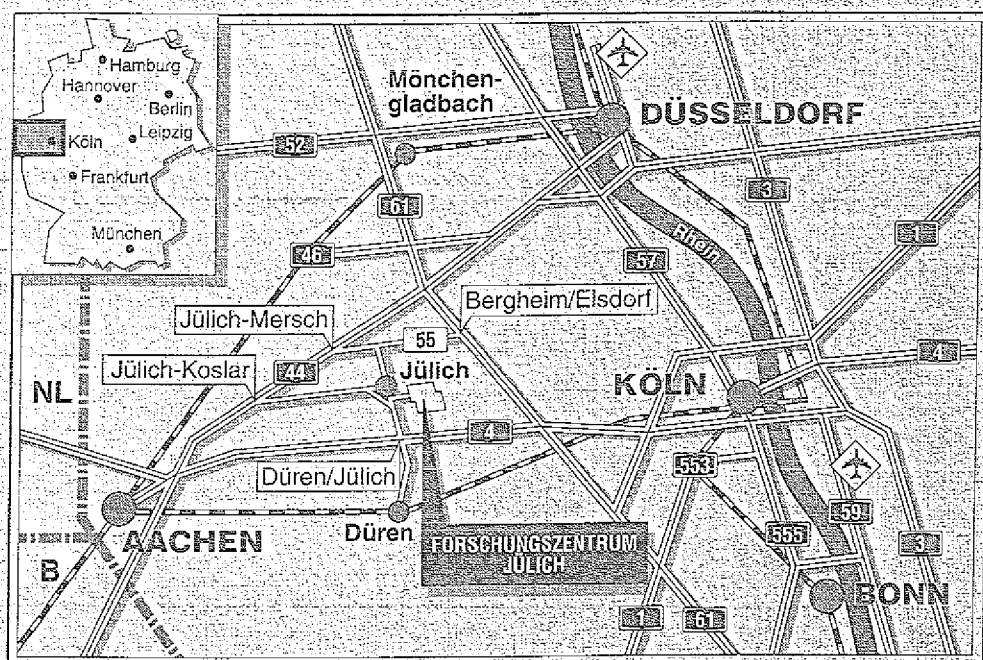


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Untersuchungen von Oberflächenreaktionen
und Elementaranregungen auf Metall- und
Halbleiteroberflächen mit hochauflösender
Elektronenenergieverlustspektroskopie**

Jens Schmidt



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3010

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli-3010

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH - Zentralbibliothek

D-52425 Jülich - Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61/61-61 02 - Telefax : 024 61/61-61 03 - Telex : 833 556-70 kfa d

**Untersuchungen von Oberflächenreaktionen
und Elementaranregungen auf Metall- und
Halbleiteroberflächen mit hochauflösender
Elektronenenergieverlustspektroskopie**

Jens Schmidt

Handwritten text in a cursive script, likely a letter or document. The text is written in a dark ink on a light background. The handwriting is fluid and characteristic of the 18th or 19th century. The text is arranged in several lines, with some words appearing to be underlined or emphasized. The overall appearance is that of a historical manuscript or correspondence.

Abstract

Adsorption and surface reactions of molecules on single crystal surfaces were studied on the systems O_2 on Pt(110) and Diethylsilane (DES, $(CH_2CH_3)_2SiH_2$) and Diethyldichlorosilane (DECS, $(CH_2CH_3)_2SiCl_2$) on Si(111) and Si(100) by high resolution electron energy loss spectroscopy (EELS).

On the Pt(110)(1×2) surface at 30 K and low exposures oxygen is adsorbed as two different peroxolike molecular species in on-top and twofold coordinated sites with O-O stretching frequencies of 860 and 930 cm^{-1} , respectively. With increasing exposure oxygen is additionally adsorbed in a superoxo form with $\nu_{O-O} = 1250$ cm^{-1} . Heating the surface leads to a partial dissociation and partial desorption of the oxygen molecules. At about 100 K the superoxo species desorbs completely; desorption and dissociation of the peroxo species begins at 125 K and is completed at 200 K. At 300 K oxygen is adsorbed in atomic form, two Pt-O vibrations with frequencies of 480 and 330 cm^{-1} are observed.

DES and DECS adsorb molecularly at 40 K on Si(111) and Si(100). DES decomposes into ethyl groups and SiH after room temperature adsorption. At 600 K the ethyl groups undergo β -hydride elimination producing adsorbed ethylene and adsorbed hydrogen. Upon further heating the ethylene decomposes into surface CH-groups. Finally at 800 K the CH-groups are dehydrogenated, H desorbs and Si-C surface species are formed. The Si-C surface species are stable up to 900 K, at which point they convert into a preliminary stage of silicon carbide. Similar reactions are found after room temperature DECS adsorption on Si(100). In contrast to the results for Si(100), annealing the DECS exposed Si(111) surface leads to a clean surface free from any contaminations.

In addition to the use of EELS in identifying adsorbed species and monitoring surface reactions, elementary excitations (electronic interband transitions and/or surface phonons) were investigated with EELS on thin films of β -FeSi₂ on Si(111) and on Si(111)As(1×1) and Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Experiments in order to prove the existence of electronic inter(-sub)band transitions in a quantum well of 50 Å GaAs on Al_{0.3}Ga_{0.7}As were undertaken.

The EELS measurements on β -FeSi₂ on Si(111) demonstrate the semiconducting character of the films. The energy gap is determined to $E_g \approx 0.92$ eV - 0.33 meV/K T(K). Additionally a number of optical surface and interface phonons is found in the range between 200 and 500 cm^{-1} . Theoretical spectra are calculated with optical phonon parameters obtained from infrared data and are compared with the measured spectra.

Electronic interband transitions were also investigated with EELS on GaAs(100) samples and on GaAs/AlGaAs heterostructures after annealing at different temperatures. A strong dependence of the form of the spectra on the annealing temperature was found and explained by the existence of defect-derived electronic surface states and intrinsic surface states in the valence- and/or conduction band. Losses due to electronic transitions between quantized energy levels in the GaAs/AlGaAs quantum well could not be observed. These losses were probably obscured by electronic transitions between surface states.

Dispersion curves of surface phonons were measured on Si(111)As(1×1) in the $\overline{\Gamma M}$ and $\overline{\Gamma K}$ directions of the surface Brillouin zone (SBZ) and compared to previous calculations in the framework of the adiabatic bond charge model (BCM). The measured dispersion of the Rayleigh wave and of a surface mode lying in the gap of the projected TA-LA bulk phonons at about 220 cm^{-1} is reproduced well by the calculations. Two dispersionless optical surface modes with frequencies around 350 and 500 cm^{-1} were found. Both modes were also observed in previous EELS measurements on Si(111)H(1×1) and are therefore probably intrinsic to the Si(111) surface. In contrast to the results on Si(111)H(1×1), on the As-terminated surface the 350 cm^{-1} mode was found to be dipole active and is the dominating feature in dipole spectra. The BCM calculations allow for a qualitative explanation of this effect.

On Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surface phonons were investigated with EELS and *ab-initio* cluster calculations. Measured energy losses at 100 , 200 , 340 , 480 and 550 cm^{-1} were assigned to the backfolded Rayleigh wave, the Ga adatom stretching vibration, a breathing motion of a GaSi₄ cluster and two different Si-Si stretching vibrations, respectively. All modes show only very weak dispersion in the $\overline{\Gamma K}$ direction of the SBZ.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Experimentelles	5
3	Adsorption und Oberflächenreaktionen von Molekülen auf Metall- und Halbleiteroberflächen	8
3.1	Sauerstoffadsorption auf Pt(110)(2×1)	9
3.1.1	Adsorption von molekularem Sauerstoff	11
3.1.2	Adsorption von atomarem Sauerstoff	18
3.1.3	Desorption und Dissoziation von molekularem Sauerstoff	22
3.1.4	Koadsorption von molekularem und atomarem Sauerstoff	25
3.1.5	Zusammenfassung	27
3.2	Adsorption von Diethylsilan und Diethyldichlorosilan auf Si(100) und Si(111)	29
3.2.1	Adsorption und Oberflächenreaktionen von Diethylsilan	33
3.2.1.1	Adsorption von Diethylsilan bei tiefen Temperaturen	33
3.2.1.2	Adsorption von Diethylsilan bei Raumtemperatur	37
3.2.1.3	Oberflächenreaktionen von Diethylsilan	43
3.2.2	Adsorption und Oberflächenreaktionen von Diethyldichlorosilan	53
3.2.2.1	Adsorption von Diethyldichlorosilan bei tiefen Tem- peraturen	53

3.2.2.2	Adsorption von Diethyldichlorosilan bei Raumtemperatur	54
3.2.2.3	Oberflächenreaktionen von Diethyldichlorosilan	59
3.2.3	Zusammenfassung	63
4	Elektronenenergieverlustspektroskopie an Halbleiterschichten	66
4.1	Makroskopische Theorie der Dipolstreuung	68
4.2	β -FeSi ₂ auf Si(111)	69
4.2.1	Präparation der β -FeSi ₂ -Schichten	70
4.2.2	Epitaxie von β -FeSi ₂ auf Si(111)	71
4.2.3	Experimente an β -FeSi ₂ -Schichten	76
4.2.4	Zusammenfassung	89
4.3	GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen	90
4.3.1	Experimente	91
4.3.2	Zusammenfassung	97
5	Dynamische Eigenschaften von Halbleiteroberflächen	98
5.1	Oberflächenphononen auf Si(111)As(1×1)	100
5.1.1	Dispersion der Oberflächenphononen	102
5.1.2	Zusammenfassung	114
5.2	Oberflächenphononen auf Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)	115
5.2.1	Experimente	117
5.2.2	Theorie	121
5.2.3	Diskussion	127
5.2.4	Zusammenfassung	130
	Literaturverzeichnis	131

Kapitel 1

Einleitung

Das in den letzten Jahren stetig wachsende Interesse an der Physik und Chemie von Festkörperoberflächen ist eng mit der Entwicklung neuer Technologien verknüpft. Es wurde deutlich, daß viele auch technologisch wichtige Phänomene auf die durch die Oberfläche bewirkte Abweichung von der unendlich periodischen Struktur idealer Festkörper zurückgeführt werden können: Beispiele sind z.B. Rekonstruktion und Relaxation von Festkörperoberflächen und die damit eng verknüpfte Modifikation der dynamischen Eigenschaften eines Festkörpers an der Oberfläche durch die Änderung der Bindung der Oberflächenatome im Vergleich zu den Verhältnissen im Volumen, sowie die Bildung von Oberflächenkomplexen und chemische Oberflächenreaktionen.

Untersuchungen zu diesen Themenbereichen werden in den Kapiteln 3 und 5 dieser Arbeit vorgestellt. In Kapitel 4 werden Experimente an Halbleiterschichtsystemen diskutiert.

Eine wesentliche Voraussetzung für Fortschritte auf den oben genannten Gebieten war die Entwicklung neuer experimenteller Techniken und dabei im besonderen von spektroskopischen Methoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Als eine besonders wichtige Methode zur Schwingungsspektroskopie an Oberflächen hat sich dabei die Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy, EELS) [1] etabliert. EELS zeichnet sich gegenüber anderen Methoden wie der inela-

stischen He-Streuung oder der Infrarotspektroskopie durch besondere Vielseitigkeit aus: Mit einem Elektronenstrahl als Sonde kann im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie ein Impuls auf die zu untersuchenden Oberflächenanregungen übertragen werden, so daß Dispersionskurven z.B. von Oberflächenphononen aufgenommen werden können, die Aussagen über die dynamischen Eigenschaften der Oberfläche erlauben. Die Untersuchung der Dispersion von Oberflächenphononen ist auch mit He-Streuung möglich, die aber auf niedrige Verlustenergien beschränkt ist. Durch den breiten nutzbaren Energiebereich von ca. 50 cm^{-1} aufwärts sind der Elektronenenergieverlustspektroskopie demgegenüber auch höherenergetische Oberflächenanregungen zugänglich (siehe Kapitel 4, 5).

Sowohl die Infrarotspektroskopie als auch die inelastische He-Streuung bieten eine deutlich bessere Energieauflösung als EELS. Durch Fortschritte in der Spektrometerentwicklung sind inzwischen bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie aber Auflösungen unter 10 cm^{-1} erreichbar.

Kapitel 2

Experimentelles

In einem typischen Elektronenenergieverlustexperiment wird ein monochromatischer Elektronenstrahl mit einer Primärenergie bis zu einigen 10 eV an der Probe gestreut und die Energieverteilung der gestreuten Elektronen winkelaufgelöst gemessen.

Der Aufbau des für diese Arbeit verwendeten Spektrometers ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt, Einzelheiten entnehme man [2].

Die aus der Kathode thermisch emittierten Elektronen werden durch elektrostatische Linsen auf den Eingangsspalt des Monochromatorsystems fokussiert. In Vor- und Hauptmonochromator werden durch Anlegen einer Spannung zwischen innerer und äußerer Schale energiedispersive Zylindersektorfelder erzeugt. Der so monochromatisierte Elektronenstrahl wird durch zwei Linsen auf die Probe abgebildet und die gestreuten Elektronen treten durch ein spiegelbildlich angeordnetes Linsensystem in den einstufigen Analysator ein. Elektronen mit der durch den Analysator vorgegebenen Sollenergie werden in einem Channeltron nachgewiesen.

Der Einfallswinkel der Elektronen kann durch Drehen des Monochromatorteils des Spektrometers variiert werden, während der Detektionswinkel durch Drehung der Probe geändert werden kann.

Eine winkelabhängige Detektion ermöglicht die Messung des Energieverlustes von Elektronen, die bei der inelastischen Streuung einen durch die Wahl der Streugeometrie vorgegebenen Wellenvektor übertragen haben und damit die Aufnahme von

Dispersionskurven von Oberflächenanregungen.

Bei der Schwingungsspektroskopie an Adsorbatsystemen werden EELS-Experimente i.a. in spekulärer Geometrie im Grenzfall der sogenannten Dipolstreuung durchgeführt. Bei der Dipolstreuung entstehen Energieverluste durch Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit zeitlich veränderlichen Dipolfeldern (siehe auch Abschnitt 4.1), die z.B. durch Schwingungen adsorbierter Moleküle, durch Grenz- und Oberflächenphononen und -Plasmonen oder durch Interbandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband in Halbleitern erzeugt werden können. Die besonders intensive inelastische Streuung an diesen langreichweitigen Dipolfeldern ist durch eine Konzentration der Elektronen in einen engen Raumwinkelbereich um den Spiegelreflex gekennzeichnet. Der Mechanismus der Impact- oder Stoßstreuung an kurzreichweitigen ($\approx 1 \text{ \AA}$) atomaren Potentialen mit breiter Winkelverteilung der gestreuten Elektronen spielt dagegen in spekulärer Geometrie nur eine untergeordnete Rolle. Stoßstreuung wird bei Untersuchung der Dispersion von Oberflächenanregungen bei winkelaufgelöster Detektion der inelastisch gestreuten Elektronen (siehe Abschnitt 5) ausgenutzt. Verluste durch Impactstreuung sind i.a. mehrere Größenordnungen schwächer als Dipolverluste.

Das Spektrometer ist in einem UHV-Edelstahlrezipienten montiert, in dem die Geräte auf zwei Arbeitsebenen angeordnet sind. In der unteren Ebene befindet sich das Spektrometer, darüber eine LEED-Optik (low energy electron diffraction, LEED), ein Augerspektrometer und die zur Probenpräparation benötigten Geräte wie Aufdampföfen und Ionenkanone zum Ionenätzen, sowie ein Gaseinlaßsystem.

Die Probe wird durch eine Klemmung mit Molybdän-Klammern auf einem drehbaren Manipulator mit integriertem He-Verdampferkryostaten im Zentrum der Kammer befestigt. Diese Konstruktion erlaubt einen Probenwechsel ohne das Vakuum in der Hauptkammer zu brechen, dabei wird die Probe durch ein Transfersystem aus einer separat gepumpten Kammer in den Rezipienten eingeschleust.

Die Probentemperatur wird durch am Probenhalter befestigte NiCr-NiAl-Thermoelemente gemessen.

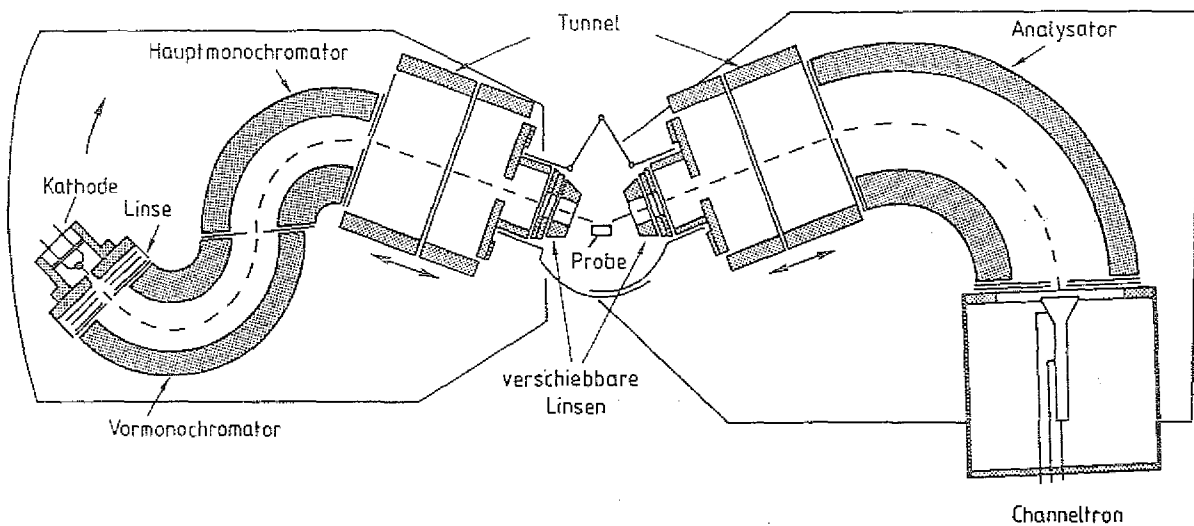


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Elektronenenergieverlustspektrometers (Aufsicht)

Durch Abpumpen mit einer Ionenzerstäuberpumpe und einer stickstoffgekühlten Titansublimationspumpe wird nach dem Ausheizen ein Basisdruck von $\approx 5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht, das Restgas besteht dabei vorwiegend aus H_2 .

Kapitel 3

Adsorption und Oberflächenreaktionen von Molekülen auf Metall- und Halbleiteroberflächen

Untersuchungen der Adsorption von Molekülen auf Festkörperoberflächen und der sich nach der Adsorption vollziehenden Oberflächenreaktionen sind bei Metallsubstraten im Hinblick auf die Vorgänge bei der technologisch besonders wichtigen heterogenen Katalyse bedeutsam. Bei Halbleitersubstraten sind zur Herstellung epitaktischer Schichtsysteme, die in der Halbleitertechnologie immer größere Bedeutung gewinnen, genaue Kenntnisse der Adsorptionseigenschaften und Oberflächenreaktionen von Molekülen auf verschiedenen Halbleiteroberflächen unerlässlich. In diesem Kapitel werden Untersuchungen zu beiden Bereichen vorgestellt.

3.1 Sauerstoffadsorption auf Pt(110)(2×1)

Platin wurde als eines der wichtigsten Katalysatormaterialien bereits ausgiebig untersucht. Speziell zur Sauerstoffadsorption auf Platin blieben aber noch einige Fragen offen, die durch eine Untersuchung mit den jetzt zur Verfügung stehenden EELS-Systemen hoher Energieauflösung zu klären seien sollten.

Sauerstoff adsorbiert auf Platinoberflächen bei tiefen Temperaturen in molekularer Form, während bei hohen Temperaturen dissoziative Adsorption beobachtet wird.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Sauerstoffadsorption auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen unterhalb 100 K wurden von Steininger et al. [3], Gland et al. [4] und Fisher, Sexton, Gland [5] durchgeführt. Nach den Ergebnissen der EELS-Untersuchungen von Steininger et al. adsorbiert Sauerstoff bei 100 K in molekularer Form auf Brückenplätzen zwischen zwei benachbarten Platin-Oberflächenatomen mit einer O-O Streckschwingungsfrequenz von 700 cm^{-1} . Außerdem wird molekulare Adsorption in endständigen Bindungspositionen mit $\nu_{\text{O-O}}=875\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die Sauerstoff-Moleküle in beiden Bindungspositionen (Brückenplatz bzw. endständiger Adsorptionsplatz) können nach Steininger durch peroxo-ähnliche Spezies (O_2^{2-}) beschrieben werden.

Nach Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur wurde von Steininger ein einzelner Sauerstoffverlust bei 480 cm^{-1} beobachtet, der der senkrecht zur Oberfläche polarisierten Pt-O Streckschwingung von in dreizähligen Adsorptionsplätzen gebundenen Sauerstoffatomen zugeordnet wurde.

Die Ergebnisse von Gland et al. unterscheiden sich von den Resultaten von Steininger im wesentlichen durch die Zuordnung des 700 cm^{-1} Verlustes, der von Gland an Oberflächendefekten adsorbierten Sauerstoffmolekülen zugeschrieben wird.

Im Gegensatz zu der Interpretation von Steininger et al. und Gland et al. wurden die Resultate einer NEXAFS-Untersuchung der Sauerstoff-Adsorption auf Pt(111) bei 100 K von Outka und Mitarbeitern [6] durch die Bindung von Sauerstoff-Molekülen in Superoxo-Zuständen (O_2^-) erklärt.

Die Pt(110)(1 × 2)-Oberfläche zeigt im Gegensatz zur unrekonstruierten Pt(111)-Fläche eine "missing-row"-Rekonstruktion [7, 8, 9, 10]: Die Oberfläche besteht aus dichtgepackten Reihen von Platinatomen parallel zu $[1\bar{1}0]$ -Richtungen, wobei jede zweite $[1\bar{1}0]$ -Reihe fehlt. Dadurch entsteht eine relativ offene Oberfläche mit breiten Einschnitten, deren Seitenflächen (111)-Mikrofacetten bilden.

Die Sauerstoff-Adsorption auf der rekonstruierten Pt(110)(1 × 2)-Oberfläche wurde bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht. XPS-Experimente (X-ray photoelectron spectroscopy) von Freyer et al. [12] zeigen, daß bei Sauerstoff-Adsorption auf Pt(110) bei tiefen Temperaturen um 100 K ähnliche molekulare Spezies gebildet werden wie auf Pt(111).

Der Adsorptionsprozeß von Sauerstoff auf der Pt(110)-Oberfläche erfolgt dabei in zwei Schritten: Zunächst werden Brückenplätze auf den $[1\bar{1}0]$ -Reihen in den Tälern der rekonstruierten Oberfläche besetzt, in einem zweiten Schritt bei höheren Bedeckungen werden Adsorptionsplätze auf den (111)-Mikrofacetten besetzt [12, 14]. Mit thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) wurden zwei Desorptionsspeaks von molekularem Sauerstoff bei ca. 180 und 200 K gefunden [11, 14].

Nach Sauerstoff-Adsorption bei Raumtemperatur konnte dagegen mit TDS nur atomarer Sauerstoff nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur und niedrigen Bedeckungen werden die Sauerstoff-Moleküle dissoziativ auf den $[1\bar{1}0]$ -Atomreihen gebunden, bei höheren Bedeckungen wird dissoziative Adsorption auf den (111)-Mikrofacetten beobachtet [12, 16]. In TDS-Spektren findet man einen einzelnen Desorptionsspeak atomaren Sauerstoffs bei 800 K.

Eine eindeutige Identifikation der auf Pt(110) bei Adsorption bei tiefen Temperaturen gebildeten Oberflächenspezies steht noch aus. Im Folgenden werden Untersuchungen zur Sauerstoff-Adsorption auf Pt(110) mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie vorgestellt, die durch eine Erweiterung des bisher untersuchten Temperaturbereichs bis herab auf 30 K Substrattemperatur eine klare Zuweisung der beobachteten Sauerstoff-Spezies erlauben. Die Ergebnisse dieser Messungen ermöglichen daneben auch Rückschlüsse auf die noch ungeklärte Frage der Bildung von

Peroxo- oder Superoxo-Spezies auf Pt(111).

Vor dem Einbau in die Apparatur wurde der für die Untersuchungen verwendete Platin-Einkristall *ex situ* für 9 h bei 1200 K in einer O₂ Umgebung angelassen. *In situ* wurde der Kristall durch Ionenätzen mit 3 keV Ne-Ionen und anschließendes mehrminütiges Anlassen bei 900 K gereinigt. Diese Reinigungsschritte wurden wiederholt, bis mit Augerelektronenspektroskopie (AES) und EELS keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Die saubere Oberfläche zeigte ein klares (1 × 2) LEED-Muster mit in [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung leicht streifigen Beugungsmaxima. Die EELS-Messungen wurden in spekulärer Geometrie bei einem Einfallswinkel ϑ_i von 59° und 3 eV Primärenergie durchgeführt, die Halbwertsbreite (FWHM) des elastischen Strahls betrug 35 cm⁻¹. Zur Sauerstoff-Belegung wurde der Rezeptient mit O₂ geflutet, der Begasungsdruck lag im Bereich von 10⁻⁹ mbar.

3.1.1 Adsorption von molekularem Sauerstoff

In Abbildung 3.1 auf Seite 12 ist eine Reihe von Verlustspektren dargestellt, die nach verschiedenen Sauerstoff-Belegungen zwischen 0.3 und 25 L O₂ bei 30 K aufgenommen wurden. In allen Spektren der Abbildung 3.1 dominiert ein Verlust bei ca. 800 cm⁻¹, der sich mit wachsender Sauerstoff-Belegung zu höheren Frequenzen bis auf 860 cm⁻¹ in Abbildung 3.1 e) verschiebt. Bei einer Belegung von 1 L O₂ (siehe Abbildung 3.1 b)) erscheint ein Verlust bei 920 cm⁻¹, der mit wachsender Sauerstoff-Belegung im Vergleich zu dem 800 cm⁻¹ Verlust an Intensität gewinnt. Gleichzeitig wird eine Frequenzverschiebung bis auf 930 cm⁻¹ nach einer Belegung mit 25 L O₂ beobachtet.

Die Zuordnung der beobachteten Verluste wird einfach, wenn man auf bekannte Resultate aus Untersuchungen von Disauerstoff-Metallkomplexen zurückgreift: Man unterscheidet i.a. bei Metall-O₂-Komplexen zwischen Peroxo- und Superoxo-Komplexen, die Zuordnung zu einer der beiden Gruppen wird dabei nach Maßgabe der Eigenschaften der Bindung zwischen den Sauerstoff-Liganden vorgenommen.

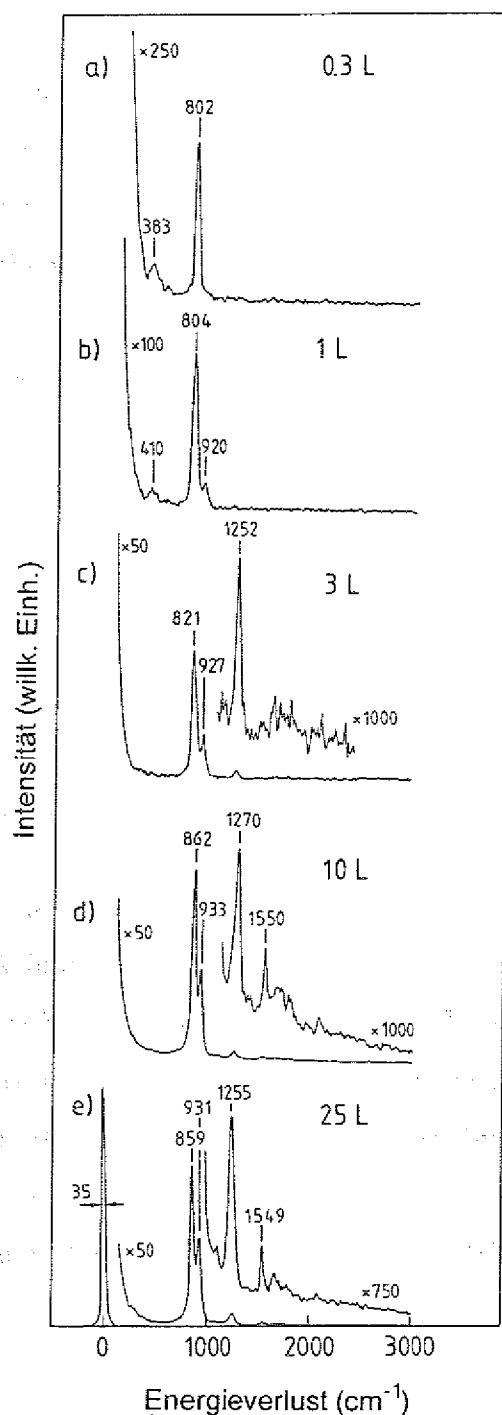


Abbildung 3.1: EELS-Spektren für molekular adsorbierten Sauerstoff nach verschiedenen Belegungen bei 30 K. O₂-Belegung: (a) 0.3 L, (b) 1 L, (c) 3 L, (d) 10 L und (e) 25 L. Bei Aufnahme der Spektren (d) und (e) wurde die Channeltron-Betriebsspannung bei der Aufnahme des elastisch reflektierten Strahls reduziert, während für den Verlustbereich beider Spektren die gleiche Channeltron-Spannung wie in (a)–(c) benutzt wurde. Die für (d) und (e) angegebenen Verstärkungsfaktoren konnten deshalb nur grob abgeschätzt werden.

Die bei gasförmigem O_2 vorliegende Doppelbindung wird bei der Bildung einer Peroxo-Spezies (O_2^{2-}) zu einer Bindung mit der Bindungsordnung 1, indem die teilweise unbesetzten antibindenden π_g^* Orbitale des Sauerstoff-Moleküls durch zwei Metallelektronen besetzt werden. Entsprechend werden bei der Bildung eines Superoxo-Komplexes (O_2^-) mit der Bindungsordnung 1,5 die antibindenden Molekülorbitale mit einem einzelnen Metallelektron besetzt. Superoxo-Komplexe und Peroxo-Komplexe treten, wie in Abbildung 3.2 auf Seite 14 gezeigt, jeweils in zwei verschiedenen Konfigurationen auf [18, 19].

Einen Überblick über die bisher bekannten, durch Infrarotspektroskopie ermittelten O-O-Schwingungsfrequenzen verschiedener Komplexe von Sauerstoff-Metall-Verbindungen erhält man durch die Übersichtsartikel von Vaska [18] und Jones et al. [19]. Man findet eine O-O Streckschwingungsfrequenz von $800-930\text{ cm}^{-1}$ für Peroxo-Komplexe des Typs Ia und $790-880\text{ cm}^{-1}$ für solche des Typs Ib, wobei der Ia Komplex eine höhere O-O Streckschwingungsfrequenz als der entsprechende Ib Komplex besitzt. Für die Superoxo-Komplexe der Typen IIa und IIb findet man dagegen Werte von $\nu_{O-O}=1100-1195\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{O-O}=1075-1122\text{ cm}^{-1}$.

Nach den Daten von Vaska und Jones et al. kann der niederfrequente Verlust bei 860 cm^{-1} der O-O Streckschwingung einer peroxo-ähnlichen Spezies in einer Brückenbindungs-Konfiguration (Ib) zugeordnet werden. Der hochfrequente Verlust bei 930 cm^{-1} entsteht durch die Anregung von Sauerstoff-Sauerstoff-Schwingungen von Peroxo-Ia Spezies in endständigen Adsorptionsplätzen. Diese Zuweisungen stimmen mit den Ergebnissen von Steininger für Sauerstoff auf Pt(111) überein. Sowohl die hier auf Pt(110) beobachteten Streckschwingungsfrequenzen der Peroxo-Spezies von 860 und 930 cm^{-1} , als auch die von Steininger gefundenen Frequenzen von $\nu_{O-O}=700\text{ cm}^{-1}$ für die Peroxo-Spezies Ib und 860 cm^{-1} für die Spezies Ia sind gegenüber den Frequenzen in der Gasphase durch den Einfluß der spezifischen Adsorptionsgeometrie verschoben.

Das Auftreten zweier Verluste in den nach Vaska und Jones für Peroxo-Spezies zu

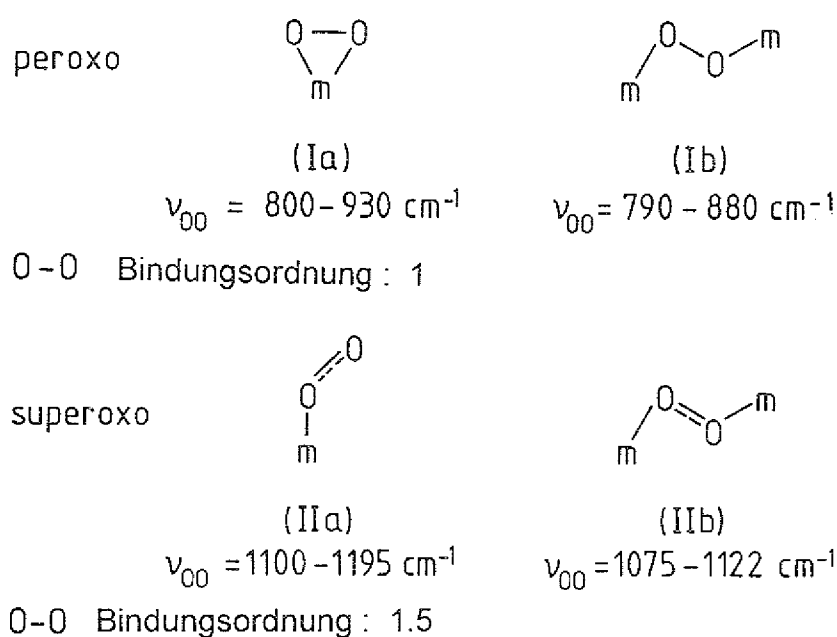


Abbildung 3.2: Die verschiedenen bekannten O_2 -Metall-Komplexe. Die O-O Bindungen der Ordnung 1 in peroxo-ähnlichen Komplexen sind als durchgezogene Linien dargestellt. O-O-Bindungen in Superoxo-Komplexen mit der Bindungsordnung 1,5 sind durch zusätzliche strichlierte Linien gekennzeichnet. Der Verlust bei 930 cm^{-1} wird der Peroxo-Spezies Ia zugeordnet, der 860 cm^{-1} Verlust kann der Peroxo-Spezies Ib zugewiesen werden. Die Mode bei ca. 1250 cm^{-1} entsteht durch Anregung der Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung in einer der beiden Superoxo-Spezies.

erwartenden Frequenzbereichen zusammen mit der Beziehung

$$\nu_{O-O}(Ib) < \nu_{O-O}(Ia)$$

für die O–O Streckschwingungsfrequenzen der verschiedenen Peroxo–Spezies erlaubt trotz des oben erwähnten Einflusses der Adsorptionsgeometrie eine eindeutige Verknüpfung zwischen den gemessenen Schwingungsfrequenzen und den gebildeten Peroxo–Spezies.

Der Adsorptionsprozeß der Peroxo–Spezies verläuft nach den Ergebnissen der Messungen in Abbildung 3.1 in zwei aufeinanderfolgenden Schritten: bei niedrigen Begasungen werden nur Ib Spezies nachgewiesen (siehe Abbildung 3.1 a)), mit steigenden Begasungen $\geq 1 \text{ L O}_2$ (Abbildung 3.1 b)–d) wird ein stetig wachsender Anteil des Typs Ia gefunden. Diese Beobachtung läßt sich durch die höhere Koordinationszahl des in einer Brückenposition gebundenen Peroxotyps Ib erklären. Für diese Spezies nimmt die Zahl der verfügbaren freien Adsorptionsplätze mit wachsender Bedeckung stark ab. Ein zweistufiger Adsorptionsprozeß, bei dem die Sauerstoff–Moleküle zuerst in Brückenpositionen gebunden werden, wurde auch von Freyer et al. [12] und Fusy, Ducros [13] bei Substrattemperaturen von 100 K beobachtet.

Messungen der Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Sauerstoff–Bedeckung weisen ebenfalls auf eine sequentielle Adsorption in zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen hin.

Durch PAX–Untersuchungen (Photoemission of adsorbed Xenon) von Ducros et al. [14] konnte gezeigt werden, daß molekularer Sauerstoff zuerst in den Tälern der rekonstruierten Oberfläche adsorbiert. Bei höheren Bedeckungen erfolgt dann eine Adsorption auf den (111)–Mikrofacetten. Der Übergang zwischen der Bindung auf den $[1\bar{1}0]$ –Atomreihen und der Adsorption auf den Mikrofacetten wird von Ducros et al. in Übereinstimmung mit den Messungen in Abbildung 3.1 bei einer Belegung von ca. 1 L O_2 beobachtet. Anhand der EELS–Spektren in Abbildung 3.1 kann allerdings nicht entschieden werden, ob der Adsorptionsprozeß, wie von Ducros vorgeschlagen, zuerst auf den dichtgepackten Atomreihen und anschließend auf den Mikrofacetten

erfolgt.

In Abbildung 3.1 c) tritt ein weiterer Verlust bei 1250 cm^{-1} auf. Nach dem Schema der Abbildung 3.2 kann dieser Verlust der O–O Streckschwingung einer der beiden Superoxo-Spezies zugeordnet werden. Diese Spezies wurde in den oben zitierten Untersuchungen nicht beobachtet, da ihre Desorptionstemperatur oberhalb der in diesen Experimenten erreichten niedrigsten Probertemperatur von 100 K liegt (siehe Abschnitt 3.1.3 auf Seite 21).

Bei der Bildung eines Superoxo-Komplexes wird ein einzelnes Elektron in die Sauerstoff-Molekülorbitale übertragen; dieses Spezies sollte also an solchen Adsorptionsplätzen entstehen, an denen ein kleiner Überlapp der Orbitale der Oberflächenatome des Substrats und des Sauerstoff-Moleküls einen geringen Ladungsübertrag bei der Ausbildung der Molekül-Substrat-Bindung favorisiert. Eine Bindungsposition mit einem kleinen Orbital-Überlapp findet man z.B. auf den Graten der rekonstruierten Fläche. Adsorption in den Tälern oder auf den Mikrofacetten mit einem großen Orbital-Überlapp führt dagegen zu einem ausgeprägten Ladungsübertrag und der Bildung von peroxo-ähnlichen Spezies (siehe Abbildung 3.4). Die Superoxo-Spezies ist also vermutlich auf den Graten der Pt(110)(1×2)-Oberfläche lokalisiert.

Bei höheren Sauerstoff-Belegungen von 10 und 25 L O₂ (Abbildung 3.1 d) und e) findet man einen weiteren Verlust bei 1550 cm^{-1} durch physisorbierte Sauerstoff-Moleküle (Frequenz der O-O Schwingung in der Gasphase: 1556 cm^{-1}).

Die gleichzeitige Beobachtung von Peroxo- und Superoxokomplexen sowie von physisorbiertem Sauerstoff in Abbildung 3.1 erlaubt die Klärung des zwischen den Arbeiten von Steininger et al. [3] und Outka et al. [6] bestehenden Widerspruchs bezüglich der Zuweisung der nach Sauerstoff-Adsorption auf Pt(111) beobachteten Spezies zu Peroxo- oder Superoxokomplexen. Aufgrund der bekannten Ähnlichkeit der Sauerstoff-Spezies auf Pt(111) und Pt(110) kann geschlossen werden, daß die von Steininger und Gland et al. auf Pt(111) beobachteten Verluste tatsächlich der O–O Streckschwingung in peroxo-ähnlichen Sauerstoff-Molekülen zugeschrieben werden können und nicht wie von Outka et al. vorgeschlagen durch superoxo-ähnliche Spe-

zies entstehen.

Das Auftreten von physisorbiertem O_2 in Abbildung 3.1 d) wird von einem starken Anwachsen der Reflektivität der Oberfläche begleitet; es wird eine stark erhöhte Intensität des elastisch reflektierten Strahls beobachtet. Mit LEED-Untersuchungen konnte aber keine langreichweitige Ordnung der Sauerstoff-Schicht nachgewiesen werden. Durch die hohe Reflektivität der Oberfläche nach O_2 Belegungen ≥ 10 L (Abbildung 3.1 d) und e)) mußte die Channeltron-Betriebsspannung bei der Aufnahme des elastisch reflektierten Strahls in beiden Spektren reduziert werden, so daß die Verstärkungsfaktoren für die Verlustbereiche der Spektren nur abgeschätzt werden konnten.

In Abbildung 3.1 e) ist die Intensität des Peroxo-Verlustes gegenüber dem Spektrum 3.1 d) praktisch unverändert, während die Intensitäten der Verluste durch Anregung von O-O Streckschwingungen in Molekülen in Superoxo-Zuständen bei 1250 cm^{-1} und in physisorbiertem Sauerstoff bei 1550 cm^{-1} anwachsen.

Die Zuweisung der Verlustbande bei 383 cm^{-1} in Abbildung 3.1 a) und 410 cm^{-1} in Abbildung 3.1 b) ist unklar. Seininger et al. und Gland et al. beobachteten auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen einen Verlust bei $\approx 380\text{ cm}^{-1}$, der als Pt-O Schwingung einer Peroxo-Spezies interpretiert wurde. Die Frequenz dieser Schwingung liegt in Matrix-isoliertem $Pt(O_2)$ im Bereich von $375\text{--}415\text{ cm}^{-1}$ [20]. Weist man den Verlust bei ca. 400 cm^{-1} der Pt-O Schwingung der Ib-Spezies zu, sollte mit steigender Bedeckung zusammen mit dem Anstieg der Intensität des O-O Streckschwingungsverlustes der Ib-Spezies bei $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ ein Anwachsen der Intensität der Bande bei ca. 400 cm^{-1} zu beobachten sein. Die normierte Verlustintensität I/I_{elast} des 400 cm^{-1} Verlustes ist im Gegensatz dazu aber für Belegungen von 0.05 bis 1 L O_2 , zwischen denen ein starkes Anwachsen der Intensität des 800 cm^{-1} Verlustes beobachtet wird, im wesentlichen konstant (die entsprechenden Spektren sind nicht abgebildet). Eine zu der von Steininger et al. und Gland und Mitarbeitern analoge Zuweisung des 400 cm^{-1} Verlusts zu einer Schwingung der adsorbierten Sauerstoffmoleküle gegen das Substrat erscheint nach diesem Ergebnis nicht plausibel. Eine

mögliche Erklärung für die 400 cm^{-1} Mode liefert dagegen die Annahme einer dissoziative Adsorption von Sauerstoffmolekülen an Oberflächendefekten bei tiefen Temperaturen. Durch atomaren Sauerstoff würde zum einen ein Verlust im Bereich von 400 cm^{-1} entstehen (siehe Abschnitt 3.1.2), zum anderen würde die vollständige Absättigung der Bindungsplätze an Defekten, die schon bei niedrigen Bedeckungen eintreten sollte, die konstante Verlustintensität der 400 cm^{-1} Bande erklären. Die rekonstruierte Pt(110)-Oberfläche ist relativ offen, so daß eine hohe Defektdichte zu erwarten ist. Das streifige LEED-Muster der reinen Oberfläche deutet tatsächlich auf eine gewisse Unordnung der reinen Oberfläche hin. Eine geringe Menge atomaren Sauerstoffs nach Adsorption bei tiefen Temperaturen wurde ebenfalls von Freyer et al. [12] auf Pt(110) gefunden.

Bei Betrachtung der Spektren 3.1 b) und d) fällt die Korrelation zwischen der im letzten Absatz diskutierten 400 cm^{-1} Bande und dem Verlust bei 1250 cm^{-1} durch molekularen Sauerstoff in Superoxo-Zuständen auf: Der 400 cm^{-1} Verlust verschwindet bei einer Belegung von ca. 3 L O_2 , bei der der Superoxo-Verlust zum erstenmal auftritt. Dieses Verhalten kann vermutlich durch den Einfluß der molekularen Superoxo-Spezies auf die Bindung des atomaren Sauerstoffs an die Metalloberfläche erklärt werden. Möglicherweise wird durch den bei der Bildung der Superoxo-Spezies erfolgenden Übergang von Metallelektronen in die unbesetzten Molekül-Orbitale des Sauerstoffmoleküls der Ladungstransfer zum atomar gebundenen Sauerstoff reduziert, so daß das dynamische Dipolmoment der Pt-O Schwingung kleiner wird und die Verlustintensität unter der Nachweisgrenze liegt.

3.1.2 Adsorption von atomarem Sauerstoff

Die Abbildung 3.3 a)–d) zeigen Verlustspektren, die nach einer Sauerstoff-Belegung von 0.1, 0.3, 1 und 6 L O_2 bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. In der Abbildung 3.3 a) findet man einen einzelnen schwachen Verlust bei 450 cm^{-1} . Mit wachsenden Belegungen verschiebt sich dieser Verlust zu höheren Frequenzen bis

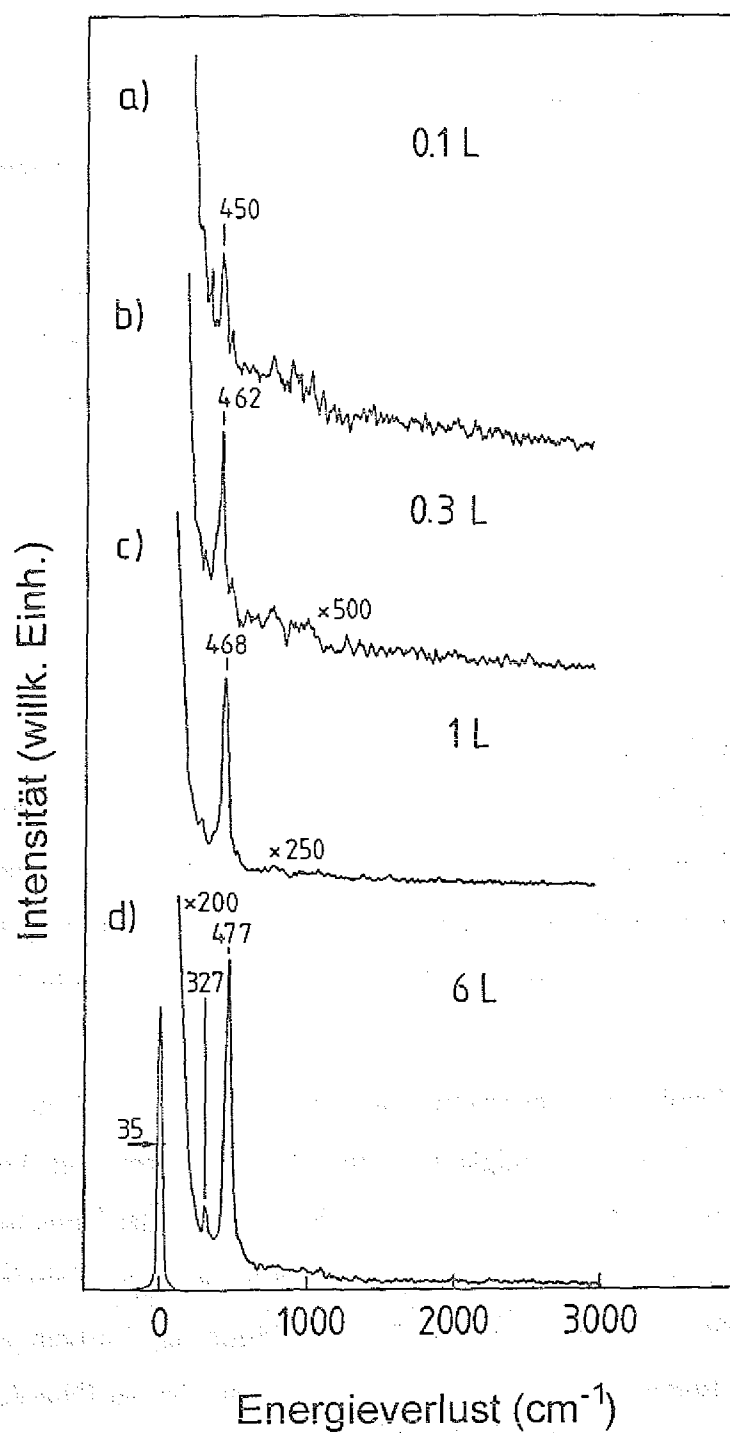


Abbildung 3.3: EELS-Spektren von bei Raumtemperatur atomar adsorbiertem Sauerstoff. O₂ Belegung (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 1 und (d) 6 L.

auf $\approx 480 \text{ cm}^{-1}$ nach einer Belegung von 6 L O_2 in Abbildung 3.3 d).

Ein zweiter Verlust wird in Abbildung 3.3 d) bei 330 cm^{-1} beobachtet, der zum erstenmal nach einer Belegung von $\approx 3 \text{ L O}_2$ auftritt.

Messungen der Verlustintensitäten in Abhängigkeit vom Detektionswinkel außerhalb des Spiegelreflexes zeigen, daß beide Verluste durch Dipolstreuung entstehen.

Nach den Ergebnissen von Steininger und Gland für Raumtemperaturadsorption von Sauerstoff auf Pt(111), kann der 480 cm^{-1} Verlust der senkrecht zur Oberfläche polarisierten Pt-O Schwingung chemisorbierter Sauerstoffatome zugeordnet werden. Der von Steininger und Gland auf Pt(111) nicht beobachtete 330 cm^{-1} Verlust entsteht vermutlich durch Anregung frustrierter Translationen von auf den (111)-Mikrofacetten der rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche adsorbierten Sauerstoffatomen. Die frustrierten Translationen können auf Pt(110) dipolaktiv sein, da hier die Pt-O Bindungen auf den Mikrofacetten adsorbierter Sauerstoffatome gegen die Oberflächennormale geneigt sind (siehe Abbildung 3.4). Das mit diesen Moden verknüpfte dynamische Dipolmoment besitzt damit eine nicht verschwindene Komponente senkrecht zur Oberfläche. Im Gegensatz dazu liegt das dynamische Dipolmoment der frustrierten Translationen von Sauerstoffatomen auf Pt(111) parallel zur Oberfläche und wird deshalb vollständig durch den im Metall induzierten Bilddipol abgeschirmt.

Zieht man die Morphologie der rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche und die in Abbildung 3.3 beobachtete Abhängigkeit der Intensität der atomaren Verluste von der Sauerstoff-Belegung in Betracht, ergibt sich folgendes Bild der Sauerstoff-Adsorption bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 3.4): Bei niedrigen Bedeckungen werden Sauerstoffmoleküle dissoziativ auf vierfach koordinierten Plätzen auf den $[1\bar{1}0]$ -Atomreihen am Boden der Einschnitte in der rekonstruierten Oberfläche gebunden (siehe Abbildung 3.4 a). Für diesen Adsorptionsplatz ist nur die senkrecht polarisierte Pt-O Schwingung bei 480 cm^{-1} dipolaktiv. Die frustrierten Translationen werden abgeschirmt, da das mit ihnen verbundene dynamische Dipolmoment parallel zur Oberfläche liegt. Bei Belegungen $\geq 3 \text{ L O}_2$ findet die Adsorption bevorzugt

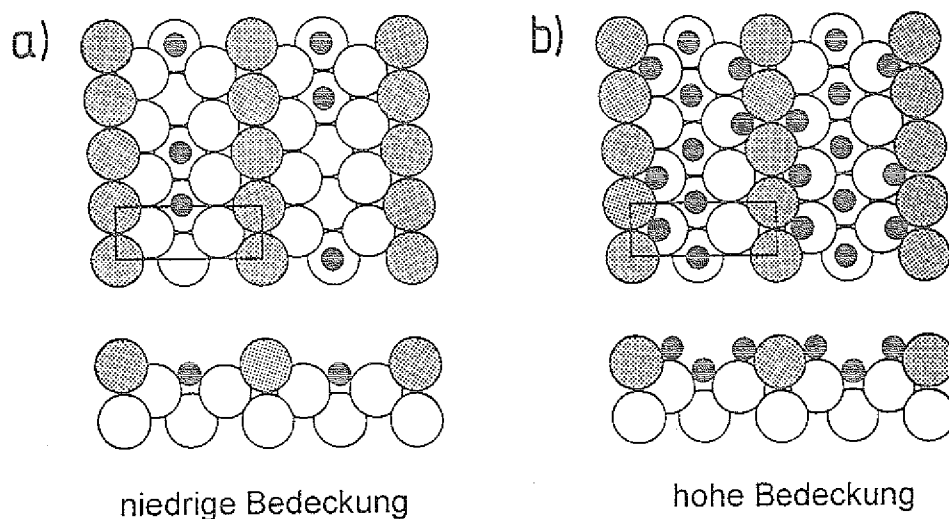


Abbildung 3.4: Die Struktur der Pt(110)(2x1) Oberfläche. Die Pt-Atome der zweiten und dritten Lage sind als offene Kreise dargestellt, schraffierte Kreise stellen Pt-Atome der ersten Lage dar und ausgefüllte Kreise entsprechen Sauerstoffatomen. Die Oberflächen-Einheitsmasche ist mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet. Abbildung (a): Adsorptionsplätze von Sauerstoffatomen bei Raumtemperatur und niedrigen Bedeckungen, (b): bei Raumtemperatur und hohen Bedeckungen.

auf dreifach koordinierten Adsorptionsplätzen auf den (111)-Mikrofacetten statt. Die frustrierten Translationen dieser Spezies sind, wie oben ausgeführt, dipolaktiv; ihre Anregung verursacht das Auftreten des 330 cm^{-1} Verlusts in Abbildung 3.4 b). Die Bindung von atomarem Sauerstoff auf den Graten der rekonstruierten Fläche erscheint demgegenüber unwahrscheinlich, da Chemisorption von atomarem Sauerstoff immer auf mindestens dreifach koordinierten Plätzen erfolgen sollte. Freyer et al. [12] und Ducros und Merill [14] finden ebenfalls bei Raumtemperaturadsorption für Belegungen $\leq 1\text{ L O}_2$ Adsorption auf den dichtgepackten Atomreihen und für Belegungen $\geq 1\text{ L O}_2$ Adsorption auf den (111)-Mikrofacetten.

3.1.3 Desorption und Dissoziation von molekularem Sauerstoff

Anlassen der Schicht molekular adsorbierten Sauerstoffs führt zu teilweiser Desorption und teilweiser Dissoziation der Sauerstoffmoleküle wie in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Probe wurde nach Belegung mit 25 L O_2 bei 30 K bis auf die in Abbildung 3.5 angegebenen Temperaturen erwärmt, die Probentemperatur wurde dann konstant gehalten und die Verlustspektren (a)–(d) aufgenommen. Ein Vergleich der Abbildungen 3.1 e) auf Seite 12 für eine Substrattemperatur von 30 K und 3.5 a) bei 60 K Probentemperatur zeigt, daß physisorbierte Sauerstoffmoleküle und Sauerstoffmoleküle in superoxo-ähnlichen Zuständen bereits unterhalb von 60 K praktisch vollständig desorbieren. Die Intensitäten der Peroxo-Verluste sind dagegen bei 60 K im Vergleich zu 30 K Substrattemperatur im wesentlichen unverändert. Die Intensität des elastisch reflektierten Strahls ist bei allen untersuchten Temperaturen zwischen 60 und 200 K in Abbildung 3.5 gegenüber dem Spektrum 3.1 e) stark verkleinert, so daß bei diesen Spektren der gesamte Verlustbereich mit voller Channeltron-Betriebsspannung aufgenommen werden konnte.

Bei einer Substrattemperatur von 125 K (Abbildung 3.5 b)) sind auf der Oberfläche bereits kleine Mengen atomaren Sauerstoffs vorhanden, wie das Auftreten des

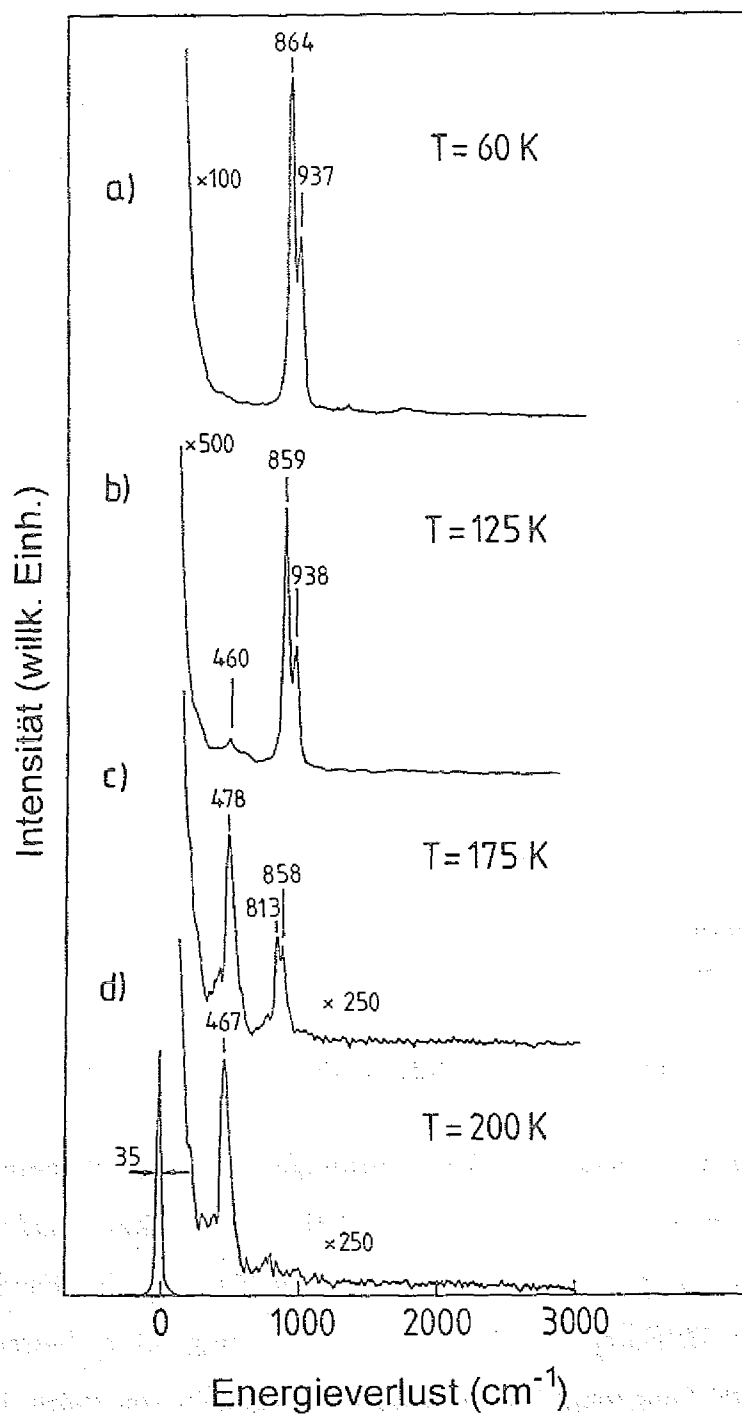


Abbildung 3.5: Desorption und Dissoziation molekular adsorbierten Sauerstoffs. Die Oberfläche wurde mit 25 L O_2 bei 30 K belegt und die Spektren bei (a) 60 K, (b) 125 K, (c) 175 K und (d) 200 K aufgenommen.

charakteristischen Pt–O Verlusts bei $\approx 460 \text{ cm}^{-1}$ zeigt (vgl. Abbildung 3.3 auf Seite 19).

Die Intensitäten der Peroxo–Verluste bei ungefähr 860 und 930 cm^{-1} sind jetzt wesentlich kleiner als bei 60 K Substrattemperatur in Abbildung 3.5 a).

Mit weiter steigender Temperatur (Abbildung 3.5 c) bei $T_{\text{Substrat}} = 175 \text{ K}$) nehmen die Intensitäten der molekularen Verluste weiter ab und der Verlust durch die Pt–O Schwingung atomar gebundenen Sauerstoffs gewinnt an Intensität.

Nach Erwärmung auf 200 K wird in Abbildung 3.5 d) nur noch atomarer Sauerstoff nachgewiesen. In Abbildung 3.5 d) entspricht die auf die Höhe des elastisch reflektierten Strahls normierte Intensität des atomaren Verlustes bei 470 cm^{-1} der normierten Verlustintensität der Pt–O Schwingung nach einer Belegung von $\approx 0.5 \text{ L O}_2$ bei Raumtemperatur. Nach Freyer et al. [12] ergibt sich nach einer Belegung von 0.5 L O_2 bei 300 K eine Bedeckung von $\Theta = 0.1$, so daß für die Sauerstoff–Bedeckung in Abbildung 3.5 d) $\Theta \approx 0.1$ geschlossen werden kann.

Die Sättigungsbedeckung bei niedrigen Temperaturen (120 K) wurde von Freyer zu $\Theta_{\text{Sättigung}} = 1.35$ bestimmt, während bei 300 K Substrattemperatur die maximale Bedeckung $\Theta_{\text{Sättigung}} = 0.35$ beträgt.

Damit gilt für die Bedeckung Θ in Abbildung 3.5 d):

$$\Theta < \Theta_{\text{Sättigung}}(T = 300\text{K}) < \Theta_{\text{Sättigung}}(T = 120\text{K})$$

Die in Abbildung 3.5 dargestellten Untersuchungen der Oberflächenreaktionen mit steigender Temperatur wurden von einer Sättigungsbedeckung molekularen Sauerstoffs ausgehend vorgenommen, wie das Auftreten physisorbierter Sauerstoffmoleküle nach einer Belegung von 25 L O_2 in Abbildung 3.1 e) beweist. Die oben aufgeführte Ungleichung zeigt nun, daß durch Erwärmen von tiefen Temperaturen ausgehend die erzielte Bedeckung immer kleiner als die Sättigungsbedeckung bei der jeweiligen Substrattemperatur ist; beim Anlassen muß also ein Teil der Sauerstoffmoleküle desorbieren.

Die in Abbildung 3.5 beobachteten Umwandlungstemperaturen stimmen mit den

durch TDS-Messungen von Ohno et al. [11] und Fusy, Ducros [13] bestimmten Desorptionstemperaturen molekularen Sauerstoffs gut überein.

3.1.4 Koadsorption von molekularem und atomarem Sauerstoff

Abbildung 3.6 zeigt den Einfluß koadsorbierten atomaren Sauerstoffs auf die molekulare Adsorption bei tiefen Temperaturen. Bei allen Spektren der Abbildung 3.6 wurde die Probe zunächst mit 6 L O₂ bei Raumtemperatur (Spektrum wie in Abbildung 3.3 d)) und anschließend bei 30 K mit den in der Abbildung angegebenen Belegungen begast.

In Abbildung 3.6 a) nach einer Belegung von 0.3 L O₂ bei 30 K findet man zwei atomare Verluste bei ca. 330 und 480 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 3.3 d)) und außerdem einen einzelnen Peroxo-Verlust bei 890 cm⁻¹. Mit wachsender Belegung bei tiefen Temperaturen nimmt die Intensität des 890 cm⁻¹ Verlusts in Abbildung 3.6 b) im Vergleich zu den atomaren Verlusten zu. Bei einer Belegung von 3 L O₂ tritt in Abbildung 3.6 c) ein neuer starker Verlust bei 950 cm⁻¹ durch die zweite Peroxo-Spezies auf, der 890 cm⁻¹ Verlust ist dagegen nur geringfügig größer als in Abbildung 3.6 b). Nach einer Belegung von 25 L O₂ in Abbildung 3.6 d) dominiert der stark angewachsene 950 cm⁻¹ Verlust das Spektrum, der 890 cm⁻¹ Verlust tritt nur noch als leichte Asymmetrie des 950 cm⁻¹ Verlusts in Erscheinung. In Abbildung 3.1 e) nach gleicher Sauerstoff-Belegung bei tiefen Temperaturen ohne vorherige Adsorption atomaren Sauerstoffs ist der 890 cm⁻¹ Verlust dagegen deutlich größer als der 950 cm⁻¹ Verlust. Daneben findet man in Abbildung 3.6 d) den Pt-O Verlust bei 490 cm⁻¹ und wie in Abbildung 3.1 e) Verluste durch Anregungen der Superoxo-Spezies bei 1275 und der physisorbierten Sauerstoffmoleküle bei ≈ 1550 cm⁻¹.

Diese Ergebnisse liefern eine weitere Bestätigung für die in Abschnitt 3.1.1 vorgenommene Zuweisung der niederfrequenten Peroxo-Spezies zu dem in Brückenpositionen gebundenen Typ Ib und der hochfrequenten Spezies zum Typ Ia, der in

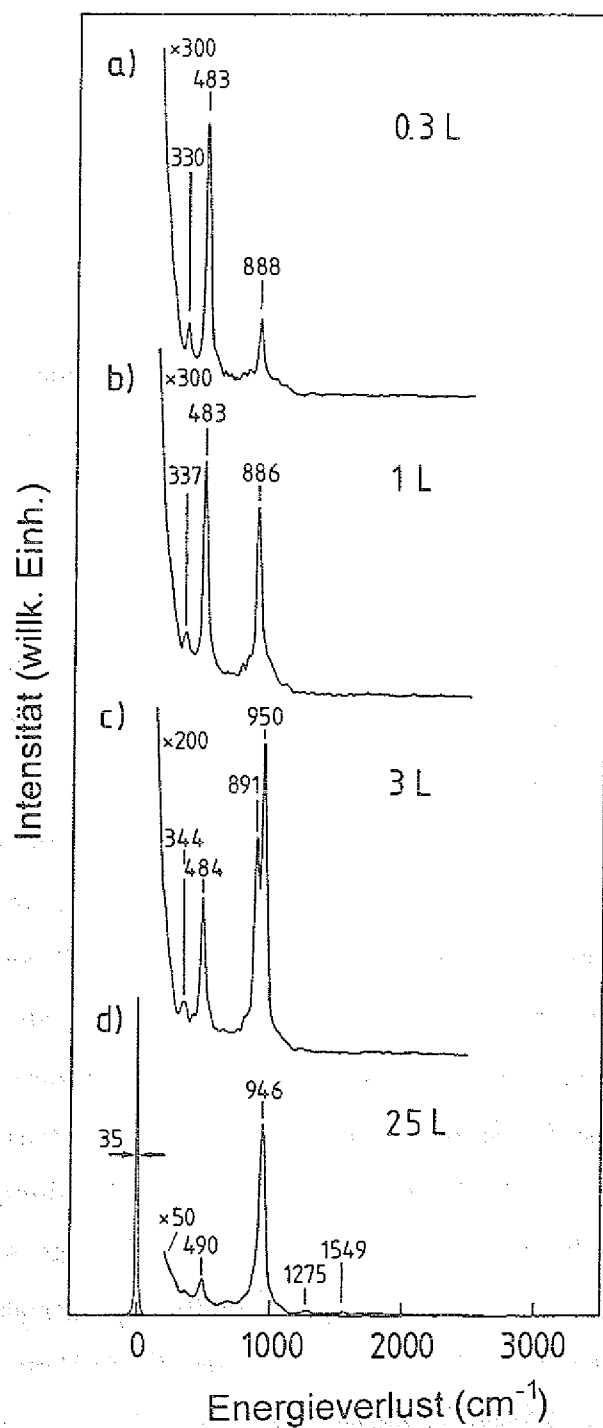


Abbildung 3.6: Spektren koadsorbierten atomaren und molekularen Sauerstoffs. Die Oberfläche wurde mit 6 L O₂ bei Raumtemperatur belegt, anschließend eingekühlt und mit (a) 0.3 L, (b) 1 L, (c) 3 L und (d) 25 L O₂ bei 30 K Substrattemperatur belegt. Bei der Aufnahme des elastisch reflektierten Strahls in (d) wurde die Channeltron-Betriebsspannung reduziert.

endständigen Adsorptionsplätzen gebunden wird. Durch die der molekularen Adsorption bei tiefen Temperaturen vorausgehende Adsorption atomaren Sauerstoffs werden bevorzugt die freien Adsorptionsplätze der Spezies mit der höheren Koordinationszahl reduziert. Die Dominanz des 950 cm^{-1} Verlusts in Abbildung 3.6 d) zeigt, daß dieser Verlust der endständigen Spezies Ia mit einer im Vergleich zu den in Brückenpositionen gebundenen Sauerstoff-Molekülen der Spezies Ib kleineren Koordinationszahl zugeordnet werden kann.

3.1.5 Zusammenfassung

Die Sauerstoffadsorption auf der rekonstruierten Pt(110)(2×1)-Oberfläche wurde mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht.

Nach Adsorption von Sauerstoff bei 30 K Substrattemperatur werden Sauerstoffmoleküle bei niedrigen Bedeckungen in einer Brückenbindungsposition als Peroxo-ähnliche Spezies mit $\nu_{O-O}=860\text{ cm}^{-1}$ gebunden. Bei höherer Sauerstoffbelegungen werden zusätzlich Sauerstoffmoleküle als Peroxo-Spezies in einer endständigen Bindungsposition mit $\nu_{O-O}=930\text{ cm}^{-1}$ adsorbiert. Bei Belegungen $\geq 3\text{ L O}_2$ werden die Sauerstoffmoleküle zusätzlich in einer Superoxo-ähnlichen Form auf der Graten der rekonstruierten Fläche gebunden. Die Superoxo-Spezies konnte in diesen Untersuchungen erstmals direkt nachgewiesen werden. Belegungen $\geq 10\text{ L O}_2$ führen zur Physisorption von O_2 -Molekülen mit einer O-O Streckschwingungsfrequenz nahe dem Wert in der Gasphase. Diese Ergebnisse erlauben auch die Klärung der bisher bestehenden Widersprüche zwischen EELS- und NEXAFS-Messungen in der Zuordnung der nach Sauerstoffadsorption auf Pt(111) beobachteten Spezies, die nach dieser Untersuchung ebenfalls Peroxo-ähnlichen Sauerstoffspezies zugeschrieben werden können.

Durch Anlassen der mit Sauerstoffmolekülen bedeckten Fläche auf $T=125\text{ K}$ entsteht atomarer Sauerstoff, ein Teil der O_2 Moleküle desorbiert.

Bei Raumtemperatur wird bei niedrigen Bedeckungen Sauerstoff atomar mit einer

Frequenz der senkrechten Pt-O Streckschwingungen von $\approx 480 \text{ cm}^{-1}$ adsorbiert. Außerdem wurden frustrierte Translationen der Sauerstoffatome parallel zu den Mikrofacetten der rekonstruierten Oberfläche mit $\nu_{\text{Pt-O}} \approx 330 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

3.2 Adsorption von Diethylsilan und Diethyldichlorosilan auf Si(100) und Si(111)

Die hohen Anforderungen, die in der modernen Halbleiter-Technologie an die Qualität von Halbleiterschichten gestellt werden, haben zu intensiven Untersuchungen der Homo- und Heteroepitaxie von Halbleitern durch Molekularstrahlepitaxie und Gasphasenepitaxie (CVD) geführt.

Das Bedürfnis in der Bauelementefertigung Schichten mit atomarer Präzision abscheiden zu können, hat die Modifikation der konventionellen CVD zur atomic layer epitaxy (ALE) initiiert. Die ALE ist ein selbst-limitierender Prozeß, bei dem in seiner einfachsten Form eine vollständige Lage des Halbleitermaterials pro Prozeßzyklus abgeschieden wird. Ideales Lagenwachstum wird durch Wiederholung der einzelnen Prozeßschritte erzielt [21].

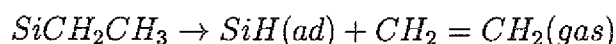
Alkylsilane, in denen die abzuscheidenden Elemente an Kohlenwasserstoffradikale gebunden sind, sind vielversprechende Quellgase für die Silizium-Gasphasenepitaxie. Gegenüber den üblicherweise verwendeten gasförmigen einfachen Silanen und Chlorosilanen besitzen sie den Vorteil geringerer Toxizität und schwererer Entflammbarkeit. Sie liegen bei Raumtemperatur i.a. als Flüssigkeiten mit relativ niedrigem Dampfdruck vor. Diese Eigenschaften ermöglichen eine einfache Handhabung der Alkylsilane mit relativ geringem sicherheitstechnischem Aufwand. Eine Untersuchung der Oberflächenreaktionen von Alkylsilanen mit Si-Oberflächen ist deshalb von großem technologischem Interesse.

Alkylsilane mit Methylgruppen sind für die Silizium-CVD nur schlecht geeignet, da schon bei relativ niedrigen Temperaturen von 700–800 K eine erhebliche Verunreinigung der aufgewachsenen Siliziumschicht mit Kohlenstoff zu beobachten ist. Eine Kohlenstoffkontamination führt zu einer unerwünschten Hintergrunddotierung und damit zu schlechten elektronischen Eigenschaften der gewachsenen Schicht. Untersuchungen der Oberflächenreaktionen von Metallalkylen wie Trimethylgallium, Trimethylaluminium und Dimethylzink auf Si(100) zeigen, daß die Alkylgruppen

mit steigender Substrattemperatur vollständig dehydrogenisiert werden, dadurch entsteht eine Kohlenstoff-haltige Schicht auf der Oberfläche [22, 23, 24, 25].

Größere Liganden, wie sie in Diethylsilan (DES, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$) und Diethyldichlorosilan (DECS, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) vorliegen, können dagegen bei thermisch induzierter Zerlegung flüchtige Alkene bilden, so daß eine geringere Kohlenstoff-Abscheidung zu erwarten ist. Infrarotabsorptionsmessungen zu Adsorption und Oberflächenreaktionen von Diethylsilan auf porösem Silizium durch Dillon et al. [26] und Untersuchungen der Oberflächenreaktionen von Diethylzink auf Si(100) (2×1) mit EELS und TPD (Temperature programmed desorption) durch Rueter et al. [25] unterstützen diese Vermutung. In letzter Zeit wurde schließlich auch die Eignung von Alkylsilanen zur Silizium-ALE diskutiert [27].

Dillon und Mitarbeiter und Coon et al. [27] finden bei Raumtemperatur dissoziative Adsorption von DES auf Silizium, es entstehen SiH und SiCH_2CH_3 Oberflächenspezies. Anlassen der Si-Oberfläche führt zu einer Zerlegung der SiCH_2CH_3 Spezies in flüchtiges Ethylen (C_2H_4) und zusätzlichen adsorbierten Wasserstoff. Dieser Prozeß vollzieht sich über einen β -Hydrid-Eliminationsmechanismus nach der Reaktionsgleichung:



Die SiCH_2CH_3 Oberflächenspezies ist nach Anlassen bei Temperaturen oberhalb 760 K vollständig zerlegt.

Nach Adsorption bei Substrattemperaturen oberhalb Raumtemperatur werden von Dillon et al. und Coon et al. bei $T_{\text{Substrat}} = 640$ K nur SiH-Oberflächenspezies gefunden, während nach DES-Adsorption bei einer Substrattemperatur von 800 K eine intensive Mode durch Si-C Schwingungen in den Infrarotspektren gefunden wird.

Coon et al. [28] berichten, daß nach DES-Adsorption bei Substrattemperaturen unterhalb 600 K und anschließendem Anlassen der Oberfläche die Kohlenstoffkontamination unterhalb der AES-Nachweisgrenze liegt. Sie schlagen einen CVD-Prozeß zur Silizium-Epitaxie vor, bei dem zunächst bei Oberflächentemperaturen von 200–

600 K eine Sättigungsbedeckung von DES präpariert wird. In einem zweiten Schritt wird dann die Probe zur Desorption der CH-Oberflächenspezies und gleichzeitiger Abscheidung von Silizium bei ca. 1000 K angelassen. Dieser Prozeß ist selbstlimitierend (Sättigungsbedeckung im ersten Prozeßschritt), und erfüllt damit die an einen ALE-Zyklus gestellten Anforderungen.

Die Ergebnisse von Rueter und Vohs [25] bezüglich der Oberflächenreaktionen von Ethylgruppen auf Si(100)(2×1) nach Raumtemperaturadsorption zeigen ebenfalls, daß bei ca. 550 K Substrattemperatur eine Dehydrogenisierung der Ethylgruppen und die Bildung von Ethylen einsetzt. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Dillon et al. finden Rueter und Vohs, daß ein Teil der entstehenden Ethylenmoleküle in einer Di- σ -Konfiguration auf der Oberfläche gebunden werden. Bei 625 K Substrattemperatur desorbieren die Ethylenmoleküle oder zerfallen durch Dissoziation der C=C Doppelbindung in auf der Oberfläche gebundene CH_x Spezies ($x=1,2$). Bei 750 K wird ein Teil der adsorbierten CH-Gruppen dehydrogenisiert, dieser Prozeß führt zur Deposition von Kohlenstoff auf der Oberfläche. Der größere Teil der CH-Gruppen rekombiniert und desorbiert als Ethylen. Bei Erhöhen der Substrattemperatur auf ≈ 1000 K entsteht durch Reaktion der Si-Oberflächenatome mit den abgeschiedenen Kohlenstoffatomen Siliziumkarbid.

In Übereinstimmung mit der oben formulierten Erwartung (geringere C-Kontamination bei größeren CH-Liganden) ist nach Rueter und Vohs die nach der thermischen Zerlegung von Ethylgruppen auf der Oberfläche abgeschiedene Mengen von Kohlenstoff deutlich kleiner als nach der entsprechenden Zerlegung von Methylgruppen.

Eine genauere Untersuchung der DES-Zerlegung auf wohldefinierten Si-Einkristalloberflächen wie sie in technologisch relevanten CVD-Prozessen benutzt werden (im Gegensatz zu den von Dillon et al. und Coon et al. verwendeten porösen Si-Substraten), sollte eine Klärung dieser Fragestellung ermöglichen und ein Urteil über die Verwendbarkeit von DES als Quellgas zur Silizium-Epitaxie erlauben.

Im Gegensatz zu den recht klaren Vorstellungen, die über die Oberflächenreaktionen von DES auf Silizium durch die Arbeiten von Dillon und Coon existieren, wurden

bisher noch keine Untersuchungen zur DECS-Zerlegung auf Silizium angestellt.

Als Substrate wurden für die im folgenden beschriebenen Experimente *ex situ* naßchemisch präparierte Si(100)- und Si(111)-Proben benutzt. Die Si(100)-Substrate waren p-leitend mit $\rho=30-50 \Omega \cdot \text{cm}$, für die Si(111)-Proben wurde n-leitendes Wafermaterial mit $\rho=30-60 \Omega \cdot \text{cm}$ benutzt.

Die naßchemische Präparation von Si-Oberflächen mit einer NH_4F gepufferten HF-Lösung, die zuerst von Chabal et al. [30, 31] beschrieben wurde, ermöglicht die Herstellung nahezu perfekter, unrekonstruierter Si(111)-Oberflächen, die mit einer Monolage Wasserstoff terminiert sind. Die so präparierte Si(111)H(1×1)-Oberfläche ist gegenüber Verunreinigungen selbst bei Atmosphärendruck in Luft bemerkenswert stabil, so daß nach Einschleusen der Proben in die UHV-Kammer keine weiteren Reinigungsschritte *in vacuo* notwendig sind. Die Reinheit und extreme Perfektion der Wasserstoff-terminierten Si(111)-Oberfläche zeigt sich in EELS-Messungen [32, 33], bei denen im wesentlichen zwei Verluste durch Streck- und Biegeschwingungen der Silizium-Monohydrid-Oberflächenspezies bei 2085 und 630 cm^{-1} gefunden werden.

Die Präparation der Si(100)-Proben nach der gleichen Methode führt zu einer recht rauen H-terminierten Si(100)(1×1)-Oberfläche, die nicht so stabil und sauber wie die entsprechende Si(111)H(1×1)-Oberfläche ist [35]. EELS-Spektren der Si(100)H(1×1)-Oberfläche zeigen zwei dominierende Verluste durch SiH_2 Scheren- und Streckschwingungen bei 910 und 2115 cm^{-1} , außerdem wird eine intensive SiH-Biegeschwingung (wagging mode) bei 650 cm^{-1} beobachtet [32, 34]. Kleinere Verluste findet man bei ≈ 800 und 1100 cm^{-1} , die durch während der Präparation entstandene Sauerstoff-Verunreinigungen verursacht werden.

Vor der DES- oder DECS-Begasung wurden die Proben zur Desorption des die Oberfläche terminierenden Wasserstoffs angelassen. Mit LEED-Untersuchungen wurde auf der Si(100)-Fläche ein (2×1)-Muster mit zwei um 90° gegeneinander gedrehten Domänen gefunden, die Si(111)-Proben zeigten auch nach Wasserstoff-Desorption eine (1×1)-Oberflächenstruktur (allerdings mit gegenüberder H-terminierten Fläche

schwächeren Beugungsmaxima und einer erhöhten Untergrundintensität). In den LEED-Bildern der angelassenen Si(111)-Proben wurden keine Überstruktureffekte, die eine Rekonstruktion der Oberfläche anzeigen würden, beobachtet.

Zur Belegung der Proben mit DES oder DECS wurde die UHV-Kammer über ein Dosierventil geflutet, der Begasungsdruck wurde dabei im 10^{-8} mbar Bereich gehalten.

Die EELS-Spektren wurden in spekulärer Geometrie bei einem Einfallswinkel von $\vartheta_i=59^\circ$ und einer Primärenergie E_0 von 6.5 eV aufgenommen. Die Spektrometerauflösung im direkten Strahl wurde zu $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ gewählt.

Die Spektren zur Untersuchung der Adsorptionseigenschaften bei Raumtemperatur und der Oberflächenreaktionen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurden alle bei 300 K aufgenommen. Bei letzteren Experimenten wurden die Proben bei Raumtemperatur mit DES oder DECS belegt, für 1min 30sec bei der gewählten Temperatur angelassen und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.1 Adsorption und Oberflächenreaktionen von Diethylsilan

3.2.1.1 Adsorption von Diethylsilan bei tiefen Temperaturen

In Abbildung 3.7 ist ein nach einer Belegung mit 20 L DES bei 40 K Substrattemperatur aufgenommenes Spektrum gezeigt. Eine Reihe von Verlusten bei 485, 615, 715–830, 980, 1230, 1460, 2125, and 2940 cm^{-1} werden beobachtet. Beim Verlust bei 1460 cm^{-1} tritt eine schwache Schulter auf der niederenergetischen Flanke des Peaks um $\approx 1380 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Strukturen bei 715–830 cm^{-1} und die Verluste bei 980 and 1460 cm^{-1} enthalten aufgrund ihrer breiten und unsymmetrischen Form vermutlich Beiträge mehrerer Moden. Identische Spektren wurden nach DES-Adsorption auf Si(111) bei tiefen Temperaturen gefunden.

Die verschiedenen in Abbildung 3.7 gefundenen Verluste sind zusammen mit den ihnen zugewiesenen Schwingungsmoden der verschiedenen Oberflächenspezies in Ta-

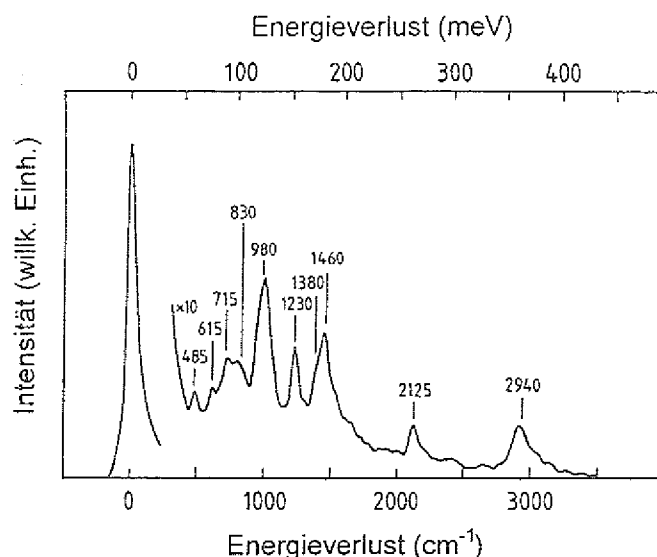


Abbildung 3.7: EELS-Spektrum für Si(100)(2×1) nach einer Belegung von 25 L DES bei 40 K Substrattemperatur. Das Spektrum wurde bei $T_{\text{Substrat}} = 40$ K aufgenommen.

belle 3.1 auf Seite 35 aufgeführt. In Tabelle 3.1 sind auch die Ergebnisse von Untersuchungen an kristallinem, gasförmigem und flüssigen Diethylsilan mit Infrarotspektroskopie von Matsuura et al. [36], MacKay und Mitarbeitern [37] und Smith [38] tabelliert, auf denen die Zuweisung der beobachteten Schwingungsfrequenzen basiert (Zur in Tabelle 3.1 benutzten Nomenklatur der charakteristischen Schwingungen in CH_2 und CH_3 Gruppen siehe Abbildung 3.8).

Ein Vergleich der in Abbildung 3.7 beobachteten Verluste und der Infrarotspektren zeigt, daß Diethylsilan bei 40 K in molekularer Form auf Si(100)(2×1) und Si(111)(1×1) adsorbiert wird. In Tabelle 3.1 fällt die fehlende Zuweisung für den in Abbildung 3.7 bei 615 cm^{-1} gefundenen Verlust auf. Die Zuweisung dieser Mode ist ungeklärt, die Infrarotabsorptionsmessungen an kristallinem DES zeigen keinen Verlust in diesem Frequenzbereich [36]. Nach den Ergebnissen an flüssigem DES [36], könnte der 615 cm^{-1} Verlust durch die Anregung von Si-C Streckschwingungen erklärt werden. Diese Zuweisung widerspricht aber den Ergebnissen der Messungen nach DES-Adsorption bei Raumtemperatur in Abschnitt 3.2.1.2, in denen die Si-

Si(100)(2×1)	Frequenz (cm ⁻¹)				Zuweisung
Oberflächenfreq. (cm ⁻¹)	kristallines DES	flüssiges DES	gasförmiges DES		
	Ref. [36]	Ref. [36]	Ref. [37]	Ref. [38]	
485	485	486–530			SiH ₂ rocking
615					
715	664–684	606–700	691–707		Si–C stretching
	737–748	710–743	764		CH ₂ rocking
	785	720–780			SiH ₂ twisting
830	812–831	840			SiH ₂ wagging
	945–953	941			SiH ₂ scissor
980	967–980	968	979		CH ₃ rocking
	1009	986–1016	1013–1034		C–C stretching
1230	1227–1235	1230	1232–1249		CH ₂ twisting, wagging
1380	1380	1380	1376–1382		CH ₃ sym.deformation
1460	1402–1420	1414	1410–1430		CH ₂ scissor
	1434–1464	1459–1465	1465–1472		CH ₃ asym.deformation
2125	2114	2114			SiH ₂ stretching
2940			2880–2980	2917–2981	CH ₂ sym.,asym.stretching; CH ₃ sym.,asym.stretching

Tabelle 3.1: Vergleich von Literaturwerten der Schwingungsfrequenzen von molekularem Diethylsilan und der nach Adsorption auf Si(100)(2×1) beobachteten Frequenzen.

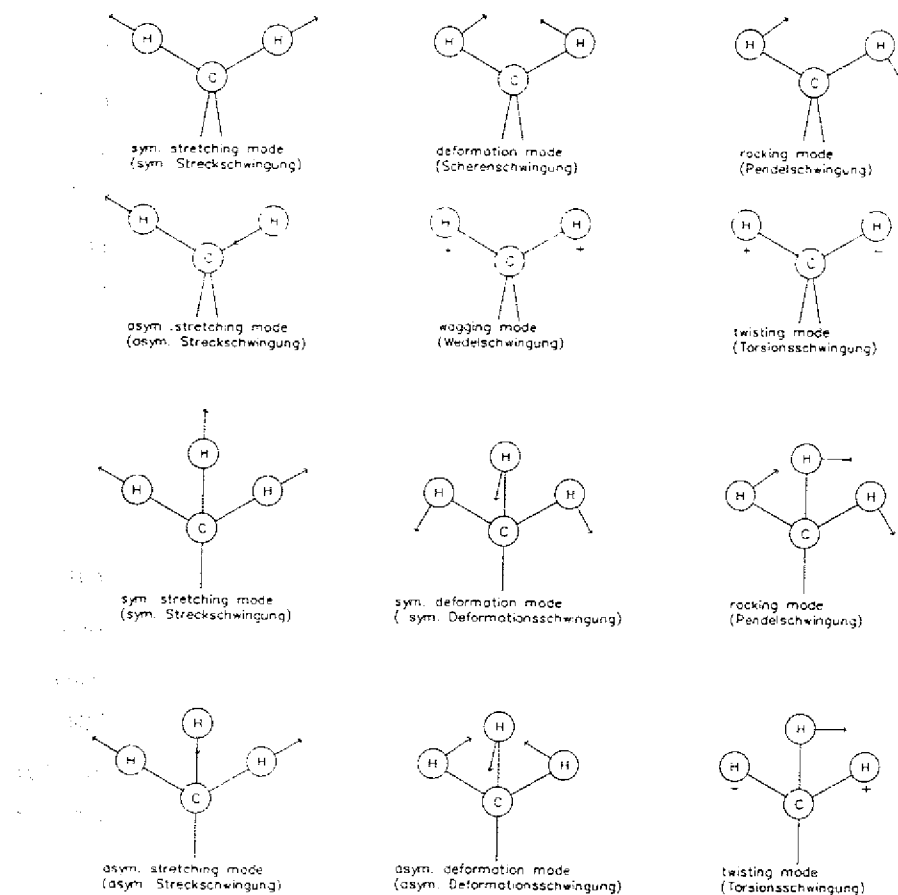


Abbildung 3.8: Charakteristische Schwingungen in CH₂ und CH₃ Gruppen. Pfeile kennzeichnen Auslenkungen in der Zeichenebene, + und - Auslenkungen senkrecht zur Zeichenebene.

C Streckschwingung eindeutig bei 715 cm^{-1} gefunden wird. Der 615 cm^{-1} Verlust könnte auch SiH Streckschwingungen zugeordnet werden, die auf der Wasserstoffterminierten Fläche bei 630 cm^{-1} liegen. Die SiH-Oberflächenspezies könnte durch dissoziative Adsorption von DES-Molekülen an Oberflächendefekten bei tiefen Temperaturen entstehen, bevor bei höheren Belegungen ausschließlich molekulare Adsorption erfolgt. Die Intensität des 615 cm^{-1} Verlusts sollte, wenn diese Vermutung zutrifft, eine ausgeprägte Bedeckungsabhängigkeit zeigen: in Messungen nach niedrigeren DES-Belegungen sollte ein im Verhältnis zu den anderen Verlusten intensiverer Peak bei $\approx 630\text{ cm}^{-1}$ zu finden sein. EELS-Spektren, die nach 5 und 10 L DES-Belegung bei 40 K aufgenommen wurden, zeigen aber keine signifikanten Unterschiede in der relativen Intensität des 615 cm^{-1} Verlusts im Vergleich mit Abbildung 3.7 nach 20 L DES-Belegung.

3.2.1.2 Adsorption von Diethylsilan bei Raumtemperatur

Die EELS-Spektren der Abbildungen 3.9 a) und 3.10 a) wurden aufgenommen, nachdem durch Anlassen der Si(100)H(1×1)- und Si(111)H(1×1)-Oberflächen für 1'30 min bei 800 bzw. 850 K der die Oberfläche terminierende Wasserstoff desorbiert wurde. In Abbildung 3.9 a) auf Seite 38 findet man zwei deutliche Verluste bei ca. 770 und 1030 cm^{-1} und eine breite Verlustbande bei $\approx 400\text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum in Abbildung 3.9 a) stimmt gut mit in der Literatur veröffentlichten EELS-Spektren von mit Sauerstoff begasten Si(100)(2×1)-Proben überein, in denen drei Moden bei 400, 759–800 and $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ auftreten [39]. Ibach et al. [40] wiesen die drei Verluste in der Reihenfolge wachsender Energie der Rocking-Mode, der symmetrischen Streckschwingung und der asymmetrischen Streckschwingung einer Si–O–Si Oberflächenspezies zu. Die auf der naßchemisch präparierten Si(100)H(1×1)-Oberfläche beobachteten Verluste bei ≈ 800 und 1100 cm^{-1} stammen also vermutlich von Si–O–Si Oberflächenspezies, die während der Probenpräparation oder des Transfers in die UHV-Kammer entstehen.

Der Verlust bei ca. 500 cm^{-1} in Abbildung 3.9 a) kann vermutlich einem Silizium-

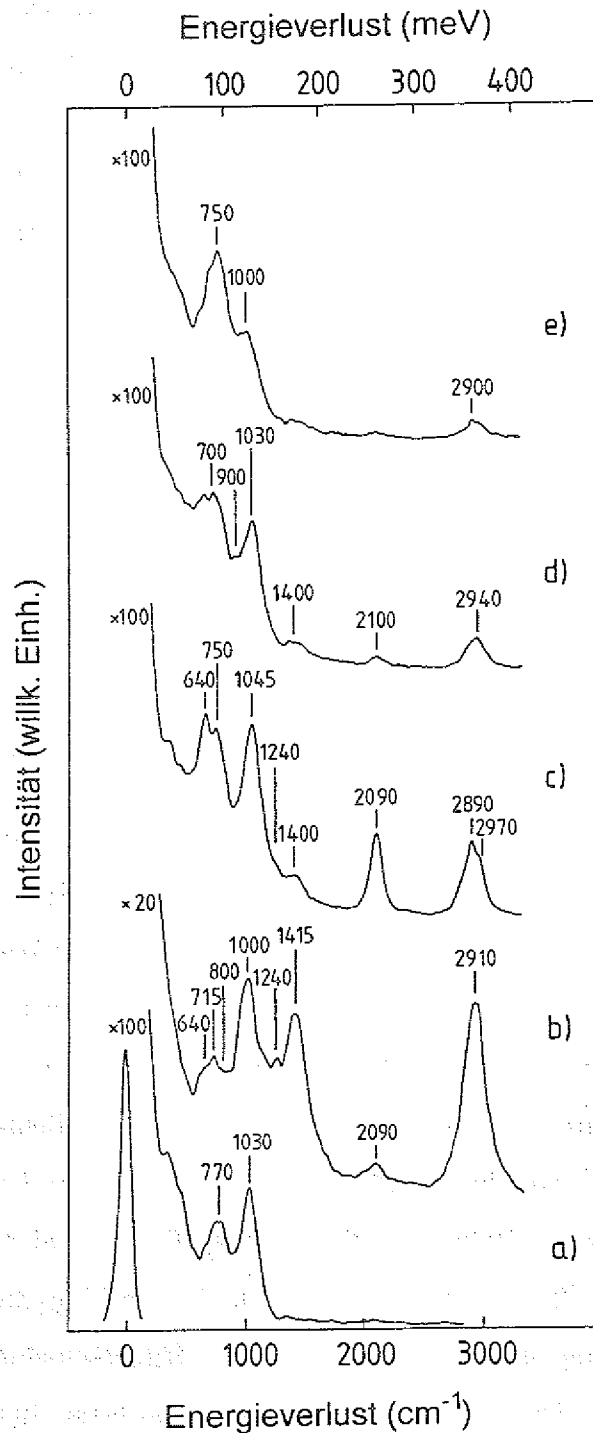


Abbildung 3.9: (a): EELS-Spektren der Si(100)(2 $\times$ 1)-Oberfläche aufgenommen bei Raumtemperatur nach Wasserstoff-Desorption bei 850 K, (b): wie (a) nach zusätzlicher Belegung mit 20 L DES bei 300 K und Anlassen bei (c) 600 K, (d) 800 K und (e) 900 K.

Phonon zugeschrieben werden. Verluste unterhalb 500 cm^{-1} liegen in den projizierten Bändern der Volumenphononen des Si-Substrats und werden im Folgenden in der Diskussion nicht mehr berücksichtigt.

Für die saubere Si(111)(1×1)-Oberfläche in Abbildung 3.10 a) ist der elastische Strahl gegenüber der H-terminierten Fläche stark verbreitert und ein Verlustkontinuum, das durch die Anregung von zwei-dimensionalen Plasmonen entsteht, die mit freien Valenzen (dangling bonds) auf der reinen Fläche verknüpft sind [41, 42], tritt im Spektrum auf. Nach DES-Begasung sind sowohl die Breite des elastischen Strahls, als auch die Intensität des Verlustkontinuums deutlich reduziert. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die dangling-bond-Elektronen bei der Ausbildung der Bindung zwischen den bei der DES-Chemisorption entstehenden Oberflächenspezies und dem Si-Substrat eine entscheidende Rolle spielen. Nach DES-Begasung der Wasserstoff-terminierten Oberflächen, auf denen die reaktiven dangling-bonds abgesättigt sind, werden keine DES-Molekülen oder ihren Bruchstücken zuzuordnende Verluste in den EELS-Spektren gefunden. Diese Experimente liefern einen weiteren Hinweis auf die Beteiligung der freien Valenzen bei der DES-Adsorption. Nach einer Belegung der Si(100)(2×1)-Oberfläche mit 20 L DES bei Raumtemperatur zeigen sich im Spektrum Abbildung 3.9 b) intensive Verluste bei 1000, 1415 und 2910 cm^{-1} . Kleinere Verluste findet man bei 715, 1240 und 2090 cm^{-1} , außerdem treten auf beiden Seiten des 715 cm^{-1} Verlusts Schultern bei ungefähr 640 und 800 cm^{-1} auf.

Die beobachteten Moden können durch Vergleich mit den Ergebnissen von Dillon et al. [26] für DES-Adsorption auf porösem Silizium den Schwingungen verschiedener Oberflächenspezies zugewiesen werden. Tabelle 3.2 auf Seite 41 faßt die von Dillon et al. und die in Abbildung 3.9 a) gemessenen Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Verluste und ihre Moden-Zuweisungen zusammen. Im Vergleich mit Abbildung 3.7 nach molekularer Adsorption bei 40 K ist das Spektrum Abbildung 3.9 b) nach DES-Adsorption bei Raumtemperatur deutlich verändert: Die in Abbildung 3.7 bei 485 cm^{-1} beobachtete SiH_2 rocking-Mode tritt nach

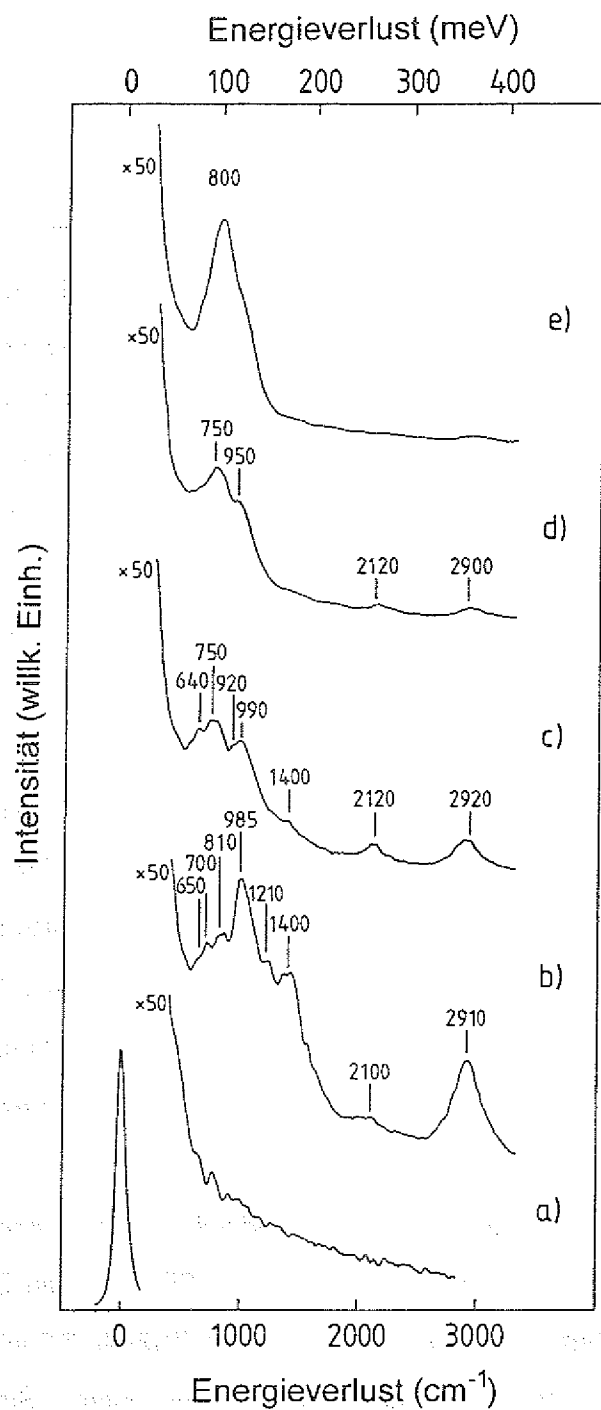
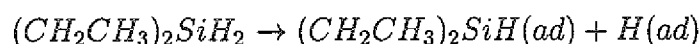


Abbildung 3.10: (a): EELS-Spektren der Si(111)(1×1)-Oberfläche nach Wasserstoff-Desorption, (b): nach Belegung mit 20 L DES bei Raumtemperatur und Anlassen bei (c) 600 K, (d) 800 K und (e) 900 K.

Si(100)(2×1) Oberflächenfreq. (cm ⁻¹) Abbildung 3.9 b)	Si(111)(1×1) Oberflächenfreq. (cm ⁻¹) Abbildung 3.10 b)	Frequenz poröses Si (cm ⁻¹) Ref. [26]	Zuweisung
640	650	627	SiH bending
715	700	698	Si-C stretching
800	810	750, 792	CH ₂ rocking
1000	985	969	CH ₃ rocking
		1008	C-C stretching
1240	1210	1228	CH ₂ twisting, wagging
		1377	CH ₃ sym.deformation
1415	1400	1409	CH ₂ scissor
		1458	CH ₃ asym.deformation
2090	2100	2088	SiH stretching
2910	2910	2879–2955	CH ₂ sym.,asym.stretching CH ₃ sym.,asym.stretching

Tabelle 3.2: Schwingungsfrequenzen von Oberflächenspezies nach dissoziativer Adsorption von DES auf Si(100)(2×1), Si(111)(1×1) und porösem Silizium bei Raumtemperatur.

Raumtemperaturadsorption nicht mehr auf und die SiH Streckschwingung wird in Abbildung 3.9 b) bei 2090 cm^{-1} gegenüber 2125 cm^{-1} in Abbildung 3.7 gefunden. Die SiH Streckschwingungsfrequenz für Siliziummonohydrid liegt bei 2085 cm^{-1} , die entsprechende Frequenz für Siliziumdihydridspezies dagegen bei 2125 cm^{-1} , wie EELS-Messungen an Wasserstoff-terminierten Si(100)(2×1)- und Si(111)(1×1)-Oberflächen zeigen [32, 33, 34]. Der Nachweis von SiH-Spezies und das Fehlen der SiH₂ Scherenschwingung beweist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Dillon et al., daß DES auf Si(100)(2×1) bei Raumtemperatur gemäß der Reaktionsgleichung



adsorbiert wird. Die Bildung der SiH Monohydrid-Oberflächenspezies kann danach durch das Aufbrechen der SiH Bindungen in der DES SiH₂ Gruppe und anschließender Bindung der freigesetzten Wasserstoffatome an den freien Valenzen der Si-Oberflächenatome erklärt werden (auf der Si(100)(2×1)-Oberfläche besitzt jedes Si-Oberflächenatom genau eine freie Valenz, so daß Siliziummonohydridspezies gebildet werden).

Bis auf Änderungen in den relativen Verlustintensitäten und kleine Verschiebungen in den Peakpositionen ist das Spektrum Abbildung 3.10 b) nach 20 L DES Begasung der Si(111)(1×1)-Fläche bei Raumtemperatur mit dem in Abbildung 3.9 b) gezeigten für Si(100)(2×1) identisch. Die geringere Intensität aller in Abbildung 3.10 b) beobachteten Verluste bei gleicher Belegung könnte ein Hinweis auf eine schwächere Reaktivität der Si(111)(1×1)-Oberfläche sein. Die mit den Ethylgruppen verknüpften Verluste zwischen ≈ 1000 und $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ sind im Vergleich mit der Si(100)(2×1)-Fläche zu geringfügig niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Intensitäten der Verluste durch CH₃ Biegeschwingungen und CH₂ Scherenschwingungen bei $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ sowie die CH Streckschwingungsverluste bei $\approx 2900\text{ cm}^{-1}$ sind auf Si(111)(1×1) vergleichsweise schwach ausgeprägt. Es werden nur schwache SiH Verluste beobachtet; der Verlust durch Anregung der SiH Streckschwingungen tritt nur als Stufe bei ca. 2100 cm^{-1} auf. Die Schulter bei $\approx 650\text{ cm}^{-1}$ auf der niederener-

getischen Flanke des Si-C Streckschwingungsverlusts bei 715 cm^{-1} kann vermutlich der SiH Biegeschwingung zugeordnet werden.

Die in Abbildung 3.10 b) gefundenen Verlustenergien sind zusammen mit den Zuweisungen zu den entsprechenden Schwingungsmoden ebenfalls in Tabelle 3.2 auf Seite 41 aufgelistet.

Durch das Fehlen der SiH₂ rocking-Mode, die nach molekularer Adsorption beobachtet wurde, kann analog zur Diskussion der Abbildung 3.9 b) auf dissoziative Adsorption von DES auf Si(111)(1×1) bei Raumtemperatur geschlossen werden.

3.2.1.3 Oberflächenreaktionen von Diethylsilan

Die Ergebnisse der Untersuchungen der thermisch induzierten Oberflächenreaktionen von DES auf Si(100)(2×1) und Si(111)(1×1) sind in den Abbildungen 3.9 c)–e) und 3.10 c)–e) dargestellt.

Das Spektrum der mit 20 L DES bei Raumtemperatur belegten Si(100)(2×1)-Oberfläche ist nach Anlassen bei 600 K (siehe Abbildung 3.9 c)) gegenüber der Abbildung 3.9 b) drastisch verändert: Es erscheinen neue Verluste bei 640 , 750 cm^{-1} und 1045 cm^{-1} , die Verluste durch CH₃ rocking-Moden und C-C Streckschwingungen, die in Abbildung 3.9 b) deutlich bei $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen sind, sowie der 1240 cm^{-1} Verlust durch CH₂ twisting- und wagging-Schwingungen in den Ethylgruppen verschwinden. Daneben sind die Intensitäten aller beobachteten Verluste nach dem Anlassen deutlich kleiner als in Abbildung 3.9 b), wobei die Abschwächung der Moden bei 1415 und 2910 cm^{-1} besonders ausgeprägt ist: die vor dem Anlassen sehr intensiven CH₃ Biegeschwingungen und CH₂ Scherenschwingungen bei 1415 cm^{-1} treten Abbildung 3.9 c) nur noch als Stufe bei ungefähr 1400 cm^{-1} auf. Im Bereich der CH-Streckschwingungen können in Abbildung 3.9 c) zwei Verluste bei 2890 und 2970 cm^{-1} aufgelöst werden. Besonders auffällig ist die gegenüber Abbildung 3.9 b) stark erhöhte Intensität der Si-H Streckschwingungsverluste bei 2090 cm^{-1} .

Die Interpretation der thermisch induzierten Oberflächenreaktionen in Spektrum

3.9 c) wird durch den Einfluß der in Abbildung 3.9 a) bei 770 und 1030 cm^{-1} auftretenden Sauerstoffverluste kompliziert, die sich den neu entstehenden Verluststrukturen überlagern. Eine klare Zuweisung der Verluste in diesem Frequenzbereich ist deshalb schwierig. Eine deutliche Vergrößerung der Verlustintensitäten gegenüber Abbildung 3.9 a) würde auf Beiträge durch Schwingungen in DES-Molekülen bzw. ihren Bruchstücken hinweisen. Die normierte Intensität $I/I_{\text{elastisch}}$ des 1045 cm^{-1} Verlustes in Abbildung 3.9 c) ist allerdings nur um einen Faktor 1,2 größer als die normierte Intensität des 1030 cm^{-1} Verlustes in Abbildung 3.9 a). Die normierte Intensität der 750 cm^{-1} Mode in Abbildung 3.9 c) ist im Vergleich mit dem 770 cm^{-1} Verlust in Abbildung 3.9 a) um einen Faktor 1,5 angewachsen. Diese Verluste sind also nicht mit Sicherheit mit DES-Schwingungen in Verbindung zu bringen.

Anlassen der mit DES begasten Si(111)(1×1)-Oberfläche bei 600 K bewirkt ähnliche Änderungen des Spektrums (siehe Abbildung 3.10 c)) wie für Si(100)(2×1).

Neue Verluste treten bei 640, 750 und $\approx 920 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die C-C Streckschwingungsverluste bzw. Verluste durch CH_3 rocking-Moden mit einer Frequenz von ca. 990 cm^{-1} sind ebenso wie die CH Streckschwingungsverluste abgeschwächt. Der 1210 cm^{-1} Verlust in Abbildung 3.10 b) wird nicht mehr beobachtet und die Intensität der Verlustbande bei $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ hat stark abgenommen.

Analog zu den Beobachtungen für Si(100)(2×1) in Abbildung 3.9 findet man nach dem Anlassen eine intensivere SiH Streckschwingung. Die SiH Streckschwingung tritt in Abbildung 3.10 c) als deutlicher Peak bei 2120 cm^{-1} auf. Die Verschiebung der Verluste durch SiH Streckschwingungen zu höheren Frequenzen und die breite Form des Verlustpeaks auf Si(111) im Vergleich zu Si(100) ist vermutlich durch Beiträge von Streckschwingungen in SiH_2 and SiH_3 Oberflächenspezies zu erklären. SiH_x Spezies mit $x=1,2,3$ können durch eine lokale Rekonstruktion der Si(111)(1×1)-Oberfläche während des Anlassens der H-terminierten Probe vor den Begasungsversuchen entstehen. Die bei der DES Dissoziation freigesetzten H-Atome werden an Si-Oberflächenatomen mit 1,2 oder 3 dangling-bonds gebunden, die bei der lokalen (7×7)-Rekonstruktion entstehen, so daß neben Siliziummonohydrid auch

SiH₂ und SiH₃ Oberflächenspezies gebildet werden.

Die Abnahmen der Intensität der Verluste durch C–C Streckschwingungen in den Ethylgruppen zusammen mit den mit CH₃ Gruppen verknüpften Verlusten, sowie das Anwachsen der SiH Streckschwingungsverluste in den Abbildungen 3.9 c) und 3.10 c) ist konsistent mit den Ergebnissen von Rueter und Vohs [25] für die Oberflächenreaktionen von Ethylgruppen auf Si(100)(2×1). Rueter und Vohs fanden nach dissoziativer Adsorption von Diethylzink bei 90 K, die zur Bildung von Zinkatomen und auf der Oberfläche adsorbierten Ethylgruppen führt, und anschließendem Anlassen bei 575 K eine Dehydrogenisierung der Ethylgruppen unter Bildung von adsorbiertem und gasförmigem Ethylen sowie adsorbiertem Wasserstoff.

EELS-Untersuchungen zur Ethylenadsorption auf Si(100)(2×1) wurden von Yoshinobu und Mitarbeitern durchgeführt [43]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß Ethylen in einer di-σ Konfiguration zwischen benachbarten Si-Atomen eines Oberflächendimers auf der rekonstruierten Si(100)(2×1)- Oberfläche gebunden wird. Eine Bindung zwischen benachbarten Si-Atomen wird auch nach Ethylenadsorption auf Si(111)(7×7) gefunden [44].

Wie in Tabelle 3.3 auf Seite 46 gezeigt, stimmen die in den Abbildungen 3.9 c) und 3.10 c) beobachteten Verlustfrequenzen gut mit den von Yoshinobu et al. auf Si(100)(2×1) und Si(111)(7×7) gefundenen Oberflächenverlusten überein, so daß die Bildung von Ethylenoberflächenspezies durch thermisch induzierte Oberflächenreaktionen sicher erscheint. Die Zuweisung des 1045 cm⁻¹ Verlustes in Abbildung 3.9 c) zu Ethylen C–C Streckschwingungsfrequenzen und der 750 cm⁻¹ Mode zu asymmetrischen Si–C Streckschwingungen kann allerdings nicht mit Sicherheit vollzogen werden, da der dominierende Beitrag zu diesen Verlusten vermutlich von den in Abbildung 3.9 a) nachgewiesenen Sauerstoff-Verunreinigungen bei 770 und 1030 cm⁻¹ stammt.

Die Verluste bei 640 cm⁻¹ in den Abbildungen 3.9 c) und 3.10 c), die in Tabelle 3.3 den asymmetrischen Si–C Streckschwingungen zugeordnet werden, enthalten wahrscheinlich Beiträge von SiH-Biegeschwingungen in Siliziummonohydrid-

Oberflächenfrequenz (cm^{-1})				Zuweisung
Ethylen auf Si(100)(2×1) Ref.[43]		Ethylen auf Si(111)(7×7) Ref.[44]		
Si(100)(2×1) Abbildung 3.9 c)		Si(111)(1×1) Abbildung 3.10 c)		
670	640	626	640	Si-C sym.stretching
800	750	795	750	Si-C asym. stretching
900		710		CH ₂ rocking
		949	920	CH ₂ twisting
1100	1045	1090	990	C-C stretching
1260		1235		CH ₂ wagging
1440	1400	1420	1400	CH ₂ scissor
2955	2890	2930	2920	CH ₂ sym.stretching
3080	2970	2930	2920	CH ₂ asym.stretching

Tabelle 3.3: Vergleich der nach Anlassen der mit DES belegten Siliziumoberflächen bei 600 K gefundenen Schwingungsfrequenzen mit den Energieverlusten für Ethylen auf Si(100)(2×1) und Si(111)(7×7) nach Yoshinobu et al.

Oberflächenspezies (bei $\approx 630 \text{ cm}^{-1}$). Die Beiträge von Schwingungen in Si-O-Si bzw. SiH Oberflächenspezies, mit im Vergleich zu den Ethylenmoden (C-C Streck-schwingung, Si-C asymmetrische und symmetrische Streckschwingung) geringfügig niedrigeren Frequenzen, bewirken die in Tabelle 3.3 zu beobachtende Verschiebung der in den Spektren 3.9 c) und 3.10 c) gefundenen Verluste zu gegenüber den Ergebnissen von Yoshinobu et al. tieferen Frequenzen.

In den EELS-Spektren von Yoshinobu sind die CH₂ rocking- und wagging-Moden im Vergleich zur CH₂ Scherenschwingung bei ca. 1400 cm^{-1} nur sehr intensitäts-schwach. Die Intensität der beiden erstgenannten Verluste liegt damit vermutlich in den hier gezeigten Experimenten unter der Nachweisgrenze, wenn man die recht schwachen CH₂ Scherenschwingungen in Abbildung 3.9 c) und Abbildung 3.10 c) in Betracht zieht.

Nach Dillon et al. [26] erfolgt die Dehydrogenisierung der Oberflächenethylengrup-

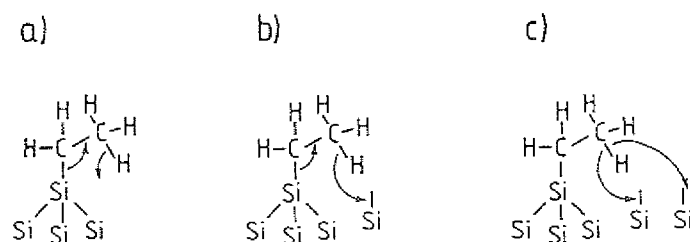
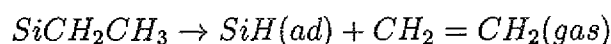


Abbildung 3.11: Oberflächenreaktionsmechanismen der SiCH_2CH_3 Spezies auf $\text{Si}(100)(2\times 1)$ und $\text{Si}(111)(1\times 1)$.

pen durch einen β -Hydrid-Eliminationsprozeß nach der Reaktionsgleichung



Es werden zwei mögliche Reaktionspfade vorgeschlagen, die schematisch in den Abbildungen 3.11 a) und 3.11 b) dargestellt sind. Bei dem in Abbildung 3.11 a) gezeigten Mechanismus wird beim Aufbrechen der $\text{Si}-\text{C}$ Bindung in den SiCH_2CH_3 Gruppen ein Wasserstoffatom aus der Ethylgruppe an dem Si -Oberflächenatom deponiert, an das die gesamte CH -Gruppe ursprünglich gebunden war. Es bildet sich in der CH -Gruppe eine $\text{C}-\text{C}$ Doppelbindung aus und gasförmiges Ethylen entsteht. Bei dem zweiten Reaktionspfad in Abbildung 3.11 b) wird ein Wasserstoffatom der Ethylgruppe an eine freie Valenz eines benachbarten Si -Atoms gebunden. Die Desorption des beim Aufbrechen der Oberflächen-Bindung der Ethylgruppe entstehenden Ethylens läßt eine freie Valenz zurück. Existieren nur diese beiden Mechanismen, sollte Silizium ohne Kohlenstoff-Verunreinigungen abgeschieden werden. Der Nachweis von auf der Oberfläche adsorbiertem Ethylen in den Spektren Abbildung 3.9 c) und Abbildung 3.10 c) und in den Untersuchungen von Rueter und Vohs weist auf die Existenz eines dritten Reaktionsmechanismus hin (siehe Abbildung 3.11 c)), bei dem zwei freie Valenzen in der Nähe der adsorbierten Ethylgruppe beteiligt sind. Bei dieser Reaktion wird ein Wasserstoffatom auf einer der dangling-bonds deponiert, während die jetzt frei gewordene Bindung des Kohlenstoffatoms durch die zweite freie Valenz abgesättigt wird. Durch diesen Prozeß entstehen zum

einen wie in den Experimenten beobachtet ein in einer di- σ -Konfiguration gebundenes Ethylenmolekül und zum anderen SiH Oberflächenspezies.

Nach den Ergebnissen von Coon et al. [29] ist die Reaktionskinetik von Oberflächen-Ethylgruppen nur wenig sensitiv auf die Existenz von benachbarten freien Valenzen, der in Abbildung 3.11 a) dargestellte Reaktionsmechanismus ist demnach vermutlich dominant.

Nach Anlassen der mit DES begasten Siliziumoberflächen bei 800 K werden wiederum neue Oberflächenspezies detektiert. Auf der Si(100)(2 $\times$ 1)-Oberfläche in Abbildung 3.9 d) wird eine geringere Intensität der SiH und CH Streckschwingungen festgestellt, statt der beiden in Abbildung 3.9 d) deutlich getrennten Verluste bei 640 und 750 cm⁻¹ erscheint eine breite Verlustbande mit einem Maximum bei 650–700 cm⁻¹. Der 1400 cm⁻¹ Verlust ist geringfügig schwächer, und die normierte Intensität des 1030 cm⁻¹ Verlusts hat im Vergleich zu Abbildung 3.9 c) abgenommen, so daß dieser Verlust vermutlich vollständig der asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingung durch Sauerstoff-Verunreinigungen zugeschrieben werden kann. Außerdem wird ein neuer kleiner Verlust bei $\approx$ 900 cm⁻¹ beobachtet.

Im Gegensatz zu den Resultaten von Yoshinobu und Rueter und Vohs, die die vollständige Zerlegung der Oberflächen-CH-Gruppen bei Temperaturen unterhalb des Einsetzens der Wasserstoffdesorption beobachten, findet man in Abbildung 3.9 d) ausgeprägte CH Streckschwingungsverluste, obwohl die SiH-Moden bei 2100 cm⁻¹ fast verschwunden sind. Die Beobachtung verschiedener Reaktionsprodukte in den verschiedenen Experimenten könnte durch die Verwendung unterschiedlicher Anlaßzeiten und Aufheizraten zu erklären sein. Yoshinobu et al. benutzten Anlaßzeiten von 1 min bei Maximaltemperatur, über die Heizraten werden keine Angaben gemacht. Rueter and Vohs geben eine Aufheizrate von 7 K/sec für ihre Experimente an. Bei diesen Untersuchungen wurde die Probe bis zur gewählten Temperatur aufgeheizt und unmittelbar danach schnell auf 90 K abgekühlt, bei dieser Temperatur wurden auch die EELS-Spektren aufgenommen. Trotz dieser stark variierenden Präparationsbedingungen finden Yoshinobu et al. und Rueter, Vohs ein identisches Verhalten

der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der CH und SiH Streckschwingungen. Eine Änderung der Anlaßzeiten und Heizraten hat damit offensichtlich nur einen geringen Einfluß auf die resultierenden Oberflächenreaktionen. Die hier verwendeten Anlaßzeiten (1min 30sec bei maximaler Temperatur) sind denen von Yoshinobu et al. recht ähnlich, unterschiedliche Präparationsbedingungen sind damit keine hinreichende Erklärung für die Unterschiede zwischen Spektrum 3.9 d) und den Spektren von Yoshinobu und Rueter, Vohs. Die in dieser Arbeit gefundenen unterschiedlichen Ergebnisse können erklärt werden, wenn man zwei grundsätzliche Fehlerquellen in Betracht zieht, die zum einen durch die verwendete Begasungsmethode, zum anderen durch die Konstruktion des benutzten Probenhalters bzw. Manipulators bedingt sind.

1) Die Begasung der Proben wurde durch Fluten der gesamten Kammer vorgenommen, DES Moleküle adsorbieren also auch auf dem Probenhalter. Aufheizen der Proben bei den Experimenten zur Untersuchung der thermisch induzierten Oberflächenreaktionen nach der Begasung führt zu einem langsamen Anstieg der Temperatur des Probenhalters, so daß DES Moleküle bzw. ihre Bruchstücke vom Probenhalter desorbieren.

2) Nach Anlassen der Proben bei 800–900 K vergehen ca. 25 min bis die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hat. Während dieser Zeit könnten sich Kohlenwasserstoffe, die vom Probenhalter desorbieren, auf der Probe niederschlagen, und damit zum Auftreten der beobachteten CH–Streckschwingungen führen.

Das Verschwinden der ausgeprägten symmetrischen und asymmetrischen Ethylen Si–C Streckschwingungen bei 640 und 750 cm^{-1} weist auf Dissoziation und/oder Desorption der Ethylenoberflächenspezies nach dem Anlassen bei 800 K hin. Yoshinobu et al. finden bereits nach Anlassen bei 650 K partielle Desorption und partielle Dissoziation der chemisorbierten Ethylenmoleküle. Als Dissoziationsprodukte wurden CH_x -Spezies mit $x=1,2$ und Wasserstoff beobachtet. Eine Erhöhung der Anlaßtemperatur auf 700 K führt nach den Ergebnissen von Yoshinobu zur Zerlegung der adsorbierten CH_x -Gruppen in chemisorbierte Wasserstoff- und Kohlenstoffa-

tome. Nach Anlassen der mit Ethylen begasten Si-Oberflächen bei Temperaturen zwischen 700 und 800 K wurden zwei Verluste bei ≈ 800 und 900 K gefunden, die beide Si-C Streckschwingungen zugewiesen wurden. Nach der thermischen Zerlegung der CH-Oberflächenspezies liegen auf der Oberfläche SiC-Gruppen in verschiedenen Bindungskonfigurationen vor. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Rueter und Vohs. Damit kann die in Abbildung 3.9 d) beobachtete Bande um 700 cm^{-1} SiC-Streckschwingungen zugeordnet werden, wobei der durch Sauerstoffverunreinigungen verursachte Verlust bei 770 cm^{-1} in Abbildung 3.9 a) vermutlich ebenfalls Beiträge liefert. Der nach Anlassen bei 800 K neu auftretende Verlust bei 900 cm^{-1} wird einer zweiten SiC-Oberflächenspezies zugeschrieben.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Yoshinobu und Rueter und Vohs, nach denen die CH-Oberflächengruppen für Substrattemperaturen oberhalb 700 K dehydrogenisiert werden, nehmen die Intensitäten der CH_2 Scherenschwingungen und besonders der CH Streckschwingungen nach dem Anlassen bei 800 K ab.

Der Prozeß der thermisch induzierten Ethylenzerlegung und der anschließenden Dehydrogenisierung der entstandenen CH-Gruppen sollte auf der Si(111)(1 $\times$ 1)-Fläche leichter zu verfolgen sein, da hier keine störenden Verluste durch Oberflächenverunreinigungen auftreten. Nach Anlassen der mit DES belegten Si(111)(1 $\times$ 1)-Oberfläche bei 800 K (Abbildung 3.10 d) verschwindet der Verlust durch Ethylen C-C Streckschwingungen bei 990 cm^{-1} und eine neue Mode bei ca. 950 cm^{-1} tritt auf. Der Verlust durch Anregung der symmetrischen Si-C Streckschwingung in auf der Oberfläche adsorbiertem Ethylen bei 640 cm^{-1} in Abbildung 3.10 c) verschwindet ebenfalls, dagegen ist die Intensität des 750 cm^{-1} Verlusts, der in Abbildung 3.10 c) asymmetrischen Si-C Streckschwingungen in Ethylenmolekülen zugeordnet wurde, anscheinend unverändert.

Diese Beobachtungen können in Analogie zu der Diskussion der Spektren für Si(100) durch die Zerlegung der chemisorbierten Ethylenmoleküle und den nachfolgenden Zerfall der bei diesem Prozeß entstandenen CH-Gruppen in Wasserstoff und adsorbierten Kohlenstoff erklärt werden.

Die Ethylenzerlegung führt zum Verschwinden der in Abbildung 3.10 c) bei 640, 750 und 990 cm^{-1} beobachteten Verluste. Der neu auftretende Verlust bei 750 cm^{-1} kann nun durch Anregung von Si-C Streckschwingungen in einer Si-C Oberflächenspezies erklärt werden. Der 950 cm^{-1} entspricht dem 900 cm^{-1} Verlust in Abbildung 3.9 d) auf Si(100) und entsteht durch Si-C Streckschwingungen in einer zweiten SiC-Spezies, die durch Bindung der bei der Zerlegung der CH-Gruppen entstandenen Kohlenstoffatome an die Silizium-Oberflächenatome gebildet wird.

Die für thermisch induzierte Oberflächenreaktionen benötigten Temperaturen sind für Si(111) niedriger als für Si(100): Bei gleichen Anlaßzeiten wird z.B. die Wasserstoffdesorption für Si(111)H(1×1) bei um ca. 50 K tieferen Temperaturen erreicht als für Si(100)H(1×1). Dem entspricht auch die fast vollständige Zerlegung der SiH-Oberflächenspezies und die damit verbundene sehr viel kleinere Intensität der SiH-Streckschwingungen bei $\approx 2100\text{ cm}^{-1}$ für Si(111)(1×1) in Abbildung 3.10 d) im Vergleich zu Abbildung 3.9 d) für Si(100)(2×1). Im Gegensatz zu Abbildung 3.9 d) scheint auf Si(111) der größte Teil der CH-Gruppen bereits nach Anlassen bei 800 K zerfallen zu sein, wie die sehr kleinen CH-Streckschwingungsverluste und das Fehlen der bei $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ zu erwartenden CH_2 Scherenschwingungen in Abbildung 3.10 d) zeigen. Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Ergebnisse durch unterschiedlich stark ausgeprägte Adsorption von Kohlenwasserstoffen während des langsamen Abkühlens auf Raumtemperatur nach dem Anlassen, macht exakte Vergleiche bezüglich des Verhaltens der CH-Gruppen auf der Oberfläche allerdings schwierig.

Weitere Änderungen der Spektren werden nach Erhöhung der Anlaßtemperatur auf 900 K beobachtet. Auf Si(100) (Abbildung 3.9 e)) findet man zwei ausgeprägte Verluste bei 750 cm^{-1} und $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$. Die dominierende Bande bei 750 cm^{-1} entsteht im wesentlichen durch Si-C Streckschwingungen in einer Vorstufe von Siliziumkarbid, die aus den in Abbildung 3.9 d) nachgewiesenen SiC Spezies entsteht, die Bande enthält daneben aber vermutlich auch Beiträge durch den Sauerstoff-Verlust bei 770 cm^{-1} in Abbildung 3.9 a). Untersuchungen der thermischen Zerlegung von

C_2H_4 auf Si(100) durch Boszo et al. [45] zeigen die Existenz dreier Temperaturbereiche bei der Bildung von Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen. Bei Temperaturen zwischen 850 und 940 K bildet sich eine SiC Legierung, während oberhalb von 940 K Substrattemperatur ein Siliziumkarbidfilm mit einer dünnen Si-Deckschicht entsteht. Die Bildung von β -SiC wurde auch nach Adsorption von Trimethylgallium auf Si(100) und Si(111) nach Anlassen bei Temperaturen oberhalb von 900 bzw. 800 K beobachtet [46]. In EELS-Messungen an der (100)-Oberfläche von β -SiC, die von Dayan [47] durchgeführt wurden, findet man einen ausgeprägten Verlust durch die Anregung von Fuchs-Kliewer-Oberflächenphononen bei $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$, so daß der 750 cm^{-1} Verlust Si-C Gruppen in einer Bindungskonfiguration ähnlich der in Siliziumkarbid zugeschrieben werden kann. Die normierte Verlustintensität der 750 cm^{-1} Mode in Abbildung 3.9 e) ist um einen Faktor > 2.5 höher als die Intensität des Sauerstoffverlusts bei 770 cm^{-1} in Abbildung 3.9 a), es kann damit eindeutig auf Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche geschlossen werden. Die normierte Intensität des 1000 cm^{-1} Verlusts, der nach Anlassen bei 900 K gefunden wird, entspricht dagegen der Intensität der Sauerstoffmode bei 1030 cm^{-1} in Abbildung 3.9 a) und wird deshalb vollständig SiO-Oberflächenspezies zugeordnet. Die schwachen CH Streckschwingungsverluste können durch die Adsorption von Kohlenwasserstoffen während des Abkühlens erklärt werden.

Die Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche und die Bildung einer Siliziumkarbid-Vorstufe zeigt sich auch in Abbildung 3.10 e) auf Si(111)(1 $\times$ 1). Ein starker Verlust durch Si-C Streckschwingungen in Siliziumkarbid-ähnlichen SiC Spezies tritt bei ca. 800 cm^{-1} nach Anlassen der Oberfläche bei 900 K auf. Die schwache Schulter auf der niederenergetischen Flanke dieses Verlustes kann den SiC-Streckschwingungen bei 950 cm^{-1} der in Abbildung 3.10 d) nachgewiesenen SiC-Oberflächenspezies zugeschrieben werden. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen, die eindeutig die Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche beweisen, fanden Coon et al. [28] in AES-Untersuchungen nach der Adsorption von DES auf Si bei Substrattemperaturen zwischen 200 und 600 K und anschließendem Anlassen der

Proben bei 1000 K eine Kohlenstoffbedeckung der Oberfläche $\Theta \leq 0.02$ ML. Der Widerspruch zu dem hier gefundenen Ergebnis läßt sich durch die Annahme einer Diffusion von Siliziumatomen aus dem Volumen an die Oberfläche und die Ausbildung einer dünnen Si-Oberflächenschicht erklären, wie sie von Boszo et al. [45] im Bereich hoher Wachstumstemperaturen oberhalb 940 K gefunden wurde. Durch die Oberflächendeckschicht aus Si erscheint die Probe bei Auger-Untersuchungen frei von Kohlenstoffverunreinigungen.

3.2.2 Adsorption und Oberflächenreaktionen von Diethyldichlorosilan

3.2.2.1 Adsorption von Diethyldichlorosilan bei tiefen Temperaturen

Abbildung 3.12 zeigt ein EELS-Spektrum, das nach einer Belegung der Si(111)(1×1)-Oberfläche mit 20 L Diethyldichlorosilan (DECS) bei 40 K aufgenommen wurde. Intensive Verluste treten bei 540, 710, 960, 1015, 1230, 1380, 1460 und 2935 cm^{-1} auf. Das Spektrum ähnelt in vielen Gesichtspunkten der in Abbildung 3.7 auf Seite 34 gezeigten Messung nach Adsorption von DES bei tiefen Temperaturen. Ein Vergleich der hier beobachteten Verluste mit Tabelle 3.1 zeigt, daß alle mit den Ethylgruppen verknüpften Verluste in Abbildung 3.7 bei identischen Frequenzen in Abbildung 3.12 auftreten. Statt der SiH Verluste bei 485 und 2125 cm^{-1} in Abbildung 3.7 wird nach DECS Adsorption bei tiefen Temperaturen ein Verlust bei 540 cm^{-1} beobachtet, der Schwingungen in SiCl_2 -Gruppen zugeordnet werden kann. In Dimethyldichlorosilan wurde die Frequenz der asymmetrische SiCl-Streckschwingung durch Infrarotabsorption zu 553 cm^{-1} bestimmt [48], was gut mit dem hier beobachteten Verlust bei 540 cm^{-1} übereinstimmt. Daraus kann auf molekulare Adsorption von DECS auf Si-Oberflächen bei tiefen Temperaturen geschlossen werden.

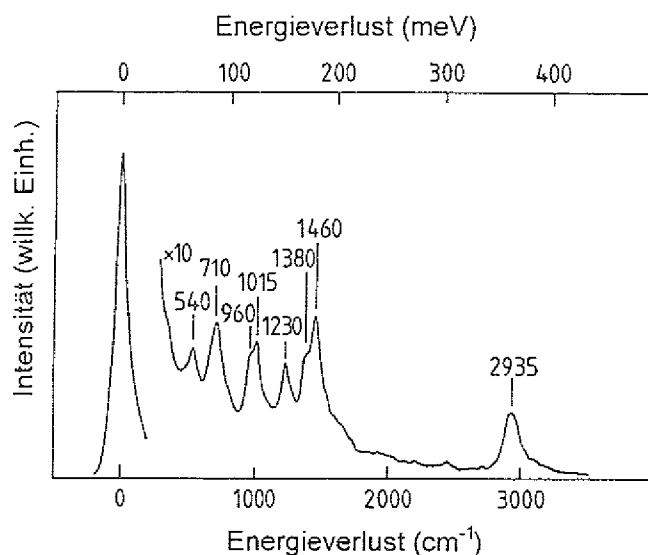


Abbildung 3.12: EELS-Spektrum der Si(111)(1×1)-Oberfläche nach Belegung mit 20 L DECS bei 40 K.

3.2.2.2 Adsorption von Diethyldichlorosilan bei Raumtemperatur

EELS-Spektren, die nach Raumtemperatur-Belegungen von 50 und ≈ 100 L DECS an Si(100)(2×1)- bzw. Si(111)(1×1)-Proben aufgenommen wurden, sind in den Abbildungen 3.13 a) und 3.14 a) gezeigt. Nach der Desorption des die Oberfläche nach der naßchemischen Präparation terminierenden Wasserstoffs, entspricht die normierte Intensität des 770 cm^{-1} Verlusts durch Sauerstoffverunreinigungen ungefähr der Intensität des entsprechenden Verlusts in Abbildung 3.9 a) (das EELS-Spektrum der Probe von Abbildung 3.13 nach H-Desorption ist nicht abgebildet). Der Verlust durch asymmetrische Si-O-Si Streckschwingungen bei 1030 cm^{-1} ist dagegen für diese Probe deutlich kleiner als in Abbildung 3.9 a). Trotz identischer Präparationsbedingungen wurde ein von Probe zu Probe deutlich variierender Grad der Sauerstoffverunreinigung auf der Si(100)(2×1)-Oberfläche beobachtet.

Im Spektrum Abbildung 3.13 a), das nach 50 L DECS Belegung bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, werden Verluste in ähnlichen Frequenzbereichen wie in Abbildung 3.12 nach Adsorption von DECS bei tiefen Temperaturen beobachtet,

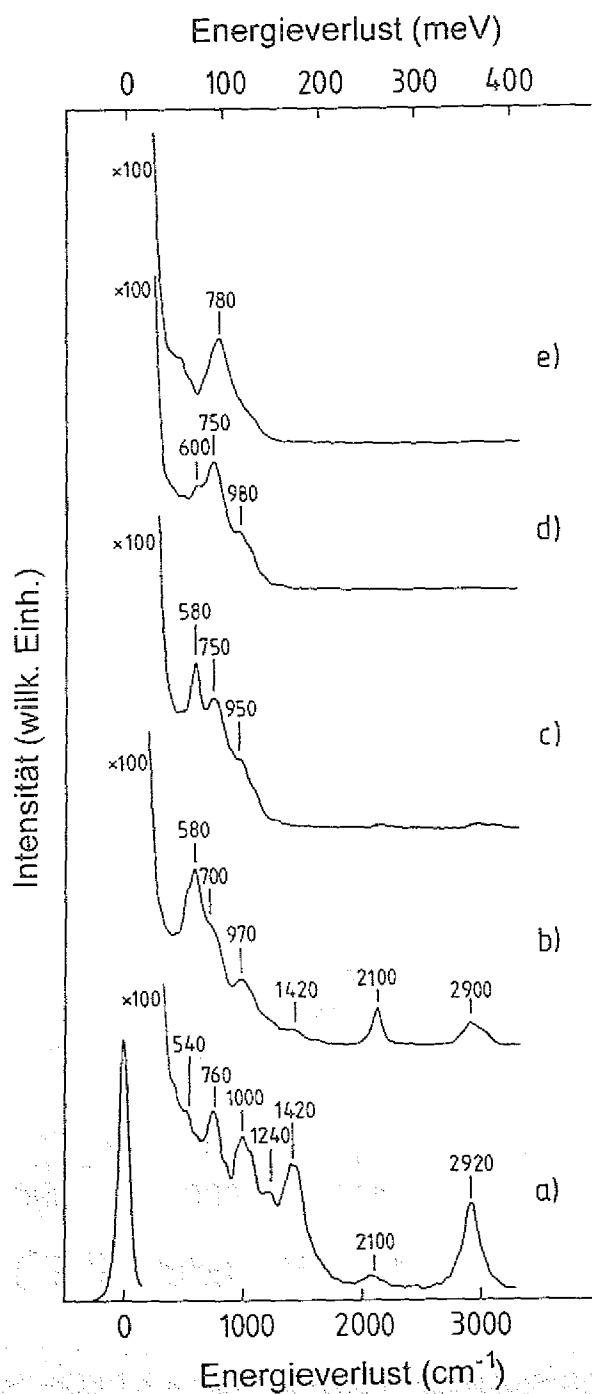


Abbildung 3.13: EELS-Spektrum für Si(100)(2×1) nach DECS-Begasung: (a) nach Belegung mit 50 L DECS bei Raumtemperatur, (b) nach Anlassen bei 600 K, (c) 800 K und (d) 900 K.

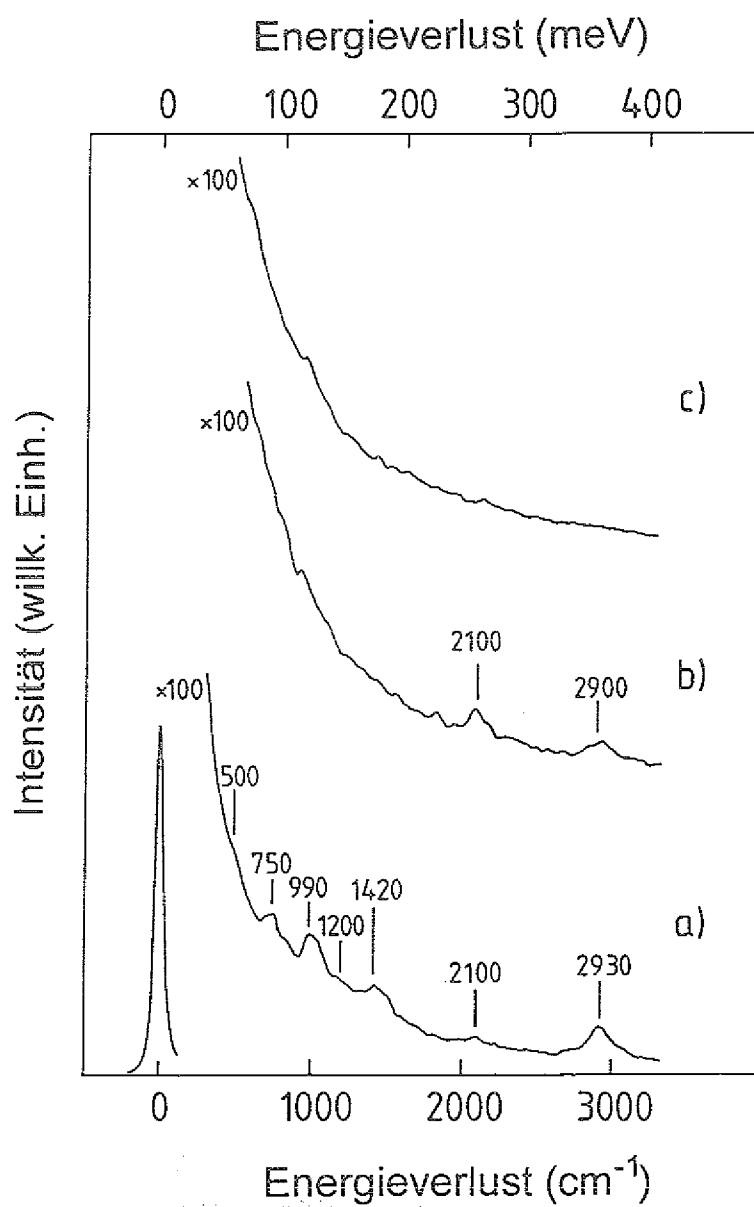


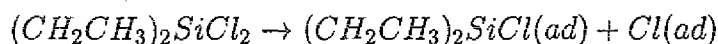
Abbildung 3.14: EELS-Spektrum für Si(111)(1×1) nach DECS-Begasung: (a) belegt mit ≈ 100 L DECS bei Raumtemperatur, (b) nach Anlassen bei 600 K und (c) 800 K.

zusätzlich tritt ein kleiner Verlust durch SiH-Streckschwingungen bei $\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Auf der mit DECS begasten Si(111)(1×1)-Fläche werden in Abbildung 3.14 a) Oberflächenverluste bei vergleichbaren Frequenzen wie auf Si(100)(2×1) beobachtet. Trotz der wesentlich höheren Belegung der Si(111)(1×1)-Fläche ($\approx 100 \text{ L}$), ist die Intensität aller Verluste deutlich kleiner als auf Si(100). Die Si-Cl Streckschwingung wird nur als Schulter auf der niederenergetischen Flanke des elastischen Strahls bei ca. 500 cm^{-1} nachgewiesen. Das für die reine Si(111)-Fläche charakteristische Verlustkontinuum ist in Abbildung 3.14 a) noch deutlich zu erkennen, es sind auf der Oberfläche also auch nach DECS Adsorption noch freie Valenzen vorhanden.

Diese Beobachtung könnte darauf hinweisen, daß die Anzahl der vorhandenen freien Valenzen nicht der einzige die DECS-Adsorptionsrate bestimmende Faktor ist.

Die Positionen der Verluste in den Abbildungen 3.13 a) und 3.14 a) sind mit ihren Zuweisungen zu den verschiedenen Oberflächen-Schwingungsmoden in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den Experimenten zur DES-Adsorption läßt sich für DECS aus den EELS-Messungen keine eindeutige Entscheidung treffen, ob DECS molekular oder dissoziativ auf Siliziumoberflächen adsorbiert wird. In der Literatur wird i.a. dissoziative Adsorption von Chlorosilanen auf Silizium beobachtet [27, 49, 50], so daß die Annahme einer dissoziativen Adsorption von DECS bei Raumtemperatur mit einer zur Adsorption von DES analogen Reaktionsgleichung plausibel erscheint:



Durch diese Reaktion kann allerdings nicht das Auftreten von SiH-Oberflächenspezies in den Abbildungen 3.13 a) und 3.14 a) erklärt werden. Die Existenz eines weiteren Dissoziationsmechanismus, der das Aufbrechen von CH-Bindungen in den Ethylgruppen beinhaltet und für die Entstehung von SiH-Gruppen verantwortlich sein könnte, erscheint bei Raumtemperatur aber unwahrscheinlich. Der Ursprung der SiH-Oberflächengruppen kann mit den hier vorliegenden Ergebnissen nicht geklärt

Si(100)(2×1)	Si(111)(1×1)	Zuweisung
Oberflächenfreq.	Oberflächenfreq.	
(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	
Abbildung 3.13 a)	Abbildung 3.14 a)	
540	500	SiCl stretching
760	750	C-Si stretching
		CH ₂ rocking
1000	990	CH ₃ rocking
		C-C stretching
1240	1200	CH ₂ twisting, wagging
		CH ₃ symm.deformation
1420	1420	CH ₂ scissor
		CH ₃ asymm.deformation
2100	2100	SiH stretching
2920	2930	CH ₂ sym., asym.stretching
		CH ₃ sym., asym.stretching

Tabelle 3.4: Schwingungsfrequenzen von Oberflächenspezies nach dissoziativer Adsorption von DECS auf Si(100)(2×1) und Si(111)(1×1) bei Raumtemperatur.

werden.

3.2.2.3 Oberflächenreaktionen von Diethyldichlorosilan

Die Spektren der Abbildungen 3.13 b)–e) und 3.14 b) und c) wurden nach Anlassen der mit DECS belegten Proben für 1 min 30 sec bei 600, 800, 850 und 900 K für Si(100)(2×1) bzw. 600 und 800 K für Si(111)(1×1) erhalten. Wie bei den Experimenten nach DES-Belegung, wurden die Spektren nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen.

Nach Anlassen der mit DECS belegten Si(100)(2×1)-Oberfläche bei 600 K (3.13 b)) erscheint ein neuer starker Verlust bei 580 cm⁻¹. Die Mode bei ≈ 760 cm⁻¹ in Abbildung 3.13 a) wird nur noch als Schulter um ca. 700 cm⁻¹ auf der hochenergetischen Seite des Verlusts bei 580 cm⁻¹ nachgewiesen; die Bande bei 1000 cm⁻¹ ist stark abgeschwächt, es tritt nur noch ein einzelner Verlust bei ≈ 970 cm⁻¹ auf.

Der 1240 cm⁻¹ Verlust verschwindet und bei 1420 cm⁻¹ wird nur noch eine sehr kleine Verlustbande gefunden. Die Intensität der SiH Streckschwingungen hat nach dem Anlassen deutlich zugenommen, während die CH-Streckschwingungen schwächer wurden.

Der 580 cm⁻¹ Verlust in Abbildung 3.13 b) kann Si-Cl Streckschwingungen einer SiCl-Oberflächenspezies zugeschrieben werden, die nach dissoziativer Adsorption von DECS-Molekülen gebildet wird. Der dominierende Beitrag zu dem Verlust bei 700 cm⁻¹ in Abbildung 3.13 b) stammt vermutlich von Sauerstoffverunreinigungen. Zur Identifikation der noch nicht zugewiesenen Verluste in Abbildung 3.13 b) können die EELS-Resultate von Yoshinobu et al. für Ethylen auf Si(100)(2×1) und das Spektrum der Abbildung 3.9 c), das nach Anlassen der DES-begasten Si(100)-Probe bei 600 K aufgenommen wurde, herangezogen werden. In Tabelle 3.5 sind die Ethylenverluste von Yoshinobu, die Frequenzen der den verschiedenen Schwingungsmoden von adsorbierten Ethylenmolekülen in Abbildung 3.9 c) zugewiesenen Verluste, sowie die Positionen der in Abbildung 3.13 b) nach DECS Adsorption und Anlassen bei 600 K gefundenen Verluste zusammengefaßt. Die recht gute Über-

Ethylen		Oberflächenfreq.	Zuweisung
Oberflächenfreq.(cm ⁻¹)		(cm ⁻¹)	
Si(100)(2×1)		Si(100)(2×1)	
Ref.[43]	Abbildung 3.9 c)	Abbildung 3.13 c)	
670	655	700	Si-C sym. stretching
800	750	700	Si-C asym. stretching
900		970	CH ₂ rocking
			CH ₂ twisting, wagging
1100	1040	970	C-C stretching
1260			CH ₂ wagging
1440	1400	1420	CH ₂ scissor
2955	2900	2900	CH ₂ sym. stretching
3080	2970		CH ₂ asym. stretching

Tabelle 3.5: Vergleich der Frequenzen auf der mit DECS belegten Si(100)(2×1)-Fläche nach Anlassen bei 600 K mit den Verlusten nach Ethylenadsorption und den nach DES-Zerlegung auf Si(100)(2×1) beobachteten Moden.

einstimmung zwischen den verschiedenen Messungen, die sich in Tabelle 3.5 zeigt, deutet zusammen mit der in Abbildung 3.13 b) beobachteten höheren Intensität der SiH Streckschwingungen darauf hin, daß in den Ethylgruppen der DECS-Moleküle ein Hydrid-Eliminationsprozeß ähnlich dem bei der DES-Zerlegung abläuft. Bei diesem Prozeß bildet sich wie auf Seite 47 erläutert Wasserstoff und adsorbiertes bzw. desorbierendes Ethylen.

Eine noch zu klärende Frage ist die nach dem Anlassen im Vergleich zu Abbildung 3.13 a) anscheinend deutlich erhöhte Intensität der Si-Cl Streckschwingung bei 580 cm⁻¹. Nach dissoziativer Adsorption von DECS sollte die Intensität der Si-Cl Verluste durch Anlassen nicht verändert werden. Aufgrund der größeren Zahl der SiH-Oberflächengruppen, die aus den beim Anlassen freiwerdenden H-Atomen gebildet werden, könnten Beiträge durch SiH-Biegeschwingungen bei 630 cm⁻¹ zu einem Anwachsen der Mode bei 580 cm⁻¹ führen. Bei genauerer Betrachtung fallen in Abbildung 3.13 a) allerdings die vergleichsweise breiten Verluste, der hohe

Untergrund und der relativ breite elastische Strahl auf. Dies deutet auf eine stark ungeordnete Adsorption von DECS bei Raumtemperatur hin. Durch den breiten elastischen Strahl ist eine korrekte Berücksichtigung des Untergrunds bei der Bestimmung der Peakhöhen schwierig, so daß nur eine grobe Abschätzung der normierten Intensitäten für den 540 cm^{-1} Verlust in Abbildung 3.13 a) möglich ist. Es ergibt sich ein Wert von $I/I_{\text{elastisch}}$ von $1.5 - 3 \cdot 10^{-3}$. Nach dem Anlassen ist die Oberfläche erheblich besser geordnet, wie der kleinere Untergrund und der schärfere elastische Strahl in Abbildung 3.13 b) zeigen. Die normierte Intensität der Si-Cl Mode beträgt $\approx 2.6 \cdot 10^{-3}$ und ist damit von ähnlicher Größe wie in Abbildung 3.13 a). Die deutlicher aufgelösten Si-Cl Streckschwingungen nach dem Anlassen könnte also auf die bessere Ordnung der Oberfläche zurückgeführt werden.

Ein echter Intensitätsanstieg der Si-Cl Moden würde durch molekulare Adsorption von DECS (im Gegensatz zu der in Abschnitt 3.2.2.2 auf Seite 54 postulierten dissoziativen Adsorption) entstehen. Werden die DECS-Moleküle in einer Position gebunden, in der die Si-Cl -Bindungen parallel zur Oberfläche liegen, wird das dynamische Dipolmoment der Si-Cl Streckschwingungen ebenfalls nahezu parallel zur Oberfläche verlaufen. Die Auswahlregeln der Dipolstreuung erklären dann die geringe Intensität der Si-Cl Schwingungen in Abbildung 3.13 a). Werden durch des Anlassen die Si-Cl Bindungen aufgebrochen und die Chloratome in endständigen Positionen an Si-Oberflächenatomen gebunden, steht das dynamische Dipolmoment der Si-Cl Streckschwingungen nun senkrecht auf der Oberfläche und es entsteht ein intensiver Verlust.

Vollständig andere Ergebnisse werden nach Anlassen der Si(111)(1×1)-Fläche bei 600 K in Abbildung 3.14 b) gefunden. Die DECS-Verluste sind fast verschwunden. Es werden nur sehr schwache CH Streckschwingungen beobachtet, dagegen ist die Intensität der SiH Streckschwingungen leicht größer als vor dem Anlassen. DECS wird also nur schwach auf Si(111) gebunden, dieses Ergebnis ist ebenfalls ein Hinweis auf molekulare Adsorption bei Raumtemperatur.

Zu den Messungen in Abbildung 3.14 ist anzumerken, daß nach Begasungen der

Si(111)(1×1)-Fläche mit DECS bei Raumtemperatur adsorbiertes DECS nur unter großen Schwierigkeiten nachzuweisen war. Bei der DECS Begasung mußte die maximale Belegung auf 30–50 L je Begasungsschritt beschränkt werden, da bei höheren Begasungen eine signifikante Verschlechterung der Güte des Spektrometers auftrat. Die Spektren der Abbildung 3.14 wurden nach drei DECS Begasungsschritten mit einer Belegung von jeweils ≈ 30 L unterbrochen von mehrstündigen Abpumpschritten aufgenommen.

Abbildung 3.13 c) zeigt ein Spektrum der Si(100)(2×1)-Fläche nach Anlassen bei 800 K. Der Si-Cl Streckschwingungsverlust bei 580 cm^{-1} ist bei unveränderter Intensität schärfer als in Abbildung 3.13 b) und ein neuer Verlust bei 750 cm^{-1} mit einer Schulter bei 950 cm^{-1} tritt auf. Die bei 970 cm^{-1} in Abbildung 3.13 b) nachgewiesenen C-C Streckschwingungen in adsorbiertem Ethylen verschwinden, es werden nur noch sehr schwache SiH und CH Streckschwingungen beobachtet. Die Änderungen können vollkommen analog zu den Ergebnissen in Abschnitt 3.2.1.3 erklärt werden. Die Ethylenmoleküle desorbieren bzw. dissoziieren in CH und H. Die adsorbierten CH-Gruppen werden dann in auf der Oberfläche gebundene Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zerlegt. Der 750 cm^{-1} Verlust entsteht durch Si-C Streckschwingungen (und enthält Beiträge durch die Sauerstoffverluste von der reinen Fläche). Die kleine Schulter um 950 cm^{-1} kann Si-C Streckschwingungen in einer zweiten SiC Oberflächenspezies zugewiesen werden, bei der eine andere Bindungskonfiguration vorliegt.

Nach Anlassen der Si(111)(1×1)-Fläche bei 800 K Abbildung 3.14 e)) findet man wieder das Verlustkontinuum der reinen Fläche. Verschiedene Adsorptionsprozesse und Oberflächenreaktionen auf Si(100) und Si(111) wurden auch von Förster et al. [51] für Trimethylarsen (TMAs) auf Si(100) und Si(111) beobachtet. Auf Si(100) adsorbiert TMAs bei Raumtemperatur in molekularer Form. Durch Anlassen bei 700 K wird eine geringe Menge Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden. Beim Anlassen der mit TMAs begasten Si(111)(1×1)-Fläche desorbieren die TMAs-Moleküle dagegen ohne das Anzeichen für Oberflächenreaktionen gefunden werden.

Weiteres Heizen der Si(100)(2×1)-Fläche bis auf 850 K führt zu einer Abnahme der Intensität der Si-Cl Streckschwingungen bei $\approx 600\text{ cm}^{-1}$ durch Einsetzen der Cl-Desorption von der Oberfläche. TDS-Messungen auf Si(100)(2×1) und Si(111)(7×7) [52, 53] zeigen für niedrige Cl-Bedeckungen einen einzelnen Desorptionspeak mit dem Maximum bei 950 K. Die Intensität der Si-C Streckschwingung bei 750 cm^{-1} hat leicht abgenommen, während die Si-C Mode bei $\approx 980\text{ cm}^{-1}$ etwas stärker wurde. Die SiH und CH Streckschwingungsverluste sind vollständig verschwunden. Nach dem Anlassen bei 850 K sind die CH-Gruppen also vollständig zerlegt: Kohlenstoff wird auf der Oberfläche abgeschieden, während die freigesetzten Wasserstoffatome desorbieren.

Im Abbildung 3.13 e) nach Anlassen bei 900 K tritt nur noch die Siliziumkarbid-ähnliche Si-C Spezies auf. Die zweite Spezies, die in Abbildung 3.13 e) beobachtet wurde, hat sich durch Oberflächenreaktionen in die Karbid-ähnliche Form umgewandelt. Das Spektrum ähnelt der in Abbildung 3.9 a) gezeigten Messung nach Wasserstoffdesorption von der frisch präparierten Probe. Das deutliche Anwachsen der Intensität des 770 cm^{-1} Verlusts (der in Abbildung 3.9 a) sehr viel höhere 1030 cm^{-1} Peak tritt nur noch als Fuß auf der hochenergetischen Flanke auf) beweist klar, daß Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden wurde.

3.2.3 Zusammenfassung

Adsorption und thermisch induzierte Oberflächenreaktionen von DES und DECS auf (100)- und (111)-Siliziumoberflächen wurden mittels hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht.

DES und DECS adsorbieren bei tiefen Temperaturen in molekularer Form.

Bei Raumtemperatur wird DES dissoziativ auf Si(100)(2×1) und Si(111)(1×1) gebunden, es entstehen SiH und SiCH₂CH₃ Oberflächenspezies. Anlassen der mit DES begasten Oberfläche führt auf Si(100) und Si(111) zu gleichen Ergebnissen: Die Ethylgruppen werden bei 600 K durch einen β -Hydrid-Eliminationsprozeß in ad-

sorbierten Wasserstoff und adsorbiertes Ethylen zerlegt (ein Teil der entstehenden Ethylenmoleküle desorbiert). Durch Anlassen bei 800 K werden die adsorbierten Ethylenmoleküle zunächst in CH-Oberflächengruppen dissoziiert, die dann weiter in adsorbierten Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt werden. Bei dieser Temperatur desorbiert der Wasserstoff von der Oberfläche, es entstehen Si-C Oberflächenspezies. Nach Heizen bei 900 K wurde eine Vorstufe von Siliziumkarbid nachgewiesen.

Durch die Ethylenadsorption nach der Zerlegung der SiCH_2CH_3 Oberflächenspezies und die nachfolgende Zerlegung der CH-Oberflächengruppen in C und H wird Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Rueter und Vohs [25] für die Oberflächenreaktionen von Ethylgruppen auf Si(100) überein. Nach den in diesen Untersuchungen gefundenen Ergebnissen ist DES als Quellgas zur Si-CVD nur schlecht geeignet, wenn möglichst geringe Kohlenstoffverunreinigungen der gewachsenen Schichten verlangt werden.

Nach Raumtemperaturadsorption von DECS wurden ähnliche Spektren wie nach DECS Adsorption bei tiefen Temperaturen gefunden. Eine eindeutige Entscheidung zwischen dissoziativer und molekularer Adsorption von DECS auf Si bei Raumtemperatur ist auf der Basis der hier vorgestellten Messungen nicht möglich.

Für DECS wurden stark unterschiedliche Haftkoeffizienten auf Si(100)(2×1) und Si(111)(1×1) bei Raumtemperatur beobachtet.

Auf Si(100)(2×1) wurden nach Anlassen der mit DECS bei 300 K begasten Fläche analoge Oberflächenreaktionen wie nach DES Adsorption gefunden. Die Chlordesorption setzt bei ca. 850 K ein.

Ausgeprägte Unterschiede zwischen den Oberflächenreaktionen von DECS auf Si(100) und Si(111) wurden beobachtet. Nach Anlassen der Si(111)-Fläche bei 600 K werden im wesentlichen nur SiH Oberflächenspezies nachgewiesen, es werden keine DECS-Molekülen zuzuordnende Verluste gefunden. Durch Anlassen bei 800 K wird das Spektrum der reinen nichtbegasten Fläche wiederhergestellt. DECS scheint also nur sehr schwach in molekularer Form auf Si(111) adsorbiert zu werden.

Nach Heizen der DECS begasten Si(100)-Fläche auf 900 K wurde analog zu den

Kapitel 4

Elektronenenergieverlust- spektroskopie an Halbleiterschichten

Die besondere technologische Bedeutung von Halbleiterschichtsystemen wurde bereits in Abschnitt 3.2 dieser Arbeit diskutiert, in dem die Eignung verschiedener CVD-Quellgase zur Siliziumhomoepitaxie mit EELS untersucht wurde.

Die Heteroepitaxie von Halbleitern wie GaAs, Ge und Ge-Si-Legierungen auf Si-Substraten ist z.B. Gegenstand intensiver Forschung mit der Zielsetzung die Herstellung optoelektronischer Bauelemente im Rahmen der herkömmlichen planaren Si-Technologie zu ermöglichen. Als Alternative zu diesen Systemen bieten sich halbleitende Silizide und hierbei besonders halbleitendes Eisendisilizid an: Es können Schichten bis zu einer Dicke von einigen 100 nm epitaktisch aufgewachsen werden und die (direkte) Bandlücke von ca. 0.9 eV paßt gut zu in der Optoelektronik gebräuchlichen Emissions- und Detektionsfenstern.

In Abschnitt 4.2 dieses Kapitels werden Untersuchungen der dynamischen und elektronischen Eigenschaften von dünnen halbleitenden Eisendisilizidschichten (β -FeSi₂) auf einem Si(111)-Substrat vorgestellt.

Schichtsysteme mit Schichtdicken in der Größenordnung von einigen Nanometern erlauben die Anpassung der elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters an spezielle technologische Anforderungen. Bei diesen sog. mesoskopischen Systemen aus einer Folge von verschiedenen Halbleiterschichten treten Quantisierungseffekte in der Bewegung der Ladungsträger auf. Die Kombination von GaAs- und AlGaAs-Schichten ist hier am eingehendsten untersucht. In Abschnitt 4.3 werden EELS-Untersuchungen gezeigt, die den Nachweis von elektronischen Übergängen zwischen den quantisierten Energieniveaus in einem einzelnen Quantentopf aus 50 Å GaAs auf einer 3000 Å dicken Al_{0.3}Ga_{0.7}As-Schicht zum Ziel hatten.

Im nächsten Abschnitt wird zunächst ein kurzer Abriß der sog. makroskopischen Theorie der Dipolstreuung gegeben, die üblicherweise zur Interpretation von in spekularer Geometrie aufgenommenen Dipolspektren benutzt wird. In dieser Näherung wird der dielektrische Response der Probe durch die komplexwertige frequenzabhängige makroskopische Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega)$ des zu untersuchenden Materials beschrieben.

4.1 Makroskopische Theorie der Dipolstreuung

In spekularer Streugeometrie aufgenommene Dipolspektren können im Rahmen der makroskopischen dielektrischen Theorie von Lucas und Sunjic [57] interpretiert werden. Die einfallenden Elektronen werden in dieser Näherung als klassische Teilchen behandelt, der Energieverlust entsteht durch Abschirmung des elektrischen Felds des Elektrons innerhalb des zu untersuchenden Materials.

Die klassische Streuwahrscheinlichkeit $P_{cl}(q_{||}, \hbar\omega)$ für die (Einfach-) Streuung des einfallenden Elektrons an einer Oberflächenanregung mit dem Wellenvektor parallel zur Oberfläche $\vec{q}_{||}$ und der Energie $\hbar\omega$ ergibt sich im wesentlichen als Produkt eines resonanzartigen kinematischen Vorfaktors und der sog. Oberflächenverlustfunktion $Im\{-\frac{1}{\epsilon(\omega)+1}\}$:

$$P_{cl}(q_{||}, \hbar\omega) \propto \int_D \frac{q_{||} v_{\perp}^2}{[q_{||}^2 v_{\perp}^2 + (\omega - \vec{q}_{||} \cdot \vec{v}_{||})^2]^2} \cdot Im\{-\frac{1}{\epsilon(\omega)+1}\} d\vec{q}_{||}$$

mit $v_{\perp}$ und $\vec{v}_{||}$ als Komponenten der Elektronengeschwindigkeit senkrecht und parallel zur Oberfläche und der dielektrischen Konstanten $\epsilon(\omega)$ des den einen Halbraum ausfüllenden Probenmaterials. Integriert wird über ein Gebiet D des $\vec{q}_{||}$ -Raums, das alle Wellenvektoren enthält, die zur Streuung in den durch die Akzeptanzwinkel des Analysators vorgegebenen Raumwinkelbereich führen.

Der kinematische Vorfaktor zeigt für streifenden Einfall ($v_{\perp} \ll v_{||}$) ein scharfes Maximum, wenn die Phasengeschwindigkeit $\omega/q_{||}$ der Oberflächenanregung $\approx v_{||}$ ist ("surf-rider"-Bedingung). Aus dieser Bedingung ergibt sich der kleine Wellenvektorübertrag $q_{||}$ bei Dipolstreuung und damit die schon erwähnte Konzentration der inelastisch gestreuten Elektronen in einen engen Raumwinkelbereich um die spekulare Richtung.

Ein bis auf einen Bose-Besetzungsfaktor analoges Ergebnis ergibt sich in einer streng quantenmechanischen Behandlung der Streuung in Bornscher Näherung durch Evans und Mills [58, 59]. In diesen Rechnungen werden die Elektronen an den langreichweitigen Dipolfeldern der Oberflächenanregungen gestreut.

Eine quantenmechanische Beschreibung der Vielfachstreuung sowie Einflüsse einer Proben temperatur $T > 0$ K, die in der klassischen Verlustwahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt sind, kann in die dielektrischen Theorie durch eine von Lucas und Sunjic [60] abgeleitete Formel einbezogen werden.

Die dielektrische Theorie der Dipolstreuung, die in der bisherigen Darstellung nur auf Streuexperimente an einem halbumendlichen Substrat anwendbar ist, wurde von Lambin et al. [61] auf Schichtsysteme polarer Materialien erweitert. Durch Einführung einer effektiven dielektrischen Funktion $\zeta(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$, die nur von den dielektrischen Konstanten $\epsilon(\omega)$ der Schichtmaterialien abhängig ist, lassen sich Systeme beliebiger Schichtfolgen behandeln. Von Lambin et al. [62] wurde ein Programm zur Berechnung von EELS-Spektren auf der Basis der in [61] dargestellten Theorie entwickelt, das im folgenden zur Interpretation der EELS-Spektren herangezogen wird.

4.2 β -FeSi₂ auf Si(111)

Es existieren zwei stabile Eisendisilizid-Volumenphasen. Bei hohen Temperaturen oberhalb von 1200 K liegt die metallische α -FeSi₂-Phase mit tetragonaler Struktur vor. Bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert FeSi₂ in der β -Phase mit einer endzentrierten orthorhombischen Einheitszelle [54]. Die Volumeneinheitszelle von β -FeSi₂ ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die komplexe Kristallstruktur von β -FeSi₂, die aus 32 Si und 16 Fe-Atomen in der orthorhombischen Einheitszelle besteht, kann durch eine leichte Verzerrung aus der CaF₂-Struktur erhalten werden.

Im Gegensatz zu den konventionellen Halbleitern Si, Ge und GaAs, deren halbleitende Eigenschaften sich auf die sp^3 -Hybridisierung der Valenzelektronenorbitale zurückführen lassen, ist β -FeSi₂ aufgrund des Jahn-Teller-Effekts halbleitend [82]. Tatsächlich zeigen Bandstrukturechnungen [56], daß die Bandlücke in der elektronischen Struktur von FeSi₂ durch die Gitterverzerrung ausgehend von der metallischen CaF₂-Struktur entsteht.

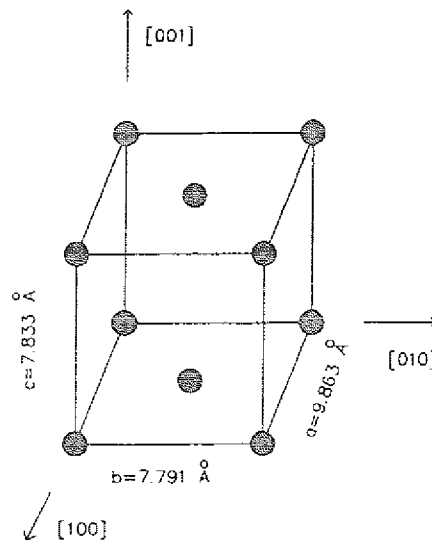


Abbildung 4.1: Die endzentrierte orthorhombische Volumeneinheit zelle von β -FeSi₂ nach [54].

4.2.1 Präparation der β -FeSi₂-Schichten

Die hier untersuchten dünnen β -FeSi₂-Schichten wurden durch solid-phase-epitaxie (SPE) auf Si(111)-Substraten präpariert. Bei der SPE wird zunächst eine Fe-Schicht auf das saubere Si-Substrat bei Raumtemperatur aufgedampft. Anschließendes Anlassen der bedampften Probe führt zu einer Interdiffusion von Si und Fe und zur Bildung von Eisendisilizid.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, wurden die n-leitenden Si(111)-Proben durch naßchemische Behandlung mit Wasserstoff terminiert.

Nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer und thermischer Desorption des Wasserstoffs durch Anlassen bei 850 K wurde mit einem Elektronenstrahlverdampfer [66] hochreines Eisen auf dem auf Raumtemperatur gehaltenen Substrat deponiert. Die Eisenschichtdicke wurde durch Eichung der Aufdampftrate mit einer Quarzwaage und zusätzlich durch AES bestimmt. Bei letzterer Methode wurde die aus Augerspektren ermittelte Abschwächung der Si-92eV-Augerlinie zusammen mit der bekannten

mittleren freien Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 92 eV in Eisen [67, 68] benutzt, um die Eisenschichtdicke d_{Fe} zu bestimmen. Die mit den beiden unterschiedlichen Methoden erhaltenen Schichtdicken unterscheiden sich um ca. 15 %, wobei mit AES durchgehend kleinere Werte erhalten werden. Diese Beobachtung kann auf eine geringe Interdiffusion von Si und Fe unter Bildung einer dünnen FeSi-ähnlichen Schicht bereits bei Raumtemperatur zurückgeführt werden [69], bevor bei größeren Schichtdicken reine Eisenfilme aufwachsen.

Nach der Eisendeposition wurden die Proben bei ≈ 900 K 5 min lang angelassen. Bei dieser Temperatur bilden sich β -FeSi₂-Schichten mit einer Schichtdicke $d_{\text{FeSi}_2} \approx 3 \cdot d_{\text{Fe}}$ [70].

4.2.2 Epitaxie von β -FeSi₂ auf Si(111)

In einer Reihe von Untersuchungen des epitaktischen Wachstums von β -FeSi₂ auf Silizium durch Derrien et al. [71] mit TED (transmission electron diffraction) und TEM (transmission electron microscopy) wurden für das Wachstum auf Si(111) die (110)- und (101)-Gitterebenen von β -FeSi₂ als epitaktische Ebenen mit kleiner Gitterfehlانpassung gegenüber dem Siliziumsubstrat ermittelt.

Aufgrund der zweizähligen Symmetrie der (110)- und (101)-Ebenen von β -FeSi₂ und der 6-zähligen Symmetrie des Si(111)-Substrats tritt jede der beiden Möglichkeiten der Epitaxie in drei äquivalenten gegeneinander um jeweils 120° gedrehten Domänen auf.

In dieser Arbeit wurde die Struktur der dünnen mit SPE auf Si(111) aufgewachsenen β -FeSi₂-Schichten mit LEED untersucht. Das beobachtete Beugungsmuster bestätigt die Ergebnisse von Derrien et al. [71] bezüglich der epitaktischen Orientierung der Schichten.

In Abbildung 4.2 a) und b) sind die Beugungsbilder einer 45 Å dicken β -FeSi₂-Schicht für zwei verschiedenen Primärenergien gezeigt. Abbildung 4.2-c) zeigt eine schematische Darstellung des beobachteten Beugungsmusters. Das Auftreten einer

dreizähligen Rotationssymmetrie zeigt, daß die kristallographische Orientierung der β -FeSi₂-Schichten durch Epitaxie auf dem Si-Substrat vorgegeben ist. Das Beugungsmuster der β -FeSi₂-Schichten ist wesentlich komplexer als das des darunterliegenden Si(111)-Substrats. An den Positionen der Substratreflexe findet man Spots mit der Form von kleinen gleichseitigen Dreiecken, wobei eine Spitze dieser Dreiecke vom (0,0)-Reflex weggerichtet ist. Zusätzlich treten Reflexe auf, die eine Davidsstern-ähnliche Struktur bilden. Insgesamt zeigt sich eine (2×4)-Struktur bezüglich des Si(111)-Substrats.

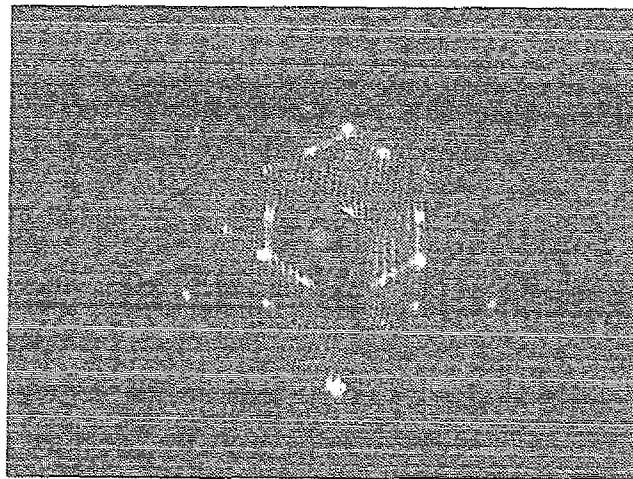
Eine Interpretation des beobachteten Beugungsmusters ist mit den von Derrien [71] vorgeschlagenen Orientierungen β -FeSi₂(101)||Si(111) oder β -FeSi₂(110)||Si(111) möglich.

Das LEED-Bild der Abbildung 4.2 wird zunächst am Beispiel der β -FeSi₂ (110) Fläche diskutiert. Die β -FeSi₂ (110) Fläche hat eine rechteckige zweidimensionale Einheitszelle (siehe Abbildung 4.3 a) auf Seite 74) der Größe 7.83·6.28 Å² (bei Berücksichtigung der Endzentrierung der Volumeneinheitszelle). Das zugehörige Netz im reziproken Raum ist in Abbildung 4.3 b) dargestellt.

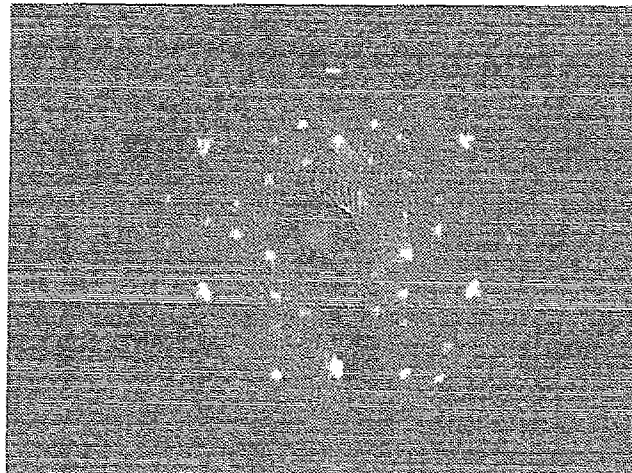
Das durch die Überlagerung der drei verschieden orientierten Domänen entstehende LEED-Bild ist in Abbildung 4.4 auf Seite 74 gezeigt, in der das Netz der Abbildung 4.3 b) mit zwei gleichartigen um 120° und 240° gedrehten Strukturen überlagert dargestellt ist. Man erkennt in Abbildung 4.4 deutlich die auch im Experiment beobachtete sternförmige Struktur der Beugungsreflexe und die 6 äußeren dreieckigen Reflexe, die in den Positionen der Substratreflexe liegen. Diese Dreiecksstrukturen treten aufgrund der Fehlanpassung zwischen den Gitterkonstanten der β -FeSi₂(110)- und der Si(111)-Fläche auf; ihr experimenteller Nachweis zeigt, daß die β -FeSi₂-Schichten im wesentlichen unverspannt mit ihrer Volumengitterkonstanten auf dem Si(111)-Substrat aufwachsen.

Durch das im Experiment beobachtete Auftreten der dreieckigen β -FeSi₂-Reflexe an den Positionen der Si(111)-Spots kann geschlossen werden, daß für die azimuthale Orientierung der Schichten β -FeSi₂[001]|| Si<001> gilt.

a)



b)



c)

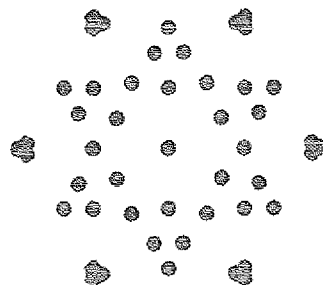


Abbildung 4.2: LEED-Beugungsbild einer 45 Å dicken β -FeSi₂-Schicht ($T=300$ K) bei (a) $E_o = 45$ eV, (b) $E_o = 60$ eV und (c) schematische Darstellung des beobachteten LEED-Musters (die Positionen der LEED-Reluxe des Si(111)-Substrats sind mit offenen Kreisen angedeutet).

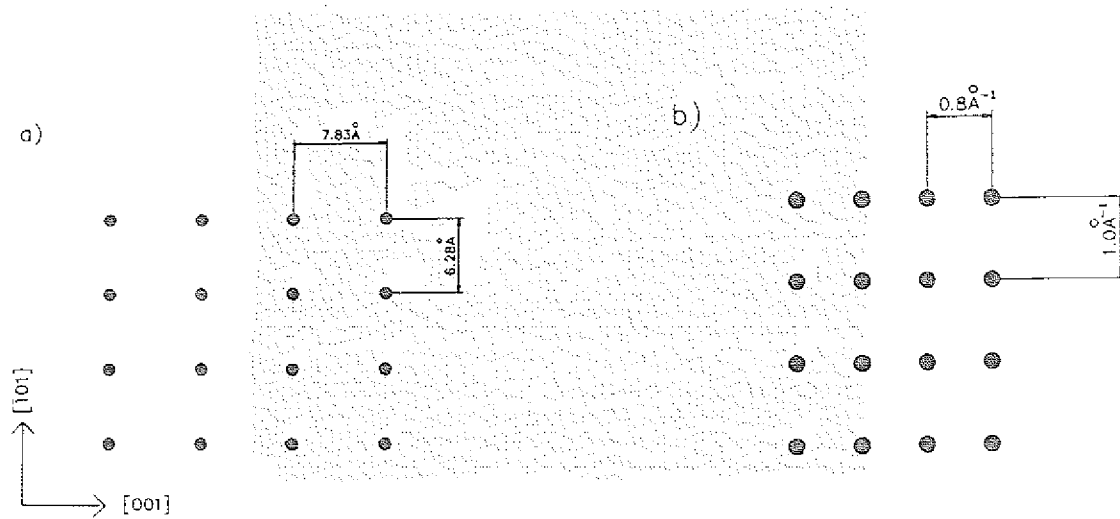


Abbildung 4.3: Zweidimensionale Netze der β -FeSi₂ (110) Fläche: (a) im Realraum und (b) im reziproken Raum.

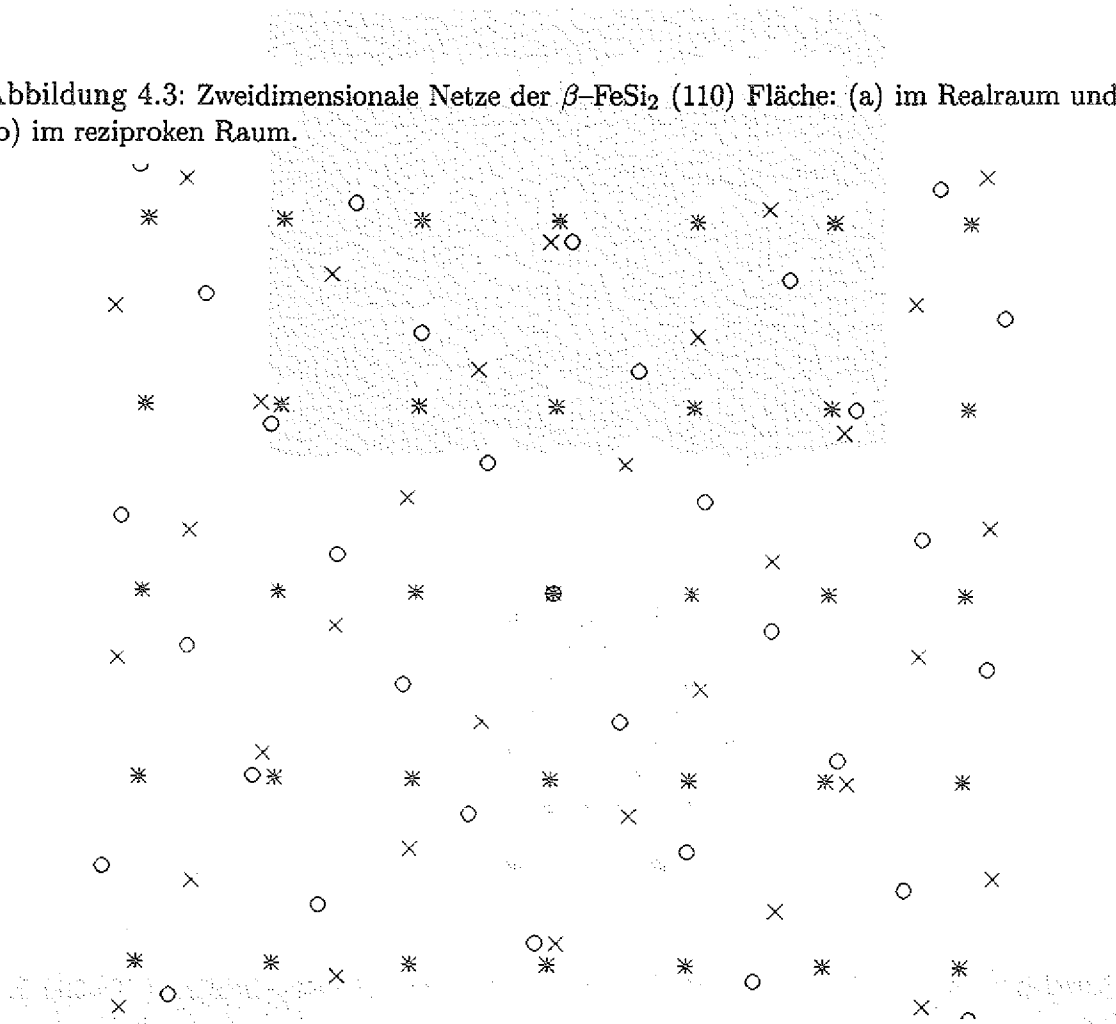


Abbildung 4.4: Darstellung des Beugungsbilds von drei β -FeSi₂(110) Domänen, die um jeweils 120° gegeneinander gedreht angeordnet sind. o, x, *: reziproke Netze der drei Domänen.

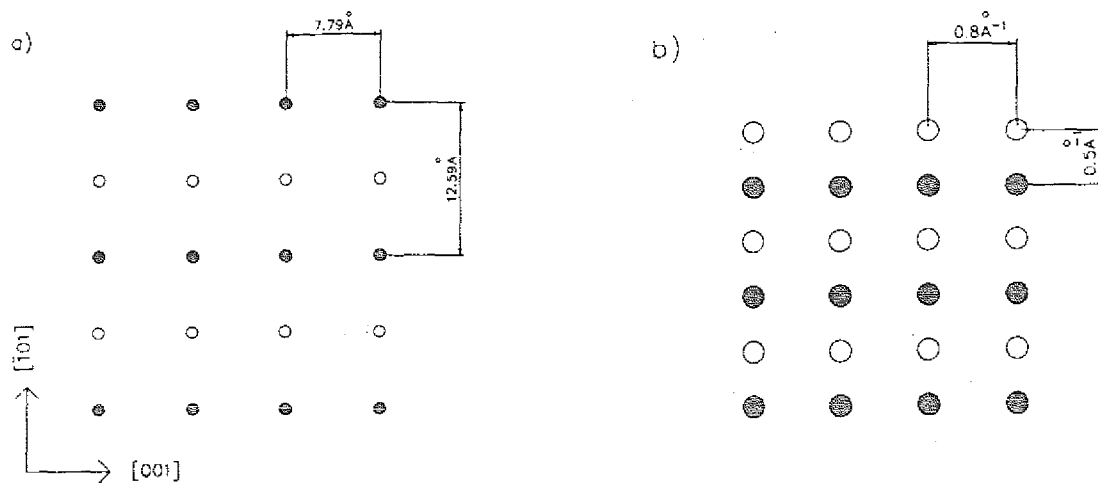


Abbildung 4.5: Zweidimensionale Netze der $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) Fläche: (a) im Realraum und (b) im reziproken Raum. Die zur Erklärung des experimentell beobachteten LEED-Bilds angenommene Halbierung der Gitterkonstanten in $[101]$ -Richtung ist in (a) und (b) durch zusätzliche offene Kreise angedeutet.

In Abbildung 4.5 a) ist die Einheitszelle der $\beta\text{-FeSi}_2(101)$ Fläche der Größe $7.79 \text{ \AA} \cdot 12.59 \text{ \AA}$ mit ausgefüllten Kreisen dargestellt. Abbildung 4.5 b) zeigt das aus dem Realraumnetz in Abbildung 4.5 a) erhaltene Netz im reziproken Raum. Bei Überlagerung der drei um jeweils 120° gedrehten Domänen ergibt sich im Widerspruch zu den experimentell beobachteten LEED-Bild eine (2×2) -Struktur bezüglich des Si(111)-Substrats mit zusätzlichen kompliziert angeordneten Reflexen.

Nach den Ergebnissen von Derrien et al. [71] treten beide epitaktischen Möglichkeiten ($\beta\text{-FeSi}_2(110)$ oder $\beta\text{-FeSi}_2(101) \parallel \text{Si}(111)$) mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Das LEED-Muster der Abbildung 4.1 kann aber auch für $\beta\text{-FeSi}_2(101) \parallel \text{Si}(111)$ erhalten werden, wenn eine systematische Auslöschung der mit den Tupeln (h,k) indizierten Reflexe für gerade h angenommen wird. Diese Beobachtung deutet auf ein zweidimensionales Realraumgitter der $\beta\text{-FeSi}_2(101)$ Fläche hin, bei dem die Länge der Einheitszelle in der FeSi_2 $[101]$ -Richtung halbiert ist. Das neue Netz ist in der Abbildung 4.5 durch zusätzlich eingefügte offene Kreise angedeutet.

Die Struktur der $\beta\text{-FeSi}_2(101)$ Fläche weicht von der (111)-Fläche des in der CaF_2 -

Struktur vorliegenden CoSi_2 nur durch leichte Verzerrungen ab. Tatsächlich ist die Periodizität der $\text{CoSi}_2(111)$ Fläche in $[\bar{1}01]$ -Richtung exakt halb so groß wie die der $\beta\text{-FeSi}_2(101)$ Fläche. Die zur Erklärung der experimentell beobachteten LEED-Muster notwendige Annahme einer Halbierung der Periodizitätslänge in $[\bar{1}01]$ -Richtung ist deshalb nicht unwahrscheinlich.

Da die Abmessungen der (110)- und (101)-Einheitszellen von $\beta\text{-FeSi}_2$ unter der obigen Annahme nur geringfügig voneinander differieren, kann mit der hier benutzten LEED-Optik nicht zwischen den beiden Orientierungen unterschieden werden. Röntgenbeugungsuntersuchungen von Lagomarsino et al. [72] und STM-Experimente von Raunau et al. [73] zeigen im Gegensatz zu den ursprünglichen Ergebnissen von Derrien [71], daß bei Präparation der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schichten mit SPE nur die Orientierung $\beta\text{-FeSi}_2(101)\parallel\text{Si}(111)$ erhalten wird.

4.2.3 Experimente an $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schichten

In den an $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schichten aufgenommenen EELS-Spektren treten sowohl im Bereich kleiner Energieverluste als auch bei großen Verlustenergien für eine halbleitende Phase charakteristische Phänomene auf.

Im Spektrum der Abbildung 4.6 wurden Energieverluste bis zu $\approx 35000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 4.4\text{ eV}$) untersucht. Das Spektrum wurde in spekularer Geometrie bei Raumtemperatur mit einer Einfallenergie von 60 eV und bei einem Einfallswinkel von 56° aufgenommen. Es wurde eine relativ schlechte instrumentelle Energieauflösung von 120 cm^{-1} gewählt, um bei den großen untersuchten Verlustenergien noch meßbare Intensitäten zu erzielen.

Man erkennt eine breite Verluststruktur, die bei ca. 6400 cm^{-1} ($\approx 0.8\text{ eV}$) einsetzt und die sich bis zu $\approx 28000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 3.5\text{ eV}$) erstreckt. Diese Verluste können Interbandübergängen von Elektronen zwischen dem Valenz- und Leitungsband zugeordnet werden. Der Einsatzpunkt der Verluststruktur bei 0.8 eV entspricht der Bandlücke des halbleitenden $\beta\text{-FeSi}_2$.

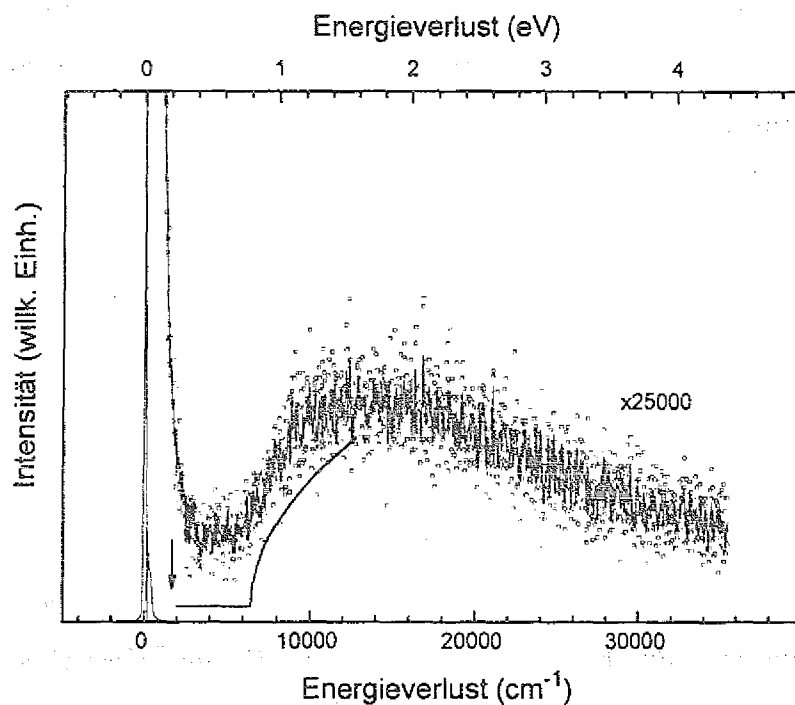


Abbildung 4.6: Dipolspektrum einer 45 Å dicken β -FeSi₂-Schicht auf Si(111) bei 300 K. Der angegebene Verstärkungsfaktor für den Verlustbereich des Spektrums konnte nur abgeschätzt werden, da die Channeltron-Versorgungsspannung während der Aufnahme des elastischen Strahls reduziert werden mußte. Die breite Verluststruktur wird Interbandübergängen zugeschrieben. Die zur klareren Darstellung abgesetzte durchgezogene Kurve zeigt einen Fit mit der Funktion $\Theta(\hbar\omega - E_g) \cdot \sqrt{\hbar\omega - E_g}$ die einem konstanten Untergrund überlagert wurde.

Die Verlustwahrscheinlichkeit (und damit die gemessenen Intensitäten) spiegeln die Struktur der kombinierten Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband wieder. Nahe einer Bandkante ist bei parabolischen Bändern die kombinierte Zustandsdichte für $\hbar\omega \geq E_g$ proportional zu $\sqrt{\hbar\omega - E_g}$, wobei E_g die Bandlücke ist. Bandstrukturberechnungen [56] zeigen, daß die Näherung parabolischer Bänder für β -FeSi₂ gut erfüllt ist. Zur Bestimmung der Bandlücke wurde eine Funktion proportional zu $\Theta(\hbar\omega - E_g) \cdot \sqrt{\hbar\omega - E_g}$ (mit $\Theta(x)$: Heavysidesche Stufenfunktion) an die experimentellen Daten angepaßt. Für die Bandlücke ergibt sich $E_g \approx 0.8\text{eV}$. Entsprechende Messungen wurden bei verschiedenen Probertemperaturen durchgeführt und so die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Fehler in der Bestimmung der Bandlücken wurde zu ca. 10 meV abgeschätzt. Mit sinkender Temperatur wächst die Bandlücke an, der Temperaturkoeffizient wurde aus Abbildung 4.7 zu $-0.27 \frac{\text{meV}}{\text{K}}$ bestimmt. Extrapolation auf $T=0\text{ K}$ ergibt einen Wert von $E_g(T = 0\text{K}) \approx 0.9\text{eV}$.

Vergleichswerte zu diesen Ergebnissen können aus optischen Messungen erhalten werden. Birkholz et al. [74] bestimmten die Bandlücke in polykristallinem β -FeSi₂ bei Raumtemperatur durch Messung der Reflektivität im Infrarotbereich in guter Übereinstimmung mit dem hier erhaltenen Wert zu 0.8 eV. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich der Eigenleitung durch dieselbe Gruppe [75, 76] liefern $E_g(T = 0\text{K}) = 0.85\text{eV}$ und damit einen im Vergleich zu dem Ergebnis dieser Arbeit deutlich kleineren Temperaturkoeffizienten von $-0.167 \frac{\text{meV}}{\text{K}}$. Waldecker et al. [77] finden dagegen aus Messungen der Leitfähigkeit $\frac{dE}{dT} = -0.45 \frac{\text{meV}}{\text{K}}$. Diese Experimente wurden allerdings im Temperaturbereich von 700–1200 K durchgeführt und sind deshalb für den Vergleich mit den hier erhaltenen Ergebnissen nur von beschränkter Aussagekraft. Untersuchungen an epitaktischen β -FeSi₂-Schichten auf Si mit optischen Methoden [78, 79] liefern direkte Bandlücken von 0.84–0.87 eV bei Raumtemperatur. Berücksichtigt man die zwischen den verschiedenen Messungen stark voneinander abweichenden Präparationsmethoden, ist die Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten recht zufriedenstellend.

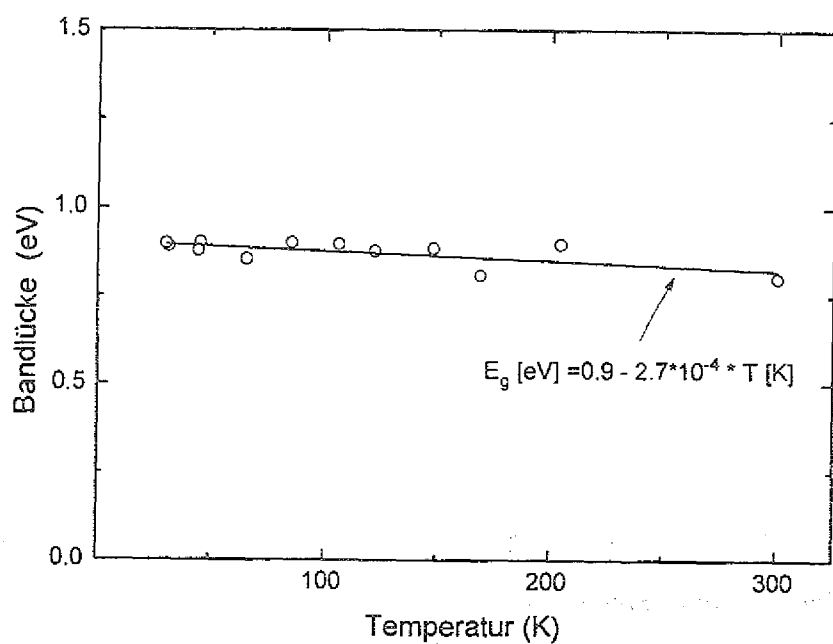


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von β -FeSi₂ aus Spektren wie Abbildung 4.6. Der Fehler der einzelnen Messungen beträgt ca. 10 meV.

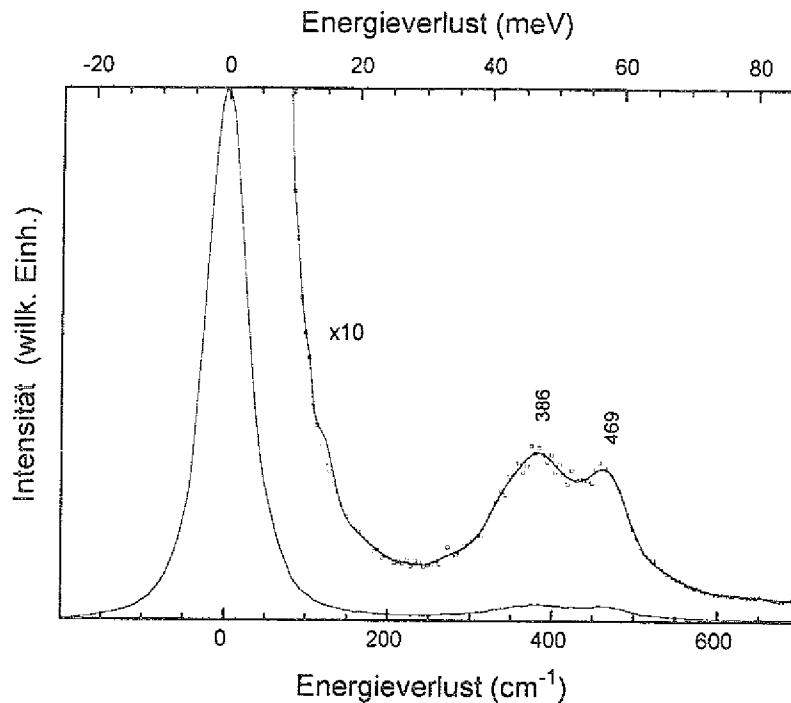


Abbildung 4.8: Dipolspektrum einer 90 Å dicken β -FeSi₂-Schicht im Bereich der optischen Oberflächenphononen. Primärenergie $E_0 = 6.5$ eV, Proben­temperatur $T = 30$ K.

In Abbildung 4.8 ist ein für den Bereich kleiner Energieverluste typisches EELS-Spektrum einer β -FeSi₂-Schicht dargestellt.

Das Spektrum wurde mit einer Primärenergie von 6.5 eV bei einer Proben­temperatur von 30 K aufgenommen. Die Halbwertsbreite des elastischen Strahls beträgt 60 cm^{-1} . Man erkennt Verluste bei ≈ 390 und 470 cm^{-1} , die durch Anregung optischer Phononen entstehen. Bei EELS-Experimenten an der Oberfläche polarer Halbleiter tritt in spekulärer Geometrie typischerweise Dipolstreuung an den langwelligen Fuchs-Kliwer (FK) Oberflächenphononen auf. Diese Moden wurden von Fuchs und Kliwer theoretisch durch Schichtpaket-Rechnungen für Ionenkristalle vorhergesagt [80]. Die durch die FK-Moden erzeugten makroskopischen elektrischen Felder können in einem einfachen Ansatz durch die Maxwell-Gleichungen unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen an der Oberfläche beschrie-

ben werden [81]. Die Frequenz ω_s der FK-Phononen ergibt sich dann für eine den einen Halbraum ausfüllende Probe durch die Bestimmungsgleichung $\epsilon(\omega_s) = -1$. Diese Beziehung ist äquivalent zu einem Pol in der im Abschnitt 4.1 eingeführten Oberflächenverlustfunktion.

Für eine Schicht mit einer frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_s(\omega)$ auf einem Substrat mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_b(\omega)$ ergibt sich bei der Berücksichtigung der Stetigkeit von $\vec{E}_{\parallel}$ und $\vec{D}_{\perp}$ an den Grenzflächen eine Säkulargleichung der Form

$$\epsilon_s(\omega)^2 + (1 + \epsilon_b(\omega)) \cotanh(q_{\parallel} d) \cdot \epsilon_s(\omega) + \epsilon_b(\omega) = 0$$

mit d : Schichtdicke und $q_{\parallel}$: Wellenvektor der Mode parallel zur Oberfläche. Für die Lösungen dieser Gleichung ergeben sich wiederum Pole in der Oberflächenverlustfunktion, deren spezielle Form für Schichtsysteme von Lambin [61] abgeleitet wurde. Bei bekannten $\epsilon_s(\omega)$ und $\epsilon_b(\omega)$ ist damit implizit die Dispersionsrelation $\omega(q_{\parallel})$ der Moden gegeben. Für polare Halbleiter läßt sich die Dielektrizitätskonstante gut durch eine Summe von Oszillatortermen mit den Frequenzen der transversalen optischen Phononen $\omega_{TO,k}$, den Oszillatorstärken Q_k und den Dämpfungskonstanten γ_k beschreiben:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{k=1}^n \frac{Q_k \omega_{TO,k}^2}{\omega_{TO,k}^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega_{TO,k} \omega}.$$

Birkholz et al. [82] und Guizetti et al. [83] haben die Reflektivität und Transmission von β -FeSi₂ im fernen Infraroten untersucht. Aus diesen Messungen können die benötigten Größen erhalten werden.

Bei Birkholz findet man Daten zur Frequenzabhängigkeit des Betrags der Dielektrizitätskonstanten und der Absorptionskonstanten für polykristallines (Volumen-) β -FeSi₂. Aus diesen Ergebnissen wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Parameter bestimmt.

Guizetti et al. geben die Frequenzabhängigkeit der Reflektivität und der Transmissivität von β -FeSi₂-Schichten auf oxidierten Siliziumsubstraten an. Durch Variation der Größen $\omega_{TO,k}$, Q_k und γ_k wurde die unter Berücksichtigung von Vielfachreflexio-

Oszillator	Birkholz et al. [82]			Guizetti et al. [83]		
	$\epsilon_\infty = 18.7$			$\epsilon_\infty = 12.0$		
	$\omega_{TO}[\text{cm}^{-1}]$	Q	γ	$\omega_{TO}[\text{cm}^{-1}]$	Q	γ
1	265.2	4.44	0.053	263.6	1.42	0.058
2				294.9	2.04	0.03
3	306.3	11.3	0.037	308.4	3.45	0.025
4	345.5	4.14	0.047	345	1.26	0.04
5	395.9	0.34	0.035	392.3	0.48	0.068
6	446.2	1.32	0.059	426.4	0.6	0.033

Tabelle 4.1: Oszillatorparameter nach Birkholz et al. und Guizetti et al.

nen berechnete Reflektivität eines Schichtsystems aus 2700 Å β -FeSi₂–6000 Å SiO₂ auf Silizium den von Guizetti erhaltenen Daten angepaßt. Im Gegenstaz zu den Ergebnissen von Birkholz wurden von Guizetti sechs optische Phononen von β -FeSi₂ beobachtet. Die aus den Ergebnissen von Guizetti erhaltenen Parameter sind ebenfalls in der Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Die unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 4.1 für den Grenzfall verschwindender Dämpfung berechneten Dispersionsrelationen der Fuchs–Kliwer–Moden sind in Abbildung 4.9 a) und b) dargestellt.

Zu jedem TO–Volumenphonon erhält man ein Modenpaar $\omega_{+/-}^k$. Die physikalische Interpretation der beiden Moden wird klar, wenn der Grenzfall $q_{\parallel} \cdot d \gg 1$ betrachtet wird. In diesem Fall nähern sich die Frequenzen asymptotisch den Werten von an den Grenzflächen lokalisierten Moden an, die durch die Gleichungen $\epsilon_s(\omega) = -1$ für die Grenzfläche zum Vakuum (Mode ω_+) bzw. $\epsilon_s(\omega) = -\epsilon_b(\omega)$ für die Grenzfläche zum Substrat (Mode ω_-) gegeben sind. Für große Schichtdicken sind die beiden Moden an den Grenzflächen lokalisiert und vollständig entkoppelt. Bei kleinen Schichtdicken führt das makroskopische elektrische Feld der beiden Moden zu einer Kopplung, die ω_- –Moden laufen für $q_{\parallel} \cdot d \rightarrow 0$ gegen die Frequenzen $\omega_{TO,k}$ der transversal optischen Volumenphononen, während die ω_+ –Moden gegen die Frequenzen $\omega_{LO,k}$ der

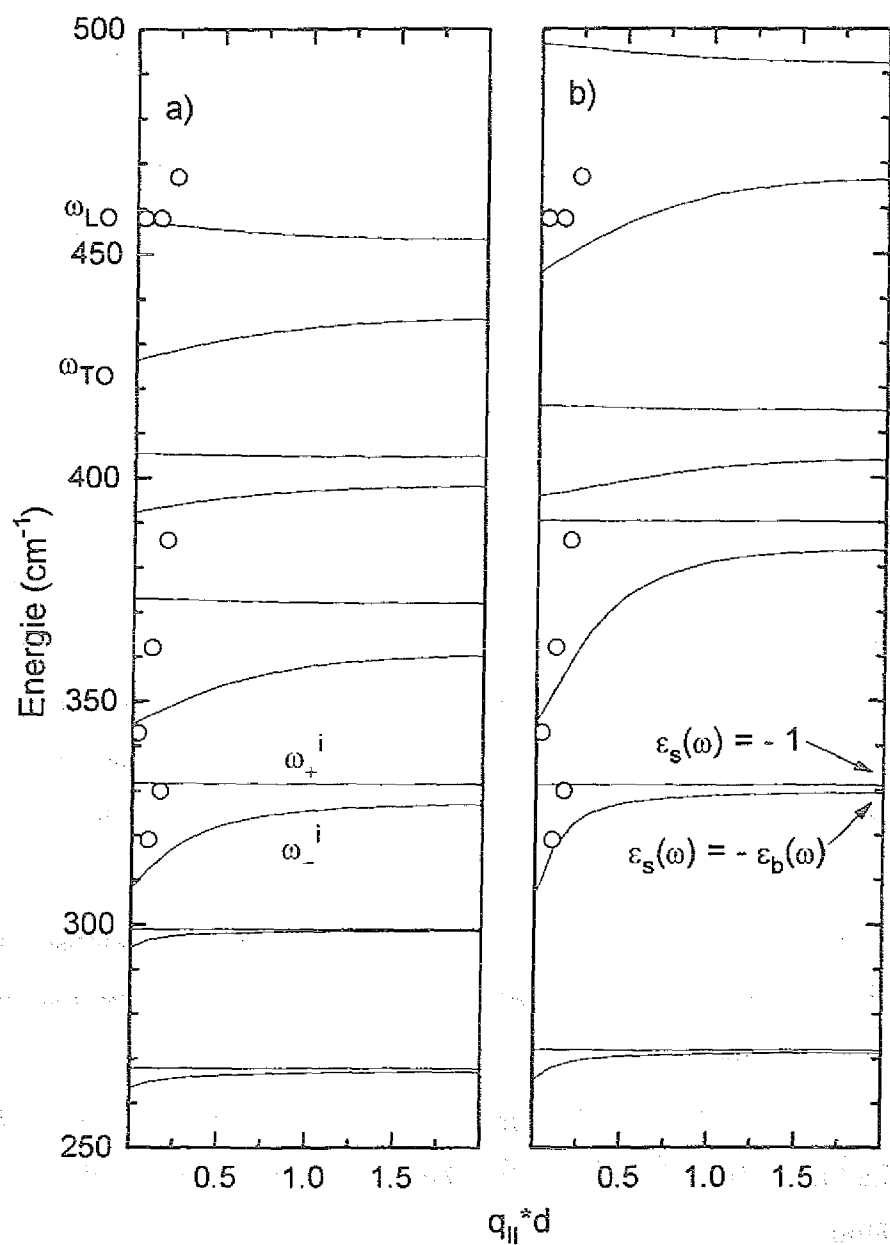


Abbildung 4.9: Dispersionsrelationen der FK-Phononen für eine β -FeSi₂-Schicht auf Si mit $\epsilon_{FeSi_2}(\omega)$ nach (a) Guizetti et al. [83] und (b) Birkholz et al. [82].

longitudinal optischen Volumenphononen konvergieren. Für $q_{\parallel} \rightarrow 0$ steht die durch die ω_{+} -Moden bewirkte Polarisation senkrecht auf der Oberfläche, die ω_{-} -Moden führen dagegen zu einer Polarisation parallel zur Oberfläche. Durch die Abschirmung des zur Oberfläche parallelen Dipolmoments durch den im Substrat induzierten Bild-dipol sollten also im Experiment vornehmlich die ω_{+} -Moden zu beobachten sein. Ein Vergleich der Abbildungen 4.9 a) und b) zeigt deutliche Unterschiede zwischen den mit den beiden Parametersätzen berechneten Dispersionsrelationen.

Im Gegensatz zu den aufgrund dieser Überlegungen in den EELS-Spektren zu erwartenden 5 bzw. 6 Moden werden in der Abbildung 4.8 nur zwei Phononenverluste aufgelöst. Um einen Vergleich mit den Infrarotdaten zu ermöglichen, müssen Spektren mit besserer Energieauflösung aufgenommen werden. Spektrometereinstellungen mit einer höheren Auflösung im direkten Strahl hatten bei unveränderten Streuparametern keinen Einfluß auf die Halbwertsbreite des elastischen Strahls in den Spektren; die begrenzte Auflösung ist also eine intrinsische Eigenschaft der β -FeSi₂-Proben. Dieser Effekt ist bei EELS-Untersuchungen dotierter Halbleiter seit langem bekannt. Die Verbreiterung des elastischen Strahls entsteht dabei durch Vielfachstreuung an thermisch angeregten Ladungsträgern (Anregung niederenergetischer Plasmonen) [42].

Zur Erzielung einer besseren Auflösung bieten sich zwei Vorgehensweisen an:

- 1) Die Probentemperatur kann verringert werden. Die Zahl der freien Ladungsträger nimmt für tiefe Temperaturen exponentiell ab.
- 2) Die Primärenergie kann erhöht werden. Hier wird ausgenutzt, daß die Streuung an freien Ladungsträgern Dipolcharakter besitzt und der kinematische Vorfaktor in der Beziehung für die klassische Verlustwahrscheinlichkeit (siehe Abschnitt 4.1) mit $E_0^{-1/2}$ abfällt.

Eine Verringerung der Probentemperatur führte bei β -FeSi₂ nicht zum Erfolg. Das Spektrum der Abbildung 4.8 wurde bereits bei 30 K Probentemperatur aufgenommen, die erzielte Energieauflösung ist nur unwesentlich besser als bei Raumtemperatur. Diese Beobachtung kann vermutlich auf eine relativ große durch Defekte

verursachte Zustandsdichte in der Nähe der Bandkanten zurückgeführt werden, die eine große Ladungsträgerkonzentration selbst bei tiefen Temperaturen bewirkt. Eine Erhöhung der Primärenergie hat dagegen den gewünschten Effekt. Das Spektrum der Abbildung 4.10 b) wurde an der in Abbildung 4.8 untersuchten Probe mit einer Primärenergie von 65 eV bei Raumtemperatur aufgenommen. Trotz der höheren Probentemperatur ist die Halbwertsbreite des elastischen Strahls mit ca. 45 cm^{-1} deutlich kleiner als in Abbildung 4.8.

Man erkennt drei aufgelöste Verluste und eine Schulter auf der hochenergetischen Flanke des 362 cm^{-1} Verlusts. Abbildung 4.10 illustriert den Einfluß der Schichtdicke auf die beobachteten FK-Phononen. Mit wachsender Schichtdicke verändern sich von Abbildung 4.10 a) zu c) die relativen Intensitäten der Verluste, bei der größten untersuchten Schichtdicke (Abbildung 4.10 c)) ist außerdem eine Verschiebung der Verlustpositionen um ca. $10\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ in Richtung höherer Energien zu beobachten. Im Spektrum 4.10 c) ist der 476 cm^{-1} Verlust am intensivsten, während der Verlust bei 380 cm^{-1} nur noch als Schulter nachgewiesen werden kann. Mit wachsender Schichtdicke dominieren höherfrequente Verluste, während die Intensität niederenergetischer Verluste abnimmt.

Zum Vergleich mit den Vorhersagen der makroskopischen Theorie sind die in den Spektren der Abbildung 4.10 beobachteten Verluste für Proben verschiedener Schichtdicke in die Abbildungen 4.9 a) und b) mit den berechneten Dispersionsrelationen der FK-Moden eingetragen. Der Wellenvektorübertrag $q_{\parallel}$ bei den Messungen der Abbildung 4.10 wurde nach der Beziehung

$$q_{\parallel} \approx \frac{k_0 \cdot \sin \vartheta_i}{2E_0} \hbar \omega$$

(k_0 : Betrag des Wellenvektors des einfallenden Elektrons und ϑ_i : Einfallswinkel) berechnet, die sich aus einer kinematischen Betrachtung der inelastischen Streuung für Streuwinkel nahe dem Spiegelreflex ableiten läßt [1]. Man erkennt deutliche Abweichungen der gemessenen Verluste von den theoretisch berechneten Dispersionsrelationen, allein die Mode ω_+^6 in Abbildung 4.9 a) zeigt eine gute Übereinstimmung

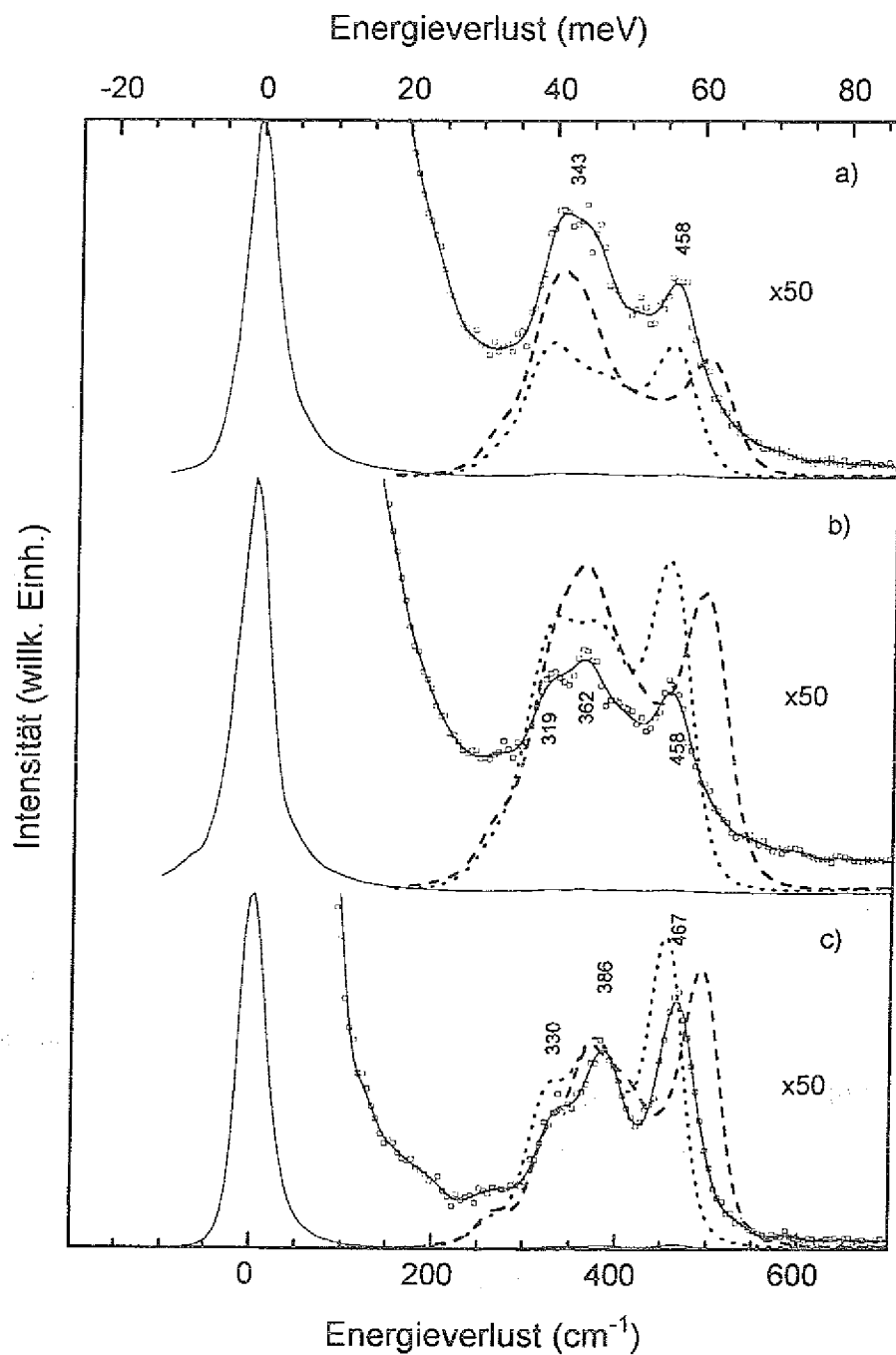


Abbildung 4.10: Dipolspektren von (a) 30, (b) 90 und (c) 145 Å dicken β -FeSi₂-Schichten auf Si(111). Die Probentemperatur betrug 300 K für die Spektren (a) und (b) und 30 K für das Spektrum (c). Die mit den Oszillatorparametern nach Guizetti et al. [83] und Birkholz et al. [82] berechneten Spektren sind als gepunktete bzw. strichlierte Linien dargestellt.

mit den Meßwerten. Bei der in den Messungen erzielten Energieauflösung größer 45 cm^{-1} führt die Überlagerung verschiedener Moden zu einer Verschiebung der Intensitätsmaxima, dadurch wird ein Vergleich mit Rechnungen praktisch unmöglich. Zur genaueren Diskussion der Meßergebnisse wurden EELS-Spektren im Rahmen der dielektrischen Theorie (siehe Abschnitt 4.1) mit dem von Lambin et al. [62] entwickelten Programmpaket berechnet. Die mit den Parametersätzen nach Guizetti et al. [83] und Birkholz und Mitarbeitern [82] berechneten Spektren sind in Abbildung 4.10 als gepunktete bzw. strichlierte Linien eingezeichnet.

Im folgenden werden zunächst die Simulationen mit den Parametern nach Guizetti et al. (gepunktete Linien) diskutiert. Man findet eine recht gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Spektren. Die Verlustpositionen und die Form der Spektren werden für alle drei Messungen zufriedenstellend durch die Rechnungen reproduziert. Für die Spektren Abbildung 4.10 a) und c) werden auch die absoluten Verlustintensitäten recht gut wiedergegeben, wenn der zu höheren Verlustenergien hin abfallende Untergrund in den gemessenen Spektren berücksichtigt wird. In Abbildung 4.10 a) und b) zeigt sich allerdings zwischen Messung und Theorie eine deutliche Diskrepanz in den relativen Verlustintensitäten. Im Spektrum der Abbildung 4.10 a) ist der Verlust bei ca. 480 cm^{-1} kleiner als der Verlust bei 340 cm^{-1} , in den Rechnungen sind dagegen beide Verluste ungefähr gleich stark. Ähnliches gilt für Abbildung 4.10 b), auch hier ist der 460 cm^{-1} Verlust in den Rechnungen größer als im gemessenen Spektrum. Die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ergibt sich für das Spektrum der Abbildung 4.10 c) für die mit $145 \text{ \AA}$ dickste untersuchte Schicht. Hier werden die relativen Verlustintensitäten richtig wiedergegeben und auch die absoluten Intensitäten werden gut reproduziert. Die Verschiebung der Verluste zu höheren Frequenzen zwischen den Abbildungen 4.10 b) und c) ist in den Rechnungen allerdings deutlich kleiner als in der Messung. Die mit wachsender Schichtdicke im Vergleich zu den niederenergetischen Verlusten zunehmende Intensität hochfrequenter Verluste findet man auch in den simulierten Spektren wieder.

Die Unterschiede in den relativen Verlustintensitäten zwischen Experiment und Rechnung in den Spektren Abbildung 4.10 a) und b) sind bei Verwendung der Parameter nach Birkholz et al. (strichlierte Linien) deutlich kleiner als bei den Rechnungen mit den Parametern von Guizetti et al. Dagegen liegt die Position des Verlustes mit der höchsten Frequenz in den mit den Werten von Birkholz simulierten Spektren mit ca. 490 cm^{-1} weit oberhalb der Meßwerte (vgl. auch Abbildung 4.9 b)).

Insgesamt werden durch keinen der beiden Parametersätze alle Details der gemessenen Kurven wiedergegeben. Für die beobachteten Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Spektren gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Die Infrarotdaten von Guizetti et al. und Birkholz et al. wurden an polykristallinen Proben aufgenommen. Bei epitaktischen Schichten wie sie hier untersucht wurden, können sich evtl. andere Verhältnisse zwischen den einzelnen Oszillatorbeiträgen ergeben, so daß andere relative Verlustintensitäten beobachtet werden. Die detaillierte Form der EELS-Spektren spiegelt Eigenschaften der Oberfläche wieder. Durch EELS-Messungen bestimmte Dielektrizitätskonstanten können sich z.B. durch Einflüsse der Oberflächenrauigkeit oder auch durch die Existenz elektronischer Oberflächenzustände von durch optische Messungen erhaltenen Werten unterscheiden. Durch SPE hergestellte β -FeSi₂-Schichten sind auf atomarer Skala sehr rauh [73, 84]; die Oberflächenrauigkeit kann zu einem zusätzlichen Dämpfungsmechanismus der Oberflächenphononen führen, der ebenfalls zu den Abweichungen zwischen Theorie und Experiment beitragen könnte. Rechnungen von Lambin et al. [65] zeigen schließlich, daß die Anwendung der makroskopischen dielektrischen Theorie für sehr dünne Schichten fragwürdig ist. Für Schichtdicken in der Größenordnung von einigen Gitterkonstanten muß der dielektrische Response der Oberflächen in einem mikroskopischen Modell berechnet werden, da hier das Konzept einer Volumen-Dielektrizitätskonstante nicht mehr gültig ist. In EELS-Messungen von Liehr et al. [85] an dünnen CaF₂-Schichten auf Si(111) wurden für Schichtdicken unterhalb 30–50 Å tatsächlich deutliche Abweichungen von den Vorhersagen der dielektrischen Theorie gefunden. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde die beste Über-

einstimmung zwischen Theorie und Experiment bei den größten Schichtdicken beobachtet; Abweichungen von der makroskopischen dielektrischen Theorie für dünne Schichten könnten also ebenfalls zu den Unterschieden zwischen den simulierten und den gemessenen Spektren beitragen.

4.2.4 Zusammenfassung

Dünne durch SPE auf Si(111) hergestellte β -FeSi₂-Schichten wurden mit LEED und Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht.

Die beobachteten LEED-Beugungsbilder bestätigen die Existenz zweier epitaktischer Orientierungen: β -FeSi₂(101)||Si(111) und/oder β -FeSi₂(110)||Si(111). Es wurden drei azimuthale Orientierungen gefunden, die jeweils um 120° gegeneinander gedreht vorliegen. Die Gitterfehlpassung der (101)- und (110)-Gitterebenen von β -FeSi₂ bezüglich des Si-Substrats führt zum Auftreten dreieckiger LEED-Reflexe. Die β -FeSi₂-Schichten wachsen also im wesentlichen unverspannt mit ihrer Volumengitterkonstanten auf.

In den EELS-Messungen wurden zwei für halbleitende Proben charakteristische Typen von Energieverlusten gefunden. Es konnten Interbandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband nachgewiesen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke wurde zu $-0.27 \frac{\text{meV}}{\text{K}}$ bestimmt. Extrapolation auf T=0 K liefert eine Bandlücke $E_g(T = 0\text{K}) \approx 0.9\text{eV}$. Im Bereich niedriger Energieverluste von ca. 300–500 cm⁻¹ wurden Fuchs-Kliwer-Phononen nachgewiesen. Auf der Basis optischer Daten wurden EELS-Spektren berechnet, die die experimentellen Ergebnisse nur beschränkt reproduzieren. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment können vermutlich durch Einflüsse der Oberflächenrauhigkeit der epitaktischen Schichten und für kleine Schichtdicken durch Abweichungen von der in den Rechnungen verwendeten makroskopischen dielektrischen Theorie der Dipolstreuung erklärt werden.

Die Differenz zwischen der 2D- und 3D-Form der Schichten ist noch nicht bekannt. Die 2D-Form ist wahrscheinlich die richtige, da die 3D-Form die Schichten zu stark verformt. Die 2D-Form ist die richtige, da die 3D-Form die Schichten zu stark verformt.

4.3 GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen

Quantentopfstrukturen wurden bisher meist mit optischen Methoden wie der Photolumineszenz oder Messungen der Absorption untersucht. In Absorptionsmessungen beobachtet man ein stufenförmiges Anwachsen des Absorptionskoeffizienten mit steigender Energie der einfallenden Photonen. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten spiegelt die spezielle Form der elektronischen Zustandsdichte in zweidimensionalen Systemen als Treppenfunktion mit Stufen bei den Energien der elektronischen Übergänge zwischen den quantisierten Niveaus wieder [86].

In den in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen wurde ein einzelner Oberflächen-Quantentopf aus 50 Å GaAs auf 3000 Å $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ mit dem Ziel untersucht, elektronische Übergänge zwischen den quantisierten Energieniveaus im Quantentopf mit der Methode der Elektronenenergieverlustspektroskopie nachzuweisen. Der energetisch niedrigste Übergang ist bei dieser Heterostruktur ungefähr 100 meV oberhalb der GaAs-Bandlücke zu erwarten und sollte damit unter der Voraussetzung ausreichender Intensität in den EELS-Spektren deutlich nachweisbar sein. Vergleichsmessungen wurden an Proben aus 0.5 µm intrinsischem GaAs auf n^+ -dotiertem GaAs(100)-Substrat durchgeführt.

Die Proben wurden extern in einer MBE-Anlage präpariert. Zur Herstellung der Heterostrukturen wurden nominell undotierte Schichten von GaAs und AlGaAs auf mit Chrom kompensations-dotierten GaAs(100)-Wafern aufgewachsen. Anschließend wurde die Schichtstruktur mit einer amorphen As-Schicht zur Passivierung überdeckt (capping) [87]. Die GaAs-Vergleichsproben wurden in analoger Weise präpariert. Das Entfernen der As-Deckschicht (decapping) erfolgte in der UHV-Kammer durch Heizen der Proben. Dabei wird mit steigender Anlaßtemperatur oberhalb 250°C nach Desorption der amorphen As-Deckschicht eine komplizierte Folge von Oberflächenrekonstruktionen durchlaufen [88, 89], die sich deutlich auf die Form der gemessenen Spektren der elektronischen Anregungen auswirkt. Diese Beobachtung wird auf den Einfluß von elektronischen Oberflächenzuständen zurück-

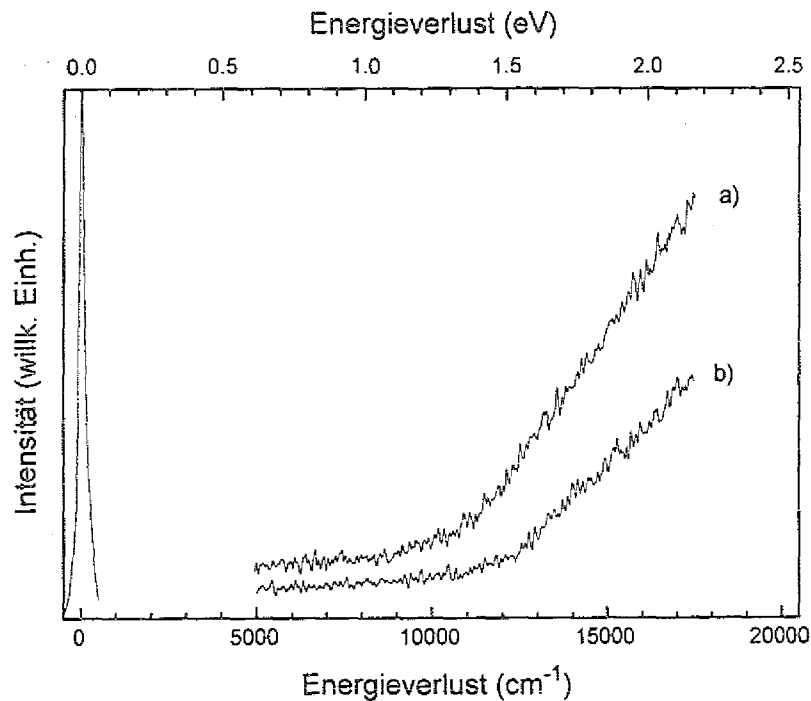


Abbildung 4.11: Dipolspektren einer entcappten Heterostruktur aus 50 Å GaAs/3000 Å Al_{0.3}Ga_{0.7}As. Primärenergie $E_0 = 100$ eV, Halbwertsbreite des elastischen Strahls (FWHM) 200 cm^{-1} und Einfallswinkel $\theta_i = 57^\circ$. (a) Probentemperatur $T = 300\text{ K}$ und (b) $T = 50\text{ K}$.

geführt.

4.3.1 Experimente

In Abbildung 4.11 sind Spektren einer GaAs-AlGaAs-Heterostruktur für Energieverluste im Bereich der GaAs-Bandlücke ($E_g = 1.4\text{ eV}$ bei $T = 300\text{ K}$) gezeigt. Zur Erzielung meßbarer Verlustintensitäten bei den hier untersuchten großen Energieverlusten wurde eine Spektrometereinstellung mit einer Halbwertsbreite des elastischen Strahls von 200 cm^{-1} gewählt, die Primärenergie betrug 100 eV. Die Probe wurde zur Desorption der amorphen As-Deckschicht bei 450°C für 10 min angelassen.

Man findet einen praktisch linearen Anstieg der Verlustintensitäten für Energien oberhalb von ca. 1.4 eV im Spektrum 4.11 a) für 300 K Probentemperatur bzw. ober-

halb ca. 1.5 eV in Abbildung 4.11 b) bei 50 K Probertemperatur. Die Verschiebung des Einsatzes der Energieverluste zwischen den Spektren 4.11 a) und b) entspricht recht genau der Änderung der GaAs-Bandlücke zwischen 50 und 300 K Probertemperatur. Die erwartete Stufenform der Spektren als Merkmal für Übergänge zwischen quantisierten Energieniveaus in zweidimensionalen Systemen wird allerdings nicht beobachtet. Das Fehlen der theoretisch erwarteten Quanteneffekte oberhalb der Bandkante könnte durch Einflüsse von Oberflächenzuständen im Bereich der Energieniveaus des Quantentopfs zu erklären sein.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden Vergleichsmessungen der Interbandübergänge an den entcappten GaAs-Proben durchgeführt. Typische Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Abbildungen 4.12 a)–c) zeigen Spektren, die nach Anlassen bei 350°C, 400°C und 500°C bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Die Primärenergie betrug 20 eV um im Vergleich zu den bei $E_0 = 100$ eV bei ansonsten unveränderten Streuparametern aufgenommenen Spektren der Abbildung 4.11 den Oberflächenbeitrag aufgrund der kleineren Informationstiefe zu vergrößern. Mit steigender Anlaßtemperatur findet man einen schärfer werdenden Anstieg der Verluste an der GaAs-Bandkante. An den Heterostrukturen wurde eine völlig analoge Abhängigkeit der Form der Spektren von der Heiztemperatur beobachtet.

Bei LEED-Untersuchungen wurde in der Reihenfolge steigender Anlaßtemperaturen (350, 400 und 500°C) an den GaAs-Proben eine unscharfe (1×1) -Struktur, ein (1×1) -Muster mit einer undeutlichen Überstruktur und eine unscharfe $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ oder $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion gefunden. Die LEED-Bilder waren sehr schwach und undeutlich. Für die Heterostruktur der Abbildung 4.11 konnte dagegen wie bei allen untersuchten Quantentöpfen kein LEED-Bild beobachtet werden. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die bekannten Schwierigkeiten durch Aufladungseffekte bei LEED-Untersuchungen an intrinsischem GaAs zurückzuführen.

Eine ähnliche Abfolge von Überstrukturen wurde auch von Vitomirov et al. [88] und Chen et al. [89] gefunden. Die im einzelnen beobachtbaren Rekonstruktionen

und die mikroskopischen Details der entcappten Flächen sind nach den Ergebnissen von Duszak et al. [90] stark von den Präparationsbedingungen wie Aufheizrate und Anlaßzeit und der Vorbehandlung der Proben abhängig. Die am besten geordneten Oberflächen wurden nach langsamem Aufheizen und langem Anlassen gefunden. Bei den hier gezeigten Messungen wurden die Proben nach langsamem Aufheizen 10 Minuten bei der angegebenen Temperatur angelassen. Da eine eindeutige Identifizierung der Überstrukturen aufgrund der schlechten Qualität der LEED-Bilder schwierig ist, stützt sich die Zuordnung bestimmter Rekonstruktionen zu den einzelnen Messungen im folgenden auf einen Vergleich der Anlaßtemperaturen mit dem Phasendiagramm von Duszak et al. [90], das unter vergleichbaren Präparationsbedingungen aufgenommen wurde.

Im Spektrum der Abbildung 4.12 a) nach Anlassen bei 350°C beobachtet man ein kontinuierliches Anwachsen der Verlustintensität beginnend bei ≈ 0.9 eV. Nach Anlassen bei Temperaturen zwischen 350 und 400°C erhält man nach [90] eine As-terminierte Fläche mit einer $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion, bei der As-Dimere in der obersten Schicht an eine vollständige Lage As-Atome in der zweiten Schicht gebunden sind. Die vollständige Verschmierung der GaAs-Bandlücke könnte auf elektronische Oberflächenzustände in der verbotenen Zone zurückgeführt werden. Eventuell sind durch Defekte in der As-Doppelschicht entstandene Oberflächenzustände für die Verschmierung der Bandlücke verantwortlich.

Nach Heizen bei 400°C (Abbildung 4.12 b)) liegt nach [90] eine Mischung aus $c(4 \times 4)$ -Domänen und Bereichen mit einer $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ -Rekonstruktion vor. Bei letzterer Struktur ist die Oberfläche durch As-Dimere terminiert, die an Ga-Atome in der zweiten Lage gebunden sind. Dementsprechend wird die Verschmierung der Bandlücke durch Oberflächenzustände aus der As-Doppelschicht der $c(4 \times 4)$ -Struktur schwächer und die Bandkante ist recht deutlich im Spektrum zu erkennen.

Nach Anlassen bei 500°C in der Nähe der Übergangstemperatur von der As-terminierten $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ -Fläche zur Ga-terminierten $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -Struktur beobachtet man im Spektrum 4.12 c) einen im Vergleich zu den Abbildungen 4.12 a) und b)

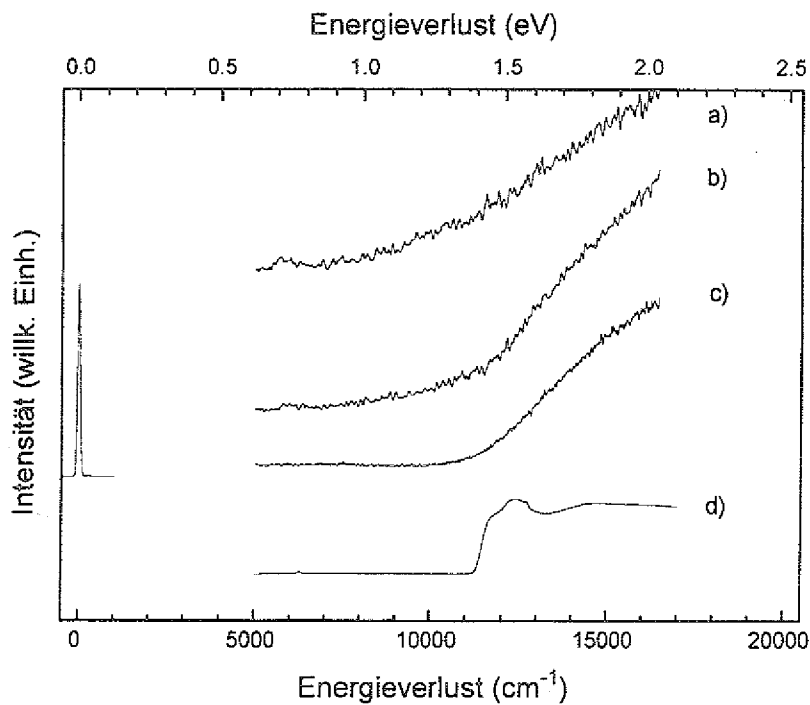


Abbildung 4.12: Dipolspektren einer entcappten GaAs(100)-Probe für Energieverluste im Bereich der Bandlücke nach Anlassen bei (a) 350°C, (b) 400°C und (c) 500°C. Proben temperatur 300 K, Primärenergie $E_0 = 20$ eV, Halbwertsbreite des elastischen Strahls (FWHM) 100 cm^{-1} und Einfallswinkel $\theta_i = 57^\circ$. (d) Ergebnis einer Simulationsrechnung im Rahmen der makroskopischen dielektrischen Theorie mit Werten der Dielektrizitätskonstanten nach Aspnes [91]

deutlich schwächer verschmierten Einsatz. Daneben ist die Intensität der Verluste oberhalb der Bandlücke deutlich größer als in den Spektren 4.12 a) und b). Eine Extrapolation des nahezu linearen Bereichs des Anstiegs zwischen 1.5 und 1.8 eV zu kleineren Energien und eine Bestimmung des Schnittpunkts mit dem konstanten Untergrund im Spektrum liefert mit ≈ 1.4 eV recht genau die GaAs-Bandlücke. Ein Vergleich der Abbildungen 4.12 c) und d) zeigt allerdings, daß auch im Spektrum 4.12 c) erhebliche Beiträge von Oberflächenzuständen vorhanden sind. In Abbildung 4.12 d) ist ein mit dem im Abschnitt 4.1 vorgestellten Simulationsprogramm vom Lambin et al. [62] unter Verwendung der Streuparameter der Abbildung 4.12 c) berechnetes Spektrum dargestellt. Für die in die Berechnungen eingehende Volumen-Dielektrizitätskonstante von GaAs wurden in [91] tabellierte Daten benutzt. Das berechnete Spektrum zeigt eine scharfe Kante nahe der Energie E_g der Bandlücke und deutliche Struktur für Verlustenergien größer E_g . Es zeigt sich eine deutliche Abweichung von der wurzelförmigen Energieabhängigkeit der Verlustintensität, die mit dem einfachen Ansatz parabolischer Leitungs- und Valenzbänder zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 4.2.3). Der scharfe Einsatz der Verluste in der Simulation ist auf exzitonische Anregungen zurückzuführen, während für die Strukturen oberhalb der Bandlücke Übergänge zwischen Bändern unterhalb des Valenz- bzw. oberhalb des Leitungsbands verantwortlich sind.

In den Messungen ist der Einsatz der Verluststruktur im Vergleich zur Simulation deutlich verschmiert, oberhalb der Bandlücke ist das Meßspektrum strukturlos.

Das simulierte Spektrum der Abbildung 4.12 d) wurde allerdings zur deutlicheren Darstellung um einen Faktor 10 gegenüber dem Spektrum 4.12 c) verstärkt dargestellt. Bei gleicher Verstärkung und damit direkter Vergleichbarkeit der Intensitäten würden die durch die Simulation repräsentierten Volumenbeiträge vollständig in den unstrukturierten Verlusten der Abbildung 4.12 c) verschwinden.

Um die in den Messungen gefundenen hohen Verlustintensitäten sowie den abgerundeten Einsatz der Energieverluste und den linearen Anstieg für Verlustenergien oberhalb der Bandlücke erklären zu können, muß eine hohe kombinierte Zustands-

dichte von Oberflächenzuständen sowohl in der verbotenen Zone (in der Nähe der Bandkanten) als auch in den Bändern vorliegen.

Von Mao et al. [94] wurden nach dem Entcappen auf der $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ -Fläche Oberflächenzustände in der GaAs-Bandlücke gefunden und Oberflächendefekten durch den Decapping-Prozeß zugeschrieben.

Intrinsische Oberflächenzustände in Valenz- und Leitungsband entstehen auf der As-terminierten $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ -Struktur durch die Oberflächenrekonstruktion und die damit verbundene Bildung von vollbesetzten As- und leeren Ga-Hybridorbitalen auf der Oberfläche. Es werden Zustände ca. 1 eV unterhalb bzw. ungefähr 1.7 eV oberhalb der Valenzbandoberkante gefunden [92, 93], die eventuell für die strukturelose Form der Spektren 4.12 b) und c) oberhalb der Bandlücke verantwortlich sind.

Oberflächenzustände in den Bändern müssen auch auf der $c(4 \times 4)$ -Fläche der Abbildung 4.12 a) vorhanden sein, da auch hier ein lineares Anwachsen der Verlustintensitäten für Energieverluste größer E_g gefunden wurde. Zustände im Valenzband mit einem Maximum der Zustandsdichte ca. 3 eV unterhalb der Valenzbandoberkante wurden von Chen et al. [89] mit Photoemissionsmessungen nach Heizen bei Temperaturen zwischen ca. 350 und 400°C gefunden und As-As-Bindungen zwischen der ersten und zweiten Schicht (As-back-bonds) in den $c(4 \times 4)$ -Domänen zugeordnet. Aufgrund ihrer energetischen Lage sollten diese Zustände allerdings nicht nennenswert zu den in Abbildung 4.12 a) beobachteten Übergängen oberhalb von E_g beitragen.

Die Diskussion der Messungen an den GaAs-Proben unterstützt die Vermutung, daß das negative Ergebnis der Untersuchungen an den Heterostrukturen durch den Einfluß von Oberflächenzuständen erklärt werden kann. Eindeutige Aussagen über Oberflächenzustände können durch Adsorptionsuntersuchungen gewonnen werden, die aber im Rahmen dieser Untersuchung nicht durchgeführt wurden.

4.3.2 Zusammenfassung

Elektronische Übergänge an GaAs(100)-Proben und GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen wurden mit EELS nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es wurde eine deutliche Abhängigkeit der Form der Spektren von der Anlaßtemperatur beobachtet und versuchsweise durch den Einfluß von Oberflächenzuständen durch Defekte erklärt. Daneben wurden (vermutlich intrinsische) Oberflächenzustände im Valenz- und/oder Leitungsband nachgewiesen.

An den Heterostrukturen konnten die erwarteten Verluste durch Übergänge zwischen quantisierten Energieniveaus nicht nachgewiesen werden. Vermutlich werden die diskreten Energieverluste durch elektronische Übergänge im Quantentopf durch Übergänge zwischen Oberflächenzuständen bei vergleichbaren Energien verdeckt.

Kapitel 5

Dynamische Eigenschaften von Halbleiteroberflächen

Informationen über Oberflächenphononen und ihre Dispersionskurven $\omega(q_{\parallel})$ sind z.B. für das Verständnis von Rekonstruktionen von reinen oder adsorbatbedeckten Oberflächen von fundamentaler Bedeutung. Die Analyse experimentell gemessener Dispersionen gibt Aufschluß über die interatomare Kräfte im Bereich der Oberfläche und damit über die Gültigkeit von Näherungen, die in ab-initio-Berechnungen von Kraftkonstanten gemacht werden, und ermöglichen daneben den Test verschiedener empirischer Modelle der Oberflächendynamik. Beide Themenbereiche werden in diesem Kapitel am Beispiel von EELS-Messungen der Dispersion von Oberflächenphononen auf verschieden rekonstruierten Si(111)-Oberflächen untersucht.

Die Si(111)-Oberfläche wird seit mehr als zwei Jahrzehnten intensiv untersucht. Ihre stabile Konfiguration, die (7×7) -Rekonstruktion, ist für Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften der Si(111)-Fläche nur schlecht geeignet. Die komplizierte Struktur der Si(111)(7×7)-Fläche macht eine theoretische Beschreibung schwierig. EELS-Messungen an der Si(111)(7×7)-Fläche werden durch den metallischen Charakter der Oberfläche, verursacht durch ein halbgefülltes Band von elektronischen Oberflächenzuständen erschwert (vgl. Abschnitt 3.2), der zu einer starken Verberei-

terung des elastischen Strahls führt. Es ist deshalb vorteilhaft, Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften von Si(111) an halbleitenden unrekonstruierten Oberflächen (oder halbleitenden rekonstruierten Oberflächen mit kleiner Einheitszelle) durchzuführen.

In Abschnitt 5.1 werden die Ergebnisse von EELS-Messungen der Dispersion von Oberflächenphononen an Si(111)As(1×1) mit den Resultaten von Rechnungen im (empirischen) Bindungsladungsmodell (bond charge model, BCM) verglichen. In Abschnitt 5.2 werden EELS-Messungen an der Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Fläche und ab-initio-Berechnungen der Kraftkonstanten zwischen den Oberflächenatomen in einem Cluster-Modell diskutiert.

5.1 Oberflächenphononen auf Si(111)As(1×1)

Im Gegensatz zu Metallen wie Ga, Ag und Au, die auf Si(111) zu teilweise komplexen Rekonstruktionen führen, bewirkt die Deposition von As auf der Si(111)-Fläche die Bildung einer stabilen epitaktischen Schicht von As-Atomen mit einer (1 × 1)-Symmetrie.

Die As-Atome besetzen die Si-Positionen in der oberen Hälfte der ersten Doppellage mit einer geringen einwärts gerichteten Relaxation bezüglich der Volumengitterpositionen [95, 96]. Jedes As-Atom ist dreifach koordiniert. Die freien Valenzen der reinen Si(111)(1×1)-Oberfläche sind durch vollbesetzte As-Orbitale (lone pair states) ersetzt, dadurch ist die Si(111)As(1×1)-Fläche extrem inert (siehe Abbildung 5.1 a) [97, 98, 99]. Untersuchungen zur Oberflächendynamik der Si(111)As(1×1)-Fläche wurden zuerst von Doak et al. [118, 101] mit inelastischer Heliumstreuung durchgeführt. In der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung der Oberflächen-Brillouinzone (Abbildung 5.1 b) wurden zwei akustische Oberflächenmoden und zwischen 200 und 250 cm⁻¹ eine breite dispersionslose optische Mode beobachtet.

Das Auftreten zweier akustischer Oberflächenmoden entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ wird durch Rechnungen von Morse und Mele [102] bestätigt. Die As-Si-Bindungen wurden in dieser Arbeit durch ab-initio-Rechnungen im Formalismus der lokalen-Dichte-Näherung behandelt, der Einfluß des Substrats wurde durch eine klassische Greensche Funktion berücksichtigt.

In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Arbeit untersuchten Santini et al. [103] die Dispersion der Oberflächenphononen entlang der Grenzen des irreduziblen Teils der Oberflächen-Brillouinzone mit inelastischer He-Streuung und verglichen diese Daten mit Rechnungen im sog. adiabatischen bond-charge (BCM) Modell (siehe Seite 105). Die von Doak beobachtete optische Mode wurde von Santini et al. Moden an den Kanten von projizierten Volumenbändern zugewiesen. Die mit dem BCM-Modell in dem der inelastischen He-Streuung zugänglichen Frequenzbereich unterhalb von ≈ 250 cm⁻¹ berechneten Dispersionskurven geben die

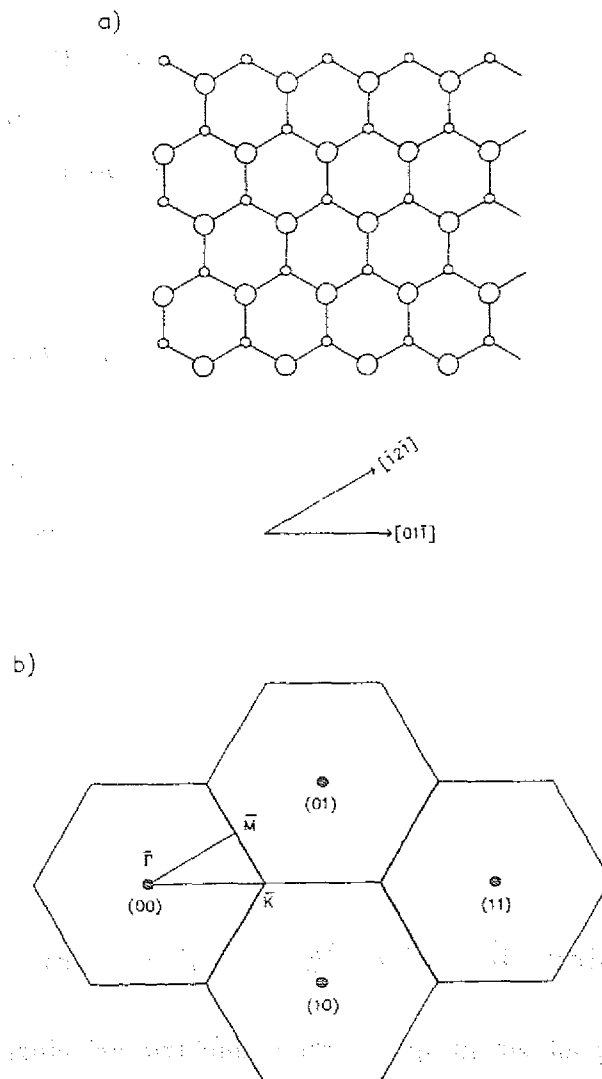


Abbildung 5.1: (a) Schematische Darstellung der Si(111)As(1×1)-Fläche (Aufsicht). Große Kreise kennzeichnen As-Atome, kleine Kreise Si-Atome in der unteren Hälfte der ersten Doppelschicht. (b) Oberflächen-Brillouinzone der Si(111)As(1×1)-Fläche.

gemessenen Dispersionen der akustischen Oberflächenphononen sehr gut wieder.

In den hier gezeigten Experimenten wurde zusätzlich zu den akustischen Oberflächenphononen erstmals der Bereich der optischen Oberflächenphononen der Si(111)As(1×1)-Fläche untersucht.

Zur Präparation der Si(111)As(1×1)-Oberfläche wurden die n-leitenden Si(111)-Substrate ohne vorherige Behandlung in die UHV-Kammer eingeschleust.

Durch Anlassen bei $\approx 850^\circ\text{C}$ wurde das die Probenoberfläche bedeckende Siliziumoxid thermisch desorbiert, nach dem Abkühlen zeigte sich ein klares (7×7) LEED-Muster.

Die so präparierten Si(111)(7×7)-Proben wurden aus einer Effusionszelle (Betriebstemperatur 245°C) mit Arsen bedampft. Wie in der Literatur beschrieben [98, 99] wurde das Si-Substrat auf 700°C aufgeheizt und dann der Verschluß der Effusionszelle geöffnet. Die Probe wurde im Arsenstrahl in ca. zwei Minuten auf 400°C abgekühlt und bei dieser Temperatur für weitere zwei Minuten bedampft. Dann wurde die Zelle verschlossen und der Ofen ausgeschaltet. Die Probentemperatur wurde auf 400°C gehalten, bis ein Druck $p < 10^{-9}$ mbar in der Kammer erreicht war und dann langsam auf Raumtemperatur erniedrigt. Nach diesen Präparationsschritten wurde ein scharfes (1×1) LEED-Bild beobachtet.

5.1.1 Dispersion der Oberflächenphononen

In Abbildung 5.2 a) ist ein in spekularer Geometrie bei einer Probentemperatur von 40 K aufgenommenes Dipolspektrum (Impulsübertrag parallel zur Oberfläche $q_{\parallel} = 0$, entsprechend dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouinzone) dargestellt. Die Primärenergie betrug $E_0 = 6.5\text{eV}$, die Halbwertsbreite (FWHM) des elastischen Strahls 30 cm^{-1} .

Ein ausgeprägter Verlust bei 357 cm^{-1} wird beobachtet. Daneben findet man zwei schwächere Verluste bei 258 und 522 cm^{-1} und eine breite Verluststruktur zwischen 800 und 1000 cm^{-1} .

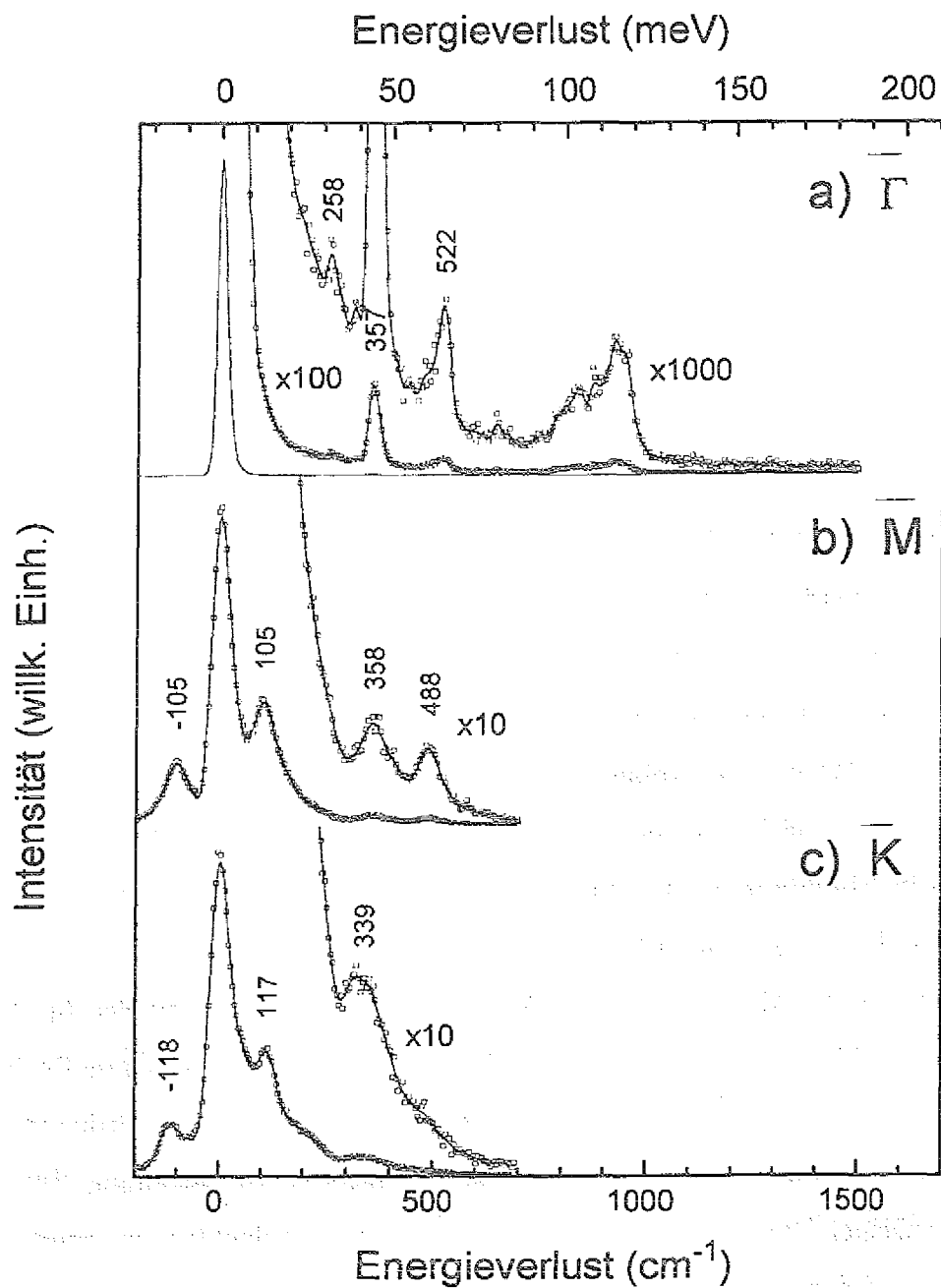


Abbildung 5.2: EELS-Spektren der Si(111)As(1×1)-Fläche für (a) $q_{\parallel}=0$ ($\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouinzone), (b) $q_{\parallel}=\bar{\Gamma}\bar{M}$ und (c) $q_{\parallel}=\bar{\Gamma}\bar{K}$. Details zu den einzelnen Spektren sind im Text beschrieben.

Bei Raumtemperatur aufgenommene Spektren zeigen bis auf eine geringfügig schlechtere Auflösung keine Veränderungen im Vergleich zu Abbildung 5.2 a), die energetische Lage der Verlustlinien ist im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch. Die Verluste um 1000 cm^{-1} werden Si-C Schwingungen zugeordnet, die vermutlich auf Kohlenstoffverunreinigungen der Probe zurückzuführen sind. Mit Kohlenstoffkontaminationen von Si(111)-Proben verbundene Verluste in diesem Frequenzbereich wurden bereits in Abschnitt 3.2 dieser Arbeit diskutiert.

Die Messungen der Abbildungen 5.2 b) und c) außerhalb des Spiegelreflexes wurden bei 300 K Probentemperatur mit $E_0 = 35\text{ eV}$, einer Halbwertsbreite des elastischen Strahls von 50 cm^{-1} und einem Impulsübertrag $q_{\parallel}$ entsprechend den $\bar{\Gamma}\bar{M}$ bzw. $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Punkten der Oberflächen-Brillouinzone aufgenommen.

Man findet in beiden Spektren deutliche Energieverluste und Energiegewinne im Bereich von $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ auf beiden Seiten des elastischen Strahls, die im Spektrum der Abbildung 5.2 a) nicht beobachtet werden.

Der Verlust bei 522 cm^{-1} in Abbildung 5.2 a) im $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist in Abbildung 5.2 b) im $\bar{M}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouinzone auf 488 cm^{-1} verschoben. Die in spekularer Geometrie in Abbildung 5.2 a) dominierende Mode bei ca. 355 cm^{-1} tritt dagegen im $\bar{M}$ -Punkt bei der gleichen Frequenz auf.

Im $\bar{K}$ -Punkt (siehe Abbildung 5.2 c)) kann die 520 cm^{-1} Mode mit den für dieses Spektrum gewählten Streubedingungen nicht nachgewiesen werden. Diese Beobachtung zeigt den starken Einfluß der Streubedingungen, bestimmt durch Primärenergie und Einfallswinkel, auf die Größe des Streuquerschnitts bei Stoßstreuung. Zur Aufnahme von Dispersionskurven müssen deshalb verschiedene Spektrometereinstellungen benutzt werden.

Die Mode mit einer Frequenz von $\approx 355\text{ cm}^{-1}$ im $\bar{\Gamma}$ -Punkt findet man in Abbildung 5.2 c) für den $\bar{K}$ -Punkt um ca. 20 cm^{-1} verschoben bei 339 cm^{-1} .

Schwache Verluste um 200 cm^{-1} treten in Abbildung 5.2 c) nur als Schulter auf der hochenergetischen Flanke des 117 cm^{-1} Verlusts auf und können nicht klar aufgelöst werden.

In den hier vorgestellten Experimenten wurde die Dispersion der Oberflächenphononen entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtungen der Oberflächen-Brillouinzone ausgemessen.

Da die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung eine Spiegelebene des Kristalls definiert (im Gegensatz zur $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung), können für einen Impulsübertrag $q_{\parallel}$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ die Oberflächenmoden in zwei Klassen mit Polarisationen senkrecht oder parallel zur sagittalen Ebene aufgeteilt werden [105]. Die sagittale Ebene wird vom Wellenvektor $\vec{k}_i$ des einfallenden Elektrons und der Oberflächennormalen aufgespannt. Mit einer Polarisierung in der sagittalen Ebene findet man eine hauptsächlich transversale schervertikale Mode (SV) und eine hauptsächlich longitudinale Mode $SP_{\parallel}$. Die longitudinale scherhorizontale Mode (SH) ist dagegen senkrecht zur sagittalen Ebene polarisiert. In der hier benutzten experimentellen Anordnung werden nur gestreute Elektronen mit einem Wellenvektor $\vec{k}_f$ in der sagittalen Ebene detektiert (in-plane-scattering), scherhorizontale Moden sind dann nicht nachweisbar.

Aufgrund der fehlenden Spiegelsymmetrie können Moden mit Wellenvektoren in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung nicht als streng parallel oder streng senkrecht zur sagittalen Ebene klassifiziert werden, sie besitzen deshalb i.a. einen gemischten Charakter.

In $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung wurden Energieverlustspektren bei verschiedenen Primärenergien zwischen 6.5 und 70 eV aufgenommen. Nur klar aufgelöste Verluste wie in Abbildung 5.2 b) und c) wurden in die Dispersionskurven übernommen. Der Fehler der einzelnen Datenpunkte liegt bei ca. $5-10 \text{ cm}^{-1}$. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 zusammen mit den Resultaten der BCM-Rechnungen von Santini et al. [103] dargestellt. Die berechneten Oberflächenmoden mit Polarisierungen parallel und senkrecht zur sagittalen Ebene sind als ausgezogene bzw. strichlierte Linien gezeichnet. Das von Weber [104] entwickelte BCM-Modell berücksichtigt die kovalente Bindung in Halbleitern durch die Einführung von sog. Bindungsladungen (bond-charges) als unabhängige dynamische Objekte. Die Bindungsladungen modellieren die Ladungsverteilung entlang der kovalenten Bindungen. Im BCM-Modell werden punktförmige Ionen und punktförmige masse-

lose Bindungsladungen auf den Ion-Ion-Bindungen angenommen. Es werden i.a. 4 Arten von Wechselwirkungen berücksichtigt:

- 1) langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Bindungsladungen,
- 2) Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen zwischen Ionen,
- 3) Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen zwischen Ionen und Bindungsladungen,
- 4) Biegekräfte zwischen benachbarten Bindungsladungen.

Die Behandlung von Oberflächen mit freien Valenzen ist im BCM-Modell schwierig, da nicht klar ist wie die freien Valenzen zu berücksichtigen sind.

In den BCM-Rechnungen von Santini für die As-terminierte Fläche wurde das vollbesetzte As-Orbital durch eine Bindungsladung im Abstand von $0.6 \text{ \AA}$ vom As-Kern modelliert. Die Polarität der As-Si-Bindungen wurde durch eine Verschiebung der Bindungsladungen in Richtung auf das As-Ion berücksichtigt. Die Dispersionsrelationen wurden in diesem Modell für ein Schichtpaket aus 32 Atomlagen berechnet.

In $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung (Abbildung 5.3) konnte die unterhalb der projizierten Volumenbänder liegende Rayleigh-Welle (SV) im Experiment von $q_{\parallel} \approx 0.5 \bar{\Gamma}\bar{M}$ bis zur Zonengrenze bei $\bar{M}$ verfolgt werden. Im $\bar{M}$ -Punkt findet man eine Frequenz der Rayleigh-Welle von 105 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.2 b). Durch den intensiven diffus-elastischen Strahl sind in den außerspekularen Spektren nur Verluste mit Energien oberhalb $\approx 80 \text{ cm}^{-1}$ auflösbar, Energieverlustlinien durch die Rayleigh-Welle konnten deshalb nur für $q_{\parallel} \geq 0.5 \bar{\Gamma}\bar{M}$ nachgewiesen werden.

Zwischen $q_{\parallel} = 0.3$ und $0.5 \bar{\Gamma}\bar{M}$ wurden einige Datenpunkte auf der $SP_{\parallel}$ Mode gefunden, die nach den Rechnungen von Santini et al. vollständig innerhalb eines transversalen Volumenbands verläuft. Die schwachen Verluste durch die longitudinale $SP_{\parallel}$ Mode werden für $q_{\parallel} \geq 0.5 \bar{\Gamma}\bar{M}$ durch die im Vergleich intensiven Linien der Rayleigh-Welle überdeckt, so daß in diesem Bereich keine klar aufgelösten, der $SP_{\parallel}$ Mode zuzuordnenden Verluste beobachtet werden konnten.

Insgesamt besteht in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung für die akustischen Oberflächenphononen eine

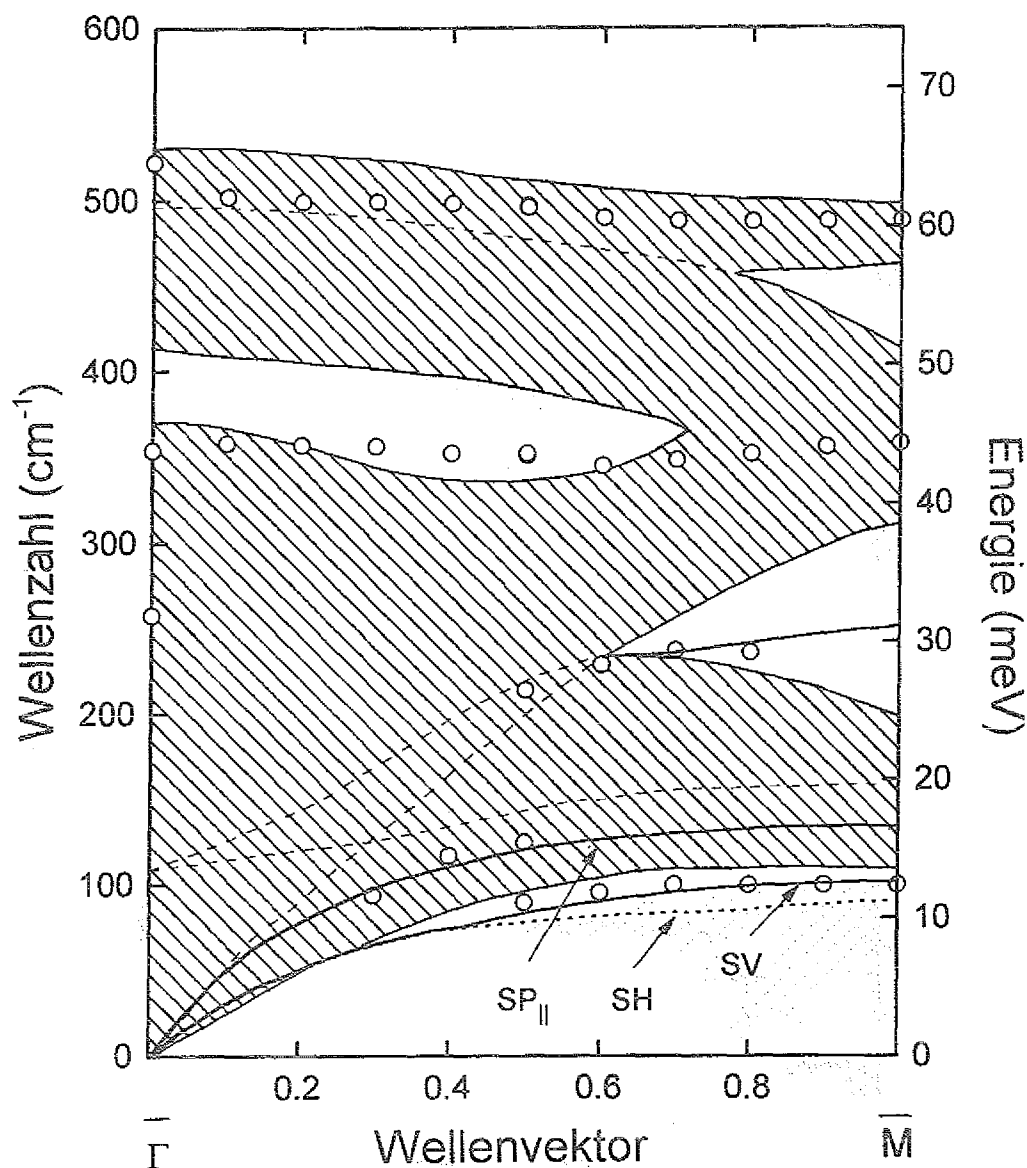


Abbildung 5.3: Dispersion der Oberflächenphononen auf Si(111)As(1×1) entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung der Oberflächen-Brillouinzone. Die unterlegten Kurven sind den Arbeiten von Santini et al. [103] bzw. Miglio et al. [108] entnommen: Die Bänder der auf die Oberfläche projizierten Volumenphononen sind schraffiert dargestellt, die breiteren durchgezogenen und strichlierten Kurven sind Oberflächenmoden mit sagittaler bzw. scherhorizontaler Polarisation.

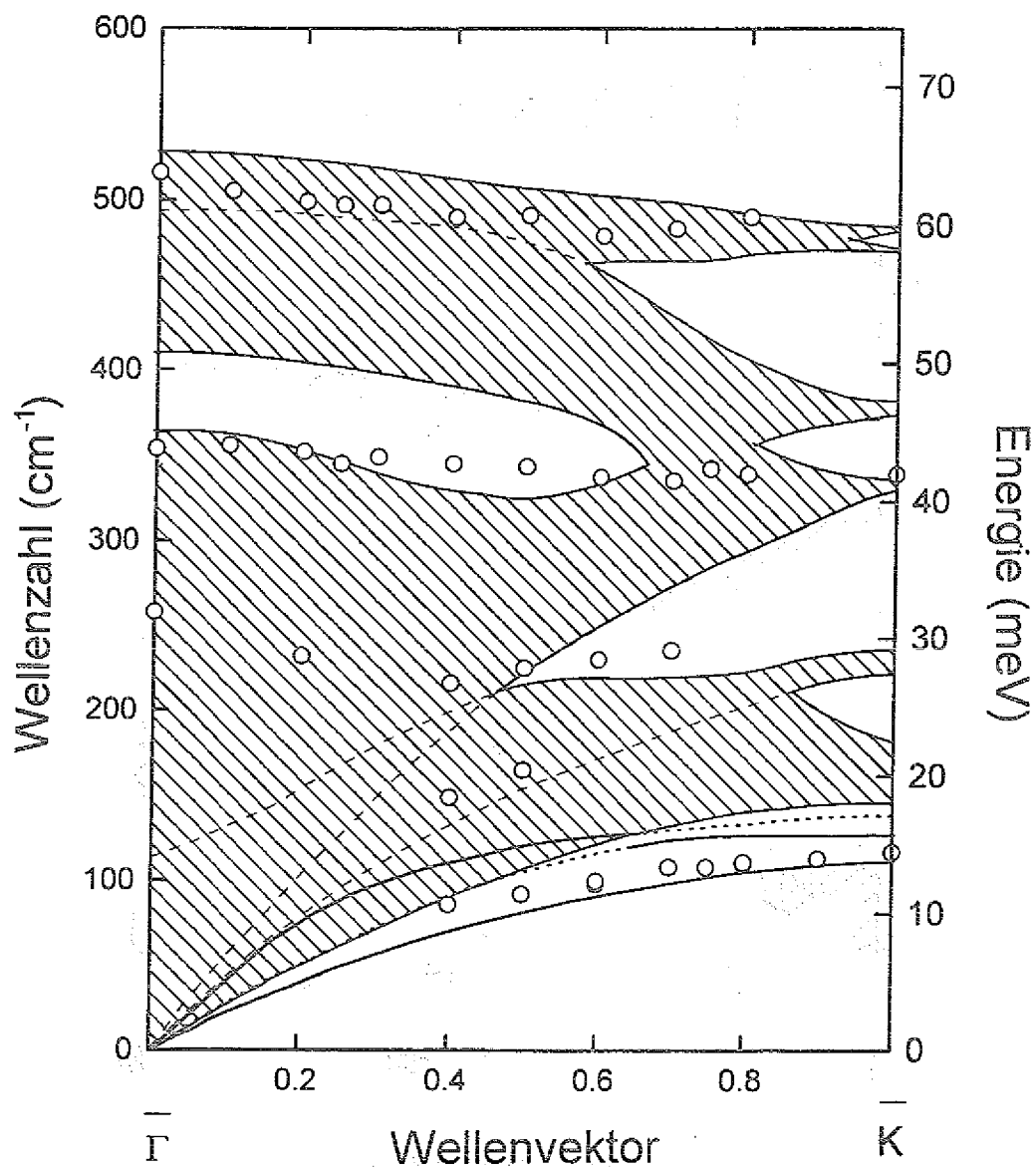


Abbildung 5.4: Dispersion der Oberflächenphononen auf Si(111)As(1×1) entlang der $\Gamma\bar{K}$ -Richtung der Oberflächen-Brillouinzone.

gute Übereinstimmung zwischen den EELS-Daten und den Ergebnissen der BCM-Rechnungen von Santini.

In $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung liegt die gemessene Rayleigh-Welle etwas oberhalb der niedrigsten in den Rechnungen gefundenen akustischen Mode, die über die gesamte Oberflächen-Brillouinzone hauptsächlich parallel zur sagittalen Ebene polarisiert ist.

Die Datenpunkte bei $q_{\parallel} = 0.4$ und $0.5 \bar{\Gamma}\bar{K}$ mit Frequenzen um 150 cm^{-1} können vermutlich Volumenbandkanten zugeordnet werden.

In der schon mehrfach zitierten Arbeit von Santini et al. [103] wurden die im BCM-Modell berechneten Dispersionskurven der Oberflächenphononen nur für den Bereich der akustischen Phononen unterhalb $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ gezeigt, in dem die zur Zeit der Rechnung vorhandenen, mit inelastischer He-Streuung erhaltenen experimentellen Daten liegen. Für die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung findet man Ergebnisse der Rechnungen von Santini für Frequenzen bis zu 300 cm^{-1} bei Doak [106]. Dieser Arbeit wurde die in Abbildung 5.2 a) eingetragene Oberflächenmode mit einer Frequenz von ca. 250 cm^{-1} im $\bar{M}$ -Punkt entnommen. Für höhere Frequenzen, d.h. oberhalb 200 cm^{-1} für die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung und 300 cm^{-1} für die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, existieren BCM-Rechnungen nur für die $\bar{\Gamma}$, $\bar{M}$ und $\bar{K}$ -Punkte der Oberflächen-Brillouinzone [107]. Für Wellenvektoren innerhalb der Oberflächen-Brillouinzone liegen keine Rechnungen vor. Die in den Abbildungen 5.3 und 5.4 eingezeichneten Volumenbandkanten oberhalb 200 cm^{-1} sind Ergebnisse einer BCM-Rechnung für Si(111)H(1×1) von Miglio et al. [108].

Im Frequenzbereich der optischen Oberflächenphononen findet man in Abbildung 5.3 für $q_{\parallel} \geq 0.5 \bar{\Gamma}\bar{M}$ eine Mode bei ca. 220 cm^{-1} , die für kleinere Wellenvektoren entlang einer Volumenbandkante verläuft und sich in Richtung der Zonengrenze in die TA-LA Volumenbandlücke erstreckt. Die in den EELS-Spektren beobachteten Energieverluste um 200 cm^{-1} sind relativ intensitätsschwach und konnten nur selten deutlich aufgelöst werden (vgl. Abbildung 5.2 c)). Diese Mode entspricht vermutlich dem von Doak beobachteten schwachen optischen Band zwischen 200 und 250 cm^{-1} [118, 101]. In den in [106] gezeigten BCM-Rechnungen findet man in guter Übereinstimmung mit den EELS-Messungen eine schervertikale, vom LA Volumenband

abgeschälte Oberflächenmode mit einer Frequenz von 250 cm^{-1} im $\bar{M}$ -Punkt.

Aus den EELS-Daten wird nicht deutlich, ob diese Mode mit dem im $\bar{\Gamma}$ -Punkt beobachteten Verlust bei ca. 260 cm^{-1} verbunden ist.

Santini et al. [107] erhalten im $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine echte Oberflächenmode bei Frequenzen um 260 cm^{-1} , zwischen 240 und 350 cm^{-1} tritt aber ein Band von z-polarisierten Volumenphononen auf, die teilweise stark auf der As-Schicht lokalisiert sind. Der Verlust bei 260 cm^{-1} kann deshalb vermutlich einer Resonanz nahe der unteren Kante des z-polarisierten Volumenbands zugeordnet werden.

In $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung (siehe Abbildung 5.4) konnte die 260 cm^{-1} Mode vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt bis zu einem Wellenvektor $q_{\parallel} = 0.7\bar{\Gamma}\bar{K}$ in die Oberflächen-Brillouinzone hinein verfolgt werden. Zwischen $q_{\parallel} = 0.5\bar{\Gamma}\bar{K}$ und $q_{\parallel} = 0.7\bar{\Gamma}\bar{K}$ verläuft die Mode entlang der unteren Kante der ersten größeren Volumenbandlücke. In den BCM-Rechnungen [107] tritt in $\bar{K}$ eine Mode bei 240 cm^{-1} auf (Verrückungen der As-Ionen parallel zur Oberfläche und Auslenkungen des Substrats senkrecht zur Oberfläche), die vermutlich die Fortsetzung der experimentell beobachteten Mode in den $\bar{K}$ -Punkt ist.

Im Frequenzbereich oberhalb 300 cm^{-1} wurden in den EELS-Spektren zwei neue Oberflächenmoden mit Frequenzen von 355 und 520 cm^{-1} im $\bar{\Gamma}$ -Punkt gefunden, die von der Zonenmitte bis zu den Zonengrenzen bei $\bar{M}$ und $\bar{K}$ durch die gesamte Oberflächen-Brillouinzone verfolgt werden konnten. Beide Moden zeigen nur eine geringe Dispersion entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{K}$.

Die 355 cm^{-1} Mode verläuft in beiden Richtungen entlang der unteren Kante der Volumenbandlücke bei ca. 400 cm^{-1} . Die Frequenzen an den Zonengrenzen betragen 360 cm^{-1} in $\bar{M}$ und 340 cm^{-1} in $\bar{K}$. Im $\bar{\Gamma}$ -Punkt liegt diese Mode nahe der oberen Kante des z-polarisierten Volumenbands zwischen 240 und 350 cm^{-1} , das bereits oben diskutiert wurde. In den Rechnungen findet man im $\bar{M}$ -Punkt bei Frequenzen um 350 cm^{-1} schervertikale Resonanzen, denen die im Experiment beobachtete Mode zugewiesen werden kann. Im $\bar{K}$ -Punkt ergeben sich zwei Moden bei ca. 340 und 355 cm^{-1} mit Polarisationen senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche.

Die 355 cm^{-1} Mode wurde auch von Stuhlmann et al. [33] bei EELS-Messungen der Dispersion von Oberflächenphononen auf $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$ beobachtet. Das Auftreten dieser Mode ist also vermutlich eine intrinsische Eigenschaft der unrekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Fläche und hängt nicht mit dem durch die As-Atome induzierten Massendefekt zusammen. Im Gegensatz zu den hier an $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ aufgenommenen Dipolspektren, in denen der 355 cm^{-1} Verlust deutlich dominiert, wurde auf $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$ in spekulärer Geometrie kein Verlust bei $\approx 350\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die 355 cm^{-1} Mode besitzt also auf der Wasserstoff-terminierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche keinen Dipolcharakter. Die Abbildung 5.5 zeigt die an einer $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ -Probe aufgenommenen Winkelprofile des elastischen Strahls und der Verluste bei 355 und 520 cm^{-1} . Die Intensität des elastischen Strahls ist für einen Detektionswinkel von ca. 20° außerhalb der spekularen Richtung um ca. 2 Größenordnungen reduziert. Die Intensität des 355 cm^{-1} Verlusts verhält sich mit wachsendem außerspekularem Winkel analog zur Intensität des elastischen Strahls. Die 355 cm^{-1} Mode ist auf $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ also dipolaktiv. Diese Beobachtung kann mit Hilfe der Ergebnisse der BCM-Rechnungen von Santini leicht anschaulich erklärt werden. Die starke Lokalisierung der in den Rechnungen in diesem Frequenzbereich gefundenen z-polarisierten Moden auf den geladenen As-Atomen führt zu einem starken dynamischen Dipolmoment. Die Bewegung der As-Atome besteht bei diesen Moden im wesentlichen aus Biegeschwingungen der As-Si-Bindungen. Die Mode verliert ihre Dipolaktivität auf $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$, da hier die As-Atome durch im wesentlichen ungeladene Si-H-Einheiten ersetzt sind. Die Schwingung der starren Si-H-Gruppen gegen die darunterliegenden Si-Ebenen besitzt nur ein sehr kleines dynamisches Dipolmoment. Das Fehlen eines Massendefekts dieser Mode beim Übergang von $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$ zu $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ deutet auf eine im Vergleich zu den Si-SiH Kraftkonstanten verstärkte As-Si Bindung hin, die durch den Ladungstransfer zwischen Si und As erklärt werden könnte.

Die auf $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ beobachtete Dipolaktivität der 355 cm^{-1} Mode ist ein Beispiel für einen hier als Dekoration einer Oberflächenmode bezeichneten Effekt, bei

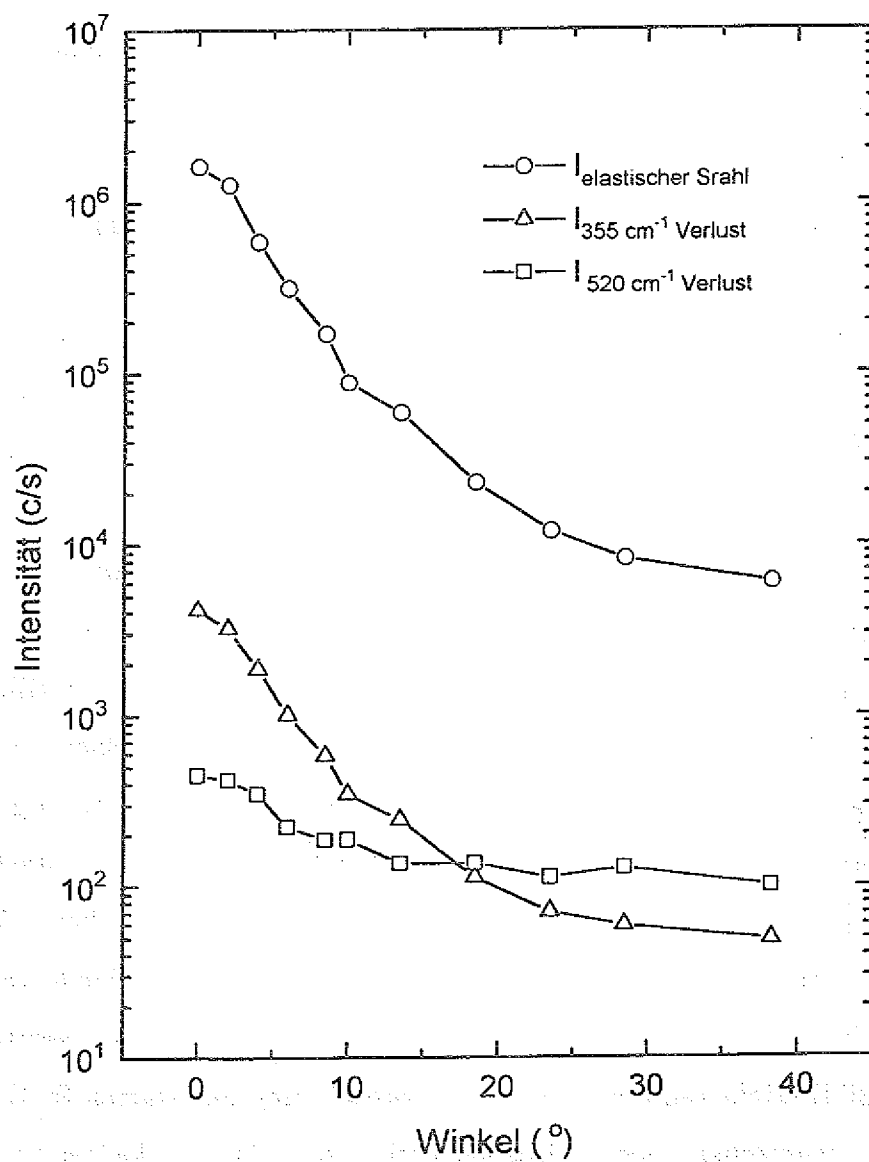


Abbildung 5.5: Winkelprofile des elastischen Strahls und der Verluste bei 355 und 520 cm^{-1} .

dem eine schwache nur durch Stoßstreuung anzuregende Mode durch Änderung der Oberflächenzusammensetzung dipolaktiv wird und dadurch als intensiver Verlust in spekulärer Geometrie auftritt.

Die Intensität des 520 cm^{-1} Verlusts wächst dagegen in Abbildung 5.5 bei Annäherung an die spekulare Richtung nur leicht an, die Anregung dieser Mode ist deshalb im wesentlichen auf Stoßstreuung zurückzuführen. Die 520 cm^{-1} Mode liegt in den Abbildungen 5.3 und 5.4 vollständig in den obersten Volumenbändern. An den Zonengrenzen findet man sowohl für $\bar{M}$ als auch für $\bar{K}$ eine Frequenz von ca. 490 cm^{-1} . Eine dispersionslose Mode mit ähnlichem Frequenzverlauf wurde auch auf $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$ gefunden [33], und dort der Lucas-Mode zugeordnet. Die Lucas-Mode ist eine TO-Mode, die von Lucas [109] ursprünglich für Ionenkristalle im $\bar{\Gamma}$ -Punkt vorhergesagt wurde, die aber auch in nicht-polaren Kristallen mit mehreren Atomen pro Einheitszelle auftritt. Im Gegensatz zur makroskopischen Rayleigh-Welle mit einer Eindringtiefe proportional zur Wellenlänge für kleine $q_{\parallel}$ ist die Lucas-Mode mikroskopischer Natur. Ihre Eindringtiefe in das Volumen ist auch für kleine Wellenlängen von der Größenordnung der Gitterkonstanten. BCM-Rechnungen der Oberflächenphononendispersion auf $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$ von Miglio et al. [108] sagen die Lucas-Mode unterhalb der in [33] gemessenen Werte in den Volumenbandlücken nahe $\bar{M}$ und $\bar{K}$ voraus. Die Verluste um 520 cm^{-1} auf $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ können vermutlich ebenfalls der Lucas-Mode zugeschrieben werden.

Moden zwischen 450 und 500 cm^{-1} sind für die $\text{Si}(111)$ -Fläche charakteristisch. Auf der $\text{Si}(111)(2 \times 1)$ Fläche wurde schon vor mehr als 20 Jahren ein optisches Oberflächenphonon im $\bar{\Gamma}$ -Punkt nachgewiesen [110]. Miglio et al. [111] interpretieren diese Mode in einer BCM-Rechnung für $\text{Si}(111)(2 \times 1)$ als eine vertikal polarisierte Schwingung von Atomen der zweiten Lage. Analog findet man in den BCM-Rechnungen für $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ in $\bar{M}$ und $\bar{K}$ z-polarisierte Schwingungen bei 460 und 470 cm^{-1} (Streckschwingungen zwischen erster und zweiter Si-Schicht bei unbewegten As-Atomen), die für die 520 cm^{-1} Mode in Betracht kommen könnten.

5.1.2 Zusammenfassung

Die Dispersionsrelationen $\omega(q_{\parallel})$ von Oberflächenphononen auf der Si(111)As(1×1)-Fläche wurde mit EELS für Wellenvektoren $q_{\parallel}$ entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtungen der Oberflächen-Brillouinzone untersucht und die Ergebnisse mit Modell-Rechnungen verglichen. Im Bereich der akustischen Oberflächenphononen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Rechnungen und den EELS-Messungen dieser Arbeit. Die Dispersion der Rayleigh-Welle und eine bei ca. 220 cm^{-1} in der TA-LA Volumenbandlücke beobachtete Oberflächenmode werden durch die Rechnungen gut reproduziert.

In den Messungen wurden zwei dispersionslose optische Moden mit Frequenzen um 350 und 500 cm^{-1} beobachtet. Beide Moden wurden ebenfalls in EELS-Messungen an Si(111)H(1×1) gefunden und sind deshalb vermutlich intrinsische Moden der Si(111)-Oberfläche.

Die 500 cm^{-1} Mode wird der Lucas-Mode zugewiesen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen auf Si(111)H(1×1) ist die 350 cm^{-1} Mode auf der Arsen-terminierten Fläche dipolaktiv. Die 350 cm^{-1} Linie ist in Dipolspektren auf Si(111)As(1×1) der dominierende Verlust. Für diesen Effekt wird der Begriff der Dekoration der Oberflächenmode durch die As-Atome eingeführt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen, die für den Bereich der optischen Oberflächenphononen nur für die $\bar{\Gamma}$, $\bar{K}$ und $\bar{M}$ -Punkte der Oberflächen-Brillouinzone vorliegen, erlauben eine qualitative Erklärung dieses Effektes.

Die Oberflächenphononen der Si(111)As(1×1)-Fläche wurden mit der EELS-Methode untersucht. Die Dispersionsrelationen $\omega(q_{\parallel})$ wurden entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtungen der Oberflächen-Brillouinzone gemessen. Die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen der Modellrechnungen verglichen. Im Bereich der akustischen Oberflächenphononen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Rechnungen und den EELS-Messungen dieser Arbeit. Die Dispersion der Rayleigh-Welle und eine bei ca. 220 cm^{-1} in der TA-LA Volumenbandlücke beobachtete Oberflächenmode werden durch die Rechnungen gut reproduziert. In den Messungen wurden zwei dispersionslose optische Moden mit Frequenzen um 350 und 500 cm^{-1} beobachtet. Beide Moden wurden ebenfalls in EELS-Messungen an Si(111)H(1×1) gefunden und sind deshalb vermutlich intrinsische Moden der Si(111)-Oberfläche. Die 500 cm^{-1} Mode wird der Lucas-Mode zugewiesen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen auf Si(111)H(1×1) ist die 350 cm^{-1} Mode auf der Arsen-terminierten Fläche dipolaktiv. Die 350 cm^{-1} Linie ist in Dipolspektren auf Si(111)As(1×1) der dominierende Verlust. Für diesen Effekt wird der Begriff der Dekoration der Oberflächenmode durch die As-Atome eingeführt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen, die für den Bereich der optischen Oberflächenphononen nur für die $\bar{\Gamma}$, $\bar{K}$ und $\bar{M}$ -Punkte der Oberflächen-Brillouinzone vorliegen, erlauben eine qualitative Erklärung dieses Effektes.

5.2 Oberflächenphononen auf Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)

Eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Rekonstruktion wird auf der Si(111) Oberfläche durch eine Reihe verschiedener Metalle induziert [112]. Die Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Fläche besteht aus 1/3 Monolage (ML) von Gallium-Adatomen (1 ML = $7.83 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$), in den dreizähligen T₄-Positionen direkt über den Siliziumatomen der oberen Hälfte der ersten Doppelschicht. Ein Strukturmodell der Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Fläche im Realraum und im reziproken Raum ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Jedes Adatom ist an drei Si-Oberflächenatome gebunden, so daß alle freien Valenzen der unrekonstruierten Fläche abgesättigt sind. Dieses Modell wurde durch eine Reihe theoretischer und experimenteller Arbeiten bestätigt [114, 115, 116, 113].

Schwingungsspektroskopische Experimente am System Ga/Si(111) wurden interessant, nachdem von Martinez et al. [117] in einer XSW-(x-ray standing wave)-Untersuchung ungewöhnlich große Schwingungsamplituden der Ga-Adatome bei hohen Temperaturen postuliert wurden. Martinez et al. fanden eine sich mit steigender Substrattemperatur oberhalb von 300 K stark verbereiternde Verteilung der vertikalen Positionen der Ga-Adatome relativ zu den Si(111)-Ebenen im Volumen, die extrem großen Amplituden der Schwingungen der Adatome senkrecht zum Substrat zugeschrieben und durch eine temperaturabhängige Schwächung der Ga-Substrat-Bindung (softening) erklärt wurde. Diese Erklärung stützt sich im wesentlichen auf eine Untersuchung der Oberflächendynamik der Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Fläche mit der Methode der inelastischen He-Streuung durch Doak [118]. Doak beobachtete eine dispersionslose optische Mode bei ca. 100 cm^{-1} , die der Ga-Adatomschwingung senkrecht zum Substrat zugeordnet wurde. Martinez et al. berechneten nun mit den von ihnen gemessenen Werten der mittleren quadratischen Verschiebung der Ga-Atome die Frequenz der vertikalen Ga-Schwingung für ein harmonisches Bindungspotential unter der Annahme, daß diese Mode hauptsächlich auf den Ga-Adatomen lokalisiert ist (Schwingung der Ga-Adatome gegen ein starres Substrat). Bei Raumtempe-

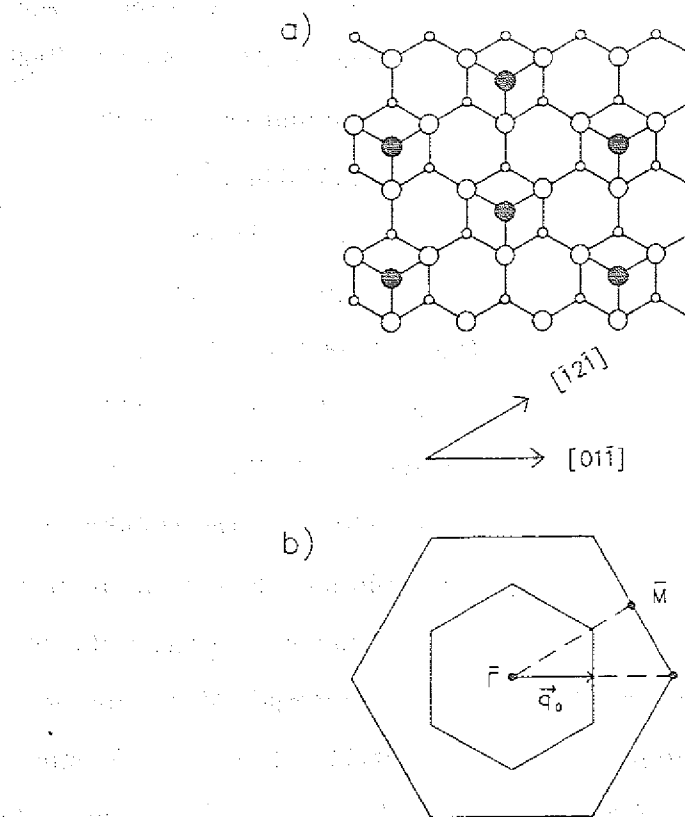


Abbildung 5.6: (a) Realraum-Strukturmodell der Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Fläche in Draufsicht. Große offene Kreise symbolisieren Si-Atome in der oberen Hälfte, kleine offene Kreise Si-Atome in der unteren Hälfte der ersten Doppelschicht, Ga-Atome sind durch ausgefüllte Kreise dargestellt. (b) Oberflächen-Brillouinzone der Si(111)(1×1) und der Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Fläche. Bei den außerspekularen Messungen wurden Wellenvektorüberträge in Richtung des Vektors $\vec{q}_0$ ($\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der Si(111)(1×1) Oberflächen-Brillouinzone) eingestellt.

ratur ergab sich in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen von Doak ein Wert von $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$. Für höhere Temperaturen wurde eine starke Abnahme der Frequenz der Adatomschwingung und damit der Ga-Substrat-Kraftkonstanten vorhergesagt.

In den He-Streuexperimenten von Doak wurden keine Moden oberhalb 100 cm^{-1} beobachtet. Bei den im Folgenden vorgestellten EELS-Messungen an $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ werden dagegen erstmals zusätzlich zur 100 cm^{-1} Schwingung Moden bei 200, 340, 480 und 550 cm^{-1} nachgewiesen.

Durch ab-initio-Rechnungen und durch Vergleich mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen der $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche [126, 120] kann gezeigt werden, daß die Ga-Adatomschwingung dem im Experiment bei 200 cm^{-1} beobachteten Energieverlust entspricht. Die bisher als Adatomschwingung interpretierte 100 cm^{-1} Mode enthält dagegen neben Auslenkungen des Ga-Adatoms auch erhebliche Beiträge von Si-Atomen nahe der Oberfläche, so daß die einfache Interpretation der XSW-Meßergebnisse durch Martinez et al. einer genaueren Überprüfung nicht standhält. Die ab-initio-Rechnungen zeigen keinen Hinweis auf die von Martinez et al. postulierte Schwächung der Ga-Bindung bei hohen Temperaturen.

5.2.1 Experimente

Die Präparation der $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche erfolgte nach der Methode von [114, 119] auf $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Substraten, die wie in Abschnitt 5.1 beschrieben hergestellt wurden. Die auf Raumtemperatur gehaltenen Proben wurden aus einer Effusionszelle bei einer Ofentemperatur von 1000°C mit Ga bedampft. Die Depositionsrates wurde mit einer Quarzwaage zu $\approx 0.1 \frac{\text{ML}}{\text{min}}$ bestimmt. Nach Deposition von ca. $1/3 \text{ ML}$ Ga und anschließendem Heizen der Probe bei 500°C wurde ein scharfes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ LEED-Bild beobachtet.

Abbildung 5.7 a) zeigt ein an einer so präparierten $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Probe bei Raumtemperatur mit einer Primärenergie von $E_0=6.5 \text{ eV}$ in spekularer Streugeome-

trie ($\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouinzone) aufgenommenes EELS-Spektrum. Die Halbwertsbreite des elastischen Strahls beträgt 30 cm^{-1} . Es treten deutliche Verluste bei $200, 340, 480$ und 550 cm^{-1} auf. Die breite Verluststruktur zwischen 800 und 1000 cm^{-1} entsteht durch Kohlenstoffverunreinigungen auf der Probenoberfläche (siehe Abschnitt 5.1.1). Daneben findet man eine Schulter bei ca. 100 cm^{-1} auf der hochenergetischen Flanke des elastischen Strahls. Bei 40 K Proben temperatur aufgenommene Spektren sind mit den Raumtemperaturspektren praktisch identisch.

Das Spektrum der Abbildung 5.7 b) wurde mit $E_0=15 \text{ eV}$ und bei einem Impulsübertrag $q_{\parallel} = 0.2q_0$ aufgenommen, q_0 ist dabei der Wellenvektor vom Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur zur Zonengrenze in $\text{Si}[01\bar{1}]$ -Richtung ($\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der (1×1) Oberflächen-Brillouinzone, siehe Abbildung 5.6 b)). Der Verlust bei $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ wird nun deutlich aufgelöst und der entsprechende Gewinnpeak erscheint auf der linken Seite des elastischen Strahls. Die bei 200 und 550 cm^{-1} in Abbildung 5.7 a) beobachteten Verluste können mit den für das Spektrum 5.7 b) gewählten Streubedingungen nicht nachgewiesen werden. Die Mode mit einer Frequenz von 480 cm^{-1} im $\bar{\Gamma}$ -Punkt findet man in Abbildung 5.7 b) bei $\approx 450 \text{ cm}^{-1}$, während der 340 cm^{-1} Verlust des Spektrums 5.7 a) unverschoben in Abbildung 5.7 b) auftritt.

Abbildung 5.8 zeigt die Dispersion der beobachteten Oberflächenphononen entlang der $\text{Si}[01\bar{1}]$ -Richtung der Oberflächen-Brillouinzone der $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche. Energieverlustspektren wurden mit verschiedenen Primärenergien zwischen 6.5 und 55 eV aufgenommen, klar aufgelöste Verluste wurden in die Dispersionskurven der Abbildung 5.9 übernommen. Alle Moden zeigen nur eine schwache Dispersion.

In EELS-Experimenten zur Dispersion der Oberflächenphononen auf $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ von Akavoor et al. [120] wurden fünf schwach dispergierende Moden mit Frequenzen von $130, 260, 340, 470$ und 560 cm^{-1} im $\bar{\Gamma}$ -Punkt gefunden. Da die strukturellen Eigenschaften der Al- und Ga-terminierten Flächen in den wesentlichen

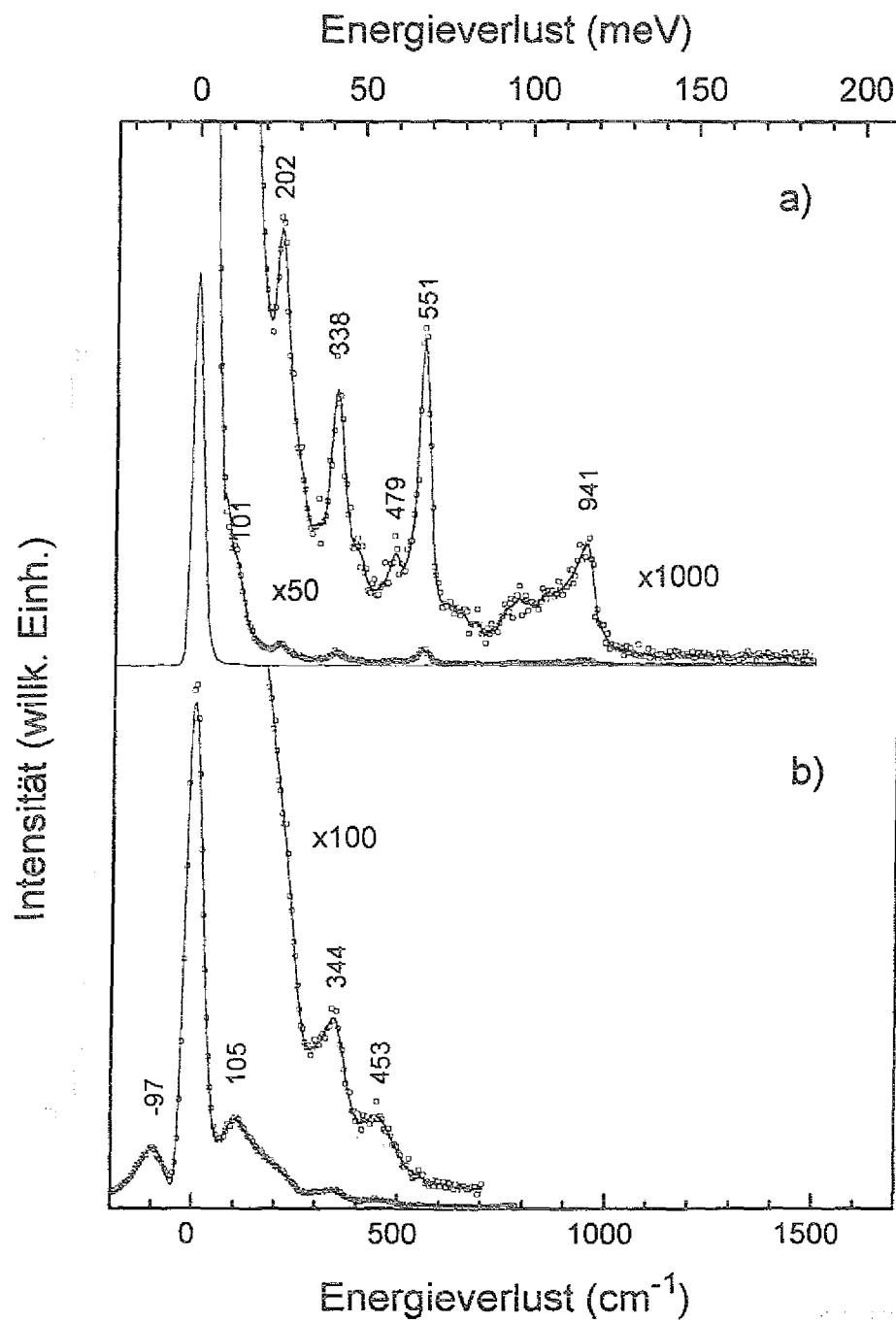


Abbildung 5.7: EELS-Spektren von Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$): (a) $q_{\parallel} = 0$ und (b) $q_{\parallel} = 0.2q_0$. Einzelheiten sind im Text beschrieben.

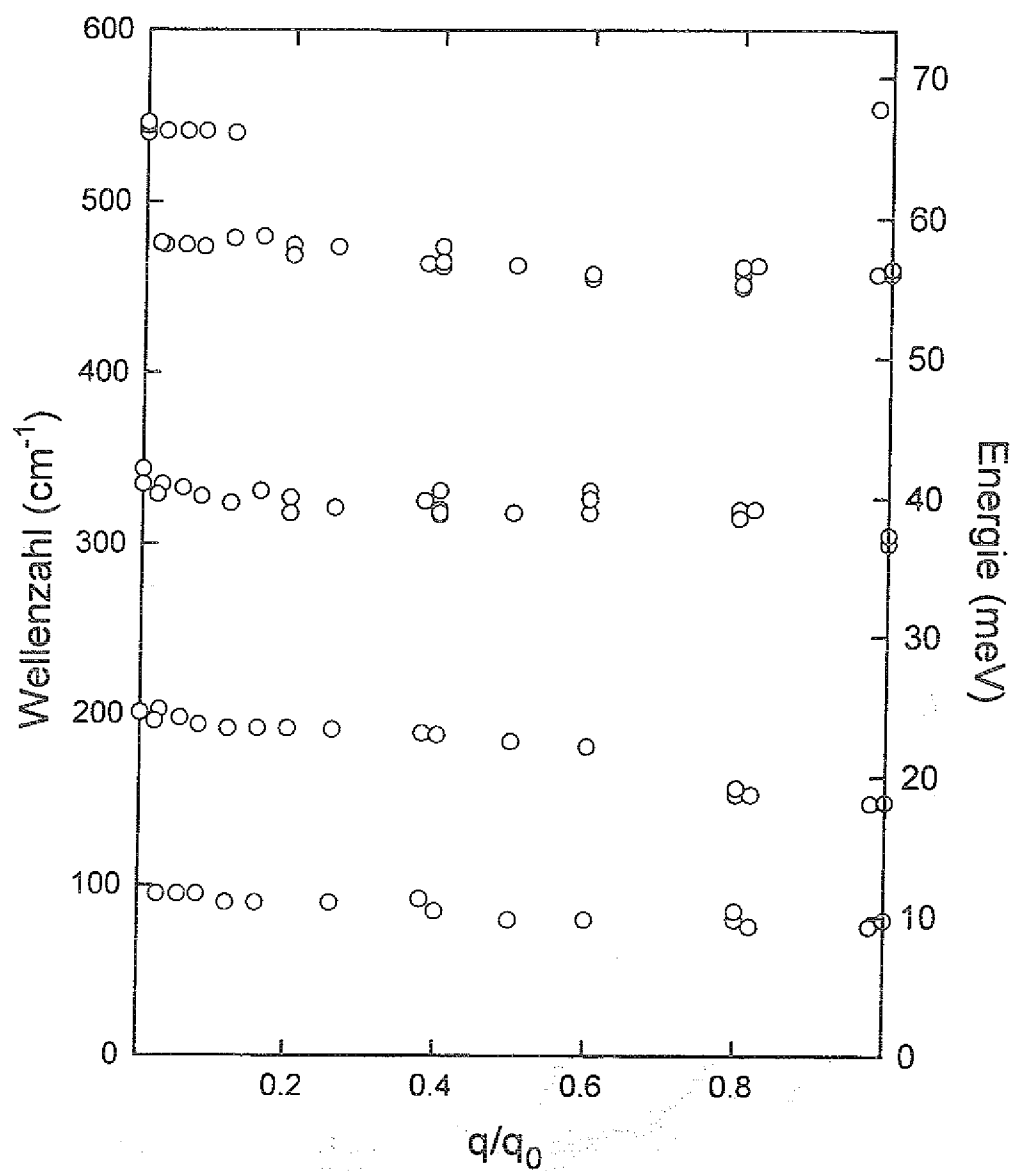


Abbildung 5.8: Dispersion der Oberflächenphononen auf Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) entlang der Si[011̄]-Richtung.

Punkten identisch sind, können die Ergebnisse von Akavoor et al. zu einer ersten Interpretation der bei den hier vorgestellten Untersuchungen erhaltenen Resultate herangezogen werden. Während die höherfrequenten Verluste auf beiden Flächen bei praktisch gleichen Frequenzen auftreten, zeigen die beiden Moden mit den niedrigsten Frequenzen (100 und 200 cm^{-1} für $\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ bzw. 130 und 260 cm^{-1} für die Al-terminierte Fläche) einen deutlichen Massendefekt. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß beide Moden große Adatom-Auslenkungen beeinhalteten.

Die 130 cm^{-1} Mode auf $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ wurde von Akavoor et al. als durch die Rekonstruktion zurückgefalteter Zweig des Rayleigh-Phonons identifiziert. Die in den hier gezeigten Messungen bei 100 cm^{-1} gefundene optische Mode kann in Analogie zur 130 cm^{-1} Mode der $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ Fläche also dem zurückgefalteten Zweig der Rayleigh-Welle zugeordnet werden. In der Oberflächen-Brillouinzone liegt für die $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche der zurückgefaltete Zweig der Rayleigh-Mode um ca. 30 cm^{-1} unter der entsprechenden Mode der $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche.

Auf dem akustischen Zweig der Rayleigh-Welle konnten keine Datenpunkte gefunden werden, da diese Verluste durch den intensiven diffus-elastischen Strahl verdeckt werden.

5.2.2 Theorie

Zur Bestimmung der interatomaren Kraftkonstanten im Bereich der Oberfläche wurden ab-initio-Berechnungen der elektronischen Gesamtenergie in einem Cluster-Modell durchgeführt. Bei diesem Ansatz wird die idealisiert unendlich ausgedehnte Probenoberfläche durch einige wenige Oberflächenatome modelliert. Diese Näherung beschreibt deshalb nur solche Phänomene zufriedenstellend, deren Verhalten im wesentlichen durch lokalisierte Bindungen bestimmt wird. Die schwache Dispersion der auf der $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche beobachteten Moden ist ein deutlicher Hinweis, daß die entsprechenden Schwingungen stark lokalisiert sind, so daß dieses System

vermutlich recht gut durch ein Cluster-Modell dargestellt werden kann.

Die elektronischen Gesamtenergien wurden im Rahmen der lokalen-Dichte-Näherung mit einem von J.E. Müller [121] entwickelten Programm berechnet. In diesen Rechnungen werden die Kohn-Sham-Gleichungen [122] unter Berücksichtigung der Austausch- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in der lokalen-Dichte-Näherung [123] mit lokalisierten Muffin-tin-Basisfunktionen gelöst, die s, p und d-Funktionen enthalten [124]. Die festgehaltenen kernnahen Elektronen wurden im Potential explizit berücksichtigt. Es ist anzumerken, daß die Ga-3d Elektronen einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Bindung des Ga-Adatoms liefern und deshalb explizit in den Rechnungen berücksichtigt werden müssen.

Zur Untersuchung der Ga-Si-Bindung wurde der in der Abbildung 5.9 a) dargestellte GaSi_{14} -Cluster benutzt.

In einem ersten Schritt wurden die Gleichgewichtspositionen der Atome A-D berechnet. Für die Höhe des Ga-Adatoms ergab sich ein Wert von $d = 1.54 \text{ \AA}$ über den unrelaxierten Positionen der Si-Atome in der oberen Hälfte der ersten Doppelschicht der Si(111)-Fläche. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem experimentellen Ergebnis von $1.49 \text{ \AA}$ überein [116]. In der relaxierten Geometrie sind die Si-Atome B um $0.05 \text{ \AA}$ nach außen verschoben, während Atom C bzgl. der Volumenpositionen um $0.15 \text{ \AA}$ nach unten relaxiert.

Die Bindungsenergie des Ga-Atoms wurde aus $E = E(\text{GaSi}_{14}) - E(\text{Si}_{14}) - E(\text{Ga})$ zu 3.6 eV bestimmt.

Die elektronische Ladungsdichtedifferenz $\Delta\rho = \rho(\text{GaSi}_{14}) - \rho(\text{Si}_{14}) - \rho(\text{Ga})$ (siehe Abbildung 5.9 b)) zeigt die bindenden ($(\Delta\rho > 0)$) und antibindenden ($(\Delta\rho < 0)$) Bereiche des Clusters. Man findet eine Anhäufung von Ladung (d.h. eine direkte Bindung) zwischen den Atomen A und B und zwischen A und C, die aus einem Orbitalüberlapp zwischen diesen Atomen resultiert. Das Auftreten einer Bindung zwischen den Atomen A und C zeigt, daß das einfache auf Valenzüberlegungen basierende Bild einer dreifachen Bindung des Ga-Adatoms an das Si-Substrat die realen Verhältnisse nur unvollständig beschreibt.

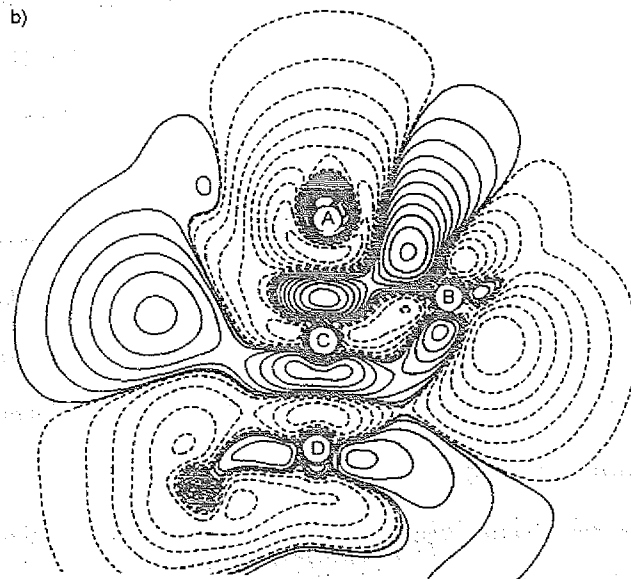
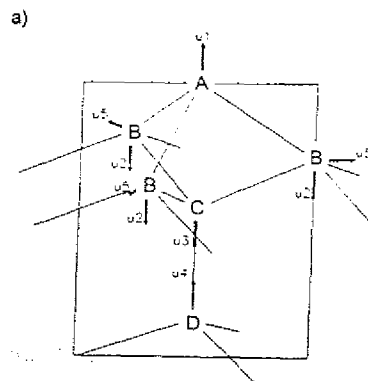


Abbildung 5.9: (a) Der in den LDA-Rechnungen untersuchte Si_{14}Ga -Cluster. Das Ga-Atom befindet sich in der Position A. Die Atome B, C, D und die Außenatome des Clusters sind Siliziumatome. (b) Ladungsdichtedifferenz $\Delta\rho$ in der in (a) gekennzeichneten Ebene, die die Atome A, C, D, und ein Atom des Typs B enthält. Die Linien konstanter Ladungsdichte sind für $\Delta\rho > 0$ durchgezogen und für $\Delta\rho < 0$ strichliert in Einheiten von $n^2 \times 0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, für $n = 1, \dots, 10$ dargestellt.

$k_{ij}[\text{a.u.}]$	1	2	3	4	5
1	0.087	0.22	0.029	-0.001	0.013
2		0.105	-0.041	0.002	0.030
3			0.208	0.115	0.064
4				0.155	0.003
5					0.283

Tabelle 5.1: Kraftkonstantenmatrix in atomaren Einheiten ($1 \text{ a.u.} = 1.56 \times 10^6 \text{ dyn/cm}$).

Die Stärke der Bindung zwischen zwei Atomen I und J läßt sich durch eine Bestimmung des Orbitalüberlapps (genauer einer Bestimmung der Bindungsladungen $Q_{I,J}$) abschätzen. Mit einer im verwendeten Programm implementierten Routine zur Analyse der Besetzungszahlen [125] ergaben sich für die Bindungsladungen: $Q_{A,B}=0.27 \text{ e}$ und $Q_{A,C}=0.13 \text{ e}$. Diese Bindungen sind also deutlich schwächer als die Volumen-Si-Si-Bindungen mit $Q_{I,J} \approx 1.0 \text{ e}$.

Um das Ga-Atom erkennt man in Abbildung 5.9 b) eine Ladungsverarmung. Durch die Ausbildung der Ga-Substrat-Bindungen wird Ladung vom Adatom zur Oberfläche transferiert. Außerdem wird durch die Ga-Substrat-Bindung die Stärke der B-C Bindungen auf $Q_{B,C}=0.60 \text{ e}$ reduziert, in Abbildung 5.9 b) zeigt sich eine deutliche Ladungsverarmung zwischen den Atomen A und C.

Um den Formalismus der Gitterdynamik anwenden zu können, wurde die elektronische Gesamtenergie des Clusters in Abhängigkeit von den Verschiebungen der Atome A-D aus ihren Gleichgewichtslagen entlang der 5 in Abbildung 5.9 a) definierten Freiheitsgrade $u_i, i = 1, \dots, 5$ bestimmt.

Den berechneten Gesamtenergiekurven wurde die Beziehung

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} u_i u_j, \quad (5.1)$$

(harmonische Näherung) angepaßt. Die so berechnete Matrix der Kraftkonstanten ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

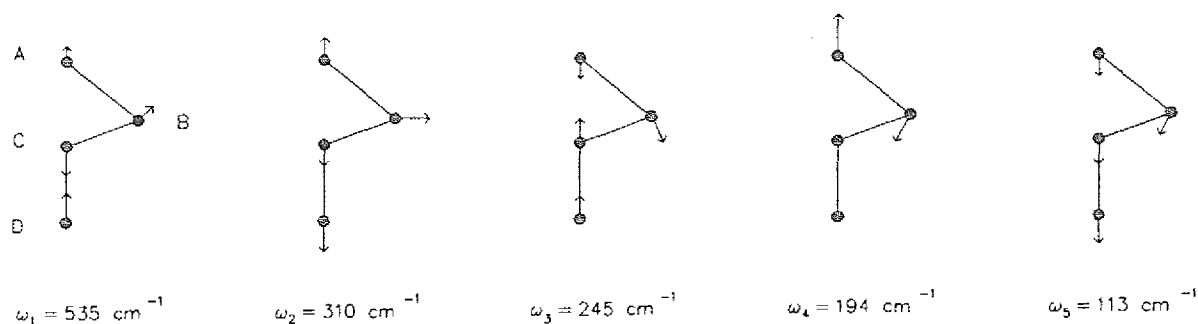


Abbildung 5.10: Eigenfrequenzen und schematische Darstellung der Auslenkungsmuster der Eigenschwingungen des GaSi_{14} Clusters der Abbildung 5.9 a).

Zur Berechnung der Eigenmoden des Clusters wurde die dynamische Matrix $\mathbf{D}$ nach

$$D_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{\sqrt{M_i M_j}},$$

mit $M_1 = M_{\text{Ga}}$, $M_2 = M_5 = 3M_{\text{Si}}$ und $M_3 = M_4 = M_{\text{Si}}$ aufgestellt und diagonalisiert.

Man erhält Eigenfrequenzen ω_α und Eigenvektoren $\vec{\chi}_\alpha = (u_1, \dots, u_5)$ mit $\alpha = 1, \dots, 5$, die in Abbildung 5.10 gezeigt sind. Zur deutlicheren Darstellung sind in der Abbildung 5.10 die die atomaren Auslenkungen darstellenden Pfeile nicht maßstäblich gezeichnet.

Die mit 535 cm^{-1} hochfrequenteste Mode in den Rechnungen ist die Streckschwingung zwischen den Si-Atomen C und D. Sie kann dem experimentellen Verlust bei 550 cm^{-1} zugeordnet werden. Diese Mode wurde für die $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche bereits von Northrup [126] berechnet. Für die Al-terminierte Fläche liegt diese Frequenz nach den Rechnungen von Northrup bei 556 cm^{-1} , der entsprechende Eigenvektor (mit geringem Gewicht auf den Adatom) ist dem hier berechneten Auslenkungsmuster sehr ähnlich. Die Frequenz dieser Mode sollte aufgrund des geringen Adatombeitrags praktisch unabhängig von der Adatommasse sein. Ein Vergleich der Messungen für $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ in Abbildung 5.7 a) mit den Ergebnissen von Akavoor et al. für $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, in denen die C-D-Streckschwingung bei 560 cm^{-1} gefunden wurde, bestätigt diese Aussage.

Daum et al. [127] fanden für ein auf Si(111) adsorbiertes Si-Atom eine analoge Mode bei 575 cm^{-1} . Die hohe Frequenz der C-D-Streckschwingung im Fall eines Si-Adatoms wurde durch eine fünffache Koordination des Atoms C aufgrund einer direkten Bindung zwischen dem Adatom und Atom C erklärt. Bei der vertikalen Bewegung des Atoms C wird dann gleichzeitig mit der Dehnung der Bindung C-D die Bindung A-C gestaucht, so daß sich im Vergleich zu vierfach koordinierten Si-Atomen, bei denen nur eine Bindung gedehnt wird, eine erheblich größere Kraftkonstante ergibt.

Für ein Ga-Adatom ist die A-C-Bindung zwar schwächer als für ein Si-Adatom, sie ist aber doch deutlich in Abbildung 5.9 b) zu erkennen.

Für einen analog zur Abbildung 5.9 a) aufgebauten Cluster ohne Adatom (Si_{14}) ergibt sich für die C-D-Streckschwingung eine Frequenz von 460 cm^{-1} . Damit kann der im Experiment gefundene 480 cm^{-1} Verlust vermutlich Streckschwingungen zwischen Si-Atomen unterhalb freier T_4 -Positionen der $\text{Si}(111)\text{Ga}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.6 a)).

Nach diesen Überlegungen sollte das Auftreten zweier hochfrequenter Moden bei 480 und $\approx 550\text{ cm}^{-1}$ eine intrinsische Eigenschaft der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion sein. Dagegen findet man auf (1×1) Systemen einen einzelnen Adsorbat-abhängigen hochfrequenten Verlust. Für $\text{Si}(111)\text{H}(1 \times 1)$ [33] und $\text{Si}(111)\text{As}(1 \times 1)$ in Abschnitt 5.1 dieser Arbeit wurde diese Mode bei 550 bzw. 520 cm^{-1} beobachtet.

Die 310 cm^{-1} Mode ist eine Atmungsbewegung eines aus dem Ga-Adatom und den vier benachbarten Si-Atomen der Typen B und C gebildeten Clusters. Die Mode beinhaltet eine deutliche Streckung der Bindung C-D. Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen ist, wird das Atom D bei dieser Schwingung stark ausgelenkt, seine Bewegung folgt der des darüberliegenden Atoms C. Diese Mode kann dem Verlust bei 340 cm^{-1} zugeordnet werden. Diese Zuordnung findet man bereits in der Arbeit von Akavoor et al [120].

Die in den Rechnungen bei 245 cm^{-1} gefundene Mode, bei der nur Biegekräfte in der Si-Doppelschicht wirksam sind, wird im Experiment nicht beobachtet. Vermutlich

ist diese Mode ein Artefakt des verwendeten Cluster-Modells.

Die vertikale Ga-Schwingung tritt in den Rechnungen bei 194 cm^{-1} auf und kann dem 200 cm^{-1} Verlust in Abbildung 5.7 a) zugeordnet werden. Die Adatomschwingung, die Biegungen und Streckungen der drei A-B-Bindungen enthält, wurde von Northrup für die $\text{Si}(111)\text{Al}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Fläche bei 266 cm^{-1} vorhergesagt [126]. Die um ca. 60 cm^{-1} unterschiedlichen Frequenzen dieser Mode auf der Ga- bzw. Al-terminierten Fläche können zum großen Teil durch die unterschiedlichen Adatommassen erklärt werden. Der von Northrup für diese Mode berechnete Eigenvektor ist deutlich von dem hier berechneten Auslenkungsmuster verschieden: Auf der Al-terminierten Fläche schwingt das Adatom praktisch entkoppelt vom Substrat, während den Si-Atomen B auf der Ga-terminierten Fläche durch das schwere Adatom eine deutliche Auslenkung aufgeprägt wird.

Der 113 cm^{-1} Mode ist eine kollektive Bewegung der Atome A, B, C und D gegen die rückstellenden Biegekräfte der Bindungen mit den umgebenden Atomen. Diese Bewegung entspricht der in einem senkrecht zur Oberfläche polarisierten optischen Phonon. Die Zuweisung des 100 cm^{-1} Verlusts zu dem zurückgefalteten Zweig der Rayleigh-Welle in Abschnitt 5.2.1 ist also plausibel. Die Verschiebung dieser Mode zu um ca. 30 cm^{-1} niedrigeren Frequenzen gegenüber der Al-terminierten Fläche, kann vermutlich analog zur Verschiebung der Adatomschwingung durch die unterschiedlichen Adatommassen erklärt werden.

5.2.3 Diskussion

Abbildung 5.11 zeigt eine Darstellung der Änderung der potentiellen Energie in Abhängigkeit von den Normalkoordinaten der 100 und 200 cm^{-1} Moden. Werte der Normalkoordinaten gleich Null entsprechen der Gleichgewichtsgeometrie des Clusters.

Durch horizontale Linien sind die jeweiligen Niveaus der ersten angeregten Zustände angedeutet, die bei endlichen Temperaturen besetzt werden. Die harmonischen Nähe-

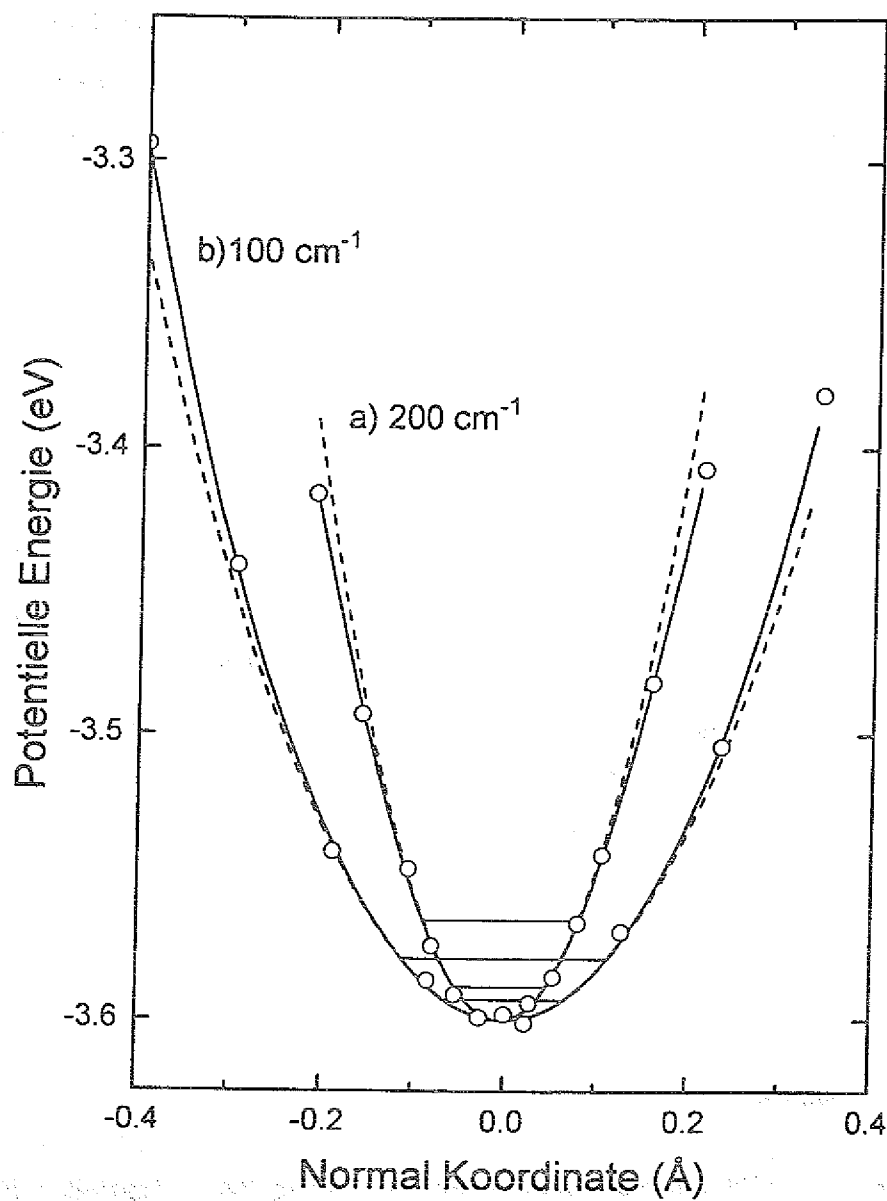


Abbildung 5.11: Änderung des Potentials entlang der Normalkoordinaten der Moden bei (a) 200 und (b) 100 cm^{-1} .

rungen an die berechneten Potentialkurven sind als strichlierte Linien dargestellt. Die Potentiale der Abbildung 5.11 verlaufen für positive und negative Auslenkungen praktisch symmetrisch. Das bedeutet, daß sich die Gleichgewichtspositionen der Atome bei diesen Schwingungen mit steigender Temperatur nicht verändern. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Resultaten der Messungen von Martinez et al. [117] überein, in denen bei 830 K Proben temperatur eine im Vergleich zu Raumtemperaturmessungen unveränderte mittlere Position der Ga-Adatome gefunden wurde.

Die Amplitude $u_{\alpha,n}$ im n -ten angeregten Zustand der Eigenmode α ergibt sich näherungsweise aus der halben Breite der Potentialkurve bei der Energie $\omega_{\alpha,n}$ des angeregten Zustands. Bei endlichen Temperaturen kann die mittlere quadratische Amplitude der Mode α nach

$$\langle u_{\alpha}^2 \rangle = \frac{\sum_n u_{\alpha,n}^2 e^{-\omega_{\alpha,n}/kT}}{\sum_n e^{-\omega_{\alpha,n}/kT}} \quad (5.2)$$

bestimmt werden. Zur Auslenkung des Ga-Adatoms tragen alle Eigenmoden bei, sie ergibt sich aus

$$\langle u_1^2 \rangle = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha,1}^2 \langle u_{\alpha}^2 \rangle. \quad (5.3)$$

Eine Betrachtung der berechneten Eigenvektoren zeigt, daß im vorliegenden Fall nur die 100 und 200 cm^{-1} Moden größere Beiträge liefern. $\langle u_1^2 \rangle$ wurde gemäß Gleichung 5.3 abgeschätzt, indem die ersten 10 Terme der Reihen in Beziehung 5.2 aus den Potentialkurven der Abbildung 5.11 bestimmt und durch Summation die mittleren Quadrate der Normalkoordinaten der 100 und 200 cm^{-1} Moden berechnet wurden.

Bei 300 K erhält man eine mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_1^2 \rangle$ des Ga-Adatoms von 0.013 $\text{\AA}^2$, für 800 K Proben temperatur ergibt sich $\langle u_1^2 \rangle = 0.021 \text{ \AA}^2$.

Diese berechneten Werte können mit den Meßergebnissen von Martinez et al. verglichen werden. Martinez et al. berechnen aus der gemessene Verteilung der Ga-Adtompositionen Amplituden von 0.1 $\text{\AA}$ bei 300 K (in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der hier vorgestellten Rechnungen) und von 0.47 $\text{\AA}$ bei 830 K. Der letzte Wert ist offensichtlich im Vergleich zum berechneten Wert sehr groß.

Eine Erklärung für die in den XSW-Messungen beobachtete breite Verteilung der Ga-Adatompositionen ist auf der Basis der hier gewonnenen Resultate schwierig. Die Rechnungen zeigen im Gegensatz zu den Vorhersagen von Martinez et al. keine auffälligen Anomalitäten der Ga-Substrat-Bindung. Eventuell würde eine Berücksichtigung des Beitrags des Rayleigh-Phonons in Gleichung 5.3 zu einer besseren Übereinstimmung mit den XSW-Resultaten bei hohen Temperaturen führen. Im Cluster-Modell tritt das Rayleigh-Phonon allerdings naturgemäß nicht auf. Berücksichtigt man die zum Teil erheblichen Auslenkungen der Si-Substratatome in den hier gefundenenen Moden ist aber klar, daß die einfache von Martinez gegebene Interpretation der XSW-Meßergebnisse als extrem große Amplituden der Ga-Adatomschwingungen nicht korrekt ist.

5.2.4 Zusammenfassung

Die Oberflächenphononen der Si(111)Ga($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Fläche wurden mit Elektronenenergieverlustspektroskopie und durch ab-initio Cluster-Rechnungen untersucht. Energieverluste bei 100, 200, 340, 480 und 550 cm^{-1} wurden mit Hilfe der Cluster-Rechnungen und durch Vergleich mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen von EELS-Messungen an Si(111)Al($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) als der zurückgefaltete Zweig der Rayleigh-Welle, die Ga-Adatomschwingung, eine Atmungsbewegung eines GaSi₄-Clusters und zwei verschiedene Si-Si-Streckschwingungen identifiziert.

Die Dispersion der verschiedenen Moden in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der (1×1)-Oberflächen-Brillouinzone ist schwach.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen kürzlich vorgestellter Messungen, die ungewöhnlich große Amplituden der Adatomschwingungen in diesem System postulieren, wurden in der hier diskutierten Untersuchung keine Besonderheiten der Ga-Si(111)-Bindung festgestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Ibach, D.L. Mills; Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press (1982)
- [2] H. Ibach; Electron Energy Loss Spectrometers – The technology of high performance, Springer series in optical sciences 86, Springer Verlag (1991)
- [3] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach; Surf. Sci. 123 (1982) 1
- [4] J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher; J. Vac. Sci. Technol. 17(1) (1980) 144
- [5] G.B. Fisher, B.A. Sexton, J.L. Gland; Surf. Sci. 95 (1980) 587
- [6] D.A. Outka, J. Stöhr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon, R.J. Madix; Phys. Rev. B 35(8) (1987) 4119
- [7] A.M. Lahee, R.J. Blake, W. Allison; Surf. Sci. 151 (1985) L153
- [8] G.L. Kellog; Phys. Rev. Lett. 35 (1985) 2168
- [9] M.S. Daw; Surf. Sci. 166 (1986) L166
- [10] S. Foiles; Surf. Sci. 191 (1987) L779
- [11] Y. Ohno, T. Matsushima; Surf. Sci. 241 (1991) 47
- [12] N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug, H.P. Bonzel; Surf. Sci. 166 (1986) 206
- [13] J. Fusy, R. Ducros; Surf. Sci. 214 (1989) 337

- [14] R. Ducros, J. Fusy; Appl. Surf. Sci. 44(1) (1990) 59
- [15] K.C. Prince, K. Dückers, K. Horn, V. Chab; Surf. Sci. 200 (1988) L451
- [16] R. Ducros, R.P. Merrill; Surf. Sci. 55 (1976) 227
- [17] M. Wilf, P.T. Dawson; Surf. Sci. 65 (1977) 399
- [18] L. Vaska; Acc. Chem. Res. 9 (1976) 175
- [19] R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo; Chem. Rev. 79(2) (1979) 139
- [20] H. Huber, W. Klotzbücher, G.A. Ozin, A. von der Voet;
Can. J. Chem. 51 (1973) 2722
- [21] C.H.L. Goodman, M.V. Pessa; J. Appl. Phys. 60(3), R65 (1986)
- [22] F. Lee, A.L. Backman, R. Lin, T.R. Gow, R.I. Masel; Surf. Sci. 216, 173 (1989)
- [23] T.R. Gow, F. Lee, R. Lin, A.L. Backman, R.I. Masel; Vacuum 41(4-6), 951 (1990)
- [24] R. Lin, T.R. Gow, A.L. Backman, L.A. Caldwell, F. Lee, R.I. Masel; J. Vac. Sci. Technol. B7(4), 725 (1989)
- [25] M.A. Rueter, J.M. Vohs; Surf. Sci. 262, 42 (1992)
- [26] A.C. Dillon, M.B. Robinson, M.Y. Han, S.M. George; J. Electrochem. Soc. 139(2), 537 (1992)
- [27] P.A. Coon, M.L. Wise, A.C. Dillon, M.B. Robinson, S.M. George; J. Vac. Sci. Technol. B 10(1), 221 (1992)
- [28] P.A. Coon, M.L. Wise, S.M. George; J. Chem. Phys. 98(9), 7485 (1993)
- [29] P.A. Coon, M.L. Wise, Z.H. Walker, S.M. George; Surf. Sci. 291, 337 (1993)

- [30] Y.J. Chabal, P. Dumas, P. Guyot-Sionnest, G.S. Higashi; Surf. Sci. 242, 524 (1991)
- [31] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari; Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990)
- [32] P. Dumas, Y. Chabal; Chem. Phys. Lett. 181, 537 (1991)
- [33] Ch. Stuhlmann, G. Bogdanyi, H. Ibach; Phys. Rev. B45, 6786 (1992)
- [34] P. Dumas, Y. Chabal; J. Vac. Sci. Technol. A10(4), 2160 (1992)
- [35] P. Dumas, Y. Chabal, P. Jakob; Surf.Sci. 269/270, 867 (1992)
- [36] H. Matsuura, K. Ohno, T. Sato, H. Murata; J. Molec. Struct. 52, 13 (1979)
- [37] K.M. MacKay, R. Watt; Spectrochimica Acta 23A, 2716 (1967)
- [38] A.L. Smith, Spectrochimica Acta 16, 87 (1960)
- [39] J.A. Schaefer, F. Stucki, D.J. Frankel, W. Göpel, G. J. Lapeyre; J. Vac. Sci. Technol. B2(3),359 (1984)
- [40] H. Ibach, H. D. Bruchmann, H. Wagner; Appl. Phys. A29, 113 (1982)
- [41] U. Backes, H. Ibach; Sol. State Comm. 40, 575 (1981)
- [42] B. N. J. Persson, J. E. Demuth, Phys. Rev. B30, 5968 (1984)
- [43] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, M. Nishijima; J. Chem. Phys. 87(12), 7332 (1987)
- [44] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, M. Nishijima; Sol. State Comm. 60(10), 801 (1986)
- [45] F. Boszo, J.T. Yates, W.J. Choyke, L. Muehlhoff; J. Appl. Phys.57(8), 2771 (1985)

- [46] H. Hirayama, C. Sasaoka, T. Tatsumi, Y. Ohishita; Appl. Phys. Lett. 54(2), 126 (1989)
- [47] M. Dayan; Surf. Sci. 149, L33 (1985)
- [48] A.L. Smith, J. Chem. Phys. 21, 1997 (1953)
- [49] J.A. Yarmoff, D.K.Shuh, T.D. Durbin, C.W. Lo, D.A. Lapiano-Smith, F.R. McFeely, F.J. Himpsel; J. Vac. Sci. Technol. A10(4), 2303 (1992)
- [50] L.J. Whitman, S.A. Joyce, J.A. Yarmoff, F.R. McFeely, L.I. Terminello; Surf. Sci. 232, 297 (1990)
- [51] A. Förster, H. Lüth; J. Vac. Sci. Technol. B7(4), 720 (1989)
- [52] R.B. Jackman, H. Ebert, J.S. Frood; Surf. Sci. 176, 183 (1986)
- [53] P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler, S.M. George; Surf. Sci. 249, 92 (1991)
- [54] P.Y. Dusauroy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques; Acts. Cryst. B27, 1209 (1971)
- [55] U. Birkholz, J. Schelm; Phys. Stat. Sol. 27, 413 (1968)
- [56] N.E. Christensen; Phys. Rev. B42, 7148 (1990)
- [57] A.A. Lucas, M. Sunjic; Phys. Rev. Lett. 26, 229 (1971)
- [58] E. Evans, D.L. Mills; Phys. Rev. B 5, 4126 (1972)
- [59] E. Evans, D.L. Mills; Phys. Rev. B 7, 853 (1973)
- [60] A.A. Lucas, M. Sunjic; Prog. Surf. Sci. 2, 72 (1972)
- [61] Ph. Lambin, J.P. Vigneron, A.A. Lucas; Phys. Rev. B 32, 8203 (1985)
- [62] Ph. Lambin, J.P. Vigneron, A.A. Lucas; Comp. Phys. Comm. 60, 351 (1990)
- [63] Ph. Lambin, J.P. Vigneron, A.A. Lucas, P.A. Thiry, M. Liehr, J.J. Pireaux, R. Caudano, T.J. Kuech; Phys. Rev. Lett. 56, 1842 (1986)

- [64] M. Liehr, J.J. Pireaux, R. Caudano; Phys. Rev. B 34, 7471 (1986)
- [65] Ph. Lambin, P. Senet, A.A. Lucas; Phys. Rev. B 44, 6416 (1991)
- [66] J.R. Waldrop, R.W. Grant,; J. Vac. Sci. Technol. A1, 1553 (1983)
- [67] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn; Surf. Interface Anal. 11, 577 (1988)
- [68] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn; J. Vac. Sci. Technol. A8, 2213 (1990)
- [69] X. Wallart, H.S. Zeng, J. P. Nys, G. Dalmai; Appl. Surf. Sci. 56-58, 427 (1992)
- [70] M.A. Nicolet, S.S. Lau; VLSI Electronic Microstructure Devices Vol.6, Academic Press (1983)
- [71] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, J.E. Mahan; Appl. Surf. Sci. 56-58, 382 (1992)
 N. Cherief, R. Cinti, M. DeCrescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan, J.Y. Veuil-
 len; Appl. Surf. Sci. 41/42, 241 (1989)
 N. Cherief, C. D'Anterrosches, R. Cinti, T.A. Nguyen Tan, J. Derrien; Appl.
 Phys. Lett. 55, 1671 (1889)
- [72] S. Lagomarsino, F. Scarinci, G. Savelli, C. Giannini, P. Castrucci, M.G. Grimaldi; J. Appl. Phys. 71, 1224 (1992)
- [73] W. Raunau, H. Niehus, Th. Schilling, G. Comsa; Surf. Sci. 286, 203 (1993)
- [74] U. Birkholz, J. Nägele; Phys. Stat. Sol. 39, 197 (1970)
- [75] U. Birkholz, J. Schelm; Phys. Stat. Sol. 34, K177 (1969)
- [76] U. Birkholz, A. Frühauf; Phys. Stat. Sol. 34, K181 (1969)
- [77] G. Waldecker, H. Meinold, U. Birkholz; Phys. Stat. Sol. A15, 143 (1973)
- [78] C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, R. Nesper; J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990)

- [79] M. Lefki, P. Muret, N. Cherief, R. Cinti; J. Appl. Phys. 69, 352 (1991)
- [80] R. Fuchs, K.L. Kliewer; Phys. Rev. 140, A2076 (1965)
- [81] K.L. Kliewer, R. Fuchs; Phys. Rev. 144, 495 (1966)
K.L. Kliewer, R. Fuchs; Phys. Rev. 150, 573 (1966)
- [82] U. Birkholz, H. Finkenrath, J. Nägele, N. Uhle; Phys. Stat. Sol. 30, K81 (1968)
- [83] A. Borghesi, A. Biaggi, A. Stella, G. Guizetti, F. Nava, G. Santoro in Proceedings of the 20th International Conference on the Physics of Semiconductors, Hrsg. E.M. Anastassakis, J.D. Joannopoulos, World Scientific, 1990
- [84] J. de la Figuera, A.L. Vasquez de Praga, J. Alvarez, J. Ibanez, C. Ocal, R. Miranda; Surf. Sci. 264, 45 (1992)
- [85] M. Liehr, P.A. Thiery, J. J. Pireaux, R. Caudano; Phys. Rev. B. 34, 7471 (1986)
- [86] R. Dingle in Festkörperprobleme XV, Pergamon/ Vieweg, Braunschweig 1975
- [87] S.P. Kowalczyk, D.L. Miller, J.R. Waldrop, P.G. Newman, R.W. Grant; J. Vac. Sci. Technol. 19, 255 (1981)
- [88] I.M. Vitomirov, A. Raisanen, A.C. Finnefrock, R.E. Viturro, L.J. Brillson, P.D. Kirchner, G.D. Petti, J.M. Woodall; Phys. Rev. B 46, 13293 (1992)
- [89] W. Chen, M. Dumas, A. Kahn; J. Vac. Sci. Technol. B 10, 1886 (1992)
- [90] R. Duszak, C.J. Palmstrom, L.T. Florez, Y.-N. Yang, J.H. Weaver; J. Vac. Sci. Technol. B10, 1891 (1992)
- [91] D.E. Aspnes, Properties of Gallium Arsenide in EMIS Datareview Series No.2; Institute of Electrical Engineers, London (1990)
- [92] Yia-Chung Chng, D.E. Aspnes; Phys. Rev. B 41, 12002 (1990)

- [93] M. Wassmeier, I. Kamiya, D.E. Aspnes, L.T. Florez, J.P. Harbison, P.M. Petroff; J. Vac. Sci. Technol. B 9, 2263 (1991)
- [94] D. Mao, M. Santos, M. Shayegan, A. Kahn, G. LeLay, Y. Hwu, G. Magaritondo, L.T. Florez, J.p. Harbison; Phys. Rev. B 45, 1273 (1992)
- [95] J.R. Patel, J.A. Golovchenko, P.E. Freeland, H.-J. Grossmann; Phys. Rev.B 36,7715 (1988)
- [96] R.S. Becker, B.S. Schwarzentruher, J.S. Vickers, M.S. Hybertsen, S.G. Louie; Phys.Rev.Lett. 60,116 (1988)
- [97] R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, R.Z. Bachrach, J.E. Northrup; Phys. Rev. Lett. 55,533 (1985)
- [98] M.A. Olmstead, R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, R.Z. Bachrach; Phys. Rev. B 34,6041 (1986)
- [99] R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, M.A. Olmstead, R.Z. Bachrach; Phys. Rev. B 35,3945 (1987)
- [100] R.B. Doak; J. Vac. Sci. Technol. B7,1252 (1989)
- [101] R.B. Doak, D.B. Nguyen; Phys. Rev. B 41,3578 (1990)
- [102] D.C. Morse, E.J. Mele; Phys. Rev. B 40, 3465 (1989)
- [103] P. Santini, P. Ruggerone, L. Miglio, R.B. Doak; Phys. Rev. B 46, 9865 (1992)
- [104] W. Weber; Phys. Rev. B15, 4789 (1977)
- [105] G.P. Alldredge, R.E. Allen, F.W. de Wette; Phys. Rev. B 4,1682 (1971)
- [106] R.B. Doak; J. of Electr. Spectr. and rel. Phenomena 54/55, 281 (1990)
- [107] P. Santini, private Mitteilung (bisher unveröffentlichte Ergebnisse der Rechnungen in [103] für die $\bar{\Gamma}$, $\bar{M}$ and $\bar{K}$ Punkte der Oberflächen-Brillouinzone)

- [108] L. Miglio, P. Ruggerone, G. Benedek; *Physica scripta* 37,768 (1988)
- [109] A. A. Lucas; *J. Chem. Phys.* 48, 3156 (1968)
- [110] H. Ibach; *Phys. Rev. Lett.* 27, 253 (1971)
- [111] L. Miglio, P. Santini, P. Ruggerone, G. Benedek; *Phys. Rev. Lett.* 62, 3070 (1989)
- [112] J. J. Lander, J. Morrison; *Surf. Sci.* 2, 553 (1964).
- [113] J. M. Nicholls, B. Reihl, J. E. Northrup; *Phys. Rev. B* 35, 4137 (1987).
- [114] A. Kawazu, H. Sakama; *Phys. Rev. B* 37, 2704 (1988)
- [115] J. Nogami, S. Park, C.F. Quate; *Surf. Sci.* 203, L631 (1988).
- [116] J. Zegenhagen, J. R. Patel, P. Freeland, D. M. Chen, J. A. Golovchenko, P. Bedrossian, J. E. Northrup; *Phys. Rev. B* 39, 1298 (1988).
- [117] R. E. Martinez, E. Fontes, J. A. Golovchenko, J. R. Patel; *Phys. Rev. Lett.* 69, 1061 (1992).
- [118] R. B. Doak; *J. Vac. Sci. Technol. B* 7, 1252 (1989).
- [119] M. Otsuka, T. Ichikawa; *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 1103 (1985).
- [120] P. Akavoor, G. S. Glander, L. L. Kesmodel, K. Bourke; *Phys. Rev. B* 48, 12063 (1993).
- [121] J.E. Müller, Institut für Schicht- und Ionentechnik, Forschungszentrum Jülich, 52425 Jülich
- [122] W. Kohn, L. J. Sham; *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [123] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nussair; *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [124] J. E. Müller, R. O. Jones, J. Harris; *J. Chem. Phys.* 79, 1874 (1982).

- [125] R. S. Mulliken; J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955), J. E. Müller; Surf. Sci. 158, 589 (1986).
- [126] J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. 53, 683 (1989).
- [127] W. Daum, H. Ibach, J. E. Müller; Phys. Rev. Lett. 59, 1593 (1987).

JüI-3010
Dezember 1994
ISSN 0944-2952