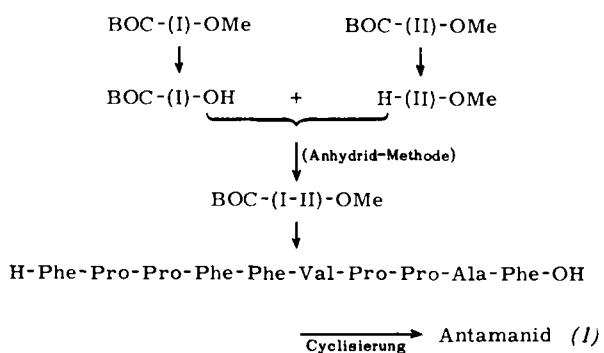


Schema 3. Synthese der Derivate von Pentapeptid I und II.

von Pentapeptid II durch säurekatalysierte BOC-Abspaltung in den Ester mit freier Aminogruppe umgewandelt. Beide ließen sich nach der Anhydridmethode zum BOC-Dekapeptidmethyleneester kuppeln.

Das geschützte Dekapeptid wurde von den endständigen Schutzgruppen befreit. Die Cyclisierung des freien Dekapeptids gelang ebenfalls nach der Anhydridmethode^[16]. Die Ausbeute ließ sich durch zusätzliche Protonierung des freien Aminoendes während

[16] R. A. Boissonnas u. I. Schumann, Helv. chim. Acta 35, 2229 (1952).



der Anhydridbildung verbessern^[17]. Es entstand mit ca. 30% Ausbeute (bezogen auf Dekapeptid) Antamanid, das beim Animpfen mit dem Naturstoff kristallisierte und im Mäuseversuch mit einer subcutan verabreichten Schuttdosis von 0,5 mg pro kg Körpergewicht gegen 5 mg Phalloidin pro kg wirksam war.

Wir haben Frl. Ch. Carstens und Frl. A. Schmitz im Laboratorium von Dr. H. Wick i. Fa. C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim, für die Toxicitätsbestimmungen, den Herren H.-J. Knorr und E. Lantzsch von derselben Firma für geschickte präparative Arbeit bzw. Hilfe bei der Naturstoffisolierung zu danken, weiterhin Frau H. Schiefer, die im Frankfurter Institut aus der Pilzernte von 1966 das Antamanid rein gewonnen hat. Herr Prof. E. Lederer und Dr. M. Senn, Gif-sur-Yvette, haben die ersten massenspektrometrischen Analysen durchgeführt. Die Untersuchung wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herr Dr. de Vries hat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium zu danken.

Eingegangen am 5. Februar 1968 [A 630]

[17] Th. Wieland, J. Faesel u. H. Faulstich, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Methoden und Ergebnisse optischer Untersuchungen an Halbleitergrenzflächen

VON K. H. BECKMANN [*]

Die Messung des Polarisationszustandes von reflektiertem Licht (Ellipsometrie) erlaubt die Bestimmung von Dicke und Brechungsindex dünner Schichten, die sich auf einer Grenzfläche bilden. IR-spektroskopisch lassen sich nach der Methode der inneren Reflexion (Internal Reflection Spectroscopy, IRS) die Absorptionsspektren solch dünner Schichten aufnehmen und so Aussagen über ihre chemische Zusammensetzung gewinnen. Mit diesen Meßverfahren wurden Adsorptionsprozesse und die Bildung von Reaktionsschichten an Halbleiter-Grenzflächen untersucht. Ferner eignen sich die Verfahren für Messungen an freien Ladungsträgern in der Raumladungsrandsschicht sowie in Oberflächenzuständen.

1. Einführung

Zusammen mit der Ausdehnung der Halbleiterforschung in den vergangenen Jahren wurden auch die Untersuchungen an den Oberflächen dieser Substan-

[*] Dr. K. H. Beckmann
Philips-Zentrallaboratorium GmbH., Laboratorium Hamburg
2 Hamburg 54, Postfach 13545

zen erheblich intensiviert. Einmal erforderte es die zunehmende Anwendung von Festkörperbauelementen in der elektrotechnischen Industrie, die oft störenden Oberflächeneffekte zu erkennen und zu eliminieren, zum anderen aber bieten die Halbleiter bei der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Grenzflächen den Vorteil, daß Meßverfahren mit großer Aussagemöglichkeit angewendet werden können. (Zur Ladungs-

und Potentialverteilung an der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt s. [1].

In diesem Aufsatz soll über Untersuchungsmethoden und damit gewonnene Ergebnisse berichtet werden, bei denen die Änderungen optischer Größen, wie Strahlungsintensität und Polarisationszustand, bei der Wechselwirkung von Licht mit der Halbleiteroberfläche Aussagen über den elektrischen und chemischen Zustand dieser Grenzfläche liefern sollen. Die durch Licht hervorgerufenen Veränderungen, insbesondere des elektrischen Zustandes der Halbleiteroberfläche (Erzeugung von Ladungsträgerpaaren, Oberflächen-Photoeffekt), sollen dabei nach Möglichkeit außer acht gelassen werden. Die Experimente müssen dabei so geführt werden, daß das als Meßsonde benutzte Licht die zu untersuchenden elektrischen und chemischen Prozesse möglichst wenig verändert.

2. Meßmethoden

Die optischen Meßverfahren, die hier besprochen werden, erlauben die Bestimmung des Brechungsindex n und der Absorptionskonstante k des reflektierenden Mediums. Ist die reflektierende Grenzfläche mit einer dünnen Schicht eines dritten Materials bedeckt, so können deren Dicke d und ihre optischen Konstanten n und k gemessen werden. Es lassen sich jedoch aus einer Messung nur jeweils zwei dieser Größen bestimmen. n und k erlauben unter Umständen Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Schicht, während die Größe d für reaktionskinetische Betrachtungen von Bedeutung ist. Genauere Informationen über die chemische Konstitution erhält man jedoch durch Messung der IR-Absorption, die in einer speziellen Technik auch an sehr dünnen Schichten durchgeführt werden kann.

2.1. Polarisationsoptische Verfahren

Eine bereits vor der Jahrhundertwende von P. Drude^[2] entwickelte Meßmethode gestattet es, die Existenz sehr dünner ($\leq 1 \text{ \AA}$) Schichten auf der Oberfläche eines Festkörpers festzustellen, wenn sich die optischen Konstanten von Schicht und Träger unterscheiden. Weiterhin läßt sich auf diese Art das Wachstum einer Schicht bis zu einigen 10000 \AA verfolgen. Wenn Licht der benutzten Wellenlänge von der aufsitzenden Schicht absorbiert wird, so ist dieses Verfahren nur so lange anwendbar, wie die Eindringtiefe des Lichtes mindestens von der Größenordnung der Schichtdicke ist.

Die Reflexion von polarisiertem Licht an der Grenzfläche zwischen zwei Medien mit verschiedenen optischen Konstanten wird durch die Fresnelschen Gleichungen beschrieben. Dabei wird der Lichtvektor E in die Komponenten E_p , die parallel, und E_s , die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert sind, aufgespalten.

[1] R. Memming u. G. Schwandt, Angew. Chem. 79, 833 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 851 (1967).

[2] P. Drude, Ann. Physik Chem. 36, 865 (1889).

Für die Änderung dieser Vektoren bei der Reflexion gilt

$$E_p^{(r)} = r_p \cdot E_p^{(e)} \quad E_s^{(r)} = r_s \cdot E_s^{(e)} \quad (1)$$

Dabei ist $E^{(r)}$ der Vektor des reflektierten und $E^{(e)}$ der des einfallenden Lichtes. r_p und r_s sind die Fresnelschen Amplituden-Reflexionskoeffizienten. Wenn das Licht vom Medium „0“ her einfällt (s. Abb. 1a) und der Brechungsindex des benachbarten Mediums n_1 ist, so gilt, wenn mit φ_0 der Einfallswinkel und mit φ_1 der Brechungswinkel im Medium 1 bezeichnet wird:

$$r_s = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - n_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} \quad r_p = \frac{n_1 \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} \quad (2)$$

Da die Brechungsindizes nichtabsorbierender Medien reell und die absorbierender Medien komplex sind, können auch r_s und r_p reell oder komplex sein. Ein komplexes r bedeutet hierbei, daß zwischen $E^{(e)}$ und $E^{(r)}$ Phasendifferenzen bestehen, die von Null und π verschieden sind.

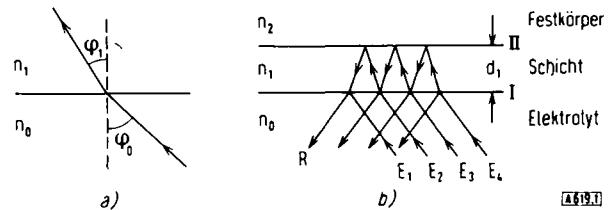


Abb. 1. (a) Brechung des Lichtes an einer Grenzfläche. n = Brechungsindex, φ_0, φ_1 = Einfalls- bzw. Brechungswinkel.

(b) Reflexion des Lichtes an einer schichtbedeckten Oberfläche. d_1 = Schichtdicke, E = einfallender, R = reflektierter Strahl.

Wenn zwischen zwei Medien 0 und 2 sich eine im Vergleich zur Kohärenzlänge des Lichtes dünne Schicht befindet, welche die einfallende Strahlung nicht oder nur schwach absorbiert, so sind Vielfachreflexionen innerhalb dieser dünnen Schicht möglich. Wie in Abbildung 1b angedeutet, trägt auf diese Weise nicht nur der an der Grenzfläche I reflektierte Anteil des einfallenden Strahles E_1 zum reflektierten Strahl R bei, sondern es liefern auch die einfallenden Strahlen E_2, E_3 usw. Beiträge zu R , indem sie nach mehrmaligem Durchlaufen der dünnen Schicht mit einer durch die Reflexionsverluste bestimmten Amplitude die dünne Schicht verlassen. Dieses Verhalten trifft weitgehend für alle von der Strahlung getroffenen Punkte der Grenzfläche I zu. Bei gleichmäßiger Dicke der Schicht im bestrahlten Bereich ergeben sich somit an allen Stellen zu der an der Fläche I reflektierten Strahlung Beiträge von anderen Strahlen, welche die dünne Schicht zwei-, vier- oder mehrfach durchlaufen haben, und diese Anteile überlagern sich dort wegen der Kohärenz nach Betrag und Phase. Die Folge davon ist, daß auch das reflektierte Licht einen einheitlichen, definierten Polarisationszustand hat. Die Berechnung dieser Überlagerung führt zum folgenden Ausdruck für den Amplituden-Reflexionskoeffizienten R einer solchen dünnen Schicht^[3]:

$$R = \frac{r_I + r_{II} \exp \left\{ -\frac{4\pi i}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 \right\}}{1 + r_I r_{II} \exp \left\{ -\frac{4\pi i}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 \right\}} = R \cdot e^{i\delta} \quad (3)$$

[3] H. Mayer: Physik dünner Schichten. Teil I, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1950, S. 145 ff.

Hier stehen r_I und r_{II} für die Fresnel-Koeffizienten der Grenzfläche I bzw. II; n_1 ist der Brechungsindex, d_1 die Dicke und ϕ_1 der Brechungswinkel in der Schicht, λ die Vakuum-Wellenlänge der benutzten Strahlung, R ist der Betrag, δ das Argument von R und i die imaginäre Einheit. Durch Einsetzen von r_s bzw. r_p für r_I und r_{II} gemäß Gleichung (2) erhält man R_s bzw. R_p . Gleichung (3) zeigt, daß R im allgemeinen eine komplexe Zahl sein wird, auch wenn alle drei in Betracht kommenden Medien nichtabsorbierend sind und somit reelle optische Konstanten haben. Dies bedeutet, daß bei Einstrahlung von linear polarisiertem Licht auf die schichtbedeckte Grenzfläche das reflektierte Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert ist.

Der Einfachheit halber strahlt man bei einem solchen Reflexionsversuch linear polarisiertes Licht ein, dessen Schwingungsebene unter 45° zur Einfallsebene geneigt ist. Dann gilt

$$E_s^{(e)} = E_p^{(e)}$$

Nach der Reflexion beträgt die Größe der Amplituden

$$E_s^{(r)} = R_s E_s^{(e)} \quad E_p^{(r)} = R_p E_p^{(e)} \quad (4)$$

Da R_s und R_p voneinander verschiedene komplexe Zahlen sind, besteht eine Phasendifferenz zwischen $E_s^{(r)}$ und $E_p^{(r)}$, und die beiden Komponenten sind nach der Reflexion verschieden groß.

Diese Änderungen des Polarisationszustandes des reflektierten Lichtes können mit der in Abbildung 2 wiedergegebenen Apparatur gemessen werden, mit welcher sich das Schichtwachstum auf Festkörperelektroden verfolgen läßt. Ein

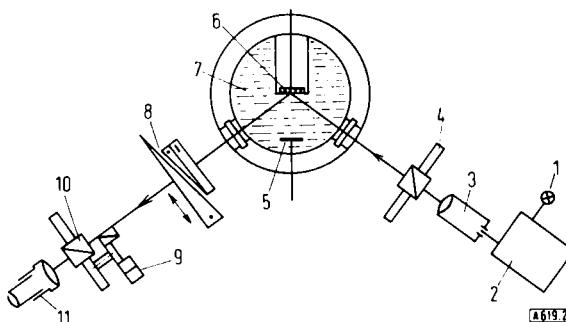


Abb. 2. Aufbau der polarisationsoptischen Apparatur zur Messung des Schichtwachstums auf Elektroden. 1: Lichtquelle, 2: Monochromator, 3: Kollimator; 4: Polarisator; 5: Gegenelektrode; 6: Probe; 7: Elektrolyt; 8: Kompensator; 9: Halbschattenvorrichtung; 10: Analysator; 11: Fernrohr.

Monochromator liefert spektral zerlegtes Licht, das als paralleles Bündel den Kollimator verläßt und anschließend im Polarisator linear polarisiert wird. Dieses Licht tritt durch ein Quarzenster in die Meßzelle ein, wo es durch den Elektrolyten auf die Probenoberfläche fällt, dort reflektiert wird und durch ein zweites Fenster die Zelle wieder verläßt. Der Probe gegenüber befindet sich zur elektrochemischen Polarisierung eine Platin-Gegenelektrode, und zur Potentialmessung taucht ebenfalls eine Kalomel-Referenzelektrode in den Elektrolyten.

Hinter der Zelle durchsetzt das reflektierte Licht dann einen Soleil-Babinet-Kompensator, der jeden gewünschten Gangunterschied zwischen der senkrecht und der parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponente des Lichtvektors in definierter Weise herzustellen gestattet. Das elliptisch polari-

sierte Licht wird durch geeignete Einstellung des Kompensators in linear polarisiertes Licht umgewandelt und dadurch die Größe des Gangunterschiedes bestimmt. Zur Einstellung dienen Beobachtungen mit Fernrohr, Analysator und elliptischer Halbschattenvorrichtung nach Tronstad^[4], wobei der Halbschatten ein genaues Kriterium dafür liefert, ob elliptisch oder linear polarisiertes Licht vorliegt.

Bilden wir den Quotienten aus den Gleichungen (4) unter Beachtung von (3), so ergibt sich, da $E_s^{(e)} = E_p^{(e)}$,

$$\frac{E_p^{(r)}}{E_s^{(r)}} = \frac{R_p}{R_s} = \frac{R_p e^{i\delta_p}}{R_s e^{i\delta_s}} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (5)$$

Die Größe Δ ist der Gangunterschied zwischen den Komponenten des elektrischen Vektors, und ψ gibt den Winkel an, den die Ebene der wiederhergestellten linearen Polarisation mit der Normalen zur Einfallsebene bildet. Diesen Winkel erhält man durch Messung des Azimuts des wieder linear polarisierten Lichtes hinter dem Kompensator, was mit einem Lippichschen Halbschatten geschieht.

Der hier beschriebene Aufbau läßt sich abändern. So kann man statt visueller Beobachtung ein Photoelement oder eine Photozelle als Indikator wählen. Der optische Kompensator läßt sich auch durch eine $\lambda/4$ -Platte ersetzen^[5]. (Weitere Verfahren zur Bestimmung dieser polarisationsoptischen Größen siehe^[6, 7]) Aus solchen Messungen lassen sich verschiedenartige Informationen gewinnen. Uns interessiert hier der Fall, daß die optischen Konstanten des Festkörpers (Medium 2 in Abb. 1b) und des Mediums 0, von dem her das Licht einfällt, bekannt sind und daß die optischen Konstanten der dünnen Schicht (Medium 1) sowie deren Dicke bestimmt werden sollen.

Aus den Gleichungen (5), (3) und (2) ersieht man, daß die gemessenen Größen ψ und Δ in komplizierter Weise von den optischen Konstanten der Medien 0, 1 und 2 abhängen. Die einzige praktisch mögliche Methode der Auswertung selbst bei nichtabsorbierenden Schichten besteht daher darin, auf einem Computer für verschiedene Konstanten n_0 , n_1 , d_1 und n_2 die Werte ψ und Δ zu berechnen. Die berechneten ψ - und Δ -Werte sind für fast alle Werte des Brechungsindex n_1 der Schicht und deren Dicke d_1 eine eindeutige Funktion dieser Größen^[8]. Nur bei sehr großen Werten von n_1 kann Mehrdeutigkeit auftreten, aber solch große Brechungsindizes findet man im allgemeinen nur in der Nähe starker Absorptionslinien. Dort tauchen ohnehin für Messung und Auswertung weitere Schwierigkeiten auf, da in diesem Falle aus den beiden gemessenen Größen Δ und ψ drei Unbekannte (d_1 , n_1 und die Absorptionskonstante k_1) bestimmt werden müßten.

Für sehr kleine Schichtdicken ($d_1 < 100 \text{ \AA}$) lassen sich Näherungslösungen angeben, nach denen sich Δ und ψ linear mit der Schichtdicke d_1 ändern^[9] und der Pro-

[4] L. Tronstad, J. sci. Instruments 2, 144 (1934).

[5] R. J. Archer, Physic. Rev. 110, 354 (1958).

[6] O. Schönrock in H. Geiger u. K. Scheel: Handbuch der Physik. Bd. 19, Springer, Berlin 1928, S. 705ff.

[7] A. B. Winterbottom in E. Passaglia, R. R. Stromberg u. J. Kruger: Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films. Nat. Bureau Standards Miscell. Publ. 256, 97 (1964).

[8] R. J. Archer, J. opt. Soc. Amer. 52, 970 (1962).

[9] R. J. Archer u. G. W. Gobeli, J. Physics Chem. Solids 26, 343 (1965).

portionalitätsfaktor von den Brechungsindices der beteiligten Medien abhängt.

Diese hier besprochenen Methoden polarisationsoptischer oder ellipsometrischer Messungen ermöglichen die Bestimmung auch noch kleinster Schichtdicken. So geben *Archer* und *Gobeli*^[9] als maximale Empfindlichkeit 0,07 Å an, einen Wert, der bereits unter der Dicke einer Monoschicht liegt. Nun sollten zwar Schichten von der Dicke einer Monoschicht und unvollständiger Bedeckung der Trägeroberfläche möglich sein, nicht jedoch solche mit einer Dicke weit unter der einer Monoschicht. Es verhält sich aber eine Schicht, die nur den Bruchteil Θ der einer Monoschicht bildenden Partikel in gleichmäßiger Verteilung enthält, in optischer Hinsicht wie eine Schicht der Dicke $\Theta \cdot d_0$, wenn d_0 die Dicke der Monoschicht ist^[10, 11]. *Bootsma* und *Meyer* bestätigten diese Ergebnisse theoretischer Überlegungen für den Fall der Physisorption von Edelgasen an Germanium. Sie bestimmten die Oberflächenbedeckung volumetrisch und die Dicke dieser Adsorptionsschichten ellipsometrisch^[12]. Bei der Adsorption von polaren organischen Molekülen an Metalloberflächen wurde die Schichtdicke ellipsometrisch und mit Isotopen ermittelt^[13]. Bis herab zu effektiven Schichtdicken, die erheblich unter der einer Monoschicht lagen, stimmten die Ergebnisse beider Methoden gut überein.

Wegen der periodischen Änderungen von Δ und ψ mit d_1 ist die Genauigkeit in verschiedenen Bereichen der Schichtdicke verschieden; sie ist jedoch stets besser als 1 %. Bei unserer Meßapparatur mit visueller Beobachtung betrug die kleinste meßbare Schichtdicke 1 Å. Zur Messung wird eine Fläche von 0,2–1 cm² beleuchtet.

2.2. Messung der IR-Absorption nach der Methode der inneren Reflexion (IRS)

Um neben der Dicke einer Schicht genauere Angaben über ihre chemische Zusammensetzung zu erhalten, kann die IR-Absorption gemessen werden. Die große Empfindlichkeit dieses Verfahrens ermöglicht spektroskopische Messungen bei einfacher Durchstrahlung der Schichten schon bei Dicken von mehreren 100 Å (je nach der Stärke der Absorption). Da alle halbleitenden Substanzen, solange sie nicht zu hoch dotiert sind, IR-durchlässig sind, kann man die zu untersuchenden Schichten auf den Halbleitern, auf denen sie aufgewachsen sind, belassen. Für dünne Schichten reicht die Empfindlichkeit dieses einfachen Durchstrahlungsverfahrens jedoch nicht mehr aus.

Nach einem von *Harrick*^[14] angegebenen Verfahren lassen sich aber auch noch extrem dünne Schichten von einigen Å spektroskopieren. Man verwendet einen auf zwei gegenüberliegenden Seiten beschichteten

[10] C. S. Strachan, Proc. Cambridge philos. Soc. 29, 116 (1933).
[11] D. V. Sivukhin, Sov. Physics JETP (engl. Übers. von Z. exper. teoret. Fiz.) 3, 259 (1956).

[12] G. A. Bootsma u. F. Meyer, unveröffentlicht.

[13] J. R. Miller u. J. E. Berger, J. physic. Chem. 70, 3070 (1966).

[14] N. J. Harrick, J. physic. Chem. 64, 1110 (1960). Eine in Einzelheiten gehende Darstellung gibt N. J. Harrick: Internal Reflection Spectroscopy, Interscience, New York 1967.

Halbleiter. Monochromatische infrarote Strahlung fällt so vom Halbleiter her auf eine der schichtbedeckten Halbleiteroberflächen (s. Abb. 3), daß an dieser

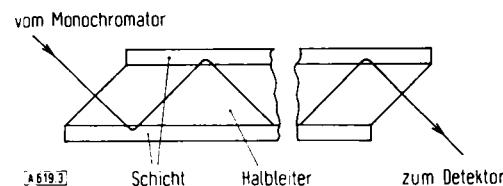


Abb. 3. Prinzip der Messung der IR-Absorption dünner Schichten nach der Methode der inneren Reflexion (IRS).

Grenzfläche Totalreflexion stattfindet. Dies läßt sich fast immer realisieren, da die halbleitenden Materialien im allgemeinen sehr große Brechungsindizes haben. Dabei dringt die Strahlung eine kleine Strecke von der Größenordnung der Wellenlänge in das optisch dünne Medium (Schicht) ein und kann so mit den Molekülen der Schicht in Wechselwirkung treten. Die in der Schicht nicht absorbierte Energie muß nach dem Satz von der Erhaltung der Energie wieder in den Halbleiter zurückgelangen, wo sich an der gegenüberliegenden Fläche, wie in Abbildung 3 gezeigt, der Vorgang wiederholt. Auf diese Art läuft der Absorptionsvorgang mehrfach nacheinander ab; dies führt zu einer Verstärkung des Absorptionssignals. Die Anzahl der Reflexionen und damit der Absorptionsprozesse wird dabei durch Länge und Dicke des Halbleiters, auf dem sich die Schicht befindet, bestimmt. In Abbildung 4 wird das in Transmission erhaltenes Absorptionsspektrum eines hydridhaltigen Germanium-

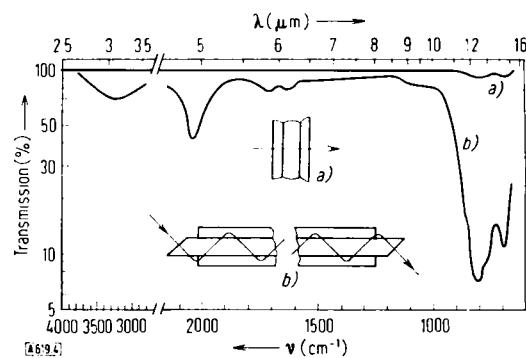


Abb. 4. IR-Spektrum einer Schicht aus hydridhaltigem Germanium-oxid (auf eigenleitendem Germanium).
(a) in Durchstrahlung gemessen,
(b) mit innerer Reflexion gemessen (50 Reflexionen).

oxids mit dem Spektrum verglichen, das bei 50 Reflexionen nach der Methode der inneren Reflexion gewonnen wurde. (Der Halbleiter bestand aus eigenleitendem Germanium.)

Zur Messung von Absorptionsspektren wird die Probe in den meisten Fällen mit Wechsellicht durchstrahlt. Bei schwach absorbierenden Objekten bedeutet dies jedoch, daß man am Detektor relativ große Signale erhält, während die Änderungen dieser Signale aufgrund der Absorption sehr schwach sind. Die Empfindlichkeit läßt sich erheblich steigern, wenn es sich um einen Absorptionsprozeß handelt, dessen Stärke durch äußere Einflüsse (z.B. elektrische Felder) ver-

ändert werden kann. Man durchstrahlt das Meßobjekt dann mit Gleichlicht und registriert lediglich den durch die Modulation der Absorption erzielten Wechsellichtanteil bei maximaler Verstärkung (Effektmodulation).

Eine gleich große Steigerung der Empfindlichkeit läßt sich bei Objekten, deren Absorption nicht durch äußere Parameter beeinflußbar ist, durch Anwendung von Differenzverfahren erzielen. Dabei wird auf elektrischem Wege die Differenz zwischen den Signalen gebildet, die nach Aufteilung des Strahles durch das ungeschwächte und das durch Absorption geschwächte Strahlenbündel hervorgerufen werden. Diese bei schwachen Absorptionen sehr kleinen Spannungen können dann soweit wie möglich verstärkt werden.

3. Ergebnisse

3.1. Adsorptionsprozesse an Halbleiter-Oberflächen

Archer und *Gobeli*^[15] untersuchten mit polarisationsoptischen Methoden die Adsorption von Sauerstoff an Silicium. Die Proben wurden durch Spaltung von Siliciumeinkristallen im Hochvakuum von 5×10^{-10} Torr hergestellt. Bei diesem Druck ändert sich während der folgenden 10–15 min das Reflexionsverhalten der Spaltfläche nicht. Erst nach Sauerstoffzusatz ließen sich die in Abbildung 5 wiedergegebenen Än-

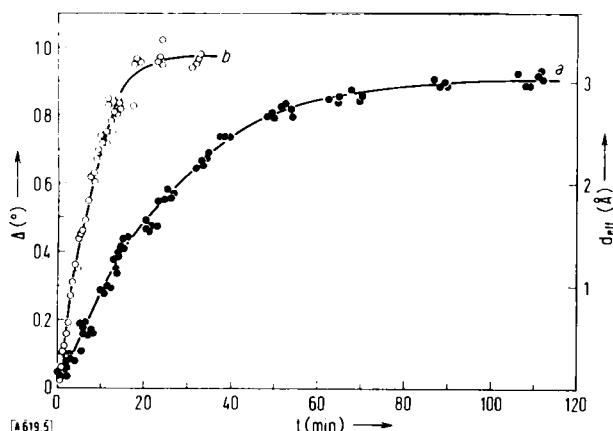


Abb. 5. Ellipsometrische Messung der Adsorption von Sauerstoff an Siliciumoberflächen, die durch Spaltung von Einkristallen erhalten wurden, bei Zimmertemperatur (nach [9]).

(a) $P_{O_2} = 3.6 \times 10^{-7}$ Torr,
(b) $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-6}$ Torr.

derungen der Phasendifferenz registrieren, die als Folge der Bildung einer Mono-Adsorptionsschicht gedeutet wurden. Die Nachweisempfindlichkeit betrug 0,07 Å.

Da bei solch geringen Änderungen der Schichtdicke die gemessene Größe ψ praktisch konstant bleibt, kann nur eine Unbekannte bestimmt werden. Die Phasendifferenz $\delta\Delta$ ändert sich proportional dem Bedeckungsgrad. Das Erreichen eines konstanten Gangunterschiedes nach längerer Zeit deuten die Autoren damit, daß zu dieser Zeit die Monoschicht

[15] R. J. Archer [7], S. 255.

völlig ausgebildet ist und daher die Adsorption erheblich langsamer wird. Aus den so gemessenen Daten bestimmten sie durch Vergleich mit der Zahl der auf die Halbleiteroberfläche stoßenden Moleküle die Haftkoeffizienten. Diese Werte liegen eine Größenordnung unter denen, die mit anderen Methoden bestimmt wurden; die Autoren schreiben diesen Unterschied der Tatsache zu, daß sie gespaltene Flächen von hoher Oberflächenperfektion benutzt haben. Auch das Wachstum bis zur Dreifachschicht ist im wesentlichen dem Logarithmus der Zeit proportional.

Archer^[15] berichtete auch über die Adsorption von Dämpfen an Siliciumgrenzflächen, die vom Ätzen her (mit verschiedenen HF/HNO₃-Mischungen) stets mit einer 15–20 Å dicken Schicht aus Siliciumoxiden und -hydriden bedeckt waren. Durch Eintauchen in HF/HNO₃ konnte die Oberfläche dieser Schicht hydrophil gemacht und dadurch eine verstärkte Adsorption von Wasserdampf hervorgerufen werden. (Messungen der Adsorption organischer Moleküle auf Silicium s. auch^[16]).

Becker und *Gobeli*^[17] untersuchten mit Hilfe der inneren Reflexion (IRS) das IR-Absorptionsspektrum von Wasserstoff, der an der Oberfläche von Siliciumkristallen adsorbiert war. Die Oberflächen dieser Proben wurden durch Beschuß mit Argonionen bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr und Erhitzen auf 1000 bis 1200 °K im Hochvakuum gereinigt und der Kristallschutt entfernt. Danach wurde mit Wasserstoff ein Druck von 10^{-6} Torr eingestellt und durch einen glühenden Wolframdraht atomarer Wasserstoff erzeugt, der auf der Siliciumoberfläche chemisorbiert wurde. Die dadurch entstandene SiH-Bindung konnte von den Autoren durch IR-Absorption mit einem Differenzverfahren nachgewiesen werden. Nach ca. 45 min blieb die Absorption trotz fortschreitender Einwirkung von atomarem Wasserstoff konstant, und die Bedeckung änderte sich auch im Hochvakuum nicht. Die Autoren vermuten, daß diese Bedeckung höchstens monoatomar war, da sie durch einen relativ kurzen Beschuß mit Argonionen entfernt werden konnte. Ein Beschuß der Siliciumoberfläche mit Wasserstoffionen in einer Gasentladung führte zur Bildung dickerer Siliciumhydridschichten.

3.2. Untersuchungen zur Bildung von Reaktionsschichten auf Halbleiteroberflächen

Archer^[18] verfolgte das Wachstum von Oxidschichten auf Germanium und Silicium an Luft bei Zimmertemperatur durch ellipsometrische Messungen, nachdem die polierten Oberflächen vorher definiert geätzt und gespült worden waren. Nach Ätzung in Mischungen aus Essigsäure, Flußsäure und Salpetersäure wurden Schichten von 12 Å Dicke auf Si und 16 Å auf Ge festgestellt, die nach 30 Std. eine Dicke von etwa 28 Å angenommen hatten. Das Wachstum der Schicht folgte der Elovich-Gleichung, die besagt, daß die Schichtdicke dem Logarithmus der Zeit proportional ist. Die gemessenen Brechungsindizes stimmten mit

[16] B. H. Claussen, J. electrochem. Soc. 111, 646 (1964).

[17] G. E. Becker u. G. W. Gobeli, J. chem. Physics 38, 2942 (1963).

[18] R. J. Archer, J. electrochem. Soc. 104, 619 (1957).

denen der Oxide dieser halbleitenden Substanzen gut überein.

Die Adsorption von Luft und die anschließende Oxidation der Oberfläche aufgedampfter Germanium-filme untersuchten Andreeva und Shishakov^[19]. Sie ließen in wiederholtem Rhythmus 20–30 min lang Luft auf die Oberfläche einwirken und evakuierten den Probenraum anschließend für 6 Std. Die in der Raumatmosphäre gebildete 10–30 Å dicke Schicht verschwand zum Teil beim Evakuieren; bei weiterer Einwirkung der Luft bildete sich eine zusätzliche Schicht, die durch Evakuierung wiederum teilweise abgebaut werden konnte. Nach längerer Evakuierung dickerer Filme von 80 Å, die in 34 Tagen gewachsen waren, nahm deren Dicke nach 6 Std. bereits auf 46 Å ab. Diese Erscheinungen werden durch das Verdampfen oder den Zerfall des gebildeten Oxyds erklärt. In trockenem Sauerstoff ging die Oxidation der aufgedampften Germaniumfilme wesentlich langsamer vor sich als in der feuchten Raumatmosphäre. Solche frisch aufgedampften Ge-Schichten adsorbierten Wasser nur sehr zögernd. Während an polierten Proben aus einkristallinem Germanium und Silicium ein Wachstum der an Luft sich bildenden Schichten $\sim t^{1/2}$ gefunden wurde, ergaben sich an geätzten Oberflächen beider Materialien unmittelbar nach dem Ätzen Schichtdicken zwischen 30 und 80 Å (Si) oder gar 135 Å (Ge), die aber in Luft nur minimal weiterwuchsen und teilweise sogar dünner wurden.

Stricha und Kiltzschkaja^[20] bestimmten zunächst polarimetrisch die Reflexionsgrößen von schichtfreien Germanium- und Siliciumoberflächen, die durch Spalten bei 10^{-9} Torr freigelegt worden waren. Mit diesen Größen wurden dann die Reflexionsmessungen an Germanium und Silicium nach dem Ätzen in verschiedenen Lösungen ausgewertet. Beispielsweise hat Silicium nach Ätzen in HF-Lösung einen Film von 60 Å Dicke, nach mechanischer Politur 35 Å, nach Spalten an Luft 50 Å; Germanium weist nach Ätzen in H_2O_2 25 Å und nach Spalten an Luft 35 Å dicke Schichten auf (ohne Angabe der Zeit für die Schichtbildung).

Das Wachstum von Schichten auf Silicium bei der Korrosion dieses Halbleiters verfolgte Archer^[21] durch polarisationsoptische Messungen. Der korrodierende Elektrolyt bestand aus 20 M wässriger Flußsäurelösung mit 10^{-1} bis 10^{-3} M Zusätzen von Salpetersäure, Natriumnitrit oder Stickoxid. Das Schichtwachstum wurde als Funktion der Konzentration der Zusätze sowie in Abhängigkeit von Leitfähigkeitstyp und -wert der Halbleiterproben bestimmt. Die gleichzeitige Messung des Brechungsindex (siehe auch^[8]) ergab, daß er offensichtlich von Leitfähigkeitstyp und -wert abhing. Während der Brechungsindex dieser Schichten bei n- und p-Material im allgemeinen den Wert 2,7 hatte, betrug er bei p-Si mit spezifischen Widerständen zwis-

schen 0,1 und 0,001 $\Omega \cdot cm$ etwa 4,1. Innerhalb dieses Widerstandsintervalls bildete sich auch die Schicht 5-mal schneller als bei den Proben mit anderen Widerstandswerten.

Chemische Untersuchungen^[22] hatten gezeigt, daß sich ähnliche Filme, die ebenfalls eine hohe chemische Reaktivität aufwiesen, auf Silicium durch anodische Polarisation in Flußsäure erzeugen lassen. Besonders aufgrund des chemischen Verhaltens dieser Schichten glaubte man, daß sie entweder aus sehr reaktionsfähigem elementarem Silicium oder aus Siliciumhydriden bestehen. Wegen des hohen Brechungsindex von 4,1 folgerte Archer, daß sich auf p-leitendem Material zwischen 10^{-1} und $10^{-3} \Omega \cdot cm$ Schichten aus elementarem Si und bei anderen Widerstandswerten des Grundmaterials solche aus Siliciumhydriden bilden. IR-spektroskopische Untersuchungen^[23] ergaben jedoch, daß ihre Zusammensetzung ungefähr $SiOH_2$ bis $SiO_{1,5}H$ entspricht, daß sie also einen erheblichen Anteil an Sauerstoff enthalten. Es wurde jedoch keine Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Schicht vom Widerstand des Halbleiters gefunden. Ein ähnlich großer Sauerstoffgehalt wurde auch durch Protonen-Aktivierungsanalyse festgestellt^[24], sowie die von Archer^[21] gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Schichtwachstums von der Leitfähigkeit des verwendeten Siliciums bestätigt.

Wir untersuchten die Eigenschaften von Reaktionsschichten ähnlicher Zusammensetzung, die durch anodische Polarisation in starken wässrigen Flußsäurelösungen auf p-leitendem Silicium erzeugt worden waren^[23]. Abbildung 6, Kurve a, zeigt das Transmissionsspektrum der auf einer Siliciumscheibe sitzenden Schicht, die in einer deuteriumangereicherten Lösung erzeugt worden war. Die dreifache Absorption bei 2135, 2115 und 2090 cm^{-1} ist den Valenzschwingungen von SiH_x -Gruppen und die bei 1560, 1530 und 1520 cm^{-1} den Valenzschwingungen von SiD_x -Grup-

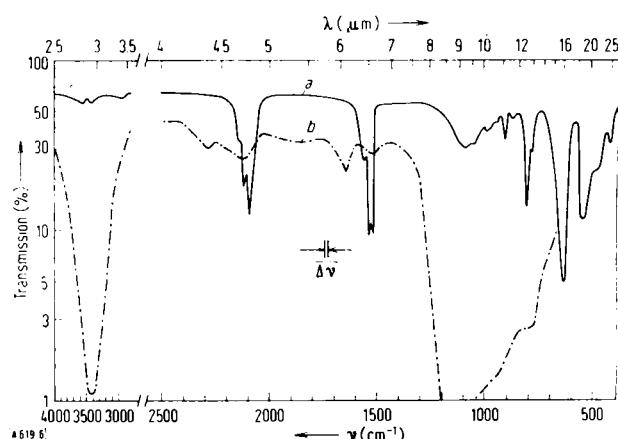


Abb. 6. Transmissionsspektrum einer anodisch auf p-Si erzeugten Reaktionsschicht (aus [23]). Elektrolyt: 10 N wässrige Flußsäure, mit Deuterium angereichert.

- (a) Unmittelbar nach der Schichtbildung,
(b) nach 16-stündiger Behandlung mit 30-proz. H_2O_2 .

[19] V. V. Andreeva u. N. A. Shishakov, Russ. J. phys. Chem. (engl. Übers. von Ž. fiz. Chim.) 35, 663 (1961).

[20] W. J. Stricha u. S. S. Kiltzschkaja, Instruments exper. Techn. (engl. Übers. von Pribory Techn. Eksperimenta) Nr. 3, 177 (1964).

[21] R. J. Archer, J. Physics Chem. Solids 14, 104 (1960).

[22] D. R. Turner, J. electrochem. Soc. 105, 402 (1958).

[23] K. H. Beckmann, Surface Sci. 3, 314 (1965).

[24] J. C. Ritter, M. N. Robinson, B. J. Faraday u. J. I. Hoover, J. Physics Chem. Solids 26, 721 (1965).

pen zuzuordnen. Die Größe der Frequenzverschiebung bestätigt diese Zuordnung. Das breite Absorptionsband bei 1070 cm^{-1} zeigt, daß auch einige Si-O-Bindungen vorliegen. Nach 16-stündiger Einwirkung von 30-proz. H_2O_2 auf die Schicht finden wir eine große Anzahl von OH-Gruppen vor (Absorption bei etwa 3400 cm^{-1}) (Kurve b). Die enorme Abnahme der Transmission an dieser Stelle deutet auf eine Vermehrung der SiOH-Gruppen hin.

Diese Absorption könnte auch von in die Schicht eingebautem H_2O stammen. Jedoch müßte dann bei 1600 cm^{-1} die entsprechende Deformationsschwingung auftauchen, so daß dieser Fall hier auszuschließen ist. Ferner hat das Absorptionsband nahe 1100 cm^{-1} stark zugenommen. Bei dieser Absorption werden Valenzschwingungen der SiO_x -Gruppen und/oder die Valenzschwingung $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ der SiOH-Gruppen angeregt. Dabei bedeutet $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ die Schwingung, bei der die OH-Gruppe gegen das Si-Atom schwingt.

Abbildung 7 zeigt die Änderungen des Transmissionspektrums einer dünnen Schicht nach weitergehen den Behandlungen. Während frisch hergestellte Schichten (Kurve a) mit 65-proz. HNO_3 explosionsartig

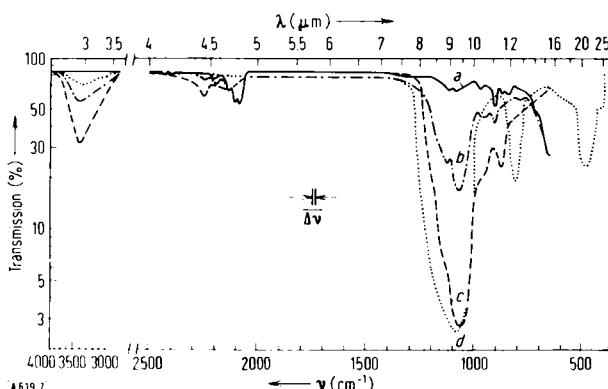


Abb. 7. Einfluß von Oxidationsprozessen auf das Transmissionsspektrum einer anodisch erzeugten Reaktionsschicht auf p-Si (nach [23]).
Elektrolyt: 10 N wässrige Flüssäurelösung.
(a) Unmittelbar nach der Schichtbildung,
(b) nach 16-stündiger Einwirkung von 30-proz. H_2O_2 ,
(c) nach zusätzlicher Einwirkung von 65-proz. HNO_3 für 10 s,
(d) nach darauffolgender Temperung in Luft bei 1000°C , 5 min.

reagieren, läßt sich eine in H_2O_2 voroxidierte Schicht (Kurve b) durch Salpetersäure weiter oxidieren (Kurve c). Die Anzahl der SiOH-Gruppen nimmt zu, die SiH_x -Valenzschwingungen bleiben in ihrer Stärke praktisch erhalten (s. unten), nur verschieben sie sich z.T. zu höheren Wellenzahlen. Die Zunahme der Absorption bei 1070 cm^{-1} läßt zusammen mit der Verstärkung des Bandes bei 870 cm^{-1} auf die Bildung kettenförmiger Anordnungen Si_2O_6 schließen. Bei 1000°C zersetzen sich die SiOH- und SiH-Gruppen weitgehend, und die Absorption bei 810 cm^{-1} (Kurve d) weist darauf hin, daß die Schicht nunmehr aus SiO_2 mit ungeordneter Anordnung der SiO_4 -Tetraeder, wie sie im amorphen Quarz vorliegen, besteht.

Eine quantitative Auswertung dieser Spektren ergab, daß die frisch hergestellten Schichten etwa die Zusammensetzung $\text{SiH}_{1.5}$ haben. Oxidationen mit H_2O_2 , auch darauffolgende in HNO_3 , sowie in Zimmerluft,

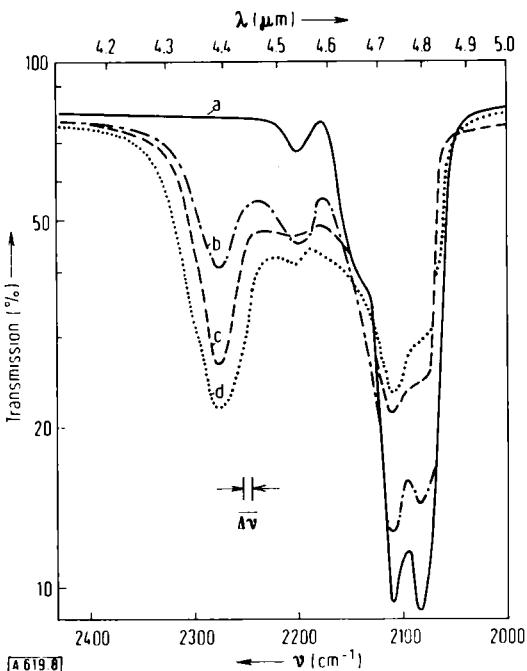


Abb. 8. Verschiebung der Frequenz der Valenzschwingungen $\nu(\text{SiH}_x)$ von Reaktionsschichten auf Silicium als Folge des Einbaus von Sauerstoff in Siliciumketten (nach [23]).

- (a) Frische Schicht,
- (b) nach 40-tägiger Lagerung in Luft,
- (c) nach 200-tägiger Lagerung in Luft,
- (d) nach 300-tägiger Lagerung in Luft.

verändern die Stärke der integralen Absorption durch die SiH_x -Valenzschwingungen praktisch nicht (Abb. 8); in dem Maße, in dem das ursprüngliche Band bei 2100 cm^{-1} sich abschwächt, taucht ein neues bei 2275 cm^{-1} auf. Zusammen mit der gleichzeitig beobachteten Zunahme der Anzahl der SiO-Oszillatoren bedeutet dies, daß die $-(\text{SiH}_2)-(\text{SiH}_2)$ -Ketten allmählich in $-(\text{SiH}_2)-\text{O}-(\text{SiH}_2)$ -Ketten umgewandelt werden. Die Verschiebung der (SiH_x) -Valenzschwingung röhrt dabei von der Änderung der SiH-Kraftkonstanten durch den Anbau von Sauerstoff an das Silicium her. Die besonders in Abbildung 6, Kurve a, sichtbaren Absorptionsbänder unterhalb 900 cm^{-1} ließen sich nicht zuordnen. Diese könnten durch die Anwesenheit von SiF-Bindungen hervorgerufen sein, jedoch war ein Beweis dieser Annahme nicht möglich.

Die Frage, wie es überhaupt zur Bildung derartiger Reaktionsschichten bei anodischer Polarisation kommen kann, ist noch unbeantwortet. Es wurden zwar die Einzelschritte der anodischen Auflösung des Siliciums in Flüssäure untersucht [25], jedoch läßt sich die Bildung von Siliciumhydriden noch nicht erklären.

Reaktionsschichten vergleichbarer chemischer Zusammensetzung können ebenfalls auf Germanium in Ätzlösungen entstehen, die neben Flüssäure Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid enthalten [26]. Diese Schichten wurden IR-spektroskopisch analysiert, und zwar wegen der geringen Schichtdicke nach der Methode der inneren Reflexion (IRS). Im HF/65-proz. HNO_3 -Gemisch (40-proz. HF/65-proz. HNO_3 , 7:3 v/v) entstand im wesentlichen GeO_2 , das sich leicht durch die Absorptionsspektren bestimmen ließ. Die stärkste Ab-

[25] R. Memming u. G. Schwandt, Surface Sci. 4, 109 (1966).

[26] K. H. Beckmann, Surface Sci. 5, 187 (1966).

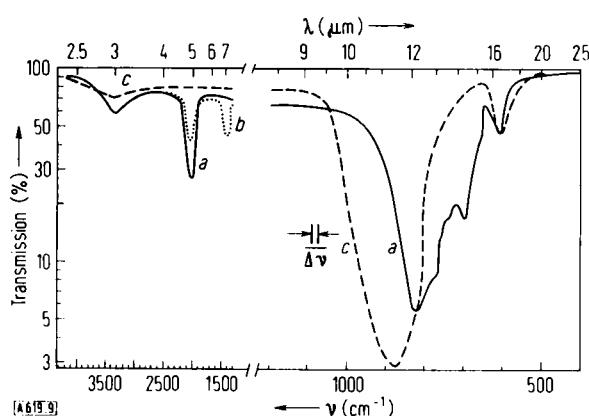


Abb. 9. (a) IRS-Transmissionsspektrum einer Schicht, die sich in einer Ätzlösung aus 40-proz. HF und 30-proz. H₂O₂ (10:1 v/v) auf eigenleitendem Germanium bildete.

(b) Teilspektrum der Schicht, die sich in der gleichen, mit Deuterium angereicherten Lösung bildete.

(c) Transmissionsspektrum der (a) zugrundeliegenden Schicht nach Temperung in Luft bei 500 °C, 8 min (nach [26]).

sorption der Schichten, die in HF/H₂O₂ (40-proz. HF/30-proz. H₂O₂ 10:1 v/v) gebildet worden waren, lag bei 825 cm⁻¹ (s. Abb. 9). Die Wellenzahl dieser Schwingung war zu weit von den charakteristischen Frequenzen der GeO₂-Modifikationen entfernt, um sie einer dieser ohne Nachprüfung zuzuordnen. Erst nach Herstellung einer solchen Schicht in einer ¹⁸O-anreicherten Lösung ($[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}] = 8,5$) konnte aufgrund des in Abbildung 10 wiedergegebenen Transmissionsspektrums diese Absorption einer GeO-Valenzschwingung zugeordnet werden.

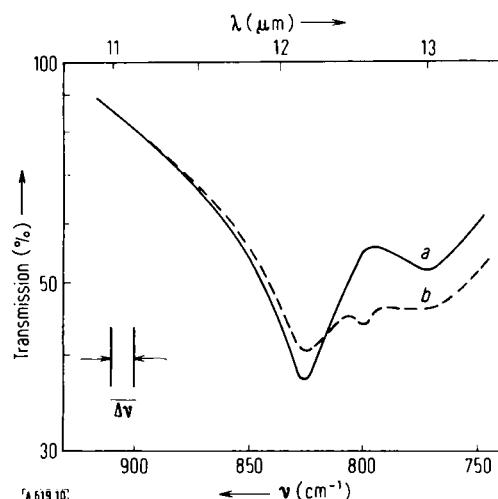


Abb. 10. Absorptionsband der GeO_x-Valenzschwingung einer durch Ätzung, wie in Abb. 9, auf Germanium entstandenen Reaktionsschicht (nach [26]).

(a) Schicht enthält nur ¹⁶O,

(b) Schicht enthält auch ¹⁸O, ($[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}] = 8,5$).

Das zugegebene ¹⁸O liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in Form von ¹⁶O-Ge-¹⁸O-Gruppen in der Schicht vor; wir fanden statt der Kurve a (nur mit ¹⁶O) die Kurve b mit einer zusätzlichen Absorption bei 800 cm⁻¹, die durch den gleichen Schwingungstyp der ¹⁶O-Ge-¹⁸O-Gruppe hervorgerufen wird, die im Falle ¹⁶O-Ge-¹⁶O bei 825 cm⁻¹ erscheint. Diese Verschiebung um 25 cm⁻¹ entspricht dem berechneten Isotopieeffekt, so daß dadurch die Zuordnung der Absorption bei 825 cm⁻¹ zur GeO-Valenzschwingung sicher gestellt ist.

Weiter zeigt der kurzwellige Teil des Spektrums in Abbildung 9, Kurve a, daß einige OH-Gruppen (3300 cm⁻¹) sowie auch eine größere Anzahl von GeH-Bindungen (2000 cm⁻¹) vorliegen. Diese letzte Zuordnung wird durch das Auftreten der GeD-Valenzschwingung nach Deuterierung (Kurve b) bestätigt. Nach 8 min Erhitzen auf 500 °C verschwinden diese Hydridbindungen, und die GeO-Valenzschwingung verschiebt sich nach 860 cm⁻¹, wo sie auch bei den löslichen GeO₂-Modifikationen auftritt. Eine quantitative Abschätzung der Absorptionsstärken aus Kurve a ergab für die ursprüngliche Reaktionsschicht die ungefähre Zusammensetzung GeOH₂.

Während diese auf Germanium in HF/H₂O₂ gebildeten Oberflächenfilme eine gewisse Ähnlichkeit mit den auf Silicium in HF/HNO₃ gebildeten Korrosionsschichten haben und sich ähnliche Schichten auf Silicium ja auch durch anodische Polarisation in HF-Lösung herstellen ließen, erwies sich eine anodische Erzeugung auf Germanium als unmöglich. Silicium geht im Schichtbildungsbereich zweiwertig in Lösung [25], Germanium dagegen bei der anodischen Auflösung in Flußsäurelösungen verschiedener Konzentration stets vierwertig [27].

Ellipsometrische Untersuchungen zur Deckschichtenbildung auf Germaniumanoden in alkalischen Elektrolyten zeigten das in Abbildung 11 wiedergegebene

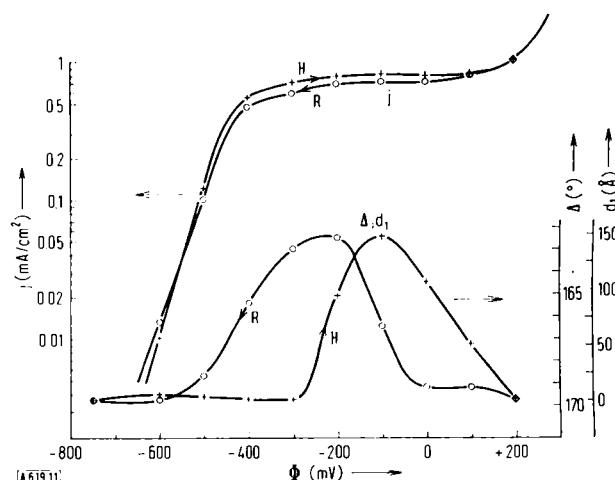


Abb. 11. Kennlinie einer p-Germaniumelektrode ($\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$) in alkalischer Elektrolyt mit Leitsalz (obere Kurven) und ellipsometrisch gemessenes Schichtwachstum (untere Kurven) als Funktion des Potentials Φ (nach [28]). Elektrolyt: 3×10^{-2} M KOH, 0,6 M KBr, $1,1 \times 10^{-2}$ M GeO₂, Potential gegen gesättigte Kalomelektrode. Einfallswinkel 50°, Wellenlänge des Lichtes $\lambda = 565 \mu\text{m}$. H = Hinlauf, R = Rücklauf.

potentialabhängige Schichtwachstum [28]. Diese Stromdichte-Potential-Kurve kommt dadurch zustande, daß zur anodischen Auflösung des Germaniums OH⁻-Ionen aus dem Elektrolyten gebraucht werden, die wegen der relativ großen Leitsalzkonzentration nur durch Diffusion an die Halbleiteroberfläche nachgeliefert werden. Bei einem Potential von etwa -400 mV erreicht der Dichtegradient der OH⁻-Ionen vor der Halbleiteroberfläche sein Maximum; bei weiterer Erhöhung des Potentials bleibt der Diffusionsstrom konstant, und daher kann auch die anodische Auflösung nicht gestei-

[27] G. Schwandt, unveröffentlicht.

[28] K. H. Beckmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 842 (1966).

gert werden. Erst oberhalb +100 mV vermag das Wasser direkt mit dem Germanium zu reagieren, und so setzt hier ein steiler Stromanstieg ein.

Im Bereich dieses Diffusions-Grenzstromes wurde nun das in Abbildung 11 wiedergegebene potentialabhängige Schichtwachstum festgestellt. Abbildung 12 zeigt

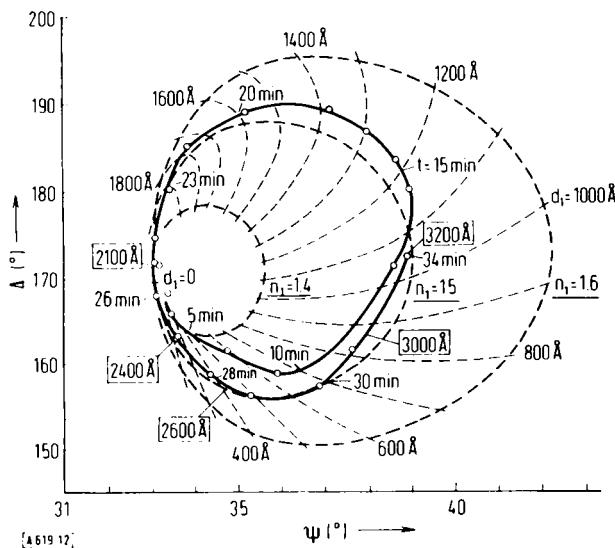


Abb. 12. Vergleich der bei konstantem Potential von -100 mV im Hinlauf H gemessenen Größen Δ und ψ mit für verschiedene Dicken (d_1) und Brechungsindizes (n_1) der Schicht berechneten Werten (nach [28]). Elektrolyt und sonstige Daten wie in Abb. 11. Die eingezeichneten Linien gleicher Dicke gelten nur für den ersten Umlauf der gemessenen Kurve.

die Zunahme der Schichtdicke bei konstantem Potential als Funktion der Zeit. Es sind hier Δ gegen ψ (vgl. Gl. (5)) mit der Zeit als Parameter aufgetragen. Entsprechende Abhängigkeiten von der Schichtdicke wurden auf dem Computer für verschiedene Brechungsindizes der Schicht berechnet und in Abbildung 12 eingezeichnet. Für Schichtdicken oberhalb 700 \AA folgt der gemessene Verlauf mit einer Genauigkeit von $\delta n_1 = \pm 0,01$ der für $n_1 = 1,5$ berechneten Kurve. Die Schichtdicke nimmt etwa linear mit der Zeit zu, was darauf schließen lässt, daß die Schicht ziemlich porös ist. Abbildung 13 zeigt den $\Delta(\psi)$ -Verlauf für eine Schicht, die in einem Elektrolyten mit Caesium als Alkali erzeugt wurde. Die gemessene Kurve verläuft im Gegen-

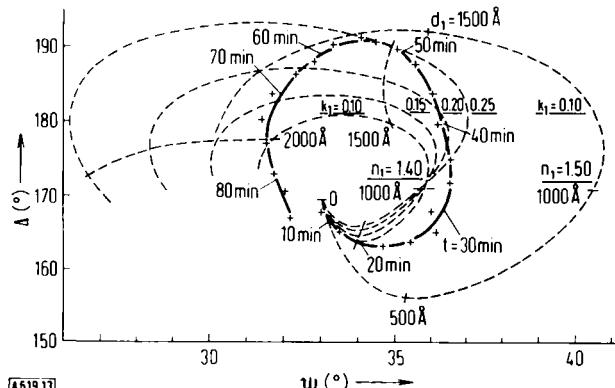


Abb. 13. Vergleich der bei konstantem Potential von -200 mV im Hinlauf H gemessenen Größen Δ und ψ (—) mit für verschiedene Dicken (d_1) und Brechungsindizes (n_1 , k_1) der Schicht berechneten Werten (nach [28]). Probe und optische Daten wie in Abb. 11. Elektrolyt: $3 \times 10^{-2} \text{ M CsOH}$, 1 M CsBr , $1,1 \times 10^{-2} \text{ M GeO}_2$.

satz zu der von Abbildung 12 unsymmetrisch, und sie ist auch nicht in sich geschlossen. In Abbildung 13 sind daher für absorbierende Schichten berechnete Kurven eingezeichnet; der gemessene Verlauf stimmt mit diesen Kurven besser überein. Der Brechungsindex der Schicht ergibt sich aus dieser Darstellung etwa zu $n_1 \approx 1,43 - i \cdot 0,15$. Daraus wird auf jeden Fall ersichtlich, daß das im Elektrolyten anwesende Alkalion mitbestimmt, welche Reaktionsprodukte sich bei der anodischen Auflösung des Germaniums bilden. Sehr wahrscheinlich wird dieses Alkaliion sogar in die entstehende Verbindung eingebaut. Diese Vermutung konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Schicht bestätigt werden: das IR-Spektrum entsprach dem der sauren Germanate. Die Schicht hatte also eine Zusammensetzung vom Typ NaHGeO_3 bzw. CsHGeO_3 ; die genaue Bruttoformel kann aber nicht angegeben werden.

Thermisch erzeugte Oxide haben als passivierende Substanzen auf der Halbleiteroberfläche, besonders auf Silicium, eine große technische Bedeutung erlangt. Durch viele optische Untersuchungen sollten Struktur und chemische Zusammensetzung dieser Filme ermittelt werden. Sládková^[29] bestimmte das Wachstumsgesetz thermisch auf Silicium erzeugter SiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb 950°C nahm die Schichtdicke linear mit der Zeit und zwischen 950 und 1000°C parabolisch gemäß $d_1 \sim \sqrt{t}$ zu. Dies bedeutet, daß die bei höheren Temperaturen gebildeten Schichten dichter sind und daher die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Siliciumdioxidschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die gleiche Gesetzmäßigkeit des Wachstums stellten Claussen und Flower^[30] auch bei thermischer Oxidation bei 1200°C in trockenem und in feuchtem Sauerstoff sowie in feuchtem Argon fest, wobei die Proportionalitätskonstante sich mit der Gaszusammensetzung änderte. In trockenem Sauerstoff und in bei 28°C mit Wasser gesättigtem Argon wird die Si-Oberfläche am langsamsten, im H_2O -gesättigten Sauerstoff am schnellsten oxidiert. Das gleiche Wachstumsgesetz konnten Edagawa und Mitarbeiter^[31] auch aufgrund IR-spektroskopischer Messungen bestätigen; aus der Temperaturabhängigkeit wurde die Aktivierungsenergie für die Oxidation in verschiedenen Atmosphären bestimmt.

Revesz und Zaininger^[32] ermittelten aus den ellipsometrisch gemessenen Brechungsindizes von SiO_2 -Filmen auf Silicium durch Vergleich der Refraktion $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ mit der des amorphen Quarzes das Ausmaß der Kompaktheit dieser Oxide relativ zum Quarz. Demnach erreichen anodisch in Methylacetamid hergestellte SiO_2 -Schichten nur 77% der Dichte des amorphen Quarzes. Pliskin und Lehman^[33] stellten eben-

[29] J. Sládková, Czechoslov. J. Physics 13B, 452 (1963).

[30] B. H. Claussen u. M. Flower, J. electrochem. Soc. 110, 983 (1963).

[31] H. Edagawa, Y. Morita u. S. Maekawa, Jap. J. appl. Physics 2, 765 (1963).

[32] A. Revesz u. K. H. Zaininger, J. Physique 25, 66 (1964).

[33] W. A. Pliskin u. H. S. Lehman, J. electrochem. Soc. 112, 1013 (1965).

falls fest, daß der Brechungsindex von SiO_2 -Schichten mit zunehmender Dichte, jedoch auch mit zunehmender Konzentration von Sauerstofffehlstellen, zunimmt. Bei wachsender Konzentration der Sauerstofffehlstellen verschiebt sich ebenfalls die SiO-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen. Die Autoren untersuchten mit solchen optischen Methoden sowie mit Ätzverfahren Siliciumdioxidschichten, die durch thermische Oxidation, Aufdampfen, Pyrolyse von Tetraäthoxysilan $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, Katalyse der Reaktion von Sauerstoff mit Silicium durch Bleioxid, Zerstäubung und anodische Polarisation im Elektrolyten hergestellt worden waren. Die bei niedrigeren Temperaturen erhaltenen Schichten nahmen durch anschließende Verdichtung in feuchter Atmosphäre bei etwa 980°C jeweils praktisch die optischen Eigenschaften des thermisch hergestellten Oxides an.

Es wurden auch Messungen der IR-Absorption von Siliciumnitridschichten (Si_3N_4), die auf Siliciumoberflächen durch Zerstäubung oder pyrolytischen Niederschlag aus einer Mischung von SiH_4 und NH_3 erzeugt worden waren, veröffentlicht [34, 35]. Die Si-N-Valenzschwingung liegt je nach Herstellung der Schicht bei etwas verschiedenen Frequenzen.

Optische Untersuchungen an Grenzflächen von Verbindungshalbleitern sind nur in sehr geringem Maße durchgeführt worden. *Saxena* [36] bemühte sich, deck-schichtfreie Oberflächen von Indiumantimonid ellipsometrisch zu untersuchen, um den Brechungsindex dieses Halbleiters zu bestimmen. Je nach Oberflächenbehandlung wurden Werte zwischen 3,5 und 4,1 gemessen. *Zaininger* und *Revesz* [37] stellten nach thermischer Oxidation von GaAs-Oberflächen fest, daß die gebildeten Oxidschichten so komplex und vielleicht inhomogen zusammengesetzt waren, daß die nach stufenweisem Abätzen gemessenen polarisationsoptischen Größen bei der Auswertung schichtdickenabhängige Werte der optischen Konstanten ergaben. Daraus und aus den Ergebnissen anderer Untersuchungen folgern die Autoren, daß sich während der Oxidation Arsen an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und der sich bildenden Schicht abscheidet.

3.3. Optische Untersuchungen der Raumladungsrandschicht und von Oberflächenzuständen

Das elektrische und elektrochemische Verhalten von Halbleitergrenzflächen wird in starkem Maße von den Eigenschaften der Raumladungsrandschicht unmittelbar unter der Halbleiteroberfläche bestimmt [1]. Durch eine zwischen der Halbleiteroberfläche und einer Gegenelektrode angelegte Spannung läßt sich der Spannungsabfall über dieser Raumladungsrandschicht, damit die Energie der dort befindlichen Elektronen (Bandverbiegung) und, da deren Dichte der Fermi-

- [34] S. M. Hu, J. electrochem. Soc. 113, 693 (1966).
- [35] V. Y. Doo, D. R. Nichols u. G. A. Silvey, J. electrochem. Soc. 113, 1279 (1966).
- [36] A. N. Saxena, Appl. Physics Letters 7, 113 (1965).
- [37] K. H. Zaininger u. A. G. Revesz, J. Physique 25, 208 (1964).

Verteilung folgt, auch die Anzahl der dort anzutreffenden Elektronen und Löcher verändern. Die Gegen-elektrode kann aus einer Metallplatte bestehen, die sich in sehr geringem Abstand der Halbleiterelektrode gegenüber befindet und mit dieser einen Kondensator bildet. Unter bestimmten Bedingungen ist es möglich, die Halbleiterprobe und Platinelektrode in einen Elektrolyten zu tauchen und die zur Verbiegung der Energiebänder erforderliche Spannung zwischen Elektrode und Halbleiter anzulegen.

Die im Halbleiter befindlichen freien Elektronen oder Löcher absorbieren in charakteristischer Weise infrarote Strahlung. Im hier interessierenden Bereich mit Strahlungsenergien $h\nu$ kleiner als der Bandabstand $E_g = E_c - E_v$ (s. Abb. 14) führt diese Absorption zu einer Erhöhung der absorbierenden Träger. Diese verbleiben dabei in ihrem Band oder gehen lediglich in ein anderes Leitungs- oder Valenzband über. Diese Absorption ist jedoch so schwach, daß sehr große Trägerdichten benötigt werden, um meßbare Signale zu erzielen.

Selbst bei Messungen nach der Methode der inneren Reflexion unter Anwendung von 100 Reflexionen ist die Anzahl der in der Raumladungsrandschicht zusätzlich vorhandenen freien Träger immer noch zu gering, um gemessen werden zu können. Führt man die Messung jedoch mit Gleichlicht und Effektmodulation durch, so erhält man ein gut meßbares Signal. Durch ein Wechselfeld, das zwischen Probe und Gegen-elektrode angelegt wird, läßt sich die Bandverbiegung zwischen U_{R1} und U_{R2} (s. Abb. 14) modulieren.

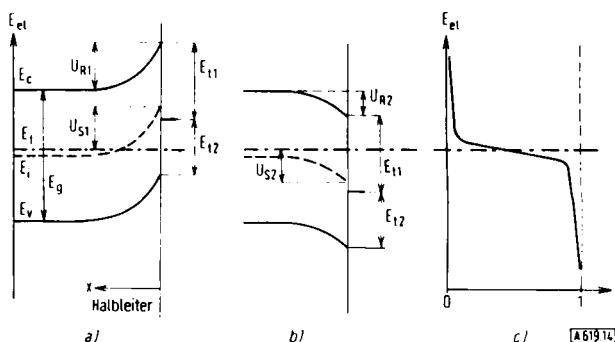


Abb. 14. (a), (b) Verlauf der Elektronenergie (Bändermodell) in der Nähe der Halbleiteroberfläche für zwei verschiedene Bandverbiegungen, (c) Fermiverteilung im gleichen Energiemaßstab.
 E_c untere Kante des Leitungsbandes; E_v obere Kante des Valenzbandes; E_F Fermi niveau; E_i Mitte der verbotenen Zone; U_R Bandverbiegung an der Oberfläche; E_t Oberflächenzustand; E_{el} Energie der Elektronen; x senkrechter Abstand von der Oberfläche; E_g Bandabstand; U_S Oberflächenpotential.

Dabei ändern sich die Dichten der Elektronen und Löcher gemäß der in Abbildung 14c mit gleichem Energiemaßstab eingezeichneten Fermi-Verteilung. Die Größe f gibt den Quotienten aus der Zahl der bei dieser Energie im jeweiligen Band vorhandenen Elektronen zur Zahl der dort möglichen. Die Größe $(1-f)$ ist die entsprechende Zahl für die Löcher im Valenzband. Man entnimmt Abbildung 14, daß bei der Bandverbiegung um U_{R1} an der Oberfläche (Abb. 14a) im Valenzband mehr Löcher und im Leitungsband weniger Elektronen vorhanden sind als im Falle von U_{R2} .

(Abb. 14b). Das infrarote Strahlenbündel, das die Raumladungsrandsschicht unmittelbar vor und nach jeder Totalreflexion durchsetzt, wird daher entsprechend den Trägerdichten durch Absorption in den beiden Halbwellen der Modulation verschieden geschwächt. Nur diese geringe Änderung wird hinter dem Detektor elektronisch verstärkt und angezeigt.

Neben dieser Absorption durch freie Träger ist noch ein weiterer Prozeß möglich. Es können Oberflächenzustände existieren, die innerhalb der verbotenen Zone zwischen den beiden Bändern liegen. Das heißt, es gibt an der Oberfläche Energiezustände innerhalb der Bandlücke, die dort von Elektronen eingenommen werden können. Diese Zustände oder Zentren werden durch angelagerte Fremdatome oder aber auch einfach durch das Aufhören der Eigenschaften des periodischen Gitters an der Oberfläche hervorgerufen. Auch die Besetzung dieser Zentren unterliegt der Fermiverteilung; Zentren unterhalb des Fermiplateaus E_F (s. Abb. 14) sind fast völlig von Elektronen besetzt, solche oberhalb sind weitgehend leer. Die Änderung der Energie der Elektronen in beiden Bändern infolge des Anlegens eines elektrischen Feldes zwischen dem Halbleiter und der Gegenelektrode (Änderung der Bandverbiegung) ist die gleiche wie die Änderung der Energie der Elektronen in Oberflächenzuständen. Dies bedeutet, daß unabhängig von Betrag und Richtung von U_R das Zentrum stets einen energetischen Abstand E_{t1} vom Leitungs- und E_{t2} vom Valenzband hat. Hat daher U_R eine solche Größe, daß das Zentrum energetisch oberhalb E_F liegt (s. Abb. 14a), so ist es weitgehend unbesetzt, und es kann als Folge der Absorption eines Lichtquants $h\nu_2 - E_{t2}$ durch ein Elektron des Valenzbandes von diesem Elektron besetzt werden. Umgekehrt kann bei Lage des Zentrums unterhalb E_F (Abb. 14b) das besetzte Zentrum unter Absorption eines Quants von $h\nu_1 = E_{t1}$ geleert werden, wobei das Elektron ins Leitungsband gehoben würde. Wird die durch die Gleichspannung hervorgerufene Bandverbiegung so gewählt, daß die Energie des Oberflächenzustandes mit dem Fermiplateau zusammenfällt, so erfolgt auch bei kleiner überlagerter Wechselspannungsamplitude eine ständige Umbesetzung dieses Zustandes und damit eine Änderung der optischen Absorption durch die Ladungsträger, welche diesen Oberflächenzustand besetzen oder verlassen. Da im allgemeinen E_{t1} und E_{t2} (s. Abb. 14) verschieden sind, wird man, falls die Wahrscheinlichkeiten für die oben beschriebenen Übergänge groß genug sind, Änderungen der Absorption bei zwei Wellenlängen beobachten, die dann auch mit verschiedener Phase auftreten.

Herrick^[38] führte derartige Messungen an thermisch in feuchter Sauerstoffatmosphäre oxidierten Oberflächen von n-Silicium zwischen 1,1 und 5,4 μm durch. Die Probe wurde mit einer Gleichspannung stets auf positivem Potential gegenüber der Gegenelektrode gehalten (Bandaufbiegung), und dieser Gleichspannung wurde eine Wechselspannung überlagert. Bei großen positiven Gleichspannungen ließ sich eine Absorp-

[38] N. J. Herrick, Physic. Rev. 125, 1165 (1962).

tionsänderung messen, deren Größe etwa mit λ^2 zunahm. Ein solches spektrales Verhalten beweist die Absorption durch freie Löcher in Silicium. Da die Absorption durch freie Löcher stärker ist als die durch freie Elektronen, konnte bei geringen Vorspannungen ($U_R \approx 0$) keine Absorption durch die dort zunehmende Änderung der Dichte der freien Elektronen mit der angelegten Wechselspannung festgestellt werden. Bei Wellenlängen unter 4 μm traten Absorptionsänderungen auf, die in Betrag und Vorzeichen stark von der angelegten Gleichspannung abhingen. Diese Änderungen wurden Übergängen der Ladungsträger zugeordnet, welche Oberflächenzustände besetzen oder verlassen. Aus dem spektralen Verhalten von Betrag und Phase dieser Änderungen wurde auf eine breite Verteilung von Oberflächenzuständen geschlossen, wobei in dem der Messung zugänglichen Bereich eine Abnahme der Dichte dieser Zustände von der Bandmitte bis auf Null an der oberen Kante des Valenzbandes festgestellt wurde. Die physikalische oder chemische Natur dieser Zentren ist noch nicht bekannt.

In Abbildung 15 sind die Absorptionspektren von freien Löchern (Kurve a) und von freien Elektronen (Kurve b), deren Dichte durch Veränderung der Bandverbiegung über der Raumladungsrandsschicht in eigenleitendem Germanium moduliert wurde, wiedergegeben. Der Halbleiter wurde bei dieser Messung in einen Elektrolyten eingetaucht; die Bandverbiegung ließ sich durch das angelegte Wechselfeld verändern. Da der Absorptionsquerschnitt der freien Löcher bei diesen Wellenlängen sehr viel größer als der der freien Elektronen ist, mußten zur Erzielung einer etwa gleich starken Modulation bei der Kurve b die Bandverbiegungen an der Oberfläche stärker verändert werden. Aus der Änderung ΔI der einfallenden Intensität I_0 und den bekannten Absorptionsquerschnitten der Löcher und Elektronen errechnet sich die dadurch bewirkte Änderung der Anzahl der Ladungsträger pro

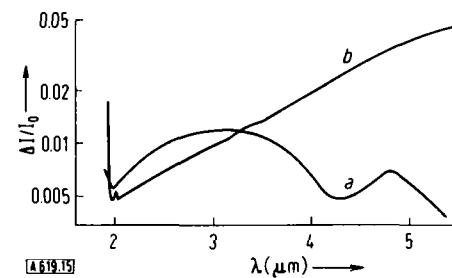


Abb. 15. Relative Änderung der Transmission bei Modulation der Löcherdichte (a) bei aufgebogenen ($U_R \approx -100$ meV) und der Elektronendichte (b) bei abgebogenen Bändern ($U_R \approx 250$ meV) in eigenleitendem Germanium. Die ungefähren Änderungen der Trägerdichten betragen:

- (a) $\Delta P \approx 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,
- (b) $\Delta N \approx 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

cm^2 Oberfläche zu $\Delta P \approx 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und $\Delta N \approx 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Mit Fermiverteilung und Poissonscher Gleichung läßt sich die Variation der Trägerdichten aufgrund dieser Änderung der Bandverbiegung berechnen. Die dabei erhaltenen Werte stimmen recht gut mit den gemessenen Größen überein.

Der starke Anstieg von $\Delta I/I_0$ unterhalb 2 μm ist auf einen anderen Effekt zurückzuführen. Bei diesen Wellenlängen

nimmt im Falle des Germaniums die Absorption der Strahlung sehr stark zu, da die eingestrahlten Energien ($h\nu \approx E_g = E_c - E_v$, s. Abb. 14) ausreichen, um Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband zu heben. Liegen nun, wie hier in der Oberfläche, starke elektrische Felder vor, so unterstützen diese den Übergang, sie verkleinern gewissermaßen den Bandabstand (Franz-Keldysh-Effekt), so daß die Absorption bereits bei größeren Wellenlängen zunimmt (siehe z.B. [39]).

Übergänge aus Oberflächenzuständen ins Leitungsband beobachteten Samoggia und Mitarbeiter [40] an n-leitendem Germanium (s. Abb. 16). Die Verbiegung der Bänder U_{S0} (Oberflächenpotential) ist dabei durch

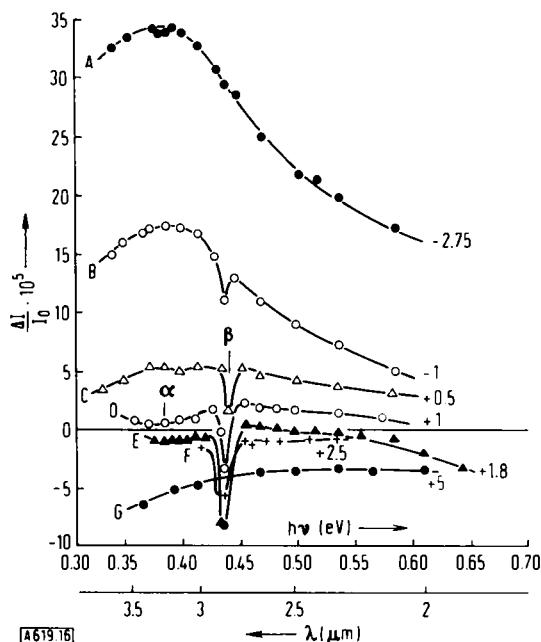


Abb. 16. Relative Änderung der Transmission durch Änderung der Dichte der freien Ladungsträger in der Raumladungsgrandschicht und Umbesetzung der Oberflächenzustände (nach [40]). Rechts neben den Kurven ist die Bandverbiegung in Einheiten von kT aufgeführt.

den Abstand der Mitte der verbotenen Zone an der Oberfläche von der Lage des Fermiplateaus in Einheiten von kT gegeben (s. Abb. 14).

Kurve A wurde mit aufwärts gebogenen Bändern gemessen. Die Änderung der Intensität ($\Delta I/I_0$) infolge der überlagerten Wechselspannungsspannung entspricht dem Absorptionsspektrum der freien Löcher. Kurve B, bei schwächerer Bandaufbiegung gewonnen, zeigt geringere Änderungen in der Löcherdichte als Funktion der Wechselspannung sowie das Auftreten einer gegenphasigen Zusatzabsorption in einem schmalen Energieintervall bei 0,44 eV. Das Absorptionssignal der freien Löcher kommt hier dadurch zustande, daß in der positiven Halbwelle der überlagerten Wechselspannung die Bänder stärker nach oben gebogen sind und damit die Löcherdichte an der Oberfläche größer

[39] A. Frova u. P. Handler, Physic. Rev. 137, A 1857 (1965).

[40] G. Samoggia, A. Nucciotti u. G. Chiarotti, Physic. Rev. 144, 749 (1966).

ist als in der negativen Halbwelle. Die Gegenphasigkeit des Signals β bedeutet, daß diese Absorption in der negativen Halbwelle stattfindet. Die Tatsache, daß dieses Zusatzsignal auf einen engen Energiebereich beschränkt ist, zeigt an, daß ein diskreter Zustand beim Übergang beteiligt ist. Entsprechend den Bemerkungen zu Abbildung 14 folgt aus der Gegenphasigkeit, daß es sich um einen Übergang vom besetzten Zustand ins Leitungsband handelt. Er erreicht bei einem Oberflächenpotential $U_{S0} = +1,8$ seine größte Häufigkeit. Bei dieser Bandverbiegung fällt also die energetische Lage des Zentrums mit dem Fermiplateau zusammen. Daher befindet sich das Zentrum energetisch 0,045 eV oberhalb der Bandmitte. Das mit α bezeichnete breite selektive Absorptionsband kann einem Kontinuum von Oberflächenzuständen zugeordnet werden, die sich um eine Energie von 3,5 kT oberhalb der Bandmitte verteilen. Bei noch weiteren Bandabbiegungen erhält man schließlich das Absorptionsspektrum der freien Elektronen (Kurve G). Erwartungsgemäß sollte auch noch ein weiteres Absorptionsband gegenphasig zu β auftreten, das durch Übergänge vom Valenzband in denselben Zustand hervorgerufen wird. Die Autoren vermuten, daß die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten dafür jedoch zu klein sind.

Anhand der Beispiele konnte gezeigt werden, daß die besprochenen optischen Meßverfahren sich zur Untersuchung von Schichtbildungsprozessen bis herab zu Monoschichten eignen. Bei den angeführten chemischen und elektrochemischen Studien an Halbleiteroberflächen ergaben die optischen Untersuchungen mitunter jedoch chemische Zusammensetzungen der Reaktionsschichten, die nicht im Einklang mit den für die Auflösung dieser Substanzen entwickelten Modellvorstellungen stehen. Wahrscheinlich röhrt diese Diskrepanz daher, daß die untersuchten Schichten sich erst in einer Sekundärreaktion der bereits abgelösten Atome des Halbleiters bilden. Die Schichten gestatten somit keinen Einblick in den eigentlichen Auflösungsprozeß.

Eindeutige Ergebnisse über die Bildung von Oberflächenverbindungen bei elektrochemischen Reaktionen sollten Untersuchungen mit der Effektmodulation liefern. Dabei sollen unter Oberflächenverbindungen die Verbindungen verstanden werden, die zwischen den in der Oberfläche befindlichen Halbleiteratomen, deren Bindungen zum Festkörper eventuell gelockert sind, und Atomen aus dem umgebenden Medium gebildet werden. Wenn nun die Dichte dieser Oberflächenmoleküle sich hinreichend schnell, d.h. mit einer Zeitkonstanten kleiner als 0,1 s, mit dem Potential ändert, so sollten diese Änderungen bei Effektmodulation die Beobachtung von Absorptionsbändern im IR-Spektrum bei den charakteristischen Frequenzen dieser Moleküle ermöglichen.