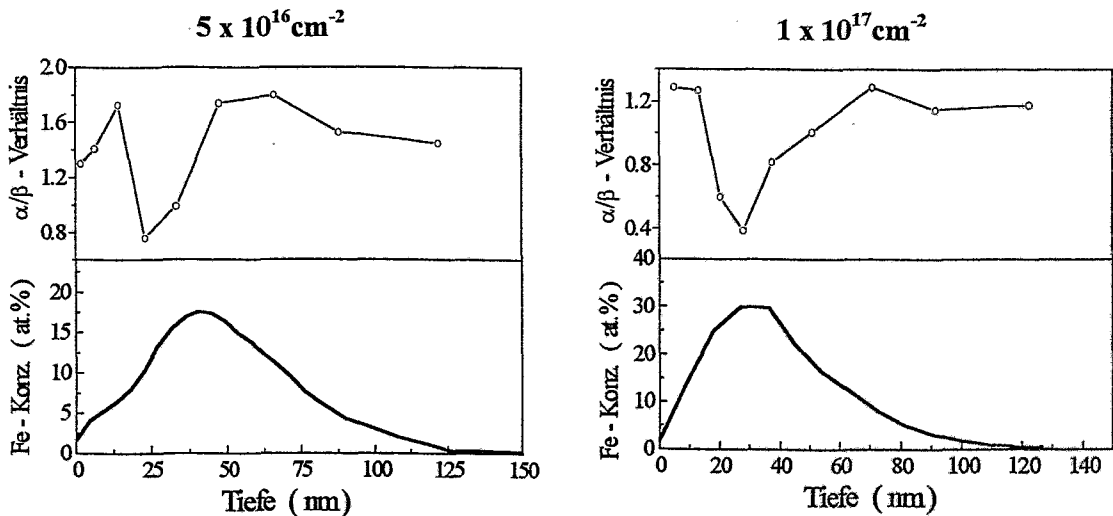


Abb. 6.31.: Konzentrationsverläufe und tiefenabhängige Phasenzusammensetzungen für die mit 40 keV implantierten Proben.

Die gewonnenen Verhältnisse der Anteile der α - und β -Phase und die mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmten Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 6.31. gezeigt. Es kann zunächst festgestellt werden, daß bei der Probe mit der höheren Dosis ($1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$) ein größerer Anteil an β -Phase vorliegt als bei der Probe, die nur mit $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantiert wurde. Desweiteren ist ersichtlich, daß zwischen den tiefenabhängigen Phasenzusammensetzungen und den Konzentrationsverteilungen ein Zusammenhang besteht: Der Anteil der β -Phase ist jeweils am größten im mittleren Bereich des Konzentrationsprofils. Mit ansteigenden Konzentrationswerten im vorderen Profilbereich nimmt der Anteil der β -Phase zu und erreicht seinen größten Wert im Maximum der Konzentrationsverteilung. Die Verringerung der Konzentration an der Profilrückseite führt zu einer Abnahme des β -Anteils und zu einem nahezu konstanten und tiefenunabhängig α/β -Verhältnis für den Schwanz der Konzentrationsverteilung.

Da bei diesen Proben davon ausgegangen werden muß, daß die beiden Phasen als kleine Präzipitate in der für die Mößbauerspektroskopie inaktiven Si-Matrix vorliegen, konnten nur die α/β -Verhältnisse, aber nicht die relativen Phasenanteile bestimmt werden.

An der mit 200 keV und $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ implantierten Probe wurde ebenfalls mit DECMS die Phasenzusammensetzung untersucht [204]. Der Konzentrationsverlauf, der mit 28 at.% an der Oberfläche beginnt und auf 41 at.% in ca. 70 nm Tiefe zunimmt (s. Abb. 6.4.) und die mit CEMS bestimmte Phasenzusammensetzung (47 % $\beta\text{-FeSi}_2$ und 53 % $\varepsilon\text{-FeSi}$) lassen vermuten, daß in Abhängigkeit vom Verlauf des Konzentrationsprofils eine Tiefenabhängigkeit für die Phasenzusammensetzung vorliegt.

Die aus den CEM-Spektren (nächste Seite, Abb. 6.34.) gewonnenen absoluten spektralen Flächen der beiden Phasen sind in Abbildung 6.32. als Funktion der Energie der detektierten K-Konversionselektronen aufgetragen. Mit den Gewichtsfunktionen und unter Verwendung des bekannten Eisenprofils wurden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Eisenanteile der Phasen, die relativen Phasenanteile (Abb. 6.33.) in Abhängigkeit von der Tiefe berechnet.

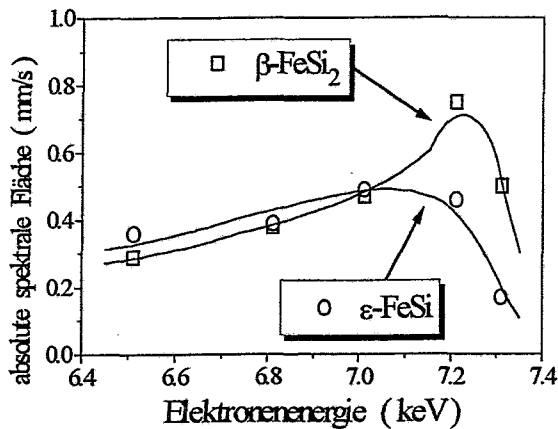


Abb. 6.32.: Darstellung der gemessenen (Symbole) und der berechneten (Linien) absoluten spektralen Flächen.

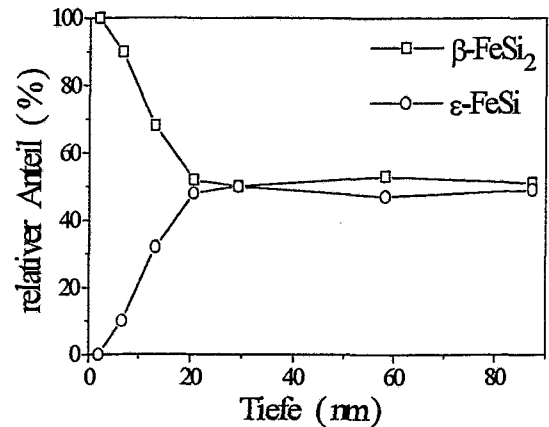


Abb. 6.33.: Relativer Anteil der beiden Phasen in Abhängigkeit von der Tiefe.

Für die Auswertung mußte eine für die Mößbauer-Spektroskopie inaktive Schicht von ca. 2 nm an der Oberfläche eingeführt werden. Diese Schicht, von der kein Signal detektiert werden konnte, ist auf die Bildung einer Siliziumoxidschicht zurückzuführen, die während der Lagerung der Probe an Luft entstanden ist. Desweiteren wurde verwendet, daß die Phasen gleiche Debye-Waller-Faktoren besitzen.

Aufgrund des Verlaufs des Eisenkonzentrationsprofils wurde für die DCEMS-Auswertung angenommen, daß ausschließlich die beiden Silizidphasen und keine Si-Ausscheidungen in der untersuchten Schicht vorliegen und es deshalb möglich war, die relativen Phasenanteile zu bestimmen.

Die Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 6.33. wie auch die Betrachtung der Spektren (Abb. 6.34.) zeigt, daß an der Oberfläche nur das $\beta\text{-FeSi}_2$ vorliegt. Dessen Anteil nimmt bis in eine Tiefe von 20 nm kontinuierlich bis auf 50 % ab, während gleichzeitig der Anteil des $\varepsilon\text{-FeSi}$ auf 50 % ansteigt. Bis in den Bereich der maximalen Informationstiefe bei ca. 80 nm bleiben dann die Anteile der beiden Phasen nahezu konstant.

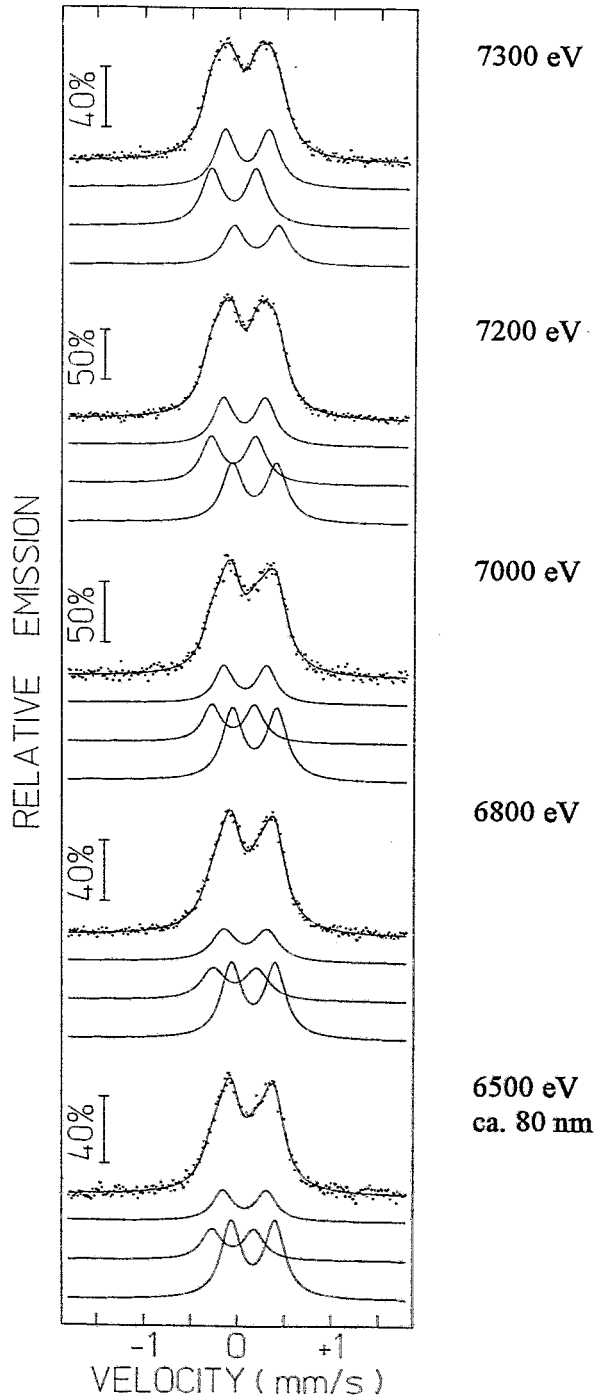


Abb. 6.34.: CEM-Spektren von der mit 200 keV und $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe. Für unterschiedliche Energien der detektierten K-Konversionselektronen sind die Spektren beginnend von oben, d.h. von der Oberfläche bis in eine Tiefe von ca. 80 nm dargestellt. Die Änderung der relativen Flächenanteile der Quadrupoldubletts (beide oberen $\beta\text{-FeSi}_2$, darunter $\epsilon\text{-FeSi}$) der beiden Phasen verdeutlicht, daß mit abnehmender Elektronenenergie, d.h. zunehmende Tiefe, eine Zunahme des Anteils der ϵ - und eine Abnahme des Anteils der β -Phase stattfindet.

Wie oben angeführt ist, wurde zur Berechnung der absoluten spektralen Flächen in Abbildung 6.33. die bekannte Eisenverteilung verwendet. Die Möglichkeit, aus den CEM-Spektren die Tiefenverteilung der Mößbauer-Sondenatome zu bestimmen, ist in diesem Abschnitt dargestellt.

An die Meßpunkte der absoluten spektralen Flächen in Abbildung 6.32. wurden die berechneten Kurven mit einer geeigneten Eisenverteilung angepaßt. Die somit gewonnene Verteilung entspricht damit der Tiefenverteilung der Eisenatome, die zum Signal in den Spektren beitragen. Der Vergleich mit der mittels AES bestimmten Konzentrationsverteilung in Abbildung 6.35. zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Aus diesem Ergebnis kann daher geschlossen werden, daß die bei dieser Probe zuerst implantierten ^{57}Fe -Atome ($0.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) durch das Durchmischen während der Nachimplantation von $6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ an ^{56}Fe -Atomen gleichmäßig über das gesamte Eisenkonzentrationsprofil verteilt sind. Dies ist insbesondere für die Interpretation der integralen CEMS-Ergebnisse wichtig, da dort die Signale gleichzeitig aus allen Tiefen und unterschiedlich gewichtet detektiert werden.

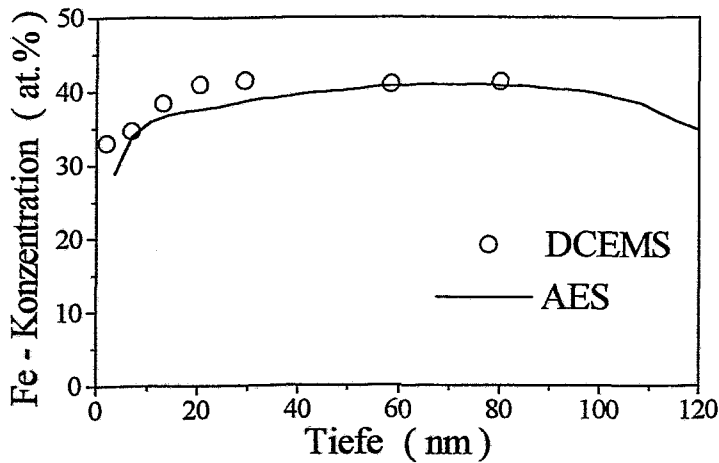


Abb. 6.35.: Vergleich der Fe-Konzentrationsprofile, die mittels DCEMS und mit AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmt wurden.

6.1.6. Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie

An den mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten und anschließend bei 900°C bzw. 1150°C getemperten Proben wurden Untersuchungen mit der Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM, Abschnitt 4.2.) durchgeführt [209]. Ausgehend von der mit CEMS nachgewiesenen Bildung der Disilizide und der maximalen Eisenkonzentration von weniger als 33 at.% muß gefolgert werden, daß die α - und β -Phase als Präzipitate in der Si-Matrix vorliegen und dadurch eine in der lateralen Ebene inhomogene Eisenverteilung vorhanden sein muß.

Die in Abbildung 6.36. gezeigten Sekundärelektronen-Mikroskopie (SEM) Aufnahmen der beiden getemperten Proben (900°C und 1150°C) zeigen helle Strukturen von unterschiedlicher Form. Das SEM-Bild für die Probe, die bei 900°C getempert wurde, ist nach einer Sputterzeit von 30 s aufgenommen, d.h. im vorderen Bereich des plateau-artigen Konzentrationsprofils (s. auch Abbildung. 6.8.). Es zeigt Gebilde, die Ausdehnungen aufweisen von 50 nm bis zu 1 μm . Bei der bei 1150°C getemperten Probe wurde wegen der Oxidschicht, die sich durch das Tempern an der Oberfläche gebildet hat, und der Form des Konzentrationsprofils bis zu einer Tiefe von ca. 140 nm die Oberfläche abgetragen (s. Abb. 6.9.). Die SEM-Aufnahme zeigt eine ausgedehnte netzwerkartige Struktur, die sich über den gesamten Bereich erstreckt und an eine Durchdringungsstruktur erinnert [210].

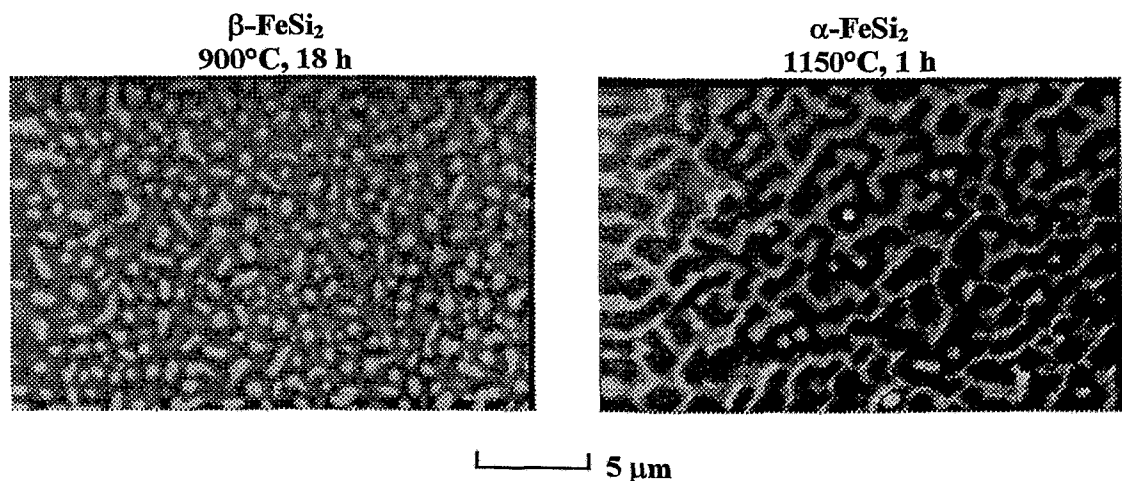


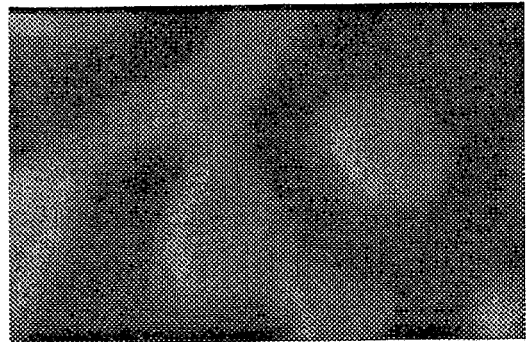
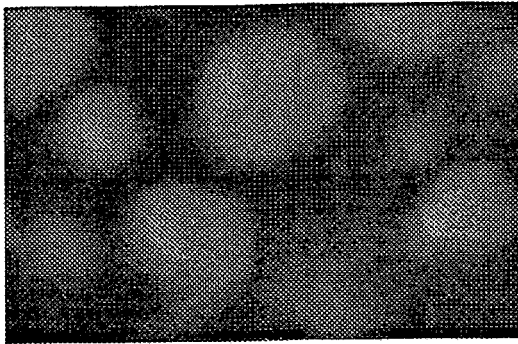
Abb. 6.36.: SEM-Aufnahmen der mit 200 keV implantierten und anschließend bei 900°C bzw. 1150°C getemperten Proben.

Im Vergleich mit den Aufnahmen in Abbildung 6.36. sind in Abbildung 6.37. SEM- und SAM-Aufnahmen mit einer 8-fach höheren Vergrößerung abgebildet. Wie zuvor sind die Strukturen mit ihrer für die jeweilige Phasen charakteristischen Formen zu erkennen. Im Gegensatz zur Sekundärelektronen-Mikroskopie sind die hellen Gebiete in den SAM-Aufnahmen auf die erhöhte Emission von Augerelektronen zurückzuführen, wodurch aus den detektierten Intensitäten der Augerlinien die Konzentrationen und damit die lateralen Elementverteilungen bestimmt werden können.

β -FeSi₂
900°C, 18 h

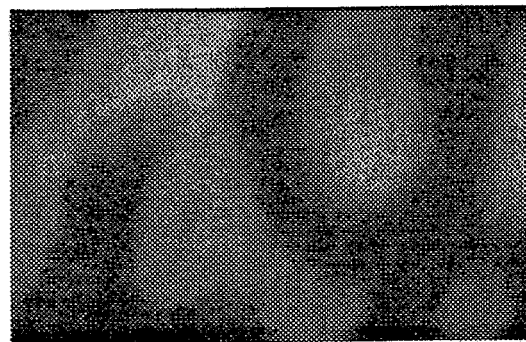
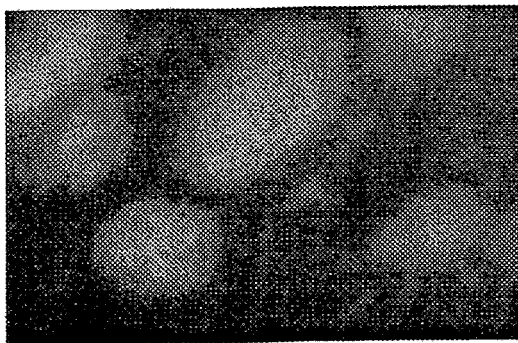
α -FeSi₂
1150°C, 1 h

Sekundärelektronen-Mikroskopie (SEM)

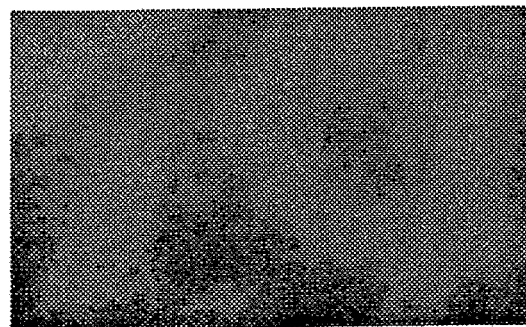
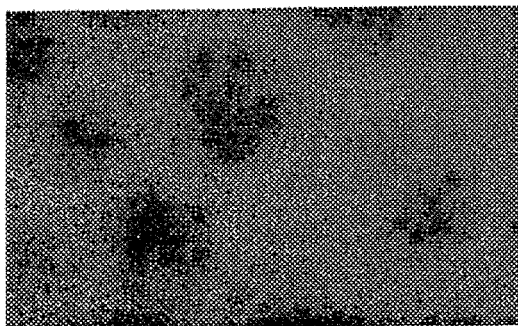


Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM)

Fe-Verteilung



Si-Verteilung



┌───┐ 500 nm

Abb. 6.37.: SEM- und SAM-Aufnahmen, die mit einer 8-fach höheren Vergrößerung als bei Abbildung 6.36. aufgenommen wurden.

Bei beiden Proben korrespondieren helle Bereiche in der Eisenverteilungen mit dunklen Bereichen in der Siliziumverteilung und umgekehrt. Die AES-Analyse an ausgewählten Punkten zeigt, daß in den hellen, eisenreichen Gebiete ein Fe/Si-Verhältnis von etwa 1:2 vorliegt, wogegen in den dunklen Gebieten der Eisenverteilung kein Eisen detektiert werden kann. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen können bei der Probe, die bei 900°C getempert wurde, in der lateralen Eisenverteilung Präzipitate bis zu einer Ausdehnung, von weniger als 30 nm nachgewiesen werden, das entspricht auch dem lateralen Auflösungsvermögen entspricht. Für beide Proben kann keine bevorzugte Ausrichtung oder Orientierung der Strukturen gefunden werden.

Die Untersuchung des Kraterbodens nach der vollständigen Aufnahme der Tiefenprofile zeigt eine glatte Oberfläche und keinerlei Strukturierung des Siliziums, wodurch ausgeschlossen werden kann, daß die gefundenen Strukturen durch das Sputtern mit den 3 keV Ar⁺-Ionen erzeugt wurden.

In Verbindung mit den Ergebnissen der CEMS-Phasenanalyse kann somit festgestellt werden, daß nach der Temperung bei 900°C isolierte β -FeSi₂-Präzipitate existieren, wogegen bei 1150°C eine netzwerkartige Struktur aus α -FeSi₂ vorhanden ist.

Um die Frage zu klären, ob die gefundenen Strukturen während der Implantation oder der Temperung entstanden sind, wurde ungetempertes Probenmaterial untersucht. Da es sich bei der implantierten Probe (200 keV, $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) um eine vergrabene Schicht handelt, wurde bis in den Bereich des Profilmaximums das Probenmaterial abgetragen (320 s, Abb. 6.8.). In der SEM-Aufnahme, als auch in der lateralen Si-Verteilung sind keine Kontrastunterschiede feststellbar, wogegen in der lateralen Eisenverteilung (Abb. 6.38.) quer über das Bild verlaufende Streifen zu sehen sind. Die AES-Analyse an verschiedenen Punkten offenbart Schwankungen der Eisenkonzentrationen von bis zu 10 %. Da das laterale Auflösungsvermögen durch den Durchmesser des analysierenden Elektronenstrahls auf ca. 30 nm beschränkt war, liegt daher der Schluß nahe, daß eine Präzipitatverteilung mit geringeren Ausdehnungen in der Schicht existiert.

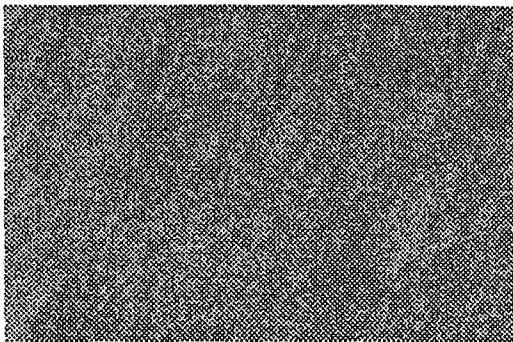


Abb. 6.38.: SAM-Aufnahme der lateralen Eisenverteilung im Maximum der Konzentrationsverteilung der implantierten Probe (200 keV, $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

└──┘ 500 nm

Die nach der Temperung bei 1150°C gefundenen tiefenabhängigen Schwankungen der Eisenkonzentration (Abb. 6.9.) und die gefundenen Strukturen führten zunächst zu der Vorstellung, daß es sich um sehr flache Gebilde handeln müßte. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden daher in unterschiedlichen Tiefen SEM-Bilder (Abb. 6.39.) aufgenommen. Nach der Sputterzeit von 30 s (oberflächennaher Bereich), 210 s, 450 s (Profil) und 950 s (Profilende) sind jeweils Strukturen zu erkennen, die sehr ähnlich mit der in Abbildung 6.37. sind. Desweiteren kann festgestellt werden, daß die in Abbildung 6.39. gezeigten Strukturen in allen Aufnahmen identisch sind, d.h., daß die Form der Strukturen unabhängig von der Tiefe ist und durch die ganze Silizidschicht reicht. Die Silizidstruktur liegt in Form von Wänden vor, die aufrecht in der Si-Matrix stehen, also parallel zur (111)-Richtung des Siliziums und somit senkrecht zur Probenoberfläche.

Ebenso wie bei dieser Probe wird beim β -FeSi₂ in der bei 900°C getemperten Probe die tiefenunabhängige Form der Strukturen gefunden. Unter Berücksichtigung der lateralen Ausdehnung der Strukturen von bis zu einem Mikrometer und der Schichtdicke von ca. 350 nm kann daher beim α -FeSi₂ von den schon erwähnten aufrecht stehenden Wänden und beim β -FeSi₂ von flachen scheibenförmigen Gebilden gesprochen werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse war die obige Annahme, daß sehr flache Gebilde die Ursache für die tiefenabhängigen Schwankungen der Eisenkonzentration sind nicht mehr haltbar. Zur tatsächlichen Erklärung muß der Durchmesser des bei der AES-Tiefenprofil-Analyse verwendeten Elektronenstrahls von 1 - 2 μ m und die laterale Ausdehnung der untersuchten Strukturen berücksichtigt werden. Da beide eine vergleichbare Größe aufweisen, kann schon ein sehr geringer Versatz des Elektronenstrahls und/oder der Probe dazu führen, daß mehr oder weniger Fläche einer eisenreichen Struktur getroffen wird. Als wahrscheinlichste Ursache gilt hierbei der Versatz der Probe. Da diese während des Abtragens der Oberfläche rotierte, konnte eine geringe Ungenauigkeit bei deren Zentrierung dazu führen, daß der analysierte Bereich geringfügig von der zuvor eingenommen Position abwich.

In der SEM-Aufnahme von der bei 1150°C getemperten Probe in Abbildung 6.39. ist in einer Tiefe von ca. 10 nm (30 s) deutlich eine Struktur erkennbar, wie sie für das α -FeSi₂ typisch ist. Da aber das Konzentrationsprofil zeigt, daß sich während der Temperung eine ca. 40 - 50 nm dicke SiO₂-Schicht an der Oberfläche gebildet hat und kein Eisen in dieser Tiefe vorhanden ist, muß gefolgert werden, daß diese Struktur nicht aus einer Eisensilizidphase besteht. Es wurden daher SAM-Untersuchungen der lateralen Fe-, Si- und O-Verteilung in unterschiedlichen Tiefen des Konzentrationsprofils durchgeführt.

In Abbildung 6.40. sind jeweils die SAM-Aufnahmen der drei Elemente in verschiedenen Tiefen gezeigt: nach 30 s, d.h. im Bereich der SiO₂-Schicht, und nach 210 s im Bereich der Silizidschicht. Im oberflächennahen Bereich kann über die gesamte untersuchte Fläche kein Eisen detektiert werden und nur eine laterale Si- und O-Verteilung mit korrespondierenden Strukturen ist vorhanden. In größerer Tiefe ist kein Sauerstoff mehr nachweisbar und die identischen Strukturen sind nun in der lateralen Fe- und Si-Verteilung zu finden.

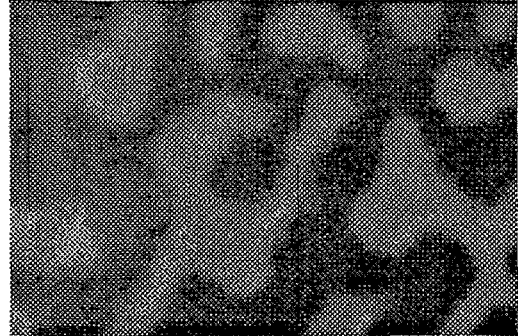
Bei beiden Proben wurden die gleichen Bereiche nach der zweiten Temperung erneut untersucht, wobei keine Veränderung der lateralen Strukturen festgestellt werden konnte. Die Formen der Strukturen sind immer noch tiefenunabhängig und verlaufen durch das ganze Konzentrationsprofil. AES-Analysen an identischen Punkten der Strukturen, aber in unterschiedlichen Tiefen zeigen, daß in den hellen, eisenreichen Gebieten Eisenkonzentrationen von 20.9 - 33.1 at.% vorliegen, wohingegen in den dunklen, eisenarmen Bereichen nahezu kein Eisen (< 2 at.%) nachgewiesen werden kann.

Sekundärelektronen-Mikroskopie (SEM)

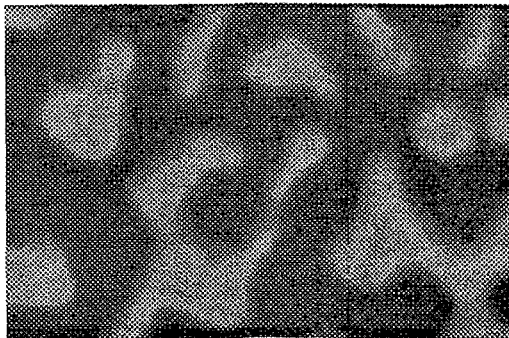
30 s
oberflächennaher Bereich
SiO₂-Schicht



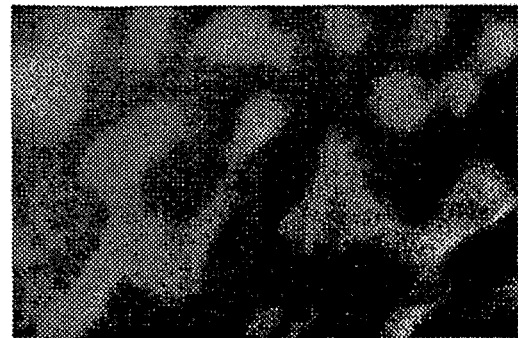
210 s
Silizidschicht
α-FeSi₂



450 s
Silizidschicht



950 s
Profilende



┌───┐ 500 nm

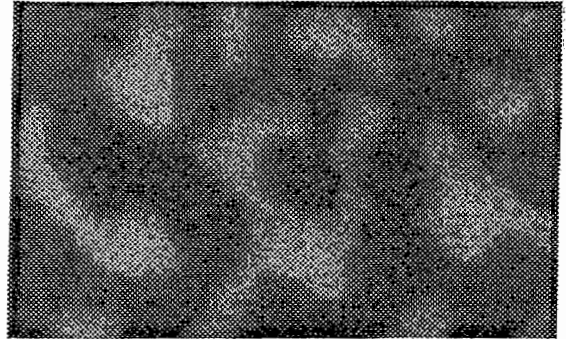
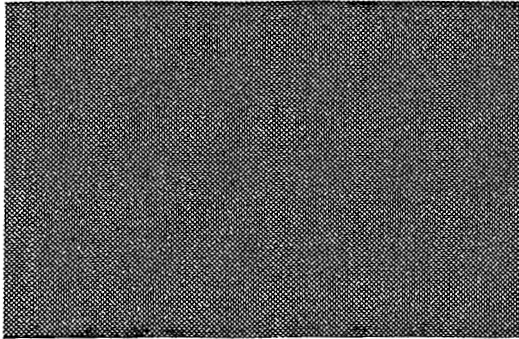
Abb. 6.39.: SEM-Aufnahmen von der bei 1150°C getemperten Probe nach Sputterzeiten von 30 s, 210 s, 450 s und 950 s.

Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM)

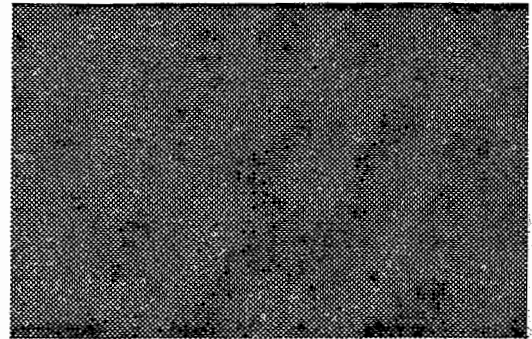
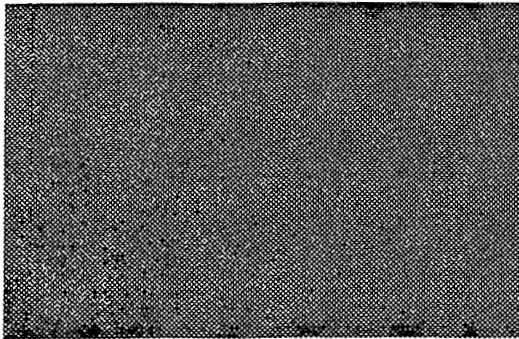
30 s
SiO₂-Schicht

210 s
Silizidschicht (α -FeSi₂)

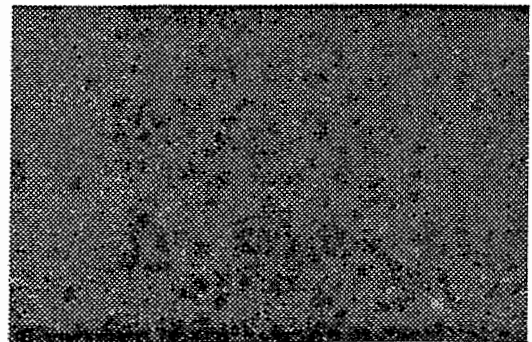
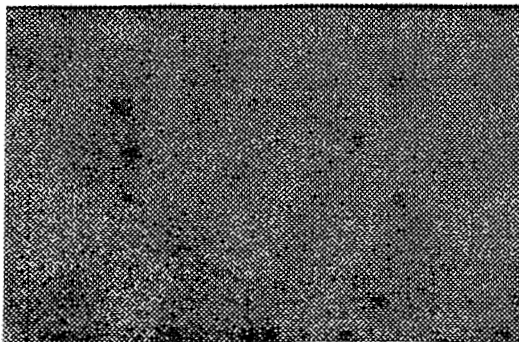
Fe-Verteilung



Si-Verteilung



O-Verteilung



┌───┐ 500 nm

Abb. 6.40.: SAM-Aufnahmen der lateralen Elementverteilung des Eisens, Siliziums und Sauerstoffs von der bei 1150°C getemperten Probe.

Wie bei den Untersuchungen der lateralen Fe-, Si- und O-Verteilungen der bei 1150°C getemperten Probe weisen die SiO₂-Schichten der beiden zweifach getemperten Proben ebenfalls die charakteristischen Strukturen auf. Dabei können für die laterale O-Verteilungen nur geringe Konzentrationsunterschiede von 37.3 - 40.8 at.% gefunden werden, wobei in den Strukturen niedrigere Konzentrationswerte vorliegen als zwischen diesen. Desweiteren zeigen die Untersuchungen, daß bei beiden Proben die Strukturen in der SiO₂-Schicht durchgehend sind und von der Silizidschicht bis zur Oberfläche reichen.

Im folgenden wird für die Entstehung dieser Strukturen in der Silizid- und Oxidschicht ein Modell entwickelt, das sich an den Besonderheiten des Si-Fe-Systems orientiert und die experimentellen Befunde erklärt.

Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Eisenatome in der Si-Matrix (s. Abschnitt 5.1.) und der hohen Temperatur während der Temperung können die Fe-Atome unter Bildung einer Silizidstruktur in kurzer Zeit bis an die Oberfläche gelangen. Im weiteren Verlauf der Temperung findet dann die langsame Eindiffusion von Sauerstoffatomen und die Oxidation des Siliziums statt. Da die Diffusion und Oxidation im Silizium und im Silizid unterschiedlich verläuft, ist die Aufnahme und Anreicherung von Sauerstoffatomen in den beiden Bereichen nicht gleich. Da in der Silizidstruktur vor der Oxidation des Siliziums die Fe-Si-Bindungen aufgebrochen und die freiwerdenden Eisenatome verdrängt werden müssen, kann sich hier weniger Sauerstoff ansammeln. Die Oxidation des Siliziums ist dagegen günstiger und führt zu einem erhöhten Einbau von Sauerstoffatomen in die Si-Matrix und zur Bildung eines unterstöchiometrischen Dioxids. Dadurch wird die zuvor entstandene Silizidstruktur in der Siliziumoxidschicht reproduziert und die unterschiedliche Anreicherung von Sauerstoffatomen führt zu den beobachtbaren hell/dunkel Kontrasten in den SEM- und SAM-Aufnahmen.

Der unvermittelte Übergang zwischen der SiO₂- und der Silizidschicht deutet desweiteren darauf hin, daß die Geschwindigkeit, mit der die Oxidationsfront voranschreitet, in den Silizidstrukturen und der Si-Matrix nicht stark voneinander abweichen und nur der mengenmäßige Einbau der Sauerstoffatome Unterschiede aufweist.

Das gänzliche Fehlen des Eisens im Bereich der SiO₂-Schicht und die Verschiebung der Profilrückseiten in größere Tiefen (s. Abb. 6.8. und Abb. 6.9.) deutet darauf hin, daß ähnlich wie bei anderen Übergangsmetallsiliziden (z.B. CoSi₂) eine Diffusion der verdrängten Eisenatome entlang von Korngrenzen des Silizids und an der Silizid/Silizium-Grenzfläche stattfindet. Die parallele Orientierung der Strukturen zur (111)-Richtung der Si-Substrate und die epitaktischen Orientierungsbeziehungen (s. 6.1.7.) der Silizid- zum Siliziumgitter führt daher auf der Profilrückseite zum fortgesetzten Wachstum der Strukturen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich während der Temperung bei 900°C isolierte scheibenförmige β-FeSi₂-Präzipitate bzw. bei 1150°C senkrecht aufrechtstehende Wände aus α-FeSi₂ in der Si-Matrix gebildet haben. Mit einer zweiten Temperung bei 1150°C kann die β-Phase ohne eine Veränderung der Struktur in die α-Phase überführt werden. Dies deutet darauf hin, daß während des Phasenüberganges nur ein kurzreichweitiger Umordnungsprozeß des Kristallgitters eine Rolle spielt. Für das α-FeSi₂ kann der α→β-Phasenübergang während der einstündigen Temperung bei 900°C nicht erreicht werden, was darauf zurückzuführen ist, daß die Bildung von Keimen der β-Phase an energetisch begünstigten Stellen, wie z.B. an Defekten, Korngrenzen oder der Silizium/Silizid-Grenzfläche, nur sehr langsam vonstatten geht.

6.1.7. Röntgendiffraktion

Die Untersuchungen wurden mit Cu-K α -Strahlung (40 kV und 30 mA) unter streifendem Einfall ($\omega = 1^\circ$ bzw. 2°) im 2θ -Winkelbereich von 10° bis 60° mit $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ durchgeführt. Für die Bestimmung der Textur an den mit 200 keV implantierten ($3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) und anschließend bei 900°C ($\beta\text{-FeSi}_2$) und 1150°C ($\alpha\text{-FeSi}_2$) getemperten Proben wurden beim $\alpha\text{-FeSi}_2$ der (101)-Reflex bei $2\theta = 37.811^\circ$ und beim $\beta\text{-FeSi}_2$ der (220)-Reflexes bei $2\theta = 29.100^\circ$ verwendet.

Für das $\beta\text{-FeSi}_2$ konnten die von Derrien und Cevrier [211] bestimmte Epitaxie-Beziehungen der β -Phase zum Si(111)-Substrat gefunden werden. Hiernach gilt für die azimutalen Orientierungen: (101) $\beta\text{-FeSi}_2$ || (111)Si mit [010] $\beta\text{-FeSi}_2$ || [110]Si und [101] $\beta\text{-FeSi}_2$ || (111)Si mit [001] $\beta\text{-FeSi}_2$ || [110]Si.

Das Kristallgitter des $\alpha\text{-FeSi}_2$ zeigte die gleiche epitaktische Beziehung, wie sie auch von Berzier et al. [124] mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie an deponierten Schichten (MBE) gefunden wurde: (112) $\alpha\text{-FeSi}_2$ || (111)Si mit [-110] $\alpha\text{-FeSi}_2$ || [-1-10]Si und [-1-11] $\alpha\text{-FeSi}_2$ mit 2.5° zu [-1-12]Si.

6.1.8. Transmissionselektronen-Mikroskopie

An Querschnittsproben der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe sind mit einem Transmissionselektronen-Mikroskop der Firma PHILIPS Untersuchungen durchgeführt worden. Dabei wurde der gesamte implantierte Bereich untersucht, beginnend an der Oberfläche bis in eine Tiefe, bei der keine Auswirkungen (Schädigungen) der Implantation mehr feststellbar waren.

Abbildung 6.41. zeigt die kristalline Si-Deckschicht und den vorderen Bereich des Implantationsprofils (s. auch Konzentrationsprofil in Abbildung 6.8.). In dieser hochauflösenden Aufnahme sind die Netzebenen der Si-Matrix und Stapelfehler zu erkennen. Die nach der Implantation bei 350°C vorhandenen Schäden des Siliziumkristalls deuten darauf hin, daß die Bildung von Silizidpräzipitaten (obere rechte Ecke) in der Matrix zu Spannungen führt, die dann durch die Bildung der Defekte verringert werden können (s. Abschnitt 2.4.5.).

In Abbildung 6.42. wird eine weitere hochauflösende Aufnahme des Implantationsprofils aus ca. 80 nm Tiefe gezeigt. Deutlich erkennbar sind die Ausscheidungen und die Moiré-Muster [124,212], die von den Silizidgittern der Präzipitate in der Si-Matrix erzeugt werden. Im Bereich des Maximums des Konzentrationsprofils sind die Präzipitate am größten und haben Ausdehnungen von bis zu 10 nm.

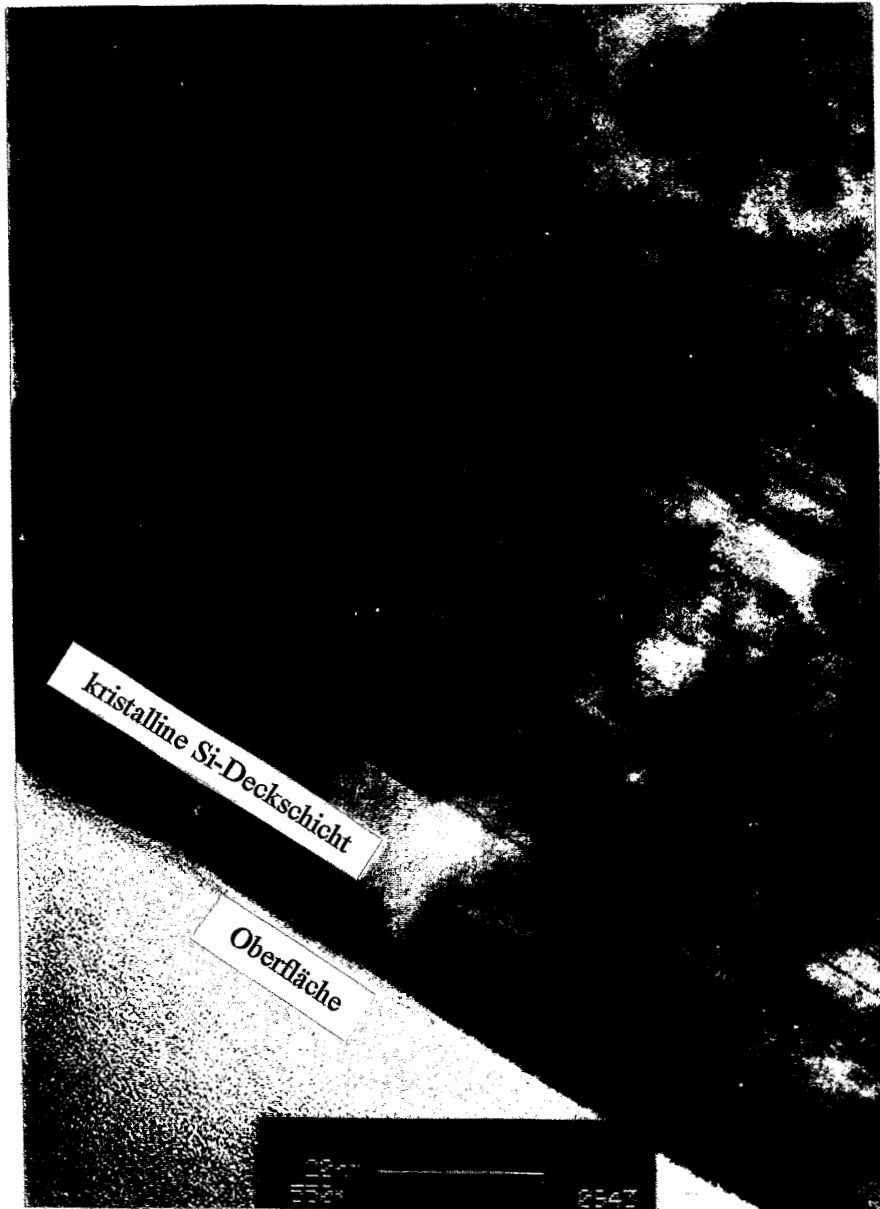


Abb. 6.41.: Vorderer Bereich des Konzentrationsprofils der mit 200 keV und $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe. In dieser hochauflösenden Aufnahme ist die kristalline Si-Deckschicht zu sehen, die Stapelfehler (dunkle, quer durchs Bild verlaufende Linien) aufweist.

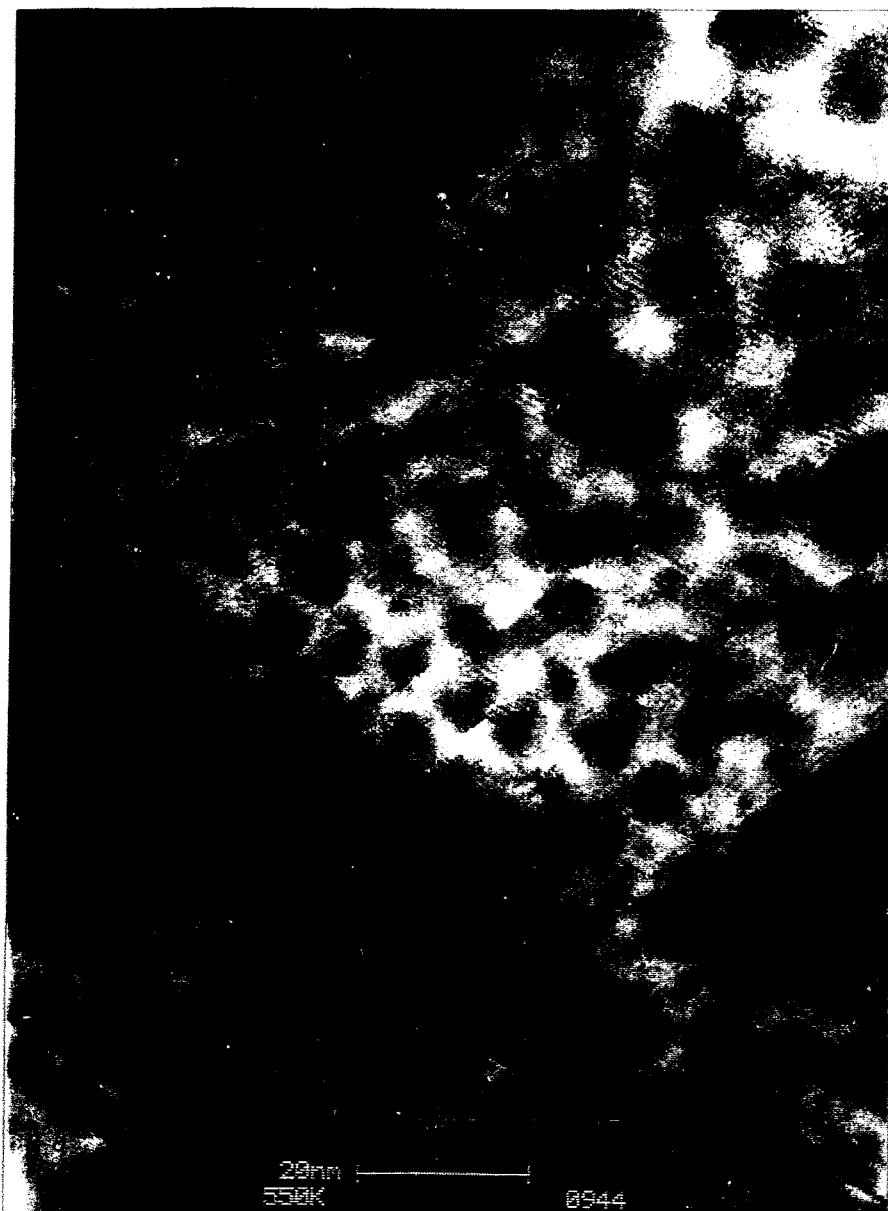


Abb. 6.42.: Hochauflösende Aufnahme der gleichen Probe wie in Abbildung 6.41., aber in ca. 80 nm Tiefe. Deutlich zu erkennen sind Präzipitate mit Ausdehnungen von bis zu 20 nm und Moiré-Muster.

6.1.9. Phasenbildung und Wachstum von Eisensiliziden während der Ionenstrahlsynthese

Wie von früheren Arbeiten bekannt ist, kann während der Implantation bei 350°C ein Phasengemisch aus α - und β -FeSi₂ entstehen (z.B. [7,8,]). Diese Untersuchungen beschränkten sich aber lediglich auf die Erzeugung von vergrabenen und geschlossenen Schichten des β -FeSi₂, weshalb nur hohe Dosen implantiert wurden, die zu maximalen Eisenkonzentrationen von über 10 at.% führten. Der Bereich niedrigerer Konzentrationen wurde daher im Zusammenhang mit der Phasenbildung der Eisendisilizide noch nicht weiter untersucht. Deshalb war ein Ziel dieser Arbeit, durch geeignete Experimente die Silizidbildung in einem großen Dosis- und Konzentrationsbereich zu untersuchen und anhand der gewonnenen Ergebnisse ein Modell für die Phasenbildung und das Wachstum der Eisensilizide während der Ionenstrahlsynthese zu entwickeln. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Prozessschritte (Implantation und Temperung) behandelt und der Bezug zur Theorie in Abschnitt 2.4. hergestellt.

6.1.9.1. Implantation

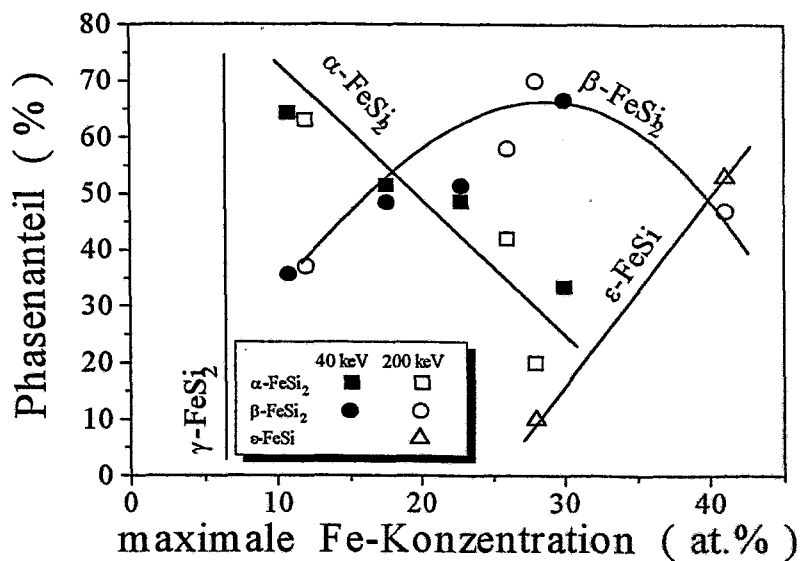


Abb. 6.43.: Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der maximalen Eisenkonzentration.

Die Auftragung der Phasenzusammensetzung gegen die jeweilige maximale Eisenkonzentration in Abbildung 6.43. zeigt erstens, daß für die Implantationsenergien von 40 keV und 200 keV kein Unterschied in der gefundenen Phasenbildung besteht. Zweitens, daß nach der Implantation in Abhängigkeit von der Dosis bzw. maximalen Eisenkonzentration zwei Bereiche der Phasenbildung unterschieden werden können. Bei kleinen Eisenkonzentrationen entsteht nur das metastabile γ -FeSi₂, wogegen sich bei höheren Werten in Abhängigkeit von der Konzentration ein Phasengemisch aus α -, β -FeSi₂ und ϵ -FeSi bildet. Beide Bereiche sind klar voneinander getrennt und eine Koexistenz des γ -FeSi₂ mit den anderen Phasen wird nicht beobachtet.

Während der Implantation unter den geschilderten experimentellen Bedingungen verursacht die Ionenstromdichte von $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die ^{57}Fe - bzw. $4.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die ^{56}Fe -Atome eine lokale Übersättigung von Eisenatomen in der Si-Matrix. Die sehr geringe Löslichkeit, die große Mobilität der Fe-Atome im Silizium und die Implantationstemperatur von 350°C ermöglichen die Nukleation und das Wachstum von Silizidpräzipitaten. Die Keimbildung erfolgt dabei im Bereich des Implantationsprofils statistisch verteilt und wird begünstigt durch Defekte, die durch die Implantation erzeugt werden.

Die vorgestellten Ergebnisse der CEMS-Phasenanalyse zeigen, daß unterhalb einer maximalen Eisenkonzentration von 10 at.% nur das $\gamma\text{-FeSi}_2$ entsteht, woraus geschlossen werden kann, daß sich während der Implantation bei 350°C die Eisenatome mit den Siliziumatomen der Matrix ausschließlich Keime der metastabilen γ -Phase bilden. Die Nukleation dieser Phase wird ermöglicht durch die gute Kompatibilität des Silizid- zum Siliziumgitter und führt zum pseudomorphen Wachstum von kleinen Präzipitaten, die in zwei epitaktischen Beziehungen zum (111) orientierten Silizium existieren können [124]. Wie bei der ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung kann davon ausgegangen werden, daß die γ -Präzipitate Durchmesser von 1 - 2 nm haben [119]. Die größere Gitterfehlpassung der α - (0.7 % [162,163]) und β -Phase (-1.45 % bzw. +5.5 % [124]) verhindert dagegen deren Keimbildung. Während der weiteren Implantation nimmt der Eisenanteil zu und die vorhandenen kleinen γ -Präzipitate wachsen. Beim Erreichen einer kritischen Größe ist die pseudomorphe γ -Phase dann nicht mehr stabil und die Minimierung der Gesamtenergie des Systems kann nur noch durch den Phasenübergang zur α - oder β -Phase erreicht werden (vergleiche hierzu auch Abschnitt 2.4. und Gleichung 2.6.). In Abhängigkeit von den lokalen Bedingungen (Gitterfehlpassung, Orientierung, Defekte, Spannungen, Grenzflächeneffekte,...) können sich dabei beide Phasen bilden.

Die Bildung der Hochtemperatur- α -Phase bei einer Temperatur deutlich unterhalb der Phasenübergangstemperatur von 960°C kann auf die Nichtgleichgewichtsbedingungen während der Implantation und den Energieeintrag durch die Projektionen zurückgeführt werden. Im Vergleich mit der β -Phase ist die Bildung der α -Phase aufgrund der besseren Kompatibilität zur Si-Matrix und der geringeren Gitterfehlpassung (d.h. eine geringere Oberflächenenergie) begünstigt. Die Minimierung der Gesamtenergie kann daher bei diesen kleinen Präzipitaten dazu führen, daß der Energiegewinn für die Präzipitate der α -Phase größer ist als für die der β -Phase.

Wie oben dargestellt ist, findet während der Implantation nur die Keimbildung der γ -Phase statt, was zunächst im Widerspruch zu den CEMS-Ergebnissen steht, wonach bei höheren Dosen keine γ -Phase gefunden wird. Da im Verlauf der Implantation die α - und β -Präzipitate aufgrund der in der Matrix herrschenden Konzentrationsunterschiede und des Prozesses der Ostwald-Reifung weiter anwachsen, vergrößert sich deren Volumenanteil. Dadurch wird das für die Nukleation zur Verfügung stehende freie Volumen in der Si-Matrix ständig verkleinert und zu einer Verringerung der Nukleationsrate führt. Desweiteren verursachen die sich zwischen den Präzipitaten ausbildenden Konzentrationsunterschiede Diffusionsgradienten, die mit zunehmender Größe der α - und β -Präzipitate eine zunehmende Auflösung der kleinen γ -Präzipitate durch die Ostwald-Reifung und das weitere Wachstum der großen Präzipitate zur Folge hat. Dieser Effekt führt ebenfalls mit höherem Eisenanteil zu einer weiteren Verringerung der Nukleationsrate der γ -Phase.

Aufgrund der mit CEMS gefundenen klar abgegrenzten Bereiche der Phasenbildung folgt, daß die Nukleation der γ -Phase oberhalb der kritischen Konzentration stark verringert ist, bzw. ganz unterbunden wird. Das vollständige Fehlen des γ -FeSi₂ in den CEM-Spektren deutet vielmehr darauf hin, daß beim Überschreiten der kritischen Konzentration die schon bestehenden γ -Präzipitate aufgrund ihrer anwachsenden Größe sich in die α - und β -Phase umwandeln oder sich auflösen.

Das beobachtete Verhalten der Phasenbildung bei maximalen Eisenkonzentrationen von über 30 at.%, d.h. die Verringerung des Anteils der α -Phase bis hin zu deren Verschwinden, kann ebenso anhand dieses Modells verstanden werden. Zunächst ist die Bildung des α -FeSi₂ aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften (Kompatibilität zur Si-Matrix) gegenüber dem β -FeSi₂ bevorzugt ist, was auch zu dem größeren Anteil der α -Phase bei geringeren Konzentrationen führt. Mit zunehmendem Eisenanteil wachsen die α -Präzipitate soweit an, daß die α -Phase (vergleichbar mit der γ -Phase) nicht mehr existieren kann und sich in das β -FeSi₂ umwandelt. Die Minimierung der Freien Energie des Systems wird dann nicht mehr durch die Flächenanteile, sondern durch die Volumenbeiträge bestimmt (Gleichung 2.6.). Da eine Größenverteilung der Präzipitate mit einer mittleren Ausdehnung und einer gewissen Breite vorliegt, gehen die α -Präzipitate somit nach und nach in die thermodynamisch stabile β -Phase über, wodurch die kontinuierliche Abnahme des α -FeSi₂-Anteils entsteht. Das Einsetzen der Bildung des ϵ -FeSi ist dann auf den hohen Eisenanteil in der Si-Matrix und die im Vergleich zu den Disiliziden geringere Bildungsenthalpie des Monosilizids [213] zurückzuführen.

Das vorgestellte Modell der Phasenbildung wird ebenso durch die CEMS-Ergebnisse bestätigt, die an Proben mit unterschiedlicher Implantationsreihenfolge der ⁵⁶Fe- und ⁵⁷Fe-Atome gewonnen wurden. An der zuerst mit den ⁵⁷Fe-Mößbauer-Sondenatome ($7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) mit 200 keV implantierten Probe wird nach dem Erreichen der Gesamteisendosis von $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ die Bildung eines Phasengemisches aus α - und β -FeSi₂ festgestellt. Nach den Vorhersagen des Modells führte die ⁵⁷Fe-Implantation zunächst zur Nukleation des γ -FeSi₂, das dann mit zunehmender Dosis und Präzipitatgröße in die α - oder β -Phase übergeht. Für die Probe mit der umgekehrten Implantationsreihenfolge zeigen die CEMS-Ergebnisse eine fast identische Phasenzusammensetzung. Entsprechend dem Modell können die zuletzt implantierten ⁵⁷Fe-Atome, die dann zunächst in der Si-Matrix gelöst sind, zum Wachstum der schon bestehenden Präzipitate der α - und β -Phase beitragen, oder neue Keime der γ -Phase bilden. Es kann daher aus dem Fehlen der γ -Phase im Spektrum geschlossen werden, daß in diesem Stadium der Implantation keine Nukleation der γ -Phase mehr stattfindet. Dies bestätigt die weiter oben gemachte Annahmen einer verringerten Nukleationsrate, einer behinderten Keimbildung und der Auflösung der noch existierenden γ -Präzipitate.

Aufgrund der großen Mobilität der Eisenatome in der Si-Matrix bei der Implantationstemperatur von 350°C könnte man die Diffusion der Eisenatome und damit eine Verbreiterung der Implantationsprofile erwarten. Die Betrachtung der Konzentrationsverteilungen zeigt im Vergleich mit den berechneten Implantationsprofilen, daß eine solche Verbreiterungen während der Implantation nicht stattgefunden hat. Hieraus kann geschlossen werden, daß durch die thermische oder strahlungsinduzierte Diffusion bei der Implantationstemperatur von 350°C kein langreichweitiger Transport der implantierten Eisenatome erfolgt, wie er z.B. nach den Temperungen beobachtet wird. Die Atome, die am Ende ihrer Projekttilbahn zur Ruhe kommen, diffundieren lediglich zu den nächsten umgebenden Präzipitaten und tragen so zu deren Wachstum bei.

Wie in der Literatur dargestellt ist, kann ein Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsverlauf und der Größenverteilung der erzeugten Präzipitate bestehen. Demzufolge könnten nach dem hier entwickelten Modell in den Flanken der Implantationsprofile kleine γ - und im Zentrum große α - und β -Präzipitate zu erwarten sein. Experimente, bei denen mit der Implantation oder Bestrahlung solche Größenverteilungen von Präzipitaten erzeugt wurden, zeigen diese tiefenabhängige Existenz der verschiedenen Phasen und bestätigen damit das hier vorgestellte Modell für die Phasenbildung [4,120,122].

Da bei den hier präsentierten DCEMS-Ergebnissen (s. Abschnitt 6.1.5, Abb.6.31) in den Profilflanken keine γ -Phase gefunden wird und eine tiefen- bzw. konzentrationsabhängige Phasenzusammensetzung aus α - und β -Phase vorliegt, kann erstens daraus geschlossen werden, daß die Präzipitatgröße oberhalb der kritischen Existenzgröße für die γ -Phase liegen muß. Zweitens, daß im Bereich der Profilmittte größer Präzipitate vorliegen müssen, die die Existenz der β -Phase gegenüber der α -Phase begünstigen. Diese Schlußfolgerungen werden auch durch die TEM-Untersuchungen bestätigt, wobei die gefundenen Größenunterschiede für die verschiedenen Bereiche des Implantationsprofils nur gering sind. Dieser Sachverhalt hat dann, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, für die weitere Entwicklung der Konzentrationsverteilungen während den anschließenden Temperungen entscheidende Auswirkungen.

6.1.9.2. Temperung

Während der Temperung können die gleichen Prozesse ablaufen wie sie schon im Zusammenhang mit der Implantation behandelt wurden (Nukleation, Phasenbildung, Phasenübergänge, thermische Diffusion, Ostwald-Reifung). Ebenso können weitere Effekte auftreten, wie z.B. die Koaleszenz von Präzipitaten oder das Ausheilen und die Relaxation der Kristallgitter. In Abhängigkeit von den gewählten Parametern der Implantation und der Temperung können dann geschlossene Schichten, oder wie in dieser Arbeit, charakteristische Strukturen erzeugt werden.

Nach der Temperung ist bei den meisten Proben infolge der thermischen Diffusion eine langreichweitige Verlagerung von Eisenatomen bis hin zur Oberfläche festzustellen. Ursache dafür sind die, durch die Implantation erzeugten großen Konzentrationsunterschiede und die Oberfläche selbst, die als Barriere für die Diffusion wirkt. Einen weiteren Einfluß hat das Ausheilen des Kristallgitters der Si-Matrix und der damit verbundene Fluß von Defekten, der die Diffusion der Eisenatome zur Oberfläche unterstützt. Im Gegensatz zur langreichweitigen thermischen Diffusion führt die Ostwald-Reifung lediglich zu einem räumlich eng begrenzten Fluß von Eisenatomen zwischen den Präzipitaten. Das tatsächliche Diffusionsverhalten ist daher eine Überlagerung der verschiedenen Prozesse und wird durch viele Einflüsse bestimmt.

Aufgrund des im vorangegangenen Abschnitts entwickelten Phasenbildungsmodells für die Implantation und der DCEMS-Ergebnissen wurde zunächst eine tiefenabhängige Größenverteilung der Präzipitate postuliert und mit TEM-Untersuchungen bestätigt. Da aber die Präzipitate nicht größer als 20 nm sind und nur geringe Größenunterschiede über den Verlauf des Implantationsprofils gefunden werden, kann dazu führen, daß zwar während der Temperung die Präzipitate aufgrund der Ostwald-Reifung wachsen, aber gleichzeitig das „Auseinanderlaufen“ der Konzentrationsprofile durch die dominierende thermische Diffusion stattfindet.

Die Bildung der Strukturen (Abschnitt 6.1.6.) kann ausgehend von einer Präzipitatverteilung in der lateralen Ebene verstanden werden. Die in der Schicht nach der Implantation zufällig verteilten Präzipitate wachsen während des Temperns aufgrund der Ostwald-Reifung. Dabei ist das Wachstum von großen Präzipitaten begünstigt und kleine Präzipitate lösen sich auf. Dies geschieht so lange, bis sich mit zunehmender Präzipitatgröße ein Gleichgewicht der Diffusionsgradienten in der lateralen Ebene zwischen den Präzipitaten eingestellt hat. Dieser stationäre Zustand verhindert dann das weitere Wachstum in der Ebene, da sich die Diffusionsgradienten zwischen den Präzipitaten gegenseitig kompensieren und damit keine Diffusionsströme mehr fließen können. Dies führt zu dem, daß das Wachstum der Präzipitate nur noch in die Richtungen senkrecht zur Ebene möglich ist, d.h. hin zur Oberfläche oder ins Substrat. Dadurch entsteht unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausdehnungen (Tiefe und Ebene) und der vorgegebenen Orientierung des Si-Kristalls die tiefenunabhängige Form der Strukturen. Zum anderen verhindert dieser Gleichgewichtszustand, daß während der zweiten Temperung eine Veränderung der Strukturen stattfindet.

Die phasenabhängige Ausbildung der Strukturen infolge der Ostwald-Reifung und der Koaleszenz der Präzipitate kann auf die unterschiedlichen anisotropen Grenzflächenenergien zurückgeführt werden. Die geringe Anisotropie bei der β -Phase führt zu der ovalen Präzipitatform. Für die α -Phase existiert hingegen eine stark bevorzugte Wachstumsrichtung, die die Bildung von länglichen Präzipitaten verursacht, deren Koaleszenz dann die netzwerkartige Struktur erzeugt.

Daß für beide Phasen keine bevorzugte Orientierung der Strukturen in der Ebene, aber jeweils eine Textur der Silizidgitter und Orientierungsbeziehungen zur Si-Matrix gefunden wird, deutet auf den Einfluß von weiteren Effekten hin. So können z.B. Gitterschädigungen, Verzerrungen oder Spannungen in den Schichten dazu führen, daß die Grenzflächenenergien, stark von den lokalen Bedingungen abhängen und dadurch die zufällige Orientierung der Strukturen entsteht.

Die unveränderte Struktur und der erzielte $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenübergang infolge der zweiten einstündigen Temperung bei 1150°C zeigt an, daß die α -Phase nur durch die Umordnung des Silizidgitters entsteht. Im Gegensatz dazu, kann der $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang mit der einstündigen Temperung bei 900°C nicht erzielt werden. Da die Nukleation der β -Phase an der Silizid/Si-Grenzfläche erfolgt, vorzugsweise an Defekten oder Stellen, die die Keimbildung energetisch begünstigen, behindern die ausgeheilten und relaxierten Kristallgitter den nukleationskontrollierten $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang. Hierbei spielen ebenso das schon Vorhandensein von Keimen der β -Phase, als auch die Größe der gesamten Oberfläche der Silizidpräzipitate und das Wachstum von Strukturen eine wesentliche Rolle. Daher wird deutlich, warum bei implantierten Proben, bei denen beide Phasen in Form von kleinen Präzipitaten vorliegen, der $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang schon durch eine einstündige Temperung bei 900°C erreicht wird.

Ausgehend vom $\gamma\text{-FeSi}_2$ bewirkt die Temperung bei 900°C die Bildung der β -Phase. Dabei kann das Modell der Phasenbildung durch die Implantation ebenfalls auf den $\gamma \rightarrow \beta$ -Phasenübergang angewendet werden, da die während der Temperung anwachsenden γ -Präzipitate dann beim Erreichen der kritischen Größe in die β -Phase übergehen.

Die schon erwähnte Umordnung der Silizidgitter während der $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Phasenübergänge hängt desweiteren vom unterschiedlichen Eisenanteilen der jeweiligen Phasen ab. Während bei der α -Phase wegen der Eisenfehlstellen beim $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang ein Defizit an Eisenatomen entsteht, ist beim $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenübergang ein Überschuss an Eisenatomen vorhanden.

Die bei der Temperung mit Halogenlampe bei 1150°C beobachtete Bildung eines geringen Anteils des ϵ -FeSi könnte anhand dieser Tatsache erklärt werden. Nach dem $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenübergang sind in dem Silizidgitter der α -Phase überzählige Eisenatome vorhanden, die aufgrund der niedrigeren Bildungsenthalpie des Monosilizids [213] mit Si-Atomen des Disilizids das ϵ -FeSi bilden. Die geringe Anzahl der freien Eisenatome, die an diesem Prozeß beteiligt sind und die umgebende Kristallstruktur der neu gebildeten α -Phase führen dann letztendlich dazu, daß die Umwandlung des Monosilizids in das Disilizid energetisch begünstigt ist. Es ist daher anzunehmen, daß die kurze Zeitspanne von 30 s für diesen Phasenübergang nicht ausreichend ist, da nach einstündigen Temperungen kein Anteil an ϵ -FeSi nachweisbar ist.

Wie in dieser Arbeit gezeigt ist, können mit der Ionenstrahlsynthese große Präzipitate und Silizidstrukturen erzeugt werden. Experimenten, die unter vergleichbaren Bedingungen bzgl. Implantationsenergie, Ionenstromdichte, Dosis und Temperatur durchgeführt wurden, führten dagegen zur Bildung von geschlossenen Schichten (z.B. [9]). Der Vergleich der Experimente zeigt dabei, daß das Wachstum während der Temperung sehr empfindlich von der Größenverteilung der Präzipitate abhängt. Da die hier verwendeten Implantationsenergien, Dosen und Ionenstromdichten (infolge der ^{57}Fe - und ^{56}Fe -Implantationen) keinen Einfluß auf die gefundene Phasenbildung zeigen, muß die Implantationstemperatur als bestimmender Parameter angesehen werden. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten unterschiedliche Verfahren der Messung der Proben temperatur (Thermoelement an den verschiedensten Orten an der Probe und am Probenhalter) und verschiedene Methoden zur Erreichung der gewünschten Temperatur (ohmsche Heizung, Heizung durch den Ionenstrahl) verwendet wurden. Die Ergebnisse können daher nur bedingt miteinander verglichen werden, da die Abstimmung der Implantationsparameter die letztendliche Größenverteilung der Präzipitate bestimmt, und somit das weitere Verhalten während der Temperung festlegt.

6.2. Ionenstrahlinduzierte und thermische Kristallisation und Phasenbildung

Nachdem im Kapitel 6.1. die Phasenbildung der Silizide bei der Ionenstrahlsynthese untersucht wurde, sollen nun die Ergebnisse für ein zweites Ionenstrahlverfahren, die Ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung (IBIEC, ion beam induced epitaxial cristallization) vorgestellt werden. Im Gegensatz zur Ionenstrahlsynthese wurden beim IBIEC-Prozeß die Eisenatome ($7.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ bis $2.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$) mit 200 keV bei Raumtemperatur in das Silizium implantiert und anschließend mit 500 keV und $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Si^+ -Ionen bei 350°C bestrahlt (s. Kapitel 3). Diese Bestrahlung löst die Phasenbildung aus und bewirkt die Rekristallisation des zuvor amorphisierten Siliziums.

Erste Untersuchungen mit der Mößbauerspektroskopie von Proben, die bei Raumtemperatur implantiert wurden, sind vom Ehepaar Sawicki et al. [95-103] durchgeführt worden. Wie in Abschnitt 5.2. dargestellt wurde, konnte aber keine endgültige Deutung der Ergebnisse gewonnen werden. Lin et al. [156] gelang es erstmalig 1992 mit dem IBIEC-Prozeß das pseudomorphe $\gamma\text{-FeSi}_2$ zu erzeugen, das nach der Bestrahlung als kleine Präzipitate mit Ausdehnungen von 1 - 2 nm in der rekristallisierten Si-Matrix vorliegt [118,119,122]. Die Ausführungen in Abschnitt 5.3.3. bzgl. der Bildung und der Charakterisierung dieser metastabilen Phase mittels der Mößbauerspektroskopie verdeutlichen die gegenwärtige Diskussion und waren Ausgangspunkt für die hier vorgestellten Experimente.

6.2.1. Augerelektronen-Spektroskopie

6.2.1.1. Implantierte Proben

In Abbildung 6.44. sind die mit der AES-Tiefenprofile-Analyse bestimmten Konzentrationsverteilungen der implantierten Proben abgebildet. An die Kurven wurde jeweils eine Gaußverteilung angepaßt und die Werte der maximalen Eisenkonzentrationen, R_p und ΔR_p bestimmt (Tab. 6.IX.). Der Vergleich mit den berechneten Kurven in Abbildung 6.1. in Abschnitt. 6.1.1. zeigt bzgl. der Form der Profile eine gute Übereinstimmung und zeigt, daß das Zerstäuben der Oberfläche mit dem verwendeten Zerstäubungskoeffizienten im Rahmen der Ungenauigkeiten angemessen berücksichtigt wurde. Die bestimmten Werten in Tabelle 6.I. und 6.IX. zeigen, daß für alle Proben nur geringe Abweichungen für die maximalen Eisenkonzentrationen vorliegen, wogegen für die R_p - und ΔR_p -Werte Unterschiede feststellbar sind. Die Ursache für diese Abweichungen ist die mechanische Bestimmung der Tiefe der Sputterkrater nach der AES-Analyse. Besonders bei diesen Proben waren wegen der Wölbung der Probenoberflächen nach der Implantation die Tiefenmessungen erschwert. Der dadurch hervorgerufene Fehler führte dann bei der Umrechnung von der Zeit in die Tiefenskala zu den Abweichungen, die auch innerhalb dieser Probenserie festzustellen sind. Diese Verformungen, die im Gegensatz zu den bei 350°C implantierten Proben auftraten, können durch Spannungen in den Schichten verursacht sein, die infolge der Schädigung und Amorphisierung durch die Implantation bei Raumtemperatur entstehen.

Wie bei den in Abschnitt 6.1.2. beschriebenen AES-Messungen ist ebenfalls eine Verschiebung der Si(KLL)-Augerlinie zu höheren Energien für die Proben vorhanden. Die Verschiebung erfolgt, wie auch in Abschnitt 6.1.2.3. dargestellt ist, in Abhängigkeit vom Verlauf der Konzentrationsverteilung.

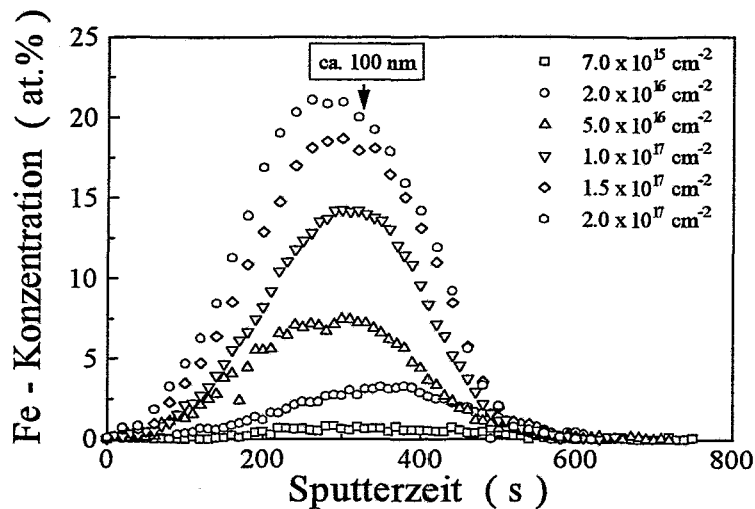


Abb. 6.44.: Mit AES-Tiefenprofile-Analyse bestimmte Konzentrationsverteilungen des Eisens der mit 200 keV bei Raumtemperatur implantierten Proben.

Tab. 6.IX.: Mit der AES-Tiefenprofil-Analyse bestimmten Werte der mittleren projizierten Reichweiten R_P , der projizierten Standardabweichungen ΔR_P und der maximalen Eisenkonzentrationen.

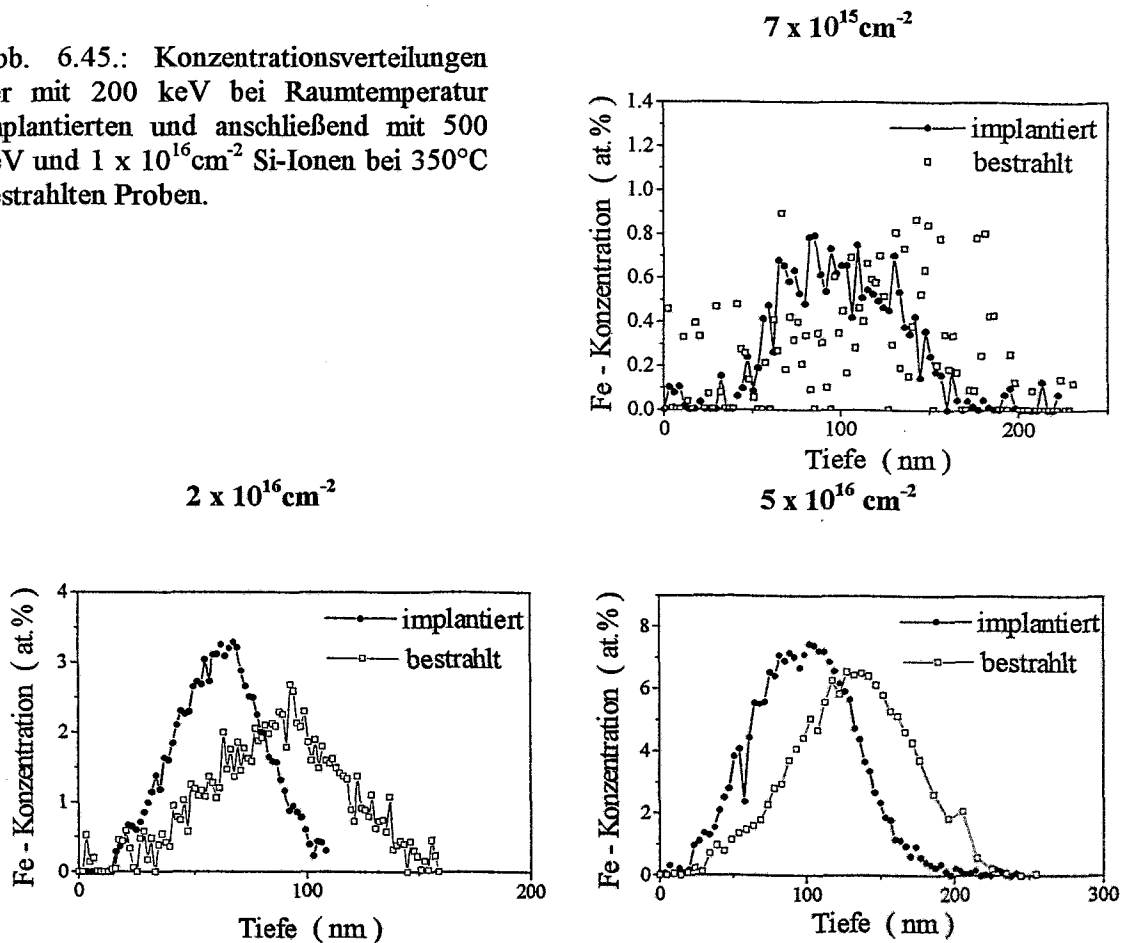
Dosis	R_P (nm)	ΔR_P (nm)	max. Fe-Konz. (at.%)
$7.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	101	98	0.7
$2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	64	82	3.1
$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	102	82	7.5
$1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	93	76	14.2
$1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	93	84	18.7
$2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	69	85	21.1

6.2.1.2. Bestrahlte Proben

Die in Abbildung 6.45. dargestellten Konzentrationsprofile weisen nach der Bestrahlung deutliche Veränderungen auf. Bei der Probe mit der niedrigsten Dosis sind große Schwankungen der Konzentrationswerte vorhanden, die auf die sehr geringen Konzentrationen und die AES-Nachweisempfindlichkeit zurückzuführen sind. Die beiden mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben zeigen im Vergleich zum implantierten Zustand nach der Bestrahlung eine Verringerung der maximalen Eisenkonzentrationen und die Verlagerung der Profilschwerpunkte in größere Tiefe. Diese Veränderungen sind durch den nuklearen Energieverlust verursacht, der Stoßkaskaden entstehen läßt, die zu einer Durchmischung der implantierten Konzentrationsverteilungen führen. Die Berechnung der Reichweitenverteilung der 500 keV Si-Ionen mit TRIM95 ergab eine mittlere projizierte Reichweite von 735 nm und eine projizierte Standardabweichung von 157 nm. Dadurch kann ausgeschlossen werden, daß Si-Atome während der Bestrahlung in die Eisenverteilung implantiert werden.

Im Gegensatz dazu ist bei der mit 3 MeV Si-Ionen bestrahlten Probe (Abschnitt 6.1.2.2. und 6.1.3.) keine Veränderung des Profils feststellbar, da der hier wirkende elektronische Energieverlust nur zu einer Energiedeposition ohne Ausbildung von ausgedehnten Kaskaden bewegter Atome führt.

Abb. 6.45.: Konzentrationsverteilungen der mit 200 keV bei Raumtemperatur implantierten und anschließend mit 500 keV und $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Si-Ionen bei 350°C bestrahlten Proben.



6.2.1.3. Getemperte Proben

Die in Abbildung 6.46. gezeigten Tiefenprofile der mit 1 und $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Proben weisen nach der Temperung bei 900°C bzw. 1150°C ähnliche Veränderungen auf. Unter Verringerung der maximalen Eisenkonzentrationen laufen die Profile auseinander und tiefenabhängige Konzentrationsschwankungen sind feststellbar. Ebenso kann die temperaturabhängige Bildung von SiO_2 -Schichten an den Oberfläche (900°C : 10 - 25 nm, 1150°C : 30 - 40 nm) nachgewiesen werden.

SEM-Aufnahmen von den Flanken der Sputterkrater im Bereich der Eisenprofile zeigen helle und dunkle Strukturen, die an die in Abschnitt 6.1.6 untersuchten Silizidstrukturen erinnern. Mit der AES-Punktanalyse kann in den hellen Gebieten Eisen und Silizium nachgewiesen werden, wogegen in den dunklen Bereichen nur Silizium vorhanden ist. Das Auftreten der tiefenabhängigen Konzentrationsschwankungen kann daher wie im Abschnitt 6.1.2.2. auf die Bildung von lateralen Strukturen während der Temperung zurückgeführt werden.

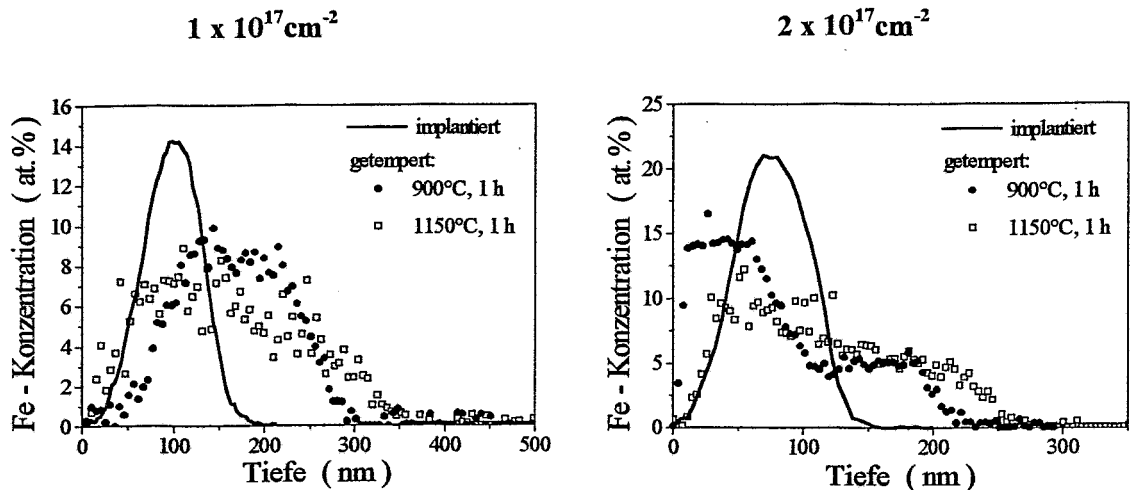


Abb. 6.46.: Konzentrationsprofile der mit 200 keV bei Raumtemperatur implantierten und getemperten Proben.

6.2.2. Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie

6.2.2.1. Implantierte Proben

Die CEM-Spektren in Abbildung 6.47. zeigen für alle Proben ein breites und symmetrisches Dublett. Wie in Abbildung 6.48. dargestellt ist, nimmt die Lage der Minima mit zunehmender Dosis linear ab und der Abstand der Maxima in Abbildung 6.49. zeigt für geringe Dosen einen steilen Abfall und ist dann bei den hohen Dosiswerten konstant.

Die Auswertung der Spektren erfolgte unter der Annahme, daß eine Silizidbildung stattgefunden hat. Aufgrund der Spektrform (symmetrisch und breite Aufspaltung) wurde daher zunächst das $\gamma\text{-FeSi}_2$ als wahrscheinlichste Möglichkeit in Erwägung gezogen. Dabei wurde wie in Abschnitt 6.1.4.1. beschrieben, das Strukturmodell von A. Svane und N.E. Christensen, sowie die Literaturwerte für die Linienlagen nach [135] als Ausgangswerte verwendet (s. Tab. 6.III.). Die berechneten Hyperfein-Parameter (Tab. 6.X.) und die Form der Mößbauerspektren weisen auf die Existenz des $\gamma\text{-FeSi}_2$ hin, was auf Seite 90 noch ausführlich diskutiert wird.

Eine Aufwertung unter der Annahme, daß eine Mischung aus hauptsächlich $\gamma\text{-FeSi}_2$ und geringen Anteilen an $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-FeSi}_2$ vorliegt, zeigt aufgrund der unzureichenden Anpassung der Spektren und der Hyperfein-Parameter, daß die Existenz der $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-}$ Phase ausgeschlossen werden kann. Desweiteren kann die Existenz des amorphen $\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ ausgeschlossen werden.

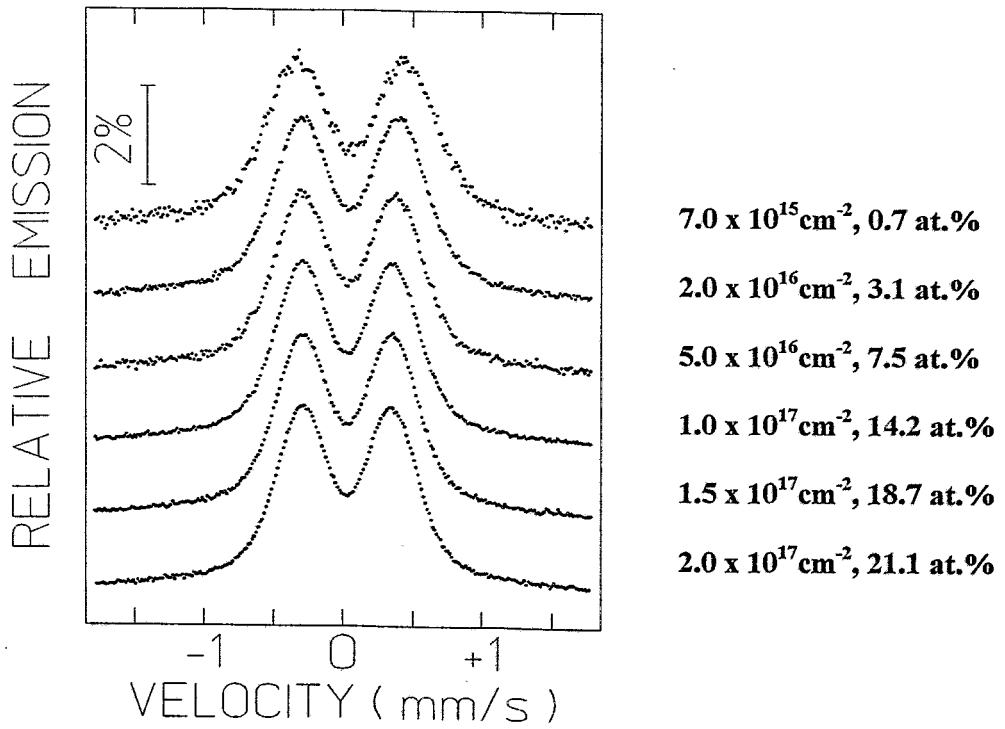


Abb. 6.47.: CEM-Spektren der implantierten Proben.

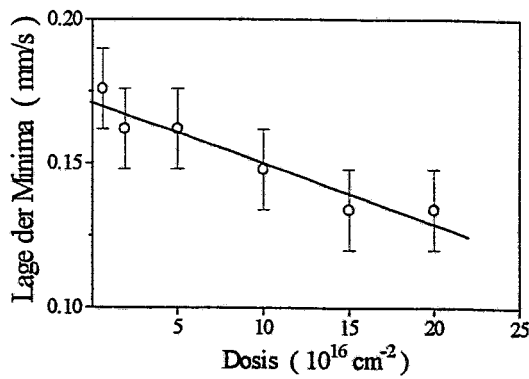


Abb. 6.48.:
Lage der Minima in Abhängigkeit von der implantierten Dosis.

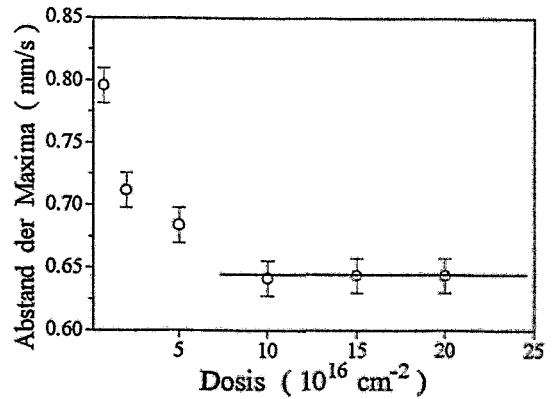


Abb. 6.49.:
Abstände zwischen den beiden Maxima in Abhängigkeit von der implantierten Dosis.

Tab. 6.X.: Hyperfein-Parameter aller Auswertungen, die mit den zwei, nicht aufgelösten Quadrupoldubletts des γ -FeSi₂ durchgeführt wurden.

Dosis	Fe-Position	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	$A_i/\Sigma A_i$ (%)
Implantation: 200 keV Fe⁺ bei Raumtemperatur					
$7.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	I	0.404(13)	0.572(2)	0.195(7)	50.6
	II	0.386(13)	-0.230(2)	0.195(7)	49.4
$2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	I	0.381(6)	0.521(1)	0.163(3)	50.3
	II	0.375(5)	-0.195(1)	0.166(3)	49.7
$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	I	0.357(7)	0.501(1)	0.168(4)	49.4
	II	0.372(8)	-0.192(1)	0.157(5)	50.6
$1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	I	0.367(3)	0.480(1)	0.155(2)	50.4
	II	0.350(3)	-0.191(1)	0.157(2)	49.6
$1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	I	0.353(3)	0.475(1)	0.153(2)	50.0
	II	0.351(3)	-0.187(1)	0.157(2)	50.0
$2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	I	0.343(3)	0.471(4)	0.159(2)	49.6
	II	0.353(3)	-0.185(4)	0.151(2)	50.4
Bestrahlung: 500 keV Si⁺, $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 350°C					
$7.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	I	0.372(14)	0.520(2)	0.155(9)	50.7
	II	0.363(14)	-0.175(2)	0.171(8)	49.3
$2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	I	0.355(4)	0.505(4)	0.158(2)	49.7
	II	0.365(4)	-0.180(1)	0.162(2)	50.3
$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	I	0.352(3)	0.505(4)	0.158(2)	49.3
	II	0.386(13)	-0.230(2)	0.162(2)	50.7
Temperung: 350°C, 1 h					
$1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	I	0.352(2)	0.495(1)	0.161(1)	49.9
	II	0.358(2)	-0.191(1)	0.160(2)	50.1
Literaturwerte nach Fanciulli et al. [135]					
	I	0.43(1)	0.43(1)	0.20(2)	57.0
	II	0.30(3)	-0.16(1)	0.18(2)	43.0

6.2.2.2. Bestrahlte Proben

Die Spektren der bestrahlten Proben in Abbildung 6.50. sind nahezu identisch und die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Hyperfein-Parametern der γ -Phase. Für Probe mit der niedrigsten Dosis liegt im Vergleich zum implantierten Zustand eine Verringerung des Abstandes der beiden Maxima bei unveränderter Lage des Minimums vor. Dagegen zeigt die mit $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ implantierte Probe nur eine sehr geringe Veränderung des Spektrums und der Hyperfein-Parameter und bei Probe mit der nächst höheren Dosis ist fast keinerlei Veränderung nach der Bestrahlung festzustellen. Wie nach der Bestrahlung zu erwarten war, zeigen die berechneten Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.X. das Vorliegen des $\gamma\text{-FeSi}_2$ an.

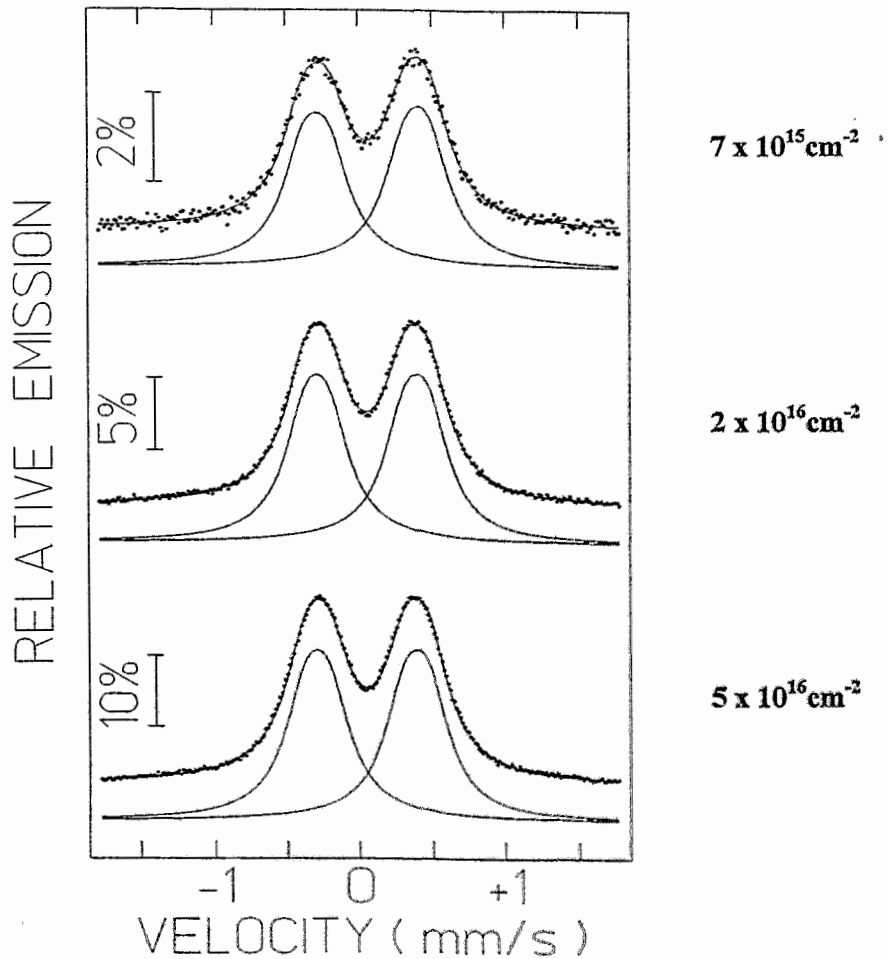


Abb. 6.50.: CEM-Spektren der mit 200 keV bei Raumtemperatur implantierten und anschließend bestrahlten Proben. Die Bestrahlung erfolgte mit 500 keV Si^+ -Ionen und $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ bei 350°C.

Der Vergleich der CEM-Spektren des γ -FeSi₂ in Abbildung 6.20. mit den Spektren in Abbildung 6.50. und der Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.III. und 6.X. zeigen nur sehr geringfügige Unterschiede. Diese Betrachtung bestätigt, daß nach der Bestrahlung das γ -FeSi₂ vorliegt. Die geringen Unterschiede können, wie auch schon in Abschnitt 6.1.4.5. diskutiert wurde, ihre Ursachen in den zwei verschiedenen Herstellungsweisen haben. So kann eine gering abweichende mittlere Präzipitatgröße, Defekte in der Si-Matrix oder Spannungen in den Grenzflächen dazu führen, daß die Hyperfein-Parameter geringfügig variieren.

Die Tatsache der identischen CEM-Spektren von der mit $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe vor und nach der Bestrahlung (bei den niedrigeren Dosen nahezu identisch), führt zu der Schlußfolgerung, daß sich die γ -Phase schon während der Implantation bei Raumtemperatur gebildet haben könnte. Dies setzt aber voraus, daß kristalline Bereiche in der amorphisierten Si-Matrix vorliegen, die die Bildung dieser pseudomorphen Phase ermöglichen. Da die Implantationsdosen zwar schon oberhalb der Amorphisierungsschwelle liegen, aber die Probestemperatur aufgrund der Heizung durch den Ionenstrahl tatsächlich ca. 90°C betrug, könnte ein teilweise strahleninduzierte Ausheilung der Si-Matrix stattgefunden haben.

Im Gegensatz zu den drei Proben mit den niedrigsten Dosen, bei denen wegen des geringen Eisenanteils die Bildung des γ -FeSi₂ zu erwarten war, weist die mit der nächst höheren Dosis von $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (14.2 at.%) implantierte Probe nach der Bestrahlung ein deutlich unterschiedliches Mößbauerspektrum (Abb. 6.51.) auf. Die Auswertung des Spektrums mit den zwei Quadrupoldoublets der γ -Phase konnte aber nicht zufriedenstellend vorgenommen werden, woraus geschlossen werden kann, daß die Bestrahlung nicht zur Bildung des γ -FeSi₂ geführt hat. Wie in der aktuellen Literatur [122,214] gezeigt wird, kann bei hoher Eisenkonzentration (28 at.%) ein Phasengemisch aus α - und β -FeSi₂ durch die Bestrahlung entstehen. Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses konnte das Spektrum zufriedenstellend mit einem Phasengemisch aus α - und β -Phase ausgewertet werden.

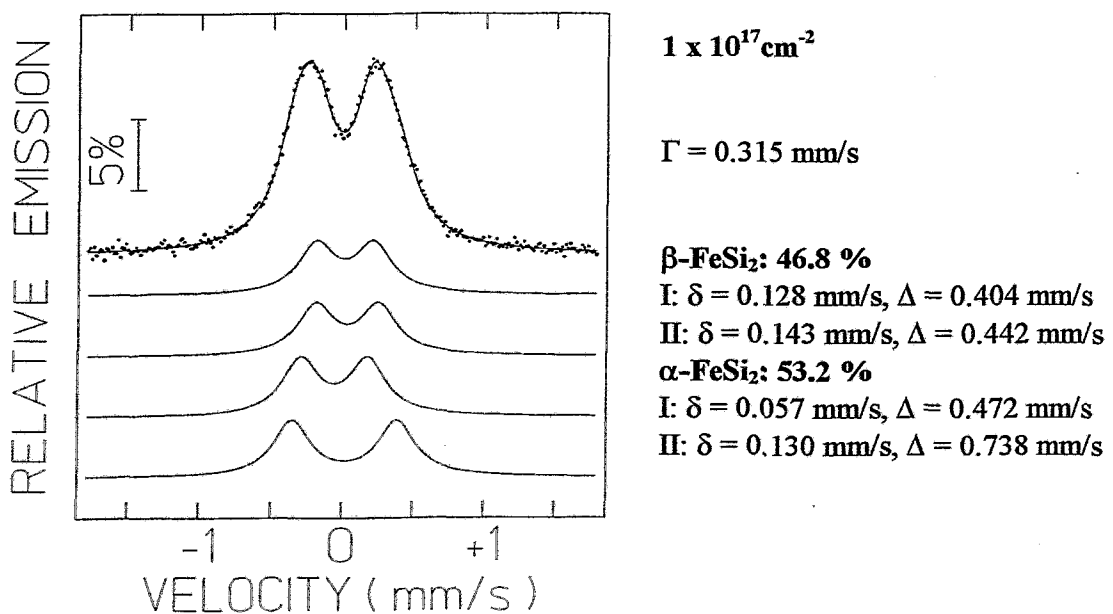


Abb. 6.51.: CEM-Spektrum der mit 200 keV und $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur implantierten und anschließend bestrahlten Probe. Die Bestrahlung erfolgte wie bei den Proben mit den geringeren Dosen mit 500 keV Si⁺-Ionen und $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 350°C. Von oben nach unten sind jeweils die beiden Quadrupoldoublets des β - bzw. α -FeSi₂ dargestellt.

Um auszuschließen, daß sich das Phasengemisch während der Bestrahlung bei 350°C nur aufgrund der erhöhten Temperatur gebildet hat, wurde implantiertes Probenmaterial von der mit $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe bei 350°C für 1 h (vergleichbar der Bestrahlungszeit) in Ar-Atmosphäre getempert. Der Vergleich der CEM-Spektren und der Hyperfein-Parameter (Tab. 6.X.) der implantierten und der getemperten Probe zeigt keine Unterschiede. Da die thermische Rekristallisation des Siliziums erst ab ca. 500°C einsetzt, muß daher festgestellt werden, daß die Silizidbildung nur aufgrund der Bestrahlung erfolgt ist.

6.2.2.3. Getemperte Proben

Die CEM-Spektren der bei 1150°C getemperten Proben in Abbildung 6.52. weisen die charakteristische Form des $\alpha\text{-FeSi}_2$ auf, und die Hyperfein-Parameter bestätigen die Existenz dieser Phase.

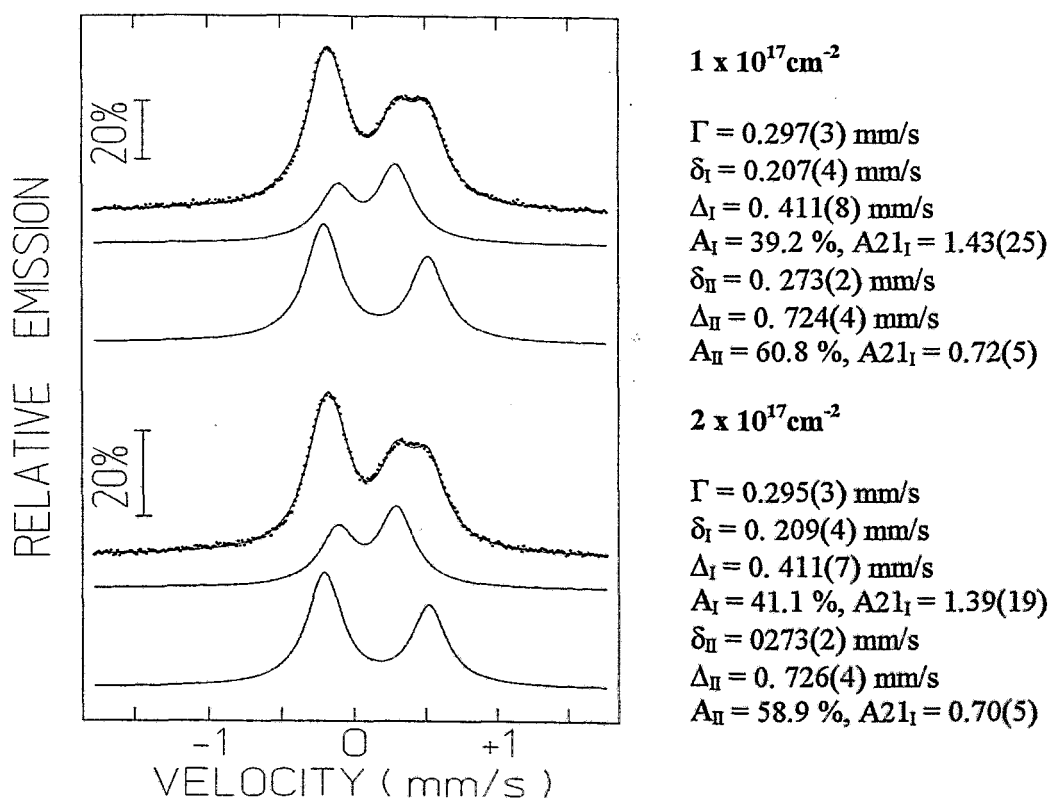


Abb. 6.52.: CEM-Spektren der mit 200 keV und $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur implantierten und anschließend für eine Stunde im Ofen bei 1150°C getemperten Proben.

Die Spektren aller bei 900°C getemperten Probe in Abbildung 6.53. zeigen die für die β -Phase typische Form. Bei der mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe kann aber eine deutliche Verbreiterung wahrgenommen werden, die auf eine weitere Komponente im Spektrum hinweist. Die Auswertung wurde daher unter der Annahme vorgenommen, daß hauptsächlich das $\beta\text{-FeSi}_2$ und ein geringer Anteil der α -Phase vorliegen kann. Wegen des geringen Anteils der α -Phase wurden deren Hyperfein-Parameter nach [171] fixiert und die Flächen der beiden Quadrupoldubletts gleichgesetzt. Anhand der Hyperfein-Parameter in Tabelle 6.XI. wird deutlich, daß der gemachte Ansatz zum Erfolg führt und hauptsächlich das $\beta\text{-FeSi}_2$ bei allen Proben vorliegt. Die Bildung der β -Phase ist dabei unabhängig von der Art der Temperung

(Ofen, Halogenlampen) und der implantierten Dosis. Gleichzeitig muß festgestellt werden, daß ein geringer, aber nicht vernachlässigbarer Anteil (0.6 - 13.8 %) der α -Phase bei fast allen Proben nach der Temperung bei 900°C vorliegt. Das Auftreten der α -Phase zeigt keine Systematik hinsichtlich des implantierten Ausgangszustandes und der Temperbedingungen. Die Bildung der α -Phase unterhalb der Phasenübergangstemperatur kann darauf zurückgeführt werden, daß während der Rekristallisation der amorphen Si-Matrix Defekte und Gitterschäden in den Siliziumkristall eingebaut werden, die die Bildung dieser Phase energetisch ermöglichen.

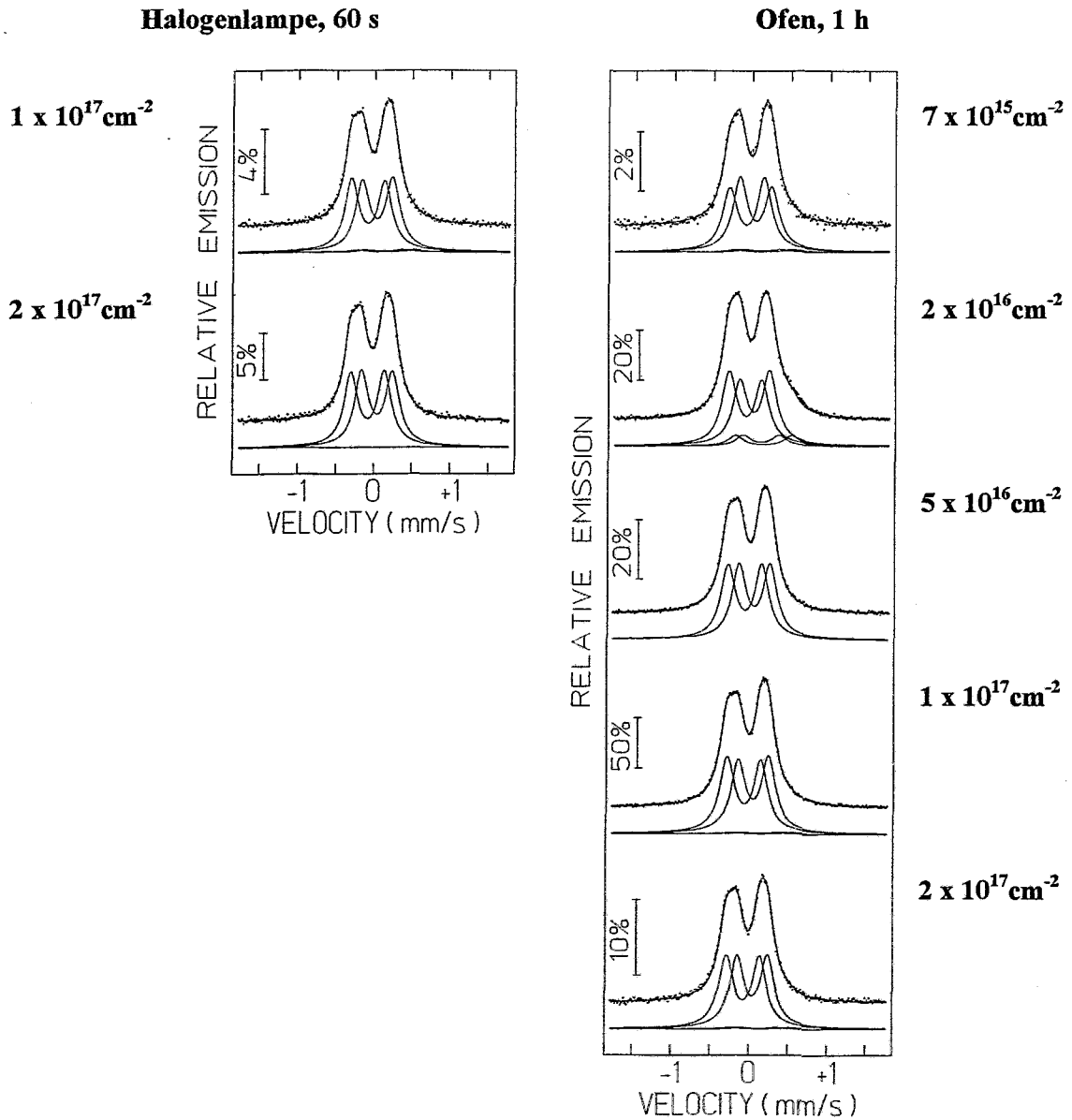


Abb. 6.53.: CEM-Spektren der mit 200 keV bei Raumtemperatur implantierten und anschließend bei 900°C im Ofen (1 h) bzw. mit Halogenlampe (60 s) getemperten Proben.

Tab. 6.XI.: Hyperfein-Parameter der bei 900°C im Ofen und mit Halogenlampe getemperten Proben.

Dosis	7.0 x 10 ¹⁵ cm ⁻²	2.0 x 10 ¹⁶ cm ⁻²	5.0 x 10 ¹⁶ cm ⁻²	1.0 x 10 ¹⁷ cm ⁻²	2.0 x 10 ¹⁷ cm ⁻²	1.0 x 10 ¹⁷ cm ⁻²	2.0 x 10 ¹⁷ cm ⁻²
	Ofen: 1 h						
Bedingungen:							
Γ	0.233(5)	0.231(8)	0.227(2)	0.227(2)	0.227(2)	0.226(3)	0.225(3)
δ_I (mm/s)	0.155(5)	0.147(3)	0.156(1)	0.153(1)	0.153(1)	0.153(1)	0.154(6)
δ_{II} (mm/s)	0.041(4)	0.028(2)	0.034(1)	0.031(1)	0.031(1)	0.032(1)	0.031(4)
Δ_I (mm/s)	-0.417(12)	-0.392(3)	-0.408(2)	-0.399(2)	-0.401(3)	-0.401(3)	-0.408(6)
Δ_{II} (mm/s)	0.452(13)	0.427(8)	0.442(2)	0.439(2)	0.436(3)	0.436(3)	0.446(15)
A21/I _{II} (%)	1.24	0.86	1.01	0.95	0.99	0.99	1.08
A/ΣA _i (%)	96.2	86.2	100	98.4	98.0	98.0	99.4
δ_I (mm/s)	0.23	Literaturwerte nach Helgason et al. [171]					
δ_{II} (mm/s)	0.26						
Δ_I (mm/s)	0.47						
Δ_{II} (mm/s)	0.73						
A _I /ΣA _i (%)	3.8	13.8	----	1.6	2.0	3.3	0.6

6.2.3. Ionenstrahlinduzierte Phasenbildung und Vergleich mit der Ionenstrahlsynthese

In diesem Abschnitt wird auf der Basis der vorgestellten Ergebnisse ein Modell der ionenstrahlinduzierten Phasenbildung für die Eisendisilizide entwickelt und diskutiert. Durch die Implantation der Eisenatome bei Raumtemperatur erfolgt die Amorphisierung der Si-Matrix. Dabei kann keine Phasenbildung stattfinden und die Eisenatome sind in der amorphen Matrix gelöst. Durch die sich anschließende Bestrahlung bei 350°C findet die strahleninduzierte Rekristallisation des Si-Kristalls statt und es bilden sich Keime der γ -Phase, die als kleine Präzipitate vorliegen. In Abhängigkeit von der implantierten Dosis und dem damit verbundenen Anteil an Eisenatomen in der Si-Matrix, können die γ -Präzipitate dann auch soweit anwachsen, daß sie die kritische Größe überschreiten und der Phasenübergang zum α - und β -FeSi₂ stattfindet.

Wie bei der Ionenstrahlsynthese werden für die Phasenbildung zwei Bereiche gefunden. Bei niedriger Eisenkonzentrationen bildet sich das γ -FeSi₂, wogegen bei höheren Werten ein Phasengemisch aus α - und β -FeSi₂ entsteht. Da die Phasenbildung bei der Ionenstrahlsynthese schon während der Implantation bei 350°C vonstatten geht, wird beim IBIEC-Prozeß die Phasenbildung erst durch die Bestrahlung ausgelöst. Da sich die Verfahren bzgl. der beteiligten Prozesse unterscheiden, sollen im folgenden die Unterschiede als auch die Gemeinsamkeiten herausgearbeitet und diskutiert werden.

Für die Silizidbildung muß bei beiden Verfahren das Vorhandensein einer kristallinen Si-Matrix als notwendige Voraussetzung angesehen werden. Bei der Ionenstrahlsynthese wird dies erreicht durch die erhöhte Implantationstemperatur von 350°C, die zusammen mit ionenstrahlinduzierten Prozessen die erzeugten Schädigungen des Siliziumkristalls schon während der Implantation ausheilen läßt und damit eine Amorphisierung verhindert. Im IBIEC-Prozeß wird die Rekristallisation erst durch die Bestrahlung bei 350°C erreicht.

Desweiteren ist für die Aktivierung der chemische Bindung in beiden Fällen eine erhöhte Temperatur notwendig, die in Verbindung mit dem Energieeintrag während der Implantation und Bestrahlung die Phasenbildung ermöglicht. Da die Energiedeposition bei beiden Verfahren auf unterschiedliche Weise geschieht (nuklear bzw. elektronisch) kann gefolgert werden, daß ein kritischer Wert für den minimalen Energieeintrag existiert, der aber unabhängig von der Art der Ion-Festkörper-Wechselwirkung ist.

Auffallend für das untersuchte Si-Fe-System ist der Zusammenhang zwischen der Phasenbildung und der erzeugte Mikrostruktur. Die Präzipitatgröße und die lokalen Bedingungen in der Si-Matrix legen dabei die Bildung der jeweiligen Phasen fest, was zu dem sehr ähnlichen Verhalten bzgl. der Phasenbildung für die beiden Ionenstrahlverfahren führt.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Phasenbildung der Eisendisilizide bei der Ionenstrahlsynthese und der Ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung untersucht. Das Hauptgewicht der Bemühungen lag dabei auf der Phasenanalyse mit der integralen und tiefenselektiven Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS, DCEMS), sowie der Untersuchung der tiefenabhängigen und lateralen Konzentrationsverteilungen mit der Augerelektronen-Spektroskopie (AES).

Röntgendiffraktion (XRD), Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) und Rutherford-Rückstreuung/Gitterführung (RBS/C) dienten zur weiteren strukturellen Charakterisierung der implantierten, getemperten und bestrahlten Proben.

Ionenstrahlsynthese

Es wurden für die Ionenstrahlsynthese mit 40 keV und 200 keV Eisendosen von $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ bis $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ bei 350°C in n-leitendes Si(111) implantiert. Die dadurch erzielten maximalen Eisenkonzentration reichen von weniger als 1 at.% bis 44 at.%. Die erzeugten Konzentrationsprofile sind bei den niedrigen Dosen vergrabene, wogegen bei den höchsten Dosen das Zerstäuben der Oberfläche dazu führt, daß die Eisenverteilungen bis an die Oberfläche reichen.

Mit der CEMS-Phasenanalyse werden in Abhängigkeit von der Dosis bzw. der maximalen Eisenkonzentration zwei unterschiedliche Bereiche für die Phasenbildung während der Implantation bei 350°C gefunden. Bei Konzentrationswerten kleiner als 10 at.% bildet sich das metastabile $\gamma\text{-FeSi}_2$, während bei höheren Werten ein Gemisch aus $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-FeSi}_2$ entsteht. Die Phasenzusammensetzung ist konzentrationsabhängig, wobei bei niedrigen Konzentrationen zunächst der Anteil der $\alpha\text{-Phase}$ überwiegt. Mit zunehmender Konzentration nimmt dieser Anteil ab und die $\beta\text{-Phase}$ stellt den Hauptanteil. Über 30 at.% wird die Bildung des $\epsilon\text{-FeSi}$ beobachtet, und der Anteil des $\alpha\text{-FeSi}_2$ nimmt in diesem Konzentrationsbereich weiter kontinuierlich ab. Für Werte über 40 at.% kann nur noch ein Gemisch aus $\beta\text{-FeSi}_2$ und $\epsilon\text{-FeSi}$ nachgewiesen werden, wobei der Anteil des $\epsilon\text{-FeSi}$ mit ansteigender Konzentration anwächst.

Die Ergebnisse der tiefenselektiven Phasenanalyse mit DCEMS zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Konzentrationsverteilung und der Phasenzusammensetzung. Im Konzentrationsbereich < 30 at.%, in dem die Bildung der $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-Phase}$ vorliegt, nimmt mit ansteigendem Konzentrationsprofil der Anteil des $\beta\text{-FeSi}_2$ gegenüber dem Anteil des $\alpha\text{-FeSi}_2$ zu. Im Maximum des Implantationsprofils ist der Anteil der $\beta\text{-Phase}$ maximal und nimmt mit zunehmender Tiefe wieder ab. Im noch größeren Tiefen hinter dem Maximum ist die Phasenzusammensetzung nahezu konstant und tiefenunabhängig. Bei Konzentrationsprofilen mit höheren Konzentrationen (> 40 at.%) wird korreliert mit dem ansteigenden Verlauf der Konzentrationsverteilung die Abnahme des Anteils des $\beta\text{-FeSi}_2$ und eine Zunahme des Anteils des $\epsilon\text{-FeSi}$ festgestellt.

Die anschließenden Temperungen der implantierten Proben führen aufgrund der Ostwald-Reifung und Koaleszenz zum Wachstum von ausgedehnten Silizidstrukturen, die in Abhängigkeit von der Phase unterschiedliche Formen aufweisen. Bei 1150°C entsteht das $\alpha\text{-FeSi}_2$, welches in Form einer netzwerkartigen Durchdringungsstruktur vorliegt. Im Gegensatz dazu wachsen bei 900°C große Präzipitate aus $\beta\text{-FeSi}_2$, die isoliert in der Si-Matrix eingebettet sind.

Untersuchungen mit Scanning-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM) zeigen, daß die lateralen Elementverteilungen unabhängig von der Tiefe sind, das bedeutet, daß die Silizidstrukturen als Wände für die α -Phase bzw. flache scheibenförmige Präzipitate für die β -Phase in der (111)-orientierten kristallinen Si-Matrix vorliegen. XRD und CEMS zeigen, daß beide Phasen eine Textur und die Silizidgitter eine feste Orientierungsbeziehungen zum Siliziumkristall haben. Mit einer zweiten, sich anschließende Temperung kann keine Veränderung der Strukturen erreicht werden. Aufgrund der durchgeführten Temperexperimente kann festgestellt werden, daß der $\alpha \rightarrow \beta$ - und $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenübergang nukleationskontrolliert ist und durch interne Umordnungsprozesse in den Silizidstrukturen vonstatten geht.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse und der strukturellen Untersuchungen erlauben es, ein Modell für die Phasenbildung und das Wachstum der Silizide zu entwickeln, das alle Abschnitte der Silizidbildung während der Ionenstrahlsynthese beschreibt: Die Nukleation erfolgt entsprechend diesem Modell als γ -FeSi₂, das in Form von kleinen Präzipitaten vorliegt, die mit zunehmenden Eisenanteil während der Implantation anwachsen. Beim Erreichen einer kritischen Größe ist diese pseudomorphe γ -Phase nicht mehr stabil und geht in Abhängigkeit von den lokalen Bedingungen in die α - oder β -Phase über. Mit ansteigendem Eisenanteil wachsen die Präzipitate aufgrund der Ostwald-Reifung weiter, bis für das α -FeSi₂ ebenfalls eine kritische Größe erreicht wird. Diese Phase ist dann nicht mehr stabil und der $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang findet statt. Mit der weiteren Zunahme des Eisenanteils findet dann für alle α -Präzipitate der Phasenübergang statt und der Anteil der α -Phase geht kontinuierlich zurück. Gleichzeitig ist der Eisenanteil genügend hoch, damit sich das ϵ -FeSi bilden kann, dessen Anteil mit dem weiter zunehmenden Eisenanteil wächst.

Ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung

Für die ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung wurden mit 200 keV Eisendosen von $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ bis $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ in n-leitendes Si(111) bei Raumtemperatur implantiert. Um die Rekristallisation der dadurch amorphisierten Si-Substrate und die Silizidbildung zu erzielen, schloß sich eine Bestrahlung mit 500 keV von $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Si⁺-Ionen bei 350°C an.

Die Ergebnisse der CEMS-Phasenanalyse und die experimentellen Bedingungen lassen auf die Bildung des γ -FeSi₂ während der Implantation schließen. Die Bildung des α - und β -FeSi₂, sowie anderer Silizidphasen kann dagegen für den ganzen untersuchten Dosisbereich ausgeschlossen werden.

Nach der anschließenden Bestrahlung wird in den Proben mit Eisenkonzentrationen kleiner als 7.5 at.% das γ -FeSi₂ nachgewiesen, wogegen bei höheren Konzentrationen die Bildung eines Phasengemisches aus α - und β -FeSi₂ erfolgt. Durch Tempern der implantierten Proben bei 900°C wird unabhängig von der Dosis und der Art der Temperung (Ofen und Halogenlampe) das β -FeSi₂ erzeugt. Begünstigt durch die lokalen Gegebenheiten in der rekristallisierenden Si-Matrix entsteht ebenfalls ein geringer Anteil der α -Phase unterhalb der Phasenübergangstemperatur von 960°C. Temperungen bei 1150°C führen zur Bildung der α -Phase.

Wie bei der Ionenstrahlsynthese wird ein Modell für die verschiedenen Abschnitte der Ionenstrahlinduzierten Kristallisation und Phasenbildung anhand der gewonnenen Ergebnisse entwickelt. Demzufolge findet in der vollständig amorphisierten Si-Matrix während der Implantation der Eisenatome bei Raumtemperatur keine Phasenbildung statt. Durch die anschließende Bestrahlung rekristallisiert das Siliziumgitter und die Silizidbildung kann einsetzen. Vergleichbar mit der Ionenstrahlsynthese erfolgt die Bildung von Präzipitaten, die in Abhängigkeit vom implantierten Eisenanteil zunächst aus dem pseudomorphen γ -FeSi₂ bestehen und dann mit anwachsender Präzipitatgröße in das α - oder β -FeSi₂ übergehen.

Die Ionenstrahlsynthese und die Ioneninduzierte Phasenbildung und Kristallisation zeigen bzgl. der Phasenbildung ein sehr ähnliches Verhalten. Die zwei Bereiche der Phasenbildung (γ -, bzw. α - und β -Phase) und die Abhängigkeit vom implantierten Eisenanteil sind bei beiden Verfahren vorhanden. Ebenso besteht der enge Zusammenhang von Präzipitatgröße und Bildung der Phasen.

Eine Bedingung für die Silizidbildung ist das Vorhandensein einer kristallinen Si-Matrix, damit die Bildung des pseudomorphen γ -FeSi₂ möglich ist. Desweiteren ist eine erhöhte Temperatur während der Implantation bzw. Bestrahlung zur Aktivierung der chemischen Bindungsbildung notwendig. Ebenso muß die Energiedeposition durch die Projektionen und strahlungsinduzierte Effekte als wichtige Kriterien für die Silizidbildung angesehen werden.

8. Ausblick

Die hier präsentierten Ergebnisse ermöglichen zunächst, vom Standpunkt der Grundlagenforschung, ein besseres Verständnis und einen tieferen Einblick in das Si-Fe-System. Die Möglichkeit mit der Ionenimplantation und der Ionenstrahlinduzierten Phasenbildung mikrodisperse Systeme unterschiedlicher Phasenzusammensetzung zu erzeugen, erlaubt die exemplarische Untersuchung von grundlegenden Prozessen, wie z.B. der Ostwald-Reifung und der Koaleszenz von Präzipitaten, bis hin zur Ausbildung von dünnen Schichten, weit ausgedehnten Silizidstrukturen oder Präzipitatbändern. Durch den Vergleich mit theoretischen Berechnungen und Simulationen würden hierbei die einzelnen Prozesse besser verstanden und ein vollständigeres Bild von der Ionenstrahlphysik könnte entwickelt werden.

Ein weitere Bereich, in dem Ionenstrahlverfahren hier eingesetzt werden könnten, ist die gezielte Herstellung von Nanostrukturen zur Untersuchung von quantenmechanische Effekten. Ebenso könnten Mehrphasensysteme erzeugt werden, die in Abhängigkeit von der Tiefe eine variierende Phasenzusammensetzungen aufweisen. Solche Schichtsysteme könnten aufgrund der verschiedenen elektronischen Eigenschaften der Phasen (halbleitend/metallisch), zu dreidimensionalen Strukturen in einer Si-Matrix führen.

Erwähnenswert ist das noch große Potential der tiefenselektiven Mößbauerspektroskopie, die hier erstmalig zur Untersuchung solcher Systeme eingesetzt wurde. Dabei ist die Möglichkeit, tiefenabhängige Phasenzusammensetzungen zerstörungsfrei und mit einer sehr großen Empfindlichkeit zu bestimmen, vielen anderen Analysemethoden weit überlegen.

9. Literatur

- [1] K. Izumi, M. Doken, H. Arigoshi, *Eletron. Lett.* 14 (1978) 593.
- [2] L.J. Chen, K.T. Tu, *Mater. Sci. Report* 6 (1991) 53.
- [3] R.W. Fathauer, S. Mantl, L.J. Schowalter, K.N. Tu, in: *Silicides, Germanides and their Interfaces*, MRS Proc., Vol. 320 (1994).
- [4] S. Mantl, Ion beam synthesis of epitaxial silicides: fabrication, characterization and applications, *Materials Science Report* 8 (1992).
- [5] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 95.
- [6] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.M. Gibson, R. Hull, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 100 (1988) 3.
- [7] D. Panknin, E. Wieser, R. Grötzschel, W. Skorupa, D. Baither, H. Bartsch, G. Querner, A. Danzig, *Mat. Sci. Eng. B12* (1992) 119.
- [8] D. Panknin, E. Wieser, K. Wollschläger, R. Grötzschel, W. Skorupa, G. Querner, *Vacuum* 44 (1993) 171.
- [9] K. Radermacher, Dissertation, KFA Jülich, 1993.
- [10] M. Dobler, H. Reuther, N.P. Barradas, *Hyp. Int. (C)*, Vol. 1 (1996) 266.
- [11] M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, M. Mäder, Konferenzbeitrag, ICAME 1995, Rimini (Italien), *Il Nuovo di Cimento*, Herausgeber: I. Ortalli, Vol. 50 (1996) 687.
- [12] E. Rutherford, *Phil. Mag.* 21 (1911) 669.
- [13] H. Geisel, Dissertation, Universität Giesen, 1982.
- [14] L.C. Feldmann, J.W. Meyer, in: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analyses*, Noth-Holland, 1986.
- [15] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, in: *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1985.
- [16] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383 und *Phys. Rev.* 187 (1969) 768.
- [17] P. Sigmund, in: *Sputtering by Particle Bombardment 1*, *Topics Appl. Phys.*, Vol. 47, Springer Verlag, 1970.
- [18] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, in: *Ion Implantation, Sputtering and their Applications*, London, New York, San Francisco, Academic Press, 1976.
- [19] H. Bethge, *Ann. Phys.* 5 (1930) 325.
- [20] F. Bloch, *Ann. Phys.* 16 (1933) 285.
- [21] N. Bohr, *Phys. Rev.* 58 (1940) 654.
- [22] N. Bohr, *Phys. Rev.* 59 (1941) 270.
- [23] J. Lindhard, *Dan. Mat. Fys. Medd.* 88 (1954) 28.
- [24] J. Lindhard, M. Scharff, *Phys. Rev.* 124 (1961) 128.
- [25] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiøtt, K. Dan. Vidensk. Mat. Fys. Medd. Selsk. 33 (1963) 1.
- [26] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P.V. Thompson, *Selsk. Mat. Fys. Medd.* 33 (1963) 10.
- [27] J. Lindhard, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34 (1965) 14.
- [28] H. Ryssel, I. Ruge, in: *Ion Implantation*, Wiley, New York, 1986.
- [29] H.H. Anderson, *Appl. Phys.* 18 (1979) 131.
- [30] G.H. Kinchin, R.S. Pease, *Rep. Progr. Phys.* 18 (1955) 1.
- [31] J.L. Brimhall, H.E. Kissinger, A.R. Charlot, *Radiat. Effects* 77 (1983) 273.
- [32] J.L. Brimhall, H.E. Kissinger, A.R. Pelton, in: *Ion implantation and ion beam processing of materials*, Herausgeber: C.W. White, Elsevier Science Publishing, New York, 1984.

- [33] F.F. Morehead, B.L. Crowder, in: Ion Implantation, Herausgeber: F.H. Eisen, L.T. Chadderton, C. Gordeon and Breach Science Publisher, London, 1971.
- [34] S.N. Bunker, A.J. Armini, Nucl. Instr. Meth. B 39 (1989) 7.
- [35] W. Möller, W. Eckstein, in: TRIDYN-Binary Collision Simulation of Atomic Collisions, Dynamic Composition Changes in Solids, Max-Planck-institu für Plasmaphysik, 1988.
- [36] S. Mantl, Nucl. Instr. Meth. B 80/81 (1993) 865.
- [37] S. Mantl, Nucl. Instr. Meth. B 84 (1994) 127.
- [38] S. Mantl, Nucl. Instr. Meth. B 106 (1995) 355.
- [39] R.D. Doherty, in: Physical Metallurgy, Herausgeber: R.W. Cahn, P. Haasen, North Holland, Amsterdam, 1983, S. 933.
- [40] F.R.N. Nabarro, Proc. Phys. Soc., London 52 (1940) 90.
- [41] D.A. Porter, K.E. Easterling, in: Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1981, S. 115.
- [42] R.A. Kant, S.M. Myers, S.T. Picraux, in: Ion Implantation in Semeiconductors-1976, Herausgeber: F. Chernow, J.A. Borders, D.K. Brice, Plenum Press, New York, 1977, S. 191.
- [43] H.G. Schneider, V. Ruth, in: Advances in Epitaxy and Endotaxy, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [44] V. Ruth, in: Materials Science Monographs, Vol. 53, Advances in Epitaxy and Endotaxy, Herausgeber: H.G. Schneider, V. Ruth, T. Kormany, Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 167.
- [45] J.K. Lindner, E.H. te Kaat, J. Mater. Res. 3 (1988) 1238.
- [46] W. Ostwald, Z. Physik. Chem. 34 (1900) 495.
- [47] W.W. Mullins, Metal Surfaces, American Society for Metals, Vol. 17 (1962).
- [48] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
- [49] C. Wagner, Z. Elektrochem. 65 (1961) 581.
- [50] L.C. Brown, Scripta Metall. 21 (1987) 693.
- [51] S.M. Myer, in: Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 18, Herausgeber: J. Hirvonen, Academic Press, New York, 1980, S. 51.
- [52] G. Martin, R. Cauvin, A. Barbu, in: Phase Transformations During Irradiation, Herausgeber: F. Nolfi, Applied Science Publishers, London, 1983, S. 47.
- [53] D.I. Porter, in: Phase Transformation During Irradiation, Herausgeber: F. Nolfi, Applied Science Publishers, London, 1983, S. 213.
- [54] R.S. Nelson, J.A. Hudson, D.J. Mazey, J. Nucl. Mater. 44(1972) 318.
- [55] D.I. Porter, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 208.
- [56] A.J. Ardell, R.B. Nicholson, J.D. Eshelby, Acta Metall. 14 (1966) 1295.
- [57] P.W. Voorhees, J. Stat. Phys. 38 (1985) 231.
- [58] K. Enomoto, K. Kawasaki, Acta Metall. 37 (1989) 1399.
- [59] W.C. Johnson, T.A. Abinandanan, P.W. Voorhees, Acta Metall. 38 (1990) 1349.
- [60] A.H. van Ommen, J.J.M. Ottenheim, C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.M.C. Theunissen, J. Appl. Phys. 67 (1990) 1767.
- [61] E.H.A. Dekempeneer, J.J.M. Ottenheim, D.E.W. Vandenhouldf, C.W.T. Bulle-Lieuwma, E.G.C. Lathouwers, Nucl. Instr. Meth. B 55 (1991) 769.
- [62] W.A. Jesser, J.H. van der Merwe, in: Dislocations in Solids, Vol. 8, Herausgeber: F.R.N. Nabarro, North Holland, Amsterdam, 1989, S. 421.
- [63] J.K. Lee, Y.Y. Earmme, H.I. Aaronson, K. Russel, Metall. Trans 11A (1980) 1837.
- [64] T. Miyazaki, M. Doi, T. Kozaki, Solid State Phenom. 3 / 4 (1988) 227.
- [65] P.W. Voorhees, W.C. Johnson, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 227.
- [66] K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker, H. Lüth, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2145.

- [67] K. Radermacher, S. Mantl, R. Apetz, Ch. Dieker, H. Lüth, in: *Crucial Issues in Semiconductor Materials and Technologies*, ed.: S. Coffa et. Al., Kluwer Academic Publishers, 1992, 363.
- [68] K. Radermacher, S. Mantl, R. Apetz, Ch. Dieker, H. Lüth, *Materials Science and Engineering B* 12 (1992) 115.
- [69] K. Radermacher, R. Carius, S. Mantl, *Nucl. Instr. Meth. B* 84 (1994) 163.
- [70] K. Radermacher, A. Schüppen, S. Mantl, *Solid-State Electronics*, Vol.37 (1994) 443.
- [71] R. Spohr in: *Ion Tracks and Microtechnology*, Vieweg, Braunschweig, 1990.
- [72] R.L. Mößbauer, *Z. Phys.* 151 (1958) 124.
- [73] D. Barb, in: *Grundlagen und Anwendungen der Mößbauerspektroskopie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- [74] R.L. Cohen, L.C. Feldmann, K.W. West, P.J. Silverman, in: *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopy Applied to Material Science*, Herausgeber: Kaufmann, Shenoy, North Holland, 1981.
- [75] H. Reuther, H. Lange, M. Dobler and J. Schumann, *Proc. ICAME1995*, Herausgeber: I. Ortalli, *Il Nuovo di Cimento*, Vol. 50 (1996) 573.
- [76] Z. Bonchev, A. Jordanov, A. Minkova, *Nucl. Instr. Meth.* 70 (1969) 36.
- [77] D. Liljequist, in: *Scanning Electron Microscopy III* (1983) 997.
- [78] D. Liljequist, M. Ismail, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 4131.
- [79] D. Liljequist, M. Ismail, K. Saneyoshi, K. Debusmann, W. Keune, R.A. Brand, W. Kiauka, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 4137.
- [80] S. Kruijer, Diplomarbeit, Universität Duisburg, 1993.
- [81] T.B. Massalski, in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metal Park, OH, 1986.
- [82] M.B. Stearns, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1136.
- [83] G. Rixecker, P. Schaaf, U. Gonser, *phys. stat. sol. (A)* 139 (1993) 309.
- [84] H. Reuther, *Hyp. Int.* 95 (1995) 161.
- [85] M. Onda, Dissertation, ETH Zürich, Nr. 10513, 1994.
- [86] L. Miglio, F. Tavazza, C. Calegari, S. Sanguinetti, *Physica Scripta* Vol. T55 (1994) 81.
- [87] R.F.C. Farrow, D.S. Robertson, G.M. Williams, A.G. Cullis, G.R. Jones, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 507.
- [88] G.A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1051.
- [89] J.H. van der Merwe, *Surf. Sci.* 31 (1972) 198.
- [90] R. Bruinsma, A. Zangwill, *J. de Phys., Paris*, 47 (1986) 2055.
- [91] E.R. Weber, *Appl. Phys.* A30 (1983) 1.
- [92] Y. Adda, j. Philibert, in: *La Diffusion dans les Solides*, ed.: F. Perrien, 1966, *Bibliothèque des Science et Techniques Nucleaires*, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
- [93] G.D. Sprouse, G.M. Kalvius, in: *Mößbauer effect methodology*, Vol. 4, Herausgeber: I.J. Gruverman, Plenum Press, New York, 1968.
- [94] P. Schwalbach, S. Laubach, M. Hartick, E. Kankeleit, B. Keck, M. Menningen, R. Sielemann, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1274.
- [95] J.A. Sawicki, B.D. Sawicka, S. Lazarski, E. Maydell-Ondrusz, *phys. stat. sol. (B)* 57 (1973) K143.
- [96] J. Sawicki, B. Sawicka, J. Stanek, J. Kowalski, *phys. stat. sol. (B)* 77 K1 (1976).
- [97] B. Sawicka, J. Sawicki, J. Stanek, *Nukleonika* 21 (1976) 949.
- [98] B. Sawicka, J. Sawicki, *Phys. Lett.* 64A (1977) 311.
- [99] J.A. Sawicki, B.D. Sawicka, *phys. stat. sol. (b)* 86 (1978) K159.
- [100] B.D. Sawicka, J.A. Sawicki, J. Stanek, T. Tyliczszak, J. Kowalski, *phys. stat. sol. (a)* 56 (1979) 451.

- [101] B.D. Sawicka, J.A. Sawicki, H. de Waaard, *Phys. Lett.* 85A (1981) 303.
- [102] B.D. Sawicka, *Nucl. Instr. Meth.* 182/183 (1981) 1039.
- [103] J.A. Sawicki, B.D. Sawicka, *Nucl. Instr. Meth.* 194 (1982) 465.
- [104] M:C Bost, J.E. Mahan, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 2696.
- [105] M:C Bost, J.E. Mahan, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 2034.
- [106] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Lonothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, R. Nesper, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 1726.
- [107] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief, R.C. Cinti, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 352.
- [108] K. Lefki, P. Muret, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1138.
- [109] W.Z. Shen, S.C. Shen, W.G. Tang, L.W. Wang, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4793.
- [110] A. Rizzi, B.N.E. Rösen, D. Freundt, Ch. Dieker, H. Lüth, D. Gerthsen, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17780.
- [111] S. Damgaard, J.W. Petersen, G. Weyer, O. Holck, *phys. stat. sol. (A)* 58 (1980) 443.
- [112] S. Damgaard, J.W. Petersen, G. Weyer, *J. de Phys. Colloque C1* (1980) 427.
- [113] S. Damgaard, M. Oron, J.W. Petersen, Yu. V. Petrikin, G. Weyer, *phys. stat. sol. (A)* 59 (1980) 63.
- [114] S. Damgaard, V.I. Nevolin, J.W. Petersen, G. Weyer, H. Andreassen, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6907.
- [115] G. Müller, Diplomarbeit, Institut für Kernphysik, TH Darmstadt, 1990.
- [116] G. Müller, G. Klingelhöfer, P. Schwalbach, E. Kankeleit, *Nucl. Instr. Meth. B* 50 (1990) 384.
- [117] G. Müller, G. Klingelhöfer, P. Schwalbach, E. Kankeleit, *Hyp. Int.* 56 (1990) 1627.
- [118] R.L. Maltez, M. Behar, L. Amaral, P.F.P. Fichtner, X.W. Lin, *Nucl. Instr. Meth. B* 96 (1995) 366.
- [119] R.L. Maltez, M. Behar, X.W. Lin, *Nucl. Instr. Meth. B* 106 (1995) 400.
- [120] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, A. Vantomme, G. Langouche, X.W. Lin, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11659.
- [121] J. Desimoni, F.H. Sánchez, M.B. Fernández van Raap, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 86.
- [122] J. Desimoni, F.H. Sánchez, M.B. Fernández van Raap, X.W. Lin, H. Bernas, C. Clerc, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 12787.
- [123] N. Abrikosov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 20 (1956) 137.
- [124] I. Berbezier, J. Chevrier, J. Derrien, *Surf. Sci.* 315 (1994) 27.
- [125] S. Degroote, M.H. Langelaar, T. Kobayashi, J. Dekoster, J. De Wachter, R. Moons, L. Niesen, G. Langouche, *Proceedings, MRS, fall meeting, Boston, 1993.*
- [126] S. Degroote, T. Kobayashi, J. Dekoster, A. Vantomme, G. Langouche, *Proc. MRS, Frühjahrstagung, 1994.*
- [127] S. Degroote, A. Vantomme, J. Dekoster, G. Langouche, *Proceedings, MAM workshop, Radebeul (Deutschland), 1995.*
- [128] N. Jedrecy, A. Waldhauer, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchauxand, Y. Zheng, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4725.
- [129] H. von Känel, K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda, H. Sirringhaus, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13807.
- [130] H. von Känel, U. Kafader, P. Sutter, N. Onda, H. Sirringhaus, E. Müller, C. Schwarz, S. Goncalves-Conto, *Proc. MRS, Vol. 320, 1994.*
- [131] H. von Känel, M. Mendik, N. Onda, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, G. Malegori, L. Miglio, F. Marabelli, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 3570.
- [132] Y. Mo, H. von Kaenel, N. Onda, P. Wachter, G. Mattei, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1968.
- [133] M. Fanciulli, G. Weyer, H. von Känel, N. Onda, *Physica Scripta Vol. T54* (1994) 16.
- [134] M. Fanciulli, C. Rosenblad, G. Weyer, A. Svane, N.E. Christensen, H. von Kaenel, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1642.

- [135] M. Fanciulli, C. Rosenblad, G. Weyer, H. von Känel, N. Onda, *Thin Solid Films* 275 (1996) 8.
- [136] M. Fanciulli, A. Zenkevich, I. Wenneker, A. Svane, N.E. Christensen, G. Weyer, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 15985.
- [137] N. Cherief, C. D'Anterrosches, R.C. Cinti, T.A. Nguyen Tan, J. Derrien, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1671.
- [138] S. Lagomarsino, F. Scarini, G. Savelli, C. Gianni, P. Castucci, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1224.
- [139] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, J.M. Gallego, A.L. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 99.
- [140] J. Alvarez, A.L. Vazques de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, *Appl. Surf. Sci.* 70/71 (1993) 578.
- [141] J. Alvarez, A.L. Vazquez de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 16048.
- [142] N. Jedrecy, Y. Zheng, A. Waldhauer, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 8801.
- [143] U. Kafader, P. Wetzel, C. Pirri, G. Gewinner, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2360.
- [144] M. Kasaya, S. Yamauchi, H. Hirai, M. Kusala, M. Iwami, H. Nakamura, H. Watabe, *Appl. Surf. Sci.* 75 (1994) 110.
- [145] A. Terrasi, S. Ravesi, M.G. Grimaldi, C. Spinella, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2102.
- [146] A. Terrasi, S. Ravesi, C. Spinella, M.G. Grimaldi, A. La Mautier, *Thin Solid Films* 241 (1994) 188.
- [147] D.J. Oostra, D.E.W. Vandenhoudt, C.W.T. Bulle-Lieuwma, E.P. Naburgh, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1737.
- [148] D.J. Oostra, C.W.T. Bulle-Lieuwma, D.E.W. Vandenhoudt, F. Felten, J.C. Jans, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4347.
- [149] D. Gerthsen, K. Radermacher, Ch. Dieker, S. Mantl, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3788.
- [150] J.P. de Souza, L. Amaral, P.F.P. Fichtner, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 5423.
- [151] J.M. Gallego, R. Miranda, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1377.
- [152] J.M. Gallego, J.M. Garcia, J.E. Ortega, A.C. Vazquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 1016.
- [153] T.D. Hunt, K.J. Reeson, R.M. Gwilliam, K.P. Homewood, R.J. Wilson, B.J. Sealy, *Journal of Luminescence* 57 (1993) 25.
- [154] T.D. Hunt, B.J. Sealy, R.M. Gwilliam, K.P. Homewood, R.J. Wilson, C.D. Meekison, G.R. Booker, *Nucl. Instr. Meth. B* 74 (1993) 60.
- [155] T.D. Hunt, K.J. Reeson, K.P. Homewood, S.W. Teon, R.M. Gwilliam, B.J. Sealy, *Nucl. Instr. Meth. B* 84 (1994) 168.
- [156] X. W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, W. Swider, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, MRS, Boston, USA (Dezember 1992).
- [157] X.W. Lin, J. Desimoni, H. Bernas, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 105.
- [158] X.W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 4686.
- [159] X.W. Lin, R. Maltez, M. Behar, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4382.
- [160] G. Crecelius, K. Radermacher, Ch. Dieker, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4848.
- [161] G. Crecelius, K. Radermacher, Ch. Dieker, S. Mesters, *Appl. Surf. Sci.* 91 (1995) 50.
- [162] J. Desimoni, H. Bernas, M. Behar, X.W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 306.
- [163] J. Desimoni, M. Behar, H. Bernas, X.W. Lin, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, *Nucl. Instr. Meth. B* 80/81 (1993) 755.

- [164] K.J. Reeson, M.S. Finney, M.A. Harry, S.V. Hutchinson, Y.S. Tan, D. Leong, T.R. Bearda, Z. Yang, G. Curello, K.P. Homewood, R.M. Gwiliam, B.J. Sealy, Nucl. Instr. Meth. B 106 (1995) 364.
- [165] Z. Yang, G. Shao, K.P. Homewood, K.J. Reeson, M.S. Finney, M. Harry, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 667.
- [166] Z. Yang, K.P. Homewood, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4312.
- [167] H. von Warlimont, Zeitschrift der Metallkunde 59 (1968) 595.
- [168] R. Wandji, C. Le Corre, J.M. Genin and B. Roques, phys. stat. sol. (b) 45 (1971) K123.
- [169] C. Blaauw, F. van der Woude, G. Sawatzky, J. Phys., C6 (1973) 2371.
- [170] K. Vojtechovsky, T. Zemcik, Czech. J. Phys. B 24 (1974) 171.
- [171] O. Helgason, T.I. Sigfusson, Hyp. Int. 45 (1989) 415.
- [172] O. Helgason, T. Magnusson, T. I. Sigfusson, Hyp. Int. (1997) im Druck.
- [173] G. Behr, J. Werner, G. Weise, A. Heinrich, A. Burkov, C. Gladun, phys. stat. sol. (A) 160 (1997) eingereicht.
- [174] H. Reuther, M. Dobler, G. Behr, J. Schumann, Proc. ICAME1997, Rio de Janeiro (Brasilien), eingereicht.
- [175] N.E. Christensen, Phys. Rev. B42 (1990) 7148.
- [176] P.Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques, Acta Cryst. B 27 (1971) 1209.
- [177] U. Gonser in: Mössbauer spectroscopy, Herausgeber: U. Gonser, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1975, S. 1 -51.
- [178] G.K. Wertheim, J.H. Wernick and D.N.E. Buchanan, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3333.
- [179] T. Hirano, M. Kaise, J. Appl. Phys. 68 (1990) 627.
- [180] O. Kubaschewski, in: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer Verlag, 1982.
- [181] F.A. Sidorenko, P.V. Gel'd, L.B. Dubrovskaya, Fiz. Metal. Metalloved. 8 (1959) 465.
- [182] F.A. Sidorenko, P.V. Gel'd, L.B. Dubrovskaya, Fiz. Metal. Metalloved. 8 (1959) 735.
- [183] B. Aronson, Acta Chem. Scand. 14 (1960) 1414.
- [184] C. Le Corre, J.M. Genin, phys. stat. sol. (b) 51 (1972) K85.
- [185] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder, H. von Känel, C. Schwarz, R.E. Pixley, Rapport d'automne de la SSP, Vol. 64 (1991) 197.
- [186] Onda et al. in: Evolution of Surface and Thin Film Microstructures (herausgegeben von: H.A. Atwater, E. Chason, M. Grabow und M. Lagally), Mater. Res. Soc. Proc. Vol. 280, MRS, Pittsburgh, PA, 1992, Seite 581.
- [187] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder, H. von Känel, Appl. Surf. Sci. 56 - 58 (1992) 421.
- [188] N. Onda, H. Siringhaus, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, S. Zehnder, H. von Känel, Appl. Surf. Sci. 73 (1993) 124.
- [189] N. Onda, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 280 (1993) 581.
- [190] N. Onda, H. Siringhaus, E. Mueller, H. von Kaenel, Jour. of Crystal Growth 127 (1993) 634.
- [191] Le Thanh Vinh, J. Chevrier, J. Derrien, Phys. Rev. B 46 (1992) 15946.
- [192] T. Kobayashi, J. Dekoster, S. Degroote, M.H. Langelaar, L. Niesen, G. Langouche, Proc. MRS, Boston, 1993.
- [193] H. Siringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stadler, H. von Känel, Phys. Rev. 47 (1993) 10567.
- [194] C. Chemelli, D. D'Angelo, G. Girardi, S. Pizzini, Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 173.
- [195] H. Moritz, B. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi, H. Lüzh, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1704.
- [196] H. Watanabe, H. Yamamoto, K.J. Ito, Phys. Soc. Japan 18 (1963) 995.

- [197] H. Reuther, M. Dobler, *Surface and Interface Analysis* Vol. 24 (1996) 411.
- [198] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, in: *Backscattering Spectrometry*, Nort Holland Publishing Company, New York, 1978.
- [199] L.C. Feldmann, J.W. Mayer, S.T. Picraux, in: *Materials Analysis by ion Implantation*, Academic Press, New York, 1982.
- [200] L.R. Doolittle, Dissertation, Cornell Universität, 1987.
- [201] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B9* (1985) 344 und *Nucl. Instr. Meth. B15* (1986) 227.
- [202] R.A. Brand, *Nucl. Instr. Meth. B* 28 (1987) 398.
- [203] M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, M. Mäder and W. Möller, *Nucl. Instr. Meth. B* 117 (1996) 117.
- [204] S. Kruijer, M. Dobler, H. Reuther, W. Keune, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2696.
- [205] A.-M. Bavel und G. Langouche, *Konferenzbeitrag, ICAME 1995, Rimini (Italien)*, Herausgeber: I. Ortalli, *Il Nouvo di Cimento*, Vol.50 (1996).
- [206] S.-I. Kondo, M. Hasaka, T. Morimura, Y. Miyajima, *Nucl. Instr. Meth. B* 76 (1993) 383.
- [207] S.-I. Kondo, M. Hasaka, T. Morimura, Y. Miyajima, *Physika B* 198 (1994)332.
- [208] S.-I. Kondo, M. Hasaka, *J. Phys. Condens. Matter.* 7 (1995) 2123.
- [209] H. Reuther, M. Dobler, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3176.
- [210] R.W. Cahn and R.J. Charles, *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965) 181.
- [211] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thank, J.E. Mahan, *Appl. Surf. Sci.* 56 - 58 (1992) 382.
- [212] C.T. Forwood, L.M. Clarebrough, in: *Electron microscopy of interfaces in metals and alloys*, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York, 1991.
- [213] S. P. Murarka in: *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, New York, 1983.
- [214] M. Behar, H. Bernas, J. Desimoni, X.W. Lin, R.L. Maltez, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 752.

10. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen

10.1. Publikationen

M. Dobler, H. Reuther, N. P. Barradas: Conversion electron Mössbauer spectroscopy studies of FeSi and FeSi₂, Proceedings of the 10th International Conference of Hyperfine Interactions, 1995, Leuven, Belgien, Hyperfine Interactions C (1996) 266.

H. Reuther, H. Lange, M. Dobler, J. Schumann: CEMS studies on iron silicides, Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 1996, Rimini (Italien), ed.: I. Ortalli, Il Nuovo di Chimento Vol. 50 (1996) 573.

M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, M. Mäder: Investigations of ion beam synthesized iron silicide layers by conversion electron Mössbauer spectroscopy, Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 1996, Rimini (Italien), ed.: I. Ortalli, Il nuovo di Chimento Vol. 50 (1996) 687.

H. Reuther, M. Dobler: CEMS and AES investigation on iron silicides, Surface and Interface Analysis 24 (1996) 411.

M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, M. Mäder, W. Möller: Investigations of ion implanted iron silicide layers after annealing and irradiation, Nucl. Instr. Meth. B 117 (1996) 117.

H. Reuther, M. Dobler: Implantation and growth of large β -FeSi₂ precipitates and α -FeSi₂ network structures in silicon, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3176.

M. Dobler, H. Reuther, W. Möller: Microdisperse iron silicide structures produced by implantation of iron ions into silicon, Proceedings of the International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, 1996, Johannesburg (South Africa), Hyperfine Interactions C, im Druck.

S. Kruijer, M. Dobler, H. Reuther, W. Keune: Depth analysis of phase formation in Si after high-dose Fe ion implantation by depth-selective conversion electron Mössbauer spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2696.

M. Dobler, H. Reuther, W. Möller: Phase formation of iron silicides by implantation, Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 1997, Rio de Janeiro (Brasilien) eingereicht.

H. Reuther, M. Dobler, G. Behr, Schumann: Angle dependent Mössbauer spectroscopy on β -FeSi₂ single crystals, Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 1997, Rio de Janeiro (Brasilien) in Vorbereitung.

S. Kruijer, M. Dobler, H. Reuther, W. Keune: Depth analysis of Fe-silicide formation after Fe-ion implantation into Si by DCEMS, Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 1997, Rio de Janeiro (Brasilien) eingereicht.

R. Reiche, S. Oswald, J. Thomas, J. Schumann, K. Wetzig, H. Reuther, M. Dobler: XPS and TEM investigations on argon profiled metal-silicon thin films, Proceedings of the European Conference of Applications of Surface and Interface Analysis 1997, Göteborg (Schweden) eingereicht.

M. Dobler, S. Kruijjer, H. Reuther, W. Keune, W. Möller. Phase formation of iron silicides during ion beam synthesis, 1997, in Vorbereitung

M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, W. Möller: CEMS and scanning AES investigation of the formation of iron disilicide structures (1997) in Vorbereitung.

10.2. Konferenzbeiträge

M. Dobler, H. Reuther: CEMS-Untersuchungen an Fe-ionenimplantiertem Silizium, Vortrag, DPG Frühjahrstagung, 1995, Berlin.

M. Dobler, H. Reuther, N. P. Barradas: Conversion electron Mössbauer spectroscopy studies of FeSi and FeSi₂, Poster, 10th International Conference of Hyperfine Interactions, 1995, Leuven, Belgien.

M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, M. Mäder: Investigations of ion beam synthesized iron silicide layers by conversion electron Mössbauer spectroscopy, Poster, International Conference of the Applied Mössbauer Effect, 1995, Rimini, Italien.

M. Dobler, H. Reuther: CEMS-Untersuchungen an Eisensiliziden, Vortrag, DPG Frühjahrstagung, 1996, Regensburg.

M. Dobler, H. Reuther: CEMS- und AES-Untersuchungen an ionenimplantiertem Eisendisilizid, Vortrag, Mössbauer Colloquium, September 1996, Freiberg.

M. Dobler, H. Reuther: Microdisperse iron silicide structures produced by implantation of iron ions into silicon, Poster, International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, 1996, Johannesburg, Süd-Afrika.

M. Dobler, H. Reuther: CEMS-Untersuchungen an Eisensiliziden, Vortrag, DPG Frühjahrstagung, 1997, Münster.

M. Dobler, H. Reuther, M. Betzl, W. Möller: Phase formation of iron silicides during ion beam synthesis, Poster, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 1997, Rio de Janeiro (Brasilien).

Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, meiner Mutter, meinem Vater und meiner Großmutter, ohne deren ideeller und materieller Hilfe und Unterstützung diese Arbeit nicht hätte entstehen können. Ihre Anteilnahme an allen Höhen und Tiefen während der letzten drei Jahre war für mich stets eine Rückhalt, Ermunterung und eine Ermutigung, mich für meine Arbeit engagiert einzusetzen.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. H. Reuther bedanken für seine qualifizierte wissenschaftliche Betreuung und die fruchtbare und ergebnisreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Mößbauerspektroskopie und der Augerelektronen-Spektroskopie. Nicht vergessen anzumerken möchte ich hier, daß ich seinen freundschaftlichen Rat und seinen Einsatz für meine Belange sehr zu schätzen gelernt habe, und möchte mich hiermit auch für die angenehme Atmosphäre im wissenschaftlichen, als auch im menschlichen Bereich recht herzlich bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Prof. W. Möller dafür, daß er mir ermöglicht hat, an seinem Institut meine Arbeit unter ausgezeichneten Bedingungen durchzuführen. Für angeregte Diskussionen, in denen viele neue und gute Ideen entstanden sind danke ich Prof. E. Wieser, der sich auch nicht durch mein Beharrungsvermögen aus der Ruhe bringen ließ.

Nicht vergessen möchte ich Hr. Dipl.-Phys. Stefan Kruijer von der Universität Duisburg, der ebenfalls im Rahmen dieses DFG-Projekts an seiner Dissertation arbeitete. Hierbei ist die gute und fruchtbare Zusammenarbeit herauszustellen und das freundschaftliche Verhältnis, das sich sehr schnell entwickelte. In diesem Zusammenhang sei auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft erwähnt, die durch die großzügige Bereitstellung der Mittel die Durchführung dieses Forschungsprojektes ermöglichte.

Desweiteren möchte mich bei allen ganz herzlich bedanken, die mit mir zusammengearbeitet haben und mir fachliche und praktische Hilfe jeglicher Art haben zukommen lassen: Dr. J. Schöneich und Udo Strauch für die Durchführung der Implantationen, Dr. M. Betzl und A. Scholz für die XRD-Messungen, Dr. A. Mücklich und I. Morawitz für die Probenpräparation und die TEM-Untersuchungen, Dr. R. Grötzschel und M. Mäder für die Durchführung der RBS/C-Messungen, und natürlich alle anderen auch, die ich jetzt vergessen habe zu erwähnen.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Desweiteren versichere ich, daß die Arbeit in der Zeit vom 15.9.1994 bis zur heutigen Einreichung am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Möller entstanden ist.

Ebenso erkläre ich, daß kein früherer Promotionsversuch stattgefunden hat, und ich die Promotionsordnung anerkenne.

Maximilian Dobler
Dresden, den 4.8.1997