

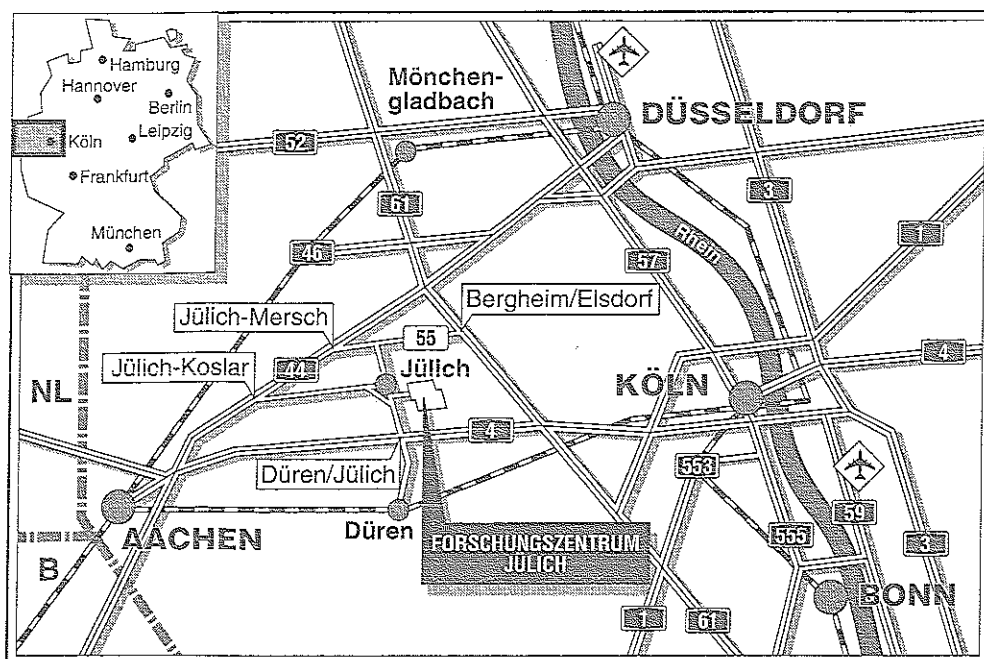
*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Adsorbat-induzierte
Oberflächenspannungen**

Dirk Sander

Handwritten text at the top of the page, possibly a header or title, written in cursive script.

Main body of handwritten text, consisting of several lines of cursive script. The text is mostly illegible due to fading and the cursive style.



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2572

ISSN 0366-0885

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2572

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

1. The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the world, and the role of the world in the development of the human race. It is stated that the world is a vast and complex system, and that the study of its history is essential for understanding the present and the future. The author argues that the world is a dynamic and ever-changing entity, and that the study of its history is a continuous process. The paper also discusses the role of the world in the development of the human race, and the importance of the study of the world in the development of the human race.

2. The second part of the paper discusses the importance of the study of the history of the world, and the role of the world in the development of the human race. It is stated that the world is a vast and complex system, and that the study of its history is essential for understanding the present and the future. The author argues that the world is a dynamic and ever-changing entity, and that the study of its history is a continuous process. The paper also discusses the role of the world in the development of the human race, and the importance of the study of the world in the development of the human race.

3. The third part of the paper discusses the importance of the study of the history of the world, and the role of the world in the development of the human race. It is stated that the world is a vast and complex system, and that the study of its history is essential for understanding the present and the future. The author argues that the world is a dynamic and ever-changing entity, and that the study of its history is a continuous process. The paper also discusses the role of the world in the development of the human race, and the importance of the study of the world in the development of the human race.

Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen

Dirk Sander

Handwritten text, possibly a signature or name, located in the center of the page.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a date or additional notes.

Abstract

A cantilever bending experiment has been set up to study adsorbate-induced surface stress on silicon and nickel single crystal samples. The adsorbate-induced bending of the substrate is detected using a very sensitive capacitance method. The resolution of the stress measurements was ± 20 dyn/cm and ± 100 dyn/cm, on 0.3 mm thick Si- and Ni-samples, respectively.

Oxygen-induced surface stress on Si(111) and Si(100) has been investigated for substrate temperatures ranging from 300 K to 700 K. As a result of the breaking of the Si-Si bonds and the formation of Si-O-Si bonds, both surfaces exhibit a measurable stress. A linear stress vs. coverage dependence is found. The oxygen-induced surface stress on silicon is independent of the adsorption temperature. A monolayer coverage on Si(111) causes a considerable compressive stress of -7000 ± 980 dyn/cm, whereas the same oxygen coverage on Si(100) induces a small tensile stress of 260 ± 40 dyn/cm. The experimental results are in decent agreement with a simple cluster calculation using a valence-bond model. Thus, the different stress behavior can be attributed to differences in the local geometric structures of the O-Si(111) and the O-Si(100) clusters.

Homoepitaxy on Si(100) has been studied to derive an experimental value for the anisotropy of the surface stress tensor of the Si(100)- 1×2 surface. As it was not possible to prepare a stable single domain 1×2 -reconstruction, no experimental value for the anisotropic surface stress tensor can be given.

Surface stress induced by the adsorption of sulfur, oxygen and carbon on Ni(100) has been determined. As a result of strong adsorbate-substrate interactions, these strongly chemisorbed systems induce a considerable compressive surface stress. The $c(2 \times 2)$ -structures of sulfur, oxygen, and carbon cause a surface stress of -6000 ± 920 dyn/cm, -7500 ± 1050 dyn/cm, and -8500 ± 1190 dyn/cm, respectively. The experimental results are discussed with regard to Rayleigh wave dispersion data obtained by electron energy loss spectroscopy. The magnitude of the oxygen- and carbon-induced surface stress is in agreement with total-energy calculations by J.E. Müller et al., whereas the stress induced by sulfur is surprisingly high. It is proposed that for S/Ni(100) a considerable contribution to the adsorbate-induced surface stress arises from a direct, repulsive adsorbate-adsorbate interaction. The results on C/Ni(100) support the concept of surface stress as the driving force for surface reconstruction.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelles	5
2.1 Methoden zur Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen	5
2.2 Kapazitive Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen	7
2.3 Die UHV-Kammer und die Probenschleuse	16
3. Sauerstoff-induzierte Oberflächenspannungen auf Silizium	21
3.1 Einleitung	21
3.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung	23
Bestimmung der Adsorbatbedeckung	24
Durchführung der Spannungsmessungen	26
3.3 Ergebnisse und Diskussion	27
3.4 Zusammenfassung	35
4. Die anisotrope Oberflächenspannung von Si(100)-1x2	37
4.1 Einleitung	37
4.2 Homoepitaxie auf Si(100)	41
4.3 Zusammenfassung	48
5. Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen auf Ni(100)	49
5.1 Einleitung	49
5.2 Experimentelles	51
5.3 Ergebnisse der Spannungsmessungen auf Ni(100)	57
5.4 Diskussion der Ergebnisse	60
O- und C-induzierte Oberflächenspannungen im Modell von Müller et al.	62

O- und S-induzierte Oberflächenspannungen im Modell von Rahman et al.	64
S-induzierte Oberflächenspannungen und direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen	66
Anmerkungen zum nichtlinearen Verlauf der Spannungs-Be-deckungskurven	67
5.5 Zusammenfassung	68
6. Zusammenfassung und Ausblick	69
Literaturverzeichnis	73

1. Einleitung

Das Konzept der Oberflächenspannungen hat in der Festkörperphysik zur Beschreibung zahlreicher oberflächenphysikalischer Phänomene eine große Bedeutung. So werden zum Beispiel Anomalien in Phononen-Dispersionskurven von reinen /1,2/ und Adsorbat-bedeckten Metalloberflächen /3,4,5/ häufig mit Modellen beschrieben, die beträchtliche mechanische Spannungen in der Oberfläche des Substrats postulieren. Der Abbau von Oberflächenspannungen ist in Modellen zu gitterdynamischen Rechnungen als treibende Kraft für die Rekonstruktion reiner /2/ und Adsorbat-bedeckter /5/ Oberflächen angegeben worden. Der enge Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenrekonstruktion ist auch experimentell gefunden worden. Eine anisotrope Oberflächenspannung kann durch eine Verbiegung eines Substrats erzeugt werden. Diese externen Oberflächenspannungen führen bei einer (1x2)-rekonstruierten Si(100)-Probe, die zwei zueinander senkrecht stehenden Rekonstruktionsdomänen hat, zu einer Vergrößerung einer Rekonstruktionsdomäne auf Kosten der anderen /6/. Die Wechselwirkung von extern induzierten Oberflächenspannungen mit der intrinsischen Oberflächenspannung der (1x2)-Rekonstruktion ist von Mo und Lagally ausgenutzt worden, um große Bereiche ein-domäniger Rekonstruktion auf der Si(100)-Fläche zu erzeugen /7/.

Die Oberflächenspannung ist ein zentraler Begriff in der thermodynamischen Beschreibung von Festkörperoberflächen. Die Theorie der Oberflächenspannung des Festkörpers zeigt /8-11/, daß die Oberflächenspannung $g_{\alpha\beta}$ ein Tensor 2. Stufe ist, der aus der Ableitung der spezifischen freien Oberflächenenergie γ nach der Dehnung $\epsilon_{\alpha\beta}$ der Oberfläche berechnet wird:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{A^{-1} \partial(\gamma A)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \quad (1.1)$$

Hier ist $\delta_{\alpha\beta}$ das Kronecker-Symbol ($\delta_{\alpha\beta} = 1$ für $\alpha = \beta$, $\delta_{\alpha\beta} = 0$ für $\alpha \neq \beta$). A beschreibt die Größe der Oberflächeneinheit zelle, die Indizes α und β geben zwei Richtungen auf der Oberfläche an. Messungen der Oberflächenspannung liefern somit Informationen über die freie Oberflächenenergie bzw. die Abhängigkeit der freien

Oberflächenenergie vom Dehnungszustand der Oberfläche. Die Vorstellung von der physikalischen Bedeutung der Oberflächenspannung ist häufig durch eine Assoziation zum Spezialfall der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten verfälscht. Bei Flüssigkeiten ist die spezifische freie Oberflächenenergie γ vom Dehnungszustand der Oberfläche unabhängig, die Ableitung $\partial\gamma/\partial\epsilon_{\alpha\beta}$ ist null und es folgt die nur bei Flüssigkeiten geltende Gleichheit von Oberflächenspannung und Oberflächenenergie. Der physikalische Grund für das Verschwinden des zweiten Terms in Gleichung (1.1) ist das Fehlen von Schubspannungen bei Flüssigkeiten im Gegensatz zu Festkörpern. Ein Flüssigkeitsfilm reagiert auf Dehnungen seiner Oberfläche mit einem Transport von Molekülen aus dem Volumen an die Oberfläche. Die mikroskopische Struktur einer Flüssigkeitsoberfläche wird bei einer Oberflächenvergrößerung nicht verändert, daher ist die spezifische freie Oberflächenenergie γ unabhängig von der Dehnung $\epsilon_{\alpha\beta}$.

Die übliche Vorzeichenregelung für Oberflächenspannungen ordnet Zugspannungen einen positiven Wert von $g_{\alpha\beta}$ zu, während Druckspannungen mit einem negativen Wert von $g_{\alpha\beta}$ beschrieben werden /12/. Die anschauliche Interpretation dieser Konvention ist, daß Zugspannungen eine Kontraktion der Oberfläche energetisch begünstigen. Für Druckspannungen folgt entsprechend eine Verminderung der Oberflächenenergie bei einer Vergrößerung der Oberfläche.

Obwohl die Oberflächenspannung ein wichtiges Konzept in der Festkörperphysik ist, gibt es nur wenige Experimente, die die Oberflächenspannung *direkt* bestimmen. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment werden Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen gemessen. Dabei wird der Spannungszustand der reinen Substratfläche mit dem Spannungszustand der Adsorbat-bedeckten Substratfläche verglichen. Die Adsorbat-induzierte Veränderung des Spannungszustandes der Oberfläche wird ausschließlich dem zweiten Term $\partial\gamma/\partial\epsilon_{\alpha\beta}$ in Gleichung (1.1) zugeordnet, eine Bestimmung der freien Oberflächenenergie γ ist hier nicht möglich. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der spezifischen freien Oberflächenenergie γ sind von Linford beschrieben worden /10/.

Die Energie einer gedehnten Oberfläche $E(\epsilon_{\alpha\beta})$ kann in erster Näherung als Summe aus der Energie einer ungedehnten Oberfläche $E(0)$ und dem Produkt aus Spannungstensor $g_{\alpha\beta}$ mit dem Dehnungstensor $\epsilon_{\alpha\beta}$ beschrieben werden /13/:

$$E(\epsilon_{\alpha\beta}) = E(0) + g_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \quad (1.2)$$

Hier beschreibt E die Energie pro Oberflächeneinheit. Dieser Zusammenhang wird in Rechnungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung ausgenutzt. Die Oberflächenspannung wird aus der Energiedifferenz von gedehnter und ungedehnter Oberfläche berechnet /14/:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{E(\epsilon_{\alpha\beta}) - E(0)}{\epsilon_{\alpha\beta}} \quad (1.3)$$

Dieser Ansatz ermöglicht es, experimentell bestimmte Werte von $g_{\alpha\beta}$ mit Energieberechnungen entsprechender Adsorbat-Substrat-Komplexe zu vergleichen. In Abschnitt 3.3 werden solche Rechnungen für ein einfaches Adsorptions-Modell vorgestellt.

Das Ziel dieser Arbeit ist, Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen *direkt* zu messen. Ein Vergleich der experimentell gefundenen Werte der Oberflächenspannung mit Vorhersagen von Modellrechnungen ermöglicht es, das bis jetzt im wesentlichen auf indirekten Ergebnissen basierende Konzept der Oberflächenspannung auf seine tatsächliche Bedeutung für Adsorptions- und Rekonstruktionsprozesse zu überprüfen. Die hier vorgestellten Spannungsmessungen wurden auf Silizium- und Nickelproben durchgeführt. Siliziumproben sind ideale Substrate, da aus üblichen Si-Wafern sehr leicht für Spannungsmessungen geeignete Proben geschnitten werden können. Für die Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen auf Metalloberflächen wurde die Ni(100)-Fläche ausgewählt. Eine Vielzahl von Adsorbaten ist mit nahezu allen Methoden der Oberflächenphysik auf dieser Fläche untersucht worden, und die Verfahren zur Probenpräparation und zur Adsorbat-Schicht-Herstellung sind gut bekannt.

Im folgenden Kapitel werden experimentelle Methoden zur Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen vorgestellt. Meßidee, Versuchsaufbau und Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer werden beschrieben, Empfindlichkeit und Genauigkeit der Spannungsmessung werden angegeben.

Im dritten Kapitel werden die Ergebnisse der Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen auf Si(111)- und Si(100)-Proben diskutiert. Die Ergebnisse werden mit Rechnungen zu einem Valenzkraft-Modell der entsprechenden Silizium-Sauerstoff-Cluster verglichen.

Das vierte Kapitel beschreibt die Möglichkeit, die Anisotropie des Oberflächen-Spannungstensors der (1x2)-rekonstruierten Si(100)-Fläche experimentell zu bestimmen.

Die von den Adsorbaten Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff auf der Ni(100)-Fläche induzierten Oberflächenspannungen werden im fünften Kapitel diskutiert. Diese Adsorbat-Substrat-Kombinationen sind bereits eingehend mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht worden. Gitterdynamische Rechnungen und Gesamtenergierechnungen sind für diese Systeme durchgeführt worden, die dabei vorhergesagten Oberflächenspannungen werden mit den experimentell bestimmten Oberflächenspannungen verglichen.

Die Ergebnisse der Arbeit werden im sechsten Kapitel zusammengefaßt. Dort werden Modifikationen des Versuchsaufbaus vorgeschlagen, um die Meßmethode zu verbessern.

2. Experimentelles

2.1 Methoden zur Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen

Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen können für bestimmte Adsorbat-Substrat-Kombinationen Werte von einigen 1000 dyn/cm erreichen. Diese Größenordnung der Oberflächenspannung ist schon vor einigen Jahren - vor der Verfügbarkeit direkter experimenteller Meßmethoden der Oberflächenspannung - von Müller et al. in einer theoretischen Arbeit zur Erklärung von Adsorbat-induzierten Phononen-Anomalien auf der Ni(100)-Fläche vorgeschlagen worden /5/. Müller et al. geben für die Sauerstoff-Adsorption eine kompressive Oberflächenspannung von -7580 dyn/cm an. Die Adsorption von Kohlenstoff auf Ni(100) induziert nach Müller et al. noch größeren Oberflächenspannungen, die eine Rekonstruktion der Ni(100)-Fläche verursachen. Diese theoretischen Vorhersagen konnten hier experimentell bestätigt werden. Die zugehörigen Experimente werden in Kapitel 5 diskutiert.

Oberflächenspannungen dieser Größe führen jedoch nicht nur zu Veränderungen in der Oberfläche des Substrats, sondern sie sind in der Lage, Substrate mit makroskopischen Dicken von 0,3 mm zu verbiegen. Aus der gemessenen Verbiegung kann die in der Oberfläche herrschende Spannung bestimmt werden. Die Verbiegung des Substrats wird durch den Krümmungsradius R beschrieben, die Oberflächenspannung σ wird mit der Formel von Stoney /15/ berechnet:

$$\sigma = \frac{Et^2}{6R(1-\nu)} \quad (2.1)$$

Hier ist t die Substratdicke, E der Elastizitätsmodul und ν die Poisson'sche Zahl des Substrats. Die Gültigkeit dieser Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung aus einer Messung des Krümmungsradius ist von mehreren Autoren /16-18/ diskutiert worden. Stoney's Formel ist nach diesen Arbeiten ohne weitere Korrekturen anwendbar, solange die vom Adsorptionsprozeß modifizierte Schichtdicke d , bzw. die Adsorbatschichtdicke selbst, nicht mehr als einige % der Substratdicke t ausmacht. Diese

Bedingung ist hier stets erfüllt; die kritische Schichtdicke d beträgt maximal einige Å, während das Substrat 0,3 mm dick ist.

In der folgenden Tabelle sind die elastischen Konstanten der in dieser Arbeit verwendeten Silizium- und Nickel-Proben zusammengefaßt:

Elastischen Konstanten nach Brantley /19/	Si(111)	Si(100)	Ni(100)
$E/(1-\nu)$ in dyn/cm ²	$2,292 \cdot 10^{12}$	$1,807 \cdot 10^{12}$	$2,214 \cdot 10^{12}$

Die Größe des Krümmungsradius R kann mit den folgenden Werten für die Adsorption von Sauerstoff auf Ni(100) abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned}
 \sigma &= -7600 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \\
 \frac{E}{1-\nu} &= 2,214 \cdot 10^{12} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \\
 t &= 0,3 \text{ mm} \\
 -R &= -437 \text{ m}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Für die Messung der Oberflächenspannung als Funktion der Adsorbatbedeckung ist somit eine Empfindlichkeit in der Bestimmung des Krümmungsradius von einigen Kilometern notwendig. Dieses geforderte Auflösungsvermögen kann mit optischen und kapazitiven Meßmethoden erreicht werden.

Die optischen Meßmethoden sind in den Arbeiten von Schell-Sorokin et al. /20/ und Martinez et al. /21/ beschrieben. Das Meßprinzip ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Ein Strahlteiler spaltet einen Laserstrahl in zwei Teilstrahlen auf, die auf der Probe 8 mm voneinander entfernt auftreffen und reflektiert werden. Mit zwei Spiegeln werden die beiden Teilstrahlen auf die Quadranten A-B und C-D des Quadranten-Photodetektors abgebildet. Der Photodetektor ist 1,35 m von der Probe entfernt. Der obere Laserstrahl trifft die Probe nahe der Einspannstelle und dient als Referenzstrahl, der untere Laserstrahl ist der Signalstrahl, und nur er wird bei einer Verbiegung der Probe abgelenkt. Mit einer *Lock-In*-Technik wird die Differenz der Signalstärken von A-B gegen C-D

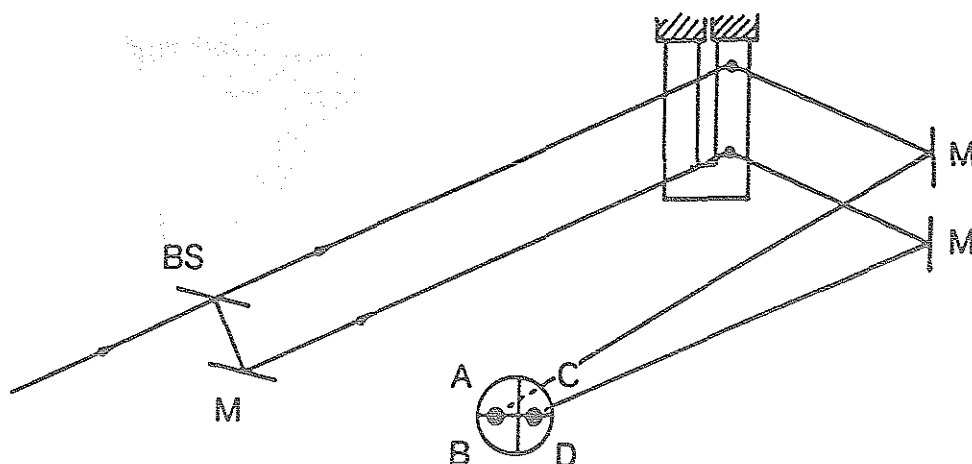


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus aus [20]. M: Spiegel, BS: Strahlteiler, A-B-C-D: 4-Quadranten-Photodetektor. Zum Funktionsprinzip siehe Text.

gemessen, der Krümmungsradius der Probe kann berechnet werden. In beiden oben genannten Arbeiten werden Proben von nur 0,1 mm Dicke benutzt, und der Aufbau erfolgt in einer schwingungsgedämpften Ultrahochvakuum-Kammer (UHV-Kammer). Trotz der sehr dünnen Proben und der Schwingungsdämpfung haben die Autoren nur Auflösungen von 90 dyn/cm erreicht. Die im folgenden beschriebene kapazitive Meßmethode erreicht mit 3-mal dickeren Proben und ohne Schwingungsdämpfung in der Regel bessere, mindestens vergleichbare Auflösungen in der Spannungsmessung.

2.2 Kapazitive Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen

Bei der kapazitiven Meßmethode bildet das Substrat mit dem Substrathalter einen Plattenkondensator. Der Aufbau ermöglicht ein Verbiegen des einseitig eingespannten Substrats. Der Krümmungsradius des Substrats wird aus der Abstandsänderung der Kondensatorplatten über die Kapazitätsänderung bestimmt.

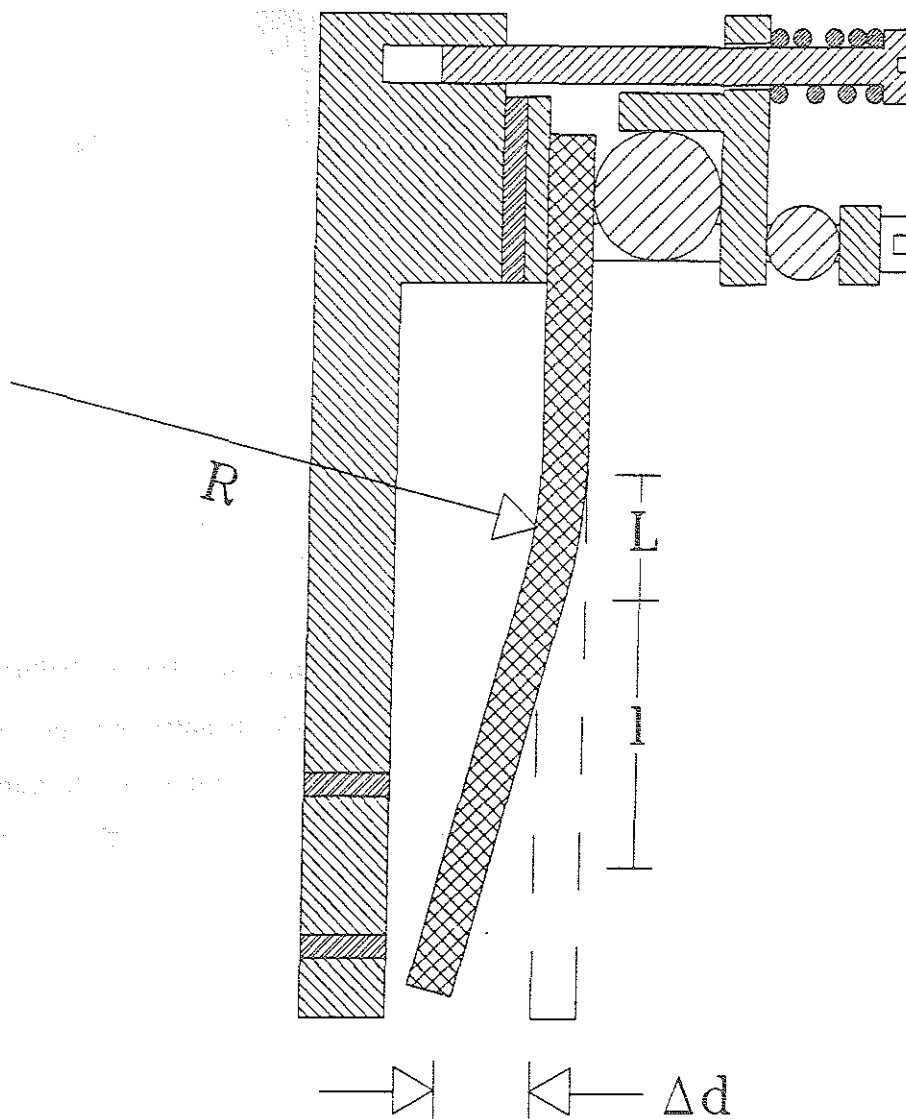


Abb. 2.2 Schemazeichnung des Substrathalters. R : Krümmungsradius, L : Länge des begasteten Bereichs, l : Abstand Ende des begasteten Bereichs - Mitte der Elektrode, Δd : Abstandsänderung.

Die Meßidee des realisierten Versuchsaufbaus wird in der Literatur als Biegebalkenmethode bezeichnet. Das rechteckige Substrat mit den Abmessungen 60 mm lang, 10 mm breit und ca. 0,3 mm dick ist nur an seinem oberen Ende an den Substrathalter angepreßt. Das unter Ende des Substrats hängt frei. Eine schematische Darstellung des Substrathalters ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Anpreßvorrichtung, nach einer Idee von Buck /22/, soll einen konstanten Anpreßdruck in einem weiten Temperaturbereich des Substrathalter gewährleisten. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Vorrichtung sei auf die Originalliteratur verwiesen /22/. Der Substrathalter besitzt in seinem unteren Teil eine elektrisch isoliert eingelassene Elektrode. Diese Elektrode bildet mit dem

gegenüberliegendem Substrat, das ebenfalls elektrisch isoliert gegen den Substrathalter ist, einen Plattenkondensator. Der typische Plattenabstand zwischen Elektrode und Substrat beträgt ca. 0,2 mm. Bei der Messung Adsorbat-induzierter Oberflächenspannungen wird nur ein kleiner Bereich der Länge L des Substrats mit dem Adsorbat belegt. Nur in diesem Bereich der Probe verursachen die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen eine Verbiegung des Substrats. Das untere Ende des Substrats dient als Zeiger und setzt die Krümmung des Substrats in eine Abstandsänderung Δd des Plattenkondensators um. Diese Plattenabstandsänderung führt zu einer Kapazitätsänderung, die mit einer vollautomatischen Kapazitätsmeßbrücke /23/ hochgenau gemessen werden kann. Der leicht abgeänderte Probenhalter für den Nickel-Kristall ist in Abschnitt 5.1 beschrieben.

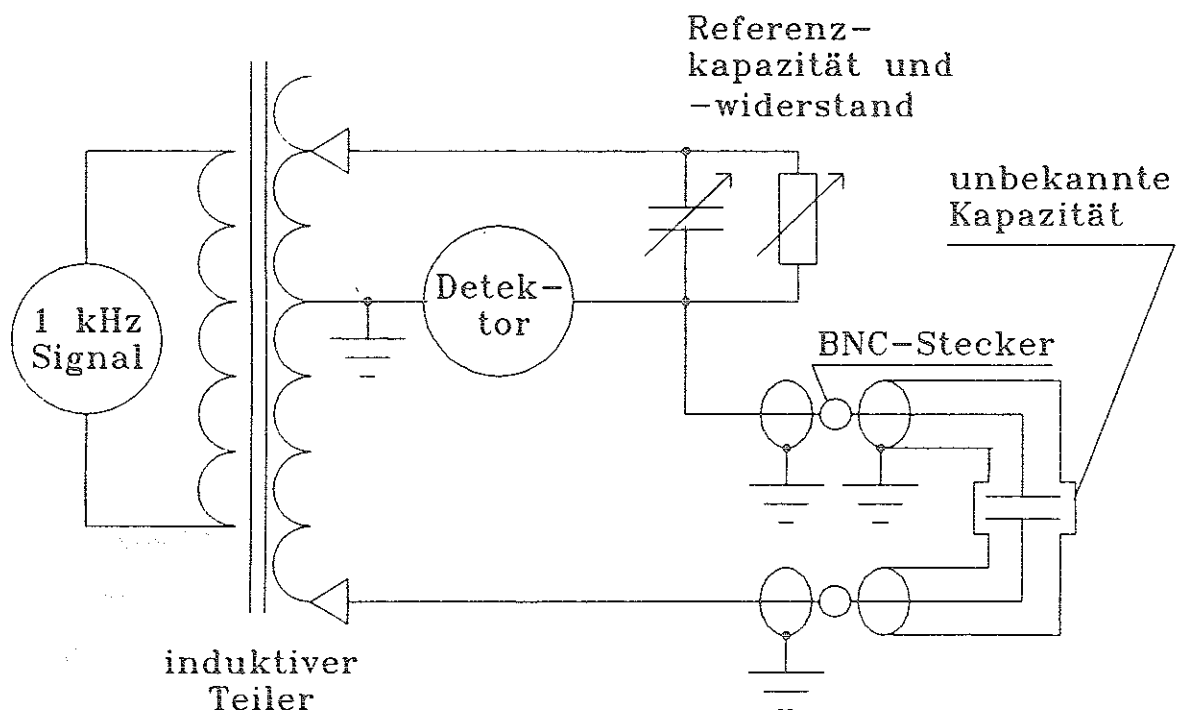


Abb. 2.3 Prinzipschaltbild der 3-Punkt Meßmethode. Die Meßbrücke arbeitet mit 1 kHz und einer Amplitude von 15 V_{p-p}.

Die Kapazitätsmeßbrücke wendet die Dreipunkt-Meßmethode an, die Zuleitungen zu der Elektrode und dem Substrat erfolgen erdfrei. Als Zuleitung zu den Elektroden wird UHV-taugliches abgeschirmtes Koaxialkabel verwendet. Die Abschirmungen der Koaxialkabel werden isoliert gegen Masse aus der UHV-Kammer herausgeführt und außerhalb der UHV-Kammer an einem Punkt auf Masse gelegt. Impedanzen zwischen

Innenleitern und Erde beeinflussen das Meßergebnis nicht. Die Verwendung abgeschirmter Zuleitungen zur Elektrode und zum Substrat - auch im Innern der UHV-Kammer - ist notwendig, um eine direkte "Sichtverbindung" unter den Innenleitern der Zuleitungen zu verhindern. Solche direkten "Sichtkapazitäten" verfälschten das Meßergebnis. In Abb. 2.3 ist ein Prinzipschaltbild der Meßanordnung angegeben. Die Kapazitätsmeßbrücke gleicht vollautomatisch die Abgriffe am induktiven Teiler und Referenzkapazität und -widerstand so ab, daß keine Spannung vom Detektor gemessen wird. Kapazität und Verlust der unbekannten Kapazität werden angegeben. Um Streukapazitäten klein zu halten, ist der Spalt zwischen Elektrode und umgebendem Substrathalter nur 25 μm breit. Als Isolationsmaterial zwischen Elektrode und Substrathalter werden dünnste Glimmer-Streifen verwendet.

Der Zusammenhang zwischen Kapazitätsänderung und Oberflächenspannung ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{Et^2}{6R(1-\nu)} \\ &= \frac{Et^2}{6(1-\nu)} \frac{\Delta d}{\frac{L^2}{2} + Ll} \\ &= \frac{-Et^2}{6(1-\nu)} \frac{\epsilon_0 A}{\frac{L^2}{2} + Ll} \frac{\Delta C}{C_0^2}\end{aligned}\quad (2.3)$$

Hier bezeichnet Δd die Plattenabstandsänderung infolge der Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen, ΔC ist die gemessene Kapazitätsänderung, C_0 ist die Anfangskapazität vor der Adsorption und A steht für die Elektrodenfläche ($r_{\text{Elektrode}} = 4 \text{ mm}$). Je größer die Anfangskapazität ist, desto kleinere Spannungsänderungen können nachgewiesen werden. Die Größenordnung der auftretenden Abstandsänderungen und der damit verbundenen Kapazitätsänderungen werden für das Beispiel der Sauerstoff-Adsorption auf Ni(100) angegeben:

$$\begin{aligned}
\sigma &= -7600 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \\
R &= -437 \text{ m} \\
\Delta d &= 490 \text{ nm} \\
C_0 &= 1 \text{ pF} \\
\Delta C &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ pF}
\end{aligned}
\tag{2.4}$$

Dieses Beispiel der Sauerstoffadsorption liefert gewaltige Effekte, die weit oberhalb der Nachweisgrenze des Aufbaus liegen. Die Kapazitätsmeßbrücke hat ein Auflösungsvermögen von 10^{-7} pF, dies entspricht einer Nachweisgrenze für Abstandsänderungen von 0,5 Å bei einer Anfangskapazität von 1 pF. Krümmungsradien von über 4000 km bzw. Spannungsänderungen von 0,8 dyn/cm wären nachweisbar, wenn nicht das Rauschen der Kapazitätsmessung das nutzbare Auflösungsvermögen auf einige 10^{-6} pF heraufsetzte. Dieses Rauschen ist ausschließlich durch mechanische Erschütterungen des Versuchsaufbaus gegeben, wodurch das frei hängende Substrat in Schwingungen versetzt wird. Bei belüfteter UHV-Kammer sind die Kapazitätsmessungen praktisch rauschfrei, da in diesem Fall die Substratschwingungen effektiv von der Luft gedämpft werden.

Die Siliziumproben sind den aus Halteblech, Ni-Kristall und Zeigerblech zusammengesetzten Nickelproben (siehe Abb. 5.1) im Schwingungsverhalten überlegen. Der Abb. 2.4 entnimmt man ein Rauschen der Kapazitätsmessung während einer Spannungsmessung auf Silizium von weniger als $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ pF. Dieses Rauschen entspricht Schwankungen in der Oberflächenspannung von ± 7 dyn/cm. In Abb. 2.5 sind Kapazitätsmessungen an Ni(100)-Proben dargestellt. Das obere Bild in dieser Abbildung zeigt die Messungen mit einem schweren Zeigerblech aus 0,3 mm dicken Mo, während bei der unteren Messung ein leichtes Zeigerblech aus 0,05 mm dickem Mo verwendet wurde. Dadurch wird die Eigenfrequenz des Ni-Probenhalters so geändert, daß nun das Rauschen für den leichten Zeiger um einen Faktor 150 gegenüber dem schweren Zeiger auf $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ pF reduziert ist, dies entspricht Spannungsänderungen von ± 35 dyn/cm.

Bei der Umrechnung der gemessenen Kapazitätsänderung ΔC in eine Spannungsänderung $\Delta \sigma$ gehen die Größen L (Länge des begasten Bereichs) und l (Abstand zur Elektrodenmitte) ein. Die Länge L wird bei den Adsorptionsexperimenten mit Hilfe der

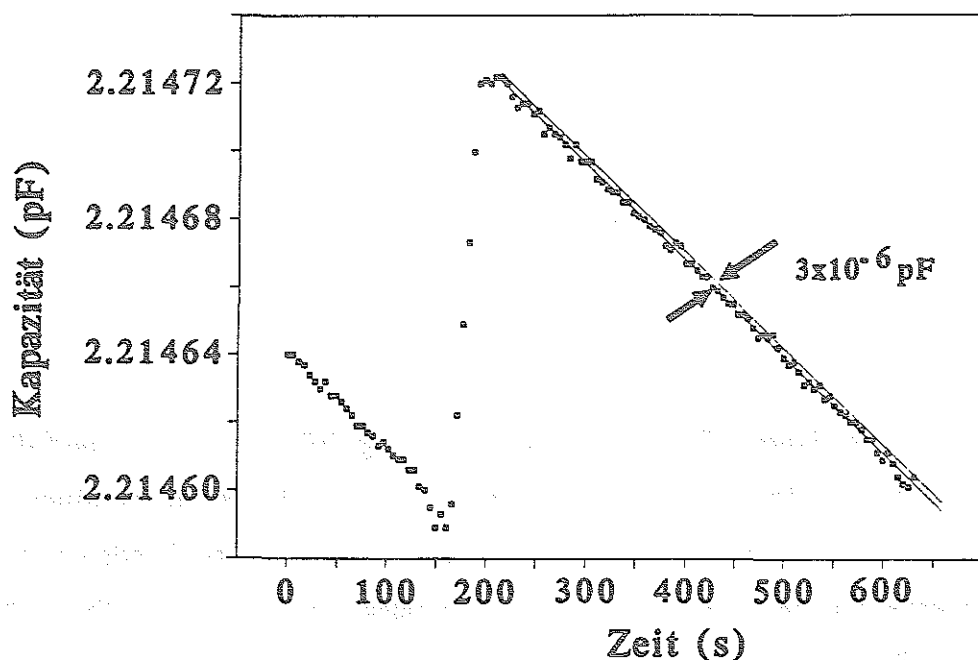


Abb. 2.4 Messung der Oberflächenspannung bei der Oxidation von Si(111) (Erklärung und Deutung siehe Kap. 3). Das Rauschen ist $< \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ pF}$.

Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) bestimmt. Hierzu wird das AES-Signal des Adsorbats an verschiedenen Positionen auf dem Substrat gemessen. Als effektive Begabungslänge L wurde 8 mm mit einer Obergrenze des Fehlers von $\pm 1 \text{ mm}$ gemessen. Dies ist die einzig relevante Fehlerquelle in der Berechnung von σ und führt zu einem relativen Fehler in der Berechnung der Oberflächenspannung von $\pm 14 \%$.

Bei der Adsorption von Gasen wird die Begrenzung der begasten Fläche durch die Verwendung eines Dosers mit einem Innendurchmesser von 9 mm, dessen Öffnung ca. 1 mm vor dem Substrat steht, näherungsweise erreicht. Der gesamte Rest des Substrats erfährt nur eine Begasung durch den Hintergrunddruckanstieg in der UHV-Kammer beim Einsatz des Dosers. Der Druckanstieg bei der Benutzung des Dosers liegt unmittelbar vor der Doseröffnung um einen Faktor von 10-30 über dem beobachteten Hintergrunddruckanstieg. Die Adsorbatbedeckung wurde in allen Experimenten mit der Auger-Elektronenspektroskopie bestimmt. Bei den Silizium-Epitaxie-Versuchen wurde die Begrenzung der Silizium-Adsorption auf einen Bereich der Länge L durch eine Blende dicht über der Substratoberfläche erreicht. Die Beschränkung der Adsorption auf einen Bereich der Länge L wird zusätzlich von der Substratpräparation im UHV unterstützt. Die Siliziumproben wurden ausschließlich durch Strahlungsheizung

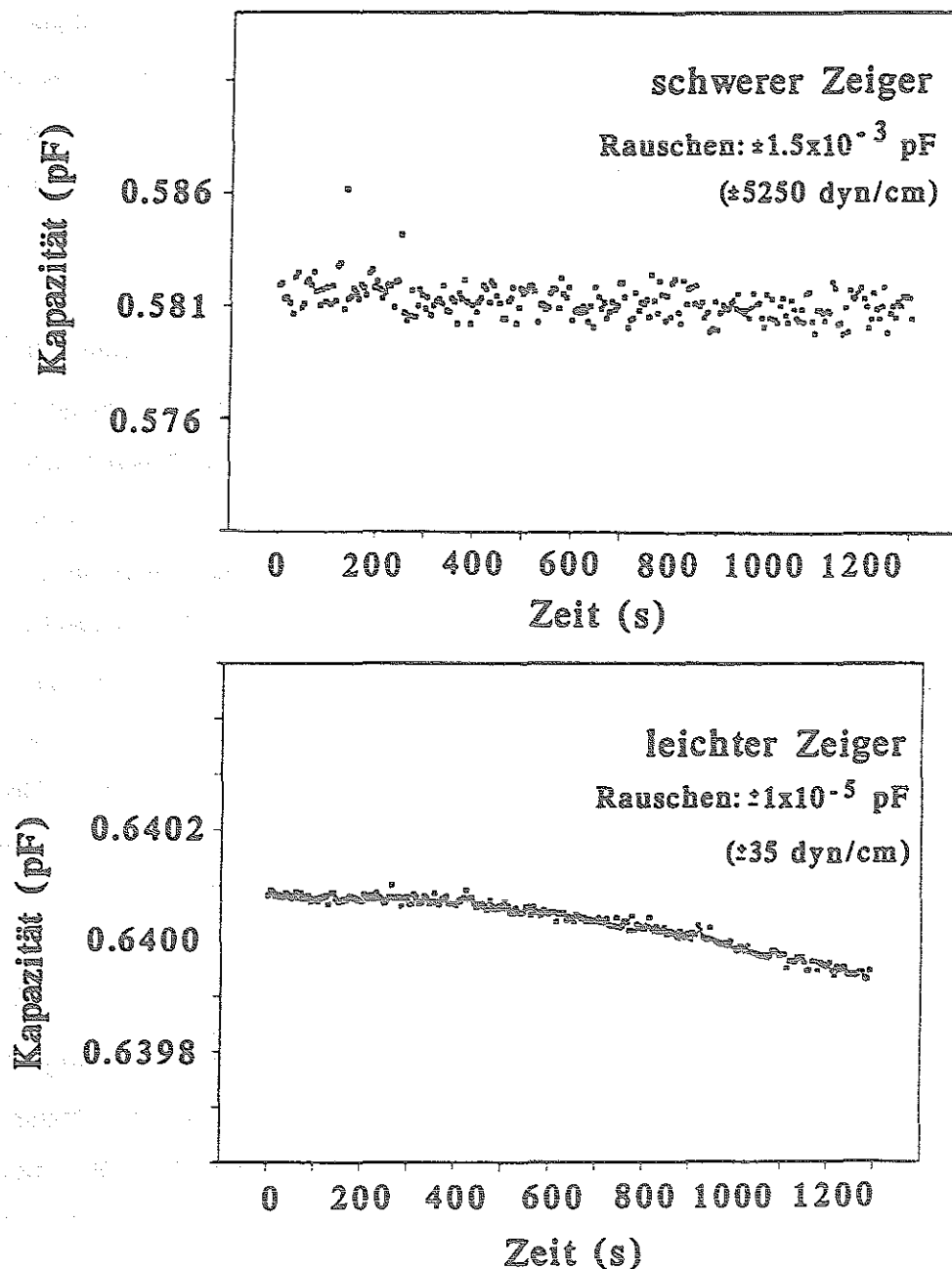


Abb. 2.5 Rauschverhalten der Ni-Proben. Das obere Bild zeigt Vorversuche mit einem schweren Zeigerblech, beim unteren Bild wird ein leichtes Zeigerblech verwendet. Man beachte die unterschiedlichen y-Skalen.

einer Wolfram-Heizwendel im UHV gereinigt. Die Heizleistung konnte so gewählt werden, daß nur eine Länge L auf dem Substrat die notwendige Reinigungstemperatur von 1000°C erreichte. Bei den Siliziumproben waren nach einem solchen Aufheizvorgang Bereiche der Länge L auf der Vorder- und Rückseite des Substrats sauber und für die nachfolgenden Adsorptionsmessungen gleichwertig. Der Effekt der in diesem Fall

möglichen Rückseitenbegasung auf das Spannungsverhalten des Substrats wird am Ende von Abschnitt 3.3 (Sauerstoff auf Si(111)) beschrieben. Die Siliziumoberfläche ober- und unterhalb des sauberen Bereichs besteht aus SiO_2 und ist für ein weiteres geringes Sauerstoffangebot aus dem Hintergrunddruckanstieg bei den Begasungsexperimenten in guter Näherung inert. Die gemessenen Spannungen lassen sich also dem sauberen Probenbereich der Länge L zuordnen.

Die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen auf Ni(100) lassen sich ausschließlich auf einen sauberen Probenbereich der Länge L auf der *Vorderseite* der Probe beschränken. Der Nickel-Kristall muß zur Reinigung im UHV mit Ionen beschossen werden. Das geschieht *nur* auf der Kristallvorderseite. Es wird daher davon ausgegangen, daß die Rückseite des Kristalls mit Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff so stark verunreinigt ist, daß es keinen Rückseitenbegasungseffekt gibt. Da der verwendete Ni-Kristall nur eine Länge von 15 mm hat, wird in diesem Fall der in Abb. 5.1 gezeigte Kristallhalter verwendet. Das obere Halteblech und das untere Zeigerblech aus Molybdän sind näherungsweise inert für die geringen Begasungen aus dem Hintergrunddruckanstieg während der Adsorptionsmessungen mit dem Doser. Nur der saubere Probenbereich der Kristallvorderseite - zwischen den Keramikhaltezy lindern - trägt zum Meßeffect bei.

Eine wesentliche Anforderung an den bis jetzt nur schematisch dargestellten Substrathalter ist die Möglichkeit, ihn mit Hilfe einer Probenschleuse von Atmosphärendruck in die UHV-Kammer zu transferieren. Abbildung 2.6 zeigt den Substrathalter (A) über der an der Manipulatorachse (6) befestigten Substrathaltergrundplatte (B). Mit dem Transfergestänge (7) wird der Substrathalter durch die Probenschleuse in die UHV-Kammer eingebracht. In der Übergabeposition wird die Substrathaltergrundplatte mit dem Manipulator nach oben gefahren, bis der Substrathalter in der Grundplatte einrastet und alle elektrischen Verbindungen geschlossen sind. Nun kann das Transfergestänge aus der UHV-Kammer zurückgezogen werden, und der Substrathalter ist mit dem Manipulator in der UHV-Kammer frei positionierbar. Die Verschiebungen von Substrathalter und Substrathaltergrundplatte sind durch Pfeile in Abb. 2.6 angedeutet. Alle elektrischen Kontakte werden durch CuBe-Federstreifen hergestellt. Für die Kontaktierung der Elektrode und des Substrats wurden Miniatur-Koaxial-Steckverbindungen (4) konstruiert, die eine massfreie Verbindung der Abschirmungen der Koaxialkabel

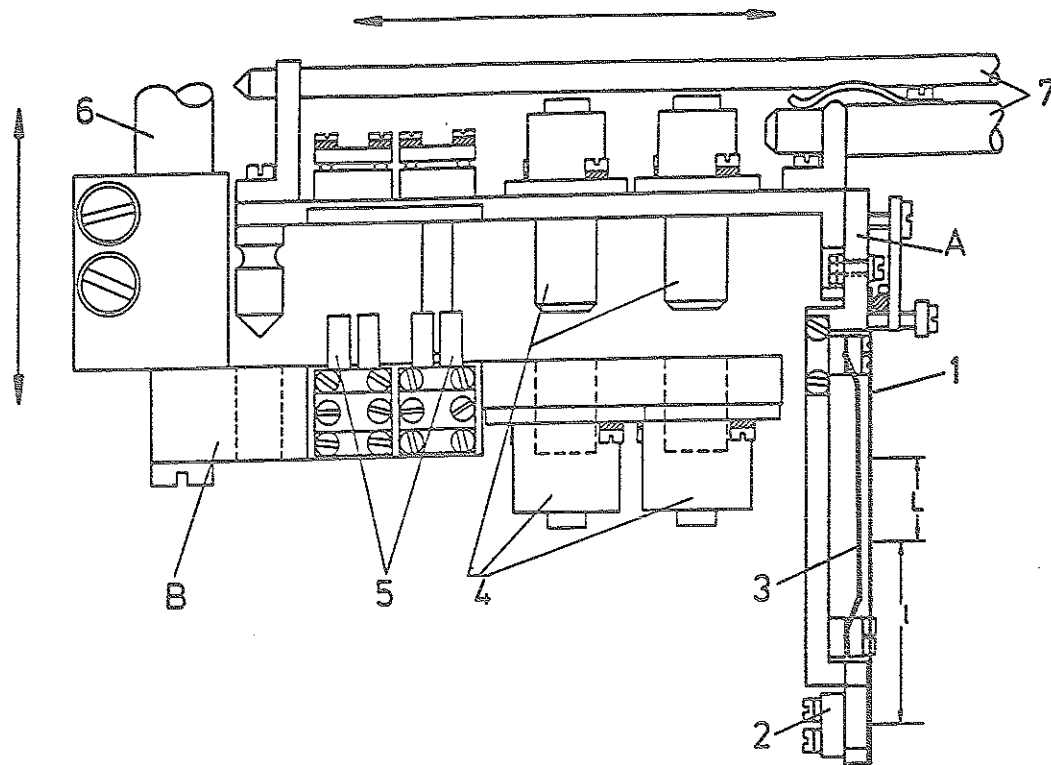


Abb. 2.6 Substrathalter(A) und Substrathaltergrundplatte(B). 1: Probe, 2: Elektrode, 3: W-Heizmäander, 4: Koaxial-Steckverbindungen, 5: CuBe-Federkontakte, 6: Manipulatorachse, 7: Transfergestänge.

ermöglichen. Die Zuleitungen zum NiCr-Ni-Thermoelement auf der Ni(100)-Probe erfolgen über modifizierte CuBe-Federkontakte. Um nicht an der Kontaktstelle zusätzliche Thermospannungen zwischen dem Thermoelement-Draht und dem Kontaktmaterial zu erzeugen, wurden auf den CuBe-Federn und den Kontaktstellen am Substrathalter NiCr- bzw. Ni-Metallplättchen festgeklemt, an denen die entsprechenden Thermodrähte direkt festgepunktet waren. Die benötigten Metallplättchen wurden aus NiCr-Ni-Thermoelement-Steckern gearbeitet.

Die Probenheizung (3) ist aus einem 0,4 mm dicken Wolfram-Draht mäanderförmig gewickelt und sitzt unmittelbar hinter der Probe. Mit einer Heizleistung von 300 W wurde eine Probentemperatur von 1100 °C erreicht, mit 10 Watt Heizleistung konnte die Probe auf 400 °C erwärmt werden. Adsorptionsuntersuchungen konnten im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 700 K durchgeführt werden. Bei höheren Temperaturen gaste der Substrathalter zu stark aus, der Druck in der UHV-Kammer stieg vom 10^{-10} mbar-Bereich in den mittleren 10^{-9} mbar-Bereich bei 800 K Probentem-

peratur an. Ein Druck im mittleren 10^{-9} mbar-Bereich ermöglicht keine saubere Probenpräparation mehr, da schon innerhalb von 15 Minuten die Probe durch Adsorption aus dem Restgas verunreinigt sein könnte.

Im folgenden Kapitel werden die UHV-Kammer und die Probenschleuse beschrieben.

2.3 Die UHV-Kammer und die Probenschleuse

Die Experimente wurden in einem UHV-Rezipienten, der mit einem Proben-Trans-

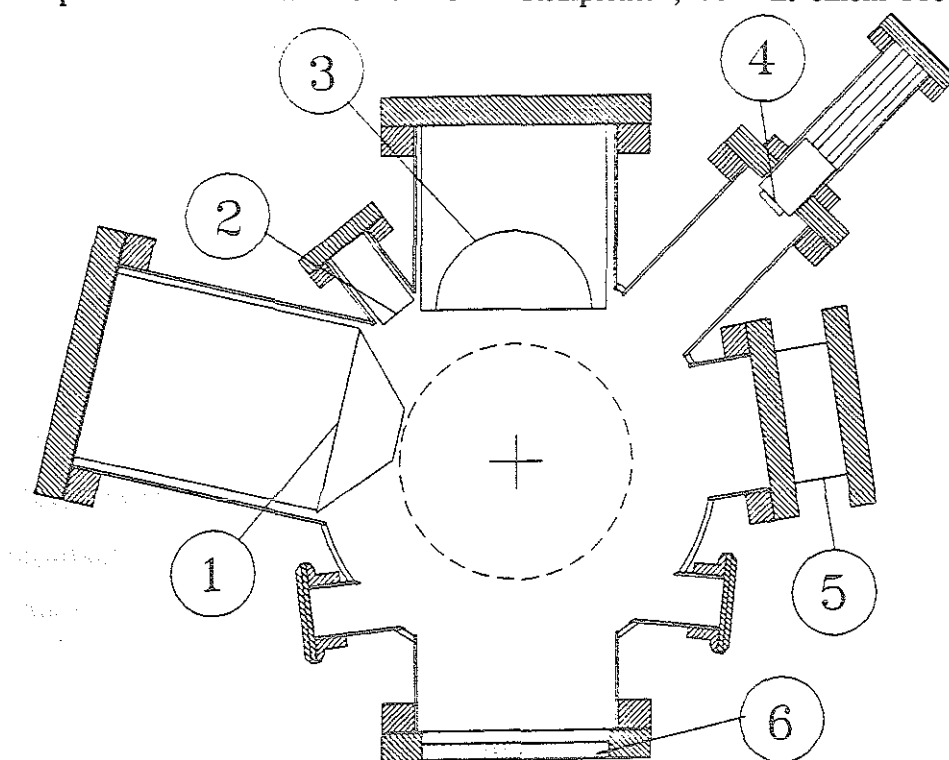


Abb. 2.7 Schnittzeichnung der UHV-Kammer. 1: CMA-Augerspektrometer, 2: Ionenkanone, 3: LEED-Optik, 4: Knudsenzelle, 5: Plattenventil zur Probenschleuse, 6: Fenster.

fersystem ausgestattet worden war, durchgeführt. Die Schnittzeichnung der UHV-Kammer in Abb. 2.7 zeigt die Anordnung der wichtigsten Komponenten der Apparatur.

Die Sauberkeit der Proben kann mit einem Auger-Elektronenspektrometer mit Zylinderanalysator (1) untersucht werden. Eine Ionenkanone (2) dient zur Reinigung der Nickel-Proben durch Ionenbeschuß mit Ne-Ionen (Ionenenergie: 2 keV, Proben-

strom: 1-2 μA). Die Struktur der reinen Probenoberfläche und die verschiedenen Adsorbatstrukturen können mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) abgebildet werden. Diese Untersuchungen ermöglicht eine 4-Gitter-LEED-Optik (3), das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm der LEED-Optik kann durch das LEED-Fenster (6) beobachtet werden. Für Aufdampfexperimente steht eine mit flüssigem Stickstoff kühlbare Knudsenzelle (4) zur Verfügung. Die gekaufte Knudsenzelle /24/ hielt den nötigen Ofentemperaturen von ca. 1400 °C, die zum Aufdampfen von Silizium benötigt werden, nicht stand. Der verwendete Bornitrid-Tiegel wurde bei diesen Temperaturen thermisch zersetzt und verursachte so einen hohen Stickstoff-Partialdruck in der Kammer während der Aufdampfversuche. Die Folge war eine dauerhafte Verunreinigung der Siliziumproben durch Siliziumnitrid-Bildung. Die Knudsenzelle wurde so modifiziert, daß ein Aufdampfen von Silizium unter sauberen UHV-Bedingungen möglich war. Hierzu wurde der in dem Kühlkörper steckende Bornitrid-Tiegel entfernt und durch einen Dampfguthalter aus Tantal ersetzt. Das Tantalblech (0.1 mm dick) wurde durch direkten Stromdurchgang (ca. 16 A) erhitzt und ermöglichte so ein sauberes Aufdampfen von Silizium. Die Aufdampfrate wurde mit einer drehbaren Schwingquarzwaage kontrolliert. Eine direkte Messung der Aufdampfrate in der Probenposition oder eine Kontrolle der Aufdampfrate während der Epitaxie - mit der Waage neben der Probe - konnte durchgeführt werden. Die Schwingquarzwaage und ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Kontrolle der Restgaszusammensetzung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 2.7 nicht dargestellt. Der Gaseinlaß in die UHV-Kammer erfolgt durch Dosierventile. Über ein 100 mm-Plattenventil (5) ist die weiter unten beschriebene Probenschleuse an den UHV-Rezipienten angeschlossen.

Die aufgebaute Probenschleuse besteht aus fünf Baugruppen (A: UHV-Drehdurchführung, B: Flansch für Kupplung, C: Halterohr für Gewindestange, D: Halterohr für Transportrohr, E: Probenwechselkammer), die in Abb. 2.8 im Längsschnitt dargestellt sind. Der Antrieb der Probenschleuse erfolgt über eine UHV-Drehdurchführung (1), deren Drehbewegung über eine Klauenkupplung (2) auf eine M-12 VA-Gewindestange (3) übertragen wird. Auf der Gewindestange sitzt eine CuBe-Transportmutter (4), die fest mit dem Transportrohr (5) verbunden ist. Das Transportrohr ist einseitig längsgeschlitzt, siehe Ausschnittsvergrößerung der Abb. 2.8, und wird von den Lagern

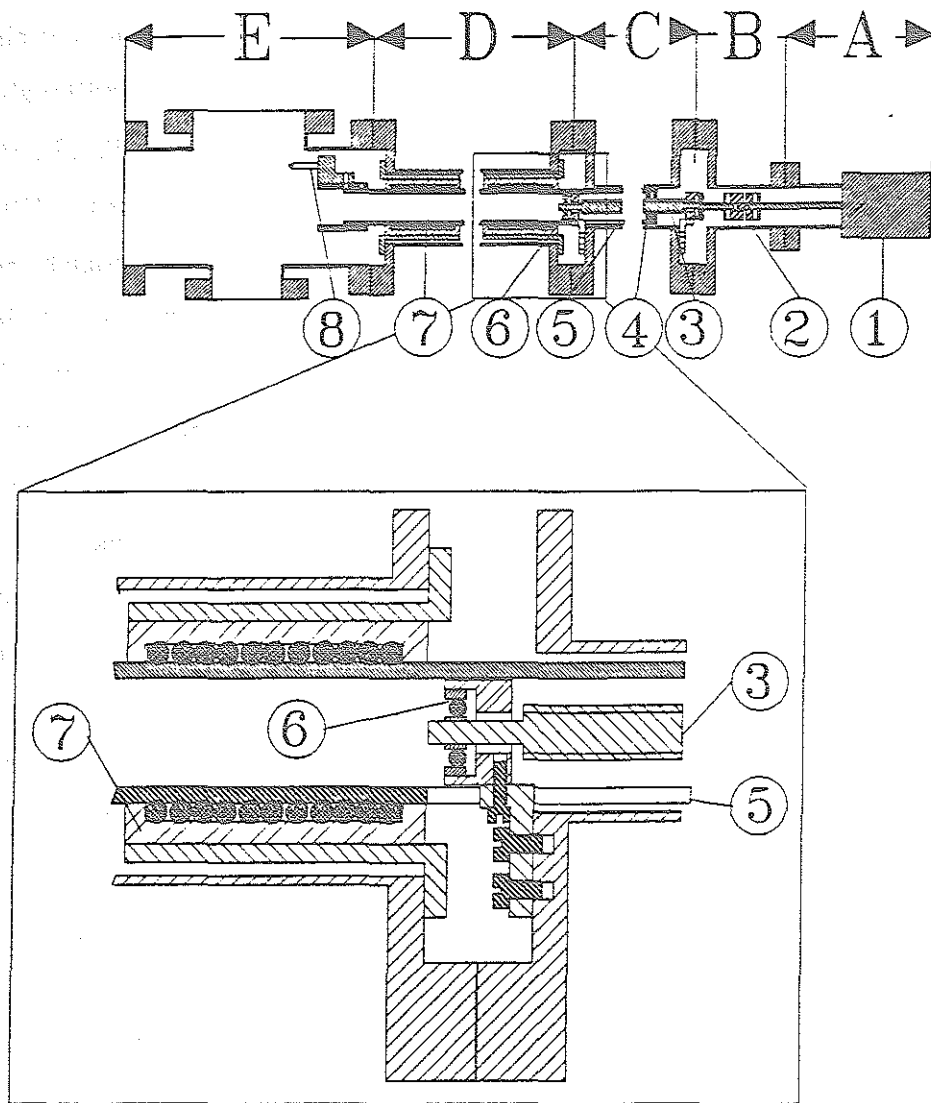


Abb. 2.8 Probenschleuse. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt Details der Lagerung von Gewindestange (3,6) und Transportrohr (5,7). Beschreibung siehe Text.

der Gewindestange an einer Drehung um die Längsachse gehindert. Diese Führung des Transportrohrs ermöglicht eine Umsetzung der Drehbewegung der Gewindestange in eine horizontale Verschiebung der Transportmutter und des Transportrohres. Der maximale Transportweg beträgt 35 cm. Ein leichtgängiger Antrieb der Probenschleuse ist durch den Einsatz von Kugellagern für die Halterung der Gewindestange (6) und die Verwendung von Kugelbüchsen (7) zur Führung des Transportrohres gewährleistet. Am Ende des Transportrohres sitzen die Transfergestänge (8), auf die der Substrathalter aufgesetzt wird.

Der Probenwechsel erfolgt über die Einführung des Substrathalters von oben in die Probenwechselkammer und das Aufschieben auf das Transfergestänge. Die Probenschleuse wird anschließend mit der am unteren Flansch der Probenwechselkammer angeschlossenen Turbo-Molekularpumpe evakuiert. Während des Abpumpens wird die Probenschleuse für mindestens eine Stunde auf 120 °C erwärmt, um nach dem Abkühlen einen möglichst geringen Druckanstieg in der Hauptkammer beim Schleusen der Probe zu erzielen. Nach 4-stündiger Abpumpen kann ein Probenwechsel bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Hauptkammer erfolgen. Der Schleusungsvorgang durch das am linken Flansch der Probenwechselkammer angeschlossene Plattenventil zur UHV-Kammer dauert nur wenige Minuten. Nach dem Schließen des Plattenventils fällt der Druck unmittelbar wieder in den unteren 10^{-10} mbar-Bereich.

Um einen guten Druck beim Probentransfer zu erreichen, mußten die beweglichen Komponenten der Probenschleuse (Gewindestange, Kugellager und Kugelbüchsen) in einem Ultraschallbad mit Aceton gründlich entfettet werden. Zur Schmierung wurde anschließend eine Aufschwemmung von Graphit-Pulver in Isopropanol auf die Reibungsflächen aufgetragen.

Die UHV-Kammer wird mit einer Ionen-Zerstäuber-Pumpe und einer Titan-Sublimationspumpe gepumpt. Nach sechs Stunden Ausheizen bei 250 °Celsius wird ein Druck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Das Restgas besteht fast ausschließlich aus H_2 , geringen Mengen H_2O und kleinsten Mengen CO.

3. Sauerstoff-induzierte Oberflächenspannungen auf Silizium

3.1 Einleitung

Die Untersuchung der Sauerstoff-Adsorption auf Si(111) und Si(100) mit der neuen Oberflächenspannungs-Meßmethode erschien als idealer Beginn, da die Oxidation von Silizium praktisch mit allen Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik untersucht worden ist und man daher genaue Modellvorstellungen über den Oxidationsprozeß auf atomarer Ebene hat. Ibach et al. /25/ haben die Ergebnisse verschiedener Autoren und die damit verbundenen Modelle der Siliziumoxidation zusammenfassend dargestellt. In ihrer schwingungsspektroskopischen Untersuchung /25/ wird folgendes Modell für die Anfangsphase der Oxidation von Silizium vorgestellt: Das Sauerstoffmolekül dissoziiert bei einer Adsorptionstemperatur von 700 K. Die Sauerstoffatome werden in Si-Si-Bindungen eingebaut. Vorhandene Si-Si-Bindungen werden so durch Si-O-Si-Bindungen ersetzt. Der Sauerstoff ist in einer sogenannten Brückenposition (zwischen den Siliziumatomen) gebunden. Die Sauerstoffatome sind auf der Si(111)-Fläche bei kleinen Begasungen nur zwischen Siliziumatomen der ersten und zweiten Siliziumschicht gebunden. Erst für höhere Begasungen erfolgt der Einbau von Sauerstoff auch zwischen Siliziumatomen der zweiten und dritten Schicht. Auf der Si(100)-Fläche dagegen werden Sauerstoffatome schon bei geringen Begasungen auch zwischen Atomen der zweiten und dritten Siliziumschicht eingebaut. Die im Gegensatz zur Si(111)-Fläche sehr offene Struktur der Si(100)-Fläche kann dieses unterschiedliche Oxidationsverhalten erklären. In Abb. 3.1 sind die beiden Siliziumflächen mit einem Sauerstoffatom in der Brückenposition dargestellt. Adsorptionsmessungen bei Zimmertemperatur weisen darauf hin, daß kleine Mengen Sauerstoff auch in einem molekularen Adsorptionszustand, zusätzlich zu dem in der Brückenposition gebundenen Sauerstoff, vorliegen /25/.

Die Oxidation verändert die Bindungsverhältnisse in der Siliziumoberfläche grundlegend. Der Einbau von Sauerstoff in eine vorhandene Si-Si Bindung ist ohne beträchtliche Bindungsverzerrungen nicht möglich. Die Si-O-Bindungslänge sollte in

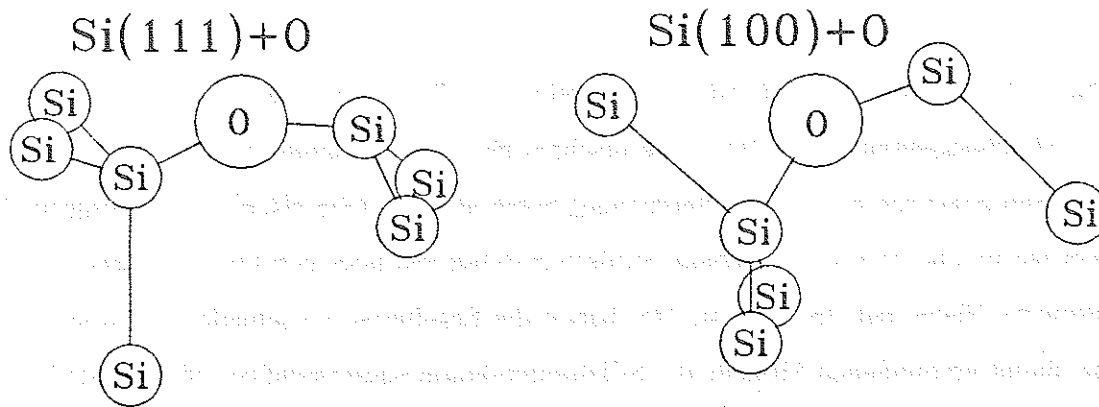


Abb. 3.1 Si(111)- und Si(100)-Fläche mit eingebautem Sauerstoffatom. Die Bindungsposition des Sauerstoffatoms zwischen erster und zweiter Schicht entspricht der ersten Anfangsphase der Oxidation.

etwa der Bindungslänge in amorphem Quarz entsprechen, also etwa $1,60 \text{ \AA}$ betragen /26/. Benachbarte Siliziumatome sollten in der Anfangsphase der Oxidation einen Abstand von $2,35 \text{ \AA}$ haben. Aus diesen Längen folgt ein Si-O-Si-Bindungswinkel von 93° . Dieser Bindungswinkel ist 50° kleiner als der Si-O-Si Bindungswinkel im amorphen Quarz /26/. Die beträchtliche Bindungswinkelverzerrung läßt deutliche Oberflächenspannungseffekte erwarten. Wie jedoch in Abschnitt 3.3 gezeigt werden wird, sind solche Bindungs-Fehlanpassungen eine *nicht* hinreichende Bedingung für das Auftreten von Oberflächenspannungen.

Im nächsten Abschnitt werden einige experimentelle Details der durchgeführten Messungen beschrieben, dann werden die Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen auf Silizium diskutiert. Die Ergebnisse der folgenden Experimente sind bereits teilweise veröffentlicht worden /27/.

3.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Die in den Spannungsmessungen verwendeten Siliziumsubstrate wurden aus Wafern der Wacker Chemitronic hergestellt. Aus einem 3-Zoll Wafer wurden vier rechteckige Proben mit den Abmessungen 60 mm lang und 10 mm breit mit einem Glasschneider geschnitten. Die verwendeten Wafer waren 0,37 mm dick und Sb-dotiert ($\rho = 0,015 \Omega\text{cm}$). Spezifische Widerstände bis zu einigen Ωcm beeinträchtigen die Funktion des Siliziumsubstrats als Kondensatorplatte nicht. Die Siliziumproben wurden vor dem Einbau in den Substrathalter mit Äthanol abgespült, eine weitere chemische Vorreinigung erfolgte nicht. Im UHV wurden die Proben ausschließlich durch Strahlungsheizung der dicht hinter den Proben montierten Wolfram-Heizmäander gereinigt. So konnte die natürliche SiO_2 -Schicht auf einer Länge von 8 mm entfernt werden.

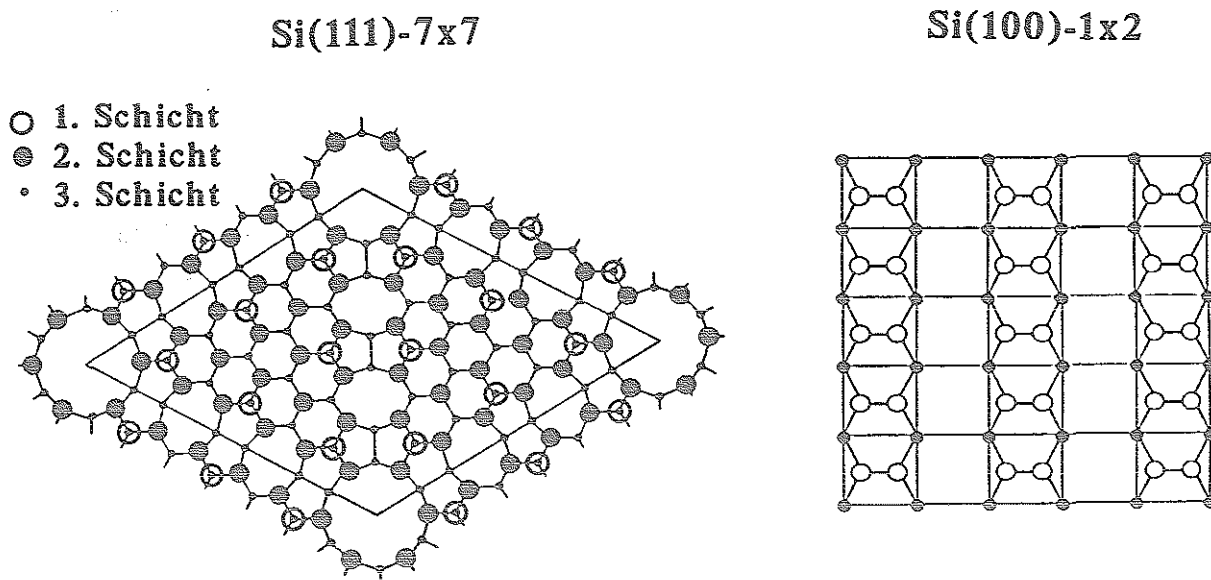


Abb. 3.2 Rekonstruktionsmodelle der Si(111)-7x7 und der Si(100)-1x2 Struktur. Die Zeichnungen stammen aus /11/ bzw. /28/.

Diese Hochtemperatur-Reinigung löste gleichzeitig die bekannten Rekonstruktionen der Si(111)- und der Si(100)-Fläche aus. Die Begasung erfolgte daher auf Si(111)-7x7 bzw. Si(100)-1x2 rekonstruierten Flächen. In Abb. 3.2 sind die beiden rekonstruierten Siliziumflächen dargestellt. Das linke Teilbild zeigt die Einheitszelle (Raute) der Si(111)-7x7 Rekonstruktion. Zwölf Adatome pro Einheitszelle und die vier großen

sogenannten *corner holes*, die die Einheitszelle begrenzen, sind zu erkennen. Das stark vereinfachte rechte Teilbild der Si(100)-1x2 Rekonstruktion zeigt die Dimerbindungen in der obersten Lage. Ein detaillierteres Bild dieser Rekonstruktion wird in Abb. 4.1 gegeben. Die Rekonstruktionen führen zu charakteristischen Beugungsbildern, die im LEED-Experiment beobachtet werden konnten. Die Probensauberkeit wurde vor und nach den Begasungsexperimenten auf dem gereinigten Bereich überwacht. Die wesentliche Verunreinigung der Siliziumproben war Kohlenstoff. Frisch präparierte Proben wiesen ein Kohlenstoff-KLL Augersignal-Verhältnis zu Silizium-LVV von weniger als 0,001 auf. Im Laufe der Experimente verschlechterte sich das Signalverhältnis immer mehr, die Proben wurden bei einem Kohlenstoff-Silizium Augersignal-Verhältnis von $> 0,005$ ausgeschleust und durch neue Proben ersetzt. Die Reinigung der neuen Proben, aber auch die Reinigung der mit Sauerstoff begasten Proben, durch Hochheizen ist der kritische Schritt in der Probenpräparation. Durch vorsichtiges Anheizen der Probe muß gewährleistet sein, daß der Druck in der UHV-Kammer beim endgültigen Hochheizen auf $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter $5\cdot 10^{-9}$ mbar bleibt. Andernfalls sind die Proben schon nach einem Heizversuch mit Kohlenstoff dauerhaft verunreinigt.

Die Probentemperatur wird mit einem IR-Strahlungs-pyrometer [29] gemessen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß je nach Wellenlängenmeßbereich des Pyrometers die Temperaturmessung nicht durch die glühende Heizwendel hinter der Probe verfälscht wird. Die Temperaturunterschiede über den 8 mm langen Meßbereich sind kleiner als 50 K.

Bestimmung der Adsorbatbedeckung

Ein Ziel aller Oberflächenspannungsmessungen ist, die Oberflächenspannung als Funktion der Adsorbatbedeckung des Substrats zu bestimmen. Hierzu sind relative Augersignalstärken, wie sie oben zur Beschreibung der Kohlenstoffverunreinigung genannt wurden, nicht ausreichend. Zusätzlich muß noch ein Zusammenhang zwischen gemessenem Auger-Signalverhältnis und einer aus anderen Experimenten bekannten Adsorbatbedeckung des Substrats ausgenutzt werden. Zwei leicht durchführbare Möglichkeiten zur Umrechnung gemessener Auger-Signalverhältnisse in Adsorbatbedeckun-

gen werden genutzt: Für einige Adsorbat-Substrat Kombinationen gibt es Sättigungsbelegungen. Beim Erreichen einer bestimmten Adsorbatbedeckung ist keine weitere Adsorption auf dem Substrat möglich. Oft sind diese Sättigungsbelegungen mit charakteristischen Adsorbat-Überstrukturen, die im LEED-Experiment erkannt werden können, verbunden. Aus der Adsorbat-Überstruktur kann die Bedeckung berechnet werden, nun kann ein Auger-Signalverhältnis, das bei dieser Sättigungsbelegung gemessen worden ist, dem bekannten Bedeckungsgrad zugeordnet werden. Mit dieser Eichmessung werden dann beliebige Auger-Verhältnisse in einen Bedeckungsgrad umgerechnet. Der Bedeckungsgrad ist dimensionslos, eine Bedeckung von 1 entspricht einem Adsorbatatom pro Oberflächen-Substratatom. Diese Auswertung einer Sättigungsbelegung wurde bei den Adsorptionsmessungen von Schwefel und Kohlenstoff auf Ni(100) angewendet. Entsprechende Eichmessungen werden im Abschnitt 5.2 vorgestellt. Leider ist dieses Verfahren jedoch für die Adsorption von Sauerstoff auf Silizium und auf Nickel nicht anwendbar, da es in beiden Fällen keine Sättigungsbelegung gibt und die Substrate durch ein hohes Sauerstoff-Angebot fast beliebig stark oxidiert werden können.

Zur Eichung der Adsorbatbedeckung für die Oxidation von Silizium wurde folgendes Verfahren gewählt /25/: Es ist bekannt, daß H_2O bei der Adsorption auf der rekonstruierten Si(100)-Fläche dissoziiert und die Si(100)-Fläche für die weitere H_2O -Adsorption gesättigt ist, wenn pro Silizium-Oberflächenatom eine OH-Gruppe bzw. ein H-Atom gebunden ist /30-32/. Die Sättigungsbelegung von H_2O entspricht einer Sauerstoffbedeckung von 0,5. Das Auger-Signalverhältnis von Sauerstoff zu Silizium einer Sättigungsbelegung von H_2O auf Si(100)-1x2 wurde als Eichmessung eingesetzt. Um diese Eichmessung auf der Si(100)-Fläche auch für Sauerstoff-Adsorptionsmessungen auf der Si(111)-Fläche anwenden zu können, muß die unterschiedliche Anzahldichte der Oberflächenatome (Si(100): $6,757 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, Si(111): $7,813 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) der beiden Flächen berücksichtigt werden. Das gemessene Auger-Signalverhältnis wurde bei Messungen auf der Si(100)-Fläche mit 1,042, auf der Si(111)-Fläche mit 0,901 multipliziert, um die Bedeckung zu erhalten.

Das angewendete Verfahren zur Eichung der Sauerstoffbedeckung auf Nickel wird in Abschnitt 5.2 beschrieben.

Durchführung der Spannungsmessungen

Die Siliziumproben werden zur Durchführung der Spannungsmessungen vor den Sauerstoff-Doser gedreht. In der Begasungsposition werden die Proben ca. 1 Stunde belassen, um die thermische Drift der Meßanordnung auf eine Rate $< 10^{-4}$ pF pro 15 min fallen zu lassen. Die Oberflächenspannungsmessungen erfolgen in der Doserposi-

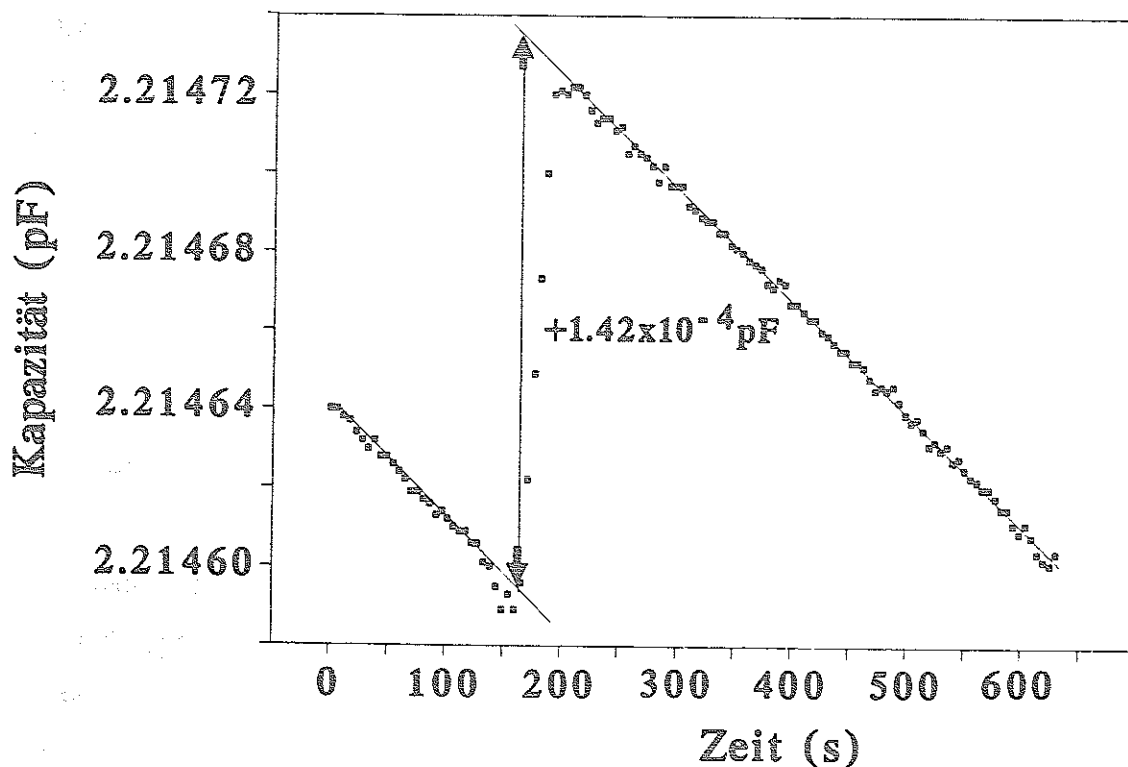


Abb. 3.3 Auswertung der Kapazitätsmessung. Das Dosierventil wurde nach 180 s für 20 s geöffnet. Aus $\Delta C = +1,42 \cdot 10^{-4}$ pF folgt mit Gl. (2.3) $\sigma = -340$ dyn/cm.

tion während der Begasung der Proben. Die Kapazitätsmessung wird gestartet (Nullpunkt der Zeitmessung), und nach einer Ruhezeit von 3 Minuten erfolgt die Begasung der Proben durch das Öffnen des Dosierventils. Die Begasungsmenge wird mit dem beobachteten Hintergrunddruckanstieg in der UHV-Kammer und der Begasungsdauer bestimmt. Nach der Begasung wird die Kapazität für mindestens 3 weitere Minuten aufgezeichnet. Vor und nach der Begasung wird der Kapazitäts-Zeitverlauf von der stets vorhandenen thermischen Drift bestimmt. Die von der Begasung verursachte Verschiebung der beiden Teilkurven vor und nach der Begasung ist der Meßeffect, der mit

den in Kapitel 2.2 vorgestellten Formeln in eine Adsorbat-induzierte Oberflächenspannung umgerechnet wird. Dieses Auswerteschema ist in Abb. 3.3 illustriert. Die Probensauberkeit vor der Messung und die Adsorbatbedeckung nach der Spannungsmessung werden bei jedem Experiment an mehreren Stellen auf der Probenoberfläche mit der Augerspektroskopie überwacht. Die Siliziumproben werden vor jedem Begasungsexperiment durch Anlassen auf 1100 °C gereinigt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Aus einer Reihe von Begasungsexperimenten, wie sie im letzten Kapitel beschrieben worden sind, wurde die Sauerstoff-induzierte Oberflächenspannung auf Si(111)- und

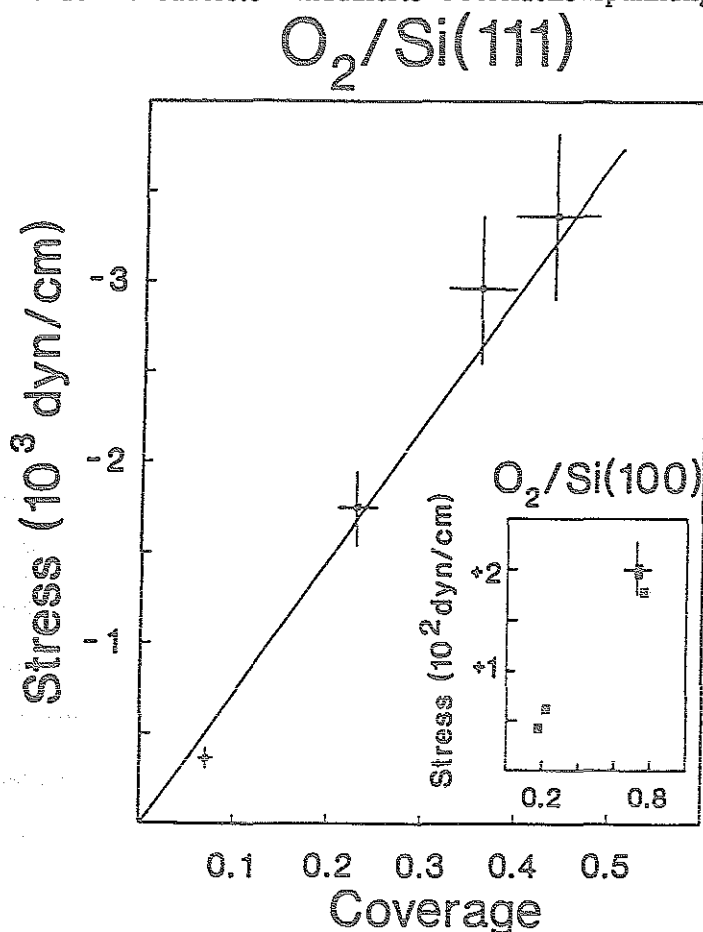


Abb. 3.4 Meßergebnisse $O/Si(111)$ und $O/Si(100)$ aus [27]. $T_{Ad} = 300 \text{ K}$. Die extrapolierten Spannungen für die Bedeckung 1 betragen: $Si(111)$: $-7200 \pm 1300 \text{ dyn/cm}$, $Si(100)$: 260 dyn/cm .

$Si(100)$ -Flächen bei Zimmertemperatur und bei 700 K Adsorptionstemperatur untersucht und in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung bestimmt. Die Spannungsmessungen

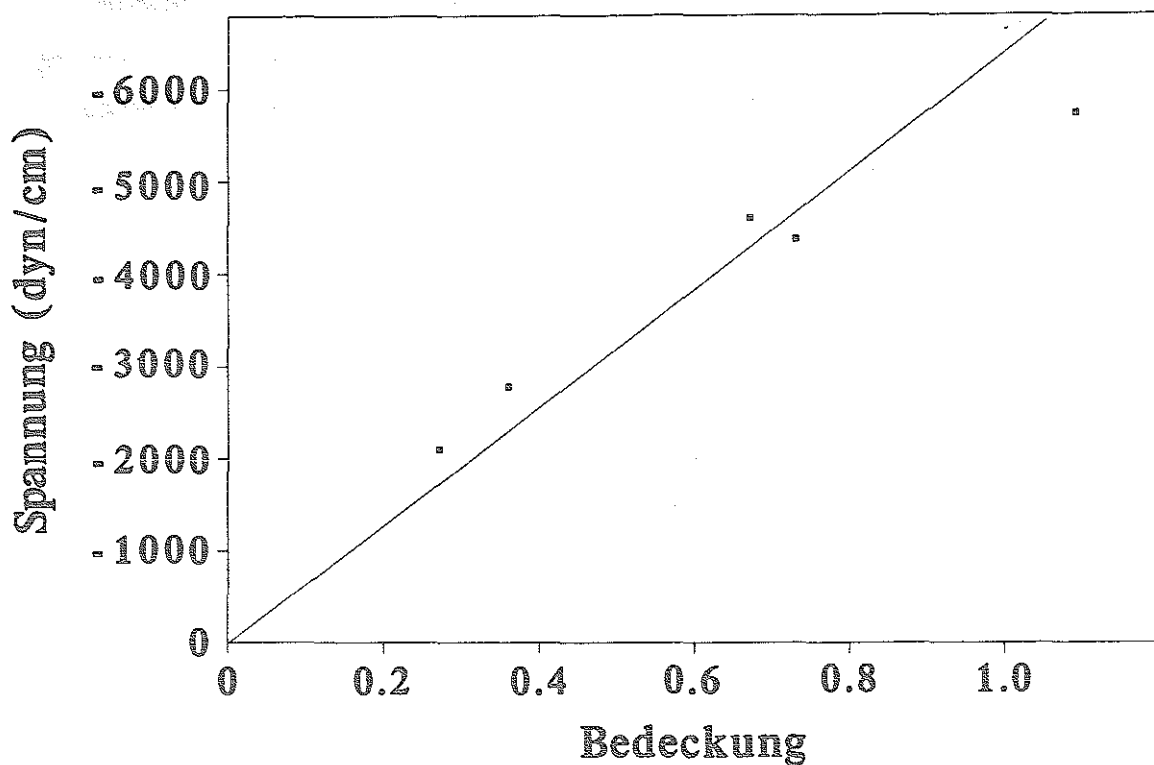


Abb. 3.5 Meßergebnisse für O/Si(111) auf 4° fehlorientierten Proben, $T_{\text{Ad}} = 300$ K.

an Proben mit sehr kleiner Fehlorientierung ($< 0,25^\circ$) für die Sauerstoffadsorption bei Zimmertemperatur sind bereits veröffentlicht worden /27/ und werden in Abb. 3.4 aus /27/ dargestellt. Die Sauerstoffadsorption führt zu einer kompressiven Spannung auf der Si(111)-Fläche. Die Spannung nimmt linear mit der Sauerstoffbedeckung zu. Eine Extrapolation der Meßpunkte auf die Bedeckung 1 ergibt einen Mittelwert von -7180 ± 1320 dyn/cm. Das kleine Innenbild der Abb. 3.4 zeigt die Spannungswerte für die Si(100)-Fläche. Auf dieser Fläche sind die beobachteten Oberflächenspannungen mehr als eine Größenordnung geringer im Vergleich zur Si(111)-Fläche, und die Adsorption verursacht leichte Zugspannungen. Eine Extrapolation zur Bedeckung 1 ergibt in diesem Fall eine Zugspannung von nur $+260$ dyn/cm. Eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 700 K hat keinen signifikanten Einfluß auf die Größe der Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen. In Abb. 3.5 sind die Ergebnisse der Spannungsmessungen auf Si(111) bei einer Adsorptionstemperatur von 700 K dargestellt. Eine Extrapolation der Meßpunkte auf die Bedeckung 1 ergibt in diesem Fall einen Wert von -6800 ± 960 dyn/cm. Das Spannungsverhalten der Si(100)-Fläche zeigt

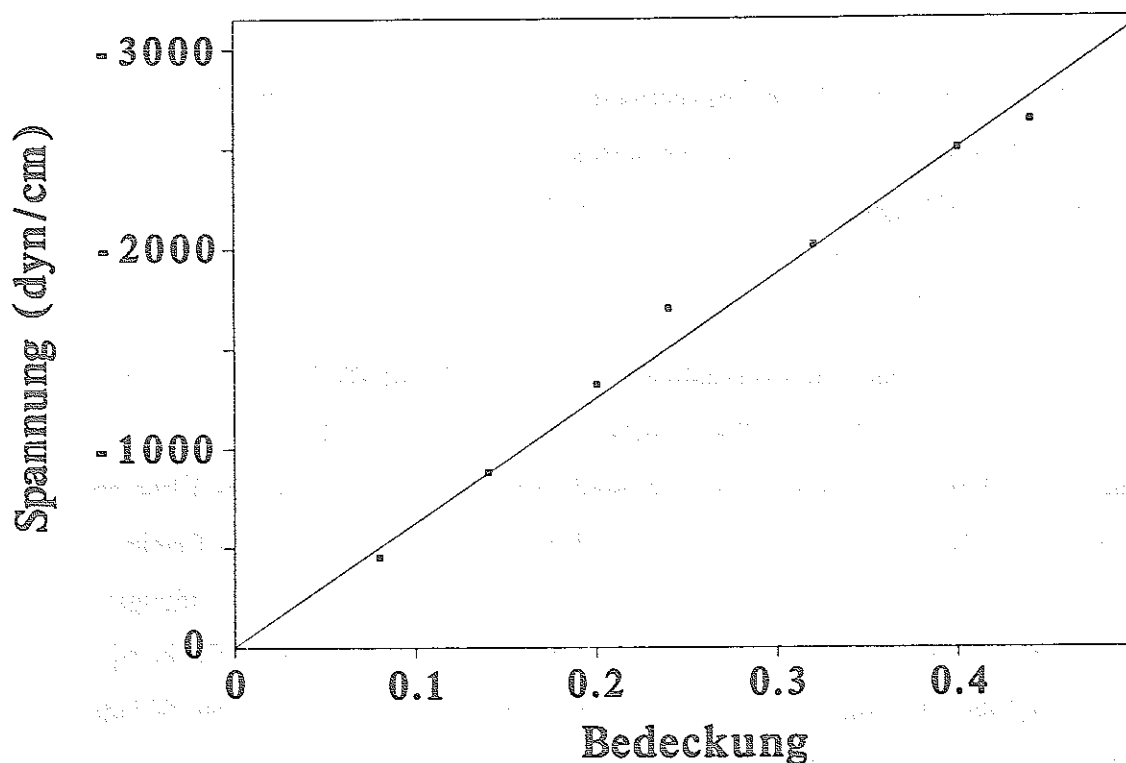


Abb. 3.6 Meßergebnisse für O/Si(111), $T_{Ad} = 700$ K.

ebenfalls keinen Unterschied zwischen den Adsorptionstemperaturen 300 K und 700 K. Schließlich wurden noch die Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen auf 4° fehl-orientierten Si(111)-Proben untersucht. Eine Extrapolation der Meßwerte aus Abb. 3.6 liefert auch bei diesen Proben eine hohe Druckspannung von -6300 ± 460 dyn/cm für eine Sauerstoffbedeckung von 1.

Diese Meßergebnisse lassen sich in den folgenden drei Punkten zusammenfassen:

- (1) Die Sauerstoffadsorption auf Si(111) verursacht eine kompressive Oberflächenspannung in einer Größenordnung von -7000 dyn/cm für eine Sauerstoffbedeckung von 1.

(2) Die Sauerstoffadsorption auf Si(100) verursacht dagegen nur sehr viel kleinere Zugspannungen von +260 dyn/cm für eine Sauerstoffbedeckung von 1.

(3) Das beobachtete Spannungsverhalten beider Oberflächen wird weder von einer Erhöhung der Adsorptionstemperatur von 300 K auf 700 K, noch vom Übergang von gering fehlorientierten ($< 0,25^\circ$) Proben zu 4° fehlorientierten Proben signifikant beeinflusst.

Das unterschiedliche Spannungsverhalten der beiden Siliziumflächen erscheint überraschend, da in beiden Fällen ein Sauerstoffatom in eine Si-Si-Bindung eingebaut wird. Die bereits in Kapitel 3.1 angesprochene Bindungsverzerrung infolge des Übergangs von einer Si-Si-Bindung zu einer Si-O-Si-Bindung sollte daher auf beiden Flächen zu erheblichen Oberflächenspannungen führen. Jedoch sind offensichtlich Bindungsverzerrungen nicht eine hinreichende Bedingung für das Auftreten von Oberflächenspannungen. Die lokale Geometrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes und die Modifikation der chemischen Bindungen des Substrats durch das Adsorbat sind entscheidend für die Größe der auftretenden Oberflächenspannung.

Wie im folgenden gezeigt wird, ist das unterschiedliche Spannungsverhalten der beiden Siliziumflächen qualitativ sehr gut mit den verschiedenen geometrischen Strukturen des Si(111)- und des Si(100)-Adsorbatplatzes zu erklären. Die in Abschnitt 5.3 besprochenen Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen auf Ni(100) zeigen dagegen die Bedeutung der Modifikation vorhandener Bindungen durch ein Adsorbat für das Auftreten von Oberflächenspannungen.

Zur Klärung der Frage, wie weit die unterschiedlichen Strukturen der Si(111)- und der Si(100)-Fläche für das Spannungsverhalten beider Flächen verantwortlich sind, hat H. Ibach Valenzkraftmodell-Rechnungen durchgeführt, die ausführlich in [27] beschrieben sind. Für diese Rechnungen werden Silizium-Sauerstoff-Cluster, wie sie in Abb. 3.1 gezeigt sind, verwendet. In einem Valenzkraft-Modell werden Kräfte zwischen Atomen infolge von Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen berücksichtigt. In der ersten Stufe der durchgeführten Rechnungen wird die potentielle Energie der Silizium-Sauerstoff-Clusters minimiert. Hierzu relaxiert ein Minimierungsalgorithmus die dem Adsorbat direkt benachbarten Siliziumatome und das Sauerstoffatom so,

bis das Minimum der potentiellen Energie V_0 gefunden ist. Zur Berechnung der Oberflächenspannung eines Clusters wird nun das in seiner potentiellen Energie minimierte Cluster durch eine kleine Verschiebung der ehemals festen Cluster-Randatome homogen in der Oberfläche gedehnt. Von diesem gedehnten Cluster berechnet nun der Minimierungsalgorithmus, wiederum durch eine Relaxierung der oben beschriebenen Atome, ein Minimum der potentiellen Energie des gedehnten Clusters. Aus der Potentialdifferenz $\Delta V = V_{\text{gedehnt}} - V_0$ kann nun die Oberflächenspannung berechnet werden:

$$\sigma = \frac{\Delta V}{A(\epsilon_x + \epsilon_y)} \quad (3.1)$$

$$\epsilon_x = \epsilon_y$$

Hier bezeichnet A die Fläche der Oberflächeneinheit, $(\epsilon_x + \epsilon_y)$ beschreibt die Summe der relativen Längenänderungen auf der Oberfläche zur Dehnung des Clusters. Die Ergebnisse dieser Spannungsberechnungen sind der Tabelle in Abb. 3.7 zu entnehmen.

	O ₂ /Si(111)		O ₂ /Si(100)	
	Stress per monolayer oxygen		Stress per monolayer oxygen	
	$\sigma_{\text{theor.}}$ -4600 dyn/cm		$\sigma_{\text{theor.}}$ +120 dyn/cm	
	$\sigma_{\text{expt.}}$ -7200±1300 dyn/cm		$\sigma_{\text{expt.}}$ +260±20 dyn/cm	
	ω_{theor} (cm ⁻¹)	ω_{expt} (cm ⁻¹)	ω_{theor} (cm ⁻¹)	ω_{expt} (cm ⁻¹)
ν_{as}	1010	1000	995	Not available
ν_s	742	720	770	
δ	538	Not well-resolved, broad structured ~480		506

Abb. 3.7 Zusammenfassung experimenteller und theoretischer Ergebnisse, aus [27].

Zusätzlich zu den Oberflächenspannungen wurden noch die Schwingungsfrequenzen für Sauerstoff auf Silizium aus der Dynamischen Matrix, die aus dem Valenzkraft-Modell erstellt worden war, berechnet.

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Schwingungsfrequenzen zeigt, daß das verwendete Valenzkraft-Modell physikalische Relevanz besitzt. Die qualitative Übereinstimmung der theoretischen mit den experi-

mentellen Spannungswerten von $\sigma_{\text{theor.}} = -4600 \text{ dyn/cm}$ und $\sigma_{\text{exp.}} = -7200 \text{ dyn/cm}$ für Si(111) bzw. $\sigma_{\text{theor.}} = +120 \text{ dyn/cm}$ und $\sigma_{\text{exp.}} = +260 \text{ dyn/cm}$ belegt, daß das unterschiedliche Spannungsverhalten im wesentlichen in der verschiedenen Struktur der beiden Siliziumflächen begründet liegt, denn die Clusterrechnungen für Si(111)-O und Si(100)-O unterscheiden sich ausschließlich in der verschiedenen geometrischen Anordnung der Clusteratome in beiden Flächen. Bei einer Bewertung der Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Spannungswerten darf das einfache Valenzkraft-Modell nicht überbeansprucht werden. Das Modell arbeitet mit einfachen Volumenkraftkonstanten, die aus einer Modellierung der Si/SiO₂-Grenzschicht stammen /33/. Eine Modifikation der Kraftkonstanten für Bindungen an der Oberfläche des Substrats wird nicht berücksichtigt. Eine mögliche Modifikation ist die Verhärtung von Oberflächenbindungen. Die Rückverteilung von Elektronen aus den ungesättigten Bindungen von Si-Oberflächenatomen in Si-Si-Bindungen zwischen der ersten und zweiten Schicht führt zu einer erhöhten Kraftkonstante für die Si-Si-Bindungslängenänderung /28,34/.

Der Erfolg des verwendeten Valenzkraft-Modells ist, daß die Größenordnung der gemessenen Spannungswerte richtig berechnet wurde und das völlig unterschiedliche Spannungsverhalten der beiden Siliziumflächen auch in den Modellrechnungen bestätigt werden konnte.

Die Adsorption von Sauerstoff auf Si(111) ist von Müller in *ab initio* Gesamtenergierechnungen untersucht worden /35/. Er hat die Sauerstoff-induzierte Oberflächenspannung für die Bedeckung 1 zu -6500 dyn/cm berechnet. Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Spannungswert überein. Der Vergleich seiner *state-of-the-art* Computerrechnung mit experimentellen Messungen zeigt, daß Gesamtenergierechnungen ausgewertet werden können, um Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen richtig zu beschreiben.

Das unveränderte Spannungsverhalten der Siliziumflächen für die Sauerstoffadsorption bei 300 K und 700 K steht in Einklang mit den Messungen von Ibach et al. /25/. Aus diesen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen folgt ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten von Sauerstoff bei $T_{\text{Ad}} = 300 \text{ K}$ und $T_{\text{Ad}} = 700 \text{ K}$. Erst bei hohen Begasungen $> 10^3 \text{ L}$ treten deutliche Unterschiede in den Schwingungsspektren auf, die mit einer unterschiedlichen Verteilung von Si-O-Bindungslängen und -Bindungswinkeln bei den verschiedenen Adsorptionstemperaturen erklärt werden. Hohe

Begasungen bei $T_{\text{Ad}} = 700 \text{ K}$ führen zum Aufbau von SiO_2 -Schichten, während hohe Begasungen bei $T_{\text{Ad}} = 300 \text{ K}$ zu Oxidschichten mit deutlich verkleinertem Si-O-Si Bindungswinkel führen [25]. Diese strukturellen Unterschiede bei hohen Begasungen sind jedoch für die hier vorgestellten Spannungsmessungen (typische Begasungen einige L) ($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) nicht relevant.

Die Unabhängigkeit der Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen von der Fehlorientierung der Probe deutet darauf hin, daß langreichweitige Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen für das Spannungsverhalten unerheblich sind und die vom Adsorbat Sauerstoff verursachte Oberflächenspannung ein lokaler Effekt ist.

Abschließend wird nun der bereits in Kapitel 2.1 angesprochene Rückseitenbegasungseffekt diskutiert. Die Reinigungsprozedur der Siliziumproben erzeugt gleichwertige Siliziumoberflächen auf der Vorder- und Rückseite des Substrats. In den

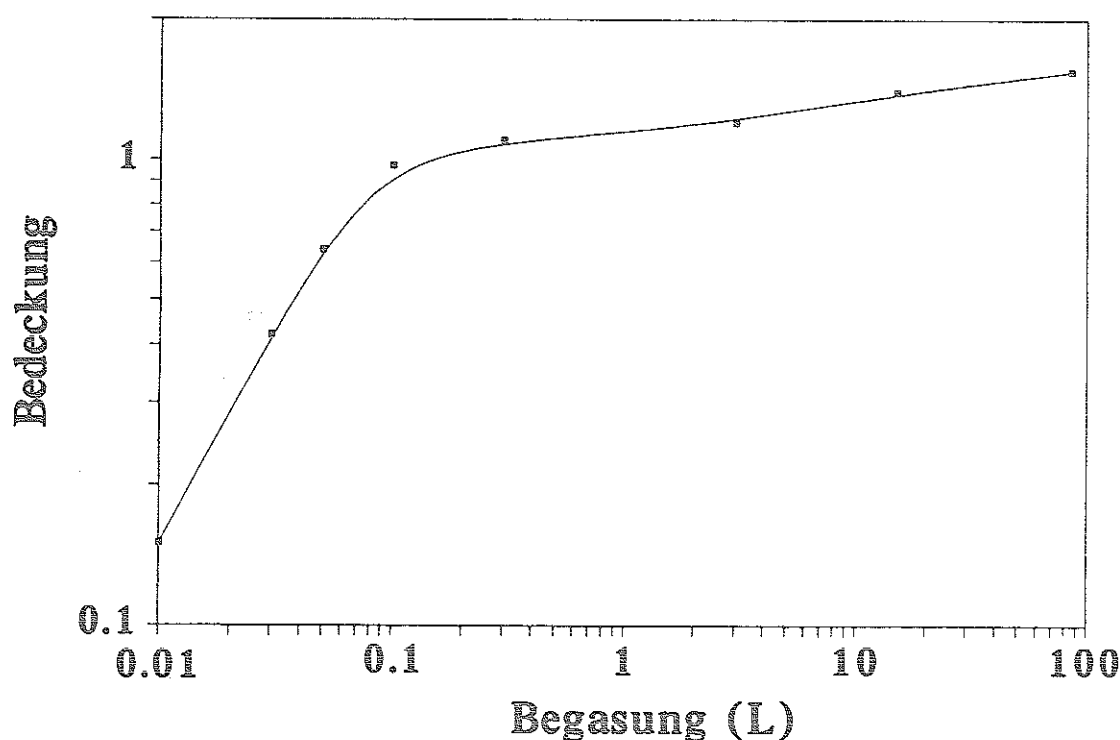


Abb. 3.8 O-Bedeckung einer Si(111)-Probe als Funktion der Hintergrundbegasung. Zur Begasung wurde ein Dosier eingesetzt. $T_{\text{Ad}} = 300 \text{ K}$. ($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$).

Begasungsexperimenten wird daher die Vorderseite direkt mit dem Dosier einem ungefähr 10-mal höheren Partialdruck, von Sauerstoff im Vergleich zur Probenrückseite

ausgesetzt. Für kleine Begasungen, die zu einer Bedeckung < 1 führten, wurden die vorgestellten Spannungswerte daher um einen Rückseiteneffekt von 10% korrigiert. Diese lineare Korrektur ist anwendbar, da in diesem Bedeckungsbereich der Haftkoeffizient von Sauerstoff nahezu konstant ist. Die in Abb. 3.8 dargestellte Sauerstoffbedeckungskurve als Funktion der Begasung für eine Si(111)-Probe zeigt einen nahezu konstanten Anfangshaftkoeffizient bei kleinen Bedeckungen. Der hier gezeigte Kurvenverlauf entspricht den bekannten Ergebnissen [25,36]. Die deutliche Verringerung des Haftkoeffizienten für eine Bedeckung > 1 führt zu einem Umkehreffekt im Spannungsverhalten der Si(111)-Proben bei hohen Begasungen. Abbildung 3.9 zeigt die Spannungsmessung bei einer hohen Begasung einer Si(111)-Fläche mit 50 L Sauerstoff.

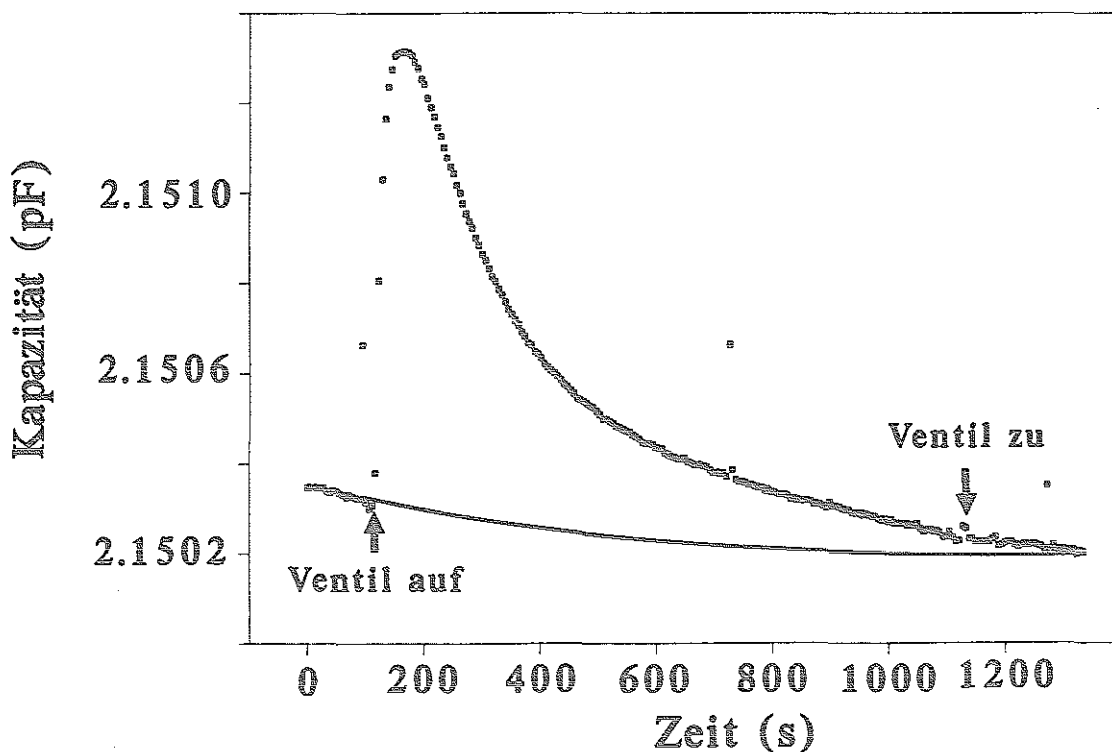


Abb. 3.9 Umkehreffekt des Spannungsverhaltens. Die Si(111)-Probe wurde nach 100 s für 1000 s mit 50 L (Hintergrundbegasung) Sauerstoff begast. ($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$).

Nach einem schnellen Anstieg der Oberflächenspannung geht das Meßsignal am Ende der Begasung auf die thermische Driftlinie zurück. Dieses Spannungsverhalten wird folgendermaßen erklärt: In der Anfangsphase eines solchen Hochbegasungs-Experiments steigt die Spannung zunächst rasch an, da die Probenvorderseite sehr viel schneller als die Probenrückseite oxidiert. Ist auf der Probenvorderseite eine Bedeckung von 1

erreicht, verlangsamt sich die weitere Oxidation der Vorderseite im Vergleich zur Probenrückseite, auf der die Sauerstoffbedeckung noch immer deutlich kleiner als 1 ist. Im weiteren Verlauf der Begasung oxidiert nun die Rückseite durch das Sauerstoffangebot im Restgas schneller als die nur noch sehr langsam weiter oxidierende Probenvorderseite. Der anfängliche Spannungsanstieg geht zurück, und die beobachtete Oberflächenspannung wird durch die Spannungen auf der Rückseite der Probe nahezu vollständig abgebaut. In der Endphase des Experiments ist der Bedeckungsunterschied zwischen Vorder- und Rückseite der Probe durch die sehr kleine Steigung der Sauerstoff-Bedeckungskurve und einen Faktor der Größenordnung 10 in der Begasung durch den Dosier gegenüber dem Restgas gegeben. Der Abb. 3.8 entnimmt man so Bedeckungsunterschiede zwischen Vorder- und Rückseite der Siliziumproben von wenigen % am Ende einer hohen Begasung. So gelingt durch die Oxidation der Probenrückseite ein Zurückbiegen des Siliziumsubstrats in einen nahezu ungekrümmten Zustand.

3.4 Zusammenfassung

Die Sauerstoffadsorption auf Silizium verursacht Oberflächenspannungen, die mit dem Versuchsaufbau klar gemessen werden können. Die Sauerstoffadsorption auf Si(111) führt zu großen Druckspannungen von -7000 dyn/cm für eine Sauerstoffbedeckung von 1. Die Adsorption auf der Si(100)-Fläche verursacht dagegen nur eine geringe Zugspannung von $+260 \text{ dyn/cm}$. Das unterschiedliche Spannungsverhalten der beiden Flächen kann mit einem einfachen Valenzkraft-Modell recht gut beschrieben werden. Die von der Oxidation des Siliziums verursachten Oberflächenspannungen sind ein Beispiel für den großen Einfluß, den die lokale Bindungsgeometrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes auf den Aufbau mechanischer Spannungen in der Oberfläche hat. Die unterschiedliche Bindungsgeometrie der beiden Siliziumflächen ist für das verschiedene Spannungsverhalten verantwortlich. Es zeigen sich keine Änderungen für Adsorptionsmessungen bei 300 K oder 700 K, ebensowenig verändert der Einsatz 4° fehlorientierter Proben gegenüber $0,25^\circ$ fehlorientierten Proben die Größe der Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen.

4. Die anisotrope Oberflächenspannung von Si(100)-1x2

4.1 Einleitung

Die 1x2-Dimer-Rekonstruktion der Si(100)-Fläche führt zu einem anisotropen Oberflächenspannungstensor dieser Siliziumoberfläche. Diese Anisotropie der Oberflächenspannung ist in theoretischen Arbeiten vorhergesagt worden /13,37,38/, aber eine *experimentelle* Bestimmung der Komponenten des Spannungstensors steht noch aus. Die Größenordnung der in /13,37,38/ genannten Oberflächenspannungen und die Möglichkeit, ein-domänige-Si(100)-1x2-Flächen epitaktisch herzustellen, weisen auf die Eignung der Biegebalkenmethode zur Bestimmung der Anisotropie des Spannungstensors hin.

Im folgenden werden die 1x2-Rekonstruktion der Siliziumfläche und der Einfluß des anisotropen Oberflächenspannungstensors auf die Domänenbildung der reinen Si(100)-Fläche dargestellt. In Abschnitt 4.2 wird die Homoepitaxie auf Si(100)-Flächen diskutiert. Die Möglichkeit, ein-domänige Si(100)-1x2-Flächen herzustellen und die Auswertung des Spannungsverhaltens dieser Flächen werden beschrieben.

Die treibende Kraft für die Rekonstruktion ist die Verminderung der Anzahl der ungesättigten Bindungen der Si-Oberflächenatome /13,39/. Der wesentliche Aspekt dieses Rekonstruktionsmodells ist eine sogenannte *Dimerbindung* zwischen den Siliziumatomen der Si(100)-Oberfläche. In Abb. 4.1 ist eine 1x2-rekonstruierte Si(100)-Fläche dargestellt; die Dimerbindungen sind schraffiert gezeichnet. Die unrekonstruierte Si(100)-Fläche hat pro Oberflächenatom zwei ungesättigte Bindungen. Durch die Dimerbindung der 1x2-Rekonstruktion verbleibt pro Oberflächenatom nur noch eine ungesättigte Bindung, die aufeinander gerichteten ungesättigten Bindungen benachbarter Si-Oberflächenatome bilden die Dimerbindung. Needs et al. /28/ haben in Gesamtenergierechnungen für die Bindungslänge der Dimerbindung 2,23 Å angegeben. Dieser Wert ist 5 % kleiner als die reguläre Si-Si Bindungslänge von 2,35 Å. Die Dimerbindung ist also eine ausgesprochen starke Bindung. Die bereits in Abschnitt 3.3

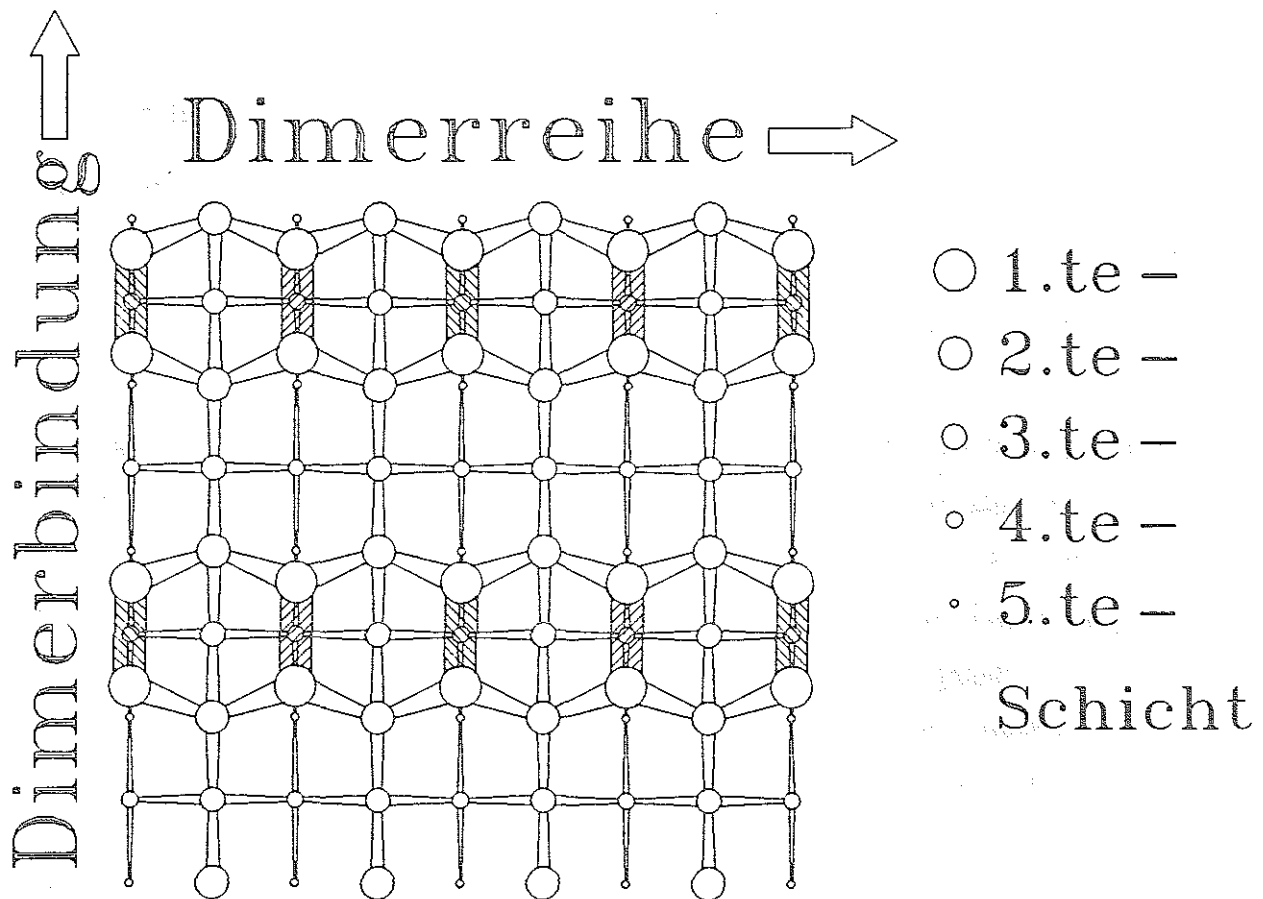


Abb. 4.1 Si(100)-1x2 Konstruktion. Die Richtung der Dimerbindung und die der senkrecht dazu laufenden Dimerreihen sind die ausgezeichneten Richtungen der Si(100)-Fläche.

angesprochene Rückverteilung von Elektronen aus den ungesättigten Bindungen der Oberflächenatome in die Si-Si-Bindungen zwischen erster und zweiter Schicht verkürzt diese Bindungen auf $2,29 \text{ \AA}$ /28/. Die 1x2-Rekonstruktion verursacht eine Verzerrung der Si-Atome von ihren normalen Gitterpositionen bis in eine Tiefe von fünf Atom-schichten /28/. Die Rekonstruktion zeichnet die Richtung der Dimerbindung und die senkrecht dazu stehende Richtung der Dimerreihen aus. Auf benachbarten Terrassen der Si(100)-Fläche, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind, verlaufen die Dimerreihen senkrecht zueinander. Die Rekonstruktion benachbarter Terrassen ist daher 1x2 bzw 2x1. Auf einer rekonstruierten Si(100)-Fläche mit monoatomaren Stufen wird ein zwei-domäniges Beugungsbild mit um 90° gegeneinander gedrehten 1x2-Beugungsbildern beobachtet. Die Rekonstruktion der Siliziumfläche ist mit dem Raster-Tunnelmikroskop (RTM) intensiv untersucht worden /40-43/. In den Arbeiten dieser Autoren sind die Domänen der 1x2-Rekonstruktion *direkt* abgebildet worden.

Theoretische Arbeiten /37,38/ sagen für eine perfekt orientierte Si(100)-Fläche ohne Fehlorientierung ein spontanes Aufbrechen der Oberfläche in 1x2 und 2x1 Domä-

nen voraus. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist die 1×2 -Rekonstruktion mit einem anisotropen Oberflächenspannungstensor verbunden. Das Aufbrechen der Oberfläche in Domänen minimiert die gesamte Spannungsenergie der Oberfläche und ist daher energetisch möglich. Das Maß der Relaxation der elastischen Energie der Oberfläche durch Domänenbildung wird von der aufzubringenden Energie zur Schaffung von Domänenwänden kontrolliert. Die Domänenwände sind im Beispiel der Si(100)-Fläche monoatomare Stufen. Die Domänenanordnung auf der Oberfläche wird von der Stufenenergie pro Längeneinheit der möglichen Stufenorientierungen bestimmt. Vanderbilt et al. /37/ sagen für eine 0° fehlorientierte Si(100)-Probe eine streifenförmige Anordnung der 1×2 - und 2×1 -Domänen voraus. Diese Domänenanordnung ist in Abb. 4.2(a) aus /37/ wiedergegeben. Die kurzen Striche in Abb. 4.2 symbolisieren die

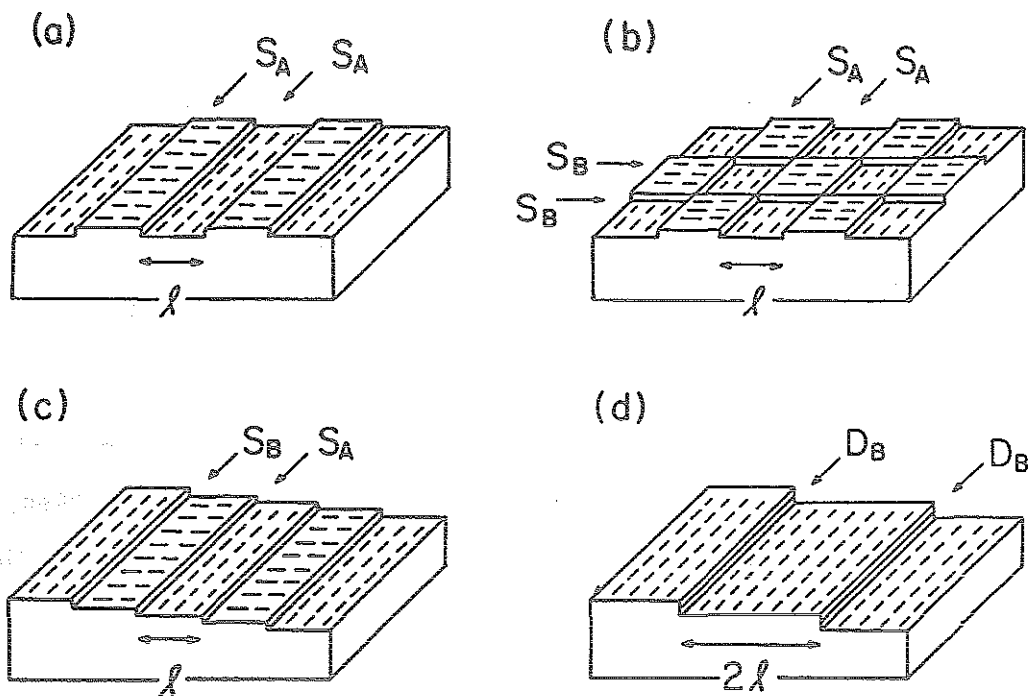


Abb. 4.2 Spannungsdomänen der Si(100)-Fläche /37/. Die Autoren schlagen die Anordnung nach (a) bei nicht fehlorientierten Proben vor. Anordnungen (c) und (d) sind bei Fehlorientierungen möglich.

Dimerbindung. Die Stufenorientierungen S_A und S_B auf der Si(100)-Fläche werden im nächsten Abschnitt - Homoepitaxie auf Si(100) - besprochen.

Die Siliziumoberfläche sollte auf infinitesimale Dehnungen in Richtung der Dimerbindung mit einer Rückstellkraft reagieren, die entgegen der Dehnung gerichtet ist. Ein positiver Wert der Oberflächenspannung (Zugspannung) wird für Dehnungen in Richtung der Dimerbindung erwartet. Infinitesimale Dehnungen senkrecht zu den Dimerbindungen nähern die Dimerbindungen einander an. In dieser Dehnungsrichtung kann mit Hilfe einer noch größeren Argumentation auf die wirksamen elektrischen Abstoßungskräfte der sich nähernden Bindungen verwiesen werden. Die Oberfläche unterstützt Dehnungen senkrecht zur Dimerbindung, die Oberflächenspannung in dieser Richtung ist negativ (Druckspannung). Dieses sehr einfache Modell beschreibt anschaulich die Ergebnisse von aufwendigen Gesamtenergierechnungen mit der Pseudopotentialmethode /13/. Payne et al. geben in ihrer Arbeit /13/ die folgenden Werte für die Komponenten des Oberflächenspannungstensors in Dimerbindungsrichtung (g_x) und senkrecht dazu (g_y) an:

Oberflächenspannungstensor für Si(100) nach Payne /13/	g_x (eVÅ ⁻²)	g_x (dyncm ⁻¹)	g_y (eVÅ ⁻²)	g_y (dyncm ⁻¹)
1x2 rekonstruierte Fläche	0,047	752	-0,132	-2112
nicht rekonstruierte Fläche	0,172	2752	0,058	928

Das Ziel der weiter unten in diesem Kapitel beschriebenen Experimente war, die Differenz der Oberflächenspannungstensor-Komponenten g_x und g_y mit der Biegebalkenmethode zu bestimmen. Die Meßidee basierte auf der Möglichkeit, ein-domänige 1x2-Siliziumschichten auf der rekonstruierten Si(100)-Fläche aufzuwachsen. Im nächsten Abschnitt werden die Besonderheiten der Homoepitaxie auf Si(100) vorgestellt und die Auswirkungen auf das Spannungsverhalten der Si(100)-Fläche diskutiert.

4.2 Homoepitaxie auf Si(100)

Die Homoepitaxie auf Si(100) ist maßgeblich von den Stufen auf der Siliziumsubstratfläche bestimmt /44/. Daher folgt zunächst eine kurze Beschreibung der Stufentypen der Si(100)-Fläche, bevor die Epitaxie auf dieser Fläche besprochen wird.

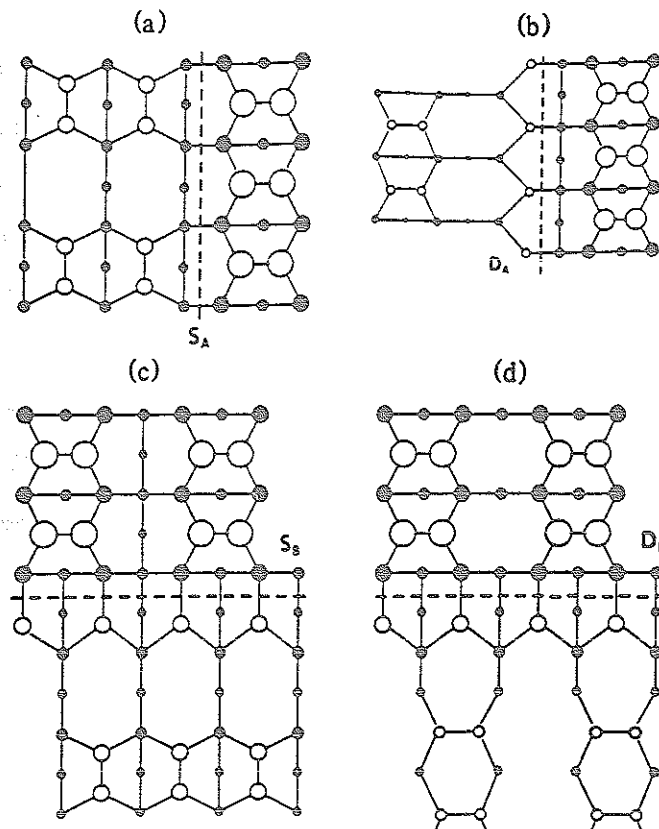


Abb. 4.3 Stufen der Si(100)-Fläche nach Chadi /45/. Die Dimer-Atome sind durch weiße Kreise dargestellt. Je tiefer die Atome liegen, desto kleiner ist der Atomradius gezeichnet.

Die Ergebnisse experimenteller /40-44/ und theoretischer Arbeiten /45,46,47/ weisen darauf hin, daß auf Si(100)-Proben mit einer kleiner Fehlorientierung zwischen $0,5^\circ$ und 4° monoatomare Stufen vorliegen. Es treten nur zwei verschiedene Stufen monoatomarer Höhe auf, die nach Chadi /45/ als S_A - und S_B -Stufen bezeichnet werden. S_A -Stufen trennen Terrassen, bei denen die Dimerreihen der oberen Terrasse parallel zur Stufenkante verlaufen. Bei den S_B -Stufen stehen die Dimerreihen der oberen Terrasse senkrecht auf der Stufe. Dieser Stufenverlauf setzt eine Fehlorientierung aus der (100)-Fläche in Richtung der Dimerbindung oder senkrecht dazu voraus. RTM-Untersuchungen auf Proben, die in Dimerbindungsrichtung verkippt waren, haben gezeigt, daß die

S_A -Stufen sehr glatt sind, während die S_B -Stufen ausgefranst sind und eine Vielzahl von Kinken aufweisen. Eine Analyse der Stufenrauigkeit ist von Lagally et al. /48,49/ zur Bestimmung der Energie, die zum Einbau einer Kinke in eine glatte Stufe aufgebracht werden muß, durchgeführt worden.

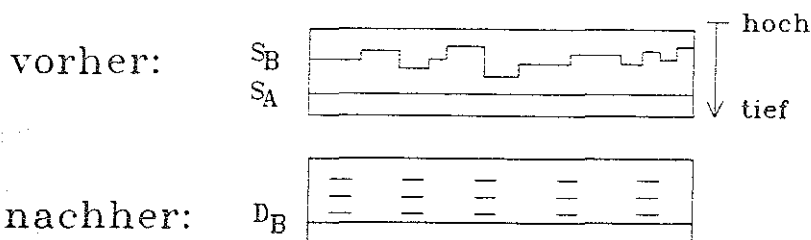
Beliebige Fehlorientierungen führen zu Stufen, die aus senkrecht aufeinanderstehenden Abschnitten der Stufentypen A und B bestehen. Bei Fehlorientierungen $> 4^\circ$ werden die Terrassen von Doppelstufen D_A und D_B begrenzt /50/, die Bedeutung der Indizes ist wie oben. Doppelstufen führen zu ein-domänigen 1×2 -Flächen, da die Dimerreihen aller Terrassen parallel zueinander ausgerichtet sind. Diese ein-domänige 1×2 -Rekonstruktion ist in Beugungsexperimenten /51-54/ und RTM-Untersuchungen /50,55/ auf $> 4^\circ$ in Dimerbindungsrichtung fehlorientierten Si(100)-Proben gefunden worden.

Die Homoepitaxie auf Si(100) erfolgt bei geeigneten Wachstumsparametern im sogenannten Stufenwachstum /44/. In diesem Wachstumsmodus diffundieren die auf das Substrat auftreffenden Siliziumatome auf der Oberfläche, bis sie an einer Stufenkante gebunden werden. Die Oberflächendiffusion auf der rekonstruierten Si(100)-Fläche ist stark anisotrop. Aus RTM-Messungen der Homoepitaxie auf Si(100)- 1×2 -Flächen ist eine 1000-mal schnellere Diffusion in Richtung der Dimerreihen im Vergleich zur Diffusion in Dimerbindungsrichtung bestimmt worden /7/. Die geeigneten Versuchsbedingungen sind dadurch gegeben, daß die Wahrscheinlichkeit für ein diffundierendes Adatom, eine Stufe zu treffen und dort gebunden zu werden, größer sein muß als die Wahrscheinlichkeit, auf andere - auf der Oberfläche diffundierende - Adatome zu treffen und Inseln zu bilden. Das Wachstum erfolgt durch ein Fortschreiten der Stufen über das Substrat und nicht über ein Inselwachstum auf den Terrassen des Substrats. Aus RTM-Untersuchungen ist bekannt /44,54,55/, daß bei einer $0,5^\circ$ fehlorientierten Si(100)-Probe Stufenwachstum bei einer Substrattemperatur von 750 K und einer Aufdampftrate von 1 Monolage Si pro Minute einsetzt. Die RTM-Experimente haben gezeigt, daß die S_A - und S_B -Stufen für den Einbau diffundierender Si-Adatome *nicht* gleichwertig sind. Die Bindung der Siliziumatome erfolgt unter den oben genannten Versuchsbedingungen ausschließlich an den S_B -Stufen /56/. Das Wachstum der Si(100)-Fläche erfolgt in diesem Fall durch das Wachsen der Dimerreihen über eine ganze Terrasse hinweg, bis die S_A -Stufe erreicht ist. Das Aufwachsen einer halben Monolage

Silizium führt in diesem Wachstumsmodus zu einer ein-domänigen 1×2 -rekonstruierten Si(100)-Fläche /56/. Die vor der Epitaxie von monoatomaren Stufen begrenzten Terrassen sind nun von Doppelstufen begrenzt, die Terrassenbreiten haben sich verdoppelt. Diese Möglichkeit, ein-domänige Si(100)- 1×2 -Flächen herzustellen, ist auch in Beugungsexperimenten, die während der Epitaxie durchgeführt worden sind, gefunden worden /52,54,57,58/.

Die Epitaxie einer ein-domänigen 1×2 -Rekonstruktion auf Si(100) kann ausgenutzt werden, um die Anisotropie des Oberflächenspannungstensors dieser Dimer-Rekonstruktion mit der Biegebalkenmethode zu messen.

Probe 1:



Probe 2:

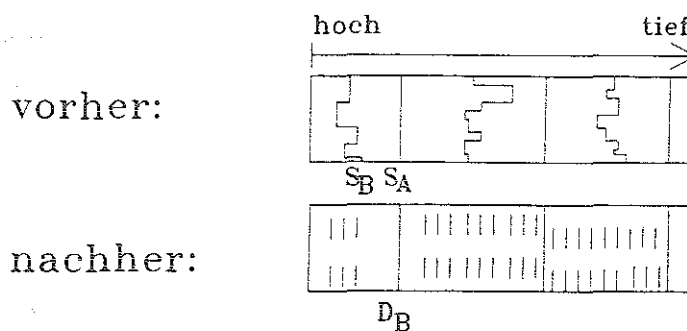


Abb. 4.4 Si(100)-Proben zur Messung der Anisotropie des Spannungstensors. Bei Probe 1 laufen die Stufenkanten in Längsrichtung, bei Probe 2 quer zur Längsachse.

Aus einem Si(100)-Wafer mit einer Fehlorientierung von $0,5^\circ$ in $[011]$ und einer Fehlorientierung $< 0,1^\circ$ senkrecht dazu wurden 60 mm lange Proben, deren Längsachsen senkrecht zueinander in $[011]$ bzw. $[0\bar{1}1]$ orientiert waren, ausgeschnitten. In

Abb. 4.4 ist der Stufenverlauf auf diesen Proben stark vergrößert dargestellt. Die Dimerbindungen sind als kurze Striche dargestellt. Das oben beschriebene Stufenwachstum führt bei Probe 1 zu einer ein-domänigen 1x2-Rekonstruktion, bei der die Dimerreihen senkrecht zur Probenlängsachse orientiert sind. Die Dimerbindungen sind dagegen in Längsrichtung ausgerichtet. In der Biegebalkenmethode werden nur Änderungen des Spannungszustands in Längsrichtung der Probe nachgewiesen. Vor der Epitaxie ist die Oberflächenspannung der Proben zu gleichen Teilen von den Spannungstensor-Komponenten g_x und g_y bestimmt. Nach der Epitaxie ist für die ein-domänige Probe 1 nur die Komponente g_x bestimmend. Die Epitaxie sollte den Oberflächenspannungszustand um

$$\Delta g = g_x - 0,5(g_x + g_y) = 0,5(g_x - g_y) = +1432 \text{ dyn/cm}$$

ändern. Für die Probe 2 wird entsprechend der umgekehrte Meßeffect erwartet, eine Druckspannung von -1432 dyn/cm sollte für die ein-domänige Rekonstruktion beobachtet werden.

Die Messung der Oberflächenspannung während der Epitaxie bei dem gerade beschriebenen Experiment stellt eine hohe thermische Belastung für den Meßaufbau dar. Die Substrattemperatur muß auf 750 K eingestellt sein, und der Substrathalter muß mindestens eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten werden, um die thermische Drift des Aufbaus auf ein erträgliches Maß zu senken. Im Moment der Blendenöffnung der Aufdampfquelle *sieht* das Substrat den 1400 °C heißen Ofen. In Vorversuchen wurde der Einfluß des heißen, aber unbeladenen Ofens auf die Spannungsmessung untersucht. Abbildung 4.5 zeigt den thermischen Effekt des heißen Ofens auf die Probe. Nach einer Relaxationszeit von 150 s nach Öffnen der Ofenblende wird das thermische Gleichgewicht erreicht, 150 s nach Schließen der Blende geht die Kapazität auf die thermische Driftlinie zurück, es verbleibt kein Meßeffect.

Der Abstand Substrat-Austrittsblende der Aufdampfquelle beträgt 20 cm. Die Austrittsblende des Ofens hat einen Durchmesser von 3 mm und garantiert eine homogene Bedampfung des Substrats mit einer Rate von 1 Monolage Si pro Minute. Die Homogenität der Epitaxie wurde auf einer SiO₂-Probe mit der Augerspektroskopie kontrolliert. Die Aufdampfrate wird mit einer drehbaren Schwingquarzwage in Probenposition überwacht.

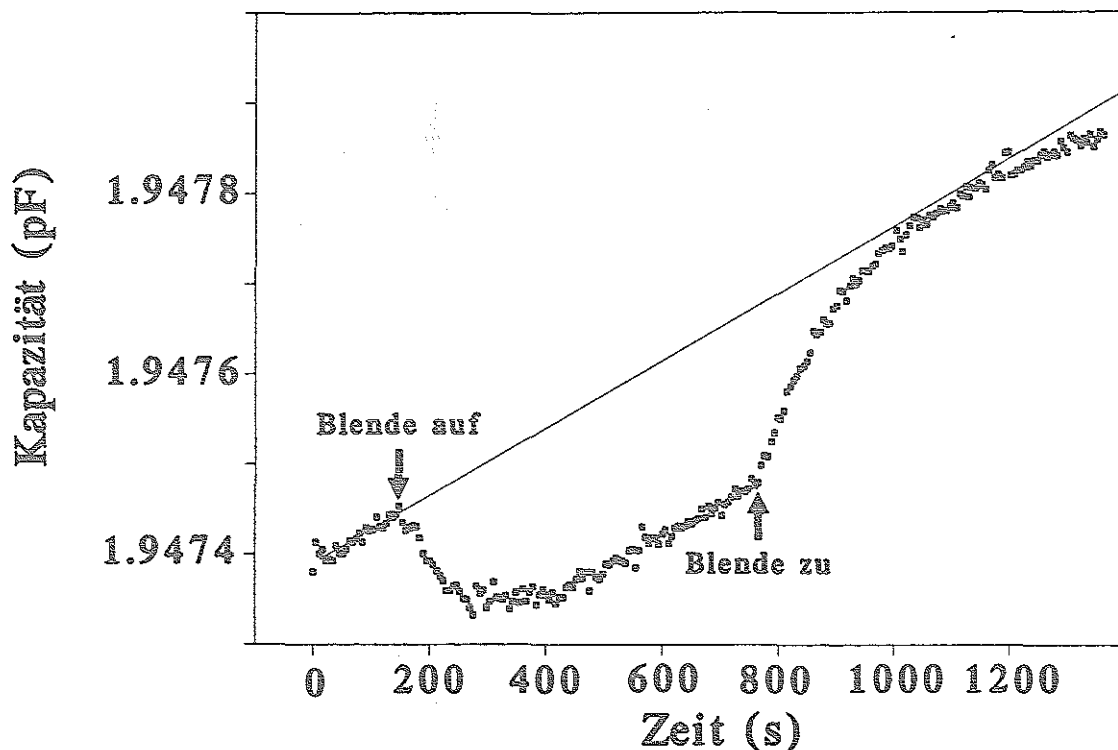


Abb. 4.5 Thermischer Effekt der heißen, unbeladenen Aufdampfquelle auf die Spannungsmessung.

Bevor die Epitaxie auf den wertvollen, definiert in [011] fehlorientierten Proben durchgeführt wurde, waren Vorversuche auf regulären Si(100)-Proben durchgeführt worden. In diesen Vorversuchen wurden die passenden Wachstumsparameter ermittelt. Die Kombination der Substrattemperatur von 750 K mit einer Aufdampfrate von 0,7 Monolagen pro min liefert ein gestochen scharfes, 2-domäniges Si(100)-1x2 LEED-Bild. Die Abb. 4.6 zeigt eine Spannungsmessung während der Epitaxie einer Monolage Si auf einer um 2° in [001] verkippten Probe. Nach der Epitaxie zeigte diese Probe ein gestochen scharfes LEED-Bild, die Epitaxie verläuft praktisch spannungsfrei. Die geringe Verschiebung der Kapazitätskurven vor und nach der Epitaxie entspricht einer Spannungsänderung von +130 dyn/cm. Die Epitaxie beliebig fehlorientierter Proben sollte spannungsfrei verlaufen, da, gemittelt über die gesamte Probe, für jede 1x2-Domäne, die neu aufwächst, an einer anderen Stelle auf der Probe eine 2x1-Domäne entsteht. Der Gesamt-Spannungszustand der Probe wird nicht geändert.

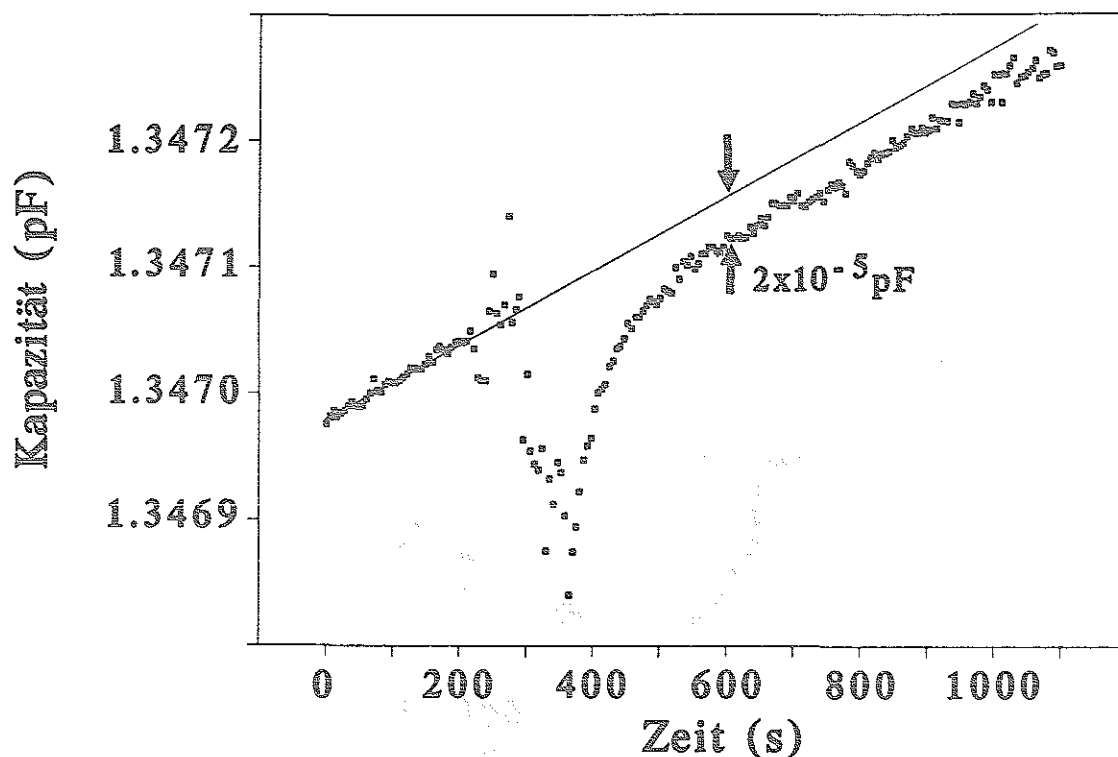


Abb. 4.6 Homoepitaxie auf Si(100), 2° in [001] fehlorientiert. Nach 250 s wurde die Ofenblende für 90 s geöffnet und die Probe mit 1 Monolage Si bedampft.

Es war nicht möglich, auf den um $0,5^\circ$ in [011] verkippten Proben eine ein-domänige Si(100)- 1×2 -Rekonstruktion durch Homoepitaxie herzustellen. Diese Proben zeigten immer ein gestochen scharfes 2-domäniges 1×2 -LEED-Bild nach der Epitaxie. Offensichtlich ist die ein-domänige Rekonstruktion nicht die thermodynamisch stabile Phase der Si(100)-Fläche. Der Wachstumsprozeß ist kein thermodynamische Gleichgewichtsvorgang, nur während des Wachstums ist eine ein-domänige Rekonstruktion beobachtbar. Wird die Probe nach dem Wachstum auf einer Temperatur von 750 K gehalten, so wandelt sich die Oberfläche wieder in eine 2-domänige 1×2 -Rekonstruktion um. Diese Rückverwandlung in eine 2-domänige Rekonstruktion ist von Sakamoto et al. /52 / in einem Beugungsexperiment beobachtet worden. Sakamoto et al. haben die Intensität zweier Beugungsreflexe der 1×2 - und der 2×1 -Rekonstruktion als Funktion der Zeit gemessen. Während der Epitaxie nimmt die Intensität des Reflexes einer Domäne auf Kosten der Intensität des Reflexes der anderen Domäne zu. Schließlich ist praktisch nur noch die Intensität einer Domäne beobachtbar. Die Autoren haben gefunden, daß beim Ausschalten der Aufdampfquelle die Intensität des helleren Reflexes zurückgeht

und die Intensität des abgeschwächten Reflexes wieder zunimmt, bis beide Intensitäten wieder vergleichbar hoch sind. Die Zeitkonstante für diese Rückverwandlung bei einer Probentemperatur von 820 K beträgt 20 s /52/. Diese Instabilität der ein-domänigen Si(100)-1x2-Fläche gegen das Aufbrechen der Doppelstufen in Stufen monoatomarer Höhe ist ebenfalls in einer theoretischen Arbeit von Alerhand et al. /46/ beschrieben worden. Darin wird ein Phasendiagramm für die Umwandlung der Doppelstufen in monoatomare Stufen als Funktion der Probenfehlorientierung angegeben. Für eine Fehlorientierung von $0,5^\circ$ und eine Probentemperatur von 700 K ist die monoatomare Stufe die thermodynamisch stabile Anordnung, erst bei einer Fehlorientierung von 4° sind Doppelstufen bei 700 K stabil /46/.

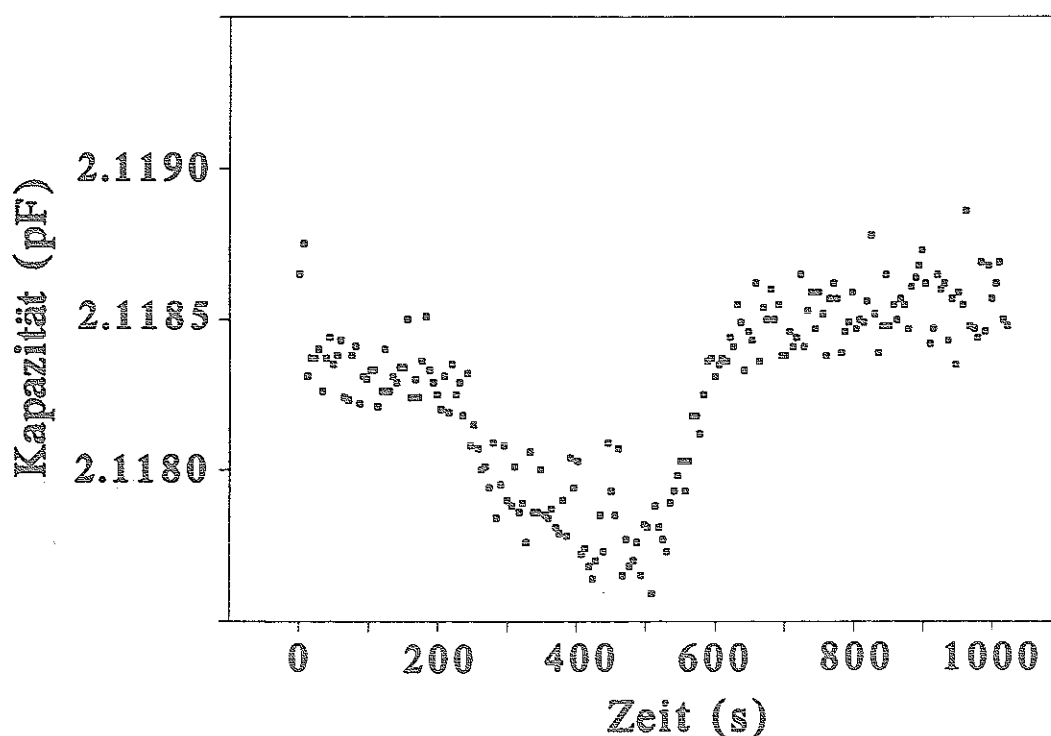


Abb. 4.7 Homoepitaxie auf einer um $0,5^\circ$ in [110] verkippten Si(100)-Probe. Nach 3 Minuten wurde die Probe innerhalb von 5 Minuten mit 1,3 Monolagen Silizium bedampft.

Die ursprüngliche Meßidee, den Spannungsunterschied vor und nach der Epitaxie bei einer Probentemperatur von 750 K zu bestimmen, ist nicht durchführbar, da die ein-domänige 1x2-Rekonstruktion bei diesen Versuchsbedingungen nicht stabil ist. Eine weitere Möglichkeit war, das Spannungsverhalten *während* der Epitaxie auszuwerten.

Jedoch sind diese Messungen durch die einsetzende thermische Drift beim Öffnen der Aufdampfquelle stark beeinträchtigt und nicht direkt auswertbar. Abbildung 4.7 zeigt eine Spannungsmessung, bei der nach drei Minuten 1,3 Monolagen Si innerhalb von 5 Minuten aufgedampft wurden. Die Probe zeigte nach der Epitaxie ein gestochen scharfes, 2-domäniges LEED-Bild, es wurde keine signifikanten Spannungsänderungen der Probe im Verlauf der Epitaxie beobachtet. Die vom Öffnen der Aufdampfquelle verursachte thermische Drift und das starke Rauschen der Meßpunkte zu Beginn der Epitaxie machen eine Auswertung dieser Messungen unmöglich.

4.3 Zusammenfassung

Eine experimentelle Bestimmung der Anisotropie des Oberflächenspannungstensors der Si(100)-1x2 rekonstruierten Fläche ist nicht gelungen. Die Hauptschwierigkeit der Experimente ist die Rückverwandlung der ein-domänigen 1x2-Rekonstruktion in eine zwei-domänige Rekonstruktion. Dieses Verhalten macht eine Analyse des Spannungsverhaltens vor und nach der Epitaxie unmöglich, Messungen während der Epitaxie werden von der hohen thermischen Empfindlichkeit des Aufbaus gravierend beeinträchtigt.

Ein Mangel des vorhandenen Versuchsaufbaus ist, daß es keine Möglichkeit gibt, während der Epitaxie die Qualität der Schicht mit einem Beugungsexperiment zu kontrollieren. So könnte wenigstens untersucht werden, ob *während* des Wachstums die Rekonstruktion ein-domänig ist.

5. Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen auf Ni(100)

5.1 Einleitung

Der Einfluß der Adsorption von Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff auf Struktur und Dynamik der Ni(100)-Fläche ist in zahlreichen Arbeiten der Oberflächenphysik untersucht worden /59-82/. Die genannten Adsorbate sind mit Bindungsenergien in der Größenordnung von einigen eV stark an das Nickel-Substrat gebunden. Die Stärke der Adsorbat-Substrat-Bindung nimmt von Schwefel über Sauerstoff zu Kohlenstoff zu. Die entsprechenden Bindungsenergien und Bindungslängen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Adsorbat auf Ni(100) Daten aus /62/	E_{Bindung} (eV)	d_{01} (Å)
S	3	1,4
O	5	0,88
C	7	0,1

Hier beschreibt d_{01} den Abstand des Adsorbats von der Substratoberfläche. Die Chemisorption dieser Adsorbate ist mit einer Veränderung der elektronischen Struktur der Substratoberfläche verbunden. Die Auswirkungen dieser Adsorbat-induzierten Modifikationen auf die Substratoberfläche werden im folgenden kurz beschrieben.

Man kann erwarten, daß die Ni-Ni-Bindungen in der Oberfläche des Substrats von den Adsorbat-Nickel-Bindungen modifiziert werden. Die Adsorbat-induzierten Veränderungen der Substratoberfläche sind auch experimentell beobachtet worden. Den größten Effekt auf die Ni(100)-Fläche hat die Kohlenstoff-Adsorption. In diesem Fall wird eine Rekonstruktion der Ni(100)-Fläche durch das Adsorbat ausgelöst /80,81/. Bei der Rekonstruktion werden die dem Adsorbat benachbarten Ni-Atome aus ihren regulären Gitterpositionen herausgedreht. Ein Modell dieser Rekonstruktion wird in Ab-

schnitt 5.2 gezeigt. Während die beschriebene Rekonstruktion der Ni(100)-Fläche ein Beispiel für den Einfluß des Adsorbats auf die *Struktur* der Substratfläche ist, zeigt die in schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gemessene S_4 -Phonon-Anomalie der c(2x2)-O-Ni(100)-Fläche /60-62,79/ den Einfluß des Adsorbats auf die *Dynamik* der Nickeloberfläche. Müller et al. /5/ haben beide Effekte mit einer Ladungsumverteilung infolge der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoff-Adsorption begründet. Nach ihrer Arbeit führt eine unvollständige Abschirmung der Kernladungen der Ni-Oberflächenatome zu einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den Oberflächenatomen. Die so entstehende kompressive Oberflächenspannung erklärt in gitterdynamischen Rechnungen die anomal große Frequenzabsenkung des S_4 -Phonons. Die Kohlenstoff-Adsorption verursacht nach den Rechnungen von Müller et al. noch größere Oberflächenspannungen, die ein Weichwerden des A_2 -Phonons bewirken. Das Erweichen dieser Schwingungsmode wird als Ursache für die p4g-Rekonstruktion angegeben, da das Auslenkungsmuster der Oberflächenatome der rekonstruierten Ni(100)-Fläche den Auslenkungen eines eingefrorenen A_2 -Phonons entspricht /62,82/. Müller et al. haben für eine c(2x2)-O-Ni(100)-Fläche eine Oberflächenspannung von -7580 dyn/cm ausgerechnet. Sie geben eine Oberflächenspannung von -9450 dyn/cm an, die ein Weichwerden des A_2 -Phonons verursacht und damit die p4g-Rekonstruktion auslöst.

Das Ziel der Spannungsmessungen auf Ni(100) war, erstmals die aus theoretischen Überlegungen gefolgerten Aussagen über Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen experimentell zu überprüfen.

Die S-, O- und C-induzierten Oberflächenspannungen auf Ni(100) wurden untersucht und die Ergebnisse mit bisherigen Modellen zur Erklärung der Schwingungsspektren der Adsorbat-bedeckten Ni(100)-Fläche verglichen.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst einige experimentelle Details vorgestellt, bevor in Abschnitt 5.3 die experimentellen Ergebnisse diskutiert werden.

5.2 Experimentelles

Die Tabelle der elastischen Konstanten in Abschnitt 2.1 zeigt, daß die elastischen Eigenschaften der Ni(100)-Fläche denen der Si(111)-Fläche vergleichbar sind. Da auch die Größenordnung der erwarteten Oberflächenspannungen bei beiden Flächen gleich ist, ist die Verwendung dünner (Probendicke: ca. 0,3 mm) Ni-Einkristallproben notwendig, um ein deutliches Meßsignal bei der Spannungsmessung zu erhalten. Die dünne Ni(100)-Probe mit einer Länge von 15 mm und einer Breite von 10 mm wurde mit dem in Abb. 5.1 gezeigten Probenhalter montiert.

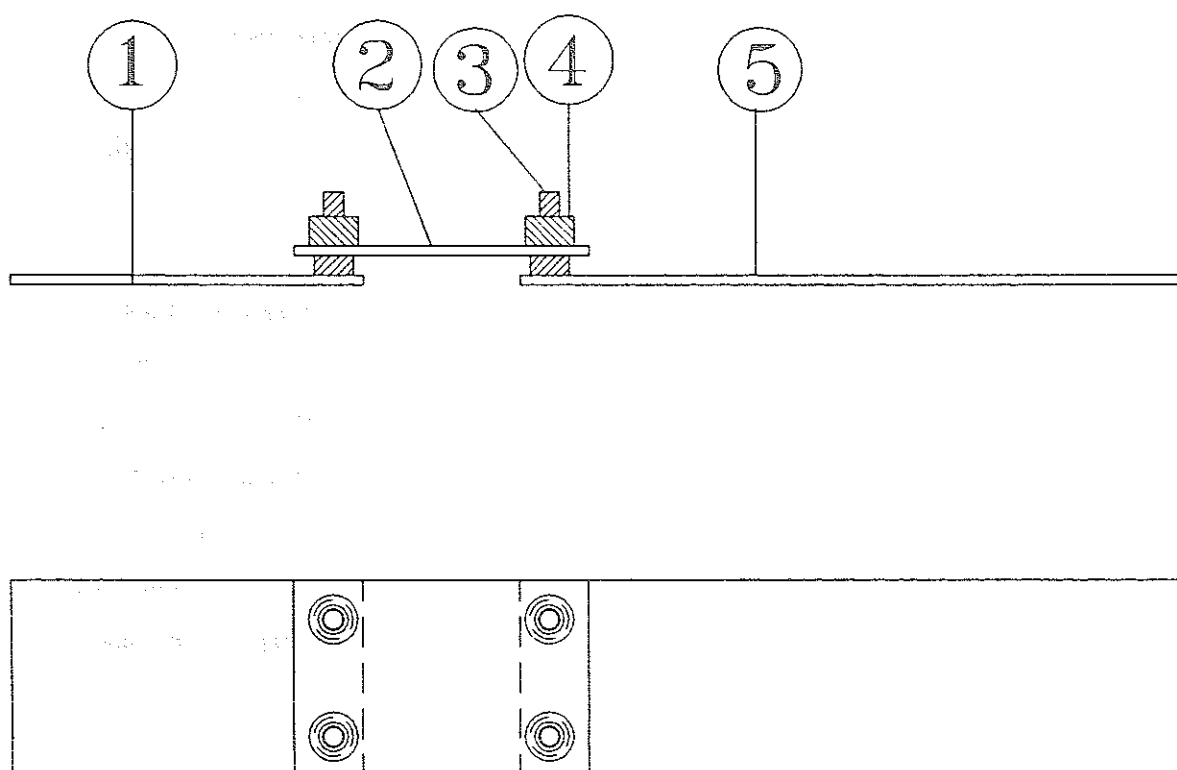


Abb. 5.1 Probenhalter für die Ni(100)-Proben. 1: Halteblech, 2: Ni-Probe, 3: W-Stifte, 4: Al_2O_3 -Andruckhülsen, 5: Zeigerblech.

Der Probenhalter besteht aus drei Bauteilen, dem Halteblech (1) (Mo 0,3 mm dick), der Ni-Probe (2) (0,3 mm dick) und dem Zeigerblech (5) (Mo 0,05 mm dick). Die Nickelproben wurden am oberen und unteren Rand mit je zwei 1,1 mm Bohrungen versehen. Am unteren Ende des Haltebleches und am oberen Ende des Zeigerbleches waren je zwei Zapfen aus Wolfram (3) mit einem Durchmesser von 1 mm festgepunktet. Die

Nickelprobe wurde auf die W-Zapfen aufgeschoben und von Andruckhülsen aus Al_2O_3 (4) fixiert. Die Andruckhülsen wurden mit UHV-kompatiblen Keramikkleber /83/ auf den W-Zapfen festgeklebt; so war eine spielfreie Verbindung des Zeigerblechs über die Nickelprobe zum Halteblech gewährleistet. Die Klebeverbindung hat sich im Experiment sehr bewährt, auch nach einem Glühen der Proben zur Rekristallisation bei 1400 K trat kein Spiel in der Probenhalterung auf. Die Temperaturmessung der Ni-Probe erfolgte mit einem Ni-NiCr-Thermoelement, das auf einem 0,025 mm dicken Ta-Streifen festgepunktet worden war. Dieser Ta-Streifen wurde vor dem Festkleben der oberen Andruckhülsen auf einen der oberen W-Zapfen aufgeschoben. Der Zusammenbau des Probenhalters erfolgte in einer speziellen Einspannvorrichtung, die sämtliche Biegebelastungen von der Ni-Probe beim Montagevorgang abhielt. Die komplett montierte Probe wurde schließlich im Substrathalter eingespannt.

Die Ni-Proben wurden von U. Linke hergestellt /84/. Es wurden zwei Ni(100)-Proben mit Dicken von 0,15 mm und 0,29 mm präpariert. Die weiter unten vorgestellten Oberflächenspannungsmessungen wurden mit beiden Proben durchgeführt. Die 0,29 mm dicke Probe war der dünneren Probe experimentell überlegen. Im Verlauf der Messungen stellte sich heraus, daß die Stabilität der Proben gegen thermische Belastungen, wie sie bei der Probenreinigung auftreten, das wichtigste Kriterium für die Reproduzierbarkeit der Messungen war. Die dickere Probe war auch nach Abschluß der Meßreihen völlig plan und wies das gleiche Spannungsverhalten wie zu Beginn der Meßreihen auf. Die dünnere Probe zeigte gegen Ende der Meßzeit, nach einigen Hochtemperatur-Reinigungen, eine leichte Verwölbung der Oberfläche, die mit dem Auge erkannt werden konnte. Das LEED-Bild dieser Probe zeigte nachwievor gestochenen scharfe Beugungsreflexe, aber die beobachteten Adsorbat-induzierten Verbiegungen konnten nicht mehr zweifelsfrei in eine Oberflächenspannung umgerechnet werden, da dazu eine genaue Kenntnis der Probenverwölbung notwendig gewesen wäre.

Die Ni-Proben wurden in der UHV-Kammer durch Zyklen von Ne-Ionen Beschuß (Energie: 2 keV, Probenstrom: 1 μA) und Hochheizen bis auf 1400 K gereinigt. Die Hauptverunreinigungen der Proben waren Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Probenoberfläche wurde als gereinigt angesehen, wenn das AES-Signal der Verunreinigungen weniger als 1 % des Ni-102 eV AES-Signals betrug. Die sauberen Proben zeigten ein scharfes 1x1-Beugungsbild im LEED-Experiment.

Die Durchführung der Spannungsmessungen erfolgte bei einer Probentemperatur von 420 K. Der Substrathalter wurde eine Stunde in der Doser-Position stehengelassen, um die thermische Drift der Meßanordnung abklingen zu lassen. Sobald eine erträgliche thermische Drift erreicht worden war, erfolgte die Probenbegasung. Die Probe wurde mit H_2S , O_2 oder C_2H_4 mit einem Doser begast. Bei einer Substrattemperatur von 420 K dissoziieren die genannten Gase auf der Probenoberfläche und lassen chemisorbierten Schwefel, Sauerstoff bzw. Kohlenstoff auf der Probenoberfläche zurück. Der bei der Dissoziation freiwerdende Wasserstoff desorbiert. Die Adsorption von Schwefel und Kohlenstoff auf der Ni(100)-Fläche sättigt für eine Bedeckung von 0,5. Bei dieser Bedeckung bilden Schwefel und Kohlenstoff $c(2 \times 2)$ -Adsorbat-Überstrukturen, die im LEED-Bild erkannt werden können. Das AES-Signalverhältnis bei der Sättigungsbelegung betrug bei Schwefel $I(\text{S}_{154 \text{ eV}})/I(\text{Ni}_{842 \text{ eV}}) = 0,84$, bei Kohlenstoff $I(\text{C}_{271 \text{ eV}})/I(\text{Ni}_{842 \text{ eV}}) = 0,144$. Aus diesen Signalverhältnissen wurde die Bedeckung für

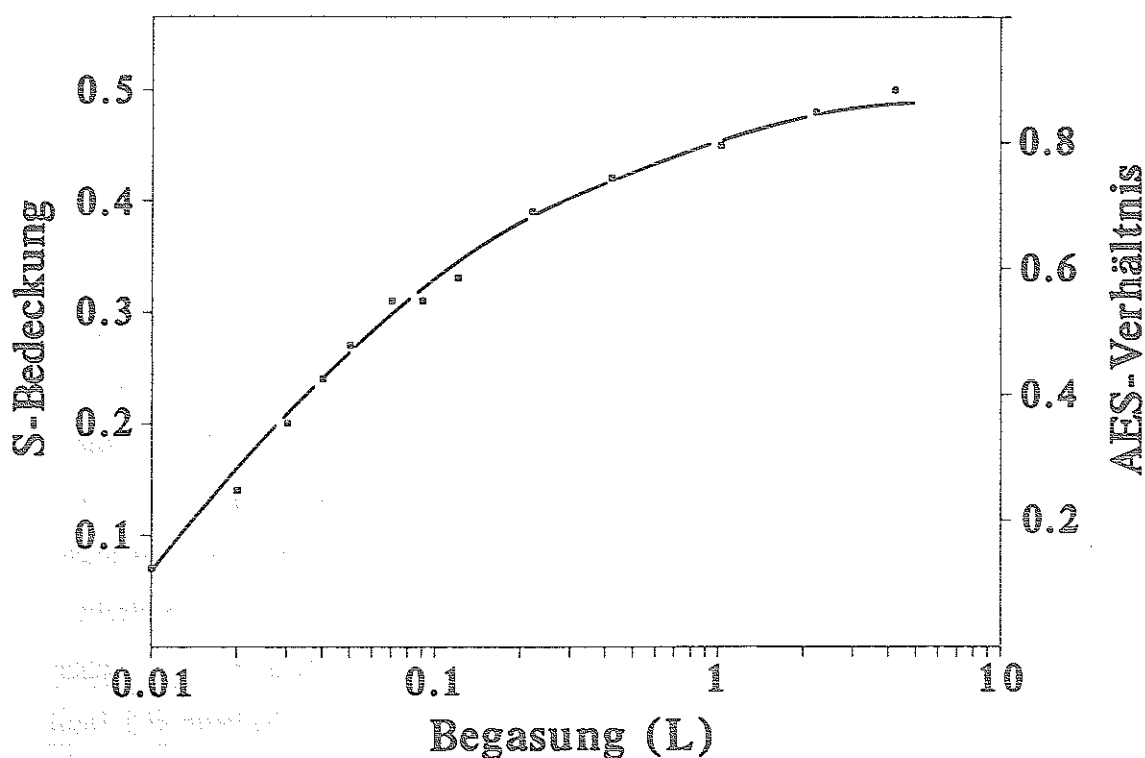


Abb. 5.2 S-Bedeckung als Funktion der H_2S -Begasung. Die Begasungangabe bezieht sich auf den gemessenen Hintergrunddruckanstieg während der Begasung. $T_{\text{Ad}} = 420 \text{ K}$.

jedes andere Adsorbat-Substrat AES-Signalverhältnis berechnet. Die Bedeckungs-Bega-

sungskurven für die Adsorption von Schwefel und Kohlenstoff auf der Ni(100)-Fläche sind in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 angegeben. Die Adsorption von Sauerstoff auf Ni(100)

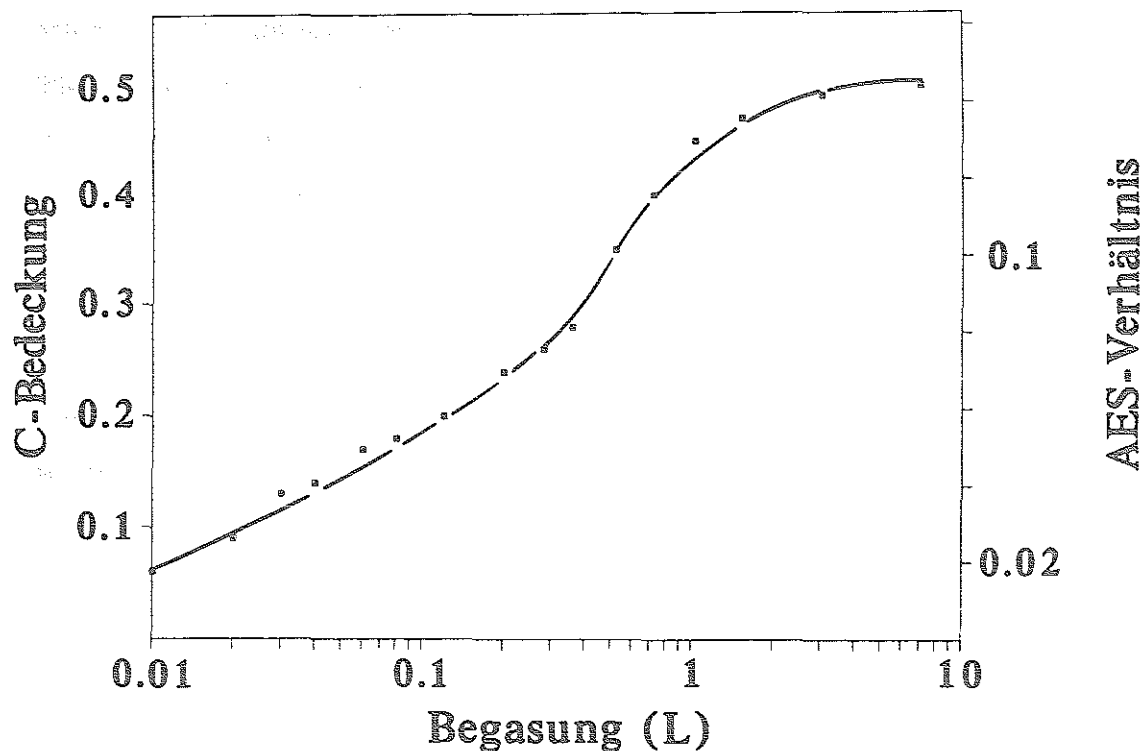


Abb. 5.3 C-Bedeckung als Funktion der C_2H_4 -Begasung. Die Begasungsangaben beziehen sich auf den gemessenen Hintergrunddruckanstieg während der Begasung. $T_{Ad} = 420$ K.

führt zu keiner Sättigungsbelegung. Bei einer Sauerstoff-Bedeckung von 0,5 zeigt die Ni(100)-Probe ebenfalls ein $c(2 \times 2)$ -Beugungsbild, jedoch wird die Nickel-Probe von einem höheren Sauerstoffangebot oxidiert /68,82/. Das Einsetzen der Oxidation war im Beugungsbild nicht klar zu erkennen, daher wurde die Bedeckung 0,5 aus dem Verlauf des AES-Signalverhältnisses als Funktion der Probenbegasung bestimmt. Das Signalverhältnis $I(O_{512\text{ eV}})/I(Ni_{842\text{ eV}})$ als Funktion der Begasung ist in Abb. 5.4 dargestellt. Es ist bekannt /68/, daß die Sauerstoff-Aufnahme der Ni(100)-Fläche bei der sauberen Probe zunächst schnell verläuft und mit Annäherung an die Bedeckung 0,5 immer langsamer wird. Ab einer Bedeckung von 0,5 setzt die Oxidation ein, die an einem steil zunehmenden AES-Signalverhältnis von Sauerstoff zu Nickel als Funktion der Sauerstoff-Begasung erkannt werden kann. Das der Bedeckung 0,5 entsprechende AES-Signalverhältnis wurde der Kurve aus Abb. 5.4 entnommen. Unmittelbar vor dem Einsetzen des steilen Anstiegs der Kurve wurde das AES-Signalverhältnis der Bedek-

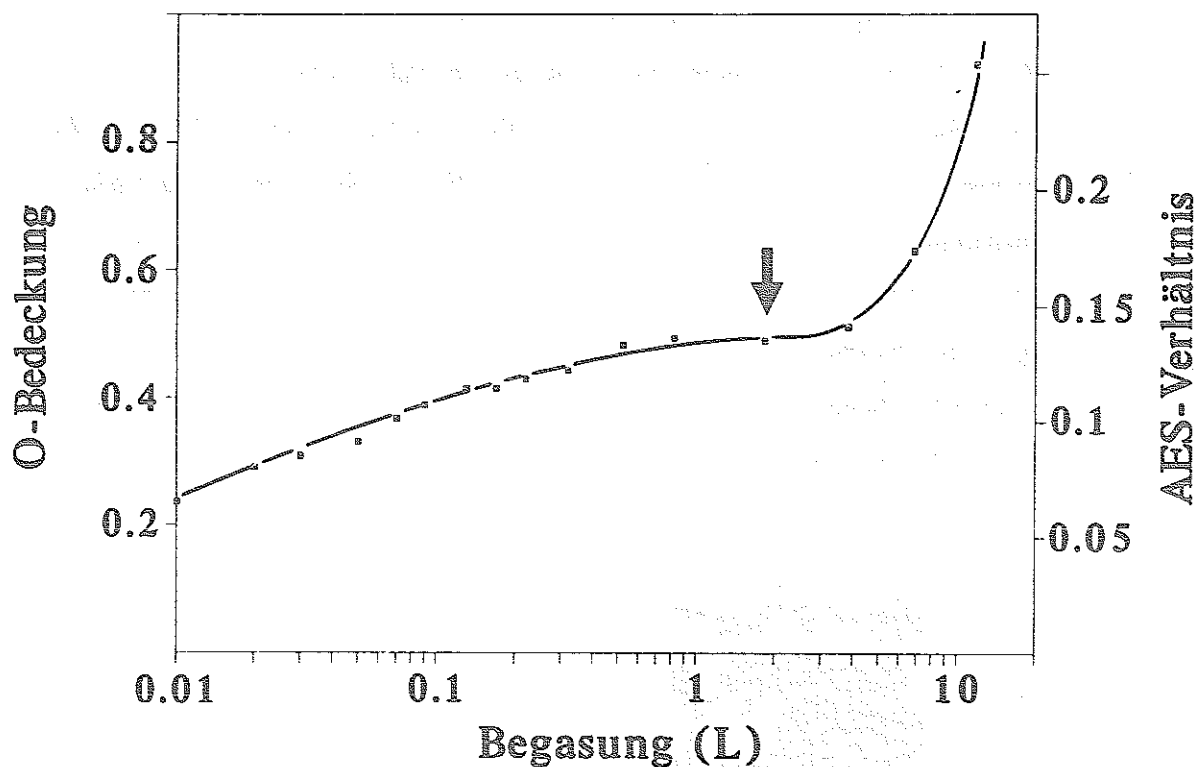


Abb. 5.4 O-Bedeckung als Funktion der O-Begasung. Die Begasungsangaben beziehen sich auf den gemessenen Hintergrunddruckanstieg während der Begasung. Der Pfeil markiert die Bedeckung 0,5.

kung 0,5 abgelesen. Für beide Proben wurde ein AES-Signalverhältnis $I(\text{O}_{512 \text{ eV}})/I(\text{Ni}_{842 \text{ eV}}) = 0,138$ für eine Sauerstoff-Bedeckung von 0,5 ermittelt.

Das Ziel der Spannungsmessungen war, die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen als Funktion der Adsorbat-Bedeckung anzugeben. Um die Datenaufnahme zu beschleunigen, wurden die Spannungs-Messungen für ein Adsorbat direkt hintereinander aufgenommen. Die saubere Probe wurde in bis zu 15 Einzelbegasungen bis zur Sättigungsbelegung mit dem Adsorbat belegt. Für jede Einzelbegasung wurden die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen in einer 15-minütigen Kapazitätsmessung aufgezeichnet. Zwischen den Begasungen wurde die Probe nicht aus der Doser-Position herausgedreht, die Begasungen erfolgten auf die schon vorbelegte Probe. Nachträglich wurden die zu jeder Begasung gehörenden Adsorbatbedeckungen aus den entsprechenden Begasungs-Bedeckungskurven entnommen. Kontrollmessungen, bei denen die saubere Probe direkt mit verschiedenen Adsorbatbedeckungen belegt worden war, zeigten, daß die Ergebnisse der aufsummierenden Begasungen denen der Einzelbegasun-

gen vollkommen entsprachen. Die Übereinstimmung dieser beiden Vorgehensweisen zeigt, daß die Begasungen mit dem Doser sehr gut reproduzierbar waren.

Die Kohlenstoff-Adsorption auf der Ni(100)-Oberfläche verursacht eine Oberflächenrekonstruktion. Die rekonstruierte Fläche gehört zur Symmetriegruppe $p4g$ und die Rekonstruktion wird als $(2 \times 2)C-p4g-Ni(100)$ beschrieben /80/. Diese Rekonstruktion ist im LEED-Experiment gut zu erkennen, da sie zur Auslöschung bestimmter halbzahliger Überstruktur-Reflexe führt. Die Rekonstruktion wird mit einer Verdrehung der dem Adsorbat benachbarten Ni-Atome aus ihren normalen Gitterpositionen beschrieben. Das Strukturmodell der rekonstruierten Fläche und das zugehörige LEED-

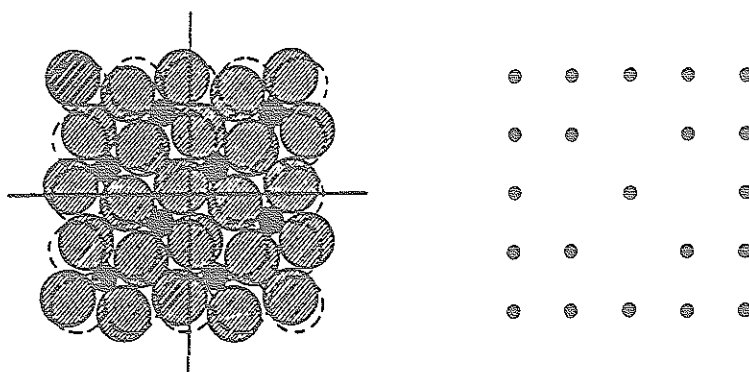


Abb. 5.5 $(2 \times 2)C-p4g$ Rekonstruktion von Ni(100) aus /81/. Das linke Bild zeigt ein Modell der Rekonstruktion, das rechte Bild gibt das beobachtete LEED-Bild wieder.

-Bild sind in Abb. 5.5 aus /81/ wiedergegeben. Die Kohlenstoff-Adatome sind als schwarze Kreise dargestellt, die verschobenen Ni-Oberflächenatome durch schraffierte Kreise. Deutlich ist die Verdrehung gegenüber der gestrichelt dargestellten Ausgangsposition zu erkennen. Die "fehlenden" Kreise im rechten Teilbild der Abb. 5.5 geben die Positionen der ausgelöschten Überstrukturreflexe im LEED-Bild wieder.

Im folgenden Abschnitt werden die Meßergebnisse zur Bestimmung der Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen von Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff auf Ni(100) vorgestellt.

5.3 Ergebnisse der Spannungsmessungen auf Ni(100)

Die folgenden Ergebnisse wurden auf der dickeren Ni(100)-Probe (Dicke: 0,29 mm) erhalten. Vorversuche mit der dünneren Ni(100)-Probe (Dicke: 0,15 mm) hatten gezeigt, daß die Reinigung der Probe nach den Sauerstoff-Begasungen ein Aufheizen der Probe bis auf 1300 K erforderte. Diese hohen Probentemperaturen führten zu einer leichten Verwölbung der dünnen Probe, daher wurden die Sauerstoff-Adsorptionsmessungen auf der dickeren Probe zum Abschluß der Meßreihe vorgenommen. Die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen wurden in der Reihenfolge Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff untersucht. Nach Abschluß der Meßreihe auf der dickeren Probe wurde die Spannungsmessung für eine Sättigungsbelegung Schwefel wiederholt.

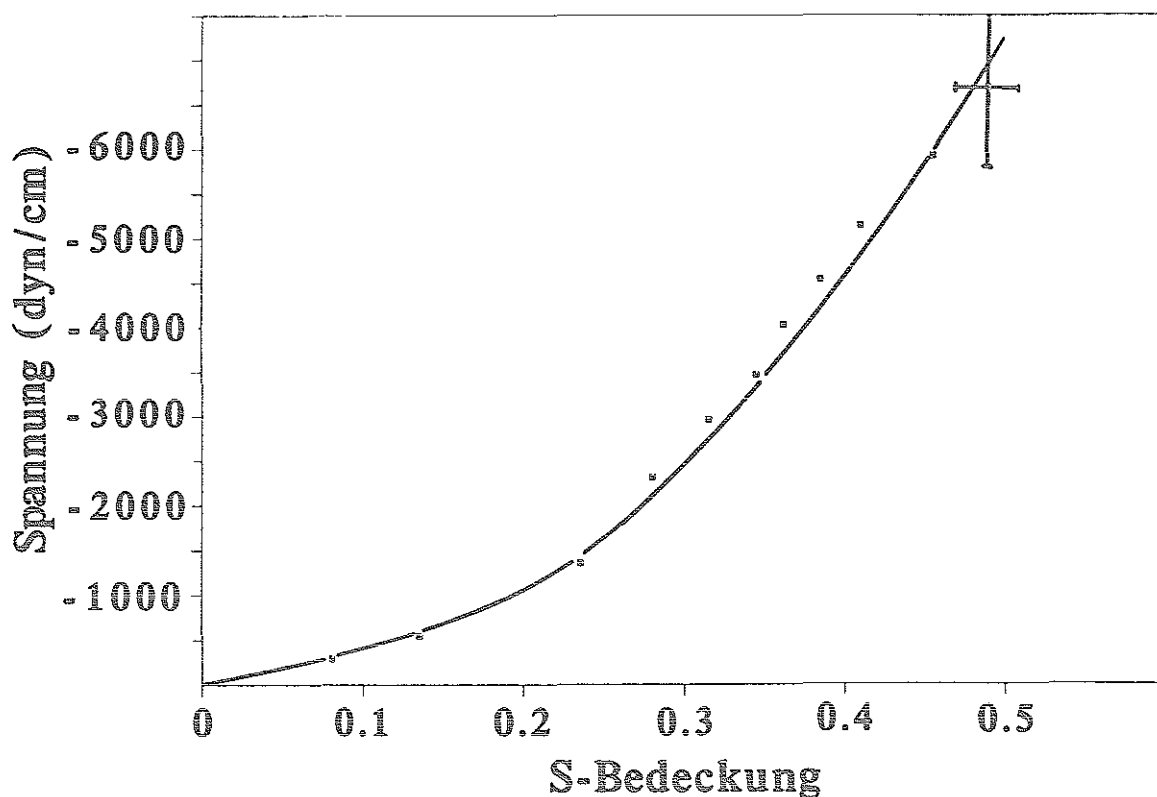


Abb. 5.6 S-induzierte Oberflächenspannungen auf Ni(100). $\sigma_{0,5} = -6600$ dyn/cm.

Die Probe zeigte das gleiche Spannungsverhalten für eine Schwefel-Bedeckung von 0,5 wie zu Beginn der Meßreihe. So konnte experimentell gezeigt werden, daß die dickere Probe sich im Verlauf der Spannungsmessungen und Reinigungsprozeduren nicht

verwölbt hatte. Die folgenden Ergebnisse sind daher direkt miteinander vergleichbar. Ein Fehlerbalken wird für die Meßpunkte der höchsten Begasung angegeben. Die Bedeckung wird mit einer Unsicherheit von $\pm 2\%$ angegeben, der relative Fehler der Spannungswerte ist $\pm 14\%$.

Die von der Adsorption von Schwefel auf Ni(100) induzierten Oberflächenspannungen sind in Abb. 5.6 wiedergegeben. Die Adsorption von Schwefel führt zu kompressiven Oberflächenspannungen. Für die Schwefel-Bedeckung 0,5 wird eine Oberflächenspannung von -6600 dyn/cm gemessen. Die Oberflächenspannung nimmt nichtlinear mit der Bedeckung zu. Für geringe Schwefelbedeckungen bis 0,15 kann der Kurvenverlauf durch eine Gerade der Steigung $m_1 = -4000 \text{ dyn/cm}$ angepaßt werden. Ab einer Bedeckung von 0,25 nimmt die Spannung mit einer Steigung von $m_2 = -19000 \text{ dyn/cm}$ zu. Ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Adsorbat-Bedeckung

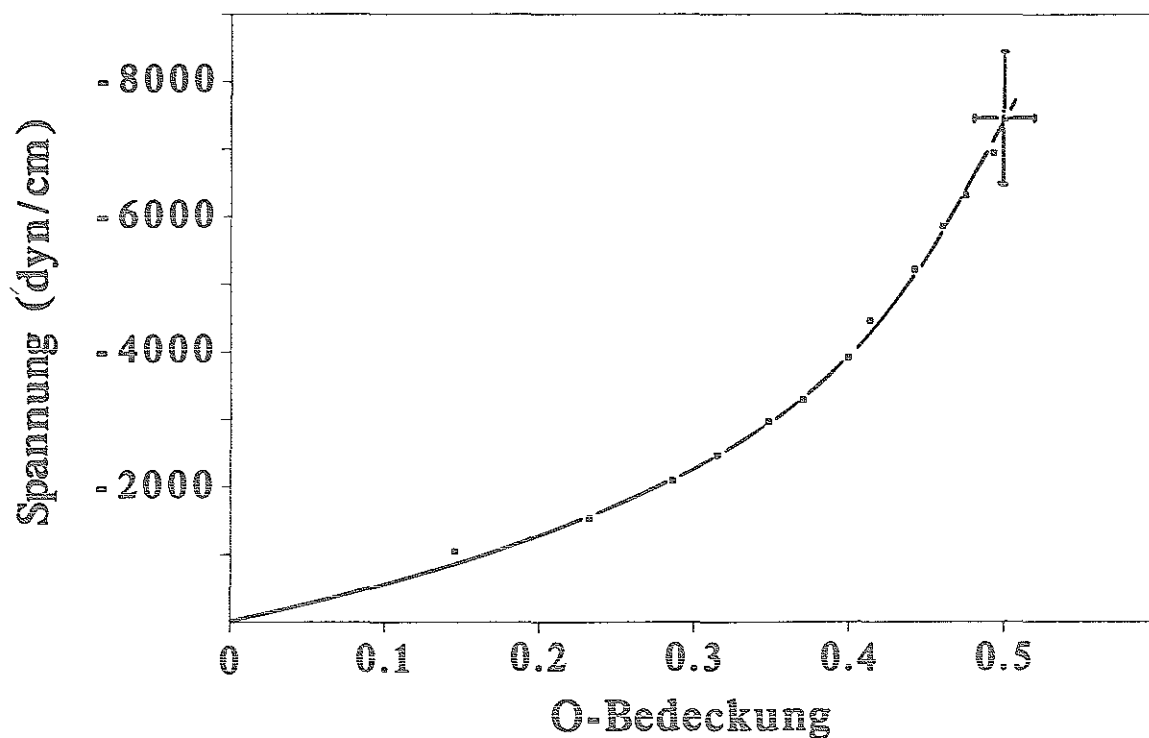


Abb. 5.7 O-induzierte Oberflächenspannungen auf Ni(100). $\sigma_{0,5} = -7500 \text{ dyn/cm}$.

kung und Oberflächenspannung wird auch für die Adsorbate Sauerstoff und Kohlenstoff gefunden.

In Abb. 5.7 sind die Ergebnisse der Spannungsmessungen von Sauerstoff auf Ni(100) zusammengefaßt. Auch die Adsorption von Sauerstoff führt zu kompressiven

Oberflächenspannungen, die für die Bedeckung 0,5 einen Wert von -7500 dyn/cm erreichen. Bis zu einer Bedeckung von 0,25 kann der Kurvenverlauf durch eine Gerade der Steigung $m_1 = -6400 \text{ dyn/cm}$ beschreiben werden. Ab einer Bedeckung von 0,35 nimmt die Spannung mit einer Steigung von $m_2 = -35000 \text{ dyn/cm}$ zu.

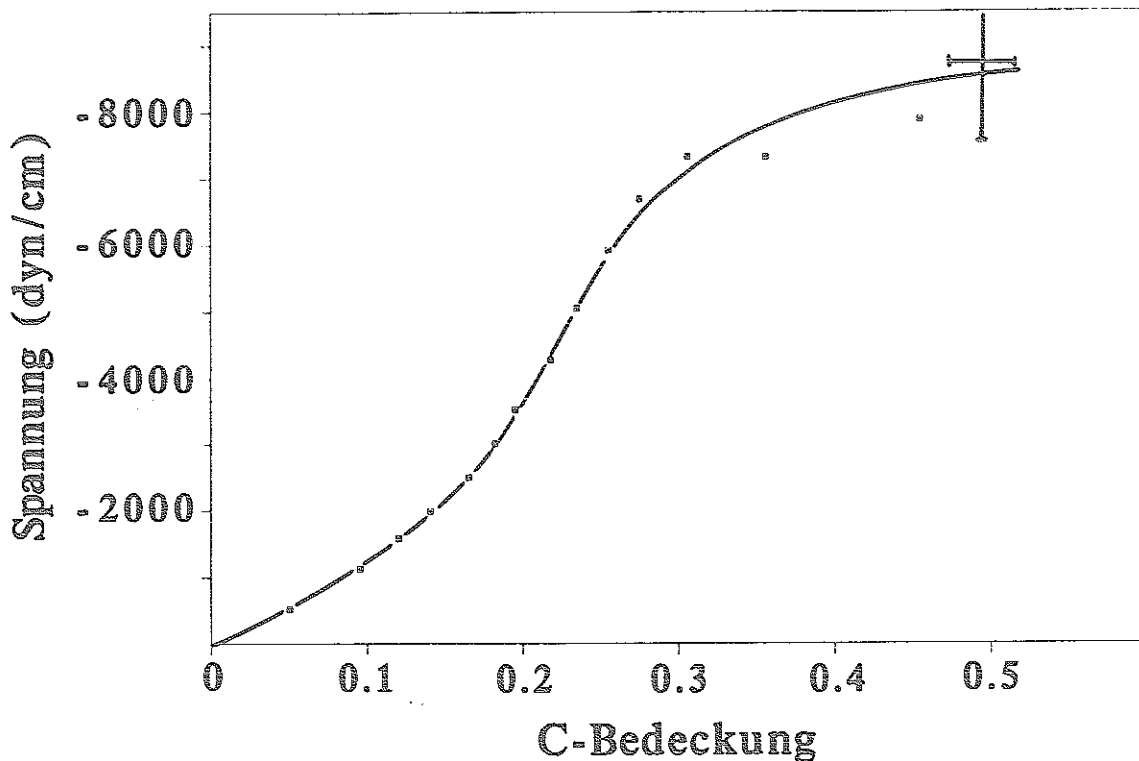


Abb. 5.8 C-induzierte Oberflächenspannungen auf Ni(100). $\sigma_{0,5} = -8500 \text{ dyn/cm}$. Ab einer Bedeckung von 0,3 ist die Rekonstruktion im LEED-Bild zu beobachten.

Die Auftragung der Kohlenstoff-induzierten Oberflächenspannungen auf Ni(100) als Funktion der Bedeckung liefert einen fast S-förmigen Kurvenverlauf, der in Abb. 5.8 dargestellt ist. Die Adsorption von Kohlenstoff auf Ni(100) verursacht compressive Oberflächenspannungen, die bei der Sättigungsbelegung einen Wert von -8500 dyn/cm erreichen. Bis zu einer Bedeckung von 0,1 kann der Kurvenverlauf durch eine Gerade der Steigung $m_1 = -13300 \text{ dyn/cm}$ angenähert werden. Die maximale Steigung des Kurvenverlaufs wird bei einer Bedeckung um 0,22 erreicht und beträgt $m_2 = -42000 \text{ dyn/cm}$. Der Spannungsverlauf geht bei einer Bedeckung von 0,3 in ein Sättigungsplateau über. Bereits bei einer Bedeckung von 0,3 wird eine Oberflächen-

spannung von -8000 dyn/cm gemessen, bis zu einer Bedeckung von 0,46 vergrößert sich ihr Betrag um weniger als 500 dyn/cm.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Adsorbat auf Ni(100)	m_1 (dyn/cm)	m_2 (dyn/cm)	$\sigma_{0,5}$ (dyn/cm)
S	-4000	-19000	-6600 $\pm$ 924
O	-6400	-35000	-7500 $\pm$ 1050
C	-13300	-42000	-8500 $\pm$ 1190

In der Spalte der Oberflächenspannung für eine Bedeckung von 0,5 wird der relative Fehler der Spannungsbestimmung von ± 14 % angegeben. Im folgenden Abschnitt werden diese Ergebnisse mit Modellen, die bis jetzt zur Erklärung der Schwingungsspektren dieser Adsorbat-Systeme benutzt worden sind, verglichen und diskutiert.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Zunächst wird eine Bewertung der experimentellen Ergebnisse in den folgenden drei Punkten vorangestellt, bevor ein Vergleich mit Adsorptions-Modellen erfolgt.

(1) Die von der Adsorption von Sauerstoff und Kohlenstoff auf der Ni(100)-Fläche induzierten Oberflächenspannungen stimmen quantitativ sehr gut mit dem Adsorptions-Modell von Müller et al. /5/ überein.

(2) Die Größenordnung der S-induzierten Oberflächenspannung auf Ni(100) ist überraschend. Die Adsorption von Schwefel auf Ni(100) hat in schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zu keinen Besonderheiten im Phononenspektrum geführt, die man für Oberflächenspannungen in der Größenordnung -6000 dyn/cm erwartet hätte. Eine erste Erkenntnis der Spannungsmessungen mit dem Adsorbat Schwefel ist, daß die Frequenzabsenkung des S_4 -Phonons,

gemessen am Zonenrand der Brillouin-Zone, kein sicherer Indikator für das Auftreten von Oberflächenspannungen ist.

(3) Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Adsorbatbedeckung und Oberflächenspannung ist ebenfalls unerwartet. Die Sauerstoff-Adsorptionsmessungen auf Silizium - vgl. Abschnitt 3.3 - haben eine lineare Zunahme der Oberflächenspannung mit ansteigender Sauerstoff-Bedeckung über den gesamten Bedeckungsbereich ergeben. Die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen auf Nickel nehmen bei kleinen Bedeckungen sehr viel schwächer zu im Vergleich zu mittleren und hohen Adsorbat-Bedeckungen. Offensichtlich sind die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen auf Ni(100) im Gegensatz zum Sauerstoff-Silizium System nicht ein ausgesprochen lokales Phänomen. In einem anschaulichen Modell deutet dieses Spannungsverhalten der Ni(100)-Fläche darauf hin, daß die Oberfläche bei geringen Adsorbat-Bedeckungen anders auf die Adsorbate reagiert als bei hohen Adsorbat-Bedeckungen.

In der Literatur gibt es zwei Arbeiten, die einen direkten Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Modellen ermöglichen. Während Müller et al. /5/ - ausgehend von *ab initio* Gesamtenergierechnungen - die Ursachen Adsorbat-induzierter Oberflächenspannung auf atomistischer Ebene beschreiben und aus ihrem Modell Spannungsparameter für gitterdynamische Rechnungen bestimmen, führen Rahman et al. /4/ Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen Φ_{01}' und Φ_{02}' ein, um eine Anpassung von gitterdynamischen Rechnungen an Schwingungsspektren zu erhalten. Da mit nicht verschwindendem Φ_{01}' bzw. Φ_{02}' zwangsläufig Oberflächenspannungen verbunden sind - siehe folgende Diskussion des Modells von Rahman -, nutzt das zweite Modell das Konzept der Oberflächenspannung als *Input* für Rechnungen, während das erste Modell Oberflächenspannungen als *Output* liefert.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Spannungsmessungen der Adsorbate Sauerstoff und Kohlenstoff im Zusammenhang mit den Gesamtenergierechnungen von Müller et al. diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse zu O/Ni(100) und S/Ni(100) mit dem " Φ_{01}' - Φ_{02}' "-Modell von Rahman et al. verglichen. Das Modell der

direkten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zur Erklärung der S-induzierten Oberflächenspannung wird beschrieben, bevor Anmerkungen zum nichtlinearen Kurvenverlauf der Spannungs-Bedeckungskurven diesen Abschnitt beschließen.

O- und C-induzierte Oberflächenspannungen im Modell von Müller et al.

Müller et al. haben in *ab initio* Gesamtenergierechnungen mit Kohlenstoff-Nickel- und Sauerstoff-Nickel-Clustern den Adsorptionsprozeß dieser Adsorbate untersucht /5/. Ein wesentliches Ergebnis ihrer Rechnungen ist, daß die starken Adsorbat-Nickel-Bindungen elektrische Ladung zwischen den Ni-Atomen der Oberfläche absaugen. Diese Ladungsverteilung hat zur Folge, daß die Ni-Ni-Bindungen an der Oberfläche geschwächt werden und eine vollkommene Abschirmung der Kernladungen der Ni-Oberflächenatome nicht mehr gewährleistet ist. Diese beiden Effekte verursachen eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Oberflächenatomen, die einer kompressiven Oberflächenspannung äquivalent ist. Aus gitterdynamischen Rechnungen, die Müller et al. - ausgehend von Gesamtenergierechnungen - durchgeführt haben, folgt, daß die Kohlenstoff-induzierten Oberflächenspannungen größer als die Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen sind. Müller et al. führen die stärkere Wechselwirkung von Kohlenstoff mit der Nickeloberfläche auf die unterschiedliche Besetzung bindender und antibindender Orbitale in den beiden Adsorbat-Substrat-Systemen zurück /5/. In einem einfachen chemischen Bild kann der Unterschied zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff auf die unterschiedliche Besetzung der 2p-Orbitale der beiden Elemente zurückgeführt werden /67/. Bei Kohlenstoff sind die 2p-Orbitale nur zweifach besetzt, während bei Sauerstoff vier Elektronen auf die 2p_x-, 2p_y- und 2p_z-Orbitale verteilt sind. Das 2p_z-Orbital des Sauerstoffs ist vollständig besetzt und trägt daher nicht zur Adsorbat-Oberflächenbindung bei. Im Experiment wurde in Übereinstimmung mit dem Modell gefunden, daß die C-induzierten Oberflächenspannungen im gesamten Bedeckungsbereich deutlich stärker als die O-induzierten Oberflächenspannungen sind.

Müller et al. haben für die Oberflächenspannung einer c(2x2)O-Überstruktur einen Spannungsparameter $\gamma = -\Phi_{11}'/a\Phi_b = 0,2$ angegeben. Hier bezeichnet Φ_{11}' die

nächste-Nachbar Wechselwirkung, a ist der nächste-Nachbar Abstand ($a = 2,49 \text{ \AA}$) und Φ_b'' ist die Volumen-Krafkonstante ($\Phi_b'' = 3,79 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$). Auf einer (100)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls ist die Oberflächenspannung durch $\sigma = \Phi_b''/a = -\gamma\Phi_b''$ gegeben. Der theoretische Wert der Oberflächenspannung wird so zu -7580 dyn/cm berechnet und stimmt sehr gut mit dem gemessenen Wert für die Oberflächenspannung von $-7500 \pm 1050 \text{ dyn/cm}$ überein.

Das Konzept der Oberflächenspannung als treibende Kraft für Oberflächenrekonstruktion wird von den Messungen zur C-induzierten Oberflächenspannung auf Ni(100) bestätigt. Das Erreichen eines Plateaus in der Spannungskurve für die Kohlenstoff-Adsorption bei der Bedeckung 0,3 ist mit dem Auftreten der p4g-Rekonstruktion verbunden. Ab einer Bedeckung von 0,3 konnte auch im LEED-Experiment das typische c(2x2)-p4g-Beugungsbild beobachtet werden. Die Rekonstruktion ermöglicht eine weitere Aufnahme von Kohlenstoff auf die Oberfläche, ohne den Spannungszustand nennenswert zu ändern. Müller et al. haben die Rekonstruktion der Ni(100)-Fläche als eine Reaktion der Oberfläche auf immer größer werdende Oberflächenspannungen beschrieben. Nach ihrem Modell nehmen die C-induzierten Oberflächenspannungen als Funktion der Kohlenstoff-Bedeckung zu, bis die Rekonstruktion der Oberfläche eintritt. Eine gitterdynamische Analyse der Auslenkung der Ni-Oberflächenatome bei der p4g-Rekonstruktion zeigt, daß das Auslenkungsmuster der Atome einem eingefrorenem A_2 -Phonon am $\bar{X}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone entspricht /62,82/. In einer gitterdynamischen Beschreibung tritt die Rekonstruktion beim Erweichen des A_2 -Phonons auf. Die Gitterdynamik liefert einen Spannungsparameter $\gamma = 0,25$, bei dem die A_2 -Mode weich wird /5,82/. Diesem Spannungsparameter entspricht eine Oberflächenspannung von -9475 dyn/cm . Wendet man diese gitterdynamische Interpretation der p4g-Rekonstruktion auf die C-induzierte Oberflächenspannung an, so ist der experimentell gefundene Wert der Oberflächenspannung, bei dem das A_2 -Phonon weich wird, ca. $-8000 \pm 1000 \text{ dyn/cm}$ - Beginn des Plateaus der Spannungskurve in Abb. 5.8 -; bei der Kohlenstoff-Sättigungsbelegung wird eine Spannung von $-8500 \pm 1190 \text{ dyn/cm}$ erreicht. Die experimentellen Werte stimmen mit den in der gitterdynamischen Beschreibung der p4g-Rekonstruktion berechneten Spannungswerten überein.

Die Gesamtenergierechnungen zeigen, daß bei der Kohlenstoff-Adsorption die Energie der Nickel-Adsorbat-Cluster durch eine Verschiebung der Oberflächenatome, wie sie bei der $c(2 \times 2)$ - $p4g$ -Struktur auftritt, signifikant gesenkt werden kann. Die gleiche Rekonstruktion führt in entsprechenden Rechnungen für das Sauerstoff-Nickel-Cluster zu keiner Energieverminderung.

O- und S-induzierte Oberflächenspannungen im Modell von Rahman et al.

Der entscheidende Parameter in den gitterdynamischen Rechnungen von Rahman et al. /4/ in Bezug auf Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen ist die erste Ableitung des Paar-Wechselwirkungspotentials Φ_{02}' . Der Index 02 beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und den Ni-Atomen in der zweiten Nickelschicht. Bei der $c(2 \times 2)$ -Struktur sind die Adsorbate in einem sogenannten Muldenplatz auf der (100)-Fläche über einem Atom der zweiten Ni-Lage gebunden. Rahman et al. haben für die Sauerstoff-Adsorption eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Ni-Atom der zweiten Schicht von $\Phi_{02}'/a = 1,327 \cdot 10^4$ dyn/cm angegeben. Der wesentliche Unterschied zur Schwefel-Adsorption ist durch das umgekehrte Vorzeichen dieser Wechselwirkung gegeben. Für das Adsorbat Schwefel haben die Autoren folgenden Wert angegeben: $\Phi_{02}'/a = -1,251 \cdot 10^4$ dyn/cm. Die Schwefel-Adsorption wird mit einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Nickelatom der zweiten Schicht beschrieben. Diese Wechselwirkungen können in Oberflächenspannungen umgerechnet werden. Die Gleichgewichtsbedingung für die Summe der Kräfte, die auf das Adsorbat einwirken, erfordert im Fall des Sauerstoffs eine repulsive Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und den vier nächsten-Nachbar Ni-Atomen, um die anziehende Kraft zum Nickelatom der zweiten Schicht auszugleichen. Die Skizze in Abb. 5.9 veranschaulicht die Adsorptionsgeometrie und die auftretenden Kräfte. Bei der Adsorption von Schwefel wird die abstoßende Kraft zwischen dem Adsorbat und dem Ni-Atom in der zweiten Schicht von anziehenden Wechselwirkung zwischen dem Schwefel-Adsorbat und den vier nächsten-Nachbar Ni-Oberflächenatomen kompensiert. Die Gleichgewichtsbedingung, mit der aus der Wechselwirkung Φ_{02}' die Kraft Φ_{01}'

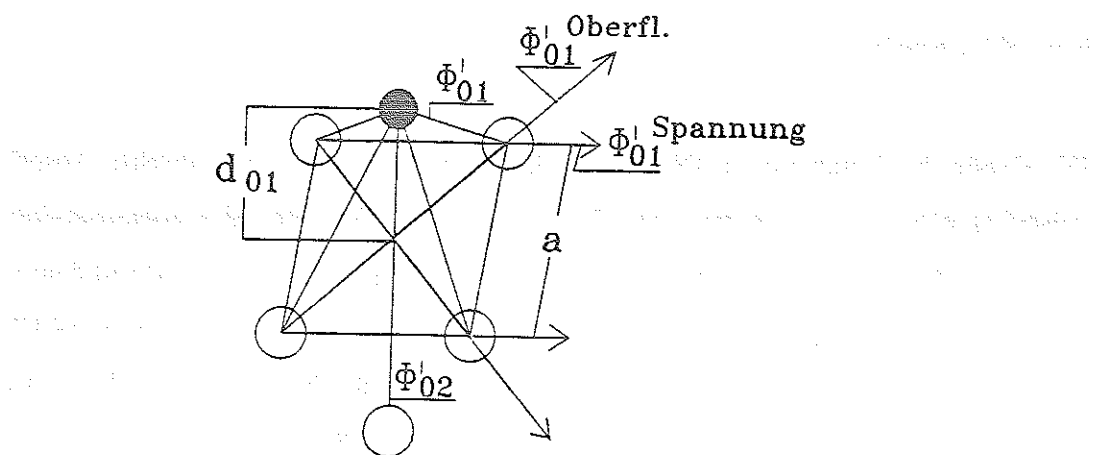


Abb. 5.9 Adsorptionsgeometrie und wirkende Kräfte auf der Ni(100)-Fläche. Das Adsorbat ist in einem Muldenplatz über einem Ni-Atom der zweiten Schicht gebunden.

zwischen Adsorbat und nächstem-Nachbar Ni-Atom berechnet werden kann, ist von Rahman et al. /62/ angegeben worden. Die parallel zur Oberfläche verlaufende Komponente dieser Wechselwirkung Φ'_{01} ist für die Oberflächenspannung verantwortlich. Die Oberflächenspannung wurde mit den Daten von Rahman et al. zur Adsorption von Schwefel und Kohlenstoff auf der Ni(100)-Fläche aus /4/ für eine Bedeckung von 0,5 berechnet. Die $c(2 \times 2)$ O-Ni(100)-Struktur verursacht in diesem Modell eine Oberflächenspannung von -6434 dyn/cm , die $c(2 \times 2)$ S-Ni(100)-Bedeckung führt zu einer Zugspannung von $+5092 \text{ dyn/cm}$. Die gitterdynamischen Rechnungen von Rahman et al. sagen eine Oberflächenspannung für die Sauerstoff-Adsorption voraus, die recht gut mit dem experimentellen Wert von $-7500 \pm 1050 \text{ dyn/cm}$ übereinstimmt. Die beobachteten kompressiven Spannungen bei der Adsorption von Schwefel auf Ni(100) stehen jedoch im krassen Widerspruch zu den Zugspannung für die Schwefel-Adsorption auf Ni(100), die aus dem Rahman-Modell berechnet wurde. Die Größenordnung und das Vorzeichen der Schwefel-induzierten Oberflächenspannungen auf Ni(100) bleiben im Rahmen der bisher veröffentlichten Rechnungen überraschend.

S-induzierte Oberflächenspannungen und direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen

Die Größe der S-induzierten Oberflächenspannung könnte auf eine direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zurückzuführen sein. Ein Vergleich des Adsorbat-Adsorbat-Abstandes d_{Adsorbat} einer $c(2 \times 2)$ -Struktur auf Ni(100) ($d_{\text{Adsorbat}} = 3,52 \text{ \AA}$) mit dem van-der-Waals-Radius bzw. Ionenradius des Adsorbats zeigt, daß für eine $c(2 \times 2)$ S-Überstruktur d_{Adsorbat} kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius ($r_s = 1,89 \text{ \AA}$ /85/) und auch kleiner als der doppelte Ionenradius ($r_{s-} = 1,84 \text{ \AA}$ /85/) ist. In Abb. 5.10 ist eine $c(2 \times 2)$ -Adsorbat-Struktur auf einer Ni(100)-Fläche dargestellt. Eine repulsive S-S-Wechselwirkung, die von einem geringem Adsorbat-Adsorbat-Abstand ausgelöst wird,

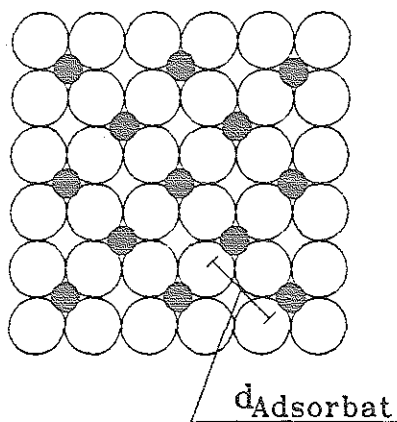


Abb. 5.10 Die $c(2 \times 2)$ -Adsorbat Struktur auf Ni(100). Adsorbate sind durch kleine schwarze Kreise dargestellt. Der Adsorbat-Abstand d_{Adsorbat} ist angegeben.

scheint daher einen deutlichen Beitrag zur S-induzierten Oberflächenspannung zu liefern. Diese direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung erklärt das Fehlen von Phonon-Anomalien. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen haben einen sehr viel geringeren Einfluß auf die Frequenz des S_z -Phonons im Gegensatz zu zwischen den Ni-Oberflächenatomen induzierten Spannungen /86/.

Bauschlicher und Bagus /63/ haben mit einer Pseudopotentialmethode die Adsorption von Sauerstoff und Schwefel auf Ni(100) untersucht. Sie finden eine direkte, repulsive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, die mit wachsender Bedeckung zunimmt. Nach /63/ ist die direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung für Schwefel

größer als für Sauerstoff. Die Autoren begründen diesen Unterschied damit, daß Schwefel das größere Adsorbat ist.

Anmerkungen zum nichtlinearen Verlauf der Spannungs-Bedeckungskurven

Eine mögliche Erklärung für den nichtlinearen Zusammenhang von Oberflächenspannung und Adsorbatbedeckung liefert das Modell der direkten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, das für das System S/Ni(100) vorgeschlagen wurde. Direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen werden erst bei Bedeckungen wirksam, bei denen lokal $c(2 \times 2)$ -Strukturen vorliegen. Die LEED-Experimente zeigen, daß dies ab einer Adsorbat-Bedeckung von ca. 0,3 der Fall ist. Bis zu einer Bedeckung von 0,3 könnten die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen ausschließlich dem Effekt der Adsorbat-Substrat Bindung auf die Ni-Ni-Bindungen der Oberfläche zugeordnet werden. Als additiver Beitrag zur Oberflächenspannung käme - ab einer Bedeckung von ca. 0,3 - die direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung hinzu.

Die unterschiedliche S- bzw. O-Bedeckung, bei der der Übergang vom flacheren Kurvenverlauf zum steileren Kurvenverlauf auftritt, ist mit dem direkten Wechselwirkungsmodell konsistent. Bei S/Ni(100) liegt der Übergangsbereich bei einer Bedeckung von ungefähr 0,2, für O/Ni(100) erfolgt der Übergang ungefähr bei einer Bedeckung 0,3 - siehe Abb. 5.6 und Abb. 5.7. -. Für das größere Schwefelatom wird die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung für kleinere Bedeckungen im Vergleich zum Sauerstoff bedeutend.

Die Möglichkeit, den nichtlinearen Spannungsverlauf mit unterschiedlichen Adsorbat-Substrat-Bindungsgeometrien für verschiedene Adsorbatbedeckungen zu erklären, ist eher unwahrscheinlich. Eine Untersuchung der Adsorptionsgeometrie von Sauerstoff auf Ni(100) als Funktion der Adsorbatbedeckung hat keine Veränderung der Bindungsgeometrie gezeigt /74/. Frenken et al. /74/ haben jedoch gefunden, daß der Abstand der ersten und zweiten Nickelschicht für zunehmende Sauerstoff-Bedeckung

zunimmt. Das Ergebnis der Arbeit von Frenken ist, daß der um 3,2 % gegenüber dem Volumenwert verminderten Lagenabstand der sauberen Probe für die $p(2 \times 2)O$ -Struktur auf eine Abstandsvergrößerung von +2 %, für die $c(2 \times 2)$ -Phase sogar zu einem um +5 % vergrößerten Lagenabstand führt. Diese Prozentangaben beziehen sich alle auf den Lagenabstand im Volumen des Kristalls von 1,76 Å. Über die Auswirkungen von Lagenabstandsänderungen auf den Spannungszustand der Oberfläche sind bis jetzt keine Modellvorstellungen in der Literatur vorhanden.

5.5 Zusammenfassung

Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen auf einem 0,29 mm dicken Nickel-Kristall können mit der Biegebalkenmethode gemessen werden.

Die Adsorbate Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff verursachen Druckspannungen, die für eine Adsorbatbedeckung von 0,5 die folgenden Werte haben: $\sigma(S) = -6600 \pm 924 \text{ dyn/cm}$, $\sigma(O) = -7500 \pm 1050 \text{ dyn/cm}$ und $\sigma(C) = -8500 \pm 1190 \text{ dyn/cm}$.

Die experimentellen Ergebnisse zur O- und C-induzierten Oberflächenspannung auf Ni(100) bestätigen die Vorhersagen von Gesamtenergierechnungen und gitterdynamischen Rechnungen. Der Wert der S-induzierten Oberflächenspannung ist überraschend groß. Ein Modell, daß die S-induzierte Oberflächenspannung aus dem Kräftegleichgewicht zwischen Adsorbat und Ni-Atom in der zweiten Lage berechnet, ist für dieses Adsorbat nicht anwendbar. Für S/Ni(100) wird eine direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung als wichtiger Beitrag zur Adsorbat-induzierten Oberflächenspannung vorgeschlagen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Mit einem neuartigen Versuchsaufbau wurden Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen auf Silizium- und Nickel-Proben *direkt* gemessen.

Der experimentelle Aufbau ermöglicht eine hochempfindliche, kapazitive Messung von Oberflächenspannungen mit der Biegebalkenmethode in einem Temperaturbereich von 300 K bis 750 K. Die Empfindlichkeit der Meßmethode ist durch mechanische Schwingungen der Proben begrenzt. Mit Silizium-Proben wird eine Empfindlichkeit für Spannungsänderungen von ± 20 dyn/cm, mit Nickel-Proben von ± 100 dyn/cm erreicht. Der Betrag der Oberflächenspannungen kann mit einer Genauigkeit von ± 14 % bestimmt werden. Dieser Fehler in der Umrechnung des Meßsignals in die Oberflächenspannung beruht auf der Ungenauigkeit der Längenangabe für die Größe des Adsorbat-bedeckten Bereichs.

Die Adsorption von Sauerstoff auf Si(111) führt zu einer Druckspannung in der Silizium-Oberfläche von -7000 ± 980 dyn/cm, die Sauerstoff-Adsorption auf Si(100) verursacht eine Zugspannung von 260 ± 36 dyn/cm. Die Spannungsangaben gelten für eine Sauerstoff-Bedeckung von 1. In einem einfachen Valenzkraft-Modell kann das unterschiedliche Spannungsverhalten der beiden Silizium-Flächen erklärt werden. Die Sauerstoff-Adsorption auf Silizium ist ein Beispiel der Bedeutung der lokalen Struktur des Adsorbat-Platzes und des umgebenden Substrat-Gitters für die Größe der Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen.

Die Anisotropie des Oberflächenspannungstensors der 2x1-rekonstruierten Si(100)-Fläche konnte nicht untersucht werden, da unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine stabile ein-domänige 1x2-rekonstruierte Si(100)-Fläche nicht präpariert werden konnte.

Die Adsorption von Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff auf Ni(100) induziert starke Druckspannungen in der Nickel-Oberfläche. Eine Adsorbat-Bedeckung von 0,5 verursacht die folgenden Druckspannungen: $\sigma(\text{S}) = -6600 \pm 924$ dyn/cm, $\sigma(\text{O}) = -7500 \pm 1050$ dyn/cm und $\sigma(\text{C}) = -8500 \pm 1190$ dyn/cm. Die Ergebnisse zur Sauerstoff-Adsorption auf Ni(100) ermöglichen erstmals einen Vergleich theoretischer Vorhersagen zur Oberflächenspannung mit direkten Messungen. Es zeigt sich, daß das

von Müller et al. /5/ vorgeschlagene Konzept der Adsorbat-induzierten Oberflächenspannung nicht nur die Phononen-Anomalien in Schwingungsspektren erklärt, sondern auch die Größenordnung der beobachteten Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannung richtig wiedergibt. Die Messung der Kohlenstoff-induzierten Oberflächenspannung auf Ni(100) bestätigt die von den Autoren /5/ vorgeschlagene Verknüpfung von Oberflächenspannung und (2x2)C-p4g-Rekonstruktion. Die Spannungsmessungen zeigen, daß mit einsetzender Rekonstruktion der Ni(100)-Fläche die Oberflächenspannung als Funktion der Kohlenstoff-Bedeckung konstant bleibt. Die Rekonstruktion der Ni(100)-Fläche senkt die Steigung der Spannungs-Bedeckungskurve von -42000 dyn/cm auf praktisch 0 dyn/cm. Die Größe der Schwefel-induzierten Oberflächenspannung erscheint im Rahmen der bisherigen Diskussion von Adsorbat-Schwingungsspektren überraschend. Aus einer Frequenzabsenkung der Rayleighwelle der c(2x2)-Überstruktur am $\bar{X}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone ist im Fall der Sauerstoff-Adsorption auf eine repulsive Wechselwirkung (Druckspannung) zwischen den Nickel-Oberflächenatomen geschlossen worden. Eine entsprechende Frequenzabsenkung bei der Schwefel-Adsorption ist nicht beobachtet worden, obwohl die gemessene Schwefel-induzierte Oberflächenspannung in der gleichen Größenordnung wie die Sauerstoff-induzierten Oberflächenspannungen liegen. Aus dem Fehlen einer Frequenzabsenkung der Rayleighwelle kann daher nicht allgemein auf eine spannungsfreie Oberfläche geschlossen werden. Gitterdynamische Rechnungen, die die große Druckspannung in der (2x2)S-Ni(100)-Fläche und die gemessenen Dispersionskurven für dieses System erklären, stehen noch aus. Es wird die direkte Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung als bedeutender Beitrag zur S-induzierten Oberflächenspannung auf Ni(100) vorgeschlagen.

Es erscheint möglich, weitere Erkenntnisse über die Tauglichkeit der Frequenz der Rayleighwelle als Indikator für Oberflächenspannungen und über den Einfluß langreichweitiger Ordnungen auf das Spannungsverhalten zu erhalten. Dazu müßte der Versuchsaufbau so modifiziert werden, daß die Proben gekühlt werden können. Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen am System O/Ni(100) /79/ ist bekannt, daß die Frequenzabsenkung der Rayleighwelle erst bei einem Anlassen der bei 80 K begasten Probe auf 400 K auftritt. Es wäre interessant, Spannungsmessungen bei Temperaturen zwischen 100 K und 300 K durchzuführen, um den Einfluß der Ordnung

des Adsorbats auf dem Substrat auf die Adsorbat-induzierten Oberflächenspannungen zu untersuchen.

Für eine umfassendere Untersuchung der Epitaxie auf Silizium- und Nickelproben wäre eine Integration weiterer Beugungsexperimente wie RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction /11,52/) wünschenswert. Mit dieser Methode kann die Struktur der Probenoberfläche während des Wachstums untersucht werden. Gemessene Oberflächenspannungen könnten dann eindeutig bestimmten Strukturen zugeordnet werden. Eine ein-domänige (1x2)-Rekonstruktion bei der Homoepitaxie auf Si(100) könnte so erkannt werden.

Literaturverzeichnis

- /1/ S. Lehwald, F. Wolf und H. Ibach, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 44 (1987) 393.
- /2/ J.G. Chen, S. Lehwald, G. Kisters, E. Preuss und H. Ibach, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 54 (1990) 405.
- /3/ T.S. Rahman, M. Rocca, S. Lehwald und H. Ibach, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 38 (1986) 45.
- /4/ L. Yang, T.S. Rahman und D.L. Mills, Phys. Rev. B 42 (1990) 2864.
- /5/ J.E. Müller, M. Wuttig und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1583.
- /6/ F. K. Men, W.E. Packard, und M.B. Webb, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2469.
- /7/ Y.W. Mo, und M.G. Lagally, Surf. Sci. 248 (1991) 313.
- /8/ R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc. London A 63 (1950) 444.
- /9/ C. Herring, in: *The Physics of Powder Metallurgy*, Seite 143, Herausgeber: W.E. Kingston (McGraw Hill, New York,, 1951).
- /10/ R.G. Linford, in: *Solid State Surface Science*, Vol. 2, Seite 1, Herausgeber: M.Green (Marcel Dekker, New York, 1973).
- /11/ A. Zangwill, in: *Physics at Surfaces*, Seite 8, (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- /12/ R.J. Needs, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 53.
- /13/ M.C. Payne, N. Roberts, R.J. Needs, M. Needles und J.D. Joannopoulos, Surf. Sci. 211/212 (1989) 1.
- /14/ R. D. Meade und D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1404.
- /15/ G.G. Stoney, Proc. R. Soc. London A 82 (1909) 172.
- /16/ A. Brenner und S. Senderoff, J. Res. Natl. Bur. Stand. 42 (1949) 105.
- /17/ F.J. von Preissig, J. Appl. Phys. 66 (1989) 4262.
- /18/ M. Laugier, Thin Solid Films 66 (1980) L7.
- /19/ W.A. Brantley, J. Appl. Phys. 44 (1973) 534.
- /20/ A.J. Schell-Sorokin und R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1039.
- /21/ R.E. Martinez, W.A. Augustyniak und J.A. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1035.

- /22/ V. Buck, Z. Phys. B 33 (1979) 349; M. Moske, Dissertation, Universität Göttingen, 1988.
- /23/ Modell 2500A, Andeen Hagerling, Inc., 31899 Miles Road, Chagrin Falls, Ohio 44022, U.S.A..
- /24/ WA-Technology K-cell, Vertrieb: TECTRA GmbH, Im Sachsenlager 15, 6000 Frankfurt 1.
- /25/ H. Ibach, H.D. Bruchmann und H. Wagner, Appl. Phys. A 29 (1982) 113.
- /26/ A.F. Wells, in: *Structural Inorganic Chemistry*, (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- /27/ D. Sander und H. Ibach, Phys. Rev. B 43 (1991) 4263.
- /28/ N. Roberts und R.J. Needs, Surf. Sci. 236 (1990) 112.
- /29/ Ircon Modline 6000-Serie, Typ 607015, Ircon GmbH, Postfach 160, 6204 Taunusstein.
- /30/ H. Ibach, H. Wagner und D. Bruchmann, Solid State Commun. 42 (1982) 457.
- /31/ W. Ranke und Y.R. Xing, Surf. Sci. 157 (1985) 339.
- /32/ E. Schröder-Bergen und W. Ranke, Surf. Sci. 236 (1990) 103.
- /33/ I. Ohdomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi und K. Kishimoto, J. Non-Cryst. Solids 89 (1987) 239.
- /34/ J.A. Appelbaum und D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 225.
- /35/ J.E. Müller, wird veröffentlicht.
- /36/ W. Ranke und Y. Xing, Surf. Sci. 157 (1985) 353.
- /37/ D. Vanderbilt, O.L. Alerhand, R.D. Meade und J.D. Joannopoulos, eingereicht zur Veröffentlichung bei Phys. Rev. Lett..
- /38/ O.L. Alerhand, D. Vanderbilt, R.D. Meade und J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1973.
- /39/ D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 43.
- /40/ R.J. Hamers, R.M. Tromp und J.E. Demuth, Phys. Rev B 34 (1986) 5343.
- /41/ R.J. Hamers, U.K. Köhler und J.E. Demuth, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 195.
- /42/ A.J. Hoeven, D. Dijkamp, E.J. van Loenen, J.M. Lenssinck und J. Dieleman, J. Vac. Sci. Technol A 8 (1990) 207.

- /43/ J. Kleiner, C.E. Aumann, Y.W. Mo, R. Kariotis und M.G. Lagally, Surf. Sci. 240 (1990) 293.
- /44/ M. G. Lagally, Phys. Bl. 47 (1991) 383.
- /45/ D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1691.
- /46/ O.L. Alerhand, A.N. Berker, J.D. Joannopoulos, D. Vanderbilt, R.J. Hamers und J.E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2406.
- /47/ T.W. Poon, S. Yip, S. Ho und F.F. Abraham, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2161.
- /48/ R. Kariotis und M.G. Lagally, Surf. Sci. 248 (1991) 295.
- /49/ B.S. Swartzentruber, Y.W. Mo, R. Kariotis, M.G. Lagally und M.B. Webb, eingereicht zur Veröffentlichung bei Phys. Rev. Lett..
- /50/ P.E. Wierenga, J.A. Kubby und J.E. Griffith, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2169.
- /51/ R. Kaplan, Surf. Sci. 93 (1980) 145.
- /52/ K. Sakamoto, T. Sakamoto, K. Miki und S. Nagao, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2705.
- /53/ T. Nakayama, Y. Tanishiro und T. Takayanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L280.
- /54/ K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagao, G. Hashiguchi, K. Kuniyoshi und N. Takahashi, in: *Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, Herausgeber: J.C. Bean und L.J. Schowalter, (Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1988).
- /55/ Y.W. Mo, R. Kariotis, B.S. Swartzentruber und M.G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 232.
- /56/ A.J. Hoeven, J.M. Lenssinck, D. Dijkamp, E.J. van Loenen und J. Dieleman, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1830.
- /57/ T. Sakamoto, K. Sakamoto, G. Hashiguchi, N. Takahashi und S. Nagao, in: *Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, Herausgeber: J.C. Bean und L.J. Schowalter, (Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1988).
- /58/ N. Aizaki und T. Tatsumi, Surf. Sci. 174 (1986) 658.

- /59/ S, O und C/Ni(100): J.E. Demuth und T.N. Rhodin, Surf. Sci. 45 (1974) 249.
- /60/ S, O und C/Ni(100): M. A. Rocca, Dissertation, RWTH-Aachen, 1985.
- /61/ S, O und C/Ni(100): S. Lehwald, M. Rocca, H. Ibach und T.S. Rahman, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 38 (1986) 29.
- /62/ S, O und C/Ni(100): T.S. Rahman, M. Rocca, S. Lehwald und H. Ibach, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 38 (1986) 45.
- /63/ S und O/Ni(100): C.W. Bauschlicher und P.S. Bagus, Phys. Rev Lett. 54 (1985) 349.
- /64/ S/Ni(100): S. Brennan, J. Stöhr und R. Jaeger, Phys. Rev. B 24 (1981) 4871.
- /65/ S/Ni(100): S. Lehwald, M. Rocca, H. Ibach und T.S. Rahman, Phys. Rev. B 31 (1985) 3477.
- /66/ O und C/Ni(100): S. Lehwald, und H. Ibach, in: *Vibrations at Surfaces*, Herausgeber: R. Candano, J.M. Gilles und A.A. Lucas (Plenum Publishing Corporation, 1982).
- /67/ O und N/Ni(100): L. Wenzel, D. Arvantis, W. Daum, H.H. Rotermund, J. Stöhr, K. Baberschke und H. Ibach, Phys. Rev. B 36 (1987) 7689.
- /68/ O/Ni(100): P.H. Holloway und J.B. Hudson, Surf. Sci. 43 (1974) 123.
- /69/ O/Ni(100): T.H. Upton und W.A. Goddard, III, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1635.
- /70/ O/Ni(100): J. Ibanez und R.M. Rojo, Solid State Commun. 44 (1982) 1133.
- /71/ O/Ni(100): D.E. Taylor und R.L. Park, Surf. Sci. 125 (1982) L73.
- /72/ O/Ni(100): J. Stöhr, R. Jaeger und T. Kendelewicz, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 142.
- /73/ O/Ni(100): J.W.M. Frenken, R.G. Smeenk und J.F. van der Veen, Surf. Sci. 135 (1983) 147.
- /74/ O/Ni(100): K.H. Rieder, Surf. Sci. 128 (1983) 325.
- /75/ O/Ni(100): J.M. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, T.S. Rahman, J.E. Black und D.L. Mills, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 268.
- /76/ O/Ni(100): J. Szeftel und S. Lehwald, Surf. Sci. 143 (1984) 11.
- /77/ O/Ni(100): C.W. Bauschlicher und P.S. Bagus, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 200.

- /78/ O/Ni(100): T.S. Rahman, D.L. Mills, J.E. Black, J.M. Szeftel, S. Lehwald und H. Ibach, Phys. Rev. B 30 (1984) 589.
- /79/ O/Ni(100): M. Rocca, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. 163 (1985) L738.
- /80/ C/Ni(100): J.H. Onuferko, D.P. Woodruff und B.W. Holland, Surf. Sci. 87 (1979) 357.
- /81/ C/Ni(100): M. Rocca, S. Lehwald, H. Ibach und T.S. Rahman, Phys. Rev. B 35 (1987) 9510.
- /82/ M. Wuttig, Dissertation, RWTH-Aachen, 1988.
- /83/ Klebstoff-Typ 9400, Kager GmbH, Postfach 610324, 6000 Frankfurt 61.
- /84/ Die Ni-Proben wurden funkenerosiv aus einem Ni-Einkristall geschnitten. Die Löcher wurden mit Funkenerosion in den rohen Kristall gebohrt. Anschließend wurde der Kristall stark chemisch abgeätzt, um Defekte, die durch Schneid- und Bohrvorgänge verursacht wurden, zu entfernen. Abschließend wurde der Kristall beidseitig orientiert und poliert. Die Orientierung der Oberflächennormalen wurde mit einem Röntgen-Diffraktometer kontrolliert und lag innerhalb $\pm 0,1^\circ$ von [100].
- /85/ *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*, Herausgeber: R.C. Weast und D.R. Lide (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989).
- /86/ H. Ibach, persönliche Mitteilung.

...
...
...

...
...
...

...
...
...
...

...
...
...
...
...

...
...
...
...
...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Ibach für die Möglichkeit, diese Arbeit im IGV der KFA-Jülich durchführen zu können. Sein Interesse am Fortschritt der Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft haben entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. W. Erley und Frau C. Damerow danke ich für das gute Arbeitsklima in Büro und Labor sowie für die großzügige Unterstützung mit UHV-*know-how* und UHV-*Hardware* bei der Durchführung meiner Experimente.

Herr U. Linke hat mich in die Kunst des Si-Wafer-Schneidens eingeführt. Seine Fähigkeit, dünne, hochwertige Ni-Kristalle zu präparieren, war die Voraussetzung zur Durchführung der Spannungsmessungen auf Nickel. Ich danke ihm für die gute Zusammenarbeit und für seine Ratschläge zur Handhabung der Si- und Ni-Proben.

Die mechanische Werkstatt des IGV hat den Probenhalter gefertigt. Für die schnelle und exakte Durchführung aller mechanischen Arbeiten bedanke ich mich herzlich.

Änderungen an der UHV-Kammer und die gesamte Fertigung der Probenschleuse sind im ZAT der KFA-Jülich durchgeführt worden. Den Herren Bergs und Frauenrath danke ich für die schnelle Arbeitsabwicklung und die Ideen zur Verbesserung des Probenschleusen-Antriebs.

Allen Mitarbeitern des IGV, die durch zahlreiche Tips etliche experimentelle und mechanische Detailfragen geklärt haben, danke ich sehr.

JÜI-2572
Januar 1992
ISSN 0366-0885