



Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik

***Untersuchungen an reinen und mit
Wasserstoff bedeckten SiC(100)-
Oberflächen mit Hochauflösender
Elektronenenergieverlustspektroskopie***

Torsten Balster

***Untersuchungen an reinen und mit
Wasserstoff bedeckten SiC(100)-
Oberflächen mit Hochauflösender
Elektronenenergieverlustspektroskopie***

Torsten Balster

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3759

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3759

D Ilm1 (Diss. Technische Universität Ilmenau, 2000)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen an reinen und mit Wasserstoff bedeckten SiC(100)-Oberflächen mit Hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie

An der kubischen SiC(100)-Oberfläche ist das Fermi-niveau aufgrund von akzeptorartigen Defektzuständen innerhalb der Bandlücke fixiert, was im n-dotierten Halbleiter zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht führt. Mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie sind die kollektiven Anregungen an der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion in Abhängigkeit von der Dotierung, der Temperatur und der Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff beobachtet worden. Die kollektiven Anregungen sind das longitudinale optische Phonon ω^0 in der Verarmungsrandschicht und die gekoppelten Anregungen der Plasmonen und des longitudinal optischen Phonons, die auch als Plasmaronen $\omega^\pm$ bezeichnet werden. Mit klassisch oder durch selbstkonsistentes Lösen der Schrödinger- und der Poisson-Gleichung berechneten Dichteprofilen der freien Elektronen in den Leitungsbändern für die Verarmungsrandschicht ist eine Simulation und Anpassung der gemessenen Spektren im Rahmen der Dipolstreutheorie durchgeführt worden.

Der Peak der elastisch reflektierten Elektronen ist durch das Plasmaron ω^- bei Raumtemperatur sehr stark verbreitert, wobei das Plasmaron aufgrund der hohen effektiven Zustandsdichtemasse und der geringen Elektronenbeweglichkeit nicht als einzelner Verlustpeak zu beobachten ist. Die Phononenverluststruktur bei etwa 950 cm^{-1} , die allgemein als Fuchs-Kliwer-Phonon bezeichnet wird, setzt sich aus dem LO-Phonon der Verarmungsrandschicht ω^0 , dem Plasmaron ω^+ und dem Kombinationsverlust von ω^0 und dem Plasmaron ω^- zusammen. Aus der Anpassung der Spektren erhält man freie Elektronenkonzentrationen von $2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für eine hoch- und niedrigdotierte Probe bei Raumtemperatur. Weitere Parameter wie Dichte der negativ geladenen Oberflächenzustände, Bandverbiegung, Elektronenbeweglichkeit und Plasmonendämpfung werden durch die Rechnung ebenfalls bestimmt. Die Beobachtung einer Fermikante in UPS-Messungen deutet auf ein durch Defekte verursachtes, 2-dimensionales Elektronengas (2DEG) hin, das ein weiteres, überdämpftes Plasmon direkt an der Oberfläche verursacht. Die Annahme dieses 2DEG-Plasmon verbessert die Anpassung der gemessenen Spektren der beiden Rekonstruktionen.

Die Adsorption von atomarem Wasserstoff reduziert die Dichte der geladenen Oberflächenzustände, die Bandverbiegung und die mittlere Dicke der Verarmungsrandschicht der (2×1) - und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche, wodurch die Intensität des Plasmarons ω^- zunimmt.

Durch Kühlen mit flüssigem Helium sinkt die freie Elektronenkonzentration im Volumen von SiC, was zu einer Verringerung der Frequenz und der Intensität des Plasmarons und somit der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks führt. Die in den Spektren bei 35 K zusätzlich beobachteten Moden bei 625 cm^{-1} für die (2×1) und bei 243 und 687 cm^{-1} für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche werden zurückgefalteten, akustischen Oberflächenphononen zugeordnet. Nach dem Angebot von atomarem Wasserstoff verschwinden diese Moden, und die charakteristischen Eigenschwingungen des Wasserstoffes können nachgewiesen werden. An der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche beobachtet man bei 2140 cm^{-1} die Silizium-Wasserstoff-Streckschwingung. Die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche zeigt bei niedrigen Angeboten für eine Verlustenergie von 2940 cm^{-1} die CH-Streckschwingung eines Monohydrides. Aus der Beobachtung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei 2900 cm^{-1} , der antisymmetrischen Streckschwingung bei 3000 cm^{-1} , der symmetrischen Scherenschwingung bei 1514 cm^{-1} und der Wedelschwingung bei 1230 cm^{-1} folgt, daß das Monohydrid durch weitere Adsorption von atomarem Wasserstoff in ein Dihydrid übergeht.

Investigations of clean and hydrogen covered SiC(100) surfaces by high resolution electron energy loss spectroscopy

At the cubic silicon carbide (100) surface the fermilevel is pinned within the bandgap by acceptorlike defect states, which are responsible for the creation of a depletion layer in n-doped semiconductors. Collective surface excitations of Si-terminated (2×1) and C-terminated c(2×2) reconstructions of the SiC(100) surface, i.e. the longitudinal optical phonon of the depletion layer ω^0 and the coupled oscillations of the plasmon and the longitudinal optical phonon in the bulk $\omega^\pm$, the so-called plasmarons, were studied by means of high-resolution electron energy loss spectroscopy. Electron energy loss spectra are calculated from classical and self-consistent electron density profiles in the framework of dielectric theory and compared to the measured spectra.

The peak of the elastically reflected electrons is asymmetrically broadened at room temperature by excitation of the plasmaron ω^- , that could not be resolved as a single loss peak due to the high density-of-states effective mass of cubic silicon carbide and the low electron mobility. The phonon loss structure around 950 cm^{-1} , commonly referred as Fuchs-Kliwer-phonon, consists of the LO-phonon of the depletion layer, the plasmaron ω^+ and the combination loss of ω^0 and the plasmaron ω^- . The free electron concentration of the bulk could be estimated from the calculation with $2.2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ and $3.0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ for a high and a low doped sample at room temperature. Other important parameters like the density of negatively charged surface states, band bending, electron mobility and plasmon damping factor are determined from the fitted spectra for both reconstructions. The observation of a fermilevel with UPS indicates the existence of a 2-dimensional electron gas (2DEG) at the surface, that generates an additional overdamped plasmon in the outermost surface layer. This 2DEG-plasmon improves the fit of the spectra for both reconstructions.

Adsorption of atomic hydrogen on the SiC(100) surface reduces the density of negatively charged surface states, the band bending and the thickness of the depletion layer of the (2×1) and the c(2×2) reconstruction and leads to an increase of the intensity of the plasmaron ω^- .

The free electron concentration of the bulk is lowered by cooling with liquid helium. This decreases the frequency and the intensity of the plasmaron ω^- , that is responsible for the observed reduction of the FWHM of the quasielastic peak. In the spectra at 35 K additional modes at 625 cm^{-1} for the (2×1) and at 243 and 687 cm^{-1} for the c(4×2) reconstruction are observed, which could be assigned to backfolded acoustical surface phonons. After exposure of the surface to atomic hydrogen those modes disappear for both reconstructions and the characteristic vibrations of adsorbed hydrogen are found. At the (2×1) reconstructed SiC(100) surface the SiH stretching vibration at 2142 cm^{-1} is observed. For the c(2×2) reconstruction the CH stretching vibration of a monohydride is found at 2940 cm^{-1} after lower exposures. From the observation of the symmetric CH_2 stretching vibration at 2900 cm^{-1} , the antisymmetric stretching vibration at 3000 cm^{-1} , the symmetric scissor vibration at 1514 cm^{-1} and the wagging vibration at 1230 cm^{-1} it is concluded, that the monohydride is transformed into a dihydride after additional hydrogen exposures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Raumladungsschichten an Halbleiteroberflächen	3
2.1.1	Elektronische Volumeneigenschaften von Halbleitern	3
2.1.2	Randschichten von Halbleitern	10
2.2	Inelastische Elektronenstreuung	14
2.2.1	Kinematik der Streuung	14
2.2.2	Dielektrische Streutheorie	15
2.2.3	Stoß- und Resonanzstreuung	16
2.3	Kollektive Anregungen an Halbleiteroberflächen	17
2.3.1	Die effektive dielektrische Funktion	17
2.3.2	Der dielektrische Halbraum	18
2.3.3	Mehrschichtige Systeme	23
2.4	Die Auswahlregeln zur Analyse von Adsorbatschwingungen	27
3	Experimentelles	31
3.1	Die Apparatur	31
3.1.1	Das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer	33
3.2	Die Präparation der SiC(100)-Oberfläche	35
3.2.1	Die SiC-Proben	35
3.2.2	Präparation der reinen Oberfläche	37
3.2.3	Wasserstoffangebot an SiC(100)-Oberflächen	39
3.2.4	Messungen an SiC(100)-Oberflächen bei tiefen Temperaturen	40
4	Ergebnisse in der Literatur	43
4.1	Die Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche	43
4.1.1	Die Si-reichen ($N \times 2$)-Rekonstruktionen	43
4.1.2	Die Si-terminierte SiC(100)-Oberfläche mit $c(4 \times 2)$ - oder (2×1) -Rekonstruktion	45
4.1.3	Die C-terminierte SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion	49
4.1.4	Die C-reiche SiC(100)-Oberfläche mit (1×1) -Struktur	52
4.2	Gekoppelte Anregungen von Plasmonen und Phononen	53
4.2.1	Ramanspektroskopische Untersuchungen der Volumenanstörungen	53
4.2.2	Untersuchungen mit HREELS an SiC(100)-Oberflächen	55

5	Kollektive Anregungen an 3C-SiC(100)-Oberflächen	57
5.1	Dotierungsabhängigkeit der kollektiven Anregungen	57
5.1.1	Die hochdotierte Probe	57
5.1.2	Die niedrigdotierte SiC(100)-Probe	72
5.1.3	Weitere Betrachtungen zur Dotierungsabhängigkeit	80
5.1.4	Zusammenfassung	87
5.2	Die Temperaturabhängigkeit der kollektiven Anregungen	88
5.2.1	Ergebnisse	88
5.2.2	Diskussion	94
5.2.3	Zusammenfassung	101
5.3	Der Einfluß von H/SiC(100) auf die kollektiven Anregungen	102
5.3.1	Wasserstoffadsorption an SiC(100)-(2×1)	102
5.3.2	Wasserstoffadsorption an SiC(100)-c(2×2)	113
5.3.3	Zusammenfassung	120
6	Vibronische Anregungen an SiC(100)-Oberflächen	123
6.1	Schwingungen an SiC(100) bei tiefen Temperaturen	123
6.1.1	Ergebnisse an der (2×1)- und der c(2×2)-Rekonstruktion	123
6.1.2	Diskussion	125
6.1.3	Zusammenfassung	127
6.2	Wasserstoffangebot an der SiC(100)-Oberfläche	128
6.2.1	Wasserstoffangebot an SiC(100)-(2×1)	128
6.2.2	Wasserstoffangebot an SiC(100)-c(2×2)	135
7	Zusammenfassung und Ausblick	145
7.1	Zusammenfassung	145
7.2	Ausblick	148

Abbildungsverzeichnis

2.1	Erste Brillouinzone und Bandstruktur von 3C-SiC nach Willatzen et al.[184]	4
2.2	Flächen konstanter Energie der Leitungs- und Valenzbänder von 3C-SiC	5
2.3	Zustandsdichte des Valenzbandes und des Leitungsbandes von 3C-SiC	7
2.4	Berechnete Konzentration der freien Elektronen in Abhängigkeit von der Temperatur in 3C-SiC	9
2.5	Berechnete, energetische Lage des Fermi-niveaus in Abhängigkeit der Temperatur in 3C-SiC	10
2.6	Schottkymodell der Verarmungsrandschicht und Potentialverlauf an der Oberfläche eines n-dotierten Halbleiters	11
2.7	Berechnetes Dichteprofil der freien Elektronen und Verlauf des Leitungsbandminimums in der Verarmungsrandschicht von n-dotiertem 3C-SiC(100) für verschiedene Bandverbiegungen	12
2.8	Geometrie des Streuprozesses von Elektronen an der Festkörperoberfläche	14
2.9	Berechnete und gemessene Phononendispersion von 3C-SiC	19
2.10	Dispersion für die beiden Zweige des Phononpolaritons nach Fuchs und Kliewer [92]	20
2.11	Berechnete Dispersion des Plasmonpolaritons	22
2.12	Frequenzen der gekoppelten Moden des optischen Oberflächenphonons und der Oberflächenplasmonen in Abhängigkeit von der freien Elektronenkonzentration an der SiC(100)-Oberfläche unter Vernachlässigung der Verarmungsrandschicht	23
2.13	Modellierung des kontinuierlichen Verlaufes der Elektronendichte an der Oberfläche durch ein Zweischichtsystem und eine Stufenfunktion	24
2.14	Berechnete Oberflächenverlustfunktion für verschiedene Parallelimpulsüberträge als Funktion der Verlustenergie	26
2.15	Eigenschwingungen für ein adsorbiertes Wasserstoffatom in C_s -Symmetrie	28
2.16	Eigenschwingungen von Wasserstoff-Substrat-Komplexen in C_{2v} -Symmetrie	29
3.1	Schematische Darstellung der oberen Ebene der Ultrahochvakuumapparatur	32
3.2	Das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer	33
3.3	Vergleich von HREELS-Spektren der Primärenergie von 8 eV mit und ohne Mitlaufkorrektur der Linsenspannungen an der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche	35
3.4	LEED-Bilder der (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion von 3C-SiC(100)	38
3.5	HREELS-Spektrum von SiC(100)- (2×1) einer hochdotierten Probe mit 7 eV	39
3.6	Schematische Darstellung des Thermoelementes zur Messung tiefer Temperaturen	41
4.1	Modelle für die (3×2) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche	44
4.2	Dispersionskurven der Oberflächenzustände für 3C-SiC(100)- (3×2)	45
4.3	Modelle für die (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche	45
4.4	Anordnung der Dimere einer (2×1) -Struktur zur Ausbildung einer $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion	46

4.5	Zweidimensionale Bandstruktur von 3C-SiC(100)-(2×1) und Ladungsträgerdichtekonturen der Oberflächenzustände	47
4.6	Zweidimensionale elektronische Bandstruktur von SiC(100)-(2×1)	48
4.7	Modelle für die c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche	49
4.8	Zweidimensionale Bandstruktur von 3C-SiC(100)-c(2×2) und Ladungsträgerdichtekonturen der Oberflächenzustände	51
4.9	Dispersion der Strukturen des Valenzbandes und der Oberflächenzustände der c(2×2)-Rekonstruktion der 3C-SiC(100)-Oberfläche	51
4.10	Berechnete Energie der gekoppelten Plasmon-LO-Phonon-Anregungen an der Oberfläche und im Volumen.	54
4.11	Energie der TO-Phonon- und der gekoppelten LO-Phonon-Plasmonmode als Funktion der freien Elektronenkonzentration nach Untersuchungen von Yugami et al.[196]	55
5.1	HREELS-Spektren von SiC(100)-(2×1) in 2 Domänen für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur.	58
5.2	HREELS-Spektren von SiC(100)-c(2×2) für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur.	59
5.3	Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks der (2×1)- und der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe.	60
5.4	Vergleich der Verlustenergie des Phononenverlustes in den HREELS-Spektren für die (2×1)- und die c(2×2)-Rekonstruktion für 2,5 eV und 80 eV	61
5.5	Verlustenergie der Phononenstruktur für die (2×1) und die c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche in Abhängigkeit der Primärenergie der Elektronen	62
5.6	Schematische Darstellung der Routine zur Anpassung der Elektronenenergieverlustspektren	63
5.7	Selbstkonsistentes Dichteprofil der freien Elektronen und Verlauf des Leitungsbandminimums der (2×1)- und c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe [11]	64
5.8	Inelastischer Wirkungsquerschnitt für Dipolstreuung von Elektronen an der SiC(100)-Oberfläche [11]	66
5.9	Gemessene und berechnete HREELS-Spektren für die (2×1)- und die c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe bei Primärenergien von 15 und 80 eV	67
5.10	Korrektur des Wirkungsquerschnittes für EELS mit einem 2-dimensionalen Elektronengas an der Oberfläche [135]	69
5.11	Gemessene und berechnete Spektren für SiC(100) (2×1) und c(2×2) mit und ohne 2-dimensionales Elektronengas [135]	70
5.12	UPS-Spektren der (2×1) und der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche [135]	71
5.13	HREELS-Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV bei Raumtemperatur	73
5.14	HREELS-Spektren der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV bei Raumtemperatur	74
5.15	Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)- und c(2×2)-Rekonstruktion der hoch- und niedrigdotierten Probe in Abhängigkeit der Primärenergie	75
5.16	Vergleich der HREELS-Spektren der (2×1)- und der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe für 2,5 und 80 eV	76

5.17	Verlustenergie des Maximums des Phononenverlustes in Abhängigkeit von der Primärenergie der Elektronen für die niedrigdotierte Probe.	77
5.18	Dichteprofil der freien Elektronen im Leitungsband und Verlauf des Leitungsbandminimums der (2×1)- und c(2×2)-Rekonstruktion der niedrigdotierten Probe	78
5.19	Wirkungsquerschnitt für die inelastische Dipolstreuung von Elektronen an der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)- und c(2×2)-Rekonstruktion der niedrigdotierten Probe [12]	79
5.20	Änderung der Besetzung der akzeptorartigen Oberflächenzustände bei Pinning des Fermi-niveaus an der Oberfläche	81
5.21	Berechnete Abhängigkeit der Bandverbiegung von der Dotierung bei gepinntem Fermi-niveau und schematische Darstellung der Bandverläufe	82
5.22	Energie der Oberflächenmoden in Abhängigkeit der Dotierung	83
5.23	Klassisch berechnete, normierte Elektronendichteprofile und berechnete Elektronenenergieverlustspektren für unterschiedliche Dotierungen bei Raumtemperatur	85
5.24	Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in Abhängigkeit von der Dotierung für eine Bandverbiegung von 0,2 eV bei einer Primärenergie von 7 eV	86
5.25	HREELS-Spektren der c(2×2)- und der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche für eine Primärenergie von 2,5 eV von Raumtemperatur bis 35 K	88
5.26	Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in Abhängigkeit von der Temperatur für die (2×1)- und die c(2×2)-Rekonstruktion bei einer Primärenergie von 2,5 eV	89
5.27	Vergleich von HREELS-Spektren mit einer Primärenergie von 2,5 eV für die reine SiC(100)-Oberfläche einer niedrigdotierten Probe mit (2×1)- und c(2×2)-Rekonstruktion bei Raumtemperatur und einer Proben-temperatur von 35 K	90
5.28	Verlustenergie des Phonons in Abhängigkeit von der Temperatur für die (2×1)- und die c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 2,5 eV	91
5.29	HREELS-Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K Proben-temperatur	92
5.30	HREELS-Spektren der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K Proben-temperatur	93
5.31	Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons der (2×1)- und der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K in Abhängigkeit der Primärenergie	94
5.32	Berechnete, freie Elektronenkonzentration n und Differenz des Fermi-niveaus zur Leitungsbandkante $E_C - E_F$ der nominellen und aus der Anpassung gewonnenen Donorkonzentration $N_D - N_A$ in Abhängigkeit von der Temperatur	95
5.33	Änderung der Bandverbiegung in Abhängigkeit der Temperatur	97
5.34	Klassische Modellrechnungen für den Verlauf der freien Elektronenkonzentration in der Verarmungs-randschicht in Abhängigkeit von der Temperatur	98
5.35	Berechnete HREELS-Spektren der Primärenergie von 2,5 eV mit einer Bandverbiegung von 0,2 eV mit abnehmender Temperatur.	99
5.36	HREELS-Spektren mit einer Primärenergie von 4 eV der reinen SiC(100)-(2×1)-Oberfläche und nach Wasserstoffangeboten von 1 bis 1000 L der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur	103
5.37	HREELS-Spektren für Primärenergien von 2,5 und 7,0 eV für H/SiC(100)-(2×1) bei Raumtemperatur	104
5.38	Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für verschiedene Primärenergien als Funktion des Wasserstoffangebotes.	105

5.39	Vergleich der Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der hochdotierten Probe für die reine Oberfläche, nach Wasserstoffangebot von 1000 L mit (1×1)-Struktur für Primärenergien von 2,5 eV und 80 eV bei Raumtemperatur	106
5.40	Verlustenergie des Phononenverlustes als Funktion des Wasserstoffangebotes an SiC(100)-(2×1) für verschiedene Primärenergien	107
5.41	Änderung der Bandverbiegung, der Austrittsarbeit und der Ionisationsenergie als Funktion des Wasserstoffangebotes an der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche	109
5.42	Modelle des Ladungstransfers für die Adsorption von Wasserstoff an der Si(100)- und SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion	111
5.43	Modelle für das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff und die Änderungen der Bandverbiegung, der Austrittsarbeit und der Ionisationsenergie der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion	112
5.44	HREELS-Spektren von SiC(100)-c(2×2) mit einer Primärenergie von 4,0 eV für die reine Oberfläche und Wasserstoffangebote bis 1000 L an der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur	114
5.45	HREELS-Spektren für Primärenergien von 2,5 und 7,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion und nach Wasserstoffangeboten von 1 L, 40 L und 1000 L bei Raumtemperatur	115
5.46	Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für verschiedene Primärenergien als Funktion des Wasserstoffangebotes an SiC(100)-c(2×2).	116
5.47	Änderung der Bandverbiegung, der Austrittsarbeit und der Ionisationsenergie als Funktion des Wasserstoffangebotes der c(2×2)-Rekonstruktion	118
5.48	Entwicklung der Potentiale an SiC(100)-c(2×2) nach Wasserstoffangebot und Modelle der Adsorption von Wasserstoff	120
6.1	HREELS-Spektren der reinen SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe mit (2×1)- und c(2×2)-Rekonstruktion bei 35 K für eine Primärenergie von 2,5 eV	124
6.2	Oberflächenbrillouinzone der (2×1)-Rekonstruktion in 2 Domänen (punktierte Linie) und der c(2×2)-Rekonstruktion mit Impulsübertrag	125
6.3	HREELS-Spektren der Primärenergie von 2,5 eV von SiC(100)-(2×1) der reinen Oberfläche und nach 24 Stunden Restgasadsorption	126
6.4	HREELS-Spektren der Primärenergie von 7,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion der hochdotierten Probe und nach Wasserstoffangeboten von 1 L bis 1000 L bei Raumtemperatur	129
6.5	HREELS-Spektren für 1000 L H ₂ an SiC(100)-(2×1) mit 2,5 und 80 eV bei Raumtemperatur	130
6.6	HREELS-Spektren für $E_0 = 2,5$ eV von H/SiC(100)-(2×1) bei 35 K	131
6.7	Diagramm (a) der Schwingungsfrequenzen der SiH-Streckschwingung für verschiedene Bindungspartner und Modelle (b) für die SiH _x -Streckschwingung ($x = 1..2$) der Si-terminierten SiC(100)-Oberfläche.	134
6.8	HREELS-Spektren für 80 eV Primärenergie der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion und nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L mit (1×1)-Struktur bei Raumtemperatur	136
6.9	HREELS-Spektren für eine Primärenergie von 5,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion und nach Wasserstoffangeboten bis 1000 L bei Raumtemperatur	137
6.10	Integrierte Intensität (Peakfläche) des Verlustes bei 2925 cm ⁻¹ nach exponentiellem Untergrundabzug als Funktion des Wasserstoffangebotes.	138
6.11	HREELS-Spektren für 2,5 eV von H/SiC(100)-c(2×2) bei 35 K	139

6.12 Modellstrukturen der reinen SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion und nach Bildung eines Mono- und Dihydrides	142
---	-----

Tabellenverzeichnis

1.1	Materialeigenschaften von SiC	1
2.1	Longitudinale und transversale effektive Masse von SiC	5
2.2	Phononenfrequenzen der optischen und akustischen Phononen von 3C-SiC in den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone	19
3.1	Probeneigenschaften der SiC(100)-Proben	36
3.2	Wasserstoffangebote an der SiC(100)-Oberfläche	40
3.3	Wasserstoffangebote vor den Tieftemperaturmessungen	41
4.1	Experimentell beobachtete und berechnete Übergänge zwischen Oberflächenzuständen	48
4.2	Bindungsenergien des Valenzbandmaximums und Bandverbiegung der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche	49
4.3	Bindungsabstände und zugeordnete Bindung der C-Atome in den Dimeren der C-terminierten Oberfläche	50
4.4	Bindungsenergie des Valenzbandmaximums und Bandverbiegung der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche.	52
4.5	Frequenzen für das optische Oberflächenphonon bei einer Primärenergie von 5 eV in Abhängigkeit von der Rekonstruktion nach van Elsbergen et al. [45].	56
5.1	Ergebnisse der Anpassung für die hoch- und niedrigdotierte Probe	80
5.2	Elektronegativitäten und kovalente Radien von Silizium, Wasserstoff und Kohlenstoff	111
6.1	Schwingungsfrequenzen von SiH _x -Komplexen ($x = 1..3$)	133
6.2	Schwingungsfrequenzen von CH _x -Komplexen ($x = 1..3$)	141
7.1	Im Text verwendete physikalische Grundgrößen und Einheiten.	163

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen Jahren sind die Halbleiter mit großer Bandlücke wie z.B. SiC, Diamant und GaN aufgrund verbesserter Wachstumsmethoden erneut in den Blickpunkt der Forschung und Entwicklung gerückt. Für SiC existieren über 200 verschiedene Polytypen [77, 145], die sich durch die unterschiedliche Stapelfolge von hexagonalen Lagen unterscheiden. Die bekanntesten sind die kubische oder Zinkblendemodifikation, die auch als 3C- oder β -SiC bezeichnet wird, die hexagonalen (2H, 4H, 6H) und rhomboedrischen Polytypen (15R, 21R), deren Gesamtheit in der Literatur auch unter α -SiC zu finden ist.

Einige wichtige Eigenschaften wie Bandlücke, maximale Elektronenbeweglichkeit und thermische Leitfähigkeit sind in Tabelle 1.1 im Vergleich zu anderen Halbleitern mit indirekter Bandlücke angegeben. Die hohe Schaltfrequenz von einigen Gigahertz ermöglicht die Entwick-

Eigenschaft	Si	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	Diamant
Bandlücke (eV) 4 K	1,17	2,417	3,023	3,263	5,50
max. Elektronenbeweglichkeit ($\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$)	1350	1000	300	600	2000
therm. Leitfähigkeit ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1,56	3,2	3,6	3,7	20,0
Debyetemperatur (K)	645	1430	1200	1200	1860
Härte H_K (kg mm^{-2})	1150	3300	2950	2950	10000

Tabelle 1.1: Materialeigenschaften von SiC im Vergleich zu Silizium und Diamant [58, 111]

lung von Hochgeschwindigkeitsschaltern auf der Basis von SiC [125, 23, 131]. SiC-MOSFETs arbeiten bis zu Temperaturen von 900 K [125, 87], während Silizium-Bauelemente schon ab etwa 430 K ihre Funktion verlieren. In der Optoelektronik wird SiC zur Herstellung von UV-Photodioden [44] verwendet.

In der Regel finden oberflächenphysikalische Messungen von 3C-SiC an SiC-Schichten auf Silizium bzw. 6H-SiC-Einkristallen statt, so daß in den Untersuchungen das Verständnis der Wachstumsprozesse von SiC-Einkristallen einen besonderen Raum einnimmt [137, 122, 139, 195, 103]. Zur Herstellung von SiC-Schichten wird die Gasphasenepitaxie (CVD) verwendet, bei der Wasserstoff als Trägergas und Reaktionsmittel angewandt wird [137, 122]. Die

Kenntnis der Stöchiometrie, der Morphologie, der elektronischen Struktur und des Adsorptionsverhaltens von Gasen an der SiC(100)-Oberfläche sind daher sowohl für das Verständnis der Wachstumsprozesse wichtig als auch im Rahmen der Grundlagenforschung interessant.

Die Ziele dieser Arbeit sind die Bestimmung der elektronischen Halbleiterparameter an der SiC(100)-Oberfläche wie Bandverbiegung und Elektronendichteprofil durch die Untersuchung der kollektiven Anregungen, der optischen Oberflächenphononen und der Plasmonen, mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie und die Simulation der gemessenen Spektren durch Rechnungen im Rahmen der Dipolstreuungstheorie von Elektronen an dielektrischen Oberflächen. Damit werden die Veränderungen der Verarmungsrandschicht an der (100)-Oberfläche von n-dotiertem 3C-SiC in Abhängigkeit von der Rekonstruktion, der Dotierung, der Temperatur und der Bedeckung mit Adsorbaten vermessen. Durch die für das Substratom charakteristischen Eigenschwingungen adsorbierter Wasserstoffatome, die zugleich als Reaktionsmittel und Sondenatome fungieren, erfolgt der Nachweis der Terminierung der (2×1) - und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche.

Im zweiten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die elektronischen und vibronischen Eigenschaften des Volumens und der Oberfläche von Halbleitern am Beispiel von 3C-SiC(100) erläutert. In den Abschnitten zur Streutheorie von niederenergetischen Elektronen an Oberflächen von dielektrischen Festkörpern werden die kollektiven Schwingungen des Elektronengases und der optischen Oberflächenphononen und ihre Kopplung betrachtet. Außerdem werden die Auswahlregeln der Vibrationsmoden adsorbierter Wasserstoffatome an der SiC(100)-Oberfläche vorgestellt.

Im dritten Kapitel wird die Apparatur, das verwendete Elektronenenergieverlustspektrometer, die Präparation der reinen und mit Wasserstoff bedeckten 3C-SiC(100)-Oberflächen und die Durchführung der Experimente beschrieben, wobei gesondert auf die Messungen bei tiefen Temperaturen eingegangen wird.

Die Ergebnisse in der Literatur für die Morphologie und die elektronische Struktur der (2×1) - und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der 3C-SiC(100)-Oberfläche werden im vierten Kapitel zusammengefaßt. Außerdem werden anhand der Untersuchungen mit Ramanspektroskopie die Kopplung zwischen Phononen und Plasmonen im Volumen des Halbleiters diskutiert.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Messungen mit hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie dargestellt und der Einfluß der Rekonstruktion, der Dotierung, von adsorbiertem Wasserstoff und der Temperatur auf die kollektiven Anregungen an der SiC(100)-Oberfläche diskutiert. Die vibronischen Anregungen der SiC(100)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen und die Adsorbatschwingungen des Wasserstoffes werden in Kapitel 6 untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen und ein Ausblick auf zukünftige Messungen werden in Kapitel 7 gegeben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Im diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Raumladungsschichten von Halbleitern, der inelastischen Streuung von niederenergetischen Elektronen an Oberflächen und der kollektiven Anregungen an Oberflächen am Beispiel von kubischem SiC untersucht.

2.1 Raumladungsschichten an Halbleiteroberflächen

2.1.1 Elektronische Volumeneigenschaften von Halbleitern

Das Atomgitter von SiC in der Zinkblendestruktur besteht aus zwei, um eine Viertel Einheitszelle in Richtung der Raumdiagonalen gegeneinander verschobenen, kubisch flächenzentrierten Gittern. Die Plätze der Untergitter werden jeweils von Silizium- und Kohlenstoffatomen besetzt. Anhand der Bandstruktur von 3C-SiC können die Flächen konstanter Energie, die effektiven Massen für Elektronen in den Leitungsbändern und Löcher im Valenzband und die Zustandsdichte in den Bändern bestimmt werden. Aus diesen wird die Konzentration der freien Ladungsträger im thermodynamischen Gleichgewicht im Volumen des Halbleiters berechnet.

Die Bandstruktur von 3C-SiC

In Abbildung 2.1 sind die 1. Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Gitters (a) und das in der Dichtefunktionaltheorie gerechnete Bänderschema von 3C-SiC (b) von Willatzen et al. [184] dargestellt. In der Brillouinzone sind die Hochsymmetriepunkte Γ im Zonenzentrum, X, W, L und K auf den Zonenrändern und die Richtungen Σ , Δ und Λ zu erkennen. Weitere Rechnungen für die Bandstruktur, die auf der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung basieren, sind von verschiedenen Gruppen [144, 82] durchgeführt worden. Der Nullpunkt der Energie befindet sich im Maximum des aus 3 Subbändern bestehenden Valenzbandes im Γ -Punkt der Brillouinzone. Da das Minimum des Leitungsbandes in [100]-Richtung in der Nähe des X-Punktes der Brillouinzone liegt, besitzt kubisches SiC aus Symmetriegründen 6 äquivalente Minima. 3C-SiC hat bei einer Temperatur von 4 K eine indirekte Bandlücke von $2,417 \pm 0,001$ eV [24] und $2,33 \pm 0,01$ eV bei 300 K [26]. Die direkte Bandlücke am Γ -Punkt hat einen Wert von 6,0 eV ($\Gamma_{15}^V - \Gamma_1^C$) [111].

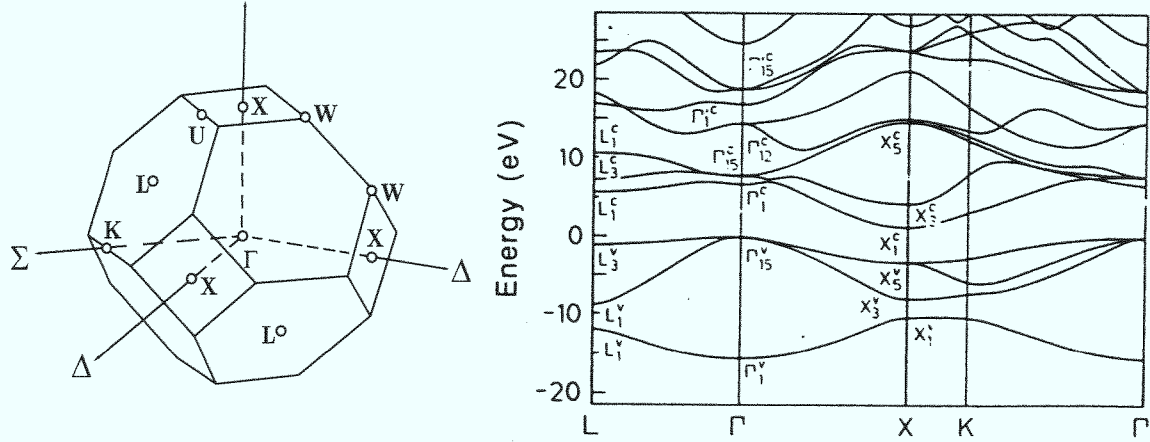


Abbildung 2.1: Erste Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Gitters (a) und gerechnetes, reduziertes Bänderschema (b) für 3C-SiC von Willatzen et al. [184]. Das Maximum des Valenzbandes befindet sich am Γ -Punkt der Brillouinzone, das Minimum des Leitungsbandes in der Nähe des X -Punktes.

Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke kann mit der empirischen Formel nach Ravindra und Srivastava [143] erfaßt werden.

$$E_{Gap}(T) = E_{Gap}(0) - \frac{A \cdot T^2}{T + B} \quad (2.1)$$

Bei tiefen Temperaturen ist die indirekte Bandlücke proportional zu T^2 , bei höheren Temperaturen zu T . Aus Experimenten von Dalven [31] ist im Bereich von 295 K bis 700 K $A = (5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ bestimmt worden. Damit erhält man für B den Wert von 352,5 K.

Die Zustandsdichte von Elektronen und Löchern im Modell der effektiven Masse

Aus den Bänderrechnungen kann neben der Bandlücke und der Lage der Extrema der Leitungs- und Valenzbänder auch die Zustandsdichte entnommen werden, die für die Berechnung der Anzahl der freien Elektronen und Löcher notwendig ist. Im Fall des Leitungsbandes ist es möglich, den Verlauf des Bandes in der Nähe des Minimums $E_{LB_0}(\mathbf{k}_0)$ als quadratische Funktion von $\mathbf{k}$ zu nähern [88].

$$\begin{aligned} E_{LB} &= E_{LB_0} + \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mathbf{m}^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \\ &= E_{LB_0} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(k_x - k_{x_0})^2}{m_1} + \frac{(k_y - k_{y_0})^2}{m_2} + \frac{(k_z - k_{z_0})^2}{m_3} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die effektive Masse $\mathbf{m}^*$ ist dabei ein Tensor mit der Definition:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.3)$$

Nach der Diagonalisierung und Inversion erhält man die Werte für die effektive Masse in Richtung der Hauptachsen des Ellipsoids ($m_1 = m_{11}$, $m_2 = m_{22}$ und $m_3 = m_{33}$), das aus

Flächen konstanter Energie in 3C-SiC

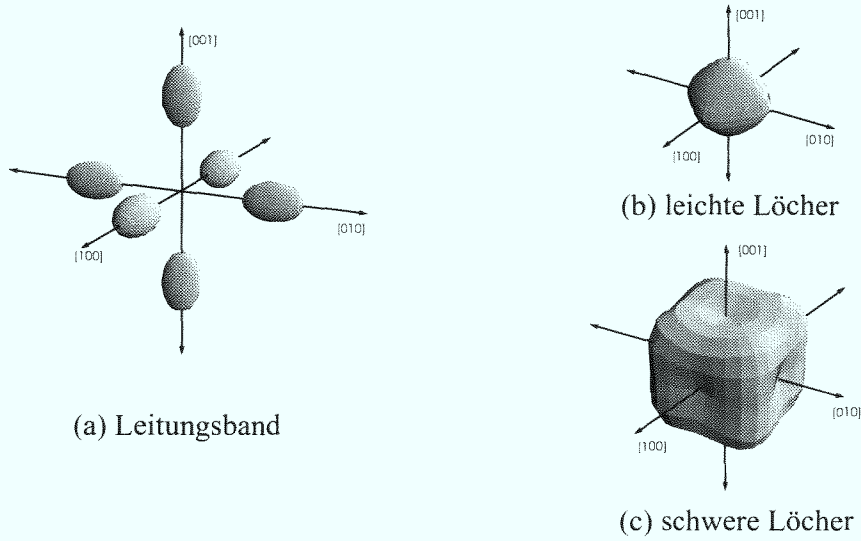


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Flächen konstanter Energie (a) der Leitungsbander und der Valenzbander (b) mit „leichter“ und (c) „schwerer“ effektiver Masse von 3C-SiC. Die Energieflächen der Leitungsbander sind Rotationsellipsoide, die der Valenzbander deformierte Kugeln.

den Flächen konstanter Energie gebildet wird. Für Halbleiter mit indirekter Bandlücke in Diamant- bzw. Zinkblendestruktur wie z.B. 3C-SiC sind die Flächen konstanter Energie Rotationsellipsoide, die in Abbildung 2.2 zusammen mit den beiden, im folgenden ausführlicher behandelten Subbändern des Valenzbandes (b,c) dargestellt sind. Die großen Halbachsen der Rotationsellipsoide liegen in der [100], [010] und [001]-Richtung der Brillouinzone. Damit gilt für die effektiven Massen:

$$m_1 = m_2 = m_t \neq m_3 = m_l$$

Die Werte für die effektive Masse, die für 3C-SiC in der Tabelle 2.1 aufgeführt sind, können aus

	Berechnungen [184]	Experiment [95, 85]
m_t	$0,29 m_e$	$0,247 m_e$
m_l	$0,60 m_e$	$0,667 m_e$

Tabelle 2.1: Werte für die longitudinale und transversale effektive Masse aus theoretischen Berechnungen und Experimenten mit Elektronenzyklotronresonanz.

der Bandstruktur berechnet [184] oder mit Elektronenzyklotronresonanz [95, 85] bestimmt werden.

Die Zustandsdichte der Elektronen $N(E)$ setzt sich zusammen aus der Dichte der Zustände im $\mathbf{k}$ -Raum ($V/8\pi^3$) und dem Integral über die Flächen konstanter Energie [88].

$$N(E) = 2 \frac{V}{8\pi^3} \int_{E=const.} \frac{d\sigma}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (2.4)$$

Mit Hilfe der effektiven Masse kann für die Leitungsbänder die Zustandsdichte $N(E)$ der Elektronen unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.4) und (2.2) berechnet werden [88].

$$N_n(E) = M 2\pi \left(\frac{2m_d^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_{LB_0}} \quad (2.5)$$

$$m_d^* = \sqrt[3]{m_t^* m_l} = 0,346 m_e$$

Durch die effektive Zustandsdichtemasse m_d^* werden die 6 Rotationsellipsoide ($M = 6$) mit m_t und m_l auf eine Kugelform zurückgeführt.

Das Maximum des aus 3 Subbändern bestehenden Valenzbandes befindet sich im Γ -Punkt der Brillouinzone, was in der berechneten Bandstruktur von Willatzen et al. [184] in Abbildung 2.1 zu erkennen ist. Die Maxima der beiden oberen Bänder fallen zusammen, während das Maximum des dritten Subbandes infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung um $\Delta E_{SO} = 0,0144 \text{ eV}$ [184] unterhalb der beiden anderen liegt. Nach dem Modell von Dresselhaus et al. und Luttinger [39, 109] kann die Energie der beiden oberen Subbänder als Funktion von $\mathbf{k}$ aufgestellt werden.

$$E_{VB\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \gamma_1 k^2 \pm \sqrt{4\gamma_2^2 k^4 + 12(\gamma_3^2 - \gamma_2^2)(k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)} \right\} \quad (2.6)$$

Die dimensionslosen Kohn-Luttinger-Parameter für 3C-SiC [184] betragen $\gamma_1 = 1,820$, $\gamma_2 = 0,155$ und $\gamma_3 = 0,648$. Die Flächen konstanter Energie sind aufgrund der zwei Lösungen deformierte Kugeln, wie sie in Abbildung 2.2 zu erkennen sind. Es existieren damit zwei verschiedene Werte für die effektive Masse der „schweren“ und „leichten“ Löcher, die sehr stark von $\mathbf{k}$ abhängig sind. Durch eine Näherung in Form von Kugelflächen erhält man für die effektiven Massen für leichte Löcher m_l^* und schwere Löcher m_s^* skalare Größen [88, 194]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{m^*} &= \frac{1}{m_e} \left(\gamma_1 \pm \sqrt{4\gamma_2^2 + \frac{12}{5}(\gamma_3^2 - \gamma_2^2)} \right) \\ m_s^* &= 1,254 m_e \\ m_l^* &= 0,352 m_e \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die effektive Masse des durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltenen, unteren Subbandes beträgt $m_{SO}^* = 0,545 m_e$ [184]. Die Zustandsdichte für Löcher lautet analog zu den Elektronen des Leitungsbandes für die einzelnen Subbänder:

$$N_s(E) = 2\pi \left(\frac{2m_s^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_{VB} - E} \quad (2.8)$$

$$N_l(E) = 2\pi \left(\frac{2m_l^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_{VB} - E} \quad (2.9)$$

$$N_{SO}(E) = 2\pi \left(\frac{2m_{SO}^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_{VB} - \Delta E_{SO} - E} \quad (2.10)$$

In Abbildung 2.3 sind die Zustandsdichten der Subbänder der schweren und leichten Löcher und des durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltenen Subbandes des Valenzbandes sowie des Leitungsbandes zu erkennen. Mit zunehmender Energiedifferenz von den Extrempunkten der Bänder kann die Zustandsdichte nicht mehr über die Wurzelfunktion beschrieben werden, was durch die gestrichelte Linie angedeutet wird.

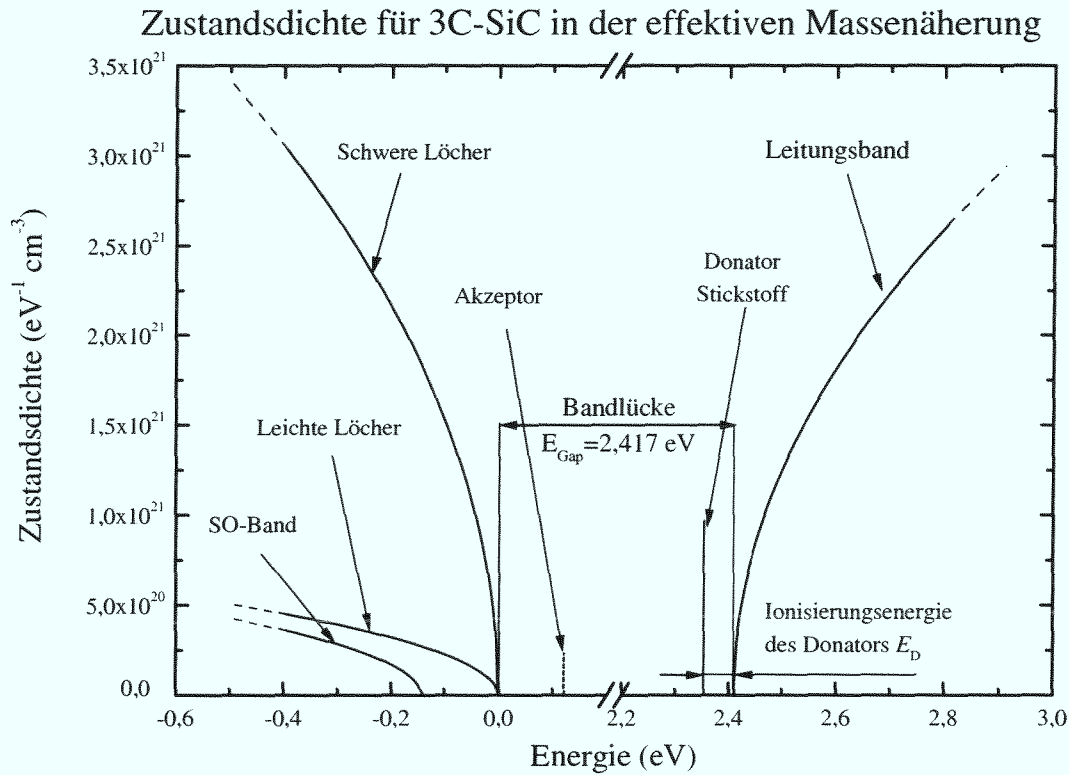


Abbildung 2.3: Zustandsdichte des aus 3 Subbändern bestehenden Valenzbandes, der Akzeptoren und Donatoren sowie des Leitungsbandes.

In der Bandlücke sind durch die vertikalen Linien die Zustände der Störstellenatome dargestellt, deren Gesamtzahl bei einer einfach ionisierbaren Störstelle der Dichte der Dotieratome im Kristall entspricht. Unter der Annahme diskreter Niveaus für die Ionisierungsenergie läuft die Zustandsdichte gegen unendlich, was mit der *Dirac* – δ -Funktion ausgedrückt wird [88].

$$N_D(E) = N_D \delta(E - E_D) \quad (2.11)$$

$$N_A(E) = N_A \delta(E - E_A) \quad (2.12)$$

Stickstoff wirkt in 3C-SiC als wasserstoffähnliche, flache Donatorstörstelle, wobei die Stickstoffatome die Kohlenstoffatome des SiC-Kristalles ersetzen. Mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen von Dean et al. und Freitas et al. [34, 74] bzw. Infrarottransmissionsspektren durch Moore et al. [119] ist die Ionisierungsenergie von Stickstoff mit 53.6 meV bestimmt worden. Aus temperaturabhängigen Halleffektmessungen von n-dotierten 3C-SiC-Proben folgen für die Ionisierungsenergie von Stickstoff Werte von 14 bis 48 meV [2, 168, 155, 156, 187, 169, 130, 181]. Aus diesen Messungen gehen hohe Kompensationsgrade ($N_D/N_A \approx 0,4 - 0,9$) für die Donatoren hervor. Hallmessungen von Segall et al. [155] zeigen für die Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration die folgende Beziehung.

$$E_D(N_D) = 48 - 2.6 \cdot 10^{-5} \sqrt[3]{N_D} [\text{meV}] \quad (2.13)$$

Bei einer Stickstoffkonzentration von $6.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist die Ionisationsenergie der Störstelle gleich Null. Die maximale Konzentration von Stickstoffatomen in 3C-SiC, die bei 35 bar Druck und 2725 K Probertemperatur [150] erreicht wird, beträgt $2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Die Konzentration der freien Elektronen und Löcher

Die Leitfähigkeit einer Substanz wird durch die Konzentration der frei beweglichen Ladungsträger und deren Beweglichkeit bestimmt. Die Konzentration läßt sich aus der Zustandsdichte $2N(E)$ und der Besetzungswahrscheinlichkeit, die durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f_0(E, T)$ gegeben ist, berechnen. Für die Konzentration der Elektronen (2.14) und der Löcher (2.15) [88] erhält man:

$$n = n(T) = 2 \int_{E_F}^{\infty} f_0(E, T) \cdot N(E) dE \quad (2.14)$$

$$p = p(T) = 2 \int_{-\infty}^{E_F} f_{0p}(E, T) \cdot N_p(E) dE \quad (2.15)$$

Dabei ist f_{0p} die Verteilungsfunktion für Löcher, die aus der Fermi-Dirac-Verteilung mit $f_{0p} = 1 - f_0$ berechnet wird.

Während im Falle eines eigenhalbleitenden Materials nur frei bewegliche Elektronen und Löcher vorhanden sind, kommen bei dotierten Halbleitern ionisierte Akzeptoren n_A^- mit negativer und Donatoren p_D^+ mit positiver Ladung hinzu. Die Verteilungsfunktionen der Elektronen f_D und f_A und Löcher f_{Dp} und f_{Ap} für einfach ionisierte Donatoren (2.16) und Akzeptoren (2.17) lauten [88]:

$$f_D(E, T) = 1 - f_{Dp}(E, T) = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.16)$$

$$f_A(E, T) = 1 - f_{Ap}(E, T) = \frac{1}{2 e^{\frac{E_A - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.17)$$

Mit Hilfe der Verteilungsfunktion (2.16, 2.17) und der Zustandsdichte für die Störstellen (2.11, 2.12) kann nun die Konzentration der ionisierten Donatoren p_D^+ und Akzeptoren n_A^- in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

$$p_D^+(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} N_D(E) f_{Dp}(E, T) dE = \frac{N_D}{2 e^{\frac{E_F - E_D}{k_B T}} + 1} \quad (2.18)$$

$$n_A^-(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} N_A(E) f_A(E, T) dE = \frac{N_A}{2 e^{\frac{E_A - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.19)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt die Ladungsneutralität, d.h. die Gesamtkonzentration aller Ladungsträger ist gleich Null [88].

$$0 = \rho = \rho^+ + \rho^- \quad (2.20)$$

$$= (p(T) + p_D^+(T) - n(T) - n_A^-(T)) e_0 \quad (2.21)$$

Die positiven Ladungen werden durch die Löcher im Valenzband und die ionisierten Donatoren $\rho^+(T) = (p(T) + p_D^+(T)) e_0$, die negativen durch die Elektronen im Leitungsband und die negativ geladenen Akzeptoren $\rho^-(T) = (-n(T) - n_A^-(T)) e_0$ bestimmt. Diese Gleichung kann mittels numerischer Intervallschachtelungsverfahren [142] gelöst werden, wodurch das Ferminiveau implizit ermittelt wird. Im Fall von 3C-SiC mit Stickstoff als Donator bilden die freien Elektronen im Leitungsband die Majoritätsladungsträger, während die Dichte der

Löcher im Valenzband bei 300 K vernachlässigt werden kann. Daraus folgt, daß die Dichte der freien Elektronen der Dichte der positiv geladenen Donatoren entspricht.

In Abbildung 2.4 ist die Konzentration der freien Elektronen in Abhängigkeit von der Temperatur im Arrheniusauftrag dargestellt. Mit zunehmender Stickstoffkonzentration nimmt die

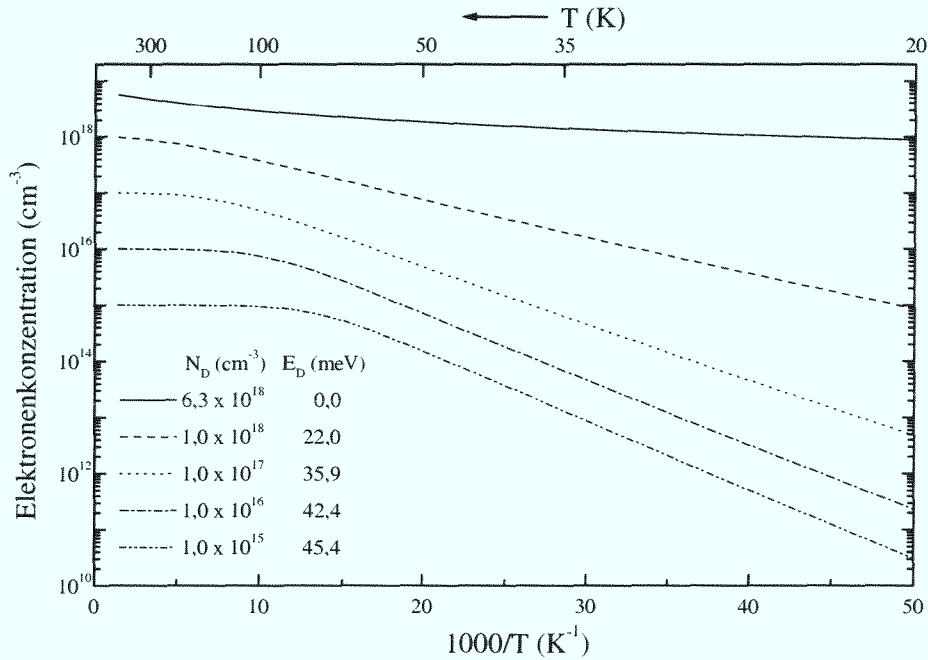


Abbildung 2.4: Berechnete Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Stickstoffkonzentrationen.

Ionisationsenergie der Störstelle (Gleichung 2.13) ab, was zu einer flacheren Kurve und damit zu einer geringeren Abnahme der Elektronendichte bei tieferen Temperaturen führt. Mit steigender Temperatur geht der Halbleiter in die Störstellenerschöpfung, d.h. die Donatoren sind vollständig ionisiert, und die Elektronendichte steigt nicht weiter an. Bei Raumtemperatur sind die Donatoren jedoch noch nicht vollständig ionisiert. Für höhere Stickstoffkonzentrationen verschieben sich die Störstellenniveaus in das Leitungsband, so daß der Halbleiter langsam entartet und metallisches Verhalten zeigt.

Aufgrund der Ladungsneutralität ist das Fermi-niveau im Volumen des Halbleiters von der Temperatur abhängig. In der nachfolgenden Abbildung ist der Verlauf des Fermi-niveaus für die in den Rechnungen verwendeten Stickstoffkonzentrationen gezeigt. Bei 0 K liegt das Fermi-niveau im nichtentarten Fall um den Betrag $E_D/2$ unterhalb des Minimums des Leitungsbandes. Nach dem Durchlaufen eines Maximums, das mit höherer Stickstoffkonzentration bei höheren Temperaturen liegt, senkt sich das Fermi-niveau immer weiter ab. Außerdem nähert sich das Fermi-niveau immer stärker dem Leitungsbandminimum und überschreitet es mit abnehmender Ionisierungsenergie des Donators.

In diese Betrachtungen gehen noch nicht die durch Hallmessungen ermittelten, hohen Kompensationswerte von $N_D/N_A \approx 0,4 - 0,9$ [155, 181] ein, die eine Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung des Valenzbandes und eine Reduzierung der freien Elektronenkonzen-

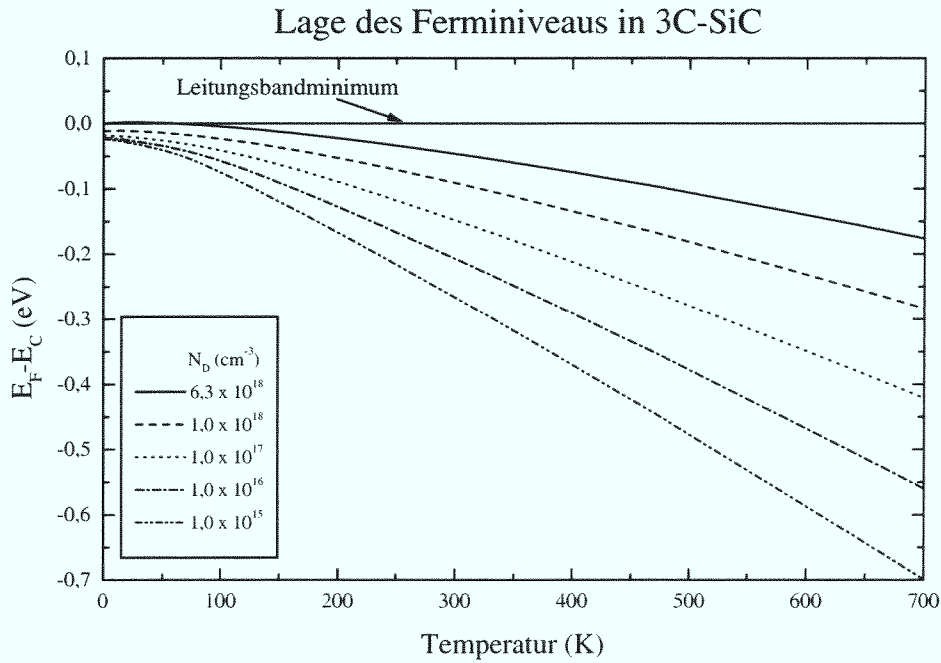


Abbildung 2.5: Lage des Fermi-niveaus in Bezug auf das Minimum des Leitungsbandes für verschiedene Donorkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur.

tration bewirken.

2.1.2 Randschichten von Halbleitern

An Oberflächen von Halbleitereinkristallen kommt es aufgrund des Bruches der 3-dimensionalen Translationssymmetrie des Volumens und der Ausbildung einer 2-dimensionalen Bandstruktur zu einer Veränderung der freien Ladungsträgerkonzentration und Ausbildung einer Raumladungsschicht.

Befinden sich in der Bandlücke intrinsische (Rekonstruktion) oder extrinsische (Defekte, Adsorbate) Oberflächenzustände, so sind diese im Vergleich zu den projizierten Volumenbändern sehr schmal und besitzen eine hohe Zustandsdichte [194]. Das führt zu einer hohen Ladungsdichte in den Oberflächenzuständen (etwa 10^{12} cm^{-2}) und damit zu einer Fixierung des Fermi-niveaus an der Oberfläche, was auch als „Pinning“ bezeichnet wird. Da die Lage des Fermi-niveaus im Inneren des Halbleiters durch die Bedingung der Ladungsneutralität (2.20) festgelegt ist, muß es zu einer Verschiebung der Minima des Leitungsbandes und des Maximum des Valenzbandes an der Oberfläche kommen, die als Bandverbiegung bezeichnet wird.

Die Ladung in den Oberflächenzuständen Q_{SS} verursacht eine Raumladungszone der mittleren Dicke l_d mit einer von Null verschiedenen Raumladung $\rho(z)$ zur Kompensation der Oberflächenladung [117].

$$Q_{SS} = - \int_0^{\infty} \rho(z) dz \quad (2.22)$$

Damit ist der Festkörper auf Entfernungen, die wesentlich größer als die Dicke der Raumladungszone sind, elektrisch neutral [14].

Die Randschichten werden je nach Verhalten der Dichte der Majoritätsladungsträger in Anreicherungs- oder Verarmungsrandschichten unterteilt. Eine besondere Form ist die Inversionsschicht, bei der die Anzahl der Majoritätsladungsträger unter die der Minoritätsladungsträger absinkt. Wie in Abbildung 2.6 (a) zu erkennen ist, führen akzeptorartige Zu-

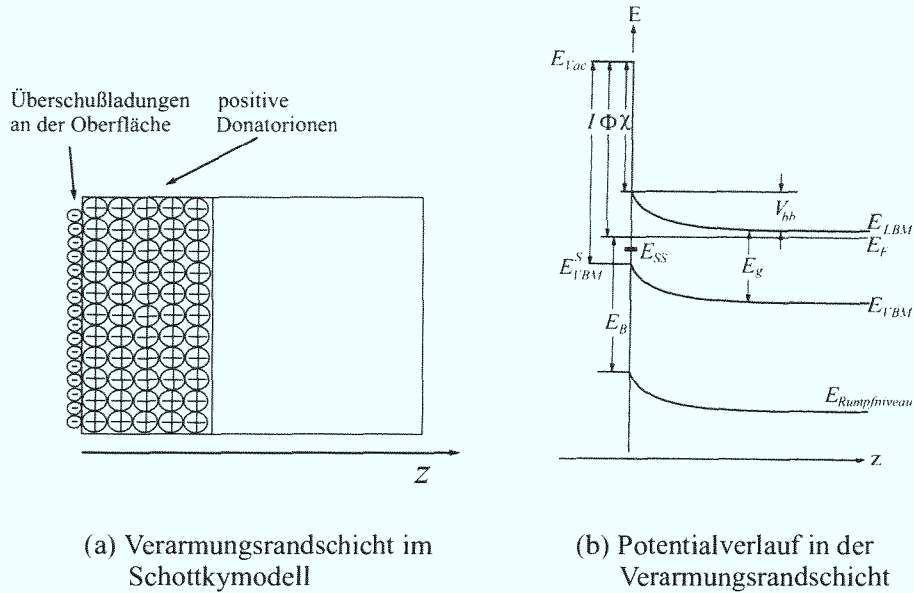


Abbildung 2.6: Verarmungsrandschicht im Schottkymodell (a) und Potentialverlauf (b) an der Oberfläche eines n-dotierten Halbleiters.

stände an der Oberfläche mit negativer Ladung in einem n-dotierten Halbleiter zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht mit einer Aufwärtsbandverbiegung. In der Verarmungsrandschicht befinden sich die positiv geladenen Donatorionen, die zu einer Verringerung des Potentials führen, dessen Verlauf unter (b) dargestellt ist. Die charakteristischen Größen an der Oberfläche eines Halbleiters sind die Austrittsarbeit Φ , die Elektronenaffinität χ , die Ionisationsenergie I und die Bandverbiegung V_{bb} . Mit E_{ss} sind Oberflächenzustände in der Bandlücke, mit E_{LBM} und E_{VBM} das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum bezeichnet. Durch die Änderung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus $E_{Rumpfniveau}$ wird die Änderung der Bandverbiegung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Größe der Bandverbiegung an der Oberfläche V_{bb} wird aus der Differenz der Bandlücke E_{Gap} , der Lage des Fermi-niveaus im Volumen $E_{CBM} - E_F$ und der Pinningposition des Fermi-niveaus an der Oberfläche $E_F - E_{VBM}$ bestimmt.

$$V_{bb} = E_{Gap} - (E_F - E_{VBM})_{z=0} - (E_{CBM} - E_F)_{z=\infty} \quad (2.23)$$

Die räumliche Variation der Bandverbiegung $V(z)$ kann durch ein elektrostatisches Potential $\phi(z)$ [117] beschrieben werden.

$$\phi(z) = \frac{V(z)}{e_0} = \frac{1}{e_0} [E_{LBM} - E_{LBM}(z)] = \frac{1}{e_0} [E_{VBM} - E_{VBM}(z)] \quad (2.24)$$

Dieses Potential ist mit der Ladungsträgerkonzentration $\rho(z)$ in der Raumladungsschicht durch die Poisson-Gleichung verbunden.

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_0\epsilon_b} \quad (2.25)$$

Klassische Rechnungen

Im Schottky-Modell [153] (siehe auch Abb. 2.6 a) wird die Ladung in den Oberflächenzuständen Q_{ss} durch die Raumladung ρ mit konstanter Dichte von vollständig ionisierten Donatoren in der Verarmungsrandschicht der Dicke l_D kompensiert.

$$Q_{ss} = -\rho l_D = -e_0 N_D l_D \quad (2.26)$$

Daraus folgt eine quadratische Abhängigkeit des Potentials von der Tiefe z innerhalb der Verarmungsrandschicht.

$$\phi(z) = \frac{\rho}{2\epsilon_0\epsilon(0)}(z - l_D)^2 \quad (2.27)$$

$$\phi(0)e_0 = V_{bb} = \frac{e_0^2 N_D}{2\epsilon_0\epsilon} l_D^2 \quad (2.28)$$

Aus dem Potential ϕ_0 an der Stelle $z = 0$ kann der Wert für die Bandverbiegung V_{bb} ermittelt werden.

Durch die numerische Integration der Poissongleichung ergibt sich ein „Versmieren“ der Randschicht, wie es in Abbildung 2.7 für 3C-SiC mit $n = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei verschiedenen Werten für die Bandverbiegung zu erkennen ist. Direkt unterhalb der Oberfläche wird der Potentialverlauf für Bandverbiegungen größer als 100 meV durch die vollständig ionisierten Donatoren bestimmt und hat nahezu quadratischen Verlauf, während im Bereich des Anstieges der Konzentration der freien Elektronen eine geringere Abnahme der Extrema der Bänder

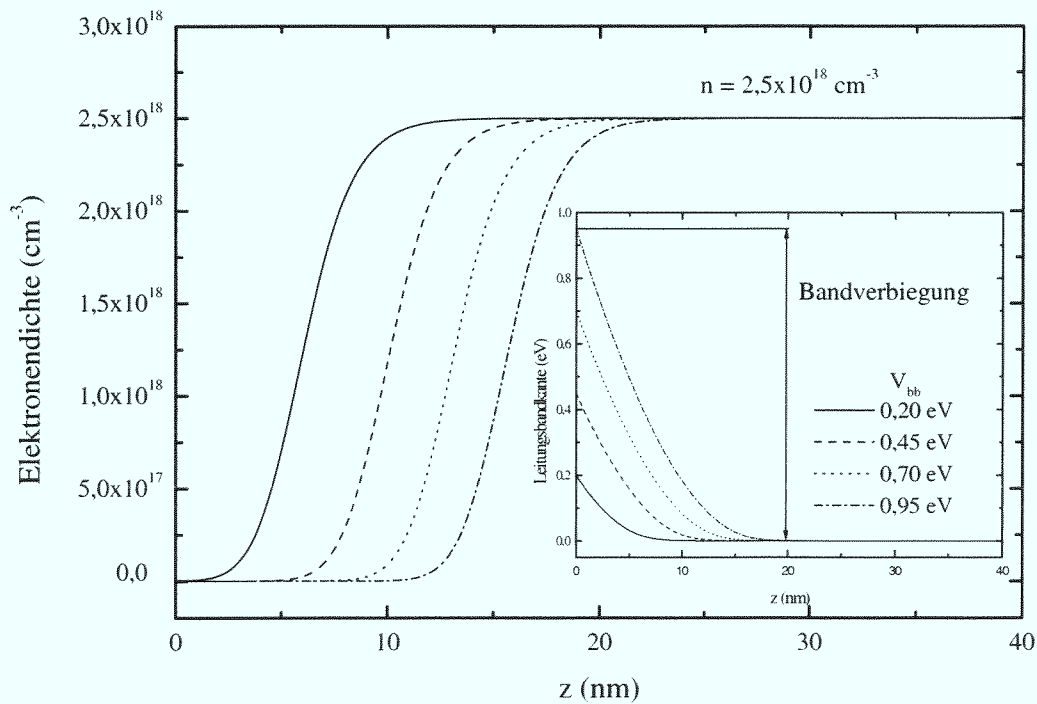


Abbildung 2.7: Dichteprofil der freien Elektronen und Verlauf des Leitungsbandminimums (eingefügtes Bild) in der Verarmungsrandschicht einer 3C-SiC-Probe mit $n = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für unterschiedliche Bandverbiegungen aus klassischen Rechnungen.

zu erkennen ist. Bei geringer Dotierung erhöht sich die Größe der Verarmungsrandschicht, da nun weniger Donatoren zur Kompensation der Ladung in den Oberflächenzuständen zur Verfügung stehen.

Selbstkonsistente Rechnungen

Zur exakten Berechnung des Verlaufes der Konzentration der freien Elektronen an der Oberfläche muß die Schrödingergleichung in der effektiven Massennäherung und die Poissonsgleichung (2.25) selbstkonsistent [136] gelöst werden. Durch Separation der Schrödingergleichung parallel und senkrecht zur Oberfläche erhält man eine 1-dimensionale Gleichung in der effektiven Massennäherung [136].

$$\hat{H}\Phi_i(z) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{eff}(z) \right) \Phi_i(z) = \epsilon_i \Phi_i(z) \quad (2.29)$$

Das effektive Potential V_{eff} in der Schrödingergleichung setzt sich aus dem Hartreepotential V_H und dem Austausch-Korrelationspotential V_{xc} zusammen [136].

$$V_{eff}(z) = V_H(z) + V_{xc}(z)$$

Das Hartree-Potential ist ein selbstkonsistentes Potential, das aus der Poissonsgleichung (cgs-System) folgt [136].

$$\frac{d^2 V_H(z)}{dz^2} = -\frac{4\pi e_0^2}{\epsilon_\infty} [p_D - n(z)]$$

Die Ladungsträgerdichte wird aus der Summe der Dichte der vollständig ionisierten Donatoren und der Elektronen im Leitungsband gebildet. Für das Austausch- und Korrelationspotential ist der Ausdruck von Hedin und Lundquist [62] verwendet worden.

$$V_{xc} = -\frac{2}{\pi\alpha r_S} \left[1 + 0.7734 \ln \left(1 + \frac{21}{r_S} \right) \right] \cdot \text{Ry}^* \quad (2.30)$$

Dabei ist $\alpha = \sqrt[3]{4/9\pi}$, r_S der Wechselwirkungsradius der Elektronen und Ry^* die Rydbergenergie im Halbleiter [136].

$$\frac{1}{r_S(z)} = \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi(a^*)^3 n(z)} \quad a^* = a_B \frac{\epsilon(\infty)m_e}{m^*} = 14,9 \text{ \AA} \quad \text{Ry}^* = \text{Ry} \frac{m^*}{\epsilon(\infty)^2 m_e} = 49,5 \text{ meV}$$

a_B und a^* sind der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms und der Radius unter Berücksichtigung der Abschirmung im Kristall und der effektiven Masse der Elektronen im Leitungsband. Das Austausch-Korrelationspotential hat für $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ einen Wert von $V_{xc} \approx 6,0 \text{ meV}$ und nimmt mit steigender, freier Elektronenkonzentration zu. Die freie Elektronenkonzentration berechnet sich mit Hilfe der Eigenwerte der Energie E_i und der Eigenfunktionen Φ_i [136].

$$n(z) = \frac{m^* k_B T}{\pi \hbar^2} \sum_i \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_i - \mu}{k_B T} \right) \right] |\Phi_i(z)|^2 \quad (2.31)$$

Das chemische Potential μ ist über die Ladungsneutralität des Festkörpers bestimmt. In der quantenmechanischen Rechnung werden zur Verringerung des Rechenaufwandes beide Grenzflächen betrachtet.

$$2Q_{ss} = \int_0^L [n(z) - p_D] dz$$

Diese Rechnungen führen im Fall hoher Ladungsträgerkonzentrationen ($n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und geringer Oberflächenladungsdichte ($Q_{ss} < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) zu Korrekturen gegenüber der klassischen Rechnung. Eine niedrige Oberflächenladungsdichte bewirkt eine geringe Bandverbiegung bis zum Erreichen von Flachbandbedingungen, bei dem die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Potential an der Oberfläche eine Reduzierung der Elektronendichte in den ersten Monolagen verursacht.

2.2 Inelastische Streuung von niederenergetischen Elektronen an Festkörperoberflächen

In der inelastischen Streuung von niederenergetischen Elektronen (etwa 1 bis einige 100 eV) an Festkörperoberflächen wird aufgrund der unterschiedlichen Streumechanismen zwischen Dipol-, Stoß- und Resonanzstreuung unterschieden. Nach der Darstellung der Kinematik des Streuprozesses werden die einzelnen Streumechanismen näher betrachtet.

2.2.1 Kinematik der Streuung

Für den Streuprozess des Elektrons an einer Einkristalloberfläche gelten die Erhaltungssätze für die Energie (2.32) und die Impulskomponenten parallel zur Oberfläche (2.33) bis auf ein Vielfaches eines reziproken Gittervektors $\mathbf{G}_{\parallel}$ [108].

$$E_0 = E_s + \hbar\omega \quad (2.32)$$

$$\mathbf{k}_{\parallel 0} = \mathbf{k}_{\parallel s} + \mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel} \quad (2.33)$$

Im Bild 2.8 sind die einzelnen Komponenten des Impulses dargestellt. Der Parallelimpuls-

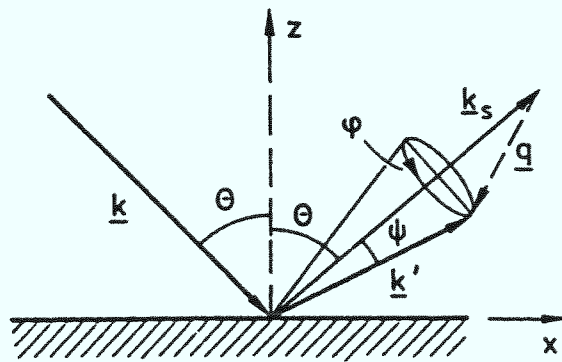


Abbildung 2.8: Geometrie des Streuprozesses eines Elektrons an einer Festkörperoberfläche nach Lüth [108].

übertrag des gestreuten Elektrons berechnet sich somit [108]

$$\mathbf{q}_{\parallel} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2m_e E_0}}{\hbar} \left[\begin{pmatrix} \sin \Theta \\ 0 \end{pmatrix} - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}} \begin{pmatrix} \sin \Theta \cos \Psi - \cos \Theta \sin \Psi \cos \phi \\ \sin \Psi \sin \phi \end{pmatrix} \right] \quad (2.34)$$

Im einfachsten Fall der Streuung in den spekularen oder Spiegelreflex, in dem $\Psi = \phi = 0$ sind, und Verlustenergien $\hbar\omega \ll E_0$ beträgt der Parallelimpulsübertrag.

$$q_{\parallel} \approx \frac{\sqrt{2m_e E_0}}{\hbar} \sin \Theta \frac{\hbar\omega}{2E_0} \quad (2.35)$$

Bei einer Primärenergie des Elektronenstrahles E_0 von 5 eV, einer Verlustenergie von 100 meV und einem Einfallswinkel von 55° beträgt der Parallelimpulsübertrag in der spiegelnden Geometrie etwa $0,02 \text{ \AA}^{-1}$.

2.2.2 Dielektrische Streutheorie

Als Dipol- oder Coulombstreuung bezeichnet man die Streuung von Elektronen an den langreichweitigen, elektrischen Feldfluktuationen der Kristalloberfläche. Diese Fluktuationen können sowohl durch die Vibration an der Oberfläche adsorbierter Teilchen als auch durch kollektive Schwingungen der freien Ladungsträger oder des Atomgitters erzeugt werden.

Die Streuung von Elektronen an Festkörperoberflächen kann zunächst klassisch im Rahmen der Theorie bei 0 K bestimmt werden. Ein sich bewegendes Elektron erzeugt mit seinem elektrischen Feld $E(x, t)$ im Festkörper eine zeitabhängige Verschiebungsflußdichte $\dot{D}(x, t)$, die aufgrund der Wechselwirkung mit dem Feld des Elektrons zu einem Energieverlust führt. Die in diesem Feld gespeicherte Energie wird im Rahmen der Elektrodynamik [108] durch folgende Gleichung 2.36 bestimmt:

$$W = \Re \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{z=0}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \cdot \dot{\mathbf{D}}(\mathbf{x}, t) d^3 \mathbf{x} \right\} \quad (2.36)$$

Nach einer Entwicklung des elektrischen Feldes und der Verschiebungsflußdichte bezüglich Oberflächenwellen $\exp(i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{x}_{\parallel} - q_{\parallel}z)$, die exponentiell mit der Eindringtiefe $1/q_{\parallel}$ ins Volumen abfallen, mittels Fouriertransformation und nachfolgender Integration über z [108] erhält man:

$$W = \int_0^{\infty} \hbar\omega P_{cl}(\hbar\omega) d\omega \quad (2.37)$$

Dabei ist $P_{cl}(\hbar\omega)$ die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Elektrons mit dem Energieverlust $\hbar\omega$ in ein Gebiet D des Raumwinkels um den elastisch reflektierten Strahl [100, 99].

$$P_{cl}(\hbar\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 \hbar v_{\perp}} \int_D d^2 q_{\parallel} \frac{1}{q_{\parallel}^2} \frac{(q_{\parallel} v_{\perp})^3}{[(q_{\parallel} v_{\perp})^2 + (\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{v}_{\parallel})^2]^2} \Im \left\{ -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(q_{\parallel}, \omega) + 1} \right\} \quad (\text{cgs}) \quad (2.38)$$

Die Integration läuft dabei über das Gebiet D , das den Öffnungswinkel des Elektronenenergieverlustspektrometers repräsentiert. Dabei wird der rechteckige Eingangsschlitz des Analysators des Spektrometers durch eine Ellipse genähert [100].

Die im letzten Teil stehende Funktion $\Im[-(\tilde{\epsilon} + 1)^{-1}]$ ist die Oberflächenverlustfunktion, die bereits alle Informationen über das zu berechnende Spektrum beinhaltet. Die Bedingung für das Auftreten eines Maximums ist die Konvergenz der effektiven, dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}$ gegen -1, was die Bedingung für die Anregung von kollektiven Schwingungen der Oberfläche ist. Die Berechnung der effektiven, dielektrischen Funktion wird im Abschnitt der kollektiven Anregungen an Oberflächen behandelt. Der Faktor vor der Oberflächenverlustfunktion

enthält einen Resonanzterm, der eine scharfe Bündelung der Verlustintensität um den elastischen Strahl bewirkt.

Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Spektrums und der Mehrfachstreu- prozesse wird der thermodynamische Mittelwert von bosonenartigen Oberflächenanregungen berechnet [99, 107]. Durch die Behandlung der Anregungen als quantenmechanische, harmo- nische Oszillatoren kann mit Hilfe des klassischen Verlustspektrums bei 0 K die Wahrschein- lichkeit für Streuprozesse bei erhöhter Temperatur ermittelt werden [99, 100],

$$P(\omega, T) = \frac{1}{2\pi} P_0(T) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[P_{cl}(t, T)] \cdot \Delta(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad (2.39)$$

wobei $P_{cl}(t, T)$ durch den folgenden Ausdruck gebildet wird [99, 107].

$$P_{cl}(t, T) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} P_{cl}(\hbar\omega) \left[e^{-i\omega t} \left(\coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + 1 \right) + e^{i\omega t} \left(\coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (2.40)$$

Der Faktor $P_0(T)$ dient der Normierung des Spektrums für alle Temperaturen [100]

$$P_0 = \exp \left[- \int_0^{\infty} P_{cl}(\hbar\omega) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) d\omega \right]$$

Die Intensitäten von Mehrfachstreuprozessen folgen bei 0 K einer Poisson-Verteilung. Durch die Apparatefunktion $\Delta(t)$ wird die Auflösungsbegrenzung des Elektronenenergieverlustspek- trometers im Verlustspektrum berücksichtigt.

2.2.3 Stoß- und Resonanzstreuung

Entfernt man sich aus dem Spiegelreflex und erhält somit höhere Impulsüberträge, so benötigt man eine mikroskopische Theorie zur Beschreibung der Verlustintensitäten. Ein Elektron, das mit einer Primärenergie von 50 eV mit einem Energieverlust $\hbar\omega$ von 50 meV in einen Winkel von etwa 20 bis 30° gestreut wird, hat einen Impulsübertrag $q_{\parallel}$ von etwa 10^8 cm^{-1} . Die Reichweite der Wechselwirkung des elektrischen Feldes des Elektron ist proportional zu $1/q_{\parallel}$ und liegt mit 1 Å im Bereich der Atomabstände, wodurch die Dipolstreuung keine Rolle für hohe Impulsüberträge spielt. Die Stoßstreuung erfolgt über die Wechselwirkung der Elektronen mit den Potentialen der Ionenrümpfe.

Ein Teil der Elektronen wird an der Oberfläche unter Abgabe eines Schwingungsquants $\hbar\omega_s$ aus der Richtung der Bragg-Reflexe gestreut. Diese bilden einen diffusen Hintergrund in der Winkelverteilung der gestreuten Elektronen. Die Energie des Phonons, das durch das Elektron angeregt wird, ist über die Dispersionsbeziehung vom Impulsübertrag abhängig. Die Streuintensität kann aufgrund von Vielfachstreuprozessen sehr stark mit Veränderung der Primärenergie und des Streuwinkels variieren. Darum ist es notwendig, viele Messungen mit unterschiedlichen Streubedingungen durchzuführen, um ausreichend intensive Phono- nenverluste messen zu können. Eine genauere Beschreibung der Stoßstreuung und der damit verbundenen Auswahlregeln kann dem Buch von Ibach und Mills [70] entnommen werden.

Ein weiterer, kurzreichweitiger Streuprozess stellt die Resonanzstreuung oder auch negative Ionenresonanz dar. Sie findet besonders für Moleküle in der Gasphase statt [154, 5], wurde

aber auch für Adsorbate auf Oberflächen beobachtet [35, 148]. Das Elektron besetzt in einem Molekül einen freien Zustand und verwandelt es für kurze Zeit ($\approx 10^{-15} - 10^{-10}$ s) in ein negatives Ion. Das Molekül geht danach unter Emission des eingefangenen Elektrons in einen energetisch günstigeren Zustand zurück, der nicht unbedingt der Grundzustand sein muß. Die Winkel- und Intensitätsverteilung ist von der Symmetrie und der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche abhängig. Der Streuquerschnitt weist eine resonanzartige Überhöhung in Richtung des Molekülorbitals auf und ist um etwa zwei Größenordnungen höher als bei der Stoßstreuung. Ein ausführlicher Übersichtsartikel ist bei Palmer [123] zu finden.

2.3 Kollektive Anregungen an Halbleiteroberflächen

An der Oberfläche von n-dotierten Verbindungshalbleitern wie SiC(100) finden wir neben optischen Oberflächenphononen aufgrund der bei Raumtemperatur im Leitungsband vorhandenen, frei beweglichen Elektronen kollektive Plasmaschwingungen, die durch die dielektrische Funktion beschrieben werden.

2.3.1 Die effektive dielektrische Funktion

Die Oberflächenverlustfunktion in Gleichung 2.38, die für die Struktur des Elektronenenergieverlustspektrums verantwortlich ist, wird durch die effektive dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}$ bestimmt. Diese Funktion stellt die Verallgemeinerung der dielektrischen Funktion auf beliebige, mehrschichtige Proben durch Lambin und Vigneron [99, 100] dar. Die effektive, dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}$ muß stetig in z sein, die korrekten Randbedingungen an den Grenzflächen der einzelnen Schichten erfüllen und im Grenzfall des dielektrischen Halbraums in die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ des Volumens übergehen.

Jede Lage wird durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega, z)$ charakterisiert. Zwischen Verschiebungsflußdichte und Feldstärke in einer Schicht besteht der Zusammenhang [99].

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, z) = \epsilon(\omega, z) \mathbf{E}(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, z)$$

Unter Vernachlässigung von Ladungen an den Grenzflächen gelten für die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ und die Verschiebungsflußdichte $\mathbf{D}$ die folgenden Stetigkeitsbedingungen.

$$\mathbf{E}_{\parallel 1} = \mathbf{E}_{\parallel 2} \quad (2.41)$$

$$D_{\perp 1} = \epsilon_0 \epsilon_1(\omega) E_{\perp 1} = \epsilon_0 \epsilon_2(\omega) E_{\perp 2} = D_{\perp 2} \quad (2.42)$$

Ausgehend von diesen Größen und unter Berücksichtigung der Randbedingungen an den Grenzen der betrachteten Lagen wird die effektive dielektrische Funktion definiert, für die folgende Riccati-Differentialgleichung gelöst werden muß [99]:

$$\frac{1}{q_{\parallel}} \frac{d\tilde{\epsilon}(z)}{dz} + \frac{\tilde{\epsilon}^2(z)}{\epsilon(z)} = \epsilon(z) \quad (2.43)$$

Mit Hilfe dieser Differentialgleichung und der Kenntnis der asymptotischen Lösung für die dielektrische Funktion im Volumen des Festkörpers kann durch numerische Integration die effektive dielektrische Funktion an der Oberfläche $\tilde{\epsilon}(q_{\parallel}, \omega, 0) = \tilde{\epsilon}_0$ bestimmt werden. Kann das untersuchte System in Schichten der Dicke d mit konstanten Parametern für die dielektrische

Funktion unterteilt werden, so ist die effektive dielektrische Funktion mit folgender Kettenbruchentwicklung darstellbar [99]:

$$\tilde{\epsilon}_0 = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + a_3 - \dots}} \quad (2.44)$$

mit den benutzten Funktionen

$$\begin{aligned} a_i &= \epsilon_i(\omega) \coth(q_{\parallel} d_i) \\ b_i &= \epsilon_i(\omega) / \sinh(q_{\parallel} d_i) \end{aligned}$$

Diese Lösung gilt exakt nur für den Fall, daß die dielektrische Funktion in jeder Schicht von $q_{\parallel}$ unabhängig ist.

2.3.2 Der dielektrische Halbraum

Für den Grenzfall des dielektrischen Halbraums geht die Dicke $d \rightarrow \infty$, womit sich in trivialer Weise die effektive dielektrische Funktion vereinfacht.

$$\tilde{\epsilon}_0(\omega) = \epsilon(\omega) \quad (2.45)$$

Die effektive dielektrische Funktion an der Oberfläche ist die dielektrische Funktion des Volumens des Halbleiters. In den nachfolgenden Abschnitten werden die mit elektromagnetischen Wellen verknüpften Oberflächenanregungen von Phononen und Plasmonen, die auch als Polaritonen bezeichnet werden, betrachtet und ihre Beiträge zur dielektrischen Funktion ermittelt.

Dispersionsbeziehung für Polaritonen

An den Oberflächen eines Dielektrikums zum Vakuum oder an der Grenzfläche zwischen zwei Schichten 1 und 2 sind mit den kollektiven elektronischen Anregungen elektromagnetische Oberflächenwellen verknüpft, die die Maxwell-Gleichungen erfüllen und deren Amplitude exponentiell ins Volumen der beiden Schichten abnimmt [108].

$$\mathbf{E}_{1,2} = \hat{\mathbf{E}}_{1,2} \exp[\kappa_{1,2} z + i(\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{x}_{\parallel} + \omega t)]$$

Aus den Randbedingungen für das elektrische Feld (Gleich. 2.41) und die Verschiebungsflußdichte (Gleich. 2.42) kann für alle mit elektromagnetischen Oberflächenwellen verknüpften Anregungen die Dispersionsbeziehung abgeleitet werden [108].

$$q_{\parallel}^2 c^2 = \omega^2 \frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} \quad (2.46)$$

Wird die Retardierung vernachlässigt ($c \rightarrow \infty$) oder der Parallelimpulsübertrag sehr groß ($q_{\parallel} \rightarrow \infty$), so erhalten wir die Lösung für Ober- und Grenzflächenwellen [108].

$$\epsilon_1(\omega) = -\epsilon_2(\omega) \quad (2.47)$$

Für die Oberfläche eines dielektrischen Festkörpers gilt damit die Beziehung $\epsilon_2(\omega) = -1$.

Vibronische Anregungen an Oberflächen

Die erste Beschreibung von vibronischen Anregungen geht auf eine Arbeit von Lord Rayleigh [78] zurück, in der er im Rahmen der Elastizitätstheorie die Ausbreitung von Wellen an der Oberfläche eines elastischen, isotropen Mediums bestimmte. Durch die Betrachtung eines halbusendlich ausgedehnten, kontinuierlichen Festkörpers waren die Ergebnisse auf eine makroskopische Beschreibung beschränkt. Die mikroskopische Theorie hielt mit den Arbeiten von Born und Karman [19] Einzug, in der die Bewegungsgleichungen der einzelnen Atome aufgestellt und gelöst werden [96], um die Dispersionsbeziehung der Phononen zu bestimmen.

3C-SiC ist ein Verbindungshalbleiter und besitzt je Einheitszelle je vier Silizium- und Kohlenstoffatome, was zur Ausbildung von akustischen und optischen Phononenzweigen führt. Für jeden Zweig existiert jeweils eine longitudinale und zwei entartete transversale Moden. Die Ergebnisse von Messungen mit Photolumineszenz und Ramanstreuung [25, 24, 48, 47,

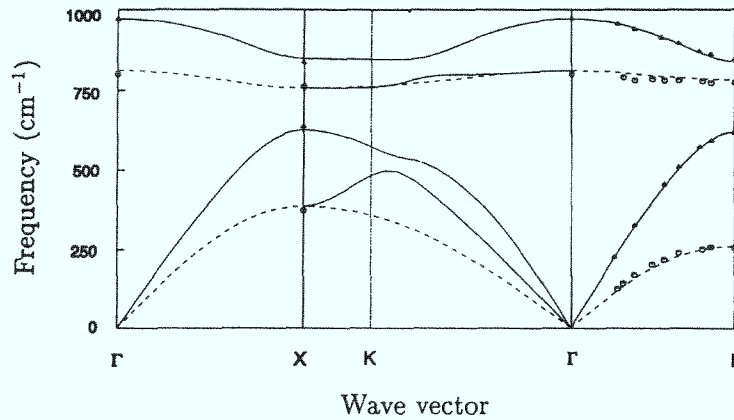


Abbildung 2.9: Phononendispersion von 3C-SiC nach Berechnungen von Hofmann et al. [63]. Die beiden unteren Zweige sind die longitudinalen (volle Linie) und transversalen (gestrichelte Linie) akustischen Moden, während die beiden oberen die entsprechenden optischen Phononenzweige darstellen. Die Symbole zeigen experimentelle Daten von Feldman et al. [47].

40, 51, 120] und Neutronenstreuung [97, 36] zur Bestimmung der Phononendispersion sind zusammen mit berechneten Dispersionskurven von Karch et al. und Hofmann et al. [86, 63] in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Energien der Phononen im Zentrum, am Γ -Punkt und an den Rändern, am X- und L-Punkt, der Brillouinzone sind in der nachfolgenden Tabelle (2.2) zusammengefaßt.

Mode	Γ	L	X
LO	972.7	838	829
TO	796.2	766	761
LA	0	610	640
TA	0	266	373

Tabelle 2.2: Phononenfrequenzen (cm⁻¹) am Γ -Punkt nach Experimenten von Feldman et al. [47] und am X- und L-Punkt nach Rechnungen von Hofmann et al. [63].

Für langwellige, optische Phononen ist es möglich, mit Hilfe der Elektrodynamik Aussagen zu treffen, ohne die Lösung des Systems der Bewegungsgleichungen durchführen zu müssen. Für die Frequenzen des longitudinal und transversal optischen Volumenphonons am Γ -Punkt gilt die von Lyddane, Sachs und Teller [110] berechnete Beziehung:

$$\left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)} \quad (2.48)$$

Die statische, dielektrische Konstante $\epsilon(0)$ und die für hohe Frequenzen ($\omega \gg \omega_{LO}$) extrapolierte, dielektrische Konstante $\epsilon(\infty)$ betragen für 3C-SiC 9,72 und 6,52 [111].

Fuchs und Kliewer [49, 92, 91] erhielten im Jahr 1965 bei der Untersuchung der Gitterschwingungen von Alkalihalogeniden mit Hilfe der Gitterdynamik neben den longitudinal und den transversal optischen Phononenmoden des Volumens Oberflächenmoden, deren Amplitude mit der Tiefe exponentiell abnimmt. Die zugehörigen k -Vektoren liegen in der Nähe des Γ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone ($|\mathbf{k}| \approx 10^{-3}|\mathbf{G}|$). Die Dispersion der beiden Moden des Phononpolaritons geben Fuchs und Kliewer [92] durch die folgenden Gleichungen an:

$$\epsilon = -\frac{\alpha}{\alpha_0} \tanh(\alpha L/2) \quad \epsilon = -\frac{\alpha}{\alpha_0} \coth(\alpha L/2) \quad (2.49)$$

mit $\alpha_0 = \sqrt{q_{\parallel}^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad \alpha = \sqrt{q_{\parallel}^2 - \epsilon \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}$

Setzen wir für die dielektrische Funktion die Lorentzform für den ionischen Kristall unter Vernachlässigung der Dämpfung ein [7],

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = \epsilon(\infty) \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}\right) \quad (2.50)$$

so kann man die implizite Gleichung lösen und die Dispersionsbeziehung graphisch darstellen (Abb. 2.10). Daraus kann man entnehmen, daß die beiden Moden mit zunehmenden $q_{\parallel}$ in

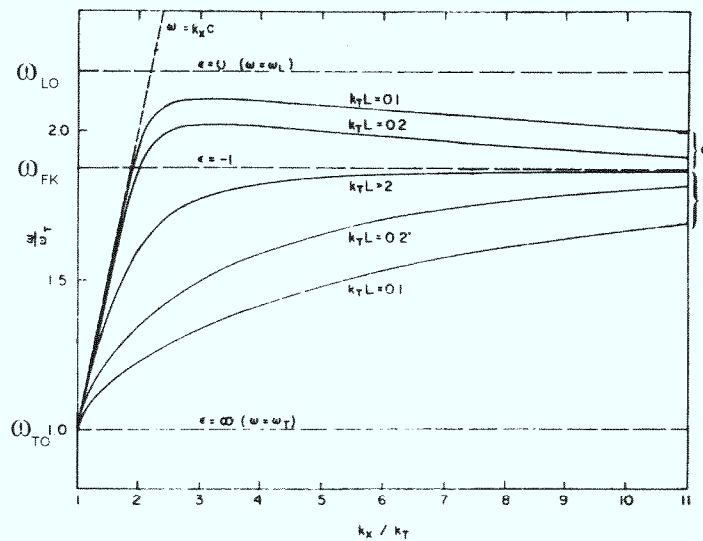


Abbildung 2.10: Dispersion für die beiden Zweige des optischen Oberflächenphonon (Phononpolariton) nach Fuchs und Kliewer [92] ($k_x = q_{\parallel}$).

einer Mode zusammenlaufen. Für $q_{\parallel} \gg \omega_{TO}/c$ folgt daraus die Frequenz für das optische Oberflächenphonon ω_{SO} , das in der Literatur auch als Fuchs-Kliwer-Phonon ω_{FK} bezeichnet wird.

$$\omega_{SO}^2 = \omega_{FK}^2 = \omega_{TO}^2 \left(\frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_{\infty} + 1} \right) \quad (2.51)$$

Beim HREELS-Experiment sind die typischen Impulsüberträge im Bereich von $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, während der Impulsübertrag $k_T = \omega_{TO}/c = 7,92 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ für 3C-SiC beträgt, so daß man nur noch eine Mode beobachtet.

Die ersten Messungen von Fuchs-Kliwer-Phononen sind 1970 an ZnO von H. Ibach [69] durchgeführt worden. Die aus den Werten des LO- und TO-Phonons am Γ -Punkt (Tabelle 2.2) ermittelte Energie des optischen Oberflächenphonons beträgt für 3C-SiC 948 cm^{-1} ($118,4 \text{ meV}$).

Plasmonen an Oberflächen

Im Drude-Modell des freien Elektronengases wird die Plasmaschwingung im Halbleiter durch die dielektrische Funktion [108] beschrieben.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_P} \quad (2.52)$$

Die Plasmonenfrequenz des Volumens ω_P und die Dämpfungskonstante Γ lauten im Modell der effektiven Masse

$$\omega_P^2 = \frac{e_0^2 n}{\epsilon_0 m^*} \quad \Gamma_P = \frac{1}{\tau} = \frac{e_0}{\mu m^*} \quad (2.53)$$

wobei e_0 die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, m^* die effektive Masse und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit darstellen. Die Elektronenbeweglichkeit μ liegt je nach Dotierung und Probenqualität bei Raumtemperatur zwischen 10 und $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [60], was Relaxationszeiten τ von etwa $2 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ bis $2 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ und Dämpfungskonstanten Γ von etwa 334 meV (2700 cm^{-1}) bis $3,3 \text{ meV}$ (27 cm^{-1}) entspricht. Die Dämpfung erfolgt durch die Streuung des Plasmons an ionisierten Donatoren, Defekten und an Phononen, wobei die Streuung an akustischen Phononen die Dämpfungskonstante bei Raumtemperatur dominiert [85, 95]. Die Beweglichkeit der freien Elektronen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Konzentration der freien Elektronen wird durch folgende Gleichung beschrieben [60].

$$\mu(n) = 1,02 \cdot 10^8 n^{-0.326} \quad (2.54)$$

In 3C-SiC bekommt das Plasmon erst für sehr hohe Elektronendichten aufgrund der Besetzung der höherenergetischen Zustände des Leitungsbandes, welches aus 6 nichtentarteten Minima besteht, und deren Nichtparabolizität eine Dispersion, die jedoch im Drudemodell nicht berücksichtigt wird.

Mit Hilfe der Randbedingungen an der Oberfläche erhalten wir eine Dispersionsbeziehung für das Plasmonpolariton mit Hilfe der Gleichung 2.46 für die Polaritonen [108].

$$\omega^2 = \frac{\omega_P^2}{2\epsilon(\infty)} [1 + (1 + \epsilon(\infty))\xi^2] \times \left[1 - \sqrt{1 - 4\epsilon(\infty) \left(\frac{\xi}{1 + (1 + \epsilon(\infty))\xi^2} \right)^2} \right] \quad (2.55)$$

mit $\xi = q_{\parallel}/q_P \quad q_P = c/\omega_P$

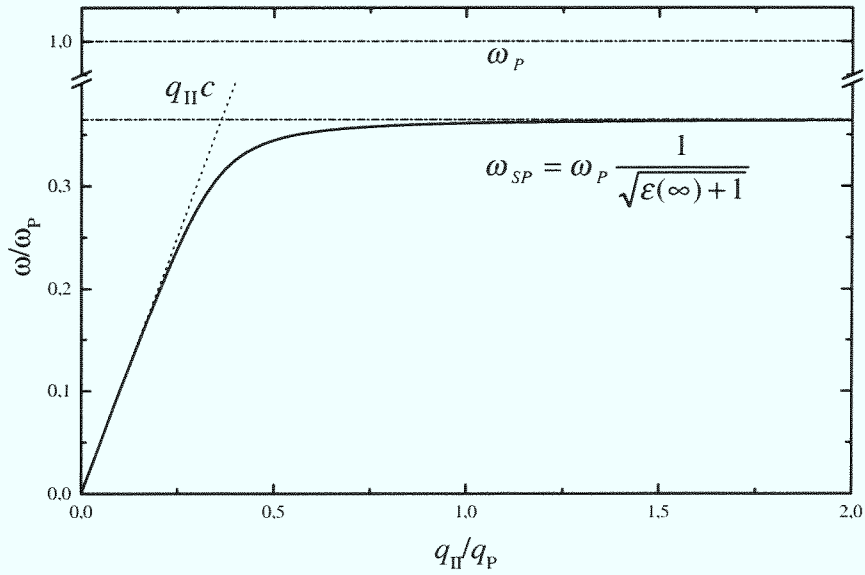


Abbildung 2.11: Berechnete Dispersion des Plasmonpolaritons, das für $q_{||}c \gg \omega_P$ gegen die Lösung des Oberflächenplasmons konvergiert.

In der Dispersionsrelation in Abbildung 2.11 erkennen wir ein ähnliches Verhalten wie beim Phononpolariton. Wird der Impulsübertrag $q_{||} \gg \omega_P/c$, so konvergiert die Frequenz des Plasmonpolaritons auf den Wert des Oberflächenplasmons, dessen Bedingung wie beim optischen Oberflächenphonon durch $\epsilon(\omega) = -1$ gegeben ist. Die Vernachlässigung der Dispersion im HREELS-Experiment ist daher ebenso möglich wie beim Oberflächenphonon. Die Frequenz des Oberflächenplasmons ω_{SP} der freien Elektronen im Leitungsband eines dielektrischen Halbraumes ist gegeben durch [108]

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{\epsilon(\infty) + 1}} \quad (2.56)$$

Weitere elektronische Anregungen an Oberflächen werden im Modell vernachlässigt. Sie können im Rahmen des Lindhard-Modells der dielektrischen Funktion eingebracht werden.

Kopplung zwischen Plasmonen und Phononen

Die Kopplung der longitudinal optischen Phononen und der Plasmonen der Leitungsbandelektronen erfolgt durch ihr elektrisches Feld. Die dielektrische Funktion des Volumens wird aus den Beiträgen von Phononen und Plasmonen mit den entsprechenden Dämpfungstermen γ_{TO} und Γ_P zusammengesetzt und ist im Energiebereich bis etwa 2 eV ($\approx 16130 \text{ cm}^{-1}$) gültig.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \epsilon_{Phonon} + \epsilon_{Drude} \quad (2.57)$$

$$= \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{TO}} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_P} \quad (2.58)$$

Aus der Anregungsbedingung für Oberflächenmoden $\epsilon(\omega) = -1$ erhalten wir nach Einsetzen der dielektrischen Funktion (2.58) ohne Dämpfung ($\gamma_{TO} = \Gamma = 0$) eine quadratische Gleichung. Diese hat als Lösung anstatt der ursprünglichen Phononen- und Plasmonenmode zwei

miteinander gekoppelte Moden $\omega_{\pm}$, die in Form des Fuchs-Kliwer-Phonons (2.51) und des Oberflächenplasmons (2.56) beschrieben werden können [108].

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[(\omega_{FK}^2 + \omega_{SP}^2) \pm \sqrt{(\omega_{FK}^2 + \omega_{SP}^2)^2 - 4\omega_{FK}^2\omega_{SP}^2 \frac{\epsilon(\infty) + 1}{\epsilon(0) + 1}} \right] \quad (2.59)$$

Der Verlauf der gekoppelten Moden $\omega^{\pm}$ ist in Abbildung 2.12 als Funktion der freien Elektronenkonzentration dargestellt. Die Kopplung ist umso stärker, je geringer die Differenz der

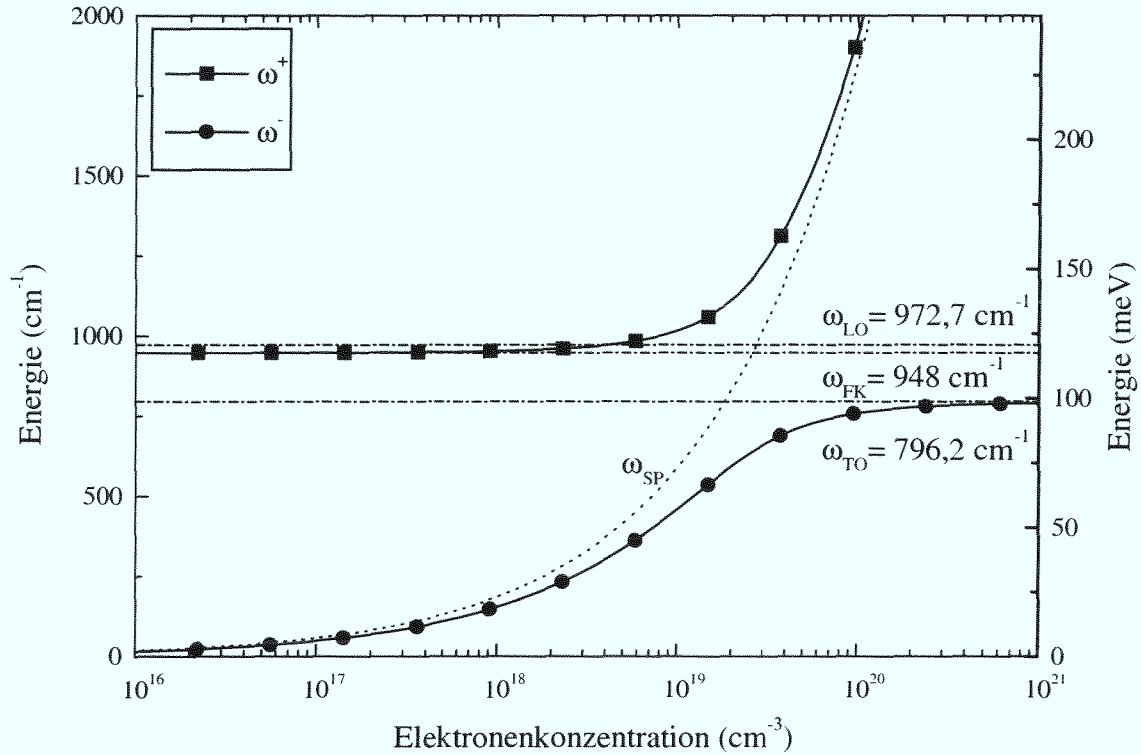


Abbildung 2.12: Frequenzen der gekoppelten Moden des optischen Oberflächenphonons und der Oberflächenplasmonen als Funktion der freien Elektronenkonzentration an der SiC(100)-Oberfläche unter Flachbandbedingungen ($V_{bb} = 0$).

Frequenzen zwischen den ursprünglichen Moden ist. Für geringe freie Ladungsträgerkonzentrationen und damit niedrige Frequenzen des Oberflächenplasmons ($\omega_{SP} \ll \omega_{FK}$) hat die Mode ω^- Plasmonencharakter, während die Mode ω^+ gegen den Wert des Fuchs-Kliwer-Phonons konvergiert. Für hohe Plasmonenenergien ($\omega_{SP} \gg \omega_{FK}$) geht die Mode ω^- in die Frequenz des transversal optischen Phonons ω_{TO} über, während ω^+ Plasmonencharakter besitzt. Das Nichtkreuzen der beiden Zweige $\omega^{\pm}$ der gekoppelten Plasmonen- und Phononenanregung wird in der Literatur als „anticrossing“ bezeichnet. Die gekoppelten Anregungen sind durch Matz und Lüth [114] für die GaAs(110)-Oberfläche von n-dotierten Proben beobachtet worden.

2.3.3 Mehrschichtige Systeme

Der bisher vernachlässigte Einfluß der Verarmungsrandschicht auf die gekoppelten, kollektiven Anregungen der Phononen und Plasmonen wird in diesem Abschnitt betrachtet. Ausgehend

vom Zweischichtsystem, welches bereits die im Spektrum beobachtbaren Anregungen zeigt, werden die Änderungen beim Übergang auf ein System mit n Schichten diskutiert.

Das Zweischichtsystem

Mit Hilfe des 2-Schichtsystems kann eine Verarmungsrandschicht auf der Grundlage des Schottky-Modells (siehe auch Abb. 2.6) berechnet werden. Der kontinuierliche Verlauf der Konzentration der freien Elektronen wird durch eine Sprungfunktion modelliert, was in Ab-

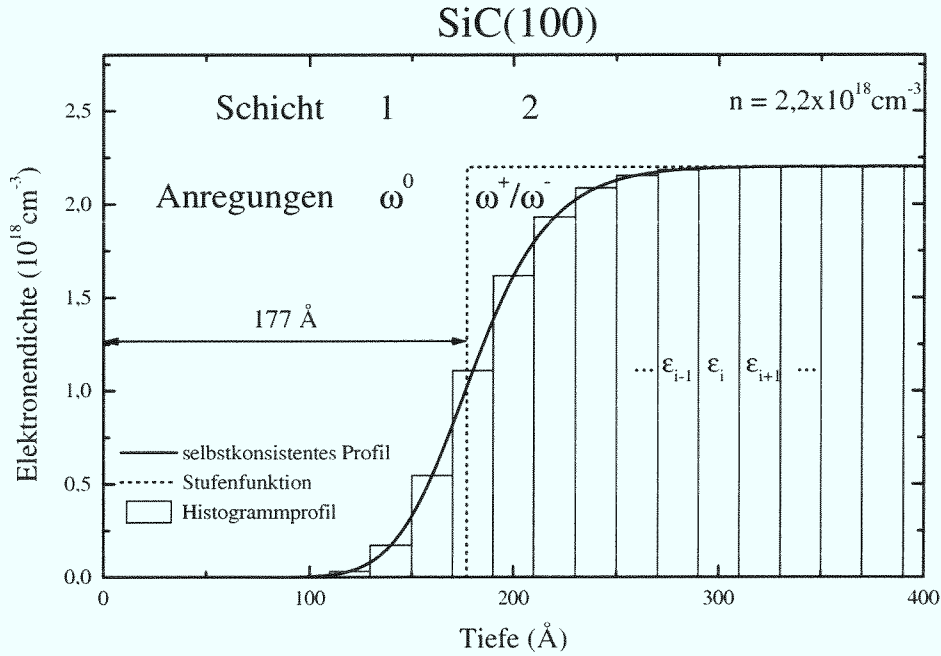


Abbildung 2.13: Modellierung eines kontinuierlichen Verlaufes der Elektronendichte an der Oberfläche von 3C-SiC(100) nach selbstkonsistenten Rechnungen [11] durch ein Zweischichtsystem und einen histogrammartigen Verlauf zur Berechnung der effektiven dielektrischen Funktion.

Abbildung 2.13 deutlich wird. In der obersten Schicht (Index 1) der Dicke d_1 sind keine freien Ladungsträger vorhanden, wodurch die dielektrische Funktion dieser Schicht $\epsilon_1(\omega)$ nur einen Phononenanteil besitzt. Im darunter befindlichen Volumen (Index 2) besitzt die dielektrische Funktion des Volumens $\epsilon_2(\omega)$ nach Gleichung 2.57 sowohl den Phononen- als auch den Plasmonenanteil. Daraus resultiert die effektive, dielektrische Funktion nach Gleichung 2.44, die äquivalent zur Formel von Mills [116] ist.

$$\tilde{\epsilon}_0(\omega, q_{\parallel}) = \epsilon_1(\omega) \coth(q_{\parallel} d_1) - \frac{\left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{\sinh(q_{\parallel} d_1)} \right)^2}{\epsilon_1(\omega) \coth(q_{\parallel} d_1) + \epsilon_2(\omega)} \quad (2.60)$$

Obwohl die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ innerhalb jeder einzelnen Schicht von $q_{\parallel}$ unabhängig ist, folgt aus der z -Abhängigkeit der effektiven dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}$ der Zusammenhang mit $q_{\parallel}$.

Um die Frequenz der kollektiven Anregungen zu berechnen, müssen wir die effektive dielektrische Funktion ϵ setzen. Wird das Produkt aus $q_{\parallel} l_d \ll 1$, so kann die Verlustfunktion in 2 Terme aufgespalten werden [70].

$$\Im \left\{ \frac{-1}{1 + \tilde{\epsilon}(\omega, q_{\parallel})} \right\} = \Im \left\{ \frac{-1}{1 + \epsilon_2(\omega)} \right\} + q_{\parallel} l_d \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon_2(\omega)} \left(\frac{\epsilon_2^2(\omega) - \epsilon_1^2(\omega)}{[\epsilon_2(\omega) + 1]^2} \right) \right\} \quad (2.61)$$

Der erste Term beschreibt die Anregungen, die durch das Volumen des Halbleiters an der Oberfläche verursacht werden, während der zweite Term, die Anregungen in der dünnen Schicht beinhaltet. Diese Verlustfunktion hat 3 Maxima, die im Grenzübergang $l_D \rightarrow 0$ den folgenden Charakter besitzen.

- ω^0 - das longitudinal, optische Phonon der oberen Schicht und
- ω^- und ω^+ - die gekoppelten Moden von Fuchs-Kliwer-Phonon und Oberflächenplasmon der freien Elektronen in den Leitungsbändern.

Nimmt das Produkt aus Schichtdicke und Parallelimpulsübertrag ($q_{\parallel} l_d \approx 1$) durch eine Vergrößerung der Verarmungsrandschicht oder eine Abnahme der Primärenergie zu, so kann die Auflösung (2.61) nicht mehr durchgeführt werden. Infolgedessen kommt es zu einer Verringerung der Frequenz der Mode ω_0 , bis es im Grenzfall einer unendlich dicken Verarmungsrandschicht die Frequenz des Fuchs-Kliwer-Phonons erreicht. Im allgemeinen Fall erscheint es deshalb besser, diese Anregungen als die Oberflächenlösungen des longitudinal optischen Phonons der Verarmungsrandschicht ω^0 und der gekoppelten Moden des longitudinal optischen Phonons und Plasmons des Volumens $\omega^{\pm}$ zu bezeichnen. Die Moden $\omega^{\pm}$ oder auch Plasmaronen werden dabei an der Grenzfläche der Verarmungsrandschicht angeregt.

Systeme mit mehreren Schichten

Erweitert man die effektive dielektrische Funktion auf n Schichten, so kann man einen beliebigen Verlauf der freien Ladungsträgerdichte durch ein Histogramm darstellen, wie es in Abbildung 2.13 zu erkennen ist. Die Bedingung zur Anregung von Oberflächenmoden der effektiven dielektrischen Funktion ($\tilde{\epsilon} = 1$) führt zu $2n$ Lösungen ($\omega_n^{\pm}$) an der Oberfläche, je eine für die Lösung der gekoppelten Phonon-Plasmonmoden jeder Schicht.

Durch die Zunahme der freien Elektronenkonzentration bis zum Erreichen des Volumenwertes hat jede der Schichten eine unterschiedliche Plasmonenfrequenz. Dies bewirkt eine Verschiebung der Frequenzen der gekoppelten Moden im Vergleich zum 2-Schichtsystem zu niedrigeren Frequenzen der Schichten in der Verarmungsrandschicht, was eine zusätzliche Verbreiterung neben der Dämpfung durch Streuung des Plasmons verursacht.

Die resultierende Oberflächenverlustfunktion für den kontinuierlichen Verlauf der freien Elektronenkonzentration ist als Funktion der Verlustenergie ω in Bild 2.14 für verschiedene Parallelimpulsüberträge $q_{\parallel}$ zu sehen. Bedingt durch die niedrige Eindringtiefe bei hohen Parallelimpulsüberträgen $q_{\parallel}$ ist nur eine niederenergetische Flanke für das Plasmaron ω^- zu beobachten, während das optische Phonon der Verarmungsrandschicht ω^0 bei etwa 940 cm^{-1} sehr stark angeregt wird. Mit abnehmenden $q_{\parallel}$ und daraus folgend höheren Informationsstiefen nimmt die Intensität und die Energie des Plasmarons ω^- zu. Für $q_{\parallel} \rightarrow 0$ ist der Beitrag

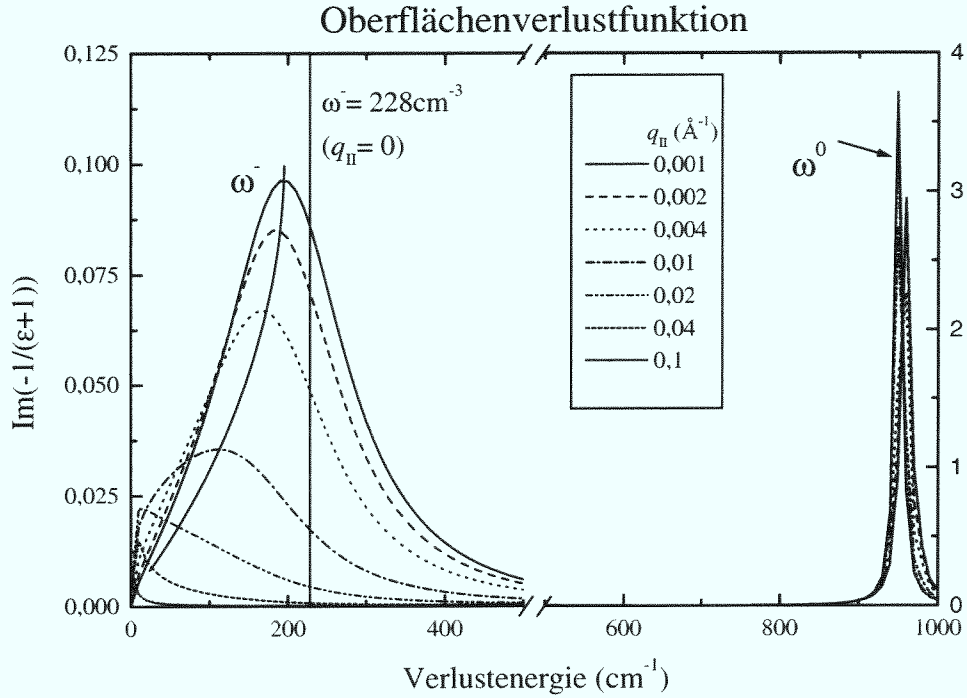


Abbildung 2.14: Oberflächenverlustfunktion $\Im[-(\tilde{\epsilon}(\omega, q_{||}) + 1)^{-1}]$ für verschiedene Parallelimpulsüberträge für den kontinuierlichen Verlauf des Elektronendichteprofiles (siehe Abb. 2.13).

der Verarmungsrandschicht vernachlässigbar, so daß nur noch die gekoppelten Moden $\omega^{\pm}$ des Fuchs-Kliwer-Phonons und des Oberflächenplasmons beobachtet werden können.

Durch die Erhöhung der Primärenergie der an der Oberfläche streuenden Elektronen wird der Parallelimpulsübertrag für einen Verlust bei einer bestimmten Energie immer kleiner und die Eindringtiefe des elektrischen Feldes der Elektronen immer höher, wodurch die Näherung der Verarmungsrandschicht durch ein Zweischichtsystem immer besser wird.

2.4 Die Auswahlregeln zur Analyse von Adsorbatschwingungen

Adsorbate auf kristallinen Oberflächen führen Schwingungen in dem durch den Adsorbatplatz bestimmten Potential aus. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Potentials können diese Schwingungen mit Hilfe der Gruppentheorie in die zugehörigen Repräsentationen eingeteilt werden. Mit den Schwingungen ist ein oszillierendes Dipolmoment verknüpft, dessen Bildladung unter der Oberfläche je nach Ausrichtung diese entweder verstärkt oder abschwächt. Ist das Dipolmoment der Schwingung senkrecht zur Oberfläche, verdoppelt sich das Dipolmoment des Adsorbates, während das Feld für einen parallel zur Oberfläche schwingenden Dipol abgeschirmt ist. Aus diesen allgemeinen Betrachtungen läßt sich die Auswahlregel für die Dipolstreuung formulieren, die von Persson [132] für Metalloberflächen quantenmechanisch hergeleitet worden ist:

In der Dipolstreuung können nur diejenigen Schwingungen des Adsorbates beobachtet werden, die zur totalsymmetrischen, irreduziblen Darstellung (A_1, A') der Punktgruppe des Adsorbatkomplexes gehören.

Diese Auswahlregel, die für Metalle streng gilt, muß für Halbleiter etwas abgewandelt werden, da zur Abschirmung eine wesentlich geringere Anzahl von freien Ladungsträgern vorhanden ist. Der zweite Term der in Gleichung 2.61 unter der Bedingung $q_{||}d \ll 1$ entwickelten Verlustfunktion, der die Anregungen in einer dünnen Schicht beschreibt, wird wie folgt vereinfacht [70].

$$I_{inel} \propto \frac{\epsilon_b^2}{(\epsilon_b + 1)^2} \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon_s(\omega)} \right\} + \frac{1}{(\epsilon_b + 1)^2} \Im \{ \epsilon_s(\omega) \} \quad (2.62)$$

Die Größen $\epsilon_s(\omega)$ und ϵ_b stellen die dielektrische Funktion der dünnen Schicht und des Volumens dar, wobei ϵ_b als frequenzunabhängig angenommen wird. Die zwei ermittelten Terme gehören zu den longitudinal und transversal polarisierten Eigenmoden der dünnen Schicht. Für Metalle ($\epsilon_b \rightarrow \infty$) und viele Halbleiter ($\epsilon_b \gg 1$) liefert nur der erste Term Beiträge, der die senkrecht zur Oberfläche polarisierten Moden angibt. Die parallel zur Oberfläche polarisierten Moden werden um den Faktor $1/\epsilon_b^2$ unterdrückt, so daß die Auswahlregel dahingehend modifiziert werden muß. Um aus der Anzahl der Schwingungen den Adsorbatplatz zu bestimmen, muß zusätzlich untersucht werden, welche Schwingungsmoden durch inelastische Stoßstreuung angeregt werden.

Aufgrund der Ausrichtung einer kovalenten Bindung des Wasserstoffes zum Silizium und Kohlenstoff an der Oberfläche je nach der Art der Hybridisierung¹ lassen sich Modelle für die Adsorptionsplätze entwickeln, die in den Abbildungen 2.15 und 2.16 dargestellt sind. Je nach der Symmetrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes werden diese in C_{2v} und C_s unterteilt. Adsorbiert nur ein einzelnes Wasserstoffatom an einem Dimer oder einem Substratatom der Oberfläche in Form eines Monohydrides, so hat der Adsorbatplatz C_s -Symmetrie mit einer Spiegelebene. Die SiC(100)-Oberfläche besitzt sowohl in der (2×1) - als auch in der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion eine C_{2v} -Symmetrie, die durch das adsorbierte Wasserstoffatom gebrochen wird. In der entstandenen C_s -Symmetrie existieren genau 3 Schwingungen des adsorbierten Wasserstoffes, die Streckschwingung senkrecht zur Oberfläche, eine Biegeschwingung in der

¹Im Kapitel 6 werden die Modelle für adsorbierte Wasserstoffatome an der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion vorgestellt.

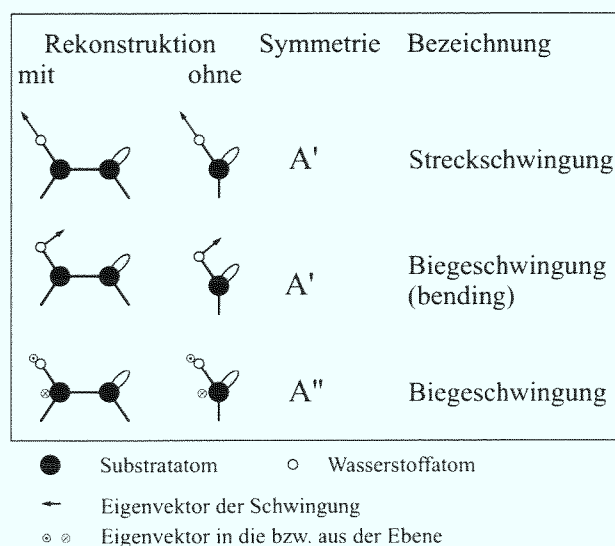


Abbildung 2.15: Eigenschwingungen für ein adsorbiertes Wasserstoffatom in C_s -Symmetrie. Zwei Moden sind dipolaktiv, die dritte senkrecht zur Spiegelebene ist dipolverboten. Die grau-schraffierte Fläche zeigt eine ungesättigte, freie Bindung („dangling bond“).

Spiegelebene und eine senkrecht zur Spiegelebene. Dipolaktiv sind dabei die Streckerschwingung und die Biegeschwingung in der Spiegelebene. Diese Formen sind meist instabil und werden deshalb in der Interpretation der Ergebnisse nicht berücksichtigt.

Durch die Adsorption von weiteren Wasserstoffatomen an der Oberfläche kann zunächst die freie Bindung des 2. Wasserstoffatoms („dangling bond“) abgesättigt werden. Dieser Komplex hat durch die Rekonstruktion des Substrates C_{2v} -Symmetrie. Die Ausnahme bildet die Adsorption von Ethylen (C_2H_4) auf Si(100) [192], bei der es zur Ausbildung eines asymmetrischen Kohlenstoffdimers auf der Si(100)-Oberfläche kommt. Die Asymmetrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes bewirkt einen Übergang von der C_{2v} - zur C_s -Symmetrie, dessen Eigenschwingungen hier aber nicht betrachtet werden.

Bei der vollständigen Absättigung der Oberfläche mit Wasserstoff bricht die Dimerbindung auf, und 2 Wasserstoffatome können an jedem Substratom adsorbieren. Dieses Dihydrid besitzt ebenfalls C_{2v} -Symmetrie. Diese Symmetrie ist gekennzeichnet durch eine 180° -Drehung und zwei Spiegelebenen, die senkrecht aufeinander stehen. Die Eigenschwingungen des Wasserstoffes in beiden Geometrien sind in Abbildung 2.16 dargestellt. Es handelt sich dabei um die symmetrische und die antisymmetrische Streckerschwingung, die Scherenschwingung, die Biege-, Wiege-, Torsions- und Nickschwingung, deren Repräsentationen angegeben sind. Die 2 totalsymmetrischen Moden sind die symmetrische Streck- und die Scherenschwingung, die somit auch dipolaktiv sind. Ist die Kopplung im Modell mit einem Wasserstoffatom je Substratom (Abb. 2.16 links) zwischen den Moden aufgrund der Vermittlung über das Dimer nur sehr gering, verhalten sich die Wasserstoffatome an den beiden Substratomen wie 2 einzeln adsorbierte Atome in C_s -Symmetrie. Für Si(100)-Oberflächen sind auch Adsorbat-Komplexe mit 3 Wasserstoffatomen, ein Trihydrid mit C_{3v} -Symmetrie, bekannt [171], das aber nur zur Vollständigkeit hier genannt wird.

Wasserstoff besitzt nur ein sehr geringes dynamisches Dipolmoment [42], woraus eine geringe Intensität der Verluste der Wasserstoffschwingungen durch Dipolstreuung folgt. Weitere

Rekonstruktion mit	Rekonstruktion ohne	Symmetrie	Bezeichnung
		A_1	symmetrische Streckschwingung
		A_1	Scherenschwingung (scissor)
		B_1	asymmetrische Streckschwingung
		B_1	Pendel-oder Nick- schwingung (rocking)
		B_2	Wedelschwingung (wagging)
		A_2	Torsionsschwingung (twisting)

Abbildung 2.16: Eigenschwingungen von Wasserstoff-Substrat-Komplexen in C_{2v} -Symmetrie.

Beiträge in der Verlustintensität werden durch Stoßstreuung und negative Ionenresonanz erbracht. Darauf deuten auch die Ergebnisse der Messungen an Silizium- [171, 152, 166, 21, 22, 180] und Diamant-Oberflächen [102, 176, 177, 3] hin, auf denen neben den dipolerlaubten auch die verbotenen Moden gemessen werden konnten. Für die mit einem Monohydrid bedeckte C(100)-Oberfläche ist in den HREELS-Messungen [176, 177] und Rechnungen [4] eine Kopplung zwischen den Phononenmoden und den Wasserstoffschwingungen beobachtet worden, die zur Ausbildung von Schwingungsbanden führt.

Um den Dipolcharakter einer Schwingung zu ermitteln, müssen winkelabhängige Elektronenenergieverlustspektren aufgenommen werden. Die Intensität von dipolabhängigen Verlusten fällt mit der Intensität des elastischen Peaks sehr stark ab. Ein Problem bei der Aufnahme von Schwingungsspektren für SiC sind die sehr starken Verlustintensitäten der optischen Oberflächenphononen und ihrer Mehrfachanregungen und die durch die Dotierung verursachten Leitungsbandplasmonen, deren Änderungen die geringen Intensitäten der Wasserstoffschwingungen stark überlagern.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau und Durchführung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind an einer Apparatur am Forschungszentrum Jülich im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchgeführt worden. Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Apparatur, insbesondere das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer, beschrieben, während im zweiten Teil ausführlich die Präparation der Oberfläche von 3C-SiC(100), das Wasserstoffangebot und die Tieftemperaturmessungen behandelt werden.

3.1 Die Apparatur

Die Messungen finden unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) statt. Die dafür genutzte Apparatur besteht aus einem Edelstahlrezipienten, an den die verschiedenen Komponenten für Messungen, Probenpräparation und Vakuumtechnik angebaut sind. Zu den vakuumtechnischen Komponenten zählen unter anderem das Pumpsystem, welches

- aus einer Turbomolekularpumpe mit einer vorgeschalteten, 2-stufigen Drehschieberpumpe und einem Absperrventil,
- einer Ionenzerstäuberpumpe, einer mit flüssigem Stickstoff ($T=77\text{ K}$) betriebenen Kryopumpe und Titanverdampferstäben

besteht. Der Druck wird mit Hilfe einer Meßröhre nach Bayard/Alpert, der Partialdruck verschiedener Gase mit einem Quadrupolmassenspektrometer Leybold PGA 100 bestimmt, welches in Abbildung 3.1 zu erkennen ist. Als Analysemethoden stehen

- ein hochauflösendes Elektronenenergieverlustspektrometer (HREELS),
- ein Augerelektronenspektrometer (AES) mit Elektronenkanone und Zylinderanalysator (CMA) sowie
- eine 4-Gitter-Elektronenoptik zur Beobachtung der Beugung langsamer Elektronen (LEED)

zur Verfügung.

An der Apparatur sind außerdem eine aus einem *Wolframglühdraht* bestehende Wasserstoffquelle, die mit einem *Gaseinlaßsystem* verbunden ist, und ein Si-Verdampfer befestigt. Das Gaseinlaßsystem besteht aus Druckflaschen mit Wasserstoff der Reinheit 99,999 % und Ethylen der Reinheit 99,95 %. Dosierventile ermöglichen ein definiertes Einlassen des Gases bis zu einem vorgewählten Druck im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-4} mbar.

Der *Siliziumverdampfer* besteht aus einem etwa $2\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ großen Stück Silizium, das an der schmalen Seite mit Tantaldrähten an einer Keramikstromdurchführung befestigt wird. Um die Siliziumscheibe ist ein Zylinder aus Molybdänblech, der an Vorder- und Rückseite mit einer Molybdänplatte verschlossen ist, elektrisch isoliert an der Zuführung befestigt. An der zur Probe gerichteten Seite befindet sich ein Loch mit einem Durchmesser von 5 mm, das in der Aufdampfposition einen Abstand von 4 cm zur Probenoberfläche hat.

Der *Probenhalter*, an dem die SiC-Proben mit Klemmen befestigt sind, besteht aus Molybdän und ist über eine Keramikplatte mit einem Kupferblock verbunden. Der Kupferblock ist Teil eines mit flüssigem Helium arbeitenden *Kryostaten* am Manipulator zur Kühlung der Probe. Der Manipulator ermöglicht eine Rotation um 360° und eine Linearverschiebung der Probe in x-, y- und z-Richtung.

Etwa 1,5 mm hinter der Probe befindet sich eine aus $0,2\text{ mm} \odot$ Wolframdraht gewundene *Glühwendel*, die der Heizung mit Elektronenstoß dient. Die Temperatur wird mit Hilfe eines *optischen Pyrometers* und eines *NiCr/Ni-Thermoelementes* bestimmt.

Nach Ausheizen der Anlage und ihrer Teilkomponenten bei 400 K über 3 Tage und dem sich anschließenden Ausgasen aller Glühdrähte erreicht man nach dem Abkühlen einen Druck

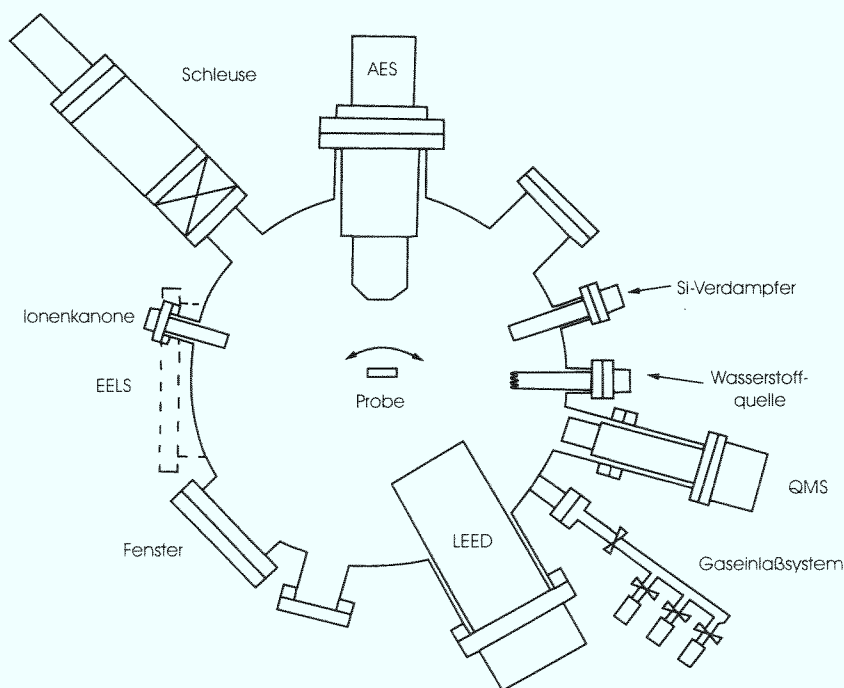


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der oberen Ebene der UHV-Apparatur. Es ist die Lage des Elektronenenergieverlust- (EELS), des Augerelektronen- (AES) und des Quadrupolmassenspektrometers (QMS) sowie der 4-Gitter-Elektronenoptik zur Beobachtung der Beugung langsamer Elektronen (LEED) zu erkennen.

von 2×10^{-10} mbar. Durch den Einsatz der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Titansublimationspumpe liegt der Basisdruck bei etwa 3×10^{-11} mbar, bei dem über mehrere Stunden Messungen unter definierten Bedingungen an der Oberfläche der Probe möglich sind.

3.1.1 Das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer

Das *hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer*, welches in den Messungen verwendet wird, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Durch die aus einem LaB_6 -Kristall bestehende Kathode werden Elektronen thermisch emittiert, die mittels eines dreiteiligen Linsensystems auf den Eingangsspalt des Vormonochromators fokussiert werden. Die Monochromatoren und der Analysator sind als Zylinderkondensatoren ausgelegt. Die angelegte Spannung führt zu einer Energieselektion der Elektronen mit einer kinetischen Energie in der Größenordnung von 0,1 eV. Nach dem Durchlaufen des Vor- und Hauptmonochromators wird der Elektro-

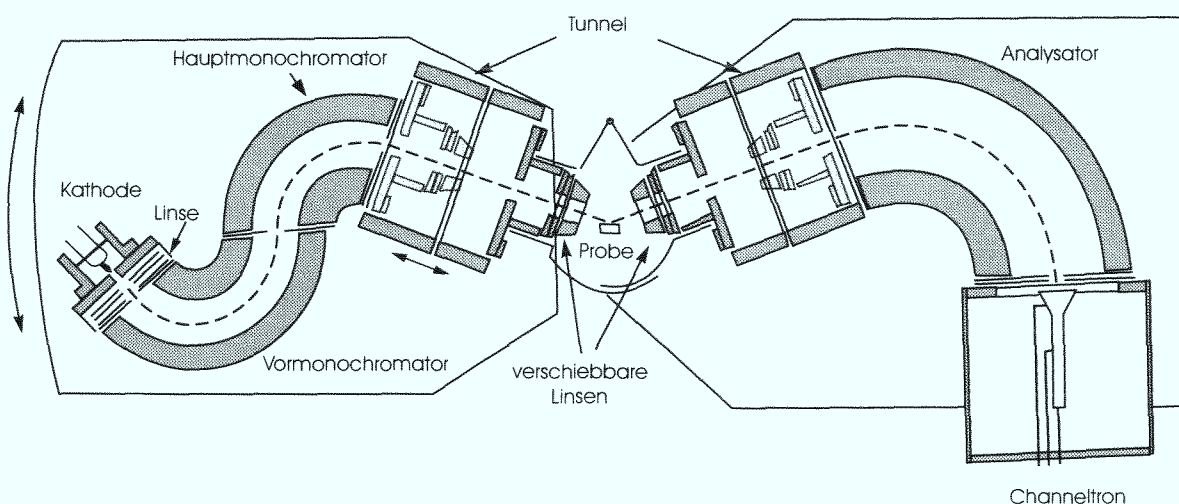


Abbildung 3.2: Das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer mit verschiebbaren Linsen.

nenstrahl, der dann noch eine energetische Halbwertsbreite von etwa 2,5 bis 5,0 meV (≈ 20 bis 40 cm^{-1}) bei einem Strom von 10^{-10} A hat, mit einem 3-elementigen, beweglichen Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert. Gleichzeitig werden zwischen dem Ausgang des Monochromators und dem Streukammereingang die Elektronen auf die Primärenergie beschleunigt und bewegen sich innerhalb der Streukammer nahezu feldfrei. Zur Kompensation der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Probe und Streukammer wird eine zusätzliche Spannung an die Probe gelegt. Ein Teil der Elektronen wird an der Oberfläche reflektiert und gelangt über ein symmetrisch ausgelegtes Linsensystem in den Analysator, der bei diesem Spektrometer größere Radien als die Monochromatoren besitzt. Die Elektronen lösen nach dem Durchlaufen des Analysators im Channeltron eine Sekundärelektronenkaskade aus, die als Stromimpuls elektronisch verstärkt und mit einem Rechner gezählt wird.

Da sowohl die komplette Monochromatorseite als auch die Probe drehbar gelagert sind, können die Winkel der auf die Probe einfallenden und reflektierten Elektronen einzeln variiert und verschiedene Impulsüberträge der Elektronen (siehe auch Abschnitt 2.2.1) eingestellt werden. Die verschiebbaren Linsen dienen der Veränderung der Winkelauflösung und damit

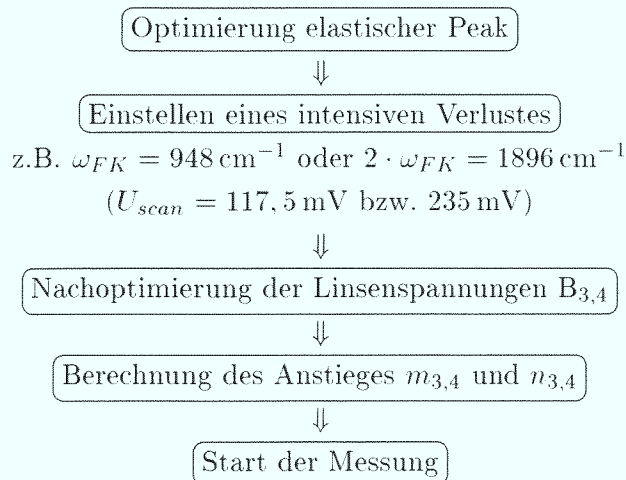
der k-Auflösung des Elektronenstrahles. In der vorderen Position erhält man bei großem Öffnungswinkel des Strahles eine höhere Intensität, während in der hinteren eine verbesserte k-Auflösung verfügbar wird (siehe auch Abb. 3.2). Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die vordere Linsenposition benutzt.

Die Grundeinstellung des Spektrometers erfolgt in der Position des direkten Strahles, d.h. die beiden Linsensysteme stehen sich gegenüber und der Elektronenstrahl verläuft auf direktem Weg durch die Streukammer ohne Reflektion an der Probe in den Analysator. Die energetische Auflösung des Spektrometers beträgt im direkten Strahl 4 meV ($\approx 32 \text{ cm}^{-1}$) bei einem Strom von $3,2 \times 10^{-11} \text{ A}$. Danach wird es in die spiegelnde Geometrie mit einem Winkel von 50° zur Probennormalen gebracht. Nach geringfügigen Korrekturen in der Fokussierung des Elektronenstrahles erfolgen die Messungen in einem Energiebereich von -1200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} .

Bei niedrigen Primärenergien ($E_0 < 10 \text{ eV}$) müssen aufgrund der Konstruktion der Streukammerlinsen während der Messung in Bereichen hoher Verlustenergien ($\hbar\omega > 300 \text{ cm}^{-1}$) Korrekturen im Spannungsmitlauf der Linsen der Analysatorseite $B_{3,4}$ durchgeführt werden. Damit folgen die Linsenspannungen der Gleichung:

$$U_{B_{3,4}} = m_{3,4} \cdot U_{scan} + n_{3,4} \quad (3.1)$$

$e_0 U_{scan}$ entspricht der eingestellten Verlustenergie, $m_{3,4}$ sind die Steigungen und $n_{3,4}$ die Spannungen der Linsen $B_{3,4}$ für den elastischen Peak. Nachfolgend ist der Programmablaufplan der Berechnung der Steigungen abgebildet, der in der Programmiersprache HT-Basic implementiert worden ist.



Die durch das veränderte Mitlaufverhalten verursachten Intensitäten sind im HREELS-Spektrum mit 8 eV Primärenergie zu sehen. Das Spektrum mit Mitlaufkorrektur, auf dessen Struktur später näher eingegangen wird, zeigt ab Verlustenergien von etwa 500 cm^{-1} eine höhere Intensität als das Spektrum ohne Korrektur. Es ist ebenso zu bemerken, daß die Differenz in den Intensitäten der beiden Spektren mit zunehmender Verlustenergie steigt. Für niedrigere Primärenergien sind die durch die Korrekturen verursachten Intensitätsänderungen wesentlich größer.

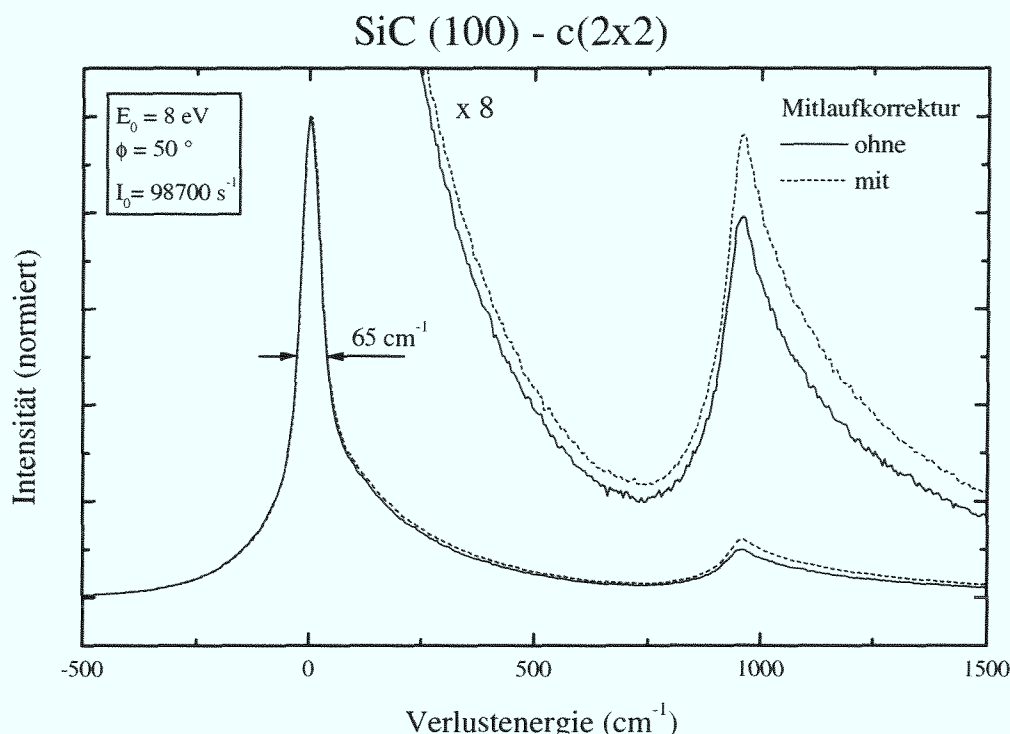


Abbildung 3.3: HREELS-Spektren mit (gestrichelte Linie) und ohne Mitlaufkorrektur (durchgezogene Linie) der Linsenspannungen bei einer Primärenergie von 8 eV an der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche.

3.2 Die Präparation der SiC(100)-Oberfläche

3.2.1 Die SiC-Proben

Die Untersuchungen der Eigenschaften von 3C-SiC(100)-Oberflächen werden in der Regel an dünnen Schichten auf Si(100)-Substraten durchgeführt, da kubisches SiC nur begrenzt zur Verfügung steht. Darum erfolgen viele Untersuchungen über das Wachstum von SiC-Schichten auf Si-Einkristalloberflächen mit der Gasphasenepitaxie (CVD) [170, 122, 20, 174, 138] und der Molekularstrahlepitaxie (MBE) [113, 72].

Da Silizium und SiC unterschiedliche Gitterkonstanten ($a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$, $a_{\text{SiC}} = 4,36 \text{ \AA}$) besitzen, kommt es beim Wachstum zu Verspannungen und einer großen Anzahl von Defekten [101], die erst für große SiC-Schichtdicken ($> 20 \mu\text{m}$) abgebaut werden [179]. Durch das Wachstum einer Pufferschicht aus Kohlenstoff mit thermischer Zersetzung von Propan (C_3H_8) an der auf 1700 K erhitzten Si(100)-Oberfläche ist die Qualität des Kristalles und der Oberfläche entscheidend verbessert worden [122, 1].

Wird die Si(100)-Oberfläche in (110)-Richtung mit einem Fehlwinkel größer $0,5^\circ$ geschnitten, so entsteht beim Heizen des Siliziumkristalles oder beim Aufdampfen von Silizium ein Substrat mit nur einer Domäne [147], deren einzelne Terrassen durch Doppelstufen voneinander getrennt sind. Bei der Verwendung dieses Substrates wächst SiC ebenfalls in einer Domäne [160, 137, 94], während die nicht geeigneten Substrate („on-axis“) zwei um 90° ge-

Eigenschaften	Probe #1		Probe #2	
Struktur	Zinkblende			
Oberflächenorientierung	(100) on axis 2 Domänen			
Dicke des Si-Substrates	$d_{Si} = 300 \mu\text{m}$		$d_{Si} = 300 \mu\text{m}$	
Dicke der SiC-Schicht	$d_{SiC} = 3 \mu\text{m}$		$d_{SiC} = 5 \mu\text{m}$	
Gitterkonstante				
Si	$a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$			
SiC	$a_{SiC} = 4,36 \text{ \AA}$			
Dotierung	Stickstoff		Stickstoff	
$N_D - N_A \text{ [cm}^{-3}\text{]}^1$	$2,5 \times 10^{18}$		$4,8 \times 10^{16}$	
$E_D \text{ [meV]}^2$	12,72		38,55	
spez. Widerstand $\rho \text{ [}\Omega\text{cm]}^1$	10		20	
$n \text{ [cm}^{-3}\text{]}(300 \text{ K})^2$	$2,0 \cdot 10^{18}$		$4,7 \cdot 10^{16}$	
(35 K)	$1,4 \cdot 10^{17}$		$2,8 \cdot 10^{14}$	
$E_C - E_F \text{ [meV]}(300 \text{ K})^2$	69		166	
(35 K)	6		25	
Plasmonen ²				
ω_P	89,2 meV (720 cm ⁻¹)		13,7 meV (110 cm ⁻¹)	
ω_{SP}	32,5 meV (262 cm ⁻¹)		5,0 meV (40 cm ⁻¹)	
Rekonstruktion	(2×1)	c(2×2)	(2×1)	c(2×2)
Schottky-Modell				
$V_{bb} \text{ [eV]}$	$\approx 0,8^3$	$\approx 0,3^3$	$0,7^4$	$0,2^4$
$l_D \text{ [nm]}$	18,5	11,3	125	67
$Q_{ss} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$	$4,6 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$

Tabelle 3.1: Probeneigenschaften der verwendeten SiC(100)-Proben.

drehte Domänen erzeugen. Als Proben werden 2-domänige SiC(100)-Schichten auf Si(100)-Substraten von CREE Research Inc. [124] verwendet, deren wichtigsten Eigenschaften in der Tabelle 3.1 zusammengefaßt sind.

Die Differenz zwischen der Akzeptor- und Donatorkonzentration, die Nettodotierungsdichte $N_D - N_A$ ist mit Hilfe von CV-Messungen [124] ermittelt worden. Unter Vernachlässigung der Kompensation ($N_A = 0$) werden die Donatorionisationsenergie E_D , die freie Elektro-

¹It. CV-Messungen von CREE Research Inc. [124]²Berechnungen ohne Berücksichtigung der Kompensation³Abschätzung auf der Basis, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche konstant bleibt und sich nur im Volumen die Differenz $E_C - E_F$ im Vergleich zu Probe #2 ändert.⁴Messungen mit Photoelektronenspektroskopie von Tautz et al. [172]

nenkonzentration im Volumen n bei 300 K und 35 K und die Energien des Volumen- und Oberflächenplasmons berechnet. Von Tautz et al. [172] ist mittels Photoelektronenspektroskopie die Aufwärtsbandverbiegung der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe #2 für die (2×1) -Rekonstruktion mit etwa 700 meV und für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit etwa 200 meV bestimmt worden. Die Werte der Oberflächenladungsdichte und der Dicke der Verarmungsrandschicht sind im Schottky-Modell berechnet. Unter der Annahme, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche festliegt und sich nur die Differenz $E_C - E_F$ ändert, kann für die hochdotierte Probe #1 eine Abschätzung der Bandverbiegung erfolgen.

Außerhalb der Vakuumkammer werden aus den 1,1 inch (2,8 cm) im Durchmesser betragenden SiC/Si-Scheiben (wafer) Probenstücke der Größe 5 mm $\times$ 10 mm mit einem Diamantschneider gebrochen, anschließend mit Methanol für 3 min im Ultraschallbad gereinigt und nach dem Trocknen im Argonstrahl am Probenhalter mit Klemmen befestigt. Die weitere Präparation erfolgt nach dem Ausheizzyklus in der UHV-Kammer.

3.2.2 Präparation der reinen Oberfläche

Nach Einbau in die UHV-Kammer ist durch Photo- und Augerelektronenspektroskopie an Silizium gebundener Sauerstoff an der SiC(100)-Oberfläche nachweisbar [83, 32], was auch aus Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie [129, 13] hervorgeht. Die Oberfläche zeigt im Beugungsbild langsamer Elektronen bereits eine (1×1) -Struktur.

Nach dem Heizen dieser 3C-SiC(100)-Oberfläche auf 1320 K desorbiert der Sauerstoff [32, 33, 182], wobei die Oberfläche zunehmend an Silizium verarmt. Untersuchungen von Hara et al. [53] deuten darauf hin, daß der Sauerstoff als Verbindung mit Silizium von der Oberfläche desorbiert. Die Präparation mittels Edelgasionenbeschuß [83, 76, 75] ist ebenfalls ungeeignet, da für das Ausheilen der Kristallbaufehler mit 1700 K eine wesentlich höhere Temperatur als für die Sublimation von Silizium [186] notwendig ist.

Die Standardmethode für die Präparation der SiC(100)-Oberfläche ist das Aufdampfen von Silizium bei gleichzeitigem Heizen der Probe auf einer Temperatur von 1075 bis 1275 K, die auf einen Vorschlag von Kaplan [84] zurückgeht. Durch das Aufdampfen von Silizium wird der Verlust durch Sublimation kompensiert, während die erhöhten Temperaturen es ermöglichen, daß sich die Oberfläche ordnet.

Nach dem Erhitzen des Siliziumverdampfers auf eine Temperatur von 1475 K wird die Proben temperatur innerhalb von 3 min auf 1225 K erhöht und die Probe direkt auf die Öffnung des Siliziumverdampfers gerichtet. Während des 6-minütigen Aufdampfvorganges steigt der Druck bis etwa $6 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Danach erfolgt die Abschaltung der Siliziumquelle, während die Probe weitere 3 min getempert und in einem 6 Minuten dauernden Vorgang langsam abgekühlt wird. Nach dem Aufdampfen zeigt die präparierte SiC(100)-Oberfläche im Elektronenbeugungsbild eine (3×2) -Rekonstruktion in 2 Domänen, wobei eine Erhöhung der Aufdampfzeit nicht die Zusammensetzung der Oberfläche [53] verändert. Mit AES und HREELS kann keine Kontamination der Oberfläche mit Sauerstoff nachgewiesen werden.

Weitere Heizschritte mit einer Temperatur von 1375 K für 3 min resultieren in der zu untersuchenden Si-reichen (2×1) -Rekonstruktion in 2 Domänen, während die Heizung auf 1450 K im Elektronenbeugungsbild (LEED) die C-reiche $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche verursacht. Die entsprechenden Beugungsbilder der beiden Rekonstruktionen sind in

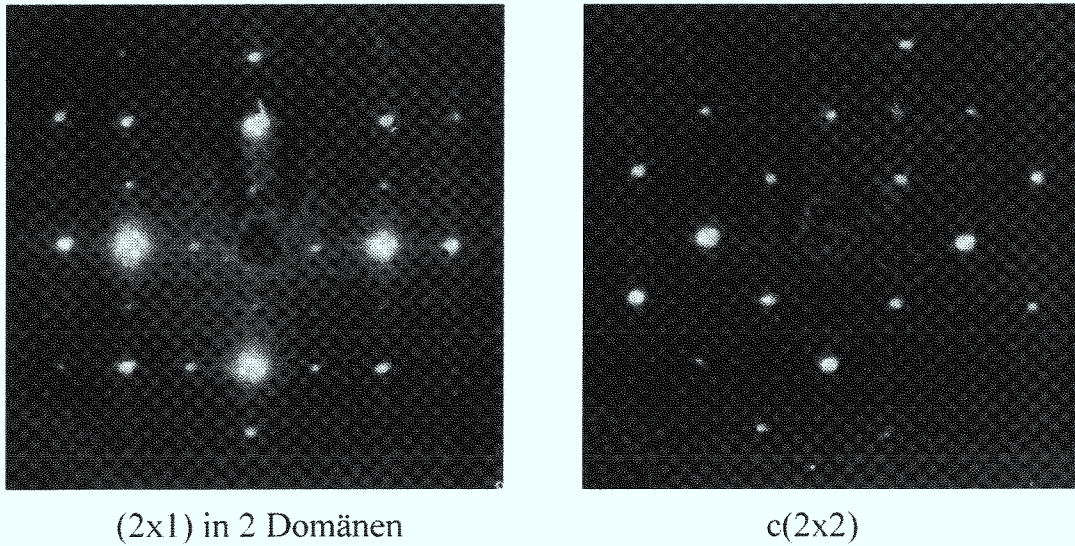


Abbildung 3.4: LEED-Bilder der (2×1)-Struktur in 2 Domänen (a) und c(2×2)-Struktur (b) der präparierten 3C-SiC(100)-Oberfläche bei 93 eV Elektronenenergie.

der Abbildung 3.4 zu erkennen. Während der Heizung der Probe steigt der Druck bis auf etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Die c(2×2)-Rekonstruktion erhält man ebenfalls durch eine Begasung mit 15 L Ethylen (C_2H_4) ($p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar, $t = 300$ s) bei gleichzeitiger Heizung der Probe auf 1275 K [17, 172].

Auf die Überprüfung der Struktur der Oberfläche mittels LEED folgen die Messungen mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie für Primärenergien im Bereich von 2,5 bis 80 eV. Ein Elektronenenergieverlustspektrum für die reine SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion ist in Bild 3.5 für eine Primärenergie von 7 eV zu erkennen. Der Nullpunkt der Energieskala, die für dieses Spektrum in den Einheiten meV (obere Achse) und cm^{-1} (untere Achse) angegeben ist, liegt im Punkt maximaler Zählrate. Zur Auswertung im Rahmen der Dipolstreuung werden die Spektren auf die Intensität des elastischen Strahles normiert, dessen Zählrate in den Experimenten einige 10 000 Elektronen pro Sekunde beträgt. Der Peak der elastisch reflektierten Elektronen ist inhomogen verbreitert, die Halbwertsbreite der Gewinn- und Verlustseite betragen 45 und 65 cm^{-1} , was eine Gesamthalbwertsbreite von 110 cm^{-1} ergibt. Das deutet auf einen Verlust in der Flanke des elastischen Peaks hin, so daß wir deshalb von einem „quasielastischen“ Peak sprechen. Dieser Verlust kann, wie im Kapitel 5 gezeigt wird, dem Plasmaron ω^- zugeordnet werden. Wir erkennen im Spektrum einen intensiven Verlust bei 940 cm^{-1} und seine Vielfachanregungen bei 1880 und 2820 cm^{-1} , deren Intensitäten einer Poissonverteilung folgen. Aufgrund der Vorbetrachtungen kann dieser Verlust der Anregung eines optischen Oberflächen- oder Fuchs-Kliwer-Phonons ω_{FK} zugeordnet werden. Bei Raumtemperatur befinden sich bestimmt durch die Bose-Einstein-Statistik einige Oszillatoren im angeregten Zustand, so daß wir ebenfalls eine Gewinnstruktur bei -940 cm^{-1} finden. Das Verhältnis der Intensität zwischen Gewinn und Verlust wird bestimmt durch den Faktor

$$\frac{I_{gain}}{I_{loss}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{FK}}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

Dadurch kann mit Hilfe der beiden Intensitäten die Temperatur bestimmt werden. Der nie-

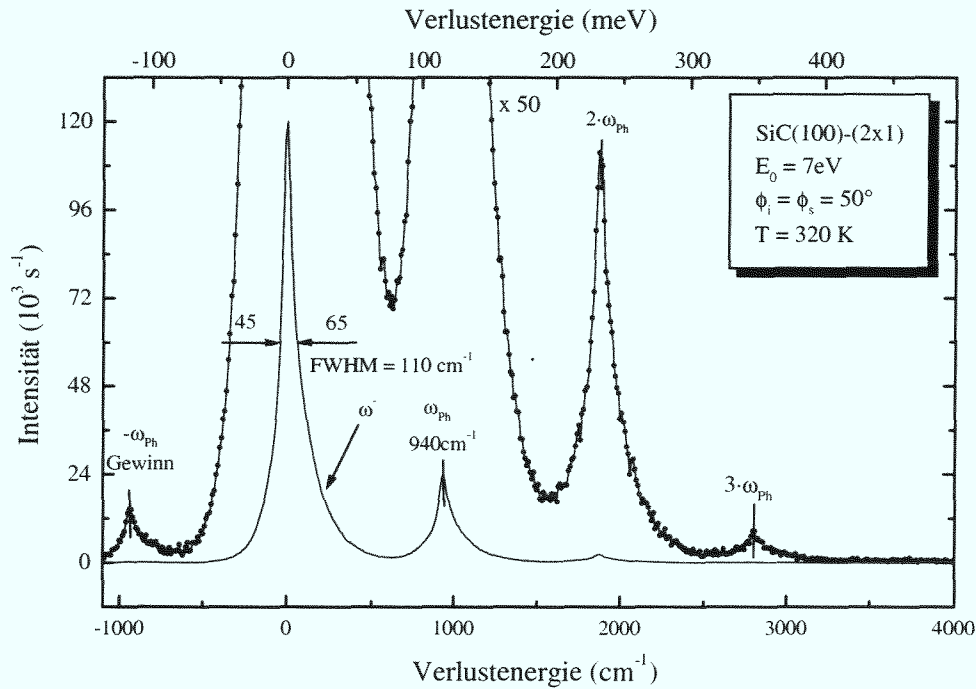


Abbildung 3.5: HREELS-Spektrum der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion für eine Primärenergie von 7 eV.

drigste, ermittelbare Temperaturwert wird durch die Intensität des Gewinnpeaks bestimmt. Die aus dem Verhältnis von I_{gain}/I_{loss} bestimmte Temperatur der Probe in dieser Messung beträgt 320 K.

In den zu Kontrollzwecken durchgeführten Augermessungen der Übergänge C-KVV, Si-LVV und O-KLL kann kein Sauerstoff festgestellt werden. Das Verhältnis der Signale der Si-LVV-Elektronen und der C-KVV-Elektronen beträgt für die (2×1)-Rekonstruktion von 2,2 bis 1,8 und für die c(2×2)-Rekonstruktion 1,3, woraus der höhere Siliziumanteil in der Oberfläche für die erstgenannte Rekonstruktion geschlossen wird.

3.2.3 Wasserstoffangebot an SiC(100)-Oberflächen

Die Wasserstoffbegasungen werden bei Raumtemperatur an der hochdotierten Probe #1 durchgeführt. Für das Wasserstoffangebot wird zunächst die (2×1)-rekonstruierte bzw. die c(2×2)-rekonstruierte SiC(100)-Oberfläche präpariert, wie es im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wird. Über ein Dosierventil wird die Kammer bis zum Enddruck in Tabelle 3.2 mit Wasserstoff geflutet und die Probenoberfläche für die Begasungszeit in einen Abstand von etwa 5 cm vor den Glühdraht gebracht, der eine Temperatur von 2200 K hat.

Die Druckmessung erfolgt mit der Bayard-Alpert-Druckmeßröhre, deren Werte hier unkorrigiert verwendet werden, da die Raten der am Glühdraht aufgespaltenen Wasserstoffmoleküle und des atomar auf der Oberfläche ankommenden Wasserstoffes nicht bekannt sind.

Das Wasserstoffangebot wird mit dem Quadrupolmassenspektrometer kontrolliert. Bei höheren Drucken ($p_{H_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar) des Wasserstoffes steigt der Partialdruck von CH₄ bis auf $1,73 \times 10^{-10}$ mbar an. Dieser Wert wird aus dem Verhältnis der mit dem Quadrupol

Druck (mbar)	Zeit (s)	H ₂ -Angebot (L)	Σ H ₂ -Angebot (L)
$1 \cdot 10^{-8}$	133	1	1
$1 \cdot 10^{-8}$	400	3	4
$1 \cdot 10^{-8}$	800	6	10
$1 \cdot 10^{-7}$	400	30	40
$1 \cdot 10^{-7}$	800	60	100
$5 \cdot 10^{-7}$	800	300	400
$5 \cdot 10^{-7}$	1600	600	1000

Tabelle 3.2: Experimentelle Daten für das Wasserstoffangebot ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot 1 \text{ s}$).

gemessenen Ströme für die Massen 2 (H₂) und 16 (CH₄) und den Empfindlichkeitsfaktoren der beiden Stoffe ermittelt.

$$\frac{p_{H_2}}{p_{CH_4}} = \frac{I_{H_2}}{I_{CH_4}} \cdot \frac{f_{H_2}}{f_{CH_4}}$$

Für Methan und Wasserstoff betragen die Korrekturfaktoren für das Massenspektrometer $f_{CH_4} = 0,71$ und $f_{H_2} = 2,2$.

Nach dem Wasserstoffangebot wird die Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche mit LEED überprüft und die Elektronenenergieverlustspektren mit Primärenergien im Bereich von 2,5 bis 80 eV aufgenommen. Die Messungen finden etwa eine Stunde nach der Begasung statt, damit sich der Druck in der Kammer wieder im Bereich von 10^{-10} mbar befindet. Diese Erholzeit der Kammer und das Auftreten von CH_x-Komponenten ($x = 1..4$) im Massenspektrometer verhindern höhere Wasserstoffangebote.

3.2.4 Messungen an SiC(100)-Oberflächen bei tiefen Temperaturen

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wird die niedrigdotierte Probe #2 verwendet. Der Einkühlvorgang nach der Präparation der reinen Oberfläche erstreckt sich über eine halbe Stunde, die darauffolgenden Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie dauern etwa 4,5 Stunden. Bei diesen Messungen werden nur Primärenergien im Bereich von 2,5 bis 15 eV verwendet.

Die Temperaturbestimmung der Probe und des Kryostaten erfolgt jeweils mit einem aus 2 Kontakten bestehenden NiCr/Ni-Thermoelement. Der eine Kontakt ist am Probenhalter direkt über dem oberen Rand der Probe befestigt, während der zweite sich als Referenzpunkt in einem Bad aus flüssigem Stickstoff mit einer Temperatur von 77,4 K befindet. Die Meßanordnung zur Bestimmung der Differenz in den Thermospannungen mit einem Mikrovoltmeter ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Die minimale Temperatur beträgt am Kryostaten 20 K und an der Probe 30 K. Der maximale Fehler wird mit 5 K abgeschätzt, der sich wie folgt zusammensetzt.

Da das Thermoelement oberhalb der Probe am Probenhalter angebracht ist, liegt aufgrund von Strahlungsheizung der exakte Wert der Temperatur an der Probe höher als der gemessene. Die Keramikdurchführungen der Thermoelementdrähte ins Vakuum besitzen ein

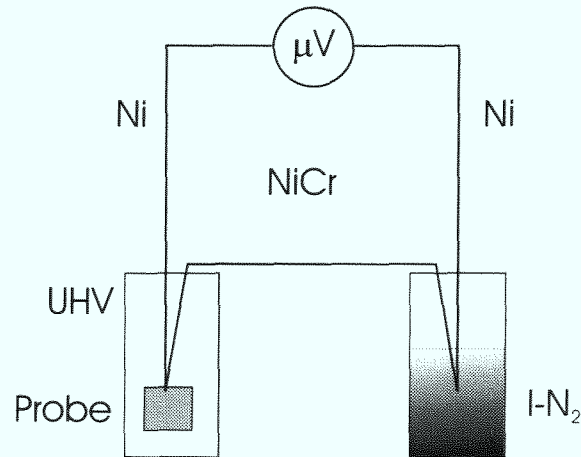


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der 2 Kontakte des NiCr/Ni-Thermoelementes zur Messung tiefer Temperaturen.

Kontaktpotential, das nur bei symmetrischem Aufbau und gleicher Temperatur beider Kontaktstellen gleich ist.

Der Anstieg in der Thermospannung $\frac{\partial U_{Thermo}}{\partial T}$ nimmt für tiefe Temperaturen sehr stark ab, so daß die Genauigkeit der Temperatur des Referenzpunktes Bedeutung erlangt. Da flüssiger Stickstoff den in der Luft vorhandenen Sauerstoff bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes löst [93], ist ein regelmäßiger Austausch des flüssigen Stickstoffes notwendig. Die Gleichgewichtskonzentration von Stickstoff und Sauerstoff in der Flüssigkeit ist vom äußeren Luftdruck und dem Verhältnis der beiden Stoffe in der Luft abhängig. Durch Lösen von O_2 in flüssigem N_2 steigt die Temperatur des Referenzpunktes, was zu einem scheinbaren Absinken der Temperatur der Probe führt. In der Flüssigkeit ergibt sich das Gleichgewicht bei 50 % N_2 (Molprozent) und einer Temperatur von 81,2 K [93]. Die Messung der Temperaturdrift ergibt eine Zunahme der Temperatur des Referenzpunktes um 2 K während 8 Stunden. Die weiteren Messungen der Thermospannungen sind um diesen Drift kompensiert.

Nach den Messungen mittels HREELS und LEED an der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion wird die Temperatur schrittweise bis auf 300 K erhöht, was durch die Regulierung des Heliumflusses durch den Kryostaten mit einem Nadelventil in der Heliumzuführung erreicht wird. Während dieses „Auftauvorganges“ werden hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektren mit einer Primärenergie von 2,5 eV aufgenommen. Die an-

Druck (mbar)	Zeit (s)	H ₂ -Angebot (L)
$5 \cdot 10^{-8}$	1067	40
$5 \cdot 10^{-7}$	1067	400

Tabelle 3.3: Experimentelle Daten für das Wasserstoffangebot ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot 1 \text{ s}$) vor den Tieftemperaturmessungen.

gegebene Temperatur in den Auswertungen in Abschnitt 5.2 bezieht sich auf die Mitte des Temperaturintervalls von Beginn bis zum Ende der Messung. Die Größe des Intervalles ist bei allen Messungen kleiner als 2 K.

Zum Abschluß der Messungen werden bei Raumtemperatur 40 und 400 L Wasserstoff den präparierten SiC(100)-Oberflächen mit (2×1) - und $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion angeboten, die Probe eingekühlt und die Oberfläche mit HREELS vermessen. Nach dem Wasserstoffangebot von 400 L ist im LEED-Bild eine (1×1) -Struktur erkennbar. Die Daten für den unkorrigierten H_2 -Druck und die Begasungszeit sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

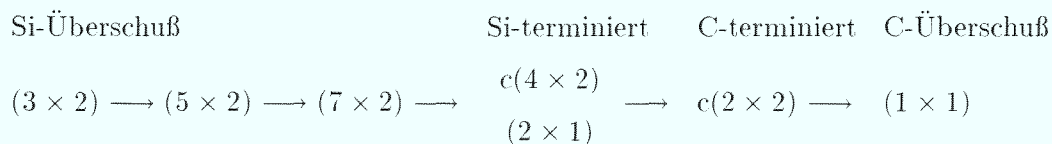
Kapitel 4

Ergebnisse in der Literatur

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse in der Literatur für die Stöchiometrie und die elektronische Struktur der verschiedenen Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche betrachtet. Für einen umfassenderen Überblick über deren Eigenschaften wird auf die Übersichtsartikel von Bermudez [16] für die experimentellen Untersuchungen und Pollmann et al. [134] für die theoretischen Rechnungen verwiesen. Anschließend werden die Untersuchungen von Nakashima et al. [120] für Ramanstreuung in 3C-SiC vorgestellt, bei der die gekoppelten Moden des longitudinal optischen Phonons (LO) und des Plasmons im Volumen des Halbleiters in Abhängigkeit von der Dotierung beobachtet worden sind. Abschließend werden die ersten Ergebnisse mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie der SiC(100)-Oberfläche gezeigt.

4.1 Die Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche

Nach den im vorherigen Kapitel beschriebenen Präparationsmethoden findet man die folgenden Rekonstruktionen der 3C-SiC(100)-Oberfläche, die nach abnehmender Siliziumkonzentration an der Oberfläche geordnet sind.



In den nachfolgenden Abschnitten werden die Stöchiometrie und die elektronische Struktur der Rekonstruktionen behandelt, wobei besonders auf die mit einer Monolage Silizium terminierte $(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ - und die mit einer Monolage Kohlenstoff terminierte $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche eingegangen wird.

4.1.1 Die Si-reichen $(N \times 2)$ -Rekonstruktionen

Für die (3×2) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche, die mit mehr als einer Monolage Silizium terminiert ist, existieren zur Zeit zwei verschiedene Modelle, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Die auch als „double dimer-row model“ bezeichnete Struktur (a) ist von Dayan [32, 33] nach AES- und LEED-Experimenten und nach Untersuchungen von Hara et al. [54] mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) aufgestellt worden. Die unter (b) aufgeführte,

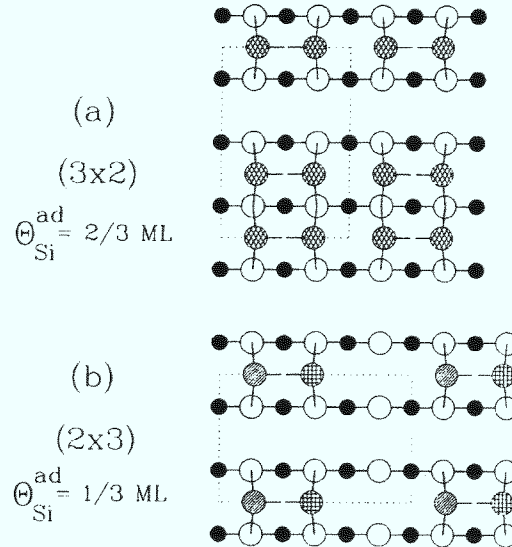


Abbildung 4.1: Modelle für die (3×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche. Unter (a) ist das „double dimer-row model“ (zweifache Dimerreihen) [33, 54] und unter (b) das „alternate dimer-row model“ (alternierende Dimerreihen) [188, 159] zu sehen. Die zusätzlichen Siliziumatome in der obersten Lage bilden symmetrische (a) oder asymmetrische Dimere (b) durch Verschiebung in der Höhe.

als „alternate dimer-row model“ bekannte Struktur basiert auf RTM-Experimenten von Semond et al. [159] und auf *ab initio* Dichtefunktionalrechnungen von Yan et al. [188, 189]. Die zusätzlichen Si-Dimere sind im Modell (a) symmetrisch und (b) asymmetrisch, was durch eine Verschiebung der Atome in der Höhe erfolgt. Die Modelle (a) und (b) zeichnen sich durch eine zusätzliche 2/3 bzw. 1/3 Monolage (ML) Silizium auf der Si-terminierten SiC(100)-Oberfläche aus. Zur Erweiterung auf die (5×2) und die (7×2)-Rekonstruktion werden in die (3×2)-Struktur zwischen den Dimerreihen zwei bzw. vier weitere Leerreihen eingefügt [54]. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Silizium beträgt für die (N×2)-Rekonstruktion für die Modelle (a) und (b) [16].

$$(a) \quad \phi_{\text{Si}} = \frac{2}{N} \qquad (b) \quad \phi_{\text{Si}} = \frac{1}{N} \qquad (4.1)$$

Untersuchungen mit Streuung von Wasserstoffionen (MEIS) mittlerer Energie ($\approx 100 \text{ keV}$) [55], Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) beim thermischen Zersetzen von Disilan (Si_2H_6) an der SiC(100)-Oberfläche bei 1275 K und Photoelektronenspektroskopie (PES) mit Synchrotronstrahlung [191] stützen ebenfalls Modell (b), obwohl die Orientierung der Dimere für eindomänige Proben Modell (a) entspricht.

Die Struktur des Valenzbandes und der Oberflächenzustandsbänder sind von Yeom et al. [190] mit PES untersucht worden. Die Dispersionskurven der dabei gefundenen 4 Oberflächenzustände S_1 bis S_4 in der $[\bar{1}10]$ (a), der $[110]$ (b) und der $[010]$ -Richtung (c) sind in Abbildung 4.2 zu erkennen. Bermudez und Long [18] haben für die (3×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche einer n-dotierten Probe ($N_D \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) für die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums einen Wert von $1.85 \pm 0.03 \text{ eV}$ und für die Bandverbiegung einen Wert von $0.4 \pm 0.03 \text{ eV}$ ermittelt, während Messungen von Lübke et al. [106] für die

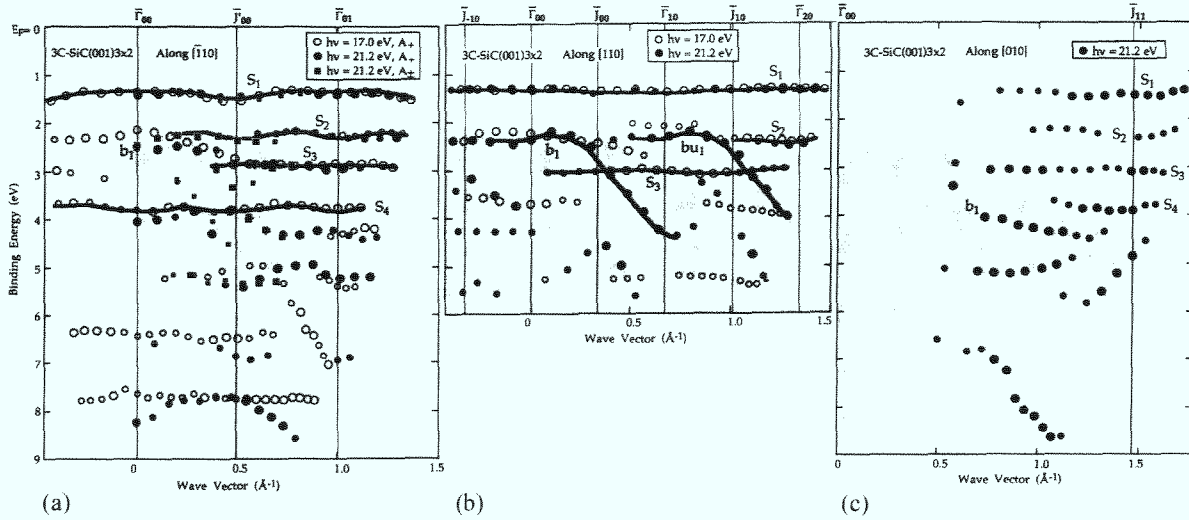


Abbildung 4.2: Dispersion der Oberflächenzustände entlang der $\bar{1}10$ (a) 110 (b) und der 010 -Richtung (c), die von Yeom und Mitarbeitern [190] mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie bestimmt wurde. Mit S₁ bis S₄ sind die Kurven der Oberflächenzustände bezeichnet.

Bindungsenergie des Valenzbandmaximums einen Wert von $1.15 \pm 0,1 \text{ eV}$ ergeben.

4.1.2 Die Si-terminierte SiC(100)-Oberfläche mit $c(4 \times 2)$ - oder (2×1) -Rekonstruktion

Stöchiometrie und Modelle

Die SiC(100)-Oberfläche mit $c(4 \times 2)$ - bzw. (2×1) -Rekonstruktion ist mit einer Monolage Silizium terminiert, was sowohl aus MEIS- [55] und AES-Untersuchungen in Verbindung mit LEED [84] folgt. Für die (2×1) -Rekonstruktion, die auch bei verringertem Siliziumanteil an der Oberfläche stabil bleibt [38], existieren 2 Modelle, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind.

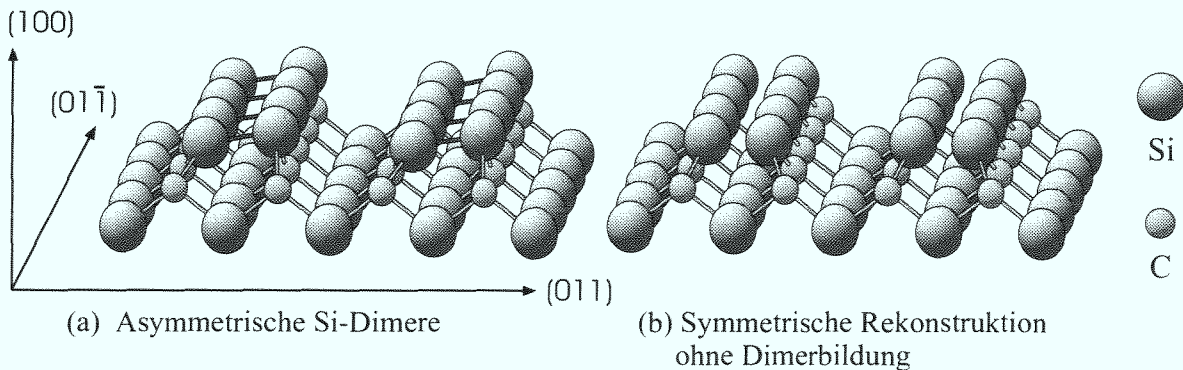


Abbildung 4.3: Modelle für die (2×1) -Rekonstruktion: (a) asymmetrische Dimere [140, 33] und (b) Symmetrische Rekonstruktion ohne Dimerbildung [146, 80].

Das Modell für die (2×1) -Rekonstruktion [33] unter (a) lehnt sich an die bekannte Struktur der rekonstruierten Si(100)-Oberfläche mit asymmetrischen Dimeren [117] an, die in der

Bindungsrichtung zwischen zwei Siliziumatomen der obersten Monolage geneigt sind („buckling“). Es wird durch LEED-IV-Untersuchungen von Powers et al. [140] und Rechnungen von Craig und Smith [28] unterstützt.

Das neuere Modell in Abbildung 4.3 (b) beruht auf *ab-initio* Rechnungen von Sabisch et al. und Käckell et al. [146, 80] und RTM-Experimenten von Soukiassian und Mitarbeitern [164]. Die stabile (2×1) -Struktur beruht auf einer symmetrischen Verschiebung der beiden Si-Atome zueinander ohne starke Dimerisierung. Der Energiegewinn für dieses Modell gegenüber einer optimalen asymmetrischen Rekonstruktion liegt bei 0,67 eV [146]. Der Abstand zwischen den Si-Atomen der obersten Lage, der für die unrekonstruierte Oberfläche 3,08 Å beträgt, reduziert sich dabei auf 2,73 Å [146, 80].

Die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion wird durch eine Ordnung der benachbarten Siliziumdimere der SiC(100)-Oberfläche erreicht, was in Abbildung 4.4 zu erkennen ist. Zunächst ist angenommen

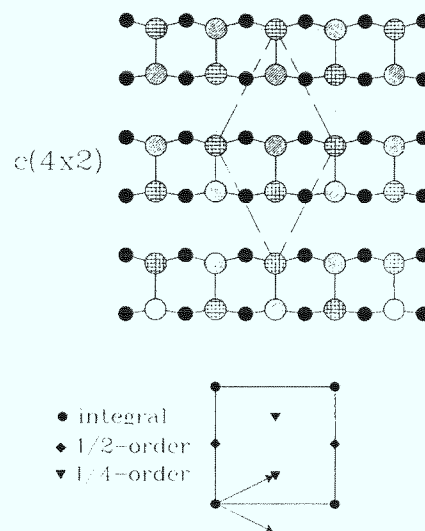


Abbildung 4.4: Anordnung der Dimere (oben) einer (2×1) -Struktur für die Ausbildung einer $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion und Reflexe im Elektronenbeugungsbild (unten).

worden, daß es sich dabei nur um eine entgegengesetzte, als „antiferromagnetisch“ bezeichnete Ausrichtung der asymmetrischen Dimere [84] handelt. Im unteren Teil der Abbildung sind die entstehenden Überstrukturreflexe der $c(4 \times 2)$ im Beugungsbild dargestellt. Durch die Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) von Soukiassian et al. [164, 133] und dem Vergleich mit theoretischen RTM-Bildberechnungen wird gezeigt, daß die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion durch eine alternierende Verschiebung der symmetrischen Dimere (Modell b) in der Höhe um etwa 0,05-0,1 Å gebildet wird. Dieses Modell wird auch als „Alternative-Up-and-Down-Dimer“-Modell (AUDD) bezeichnet. Beim Heizen der Probe auf 400 °C geht die $c(4 \times 2)$ durch Nivellierung der Dimere in die (2×1) [6] über. Die (2×1) wird ebenfalls in der Nähe von Defekten beobachtet, was darauf hindeutet, daß die (2×1) -Rekonstruktion bei großen Defektdichten stabil ist.

Aus *ab-initio* Rechnungen von Catellani et al. folgt eine Stabilisierung der $c(4 \times 2)$ unter Spannung mit einer Dehnung des Gitters von 2 %, während für die unverspannte Probe die (2×1) -Rekonstruktion stabil ist. Neuere Rechnungen von Wenchang et al. [105] ergeben für

die $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion eine zusätzliche $1/2$ Monolage Silizium auf der Si-terminierten SiC(100)-Oberfläche, was zwar die gleichen RTM-Bilder zur Folge haben würde, aber im Widerspruch zur beobachteten Stöchiometrie der $(N\times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberflächen steht.

Elektronische Struktur

Die zweidimensionale, elektronische Bandstruktur der (2×1) -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche für die symmetrische Anordnung der Siliziumatome ohne Dimerbildung (Modell b in Abb. 4.3), die sich aus *ab-initio* Rechnungen von Sabisch et al. [146, 134] und Käckell et al. [79] ergibt, ist in Abbildung 4.5 dargestellt. In der Rechnung sind 4 verschiedene Oberflächen-

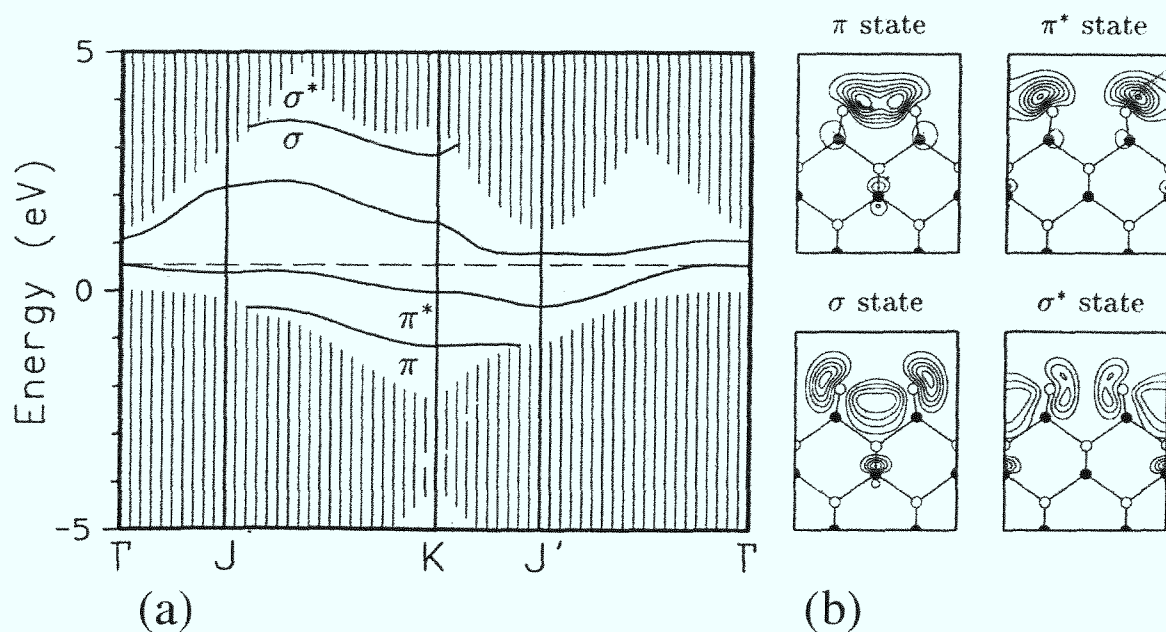


Abbildung 4.5: Zweidimensionale Bandstruktur (a) von 3C-SiC(100)- (2×1) und Ladungsträgerdichtekonturen (b) der Oberflächenzustände nach *ab-initio* Rechnungen [146, 134]. Die projizierte Volumenbandstruktur ist schraffiert dargestellt.

zustandsbänder π , π^* , σ und σ^* erkennbar. Die besetzten Zustände π und π^* resultieren aus der symmetrischen und antisymmetrischen (*) Kombinationen der ehemaligen unbesetzten, aus der Oberfläche herausragenden Bindungorbitale („dangling bond orbitals“), die der unbesetzten Zustände σ und σ^* aus den entsprechenden Kombinationen der Orbitale der ehemaligen Bindung zum Nachbaratom („bridge bond orbital“). Die Ladungsträgerdichtekonturen der Zustände sind für die Bänder am K-Punkt der Oberflächenbrillouinzone in der Ebene der Si-Atome in Bild 4.5 (b) aufgetragen. Die (2×1) -Rekonstruktion mit symmetrischen Dimeren zeigt im Ergebnis der *ab-initio* Rechnungen [146, 134] eine halbleitende Oberfläche, während asymmetrische Dimere eine metallische Oberfläche bewirken.

Durch Messungen mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zur Anregung von Valenzelektronen und Plasmonen sind Übergänge zwischen Oberflächenzuständen bei Energien von 1.8 eV, 3.1 eV, 4.7 eV und 5.3 eV beobachtet worden. Diese werden von Pollmann

Übergang	$\pi^* \rightarrow \sigma$	$\pi \rightarrow \sigma$	$\pi^* \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$
Theorie	1,6 bis 2,8 eV	3,0 bis 3,8 eV	4,0 bis 4,2 eV	4,9 bis 5,1 eV
Experiment	1,8 eV	3,1 eV	4,7 eV	5,3 eV

Tabelle 4.1: Experimentell beobachtete Übergänge zwischen Oberflächenzuständen [84, 16] und die zugeordneten, theoretischen Ergebnisse [134].

et al.[134] den Übergängen von Elektronen in den Bändern zugeordnet, wie in Tabelle 4.1 ersichtlich wird.

Experimentell ist die Dispersion der Oberflächenzustände einer eindomänen Probe von Hüsken et al. [67] und Duda et al. [41] mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie bestimmt worden. In Abbildung 4.6 werden die Ergebnisse von Hüsken et al. gezeigt. Das

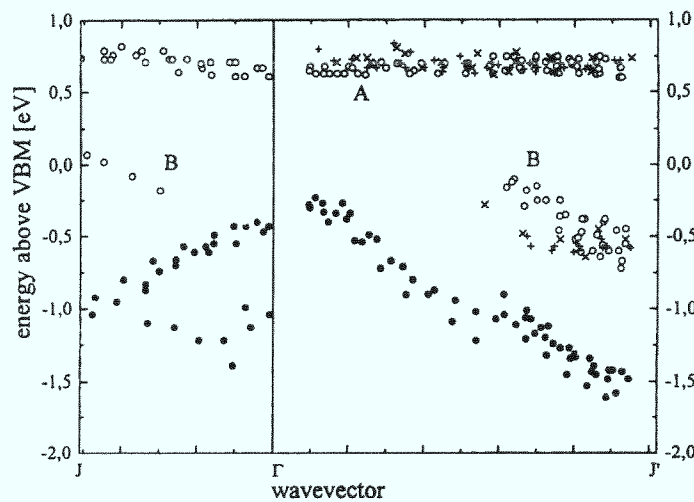


Abbildung 4.6: Zweidimensionale elektronische Bandstruktur von 3C-SiC(100)-(2×1) aus Messungen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie von Hüsken et al. [67]. In den Messungen sind Daten des Valenzbandes (•), eines Oberflächenzustandes A und einer Oberflächenresonanz B zu sehen.

Valenzbandmaximum, welches in der Darstellung im Nullpunkt der Energieskala liegt, befindet sich bei 1,55 eV Bindungsenergie. Mit dem Buchstaben (A) ist ein Oberflächenzustand gekennzeichnet, der in der Brillouinzone nahezu keine Dispersion zeigt und dessen Bindungsenergie im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone 0,85 eV beträgt. Die mit (B) bezeichnete Struktur wird von Hüsken et al. [67] als eine Oberflächenresonanz identifiziert, die nur am Rand der Oberflächenbrillouinzone aufgelöst werden kann. In der Nähe des Zentrums wird die Struktur von der wesentlich stärkeren Emission des Valenzbandes überlagert [68]. Oberflächen- und Valenzbandzustände werden durch das Verschwinden der Oberflächenzustände nach der Adsorption von Gasen unterschieden. Im Vergleich zwischen Experiment und Theorie zeigt sich nur eine qualitative Übereinstimmung beim berechneten π^* -Zustand, der sich etwa 0,5 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befindet, mit dem gemessenen Zustand A.

Von Bermudez und Long [18, 16] werden das Valenzbandmaximum bei einer Bindungsenergie von $1,4 \pm 0,15$ eV und die Bandverbiegung mit $0,85 \pm 0,15$ eV mit Photoelektronen-

spektroskopie bestimmt, während Duda et al. [41] $E_F - E_{VBM} = 1,7 \text{ eV}$ und $V_{bb} < 0,7 \text{ eV}$ ermittelten. Winkelintegrierte PES-Messungen für die (2×1) -Rekonstruktion von Tautz et al. [172] zeigen das Valenzbandmaximum bei einer Bindungsenergie von $1,5 \pm 0,1 \text{ eV}$, woraus eine Bandverbiegung von $0,7 \text{ eV}$ folgt. Die Werte für die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

	Bermudez [18]	Huesken [67]	Duda [41]	Tautz [172]
$E_F - E_{VBM} \text{ (eV)}$	$1,4 \pm 0,15$	1,55	1,7	$1,5 \pm 0,1$
$V_{bb} \text{ (eV)}$	$0,85 \pm 0,15$	$< 0,85 \text{ eV}$	$< 0,7$	$0,7 \pm 0,1$

Tabelle 4.2: Bindungsenergien des Valenzbandmaximums und Bandverbiegung der (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche

Aristov et al. [6] haben für die $c(4 \times 2)$ -Oberfläche bei $1,3 \text{ eV}$ Bindungsenergie einen Oberflächenzustand gefunden. Nach dem Heizen der Probe auf 400°C geht die $c(4 \times 2)$ in eine (2×1) -Rekonstruktion [6] über, wobei die Ausbildung einer Fermikante beobachtet wird.

4.1.3 Die C-terminierte SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion

Stöchiometrie und Modelle

Die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche ist mit einer Monolage Kohlenstoff terminiert, was sowohl durch MEIS-Messungen von Hara et al. [55] und durch die Bildung von Titankarbid (TiC) nach dem Aufdampfen von Titan bei Raumtemperatur von Hasegawa et al. [61] bestätigt wird.

Im ersten Modell [84, 29] bilden die C-Atome an der Oberfläche stark gebundene Dimere, die in einer Staffelung angeordnet sind. Dieses in der Literatur auch als „staggered dimer model“ bezeichnete Modell ist in der Abbildung 4.7 (a) zu erkennen.

Tensor-LEED-Untersuchungen von Powers et al. [141], SEXAFS-Messungen von Long et al. [104], Photoelektronenbeugungsmessungen [161], semiempirische und *ab-initio* Rechnungen [8, 10, 9, 146, 81, 80, 189] bestätigen das Modell der C-Dimere in Si-Brückenpositionen („C₂ bridge model“), das in Abbildung 4.7 unter (b) dargestellt wird.

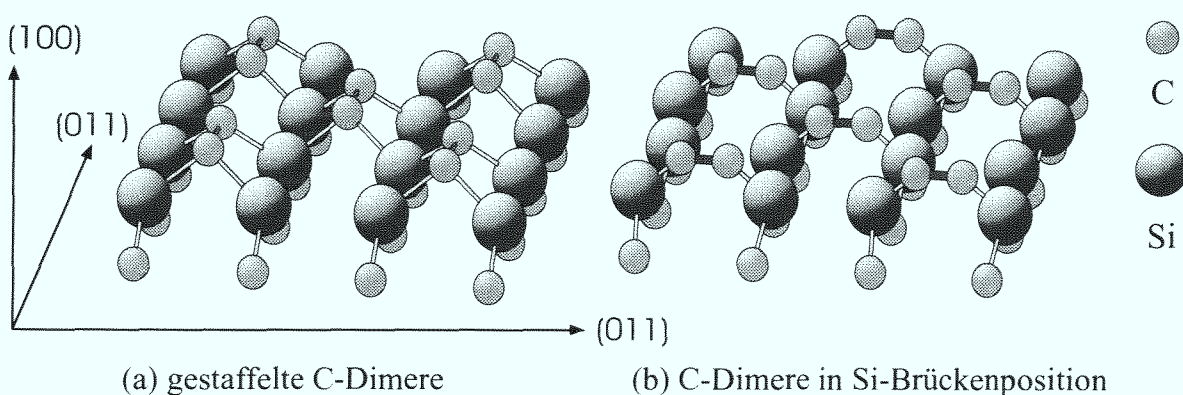


Abbildung 4.7: Modell der gestaffelten C-Dimere (a) [84] und der C-Dimere in Si-Brückenpositionen (b) [141, 104, 146] für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Struktur	Yan et al. [189]	Käckell et al. [80, 81]	Sabisch et al. [146, 134]
Energiegewinn je Einheitszelle (eV)			
c(2×2)			
gestaffelte Dimere (a)	-3,0	-4,360	-4,73
C ₂ -gruppe (b)	-3,6	-4,356	-4,76
(2×1) Dimerreihen			-4,88
Abstand der C-Atome im Dimer (Å) und zugeordnete Bindung			
c(2×2)			
gestaffelte Dimere (a)	1,39	1,38	1,36
C ₂ -gruppe (b)	1,22	1,23	1,22
(2×1) Dimerreihen			(sp ₂) 1,36

Tabelle 4.3: Distanzen zwischen den C-Atomen im Dimer, die zugeordnete Bindung und Energiegewinn je Einheitszelle aus *ab-initio* Rechnungen.

Die *ab-initio* Rechnungen von Sabisch et al und Käckell et al. [146, 81, 80] zeigen, daß der Kohlenstoff in der obersten Lage zu einer starken Dimerisierung neigt. Der Energiegewinn pro Einheitszelle ist für alle Rekonstruktionen sehr hoch gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche, während die Energiedifferenz gering ist. Der Abstand zwischen beiden C-Atomen im Dimer ist wesentlich geringer als der Volumenwert von 3,08 Å, was auch Tabelle 4.3 entnommen werden kann. Sabisch et al. [146] haben als energetisch günstigste Rekonstruktion der C-terminierten 3C-SiC(100)-Oberfläche eine aus C-Dimerreihen bestehende (2×1)-Rekonstruktion ermittelt, deren energetische Differenz zu Modell (b) nur 0,12 eV beträgt. Diese (2×1)-Struktur ist bisher nur von Bermudez und Kaplan [17] beobachtet worden.

Elektronische Struktur

In der Abbildung 4.8 sind die Bandstruktur (links) und die Elektronendichtekonturen der Oberflächenzustände π_1 , π_1^* und P_3 (rechts) [80, 81, 146] der c(2×2)-Rekonstruktion der 3C-SiC(100)-Oberfläche gezeigt, die durch C-Dimere in Si-Brückenpositionen (siehe Modell b in Abb. 4.7) gebildet wird. Sowohl in der Bandlücke als auch im Bereich der projizierten Volumenbandstruktur sind eine Reihe von weiteren Bändern sichtbar. Das S-Band unterhalb der Volumenzustände resultiert aus den s-Orbitalen der Kohlenstoffatome an der Oberfläche, während das P_1 Band seinen Ursprung in den C-Si-Bindungen mit zum größten Teil p-artigem Charakter hat. In der Bandlücke sind die Zustände π_1^* , π_2^* und P_3 zu erkennen. Die Zustände π_1 und π_1^* sind bindende und antibindende Zustände der Dreifachbindung zwischen den C-Dimeren. Der P_3 -Zustand resultiert aus p_x und p_z -Orbitalen der C-Dimere. Die SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion ist in den Rechnungen [146] halbleitend.

Messungen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie von Lübke et al. [106]

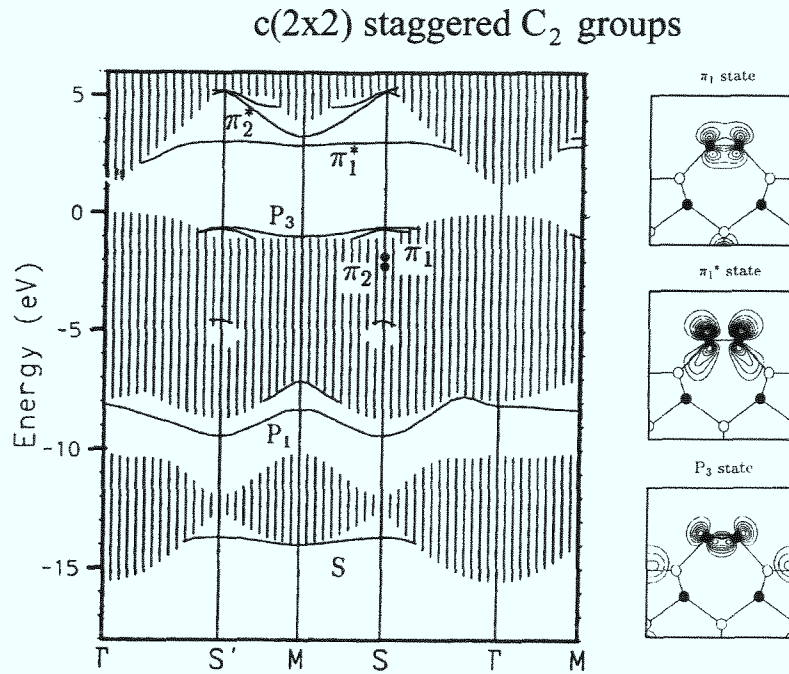


Abbildung 4.8: Zweidimensionale Bandstruktur (a) von 3C-SiC(100)-c(2×2) und Ladungsträgerdichtekonturen (b) der Oberflächenzustände nach *ab-initio* Rechnungen [146, 134]. Die projizierte Volumenbandstruktur ist schraffiert dargestellt.

zeigen in den Spektren für normale Emission Zustände in der Bandlücke, die sich bis zum Fermi-niveau ausdehnen. In Abbildung 4.9 ist die Dispersion der Zustände des Valenzbandes und der Oberflächenzustände aus diesen Messungen dargestellt. Der Verlauf des Valenzband-maximums aus den Rechnungen von Sabisch et al. [146] ist mit der durchgehenden Linie gekennzeichnet. Einen nahezu dispersionslosen Oberflächenzustand findet man am $\bar{S}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone [106], der auch in den Rechnungen von Sabisch für das Modell der C-Dimere in Si-Brückenpositionen existiert.

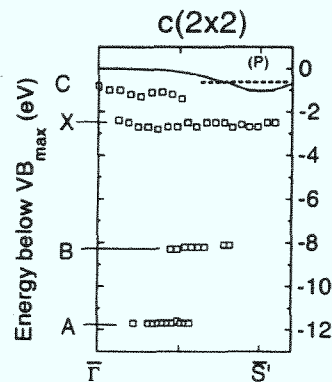


Abbildung 4.9: Dispersion der Strukturen des Valenzbandes ($\square$) und der Oberflächenzustände (gestrichelte Linie) der c(2×2)-Rekonstruktion der 3C-SiC(100)-Oberfläche nach winkelaufgelösten UPS-Messungen von Lübke et al. [106].

Aus Messungen mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) [84, 16] ergeben sich Übergänge zwischen Oberflächenzuständen bei etwa 4 eV und zwischen 8 und 11 eV, die mit den berechneten [134] Übergängen zwischen den Zuständen $P_3 \rightarrow \pi_1^*$ bei etwa 5 eV und zwischen den Zuständen $P_1 \rightarrow \pi_1^*$ bei etwa 12 eV nicht sehr gut übereinstimmen.

Mit der Photoelektronenspektroskopie sind von Bermudez und Long [18], Semond et al. [158] und Tautz et al. [172] in Normalemission keine Oberflächenzustände in der Bandlücke gefunden worden. Die Werte für die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums $E_{Fermi} - E_{VBM}$,

	Bermudez et al. [18]	Tautz et al. [172]	Lübbe et al. [106]
$E_F - E_{VBM}$ (eV)	2.00 ± 0.08	2.10 ± 0.05	2.15 ± 0.1
V_{bb} (eV)	0.25 ± 0.08	0.20 ± 0.05	p-dotiert

Tabelle 4.4: Bindungsenergie des Valenzbandmaximums und Bandverbiegung der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche.

die auch Tabelle 4.4 entnommen werden können, und die Bandverbiegung an der Oberfläche V_{bb} werden von Tautz et al. [172] mit 2.1 ± 0.05 eV bzw. 0.2 ± 0.05 eV und von Bermudez et al. [18] mit 2.0 ± 0.08 eV bzw. 0.25 ± 0.08 eV angegeben. Lübbe et al., die ihre Untersuchungen an einer p-dotierten Probe durchgeführt haben, ermittelten eine Bindungsenergie von 2.15 ± 0.1 eV des Valenzbandmaximums an der Oberfläche.

4.1.4 Die C-reiche SiC(100)-Oberfläche mit (1×1) -Struktur

Eine wirkliche (1×1) -Struktur, die aus einer definierten Terminierung der Oberfläche mit einer bestimmten Anzahl von Monolagen von Kohlenstoff oder Silizium besteht, ist nicht bekannt. Die (1×1) -Struktur entsteht, wenn die 3C-SiC(100)-Oberfläche bei Temperaturen $\geq 1200^\circ\text{C}$ präpariert wird [84, 32, 33]. Durch die Sublimation von Silizium von der Oberfläche und aus tieferen Lagen mit vorhergehender Diffusion zur Oberfläche entsteht eine aus mehreren Monolagen bestehende Schicht aus Kohlenstoff, deren Atome graphitisch gebunden sind. Das läßt sich sowohl aus den XPS-Spektren des C_{1s} -Rumpfniveaus [128], aus Augerspektren, die für den C-KVV-Übergang die gleiche Struktur besitzen wie für hochorientiertes, pyrolytisches Graphit (HOPG), als auch den Elektronenenergieverlustspektren entnehmen, in denen bei ≈ 7 eV das bekannte, graphitische π^* -Plasmon auftaucht.

4.2 Gekoppelte Anregungen von Plasmonen und Phononen

4.2.1 Ramanspektroskopische Untersuchungen der Volumenanstörungen

Die Kopplung zwischen Plasmonen und longitudinal optischen Phononen ist 1965 von Varga [178] für dotierte Verbindungshalbleiter theoretisch berechnet und für GaP von Hon und Faust [64] mit Ramanspektroskopie beobachtet worden. Eine Übersicht über die Ramanstreuung von elektronischen Anregungen kann dem Artikel von V.M. Klein [90] entnommen werden. Die Ramanstreuung beruht auf [89, 64]

- (a) der Modulation der optischen Polarisierbarkeit durch die Verschiebung der Atome (Deformationspotentialstreuung) und durch das makroskopische, longitudinale elektrische Feld (elektrooptische Streuung) und
- (b) der Streuung durch Dichtefluktuationen der freien Ladungsträger.

Die Streuquerschnitte für beide Anregungsmechanismen sind proportional zu [89, 73]

$$I \propto (n(\omega) + 1) A(\omega) \Im \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right\} \quad (4.2)$$

Die Struktur der Spektren wird im wesentlichen durch die Volumenverlustfunktion $\Im\{-1/\epsilon\}$ bestimmt. Die Funktion $A(\omega)$ ist von der Art des Streuprozesses [73] (a oder b) abhängig, während der Faktor $(n(\omega) + 1)$ die Bose-Einstein-Besetzungswahrscheinlichkeit darstellt.

Die Volumenverlustfunktion hat ihre Maxima unter der Bedingung $\epsilon(\omega) = 0$ im Unterschied zur Oberflächenanregung, für die die Bedingung $\epsilon(\omega) = -1$ erfüllt sein muß. Durch Einsetzen der dielektrischen Funktion, die in Gleichung 2.57 der theoretischen Grundlagen zu finden ist, bei vernachlässigbarer Dämpfung ($\Gamma_P = \gamma_{TO} = 0$) und unter Anwendung der Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung ergibt sich die Energie der gekoppelten Plasmon- und Phononenmoden des Volumens.

$$\omega^{\pm 2} = \frac{1}{2} \left(\omega_{LO}^2 + \frac{\omega_P^2}{\epsilon(\infty)} \right) \left(1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\omega_P^2 \omega_{LO}^2}{\epsilon(0)} \left(\omega_{LO}^2 + \frac{\omega_P^2}{\epsilon(\infty)} \right)^{-2}} \right) \quad (4.3)$$

Für niedrige Dotierungen und daraus folgend niedrigen Plasmonenenergien ω_P hat ω^- Plasmonencharakter, während ω^+ den Charakter des longitudinal optischen Phonons besitzt. Das kommt in Abbildung 4.10 zum Ausdruck, in der die Energie der gekoppelten Moden $\omega^{\pm}$ für die Anregungen mit Ramanstreuung im Volumen und durch Elektronenstreuung an der Oberfläche miteinander verglichen werden. Wie auch die Oberflächenanregungen zeigen die Volumenmoden das Verhalten des „Anticrossing“, des Nichtkreuzens der beiden Zweige, wobei die Energie der gekoppelten Volumenmoden größer als an der Oberfläche ist. Durch die Kopplung kommt es mit zunehmender freier Elektronenkonzentration zu einer stärkeren Verschiebung der beiden Zweige $\omega^{\pm}$. Bei sehr hohen Plasmonenenergien geht ω^- in die Frequenz des transversal, optischen Phonons, während ω^+ Plasmonencharakter besitzt.

Durch die Plasmonendämpfung wird ω^- zunächst verbreitert und in Richtung niedriger Energie verschoben. Bei Überdämpfung des Plasmons ($\omega_P < \Gamma$) ist das Volumenplasmon nicht mehr als einzelner Peak auflösbar. Zusätzlich wird das Plasmon noch durch den Vorfaktor

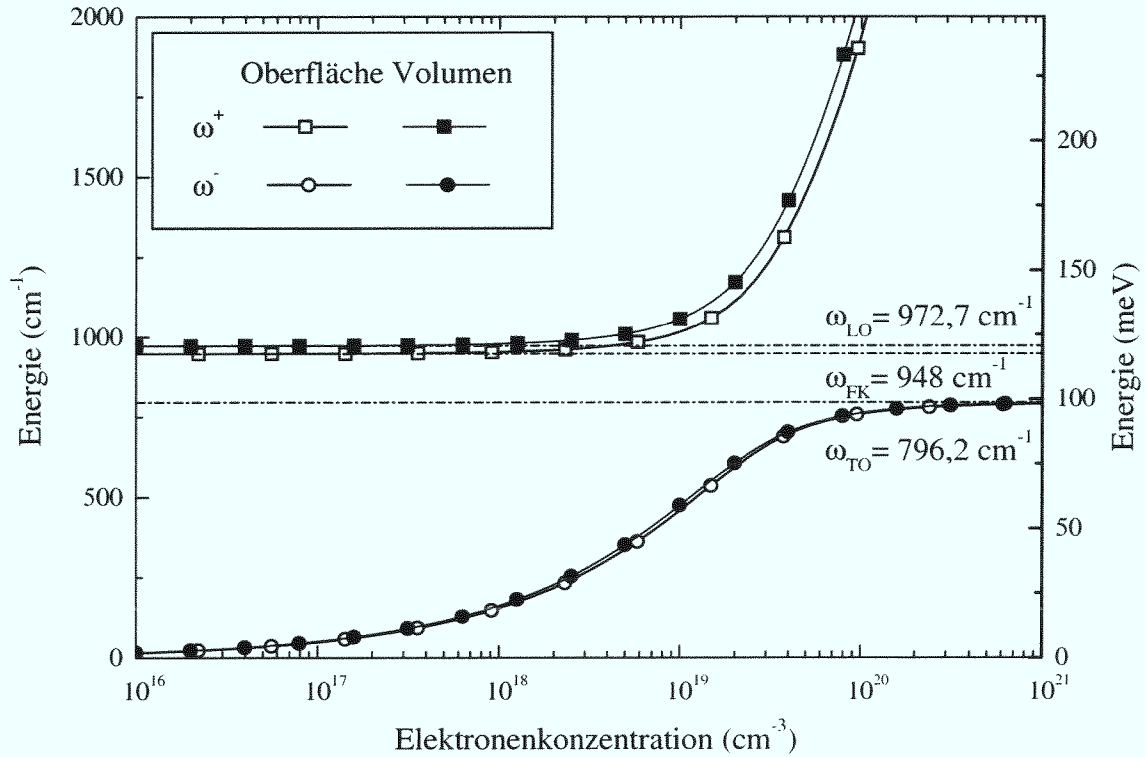


Abbildung 4.10: Berechnete Energie der gekoppelten Plasmon-LO-Phonon-Anregungen an der Oberfläche und im Volumen.

$A(\omega)$ unterdrückt, so daß in den Ramanspektren die Mode ω^- bei hoher Dämpfung nicht zu beobachten ist [73].

In Ramanexperimenten an 6H-SiC sind von Colwell und Klein [27, 89] überdämpfte, gekoppelte Plasmonen- und Phononenmoden gemessen worden, die auch für n-dotiertes GaP bekannt sind [46, 64, 73]. Die in diesen Untersuchungen bestimmte Plasmonenfrequenz ω_P für 6H-SiC lautet $1787,4 \text{ cm}^{-1}$ bei einer freien Elektronenkonzentration von $1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die ermittelte Plasmonendämpfung Γ liegt bei 2400 cm^{-3} , woraus eine Elektronenbeweglichkeit von $7,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ folgt.

Von Yugami et al. [196] sind für 3C-SiC-Schichten auf Si-Substraten mit Stickstoffdotierungen im Bereich von $6,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Untersuchungen der Plasmaronenanregungen des Volumens mittels Ramanspektroskopie durchgeführt worden. Aufgrund der Wahl des Einfallswinkels sind ebenso die transversal optischen Phononen meßbar. In der Abbildung 4.11 wird die Energie des TO-Phonons und der gekoppelten Plasmonen-Phononenmode ω^+ in Abhängigkeit der freien Elektronenkonzentration dargestellt. Die Frequenz des transversal optischen Phonons ω_{TO} beträgt für alle Dotierungen $795 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$, da das Plasmon nicht an das transversal optische Phonon ankoppelt. Die von Yugami et al. [196] angepaßten Werte für die Plasmonendämpfung Γ von 67 cm^{-3} bei einer freien Elektronenkonzentration n von $6,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis 430 cm^{-1} bei $2,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergeben jedoch ein beobachtbares Plasmon ω^- , was in dieser Untersuchung nicht gefunden worden ist.

Weitere Untersuchungen der gekoppelten Plasmon-Phonon-Moden mittels Ramanspektroskopie sind von Harima et al. [56] an 4H- und 6H-SiC-Proben mit einer Dotierung von

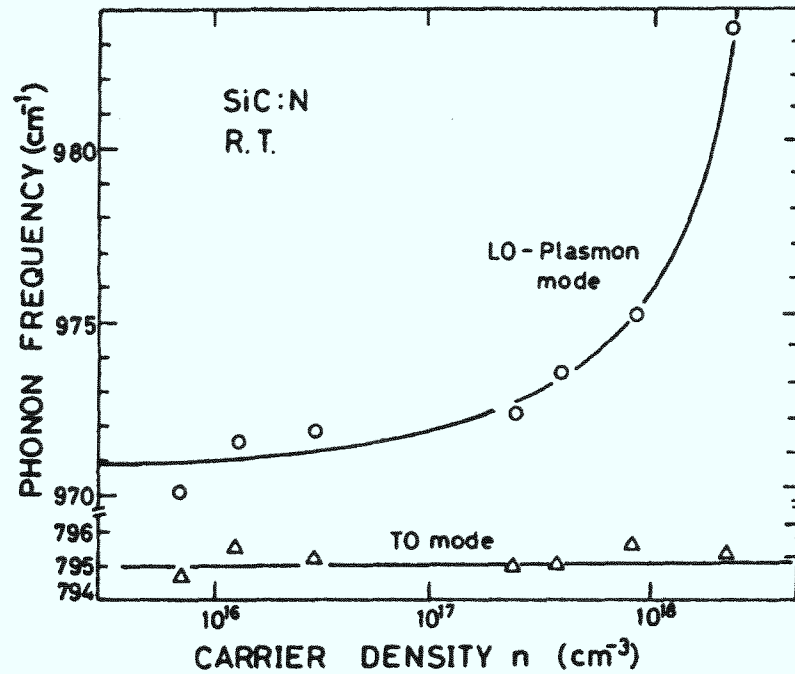


Abbildung 4.11: Energie der TO-Phonon- (ω_{TO}) und der LO-Phonon-Plasmonmoden (ω^+) in Abhängigkeit der freien Ladungsträgerkonzentration nach Yugami et al. [196]. Die Punkte (o) repräsentieren die gemessenen, die durchgezogene Linie die gerechneten Daten.

$n = 10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur durchgeführt worden, die eine starke Anisotropie des 6H-SiC-Kristalles zeigen. Die effektiven Massen parallel und senkrecht zur c-Achse von 6H-SiC betragen $m_{\parallel} = 1,4m_e$ und $m_{\perp} = 0,35m_e$ [56], während die Werte für 4H-SiC ($m_{\parallel} = 0,48m_e$, $m_{\perp} = 0,30m_e$) auf eine deutlich geringere Anisotropie hinweisen [56].

4.2.2 Untersuchungen mit HREELS an SiC(100)-Oberflächen

In den ersten Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie von Dayan [33] kann man eine sehr breite, asymmetrische Linie („Peak“) der elastisch reflektierten Elektronen und bei einer Verlustenergie von etwa 117 meV das optische Oberflächenphonon beobachten. Wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird, kann diese asymmetrische Linienform des Peaks auf einen Verlust durch gekoppelte Plasmon-Phonon-Oszillationen zurückgeführt werden. Weitere Messungen bei einer Primärenergie von 5 eV und einer instrumentellen Auflösung von etwa 3 meV (24 cm^{-1}) sind von Nienhaus et al. und van Elsbergen et al. [121, 45] an 3C-SiC(100)-Schichten auf Si-Substraten mit einer freien Elektronenkonzentration von $10^{16} - 10^{18}$ durchgeführt worden. Die Energie des optischen Oberflächenphonons [45] beträgt für die (2×1) -rekonstruierte Oberfläche $938 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($116,3 \pm 0,6 \text{ meV}$), für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion $942 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ($116,8 \pm 0,37 \text{ meV}$). Die Werte für die anderen Rekonstruktionen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Erklärung im Rahmen eines Modells [45] einer Grenzfläche zwischen dielektrischen Schichten, die aus SiC und sich an der Oberfläche befindenden, überschüssigem Silizium gebildet werden, berücksichtigt nicht die in den nächsten Kapiteln vorgestellten Anregungen der gekoppelten Phonon-Plasmon-Oszillationen, die die Verbreiterung des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen verursachen, und den Einfluß

Rekonstruktion	ω_{Phon}
(3×2)	$935 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ ($115,9 \pm 1 \text{ meV}$)
(5×2)	$941 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ($116,7 \pm 0,37 \text{ meV}$)
(2×1)	$938 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($116,3 \pm 0,6 \text{ meV}$)
$c(2 \times 2)$	$942 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ($116,8 \pm 0,37 \text{ meV}$)
(1×1)	$950 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ ($117,8 \pm 1,48 \text{ meV}$)

Tabelle 4.5: Frequenzen für das optische Oberflächenphonon bei einer Primärenergie von 5 eV in Abhängigkeit von der Rekonstruktion nach van Elsbergen et al. [45].

der Verarmungsrandschicht.

Kapitel 5

Kollektive Anregungen an 3C-SiC(100)-Oberflächen

In diesem Kapitel werden die Dotierungsabhängigkeit, der Einfluß der Adsorption von atomarem Wasserstoff und die Temperaturabhängigkeit der kollektiven Anregungen an SiC(100)-Oberflächen für verschiedene Rekonstruktionen diskutiert, die mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht werden.

5.1 Dotierungsabhängigkeit der kollektiven Anregungen

Die Dotierungsabhängigkeit der kollektiven Anregungen der Oberfläche wird an zwei unterschiedlich dotierten 3C-SiC(100)-Proben beobachtet. Die hochdotierte Probe hat nach Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV) von CREE Research [124] eine Nettodotierungsdichte $N_D - N_A$ von $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die niedrigdotierte Probe von $4,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Weitere Angaben zu den SiC(100)-Schichten auf Si(100)-Substraten sind in Tabelle 3.1 zu finden.

5.1.1 Die hochdotierte Probe

Ergebnisse an der (2×1) - und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion

In Abbildung 5.1 sind die Elektronenenergieverlustspektren für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV im Bereich von -500 bis 1500 cm^{-1} Verlustenergie für die (2×1) -Rekonstruktion in 2 Domänen der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe dargestellt. Der Peak der elastisch reflektierten Elektronen ist asymmetrisch verbreitert, was auf einen Verlust in dessen Flanke hindeutet. Es wird deshalb auch von einem „quasielastischen“ Peak gesprochen. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks beträgt für 2,5 eV Primärenergie 210 cm^{-1} (26,0 meV). Sie nimmt mit steigender Primärenergie sehr stark ab und erreicht bei 37,4 eV einen Wert von 45 cm^{-1} (5,58 meV). Für höhere Elektronenenergien bleibt die Halbwertsbreite konstant. Die Asymmetrie des Peaks verringert sich ebenfalls mit zunehmender Primärenergie, bis nur noch eine Verlustflanke im quasielastischen Peak im Bereich bis etwa 200 cm^{-1} zu finden ist. Bei etwa 936 cm^{-1} (116 meV) erkennt man im Spektrum für 2,5 eV einen weiteren, intensiven Verlust, dessen Intensität mit zunehmender Primärenergie stark abnimmt, während die Verlustenergie des Peaks sich gleichzeitig erhöht. Für 80 eV Elektronenenergie wird der Verlust

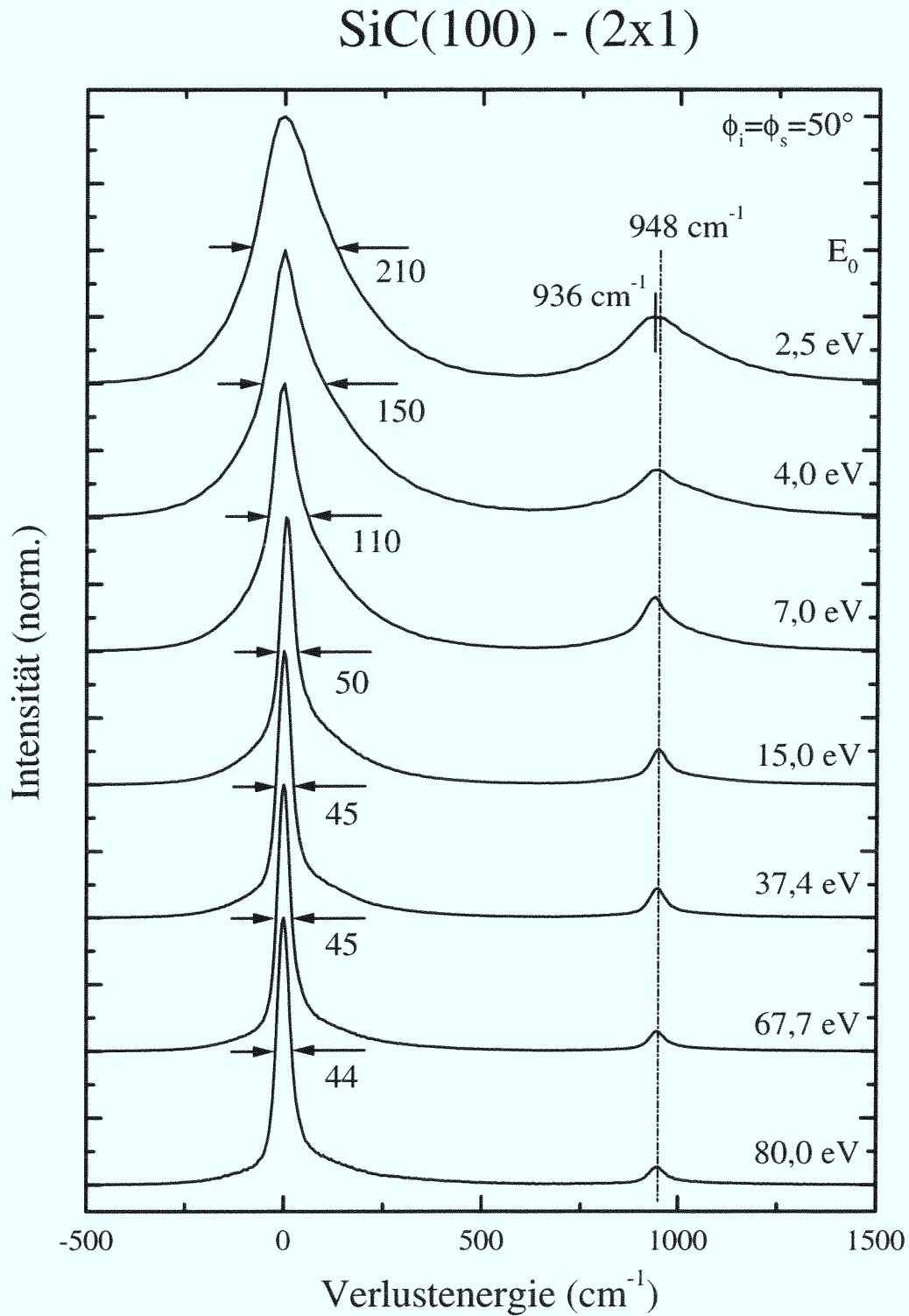


Abbildung 5.1: HREELS-Spektren von SiC(100)-(2x1) in 2 Domänen für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur.

bis auf 948 cm^{-1} (117,5 meV) verschoben, was der Frequenz des optischen Oberflächen- oder Fuchs-Kliwer-Phonons von 3C-SiC entspricht.

Die Ergebnisse der Messungen an der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der 3C-SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die bei Raumtemperatur aufge-

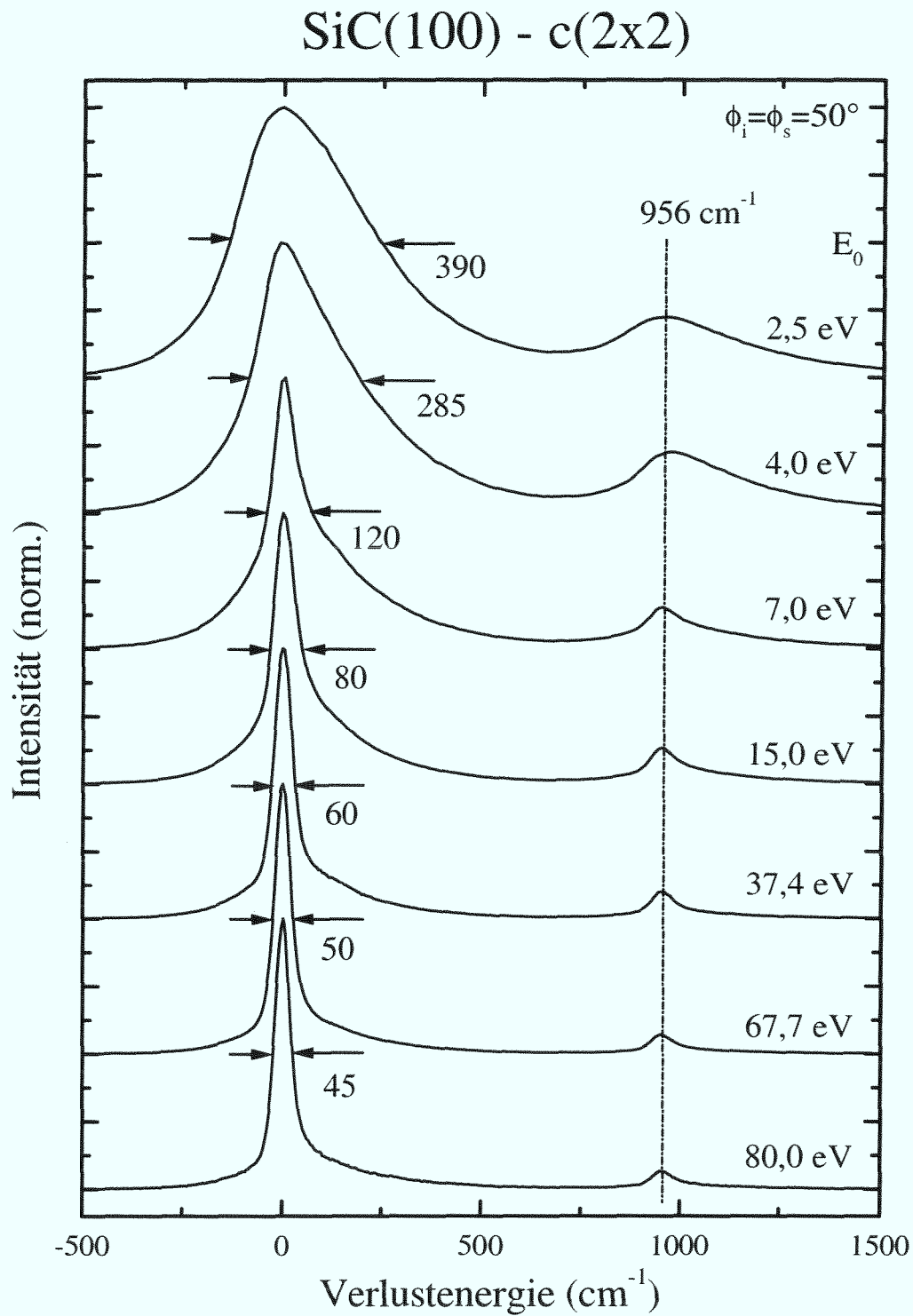


Abbildung 5.2: HREELS-Spektren von SiC(100)-c(2×2) für Primärenergien von 2,5 eV bis 80 eV der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur.

normierten Elektronenenergieverlustspektren mit Primärenergien von 2,5 bis 80 eV zeigen das gleiche qualitative Verhalten wie die Spektren der (2×1)-Rekonstruktion. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks nimmt mit steigender Elektronenenergie bei gleichzeitiger Reduzierung der Asymmetrie ab, die besonders für niedrige Primärenergien ausgeprägt ist.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der (2×1) in 2 Domänen ist die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks mit 390 cm^{-1} ($48,3\text{ meV}$) für $2,5\text{ eV}$ Primärenergie wesentlich höher. Der Phononenverlustpeak, dessen Maximum sich für $2,5\text{ eV}$ bei einer Verlustenergie von 956 cm^{-1} ($118,8\text{ meV}$) befindet, verschiebt sich für Primärenergien bis 7 eV zu niedrigeren Verlustenergien, erreicht aber für höhere Elektronenenergien wieder 956 cm^{-1} . Die Intensität des Verlustes nimmt ebenso ab wie an der (2×1) -Rekonstruktion.

Zunächst werden die *Halbwertsbreiten* der quasielastischen Linie der unterschiedlichen Rekonstruktionen miteinander verglichen, die in Abbildung 5.3 in logarithmischer Darstellung

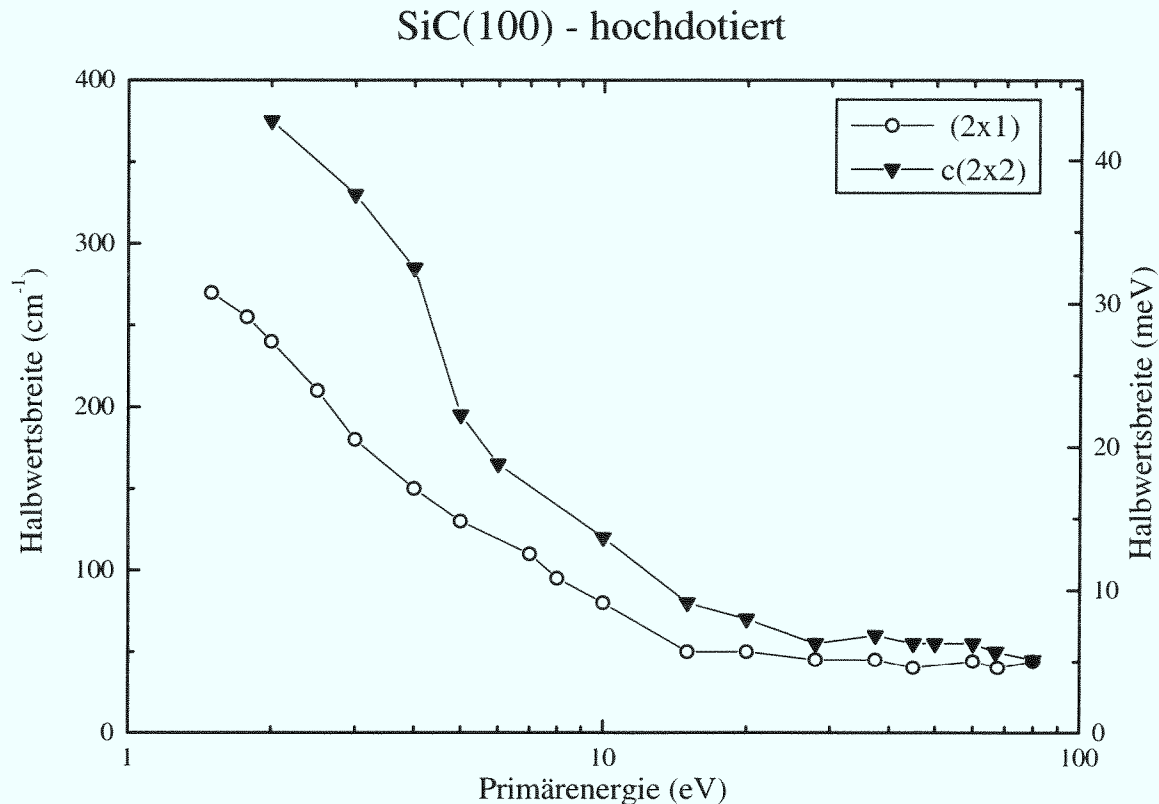


Abbildung 5.3: Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks der (2×1) - und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe.

gezeigt werden. Mit zunehmender Primärenergie der Elektronen nimmt für beide Rekonstruktionen die Halbwertsbreite sehr stark ab, wobei die Werte für die $c(2\times 2)$ stets größer als die der (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche sind. Der Verlust, der die Verbreiterung des elastischen Peaks verursacht, wird an der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion stärker angeregt als an der (2×1) . Für sehr hohe Primärenergien konvergieren die Halbwertsbreiten des quasielastischen Peaks der beiden Rekonstruktionen gegen einen gemeinsamen Grenzwert, der von der energetischen Auflösung des Spektrometers bestimmt wird. Der Fehler in der Bestimmung der Halbwertsbreite aus den gemessenen Spektren ist kleiner als 4 cm^{-1} und wird in der Zeichnung nicht berücksichtigt.

Die Veränderungen der *Verlustenergie des Phononenverlustes*, der bis zur genauen Klärung seiner inneren Struktur so bezeichnet wird, werden anhand der Spektren der (2×1) - (a) und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (b) bei Primärenergien von $2,5\text{ eV}$ (c) und 80 eV (d) in Abbildung 5.4 sichtbar gemacht. Um die Peakpositionen deutlich hervorzuheben, sind die einzel-

SiC(100) - hochdotiert

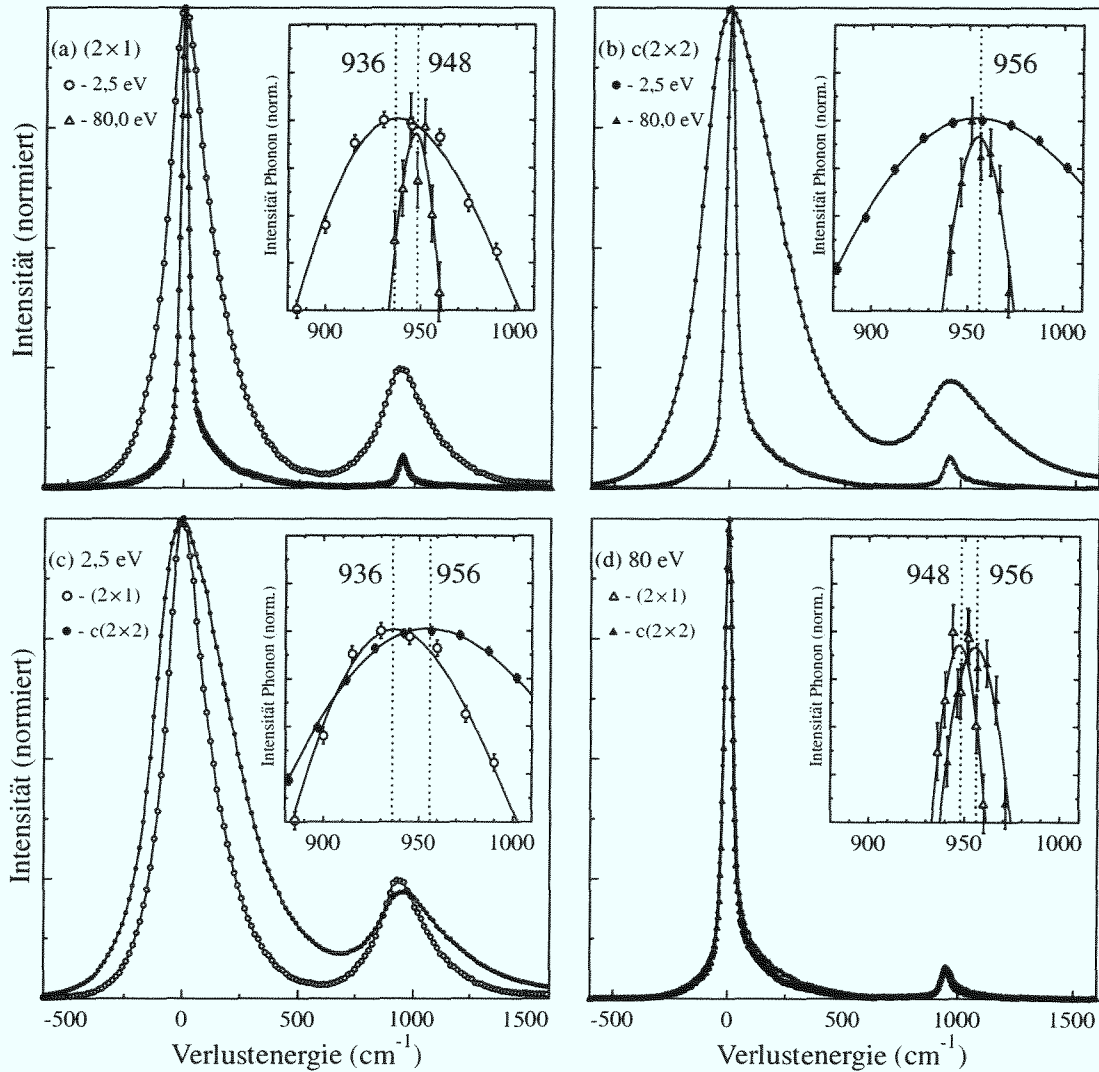


Abbildung 5.4: Vergleich der Verlustenergie des Phononenverlustes in den HREELS-Spektren für die (2×1) - (a) und die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (b) für Primärenergien von 2,5 eV (c) und 80 eV (d).

nen Spektren für Verlustenergien von 880 cm^{-1} bis 1010 cm^{-1} im Innenteil der Abbildung vergrößert und auf gleiche Phononenintensität normiert dargestellt. Um die asymmetrische Linienform des Phononenverlustes anzupassen, ist ein Polynom 5. Grades (durchgezogene Linie) erforderlich, dessen Maximum die Verlustenergie bestimmt. Die Genauigkeit der Peakposition wird durch den relativen Fehler des einzelnen Meßpunktes und seine Zählrate N im Spektrum bestimmt. Da es sich um Zählereignisse handelt, folgt die Wahrscheinlichkeit des Nachweises von Elektronen einer Poissonverteilung, deren relativer Fehler gerade $1/\sqrt{N}$ beträgt. Unter (a) wird in den Spektren der (2×1) -Rekonstruktion die Erhöhung der Verlustenergie der Phononenstruktur von 936 cm^{-1} (116 meV) bei 2,5 eV Primärenergie auf 948 cm^{-1} (117,5 meV) bei 80 eV deutlich. In den Spektren der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion liegt für beide Elektronenenergien die Verlustenergie des Phonons bei 956 cm^{-1} (118,5 meV). Beim Ver-

gleich der Spektren für 2,5 eV der beiden Rekonstruktionen unter (c) erkennt man neben den unterschiedlichen Halbwertsbreiten ebenso die geringere Intensität des Phononenverlustes der $c(2\times 2)$. Der hohe, asymmetrische Untergrund des quasielastischen Peaks verursacht außerdem eine wesentlich größere Asymmetrie in der Linienform des Phonons. Man erkennt deutlich die in der Energie verschobenen Maxima des Phononenpeaks. Für 80 eV (d) sind die Linienform des quasielastischen Peaks und die Halbwertsbreite bis auf eine geringfügig höhere Intensität in der Flanke bis etwa 100 cm^{-1} im Spektrum der $c(2\times 2)$ gleich. Wird dagegen die Form des Phononenpeaks betrachtet, so erkennt man eine leichte Verbreiterung für die $c(2\times 2)$ gegenüber der (2×1) . Das Maximum in der Intensität liegt deshalb bei der (2×1) mit 948 cm^{-1} bei geringeren Verlustenergien als das der $c(2\times 2)$ mit 956 cm^{-1} .

Die Trends der Entwicklung für die Verlustenergie des Maximums in der Phononenstruktur als Funktion der Primärenergie sind in Bild 5.5 zusammengefaßt. Für die (2×1) -

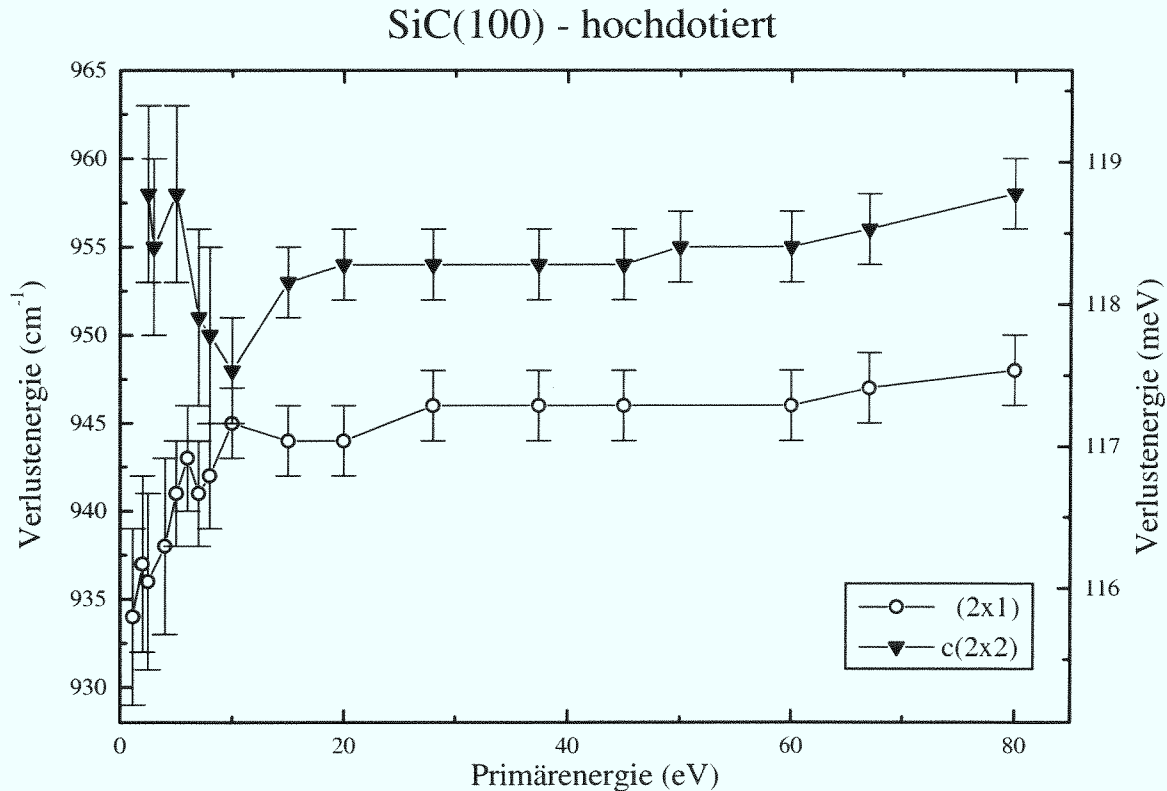


Abbildung 5.5: Verlustenergie der Phononenstruktur für die (2×1) (offene Kreise) und die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (gefüllte Dreiecke) der SiC(100)-Oberfläche in Abhängigkeit der Primärenergie der Elektronen.

Rekonstruktion findet man eine Erhöhung der Verlustenergie ω_{Ph} der Phononenstruktur von 936 cm^{-1} bei 2,5 eV bis auf 948 cm^{-1} bei 80 eV. Die Verlustenergie ω_{Ph} der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion, die immer höher als die Werte der (2×1) -Rekonstruktion liegen, fällt leicht von 956 cm^{-1} bis auf 948 cm^{-1} ab. Für Primärenergien größer 20 eV liegt der Wert bei etwa 953 cm^{-1} und steigt bis 80 eV Primärenergie bis auf 956 cm^{-1} langsam an. Der Maximalfehler in der Verlustenergie setzt sich aus dem Fehler der Messung des einzelnen Meßpunktes im Spektrum und dem Fehler der Anpassung durch das Polynom zusammen.

Diskussion

Mit Hilfe der vorgestellten Modelle¹ für den Verlauf der freien Elektronenkonzentration an der Oberfläche und der Dipolstreuungstheorie wird versucht, die *Anpassung der gemessenen Spektren* nach der Routine in Abbildung 5.6 von V. Polyakov [136] durchzuführen. Aus den Ein-

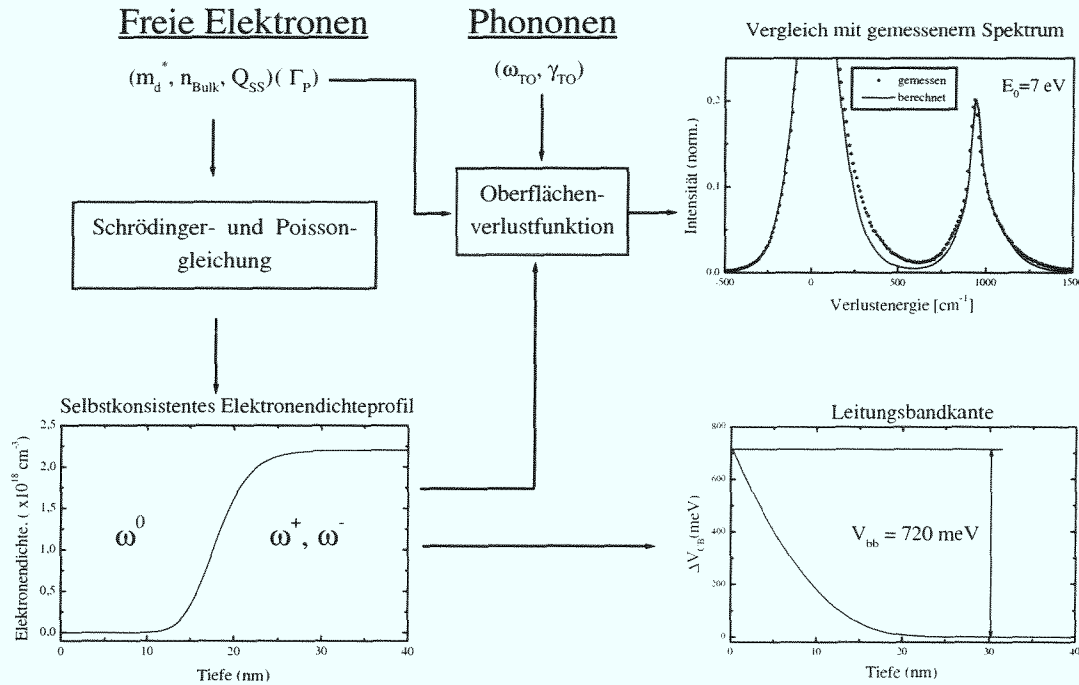


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Anpassungsroutine der HREELS-Spektren durch Berechnung der selbstkonsistenten Elektronendichteprofile und der Verlustspektren im Rahmen der Dipolstreuungstheorie [12].

gabeparametern der *freien Elektronen*, der effektiven Zustandsdichtemasse m_d^* , der freien Elektronenkonzentration des Volumens n und der zweidimensionalen Dichte der geladenen Oberflächenzustände Q_{SS} wird das Elektronendichteprofil durch selbstkonsistentes Lösen der Schrödinger- und der Poisson-gleichung ermittelt. Unter der Voraussetzung einer konstanten Dichte von Donatoren ist die freie Elektronenkonzentration n im Volumen für beide Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche konstant, so daß nur die Dichte der geladenen Oberflächenzustände zwischen der (2×1) und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion differiert. Diese Voraussetzung ist aufgrund des sehr geringen Diffusionskoeffizienten ($D = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) von Stickstoff in 3C-SiC bis zu den verwendeten Präparationstemperaturen² von 1500 K erfüllt. Erst ab Temperaturen von mehr als 1800 °C [57] entstehen nicht vernachlässigbare Diffusionsraten.

Aus dem selbstkonsistenten Elektronendichteprofil, der Plasmonendämpfung Γ_P und den

¹Die Modelle für die Berechnung des Elektronendichteprofiles sind in Kapitel „Theoretische Grundlagen“ unter Abschnitt 2.1.2 zu finden.

²Die Präparation ist in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Eingabeparametern der *optischen Phononen*, der Frequenz des TO-Phonons ω_{TO} und der Phonondämpfung γ_{TO} , wird mit Hilfe der effektiven, dielektrischen Funktion für ein mehrschichtiges System die Oberflächenverlustfunktion berechnet, aus der das komplette Verlustspektrum ermittelt und mit dem gemessenen Spektrum verglichen wird. Bis zur bestmöglichen Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Spektren bei verschiedenen Primärenergien müssen die freie Elektronendichte des Volumens n und die Dichte der geladenen Oberflächenzustände Q_{SS} variiert werden. Alle anderen Werte sind der Literatur entnommen und bleiben konstant. Im Ergebnis der selbstkonsistenten Rechnungen erhält man gleichzeitig den Verlauf des Minimums des Leitungsbandes E_{CBM} als Funktion der Tiefe z und den Wert für die Bandverbiegung V_{bb} an der Oberfläche.

Für die hochdotierte Probe erhält man aus den Anpassungsrechnungen die folgenden, *selbstkonsistenten Elektronendichteprofile*, die in Abbildung 5.7 dargestellt sind. Die freie

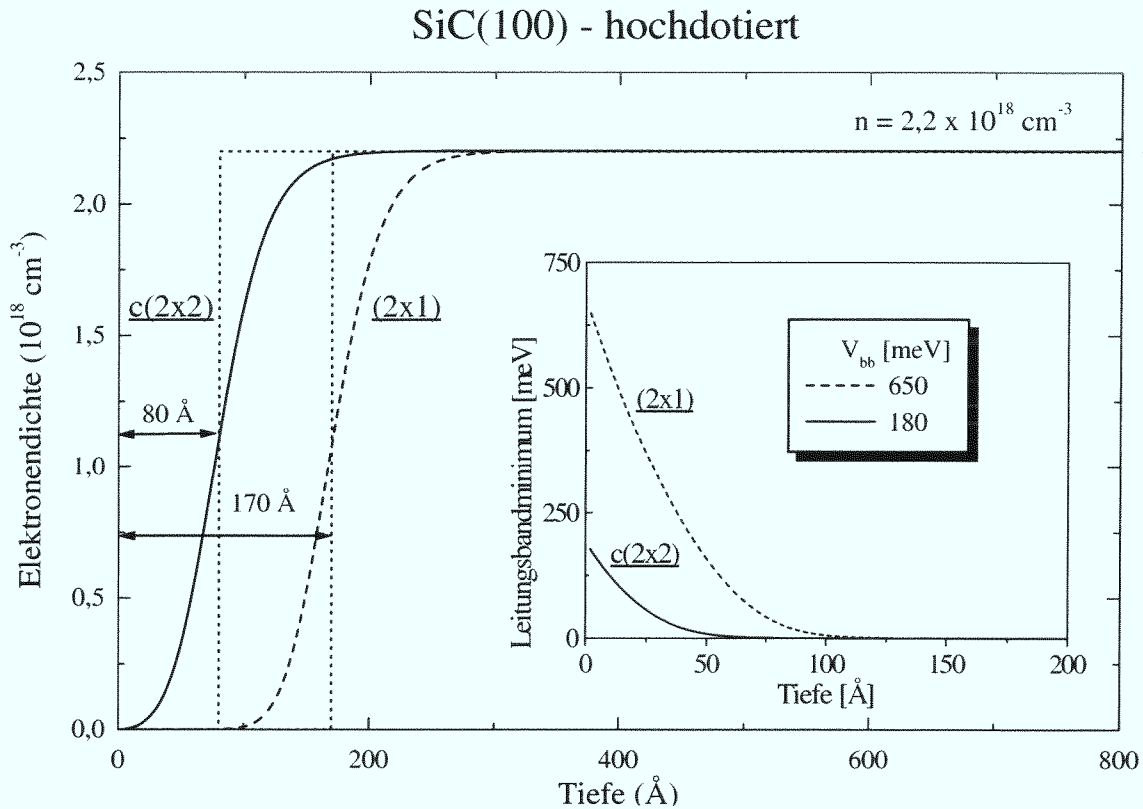


Abbildung 5.7: Dichteprofil der freien Elektronen im Leitungsband und Verlauf des Leitungsbandminimums (innen) der (2×1) - und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe nach selbstkonsistenten Rechnungen [11].

Elektronenkonzentration des Volumens beträgt $2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, was sehr gut mit den Daten des Herstellers ($n = 2.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) bei Raumtemperatur³ übereinstimmt. Die akzeptorartigen, negativ geladenen Oberflächenzustände Q_{SS} haben eine Dichte von $3.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für die (2×1) und $1.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion. Aus der Dichte dieser Überschussladungen folgt das selbstkonsistente Hartreepotential, das den Verlauf des Leitungsbandminimum in Abhängigkeit von der Tiefe z im Innenteil von Abbildung 5.7 wiedergibt.

³Siehe auch Tabelle 3.1.

Die Bandverbiegung, die aus dem Wert des Leitungsbandminimums an der Oberfläche bestimmt wird, beträgt für die (2×1) 650 meV und für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche 180 meV. Die mittlere Dicke der Verarmungsrandschicht, bei der die Elektronenkonzentration den halben Wert des Volumens erreicht, lautet für die (2×1) -rekonstruierte SiC(100)-Oberfläche 170 Å und für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion 80 Å.

Für die gleichen Werte der Dichte der negativ geladenen Oberflächenzustände und der freien Elektronenkonzentration des Volumens erhält man im *Schottkymodell* (Gleichungen 2.26 und 2.28) für die Dicke der Verarmungsrandschicht l_D 173 Å für die (2×1) und 82 Å für die $c(2 \times 2)$, während die entsprechenden Werte für die Bandverbiegung V_{bb} 611 meV und 137 meV sind. Das Schottkymodell erzeugt vergleichbare Daten für die mittlere Dicke der Bandverbiegung, differiert in diesem Fall aber für die Bandverbiegungswerte, was durch das Stufenprofil der freien Elektronen im Schottkymodell der Verarmungsrandschicht verursacht wird.

Die *Ursache der negativen Überschußladungen* an der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion sind entweder die intrinsischen Zustände der Rekonstruktion der Oberfläche oder Defektzustände, die als „Pinningzentren“ wirken. Intrinsische Zustände können für beide Rekonstruktionen aufgrund von *ab initio* Rechnungen [146, 80] und Photoelektronenspektroskopieuntersuchungen⁴ [16, 172, 67, 106, 41] ausgeschlossen werden. Für die (2×1) liegen die Oberflächenzustände nach den Rechnungen [146, 80] etwa 0,5-0,7 eV und nach PES-Messungen [16, 172, 67, 41] etwa 0,8 eV oberhalb des Valenzbandmaximums, dessen Bindungsenergie durch die Festlegung des Fermi-niveaus etwa 1,4-1,7 eV beträgt. Das Festlegen oder „Pinning“ des Fermi-niveaus an der Oberfläche erfordert eine hohe Zustandsdichte ($Q_{SS} > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), wobei gleichzeitig die Differenz der Fermienergie an der Oberfläche zur Energie der Zustände sehr klein sein muß ($E_{Fermi} - E_{SS} \approx 0$) [117]. Gleiches gilt für die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche, bei der die intrinsischen Oberflächenzustände am $\bar{M}$ -Punkt etwa 0,7 eV unterhalb des Valenzbandmaximums mit PES [106] gemessen worden sind, während sich die Bindungsenergie des Valenzbandes [16, 172, 106] bei 2,0-2,15 eV befindet. Somit sind durch Defekte verursachte Zustände für das Pinning verantwortlich. Als Defekte sind fehlende Siliziumdimere und überschüssige Siliziumatomreihen an der (2×1) in RTM-Untersuchungen [164, 193] und überschüssige Kohlenstoffatome für die $c(2 \times 2)$ mit Photoelektronenspektroskopie [128] beobachtet worden.

Aus dem selbstkonsistenten Elektronendichteprofil kann nun mit Hilfe der effektiven, dielektrischen Funktion (Gleich. 2.44) die *klassische Verlustwahrscheinlichkeit* P_{cl} bei 0 K nach Gleichung 2.38 für die inelastische Streuung von Elektronen an der Oberfläche [11] berechnet werden, die in Abbildung 5.8 gezeigt wird. Man erhält 3 verschiedene Anregungen, die durch die Pole der Oberflächenverlustfunktion ($\tilde{\epsilon} = -1$) bestimmt sind. Diese sind die in den theoretischen Grundlagen vorgestellten Oberflächenlösungen des optischen Phonons der Verarmungsrandschicht ω^0 und der gekoppelten Schwingungen der freien Elektronen in den Leitungsbandern und der longitudinal optischen Phononen des Volumens, der Plasmaronen ω^- und ω^+ . Das Plasmaron ω^- , das die Verbreiterung des elastischen Peaks in den Spektren⁵ verursacht, befindet sich bei einer Verlustenergie von etwa 170 cm^{-1} (21 meV). Die Phononenmode ω^0 , die für die Verluststruktur des Phonons verantwortlich ist, liegt

⁴siehe auch Kapitel 4

⁵siehe auch Abbildungen 5.1 und 5.2

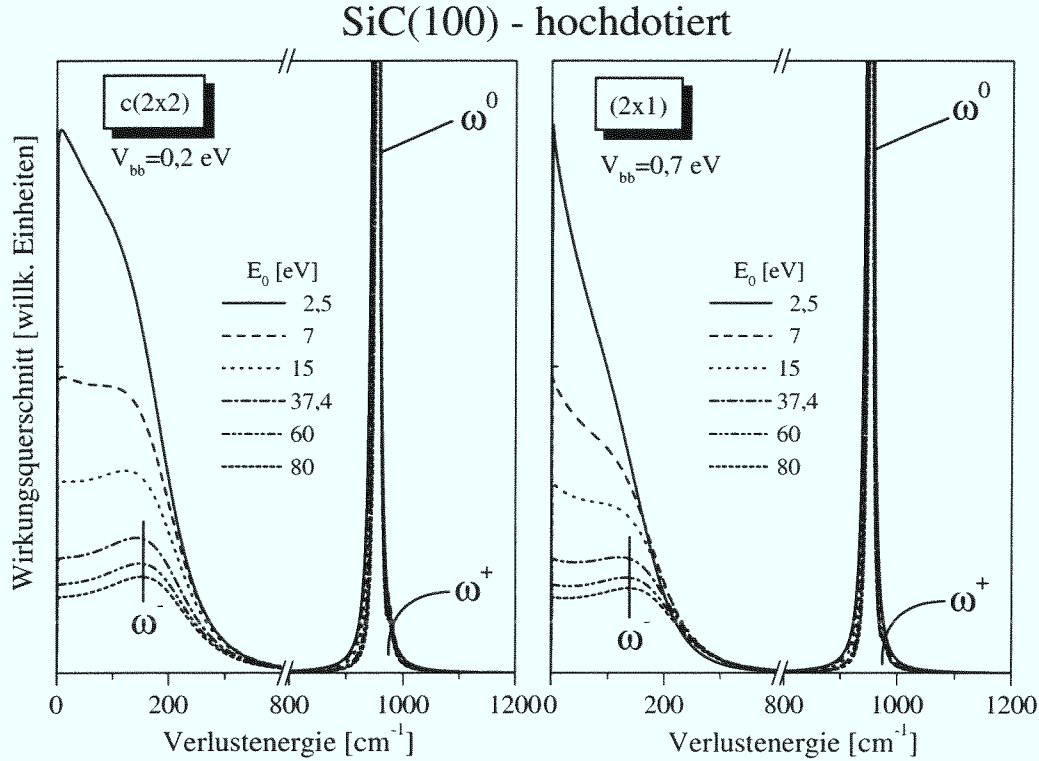


Abbildung 5.8: Wirkungsquerschnitt für die inelastische Dipolstreuung von Elektronen an der $c(2 \times 2)$ (linker Teil) und der (2×1) -Rekonstruktion (rechter Teil) der SiC(100)-Oberfläche für Primärenergien von 2,5 bis 80 eV [11], die auf den selbstkonsistenten Elektronendichteprofilen beruhen.

im Bereich von 950 cm^{-1} (117,8 meV) für eine kinetische Energie von 2,5 eV bis 954 cm^{-1} (118,3 meV) für 80 eV, während die Mode ω^+ bei dieser Dotierung nur mit geringer Intensität in der Flanke der Phononenmode ω^0 zu beobachten ist. Die Streueffizienz ist für alle Anregungen bei einer Primärenergie von 2,5 eV maximal und nimmt mit steigender Elektronenenergie ab. Beim Vergleich der Anregungswahrscheinlichkeiten des Plasmarons ω^- der beiden Rekonstruktionen erkennt man eine deutliche höhere Intensität für die $c(2 \times 2)$ - gegenüber der (2×1) -Rekonstruktion bei niedrigen Primärenergien, was durch die geringere Dicke l_D der Verarmungsrandschicht der $c(2 \times 2)$ bei niedrigen Eindringtiefen des polarisierenden Feldes der Elektronen verursacht wird. Aus der stärkeren Anregung des Plasmarons ω^- an SiC(100)- $c(2 \times 2)$ folgt somit die größere Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in den Spektren dieser Rekonstruktion gegenüber der (2×1) . Die Eindring- und damit Informationstiefe ($1/q_{\parallel} \propto (2E_0/\hbar\omega)$) nimmt mit steigender Elektronenenergie zu, so daß sich die Differenz in der Anregungswahrscheinlichkeit der beiden Rekonstruktionen verringert. Bei 80 eV erhält man eine Eindringtiefe, die größer als $1000 \text{ \AA}$ ist, so daß die Unterschiede im Ladungsträgerdichteprofil im Spektrum fast verdeckt werden.

Die Plasmaronenanregung ω^- bei 170 cm^{-1} ist aufgrund des Einflusses der Verarmungsrandschicht bei niedrigeren Verlustenergien als die gekoppelte Mode von Fuchs-Kliwer-Phonon und Oberflächenplasmon zu finden. Das *Volumenplasmon* hat für eine freie Elektronenkonzentration von $2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nach Gleichung 2.53 einen Wert von 755 cm^{-1} (93.6 meV),

woraus unter Vernachlässigung der Verarmungsrandschicht ($l_D = 0$) für das Oberflächenplasmon (Gleich. 2.56) eine Energie von 275 cm^{-1} ($34,1 \text{ meV}$) folgt. Aufgrund der Kopplung mit dem Fuchs-Kliwer-Phonon würde die Energie der gekoppelten Oberflächenmode ω^- (Gleich. 2.59) bei 228 cm^{-1} ($28,3 \text{ meV}$) liegen. Der Linienform des Plasmarons ω^- kann man außerdem entnehmen, daß es sehr stark bedämpft ($\Gamma_P \approx \omega_P$) ist, d.h. es wird nur eine Schulter und keinen schmalen Peak wie z.B. bei ω^0 beobachtet. Aufgrund der geringen Elektronenbeweglichkeit, die für diese Dotierung etwa $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [60] ist, beträgt die Plasmonendämpfung Γ bei Raumtemperatur etwa 270 cm^{-1} ($33,4 \text{ meV}$). In der Rechnung sind $135 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, das entspricht einer Plasmonendämpfung von 200 cm^{-1} und einer Lebensdauer τ des Plasmarons von $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ s}$, verwendet worden. Dadurch ist es unmöglich, das Plasmaron in den HREELS-Spektren selbst mit einer instrumentellen Halbwertsbreite von weniger als 40 cm^{-1} ($\approx 5 \text{ meV}$) als einzelnen Verlustpeak aufzulösen.

Aus der klassischen Verlustwahrscheinlichkeit bei 0 K in Abbildung 5.8 wird unter Berücksichtigung von Mehrfachstreu Prozessen und der Auflösung des Spektrometers ($\approx 36 \text{ cm}^{-1}$) nach Gleichung 2.39 *das vollständige Spektrum* bei einer Temperatur von 300 K [12, 11] berechnet und mit den Messungen der beiden Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche für Primärenergien von 15 eV und 80 eV in Abbildung 5.9 verglichen. Die berechneten Spektren und die experimentellen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung, nur bei Verlustenergien

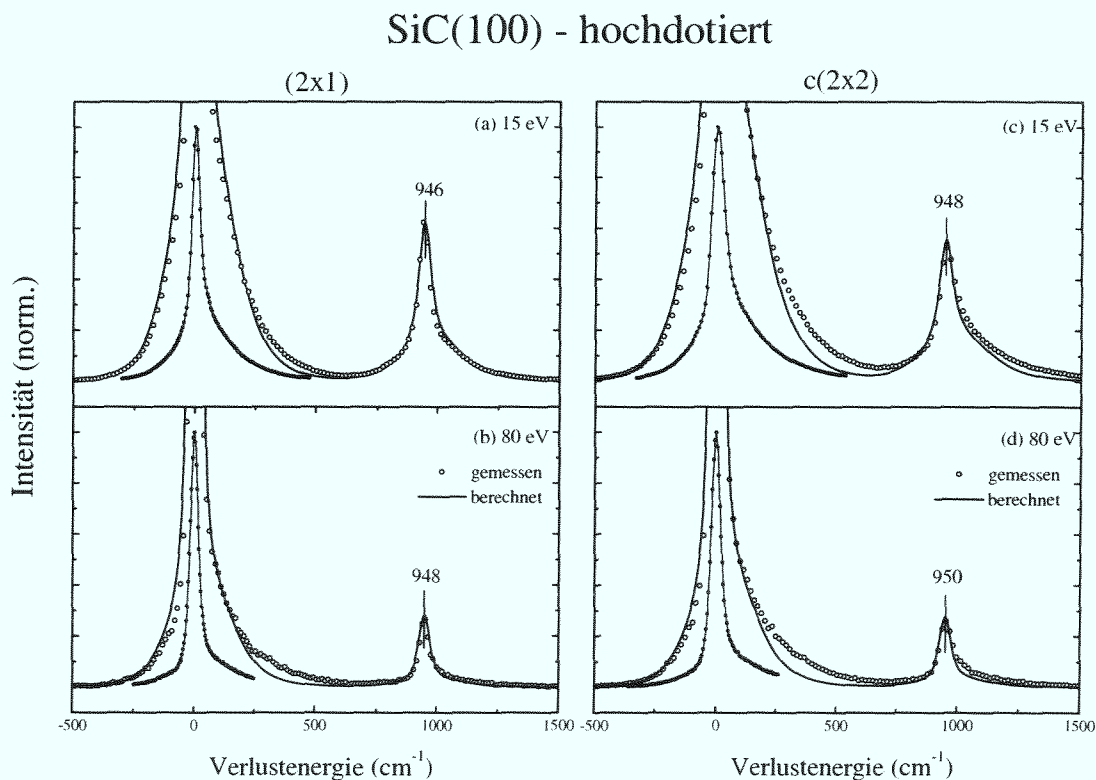


Abbildung 5.9: Vergleich der gemessenen und berechneten HREELS-Spektren für die (2×1) - (linker Teil) und die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (rechter Teil) der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe bei Primärenergien von 15 eV (oben) und 80 eV (unten). Es sind die Peakpositionen der Phononenstruktur der berechneten Spektren dargestellt.

von etwa 250 bis 700 cm^{-1} gibt es eine signifikante Differenz, die für die $c(2\times 2)$ - stärker als für die (2×1) -Rekonstruktion ist. Für Primärenergien $< 7\text{ eV}$ stimmen gerechnete und gemessene Spektren nicht mehr überein, was durch eine fehlerhafte Abbildung der Linsen verursacht wird, deren Mitlauf bei diesen Messungen noch nicht korrigiert ist.

Die *Struktur des vollständigen Spektrums* wird durch die Anregung des Phonons ω^0 und des Plasmarons ω^- bestimmt. Die Verbreiterung des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen wird durch die Anregung des Plasmarons ω^- einschließlich von Mehrfachstreuprozessen, d.h. ein Elektron regt nacheinander mehrere Plasmaronen an, verursacht. Die starke Asymmetrie des „quasielastischen“ Peaks, die besonders in den HREELS-Spektren bei niedrigen Primärenergien in den Abbildungen 5.1 und 5.2 beobachtet werden kann, wird durch das Verhältnis der Intensitäten von Gewinn und Verlust eines Plasmarons ω^- bestimmt, welches aus der Besetzungswahrscheinlichkeit für bosonenartige Anregungen nach Gleichung 3.2 folgt. Der im HREELS-Spektrum beobachtete, sogenannte Phononenverlust besteht in der Tat aus dem optischen Oberflächenphonon ω^0 in der Verarmungsrandschicht und dessen Kombinationsverlust mit dem Plasmaron ω^- . Dieser Prozeß, der durch die Coulombstreuung des Elektrons sowohl am Phonon ω^0 und dem Plasmaron ω^- erfolgt, wird mathematisch durch eine Faltung der Struktur des quasielastischen Peaks mit dem Phonon ω^0 beschrieben. Dadurch wird nicht nur die Verbreiterung des Phonons verursacht, sondern auch die jeder anderen im HREELS-Spektrum beobachtbaren Struktur.

Vergleicht man die *Entwicklung der Verlustenergien der Phononenpeaks* zwischen den gemessenen und berechneten Spektren der (2×1) - und $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche, so erkennt man eine Verringerung der Verlustenergie des Phonons⁶ mit abnehmender Primärenergie. Für die (2×1) -Rekonstruktion wird in den gerechneten Spektren eine Verlustenergie des Phononenpeaks von 946 cm^{-1} ($117,3\text{ meV}$) bei 15 eV Primärenergie und 948 cm^{-1} ($117,5\text{ meV}$) bei 80 eV beobachtet, was die Peaklagen in den experimentellen Daten wiedergibt. An der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion beträgt die Verlustenergie des Phonons 948 cm^{-1} ($117,5\text{ meV}$) für 15 eV und 950 cm^{-1} ($117,8\text{ meV}$) für 80 eV . Die erhöhte Anregung des Plasmarons ω^- an der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche bewirkt die Verschiebung der einhüllenden Kurve im Spektrum in Richtung höherer Verlustenergie im Vergleich zur (2×1) -Oberfläche. Diese durch die Dotierung bedingte Erhöhung der Verlustenergie der Phononenpeaks liegt unterhalb der ermittelten Werte aus den Messungen ($80\text{ eV} - \omega_{Ph} = 956\text{ cm}^{-1}$), was in Abbildung 5.4 erkennbar ist. Der quasielastische Peak in den Spektren bei 80 eV weist für beide Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche die gleiche Form auf, der Phononenverlust ist für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion jedoch gegenüber der (2×1) verbreitert. Das weist auf eine zusätzliche Komponente in der Phononenlinie hin, die bei höheren Verlustenergien liegt und damit zur Erhöhung der gemessenen Peakposition führt. Die starke Dimerisierung der Kohlenstoffatome der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion [146] verursacht eine Veränderung der Ladungsverteilung in der Bindung zwischen den Kohlenstoff- und den Siliziumatomen der Oberfläche, was zur Erhöhung der Schwingungsfrequenz der Si-C-Schwingung der Oberfläche führen kann. Ein ähnliches Verhalten ist ebenfalls an der SiC(0001)-Oberfläche einer sehr gering dotierten Probe ($N_D - N_A \approx 2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$), an der das Plasmon der freien Ladungsträger und somit auch die Verarmungsrandschicht keine Rolle mehr spielen, von Sloboshanin

⁶siehe auch Abbildungen 5.1, 5.2, 5.4 und 5.5

et al. [162] beobachtet worden. Die Frequenz des Fuchs-Kliwer-Phonons beträgt für die mit 4/3 Monolage (ML) Silizium terminierte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ bei einer Primärenergie von 7 eV 938 cm^{-1} (116,3 meV), während die mit 22/9 ML Silizium terminierte (3×3) -Struktur bei gleicher Primärenergie einen Wert von 923 cm^{-1} (114,4 meV) aufweist. Im Modell [162] wird durch die unterschiedliche Rekonstruktion die Verlustenergie des longitudinal optischen Phonons an der Oberfläche gegenüber dem Volumenwert verschoben, was in der Berechnung im Zweischichtmodell (Gleich. 2.60) die Erhöhung der Verlustenergie des Phononenpeaks mit steigender Primärenergie wiedergibt. Die Diskussion wird für die Messungen an der niedrig-dotierten Probe bei tiefen Temperaturen weitergeführt, da in diesem Fall die freien Ladungsträger keinen Einfluß auf das optische Oberflächenphonon ausüben.

Metallische Eigenschaften von SiC(100)-Oberflächen

Die Abweichungen der gerechneten von den gemessenen Spektren im Bereich von 250 bis 700 cm^{-1} können unter der Annahme einer metallischen Oberfläche mit einem *zweidimensionalen, freien Elektronengas* (2DEG) [135] angepaßt werden, d.h. sie können durch ein an der Oberfläche lokalisiertes Plasmon in der Näherung des Drude-Modells beschrieben werden.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - \frac{\omega_{2DEG}^2}{\omega^2 + i\Gamma_{2DEG}\omega} \quad \text{mit} \quad \omega_{2DEG}^2 = \frac{4\pi e^2 N_{2DEG}}{m_{2DEG}^* d} \quad (5.1)$$

In das Modell gehen die 2-dimensionale, freie Elektronenkonzentration N_{2DEG} und die Dicke

Modell des 2-dimensionalen Elektronengases an der Oberfläche

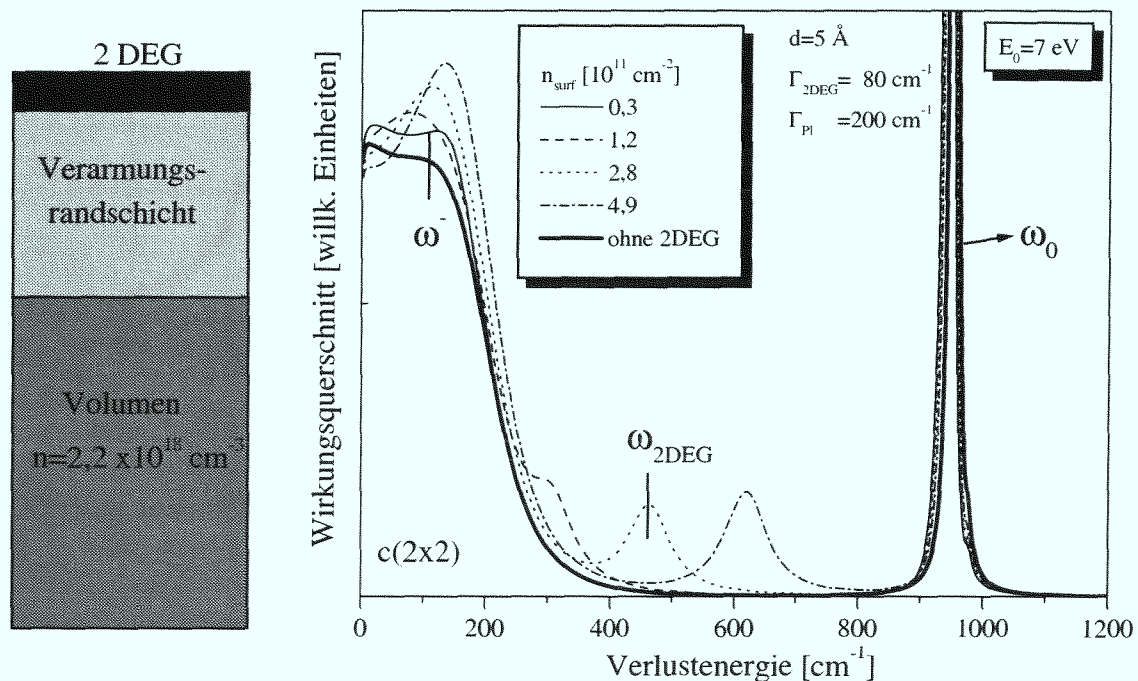


Abbildung 5.10: Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Elektronen an der SiC(100)-c(2×2)-Oberfläche bei Vorhandensein eines 2-dimensionalen Elektronengases (2DEG) [135].

der Schicht $d = 5\text{\AA}$, die in etwa der Ausdehnung der Wellenfunktion von Oberflächenzuständen entspricht, die Plasmonendämpfung Γ_{2DEG} und die effektive Masse m_{2DEG}^* ein. Dieses Plasmon darf nicht mit den in der theoretischen Betrachtung behandelten Oberflächenplasmonen der freien Elektronen der Leitungsbander verwechselt werden.

Betrachtet man den Einfluß der Flächenladungsdichte auf den klassischen Wirkungsquerschnitt in Abbildung 5.10 für die Streuung von Elektronen an der SiC(100)-Oberfläche, so erkennt man bei niedrigen 2-dimensionalen Elektronenkonzentrationen eine Verbreiterung des Plasmarons ω^- und eine Verschiebung des 2DEG-Plasmons in Richtung höherer Verlustenergie für höhere Flächenladungsdichten. Um den Einfluß des 2DEG-Plasmons auf die Verlustwahrscheinlichkeit deutlich zu machen, ist eine Dämpfung Γ_{2DEG} von 80 cm^{-1} zur Berechnung verwendet worden.

Die aus der klassischen Verlustwahrscheinlichkeit berechneten Elektronenenergieverlustspektren werden in der Abbildung 5.11 für die (2×1) - (links) und die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (rechts) mit den gemessenen HREELS-Spektren mit Primärenergien von 7 und 15 eV verglichen. Während die Rechnungen ohne das 2-dimensionale Elektronengas die Flanken des

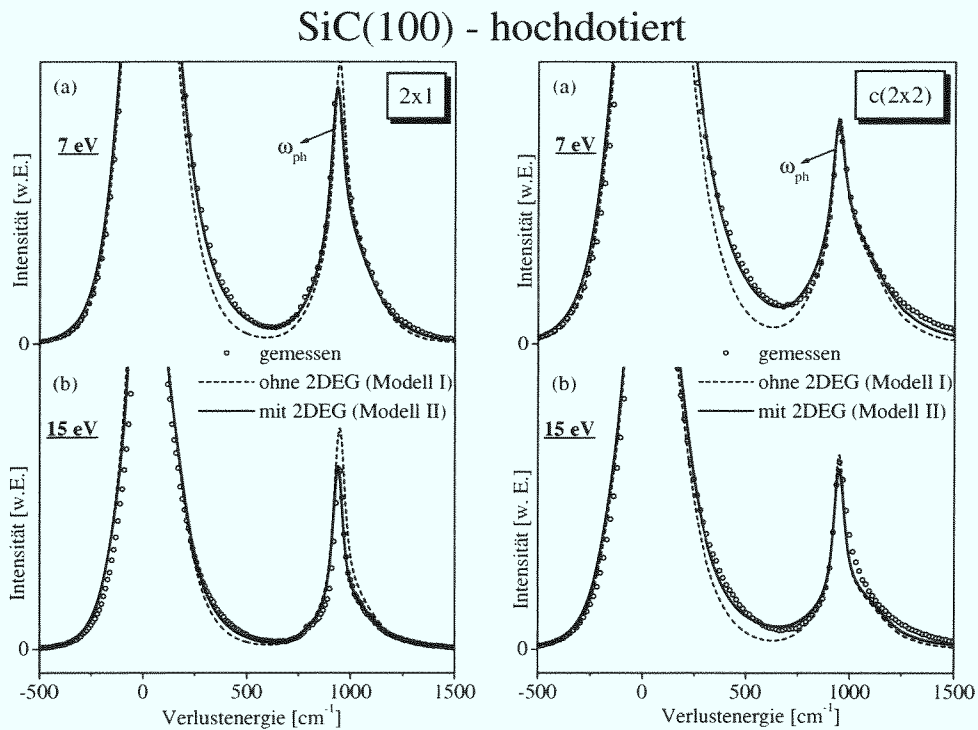


Abbildung 5.11: Gemessene und berechnete Spektren für SiC(100)- (2×1) (links) und $c(2\times 2)$ (rechts) mit und ohne 2-dimensionales Elektronengas (2DEG) [135].

quasielastischen Peaks im Bereich um 400 cm^{-1} nur schlecht wiedergeben, sind diese durch die Erweiterung des Modells wesentlich besser erfaßt. Man erhält für das Plasmon des zweidimensionalen Elektronengases eine Verlustenergie ω_{2DEG} von 450 cm^{-1} , was einer Flächenladungsdichte von $2,8\cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ entspricht, und eine Dämpfungskonstante Γ_{2DEG} von 520 cm^{-1} für die (2×1) -Rekonstruktion und 380 cm^{-1} für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion. Die höhere Dämpfung der 2-dimensionalen Plasmonen läßt sich durch die stärkere Kopplung an das optische

Oberflächenphonon und die Streuung an Defekten erklären [135].

Für eine metallische Oberfläche sprechen ebenfalls RTM-Untersuchungen von Soukiasian et al. [164], die zeigen, daß die $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion die Gleichgewichtsstruktur der mit einer Monolage Silizium terminierten SiC(100)-Oberfläche ist. Die (2×1) -rekonstruierte Oberfläche wird bei gleicher Si-Bedeckung durch Defekte stabilisiert. Unter Erhöhung der Temperatur geht bei 400 K die $c(4\times 2)$ in eine (2×1) -Rekonstruktion über und erhält metallischen Charakter [6]. Dabei werden die im Wechsel nach oben und unten verschobenen Dimere nivelliert, so daß sie gleiche Höhe besitzen. Die geringe Übergangstemperatur hat ihre Ursache in einer geringen energetischen Differenz zwischen der $c(4\times 2)$ - und der (2×1) -Rekonstruktion. In der Nähe von Defekten wird bei Raumtemperatur ebenfalls die Aufhebung der Ordnung beobachtet, was auf die Ausbildung von metallischen Zuständen bei hohen Defektdichten hinweisen könnte.

Auf eine metallische Oberfläche deuten ebenso Untersuchungen mit Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) [135] in Abbildung 5.12, bei denen für beide Rekonstruktionen bis zum Fermi-niveau Photoelektronen aus Oberflächenzuständen in der Bandlücke nachweisbar sind. Diese Spektren sind an der niedrigdotierten Probe mit He I- ($h\nu=21,2\text{ eV}$) und

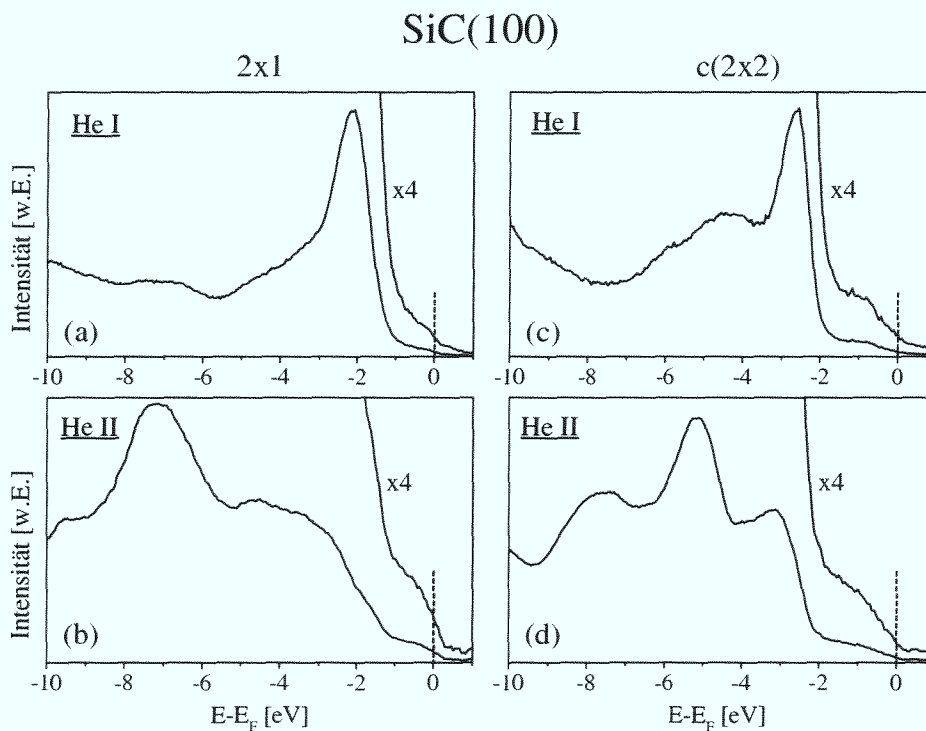


Abbildung 5.12: UPS-Spektren der (2×1) - (links) und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (rechts) der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe [135].

He II-Strahlung ($h\nu=40,8\text{ eV}$) aufgenommen worden, können aber aufgrund der Fixierung der Bindungsenergie der Bänder an der Oberfläche durch das „Pinning“ auch für die hochdotierte Probe verwendet werden. Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums beträgt für die (2×1) -Rekonstruktion 1,5 eV und für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion 2,1 eV [135]. Diese Werte sind unabhängig von der Dotierung der Proben, was auch durch Untersuchungen in der Lite-

ratur⁷ bestätigt wird. Hinweise auf eine metallische Oberfläche für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion ergeben sich auch aus den Photoelektronenspektroskopiemessungen von Lübke et al. [106], die Emission aus Zuständen bis an die Fermikante beobachtet haben. Eine weitere mögliche Ursache für diese Zustände neben Defekten sind zusätzliche Kohlenstoffatome an der C-terminierten SiC(100)-Oberfläche, da beim Heizen die Sublimation von Silizium aufgrund der Diffusion aus tieferen Lagen an die Oberfläche nicht selbstlimitiert ist [32, 84] und es zur Anreicherung von Kohlenstoff an der Oberfläche kommt. Die Messungen mit Photoelektronenspektroskopie von Hüsken et al. [67] und Duda et al. [41] an der (2×1) zeigen im Gegensatz zu den Ergebnissen eine halbleitende Oberfläche ohne Emission von Elektronen aus Zuständen bis an die Fermikante.

5.1.2 Die niedrigdotierte SiC(100)-Probe

Die Ergebnisse der (2×1) - und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion

In der Abbildung 5.13 sind die Elektronenenergieverlustspektren der Si-terminierten (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe dargestellt. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks nimmt für die (2×1) -rekonstruierte SiC(100)-Oberfläche mit steigender Primärenergie von 287 cm^{-1} (35,6 meV) bei 2,5 eV bis auf 117 cm^{-1} (14,5 meV) bei 80 eV Elektronenenergie ab. Die Asymmetrie des quasielastischen Peaks⁸ ist geringer als für die hochdotierte Probe. Die Verlustenergie des Maximums des Phononenverlustes verschiebt sich von 933 cm^{-1} (115,7 meV) in Richtung höherer Energie bis auf etwa 951 cm^{-1} (117,9 meV) bei 80 eV. Außerdem verringert sich mit steigender Primärenergie die Intensität dieses Verlustes.

Das gleiche Verhalten ist auch in den Spektren für die C-terminierte $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche in Abbildung 5.14 zu erkennen. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks ist für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der niedrigdotierten Probe mit 367 cm^{-1} (45,5 meV) bei 2,5 eV Elektronenenergie höher als die der (2×1) -Rekonstruktion. Sie nimmt mit steigender Primärenergie ab und erreicht bei 37,4 eV einen Wert von 117 cm^{-1} (14,5 meV), der sich bis 80 eV nicht weiter verringert. Es ist ebenfalls eine leichte Verschiebung der energetischen Lage des Maximums des Phononenpeaks von 941 cm^{-1} (116,7 meV) für 2,5 eV auf 958 cm^{-1} (118,8 meV) für 80 eV zu erkennen.

Das Verhalten der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für beide Dotierungen und Rekonstruktionen ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Die Halbwertsbreite der $c(2\times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche ist für beide Dotierungen höher als die der (2×1) -Rekonstruktion, wobei der Wert der niedrigdotierten oberhalb des Wertes der hochdotierten Probe liegt. Die Halbwertsbreite der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der hochdotierten Probe ist für Primärenergien unter 4 eV etwas höher als der Wert der (2×1) -Rekonstruktion der niedrigdotierten Probe.

⁷In den Tabellen 4.2 und 4.4 sind die Werte der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums und der Bandverbiegung für die beiden Rekonstruktionen zusammengefasst.

⁸Vergleiche dazu die Abbildungen 5.1 und 5.2.

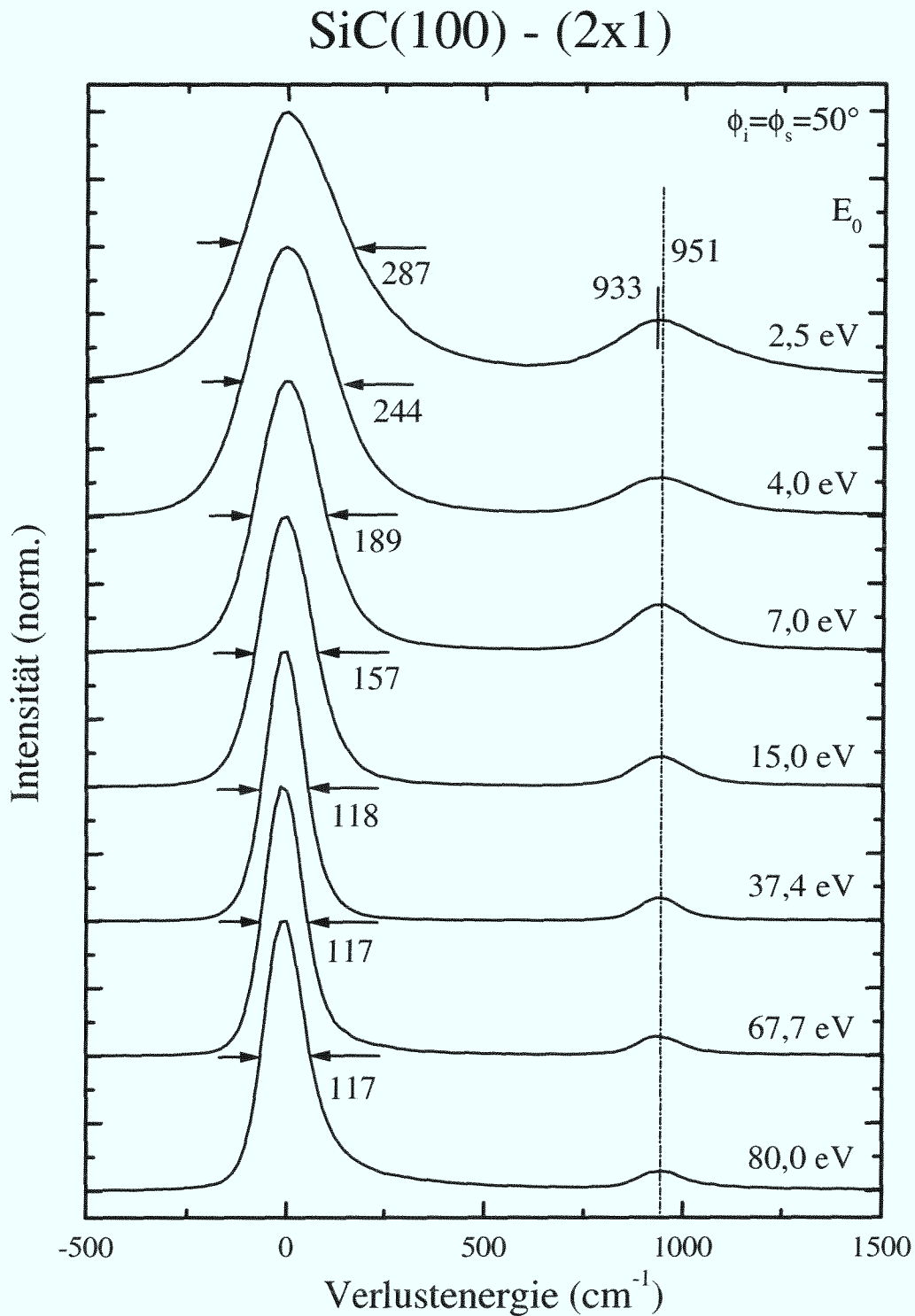


Abbildung 5.13: HREELS-Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe in spekularer Geometrie mit Primärenergien der Elektronen von 2,5 eV bis 80 eV bei Raumtemperatur.

In Abbildung 5.16 sind die energetischen Lagen des Phononenverlustes anhand der Spektren der niedrigdotierten Probe bei 2,5 eV und 80 eV für beide Rekonstruktionen herausgearbeitet. Für die unter (a) gezeigten Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-

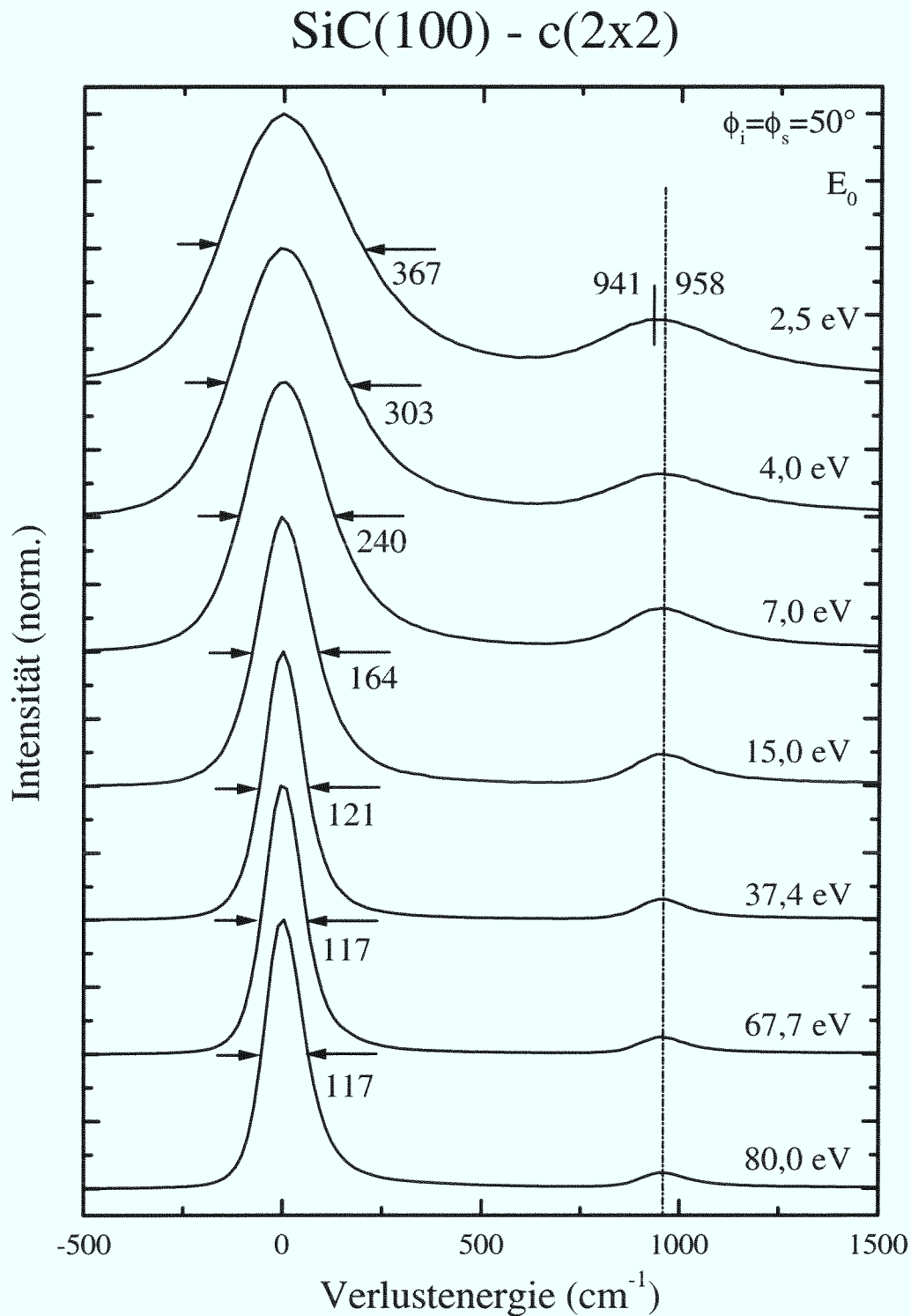


Abbildung 5.14: HREELS-Spektren der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe in spekularer Geometrie mit Primärenergien der Elektronen von 2,5 eV bis 80 eV bei Raumtemperatur.

Oberfläche der niedrigdotierten Probe erkennt man, daß sich die Verlustenergie des Maximums der Phononenstruktur von 933 cm^{-1} ($115,7 \text{ meV}$) bis auf 951 cm^{-1} ($117,9 \text{ meV}$) verschiebt. Das gleiche Verhalten ist für die Spektren der c(2×2)-Rekonstruktion unter (b) zu

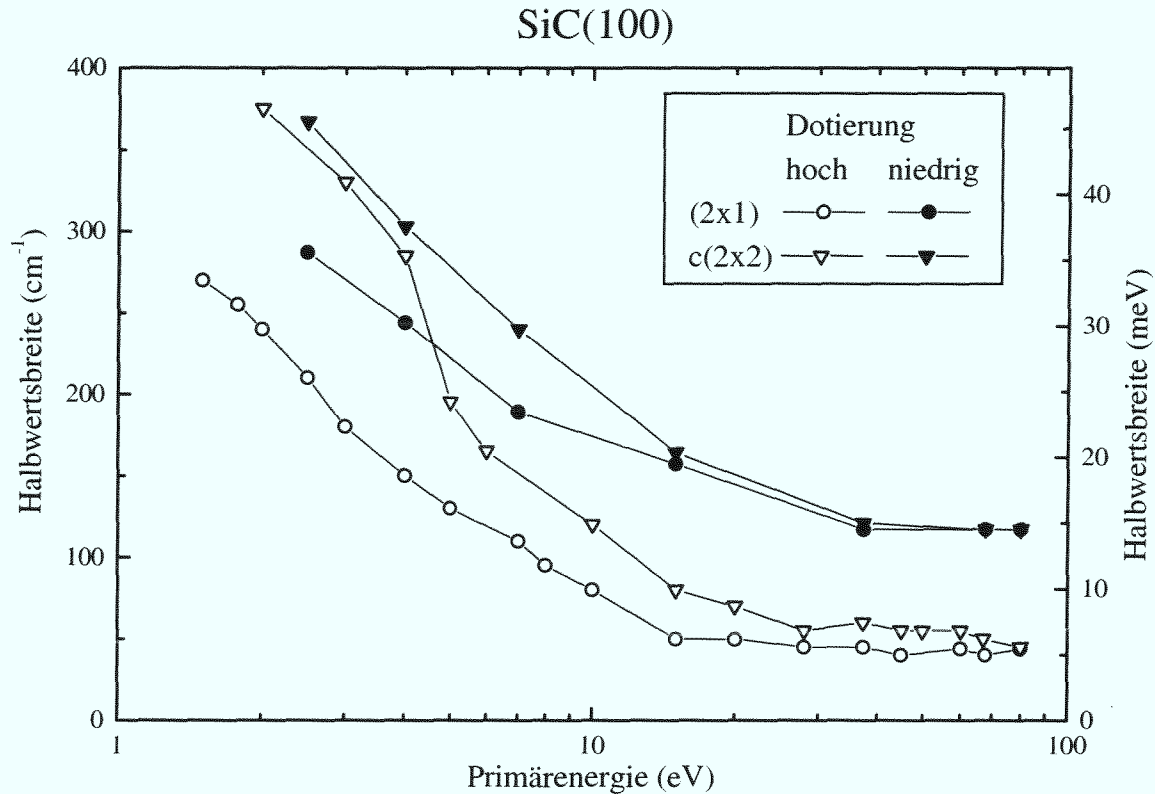


Abbildung 5.15: Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks der (2×1)- (Kreise) und der c(2×2)-Rekonstruktion (Dreiecke) der SiC(100)-Oberfläche der hoch- (offen) und niedrig-dotierten Probe (gefüllt) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Primärenergie.

beobachten, nur daß die Werte für die Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons 941 cm^{-1} ($116,7\text{ meV}$) und 958 cm^{-1} ($118,8\text{ meV}$) betragen. Nicht nur die Differenz in der Verlustenergie des optischen Phonons der beiden Rekonstruktion für $2,5\text{ eV}$ Primärenergie (c) ist im Gegensatz zur hochdotierten Probe⁹ geringer, sondern auch die Unterschiede in der Linienform des Phonons fallen für die niedrigdotierte Probe kleiner aus. Für eine Primärenergie von 80 eV ist die Form des quasielastischen Peaks der beiden Rekonstruktionen gleich, während in der normierten Darstellung 5.16 (d) der Verluststruktur des Phonons die Differenz zwischen den Verlustenergien der beiden Peaks ausgemacht werden kann.

Dieses Verhalten der Verlustenergie des Phononenverlustes in Abhängigkeit der Primärenergie der Elektronen wird in Abbildung 5.17 für beide Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe zusammengefaßt. Mit steigender Primärenergie nimmt die Verlustenergie des Phononenpeaks zu und erreicht ab 15 eV einen konstanten Wert von etwa 947 cm^{-1} ($117,4\text{ meV}$) für die (2×1) und etwa 956 cm^{-1} ($118,5\text{ meV}$). Die Werte für die (2×1)-Rekonstruktion liegen immer unterhalb der c(2×2)-Rekonstruktion. Im Vergleich zu den Daten der hochdotierten Probe erkennt man eine Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen, was auf Unabhängigkeit von der Dotierung hindeutet. Nur für niedrige Primärenergien liegen die Verlustenergien des Phonons der c(2×2)-Rekonstruktion der hochdotierten Probe über den Daten der niedrigdotierten Probe.

⁹Vergleiche dazu auch Abb. 5.4.

SiC(100) - niedrigdotiert

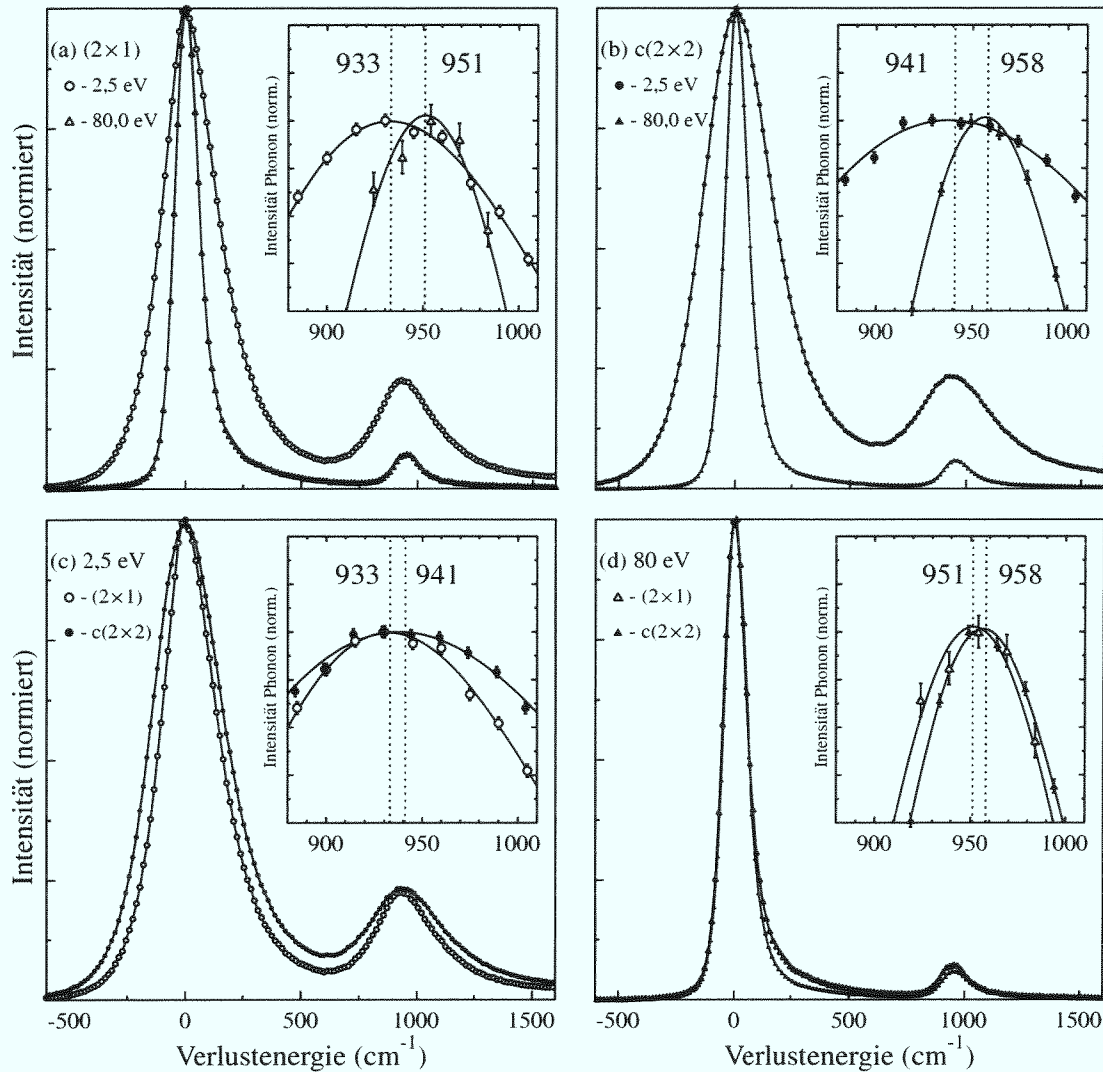


Abbildung 5.16: Vergleich der Spektren der (2×1)- (a) und der c(2×2)-Rekonstruktion (b) der niedrigdotierten Probe bei 2,5 eV (c) und 80 eV (d) Primärenergie bei Raumtemperatur. Im Innenteil sind die Phononen normiert auf gleiche Verlustintensität im Bereich von 880-1020 cm^{-1} dargestellt.

Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse der niedrigdotierten Probe erfolgt analog zur hochdotierten Probe. Die Verbreiterung des quasielastischen Peaks wird durch das Plasmaron ω^- an der Grenzfläche der Verarmungsrandschicht verursacht. Mit der Erhöhung der Primärenergie sinkt die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen am Plasmaron ω^- , was sich in der abnehmenden Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks manifestiert. Aufgrund der Differenzen in der Dichte der negativ geladenen Oberflächenzustände und der Bandverbiegung zwischen der (2×1)- und der c(2×2)-rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche wird das Plasmaron ω^- an der c(2×2) stärker angeregt, wodurch in Analogie zur hochdotierten Probe die größere Halb-

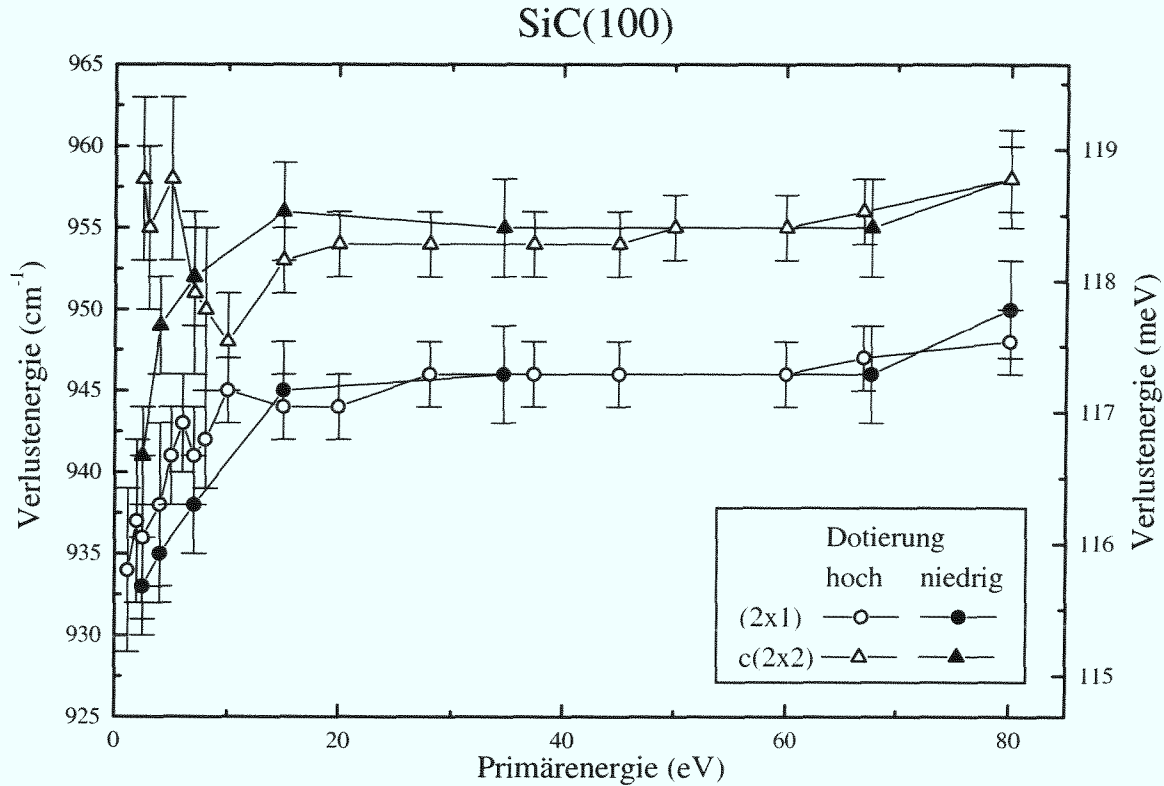


Abbildung 5.17: Verlustenergie des Maximums des Phononenverlustes in Abhängigkeit von der Primärenergie der Elektronen für die niedrigdotierte Probe.

wertsbreite für diese Rekonstruktion verursacht wird.

Die beste Näherung der gemessenen Spektren durch die berechneten für die (2×1) - und die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ergibt sich mit den *selbstkonsistenten Elektronendichteprofilen* [12, 11] in Abbildung 5.18. Die Volumenkonzentration der freien Elektronen beträgt $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, was sich nicht mit der angegebenen Nettodotierungsdichte $N_D - N_A = 4,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aus Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV) [124] deckt. Eine Anpassung mit diesem Wert reproduziert nicht die gemessenen Spektren. Die mittlere Tiefe der Verarmungsrandschicht für die (2×1) beträgt 458 Å, für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion 191 Å. Die zugehörigen Bandverbiegungen lauten 641 meV und 146 meV, was sehr gut mit den Werten von $700 \pm 50 \text{ meV}$ und $200 \pm 50 \text{ meV}$ aus Photoelektronenspektroskopiemessungen der gleichen Proben von Tautz et al. [172] übereinstimmt. Die Dichte der geladenen Oberflächenzustände an der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion betragen $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $0,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Im Vergleich zum Elektronendichteprofil der hochdotierten Probe in Abbildung 5.7 erkennt man, daß die Größe der Verarmungsrandschicht mit geringerer Konzentration von Donatoren zunimmt.

Wird die Dichte der Überschußladungen und die freie Elektronenkonzentration des Volumens, die in den selbstkonsistenten Rechnungen der Dichte der Donatoren entspricht, ins *Schottkymodell* eingesetzt, so erhält man eine mittlere Dicke der Verarmungsrandschicht l_D von 467 Å für die (2×1) - und 200 Å für die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche. Die entsprechenden Werte der Bandverbiegung lauten 608 meV und 112 meV.

Aus dem Elektronendichteprofil der niedrigdotierten Probe wird die *Verlustwahrscheinlichkeit für inelastische Dipolstreuung* von Elektronen an der SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ -

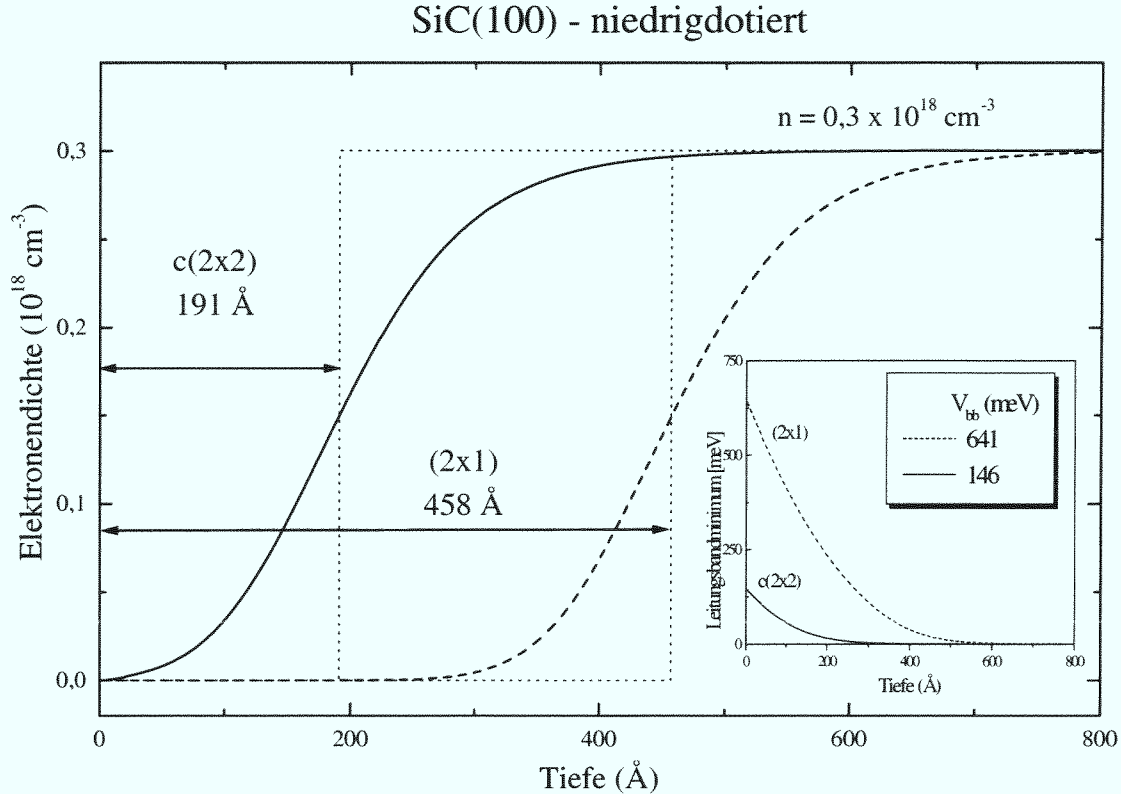


Abbildung 5.18: Dichteprofil der freien Elektronen im Leitungsband der (2×1)- und der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe. In der Abbildung ist der Potentialverlauf des Leitungsbandminimums der beiden Rekonstruktionen eingezeichnet.

und der (2×1)-Rekonstruktion nach Gleichung 2.38 berechnet, die in Abbildung 5.19 dargestellt ist. Das Plasmaron ω^- findet man bei Verlustenergien im Bereich bis etwa 75 cm^{-1} (9,3 meV), während es sich für die hochdotierte Probe bei etwa 170 cm^{-1} befindet. Bedingt durch die in den Rechnungen verwendete, niedrige Elektronenbeweglichkeit von $135 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die hohe effektive Zustandsdichtemasse ($m_d^* = 0,346m_e$), die nach Gleichung 2.53 eine Plasmonendämpfung $\Gamma = 200 \text{ cm}^{-1}$ bewirkt, kann für beide Rekonstruktionen nur eine Verlustflanke und kein einzelner Peak beobachtet werden. Weiterhin ist die Intensität des Plasmarons ω^- in Relation zur Intensität des optischen Phonons ω^0 größer als an der hochdotierten Probe in Abbildung 5.8. Die Differenz in der Anregungswahrscheinlichkeit der beiden Rekonstruktionen ist für die niedrigdotierte Probe geringer als für die hochdotierte, was an der größeren Dicke der Verarmungsrandschicht der niedrigdotierten Probe und der geringeren Plasmaronenenergie ω^- liegt. Dies ist die Ursache für die in Abbildung 5.15 beobachtete, kleinere Differenz der Halbwertsbreiten des quasielastischen Peaks der beiden Rekonstruktionen für die niedrigdotierte Probe.

Das Plasmaron $\omega^- \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ liegt bei geringeren Energien als die gekoppelte Mode des optischen Oberflächenphonons und des Oberflächenplasmons unter Vernachlässigung der Verarmungsrandschicht, welche nach Gleichung 2.59 eine Energie von 85 cm^{-1} (10,6 meV) hat. Das Volumenplasmon ω_P hat eine Energie von 279 cm^{-1} (34,6 meV), woraus für das Oberflächenplasmon ein Wert von 102 cm^{-1} (12,6 meV) folgt. Die niedrigere Verlustenergie des

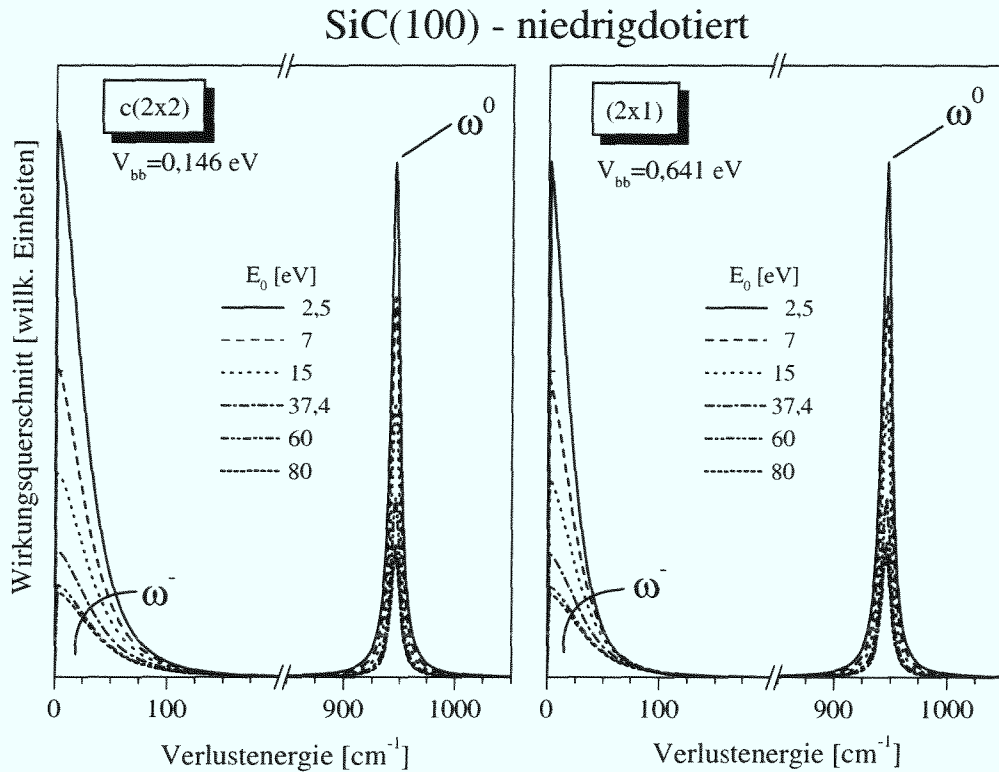


Abbildung 5.19: Anregungswahrscheinlichkeit für die inelastische Dipolstreuung von Elektronen an der SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ - (links) und (2×1) -Rekonstruktion für Primärenergien von 2,5 bis 80 eV, die mit Hilfe der selbstkonsistenten Elektronendichteprofile [12, 11] ermittelt worden sind.

Plasmarons ω^- führt bei Raumtemperatur aufgrund der erhöhten Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes zu einer höheren Gewinnintensität, so daß der quasielastische Peak symmetrischer ist als an der hochdotierten Probe.

Die *Verluststruktur des optischen Phonons* besteht aus dem LO-Phonon der Verarmungsrandschicht ω^0 und seinem Kombinationsverlust mit dem Plasmaron ω^- . Sie liegt für die (2×1) -Rekonstruktion bei niedrigeren Verlustenergien als für die $c(2 \times 2)$, was auch in Abbildung 5.16 erkennbar ist. Diese Verschiebung ist in Analogie zur hochdotierten Probe durch den Einfluß der Verarmungsrandschicht erklärbar, die eine sehr geringe Dispersion des optischen Phonons verursacht. Die Differenz zwischen den Verlustenergien des Phonons der beiden Rekonstruktionen aufgrund der Dispersion¹⁰ ist in den Rechnungen jedoch geringer als die gemessene. Diese Differenz kommt besonders deutlich in den Spektren bei 80 eV in Abbildung 5.17 zum Ausdruck, für die die Form des quasielastischen Peaks für beide Rekonstruktionen gleich sind. Das deutet ebenso wie an der hochdotierten Probe darauf hin, daß neben der Dotierung weitere, durch die Rekonstruktion verursachte Komponenten¹¹ die Linienform des Phononenverlustes bestimmen.

¹⁰Vergleiche dazu auch die Werte für das Phonon in den Rechnungen zur hochdotierten Probe in Abbildung 5.9.

¹¹Siehe auch Abschnitt 5.2 über die „Temperaturabhängigkeit der kollektiven Anregungen“

5.1.3 Weitere Betrachtungen zur Dotierungsabhängigkeit

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Anpassungen beider SiC(100)-Proben zusammengefaßt und die Dotierungsabhängigkeit der Bandverbiegung, der Linienform des HREELS-Spektrums und der Energie der kollektiven Anregungen untersucht.

Die Abhängigkeit der Bandverbiegung von der Dotierung

Die Werte für die Anpassungsrechnungen der niedrig- und hochdotierten Probe sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Mit höherer Dotierung nimmt die Dichte der negativen Überschußladungen an der Oberfläche zu, während sich die mittlere Dicke der Verarmungsrandschicht verringert. Die ermittelten Werte für die Bandverbiegung sind sowohl für die (2×1) - als auch die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion für beide Dotierungen innerhalb des Fehlers der Anpassung gleich, der etwa 0,05 eV beträgt. Dieser Wert folgt aus der Schrittweite für die Änderung der Dichte der negativ geladenen Oberflächenzustände, die zu einer signifikanten Veränderung im berechneten Spektrum führt. Die Daten für die Bandverbiegung stimmen recht gut mit den in der Literatur¹² gefundenen Werten überein. Für die niedrigdotierte Probe sind von Tautz et al. [172] eine Bandverbiegung von $0,7\pm 0,1$ eV für die (2×1) und $0,2\pm 0,1$ eV ermittelt worden. Bermudez et al. [18] bestimmten für eine SiC(100)-Probe mit $N_D \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ eine Bandverbiegung von $0,85\pm 0,15$ eV für die (2×1) und $0,25\pm 0,1$ eV für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion.

Die Abhängigkeit der Bandverbiegung und der Dichte der negativ geladenen, akzeptorartigen Oberflächenzustände von der Dotierung der Probe folgt aus der Fixierung des Fermi-niveaus an der Oberfläche, dem „Pinning“, und der Dotierungsabhängigkeit des Fermi-niveaus

¹²In Tabelle 4.2 und 4.4 sind die Bandverbiegungen für verschiedene Untersuchungen an der (2×1) - und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche aufgeführt.

Proben	Fitparameter		Fitergebnis		Literaturwerte		
Rekonstruktion SiC(100)	n [cm ⁻³]	Q_{SS} [cm ⁻²]	V_{bb} [eV]	l_d [Å]	Γ_P [cm ⁻¹]	μ [cm ² /(Vs)]	ω_{TO} [cm ⁻¹]
hochdotiert							
(2×1)	$2,2 \cdot 10^{18}$	$3,8 \cdot 10^{12}$	0,65	170	200	135	792,2
c(2×2)	$2,2 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	0,18	80	200	135	792,2
niedrigdotiert							
(2×1)	$3,0 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	0,64	458	200	135	792,2
c(2×2)	$3,0 \cdot 10^{17}$	$0,6 \cdot 10^{12}$	0,15	191	200	135	792,2

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Anpassung für die gemessenen Spektren durch das selbstkonsistente Elektronendichteprofil der hoch- und niedrigdotierten SiC(100)-Probe für die $c(2\times 2)$ - und die (2×1) -Rekonstruktion, n - freie Elektronenkonzentration des Volumens, Q_{SS} - Dichte der geladenen Oberflächenzustände, V_{bb} Bandverbiegung, l_d mittlere Größe der Verarmungsrandschicht, Γ_P Plasmonendämpfungsfaktor, μ Elektronenbeweglichkeit bei Raumtemperatur, ω_{TO} - Frequenz des TO-Phonons.

im Volumen des Halbleiters. Die Fixierung des Fermi-niveaus an der Oberfläche wird durch eine sehr hohe Zustandsdichte ($\approx 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) von akzeptorartigen Oberflächenzuständen erreicht, die meist durch Defekte verursacht werden. Diese Oberflächenzustände sind im Vergleich zu den Volumenzuständen energetisch sehr schmal, was in Abbildung 5.20 angedeutet wird. Schon nach einer sehr geringen Verschiebung des Fermi-niveaus, die unterhalb der Nach-

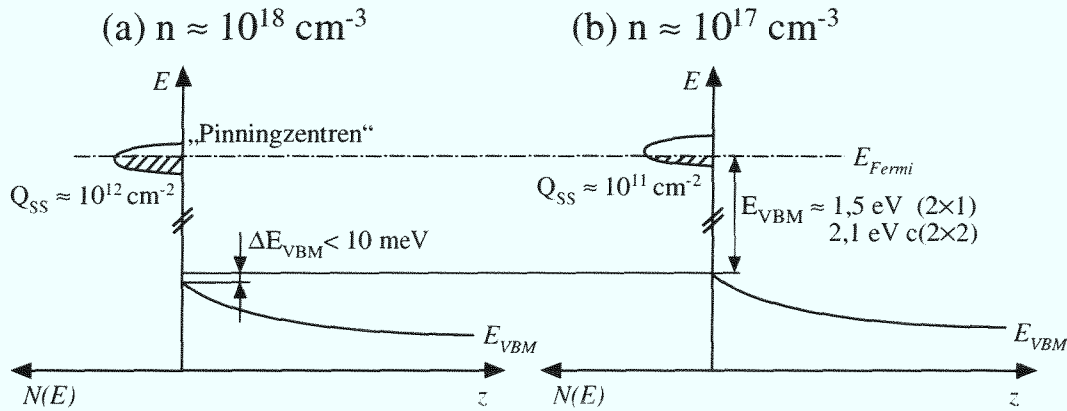


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung der Änderung der Besetzung der akzeptorartigen Oberflächenzustände bei Pinning des Fermi-niveaus an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Dotierung.

weisgrenze der Photoelektronenspektroskopie ($< 10 \text{ meV}$) liegt, kann sich die Besetzung der Zustände und damit die Dichte der Überschußladungen um mehrere Zehnerpotenzen ändern. Da die Lage des Fermi-niveaus im Volumen des Halbleiters durch die Ladungsneutralität nach Gleichung 2.20 in Abhängigkeit von der Dotierung gegeben ist, ist der Wert für die Bandverbiegung bestimmt, wodurch zwangsläufig eine Änderung der Dichte der negativ geladenen Oberflächenzustände folgen muß. Deshalb findet man an der hochdotierten Probe eine größere Besetzung der Oberflächenzustände als an der niedrigdotierten Probe, was zwar zu einer sehr geringen Vergrößerung der Bindungsenergie des Valenzbandes führt, die jedoch nicht beobachtbar ist.

Aus Gleichung 2.23 folgt die Änderung der Bandverbiegung bei fixiertem Fermi-niveau an der Oberfläche ($(E_{VBM} - E_F)_{z=0} = \text{const.}$).

$$\Delta V_{bb} = -\Delta(E_{CBM} - E_F)_{z=\infty}$$

Mit Erhöhung der Dotierung wird die berechnete Differenz zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-niveau geringer, wodurch sich die Bandverbiegung in Abbildung 5.21 entsprechend vergrößert. Als Nullpunkt der Bandverbiegung wird der Wert für eine freie Elektronenkonzentration von $2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Aufgrund dieser Betrachtungen wird eine Abnahme der Bandverbiegung um $0,052 \text{ eV}$ für die niedrigdotierte Probe gegenüber der hochdotierten Probe erwartet, was im unteren Teil der Abbildung 5.21 verdeutlicht wird. Für beide Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche zeigt sich tatsächlich ein geringer Rückgang¹³ von 10 meV für die (2×1) bzw. 30 meV für die $c(2 \times 2)$ aus den Anpassungsrechnungen, der jedoch geringer als die Genauigkeit der Anpassung ist.

¹³Siehe auch Tabelle 5.1

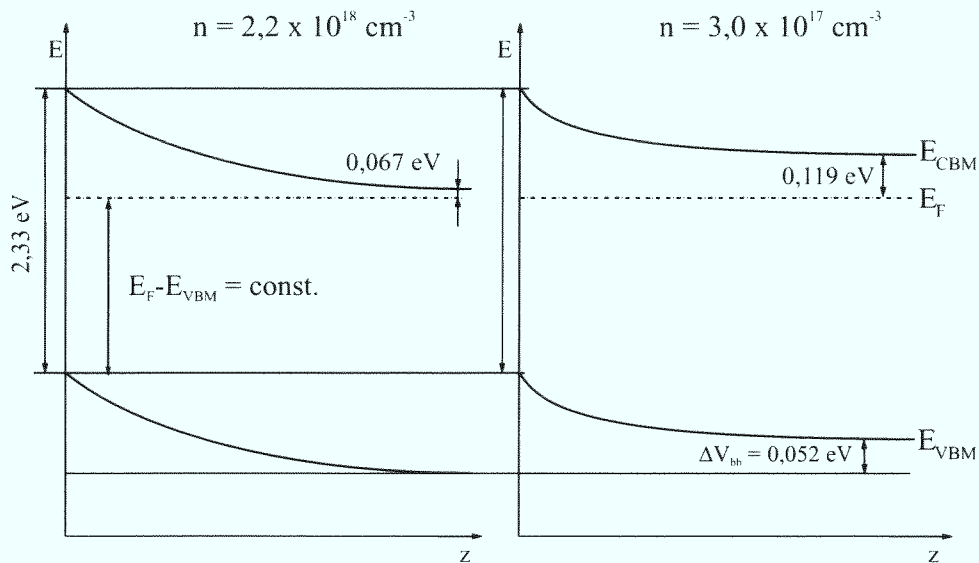
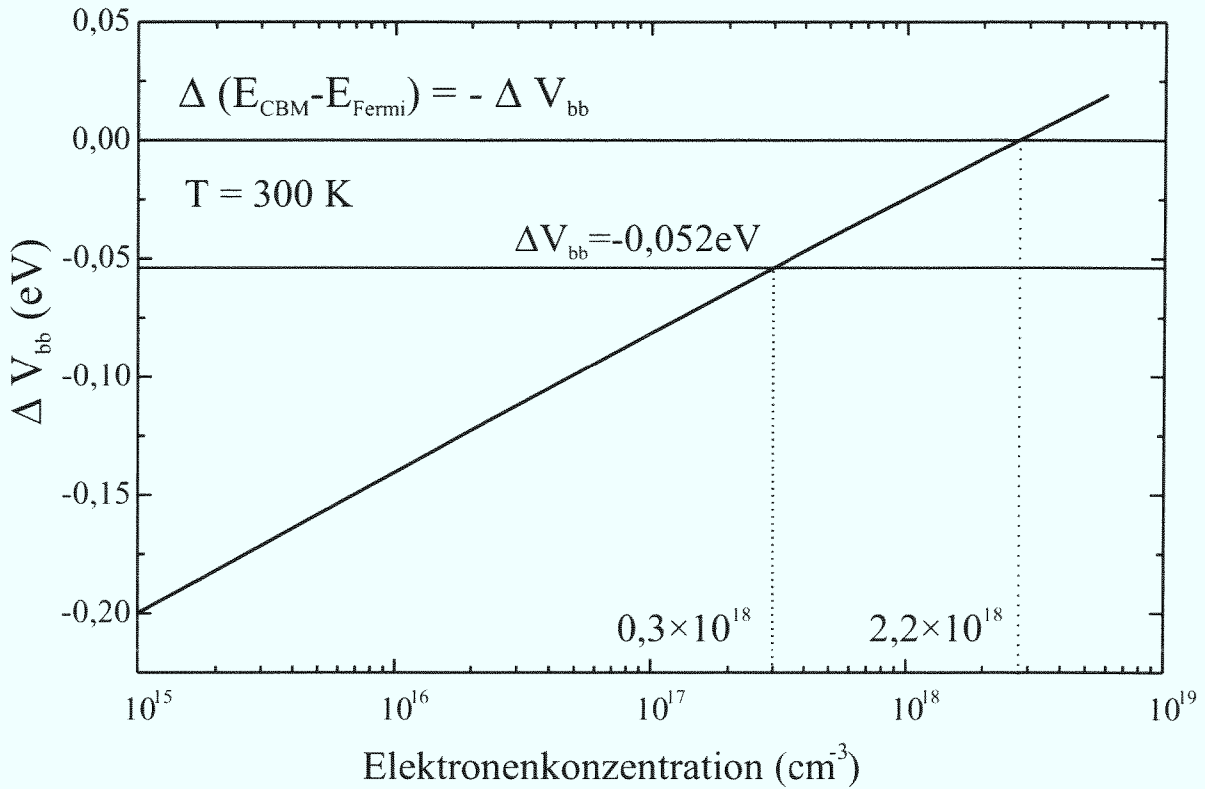


Abbildung 5.21: Berechnete Abhängigkeit der Bandverbiegung V_{bb} von der Dotierung (oben) für ein an der Oberfläche bei einer Energieposition festliegendes Fermi-niveau und schematische Darstellung der Bandverläufe für die hoch- und niedrigdotierte Probe (unten).

Die Energie der kollektiven Anregungen in Abhängigkeit der Dotierung

In diesem Abschnitt wird die Dotierungsabhängigkeit der Frequenz der kollektiven Anregungen an SiC(100)-Oberflächen untersucht. Die Oberflächenlösungen des optischen Phonons der Verarmungsrandschicht ω^0 und der gekoppelten Moden der Plasmonen und longitudinal optischen Phononen, die Plasmaronen $\omega^\pm$, die aus den Polen der Verlustfunktion folgen und in Abbildung 5.22 als Funktion der freien Elektronenkonzentration dargestellt sind, werden

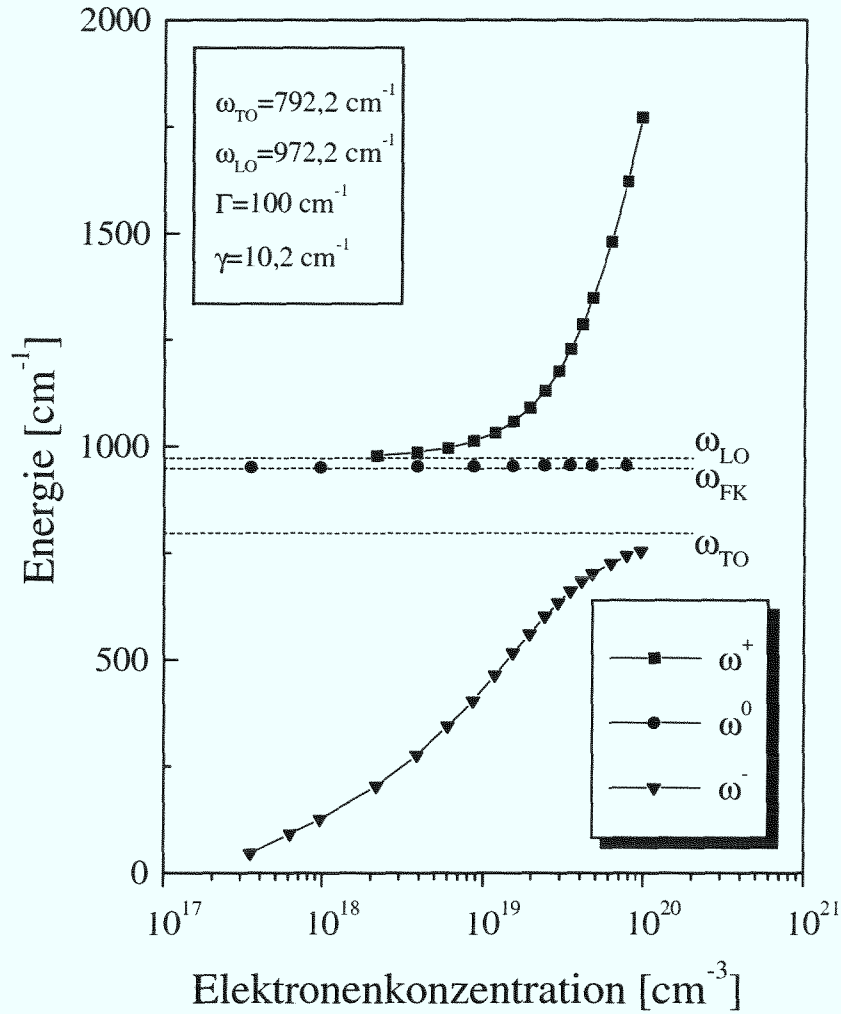


Abbildung 5.22: Energien der Oberflächenmoden ω_0 , ω^- und ω^+ in Abhängigkeit von der Dotierung der Probe. Die Berechnungen sind im Zweilagennmodell [11] mit den Dämpfungsfaktoren für Plasmonen ($\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$) und Phononen ($\gamma = 10,2 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt worden.

in einem Zweilagennmodell der Verarmungsrandschicht, dem Schottkymodell, (Gleich. 2.60) [11] für eine Primärenergie von 4 eV berechnet. Um die Verlustenergie der Plasmaronen besonders von ω^- einfacher bestimmen zu können, ist eine verringerte Plasmonendämpfung ($\Gamma_P = 100 \text{ cm}^{-1}$) verwendet worden, während die Dämpfungskonstante für Phononen wie in den Anpassungsrechnungen $\gamma_{TO} = 10,2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die Dicke der Verarmungsrandschicht l_D wird mit $170 \text{ \AA}$ konstant gehalten.

Die Verlustenergie ω^0 der Oberflächenlösung des LO-Phonons in der Verarmungsrandschicht liegt für eine freie Elektronenkonzentration von $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei etwa 951 cm^{-1} (117,9 meV), nimmt mit steigender Dotierung zu und erreicht bei $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ etwa 955 cm^{-1} (118,4 meV). Die effektive dielektrische Funktion des Zweischichtsystems (Gleich. 2.60), die die Lage der Verluste durch die Bedingung $\tilde{\epsilon} = -1$ bestimmt, wird durch das Produkt $q_{\parallel} \cdot l_D$ gekennzeichnet. Für den Grenzfall $q_{\parallel} l_D \ll 1$, d.h. im Fall kleiner Schichtdicke oder geringer Impulsüberträge (hohe E_0) wird die Näherung der Verlustfunktion durch zwei Anteile nach

Gleichung 2.61 von Ibach und Mills [70] möglich, die die Streuung in der Verarmungsschicht und des darunter liegenden Volumens beschreiben. Damit nähert sich ω^0 der Frequenz des longitudinal, optischen Phonons in der Schicht an, während die Plasmaronenmoden ω^- bzw. ω^+ gegen die Oberflächenlösungen der gekoppelten Moden eines dielektrischen Halbraumes nach Gleichung 2.59 konvergieren.

Die Plasmaronenmoden zeigen wie die gekoppelten Oberflächenmoden des dielektrischen Halbraumes¹⁴ das Verhalten des Nichtkreuzens, das in der englischsprachigen Literatur auch als „anticrossing“ bezeichnet wird. Die ω^- -Mode besitzt für niedrige Dotierungen Plasmonencharakter und läuft für sehr hohe Dotierungen in den Wert des transversal-optischen Phonons, ohne es jedoch im Bereich physikalisch sinnvoller Dotierungen ($n < 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ - [150]) zu erreichen. Es liegt aufgrund des Einflusses der Verarmungsschicht unterhalb der Lösungen des dielektrischen Halbraumes. Das Plasmaron ω^+ hat im Grenzwert einer Dotierung von Null die gleiche Energie wie das Fuchs-Kliwer-Phonon und zeigt bei geringen Dotierungen phononenartigen Charakter. Mit erhöhter Dotierung verschiebt sich dessen Lage in Richtung höherer Energie.

Mit zunehmender Dicke der Randschicht oder größeren Impulsüberträgen, bis das Produkt aus $q_{\parallel} l_D \approx 1$ erreicht, ist die oben genannte Näherung nicht mehr gültig. Das führt dazu, das die Frequenz des optischen Phonons ω^0 in der Verarmungsschicht sinkt und für den Grenzwert $q_{\parallel} l_D \gg 1$, was auch gleichbedeutend mit einem undotierten Halbleiter ist, in die Frequenz des optischen Oberflächen- oder Fuchs-Kliwer-phonons von 948 cm^{-1} läuft.

Die Form des HREELS-Spektrums in Abhängigkeit der Dotierung

Die Intensität der Anregung des Plasmarons ω^- und seiner Vielfachverluste sind für die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks verantwortlich. Die Linienform des Plasmarons ω^- im HREELS-Spektrum bei Raumtemperatur wird durch die Dotierung über

- die Plasmonenenergie ω_P und
- die Dicke der Verarmungsschicht l_D

beeinflusst. Dazu wird auf die in den beiden vorherigen Abschnitten erhaltenen Ergebnisse für die Entwicklung der Bandverbiegung bei gepinntem Fermi-niveau und der Plasmaronenenergie zurückgegriffen.

In Abbildung 5.23 (a) sind die normierten Elektronendichteprofile, die durch numerische Integration der Poissongleichung (2.25) klassisch berechnet worden sind, in Abhängigkeit von der Tiefe mit der entsprechenden Dotierung aufgetragen. In ihnen wird im Gegensatz zu den selbstkonsistenten Rechnungen berücksichtigt, daß im Volumen des Halbleiters nicht alle Donatoren bei Raumtemperatur ionisiert sind. Die Bandverbiegung in dieser Simulation beträgt $0,2 \text{ eV}$ für eine freie Elektronenkonzentration von $n = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, was etwa dem Wert für die c(2×2)-rekonstruierte Oberfläche entspricht. Mit abnehmender Dotierung steht eine geringere Dichte von ionisierten Donatoren in der Verarmungsschicht zur Kompensation der Ladung in den akzeptorartigen Oberflächenzuständen zur Verfügung, was zu einer Vergrößerung der Raumladungszone und der Grenzfläche der Randschicht trotz Abnahme der

¹⁴Die gekoppelten Moden des Fuchs-Kliwer-Phonons und des Oberflächenplasmons werden gemeinsam mit den Volumenmoden im Abschnitt 4.2.1 über Ramanspektroskopie an 3C-SiC betrachtet.

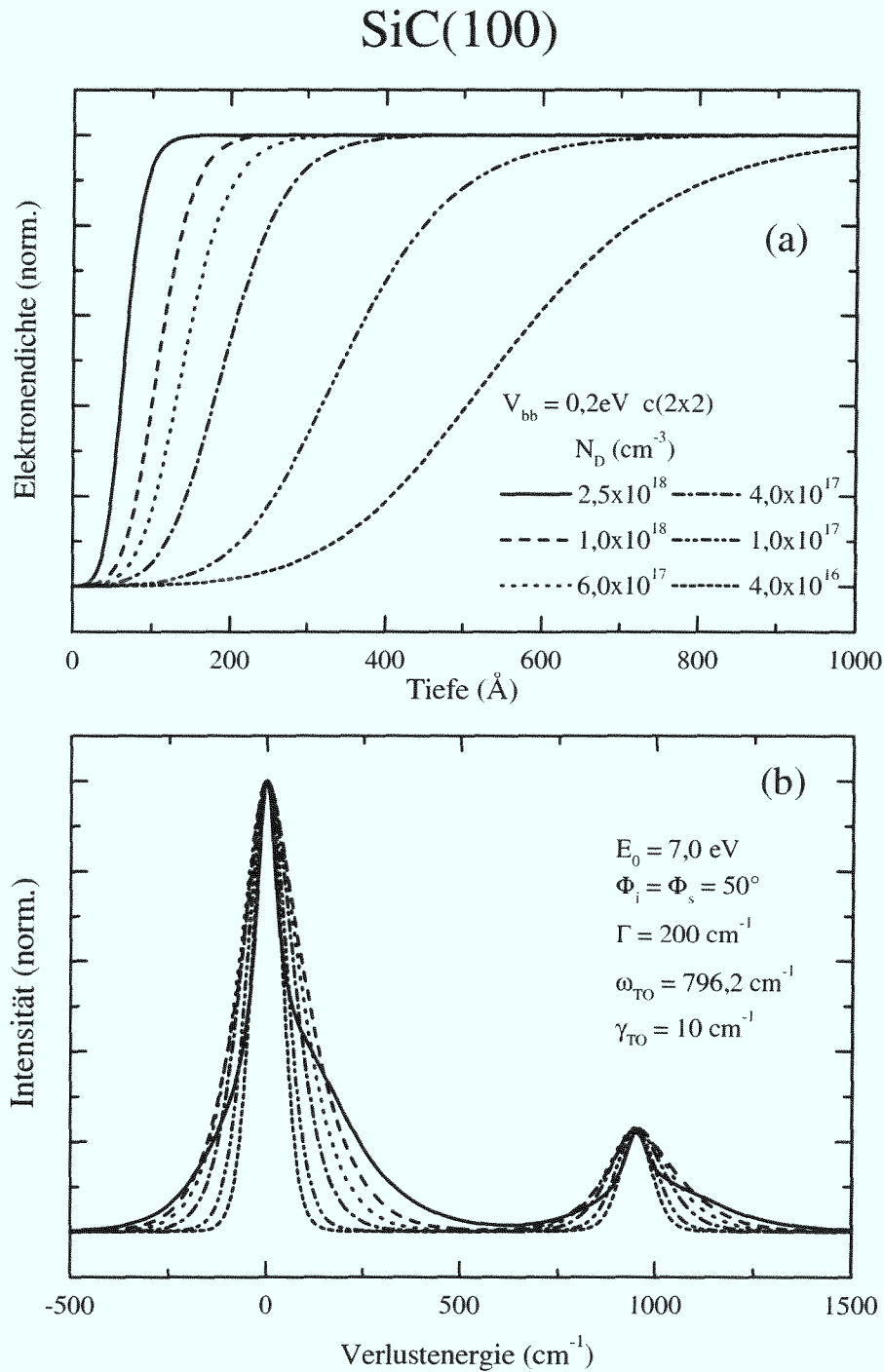


Abbildung 5.23: Klassisch berechnete, normierte Elektronendichteprofile (a) und berechnete Elektronenenergieverlustspektren (b) für unterschiedliche Dotierungen bei Raumtemperatur.

Bandverbiegung führt. Die größere Tiefe der Verarmungsschicht ist die Ursache für eine verringerte Intensität in der Anregung des Plasmarons ω^- .

Das Verhalten der normierten Elektronenenergieverlustspektren für die unterschiedlichen Dotierungen bei einer Bandverbiegung von 0.2 eV und einer Elektronenenergie von 7 eV wird

in Teil (b) der Abbildung 5.23 dargestellt. Für den Einfall- und Ausfallwinkel zur Probennormalen sind die Werte der Messung von 50° verwendet worden. Die Dämpfung der Plasmonen beträgt 200 cm^{-1} im Modell, die der Phononen 10 cm^{-1} . Für geringe freie Elektronenkonzentrationen ist das Plasmaron ω^- nur als Flanke im Peak der elastisch reflektierten Elektronen sichtbar. Mit steigender Dichte der freien Elektronen im Volumen des Halbleiters steigt die Energie des Plasmarons ω^- und die Dicke der Verarmungsrandschicht nimmt ab. Dadurch vergrößert sich die Intensität des Plasmarons ω^- und die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks. Ab einer Dotierung von etwa $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird das Plasmaron vom elastischen Peak getrennt, so daß die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks sich schrittweise reduziert, was in Abbildung 5.24 dokumentiert wird. Die geringere Halbwertsbreite für hohe Dotierungen ist im Einklang mit den gemessenen Daten aus Abbildung 5.15. Diese Untersuchung bezieht noch nicht die Zunahme der Plasmonendämpfung aufgrund der erhöhten Dotierung ein, die eine Auflösung des Plasmarons ω^- verhindert und nur eine Verlustflanke entstehen läßt. Mit höheren Dotierungen sollte auch der Einfluß des Plasmarons ω^+ hervortreten, welches sich von der Frequenz des optischen Oberflächenphonons zu höheren Verlustenergien verschiebt und eine zusätzliche Verbreiterung der Phononenverlustlinie bewirkt.

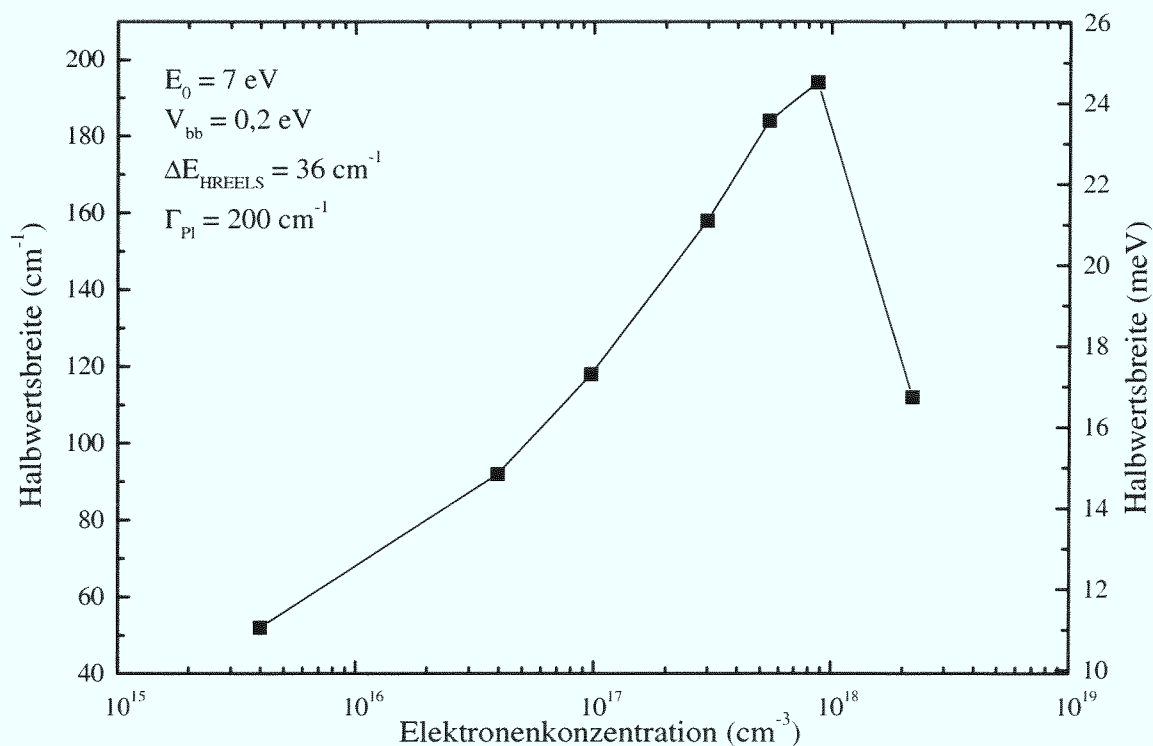


Abbildung 5.24: Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in Abhängigkeit von der Dotierung für eine Bandverbiegung von 0.2 eV bei einer Primärenergie von 7 eV. Die Daten sind den berechneten Spektren aus Bild 5.23 entnommen.

5.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt sind die kollektiven Anregungen an der (100)-Oberfläche von n-dotierten 3C-SiC-Proben in Abhängigkeit von der Rekonstruktion und der Dotierung untersucht worden. Aufgrund von Defekten sind die Fermi-niveaus für die (2×1) - und die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion in der Bandlücke gepinnt, was zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht an der Oberfläche und einer Aufwärtsbandverbiegung führt. Die kollektiven Anregungen, das longitudinal optische Phonon der Verarmungsrandschicht ω^0 und die gekoppelten Moden, die Plasmaronen, $\omega^\pm$ der Plasmonen und LO-Phononen an der Grenzfläche der Verarmungsrandschicht, sind mit HREELS beobachtet und mit Hilfe von theoretischen Berechnungen angepaßt worden.

Der Peak der elastisch reflektierten Elektronen wird durch die Anregung des Plasmarons ω^- verbreitert. Aufgrund der hohen effektiven Zustandsdichtemasse und der geringen Elektronenbeweglichkeit kann diese Anregung nicht aufgelöst werden und erscheint als Verlustflanke des quasielastischen Peaks. Die (2×1) hat eine höhere Bandverbiegung als die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche, was aufgrund der Zunahme der Dicke der Verarmungsrandschicht zu einer geringeren Intensität des Plasmarons und daraus folgend zu einer verringerten Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks führt. Das optische Phonon, das allgemein als Fuchs-Kliwer-Phonon bezeichnet wird, besteht aus dem LO-Phonon der Verarmungsrandschicht ω^0 , dem Plasmaron ω^+ , das für die beobachteten Dotierungen nur geringe Intensität besitzt, und aus dem Kombinationsverlust von ω^0 und dem Plasmaron ω^- . Verursacht durch die stärkere Anregung des Plasmarons ω^- für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion kommt es zu einer Erhöhung der Verlustenergie des Maximums der einhüllenden Kurve des optischen Phonons, wobei jedoch ein Teil der Verschiebung auf einen rekonstruktionsbedingten Beitrag zum optischen LO-Phonon der Verarmungsrandschicht zurückzuführen ist.

Diskrepanzen zwischen den berechneten und den gemessenen Spektren der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe lassen sich durch die Annahme eines an der Oberfläche lokalisierten Plasmons, das durch ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) gebildet wird, ausgleichen. Dieses Modell wird auch durch Photoelektronenspektren der niedrigdotierten Probe unterstützt, in denen Elektronen aus Oberflächenzuständen an der Fermienergie nachgewiesen werden.

Mit geringerer Dotierung nimmt die Dicke der Verarmungsrandschicht aufgrund der Verringerung der ionisierten Donatoren zur Kompensation der Überschußladung an der Oberfläche zu. Die Differenzen der Linienform und damit der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in den Spektren der beiden Rekonstruktionen verringern sich. Anhand der theoretischen Betrachtungen lassen sich ebenfalls Voraussagen über geringer und höher dotierte Proben machen. Für geringere Dotierungen nimmt die Verlustenergie des Plasmarons ω^- ab und die Dicke der Verarmungsrandschicht zu, wodurch sich die Intensität des Plasmarons ω^- und damit die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks verringert. Für höhere Dotierungen wird neben dem LO-Phonon der Verarmungsrandschicht auch das Plasmaron ω^+ erkennbar. Das Plasmaron ω^- wird vom elastischen Peak getrennt, wodurch die Halbwertsbreite dieses Peaks ebenfalls kleiner wird. Um diese Übersicht über das Verhalten bei verschiedenen Dotierungen zu vervollständigen, sind weitere Messungen an Proben mit sehr niedriger und hoher Elektronenkonzentration notwendig.

5.2 Die Temperaturabhängigkeit der kollektiven Anregungen an SiC(100)-Oberflächen

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der kollektiven Anregungen an der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - und $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der niedrigdotierten Probe untersucht.

5.2.1 Ergebnisse

In den *temperaturabhängigen Elektronenenergieverlustspektren* der (2×1) -Rekonstruktion in Abbildung 5.25 erkennt man die Reduzierung der Halbwertsbreite von 240 cm^{-1} ($29,8\text{ meV}$) bei Raumtemperatur auf 42 cm^{-1} ($5,2\text{ meV}$) bei 35 K. Dabei nimmt gleichzeitig die Asymmetrie des quasielastischen Peaks ab. Aus der Halbwertsbreite der Linie der Elektronen ohne

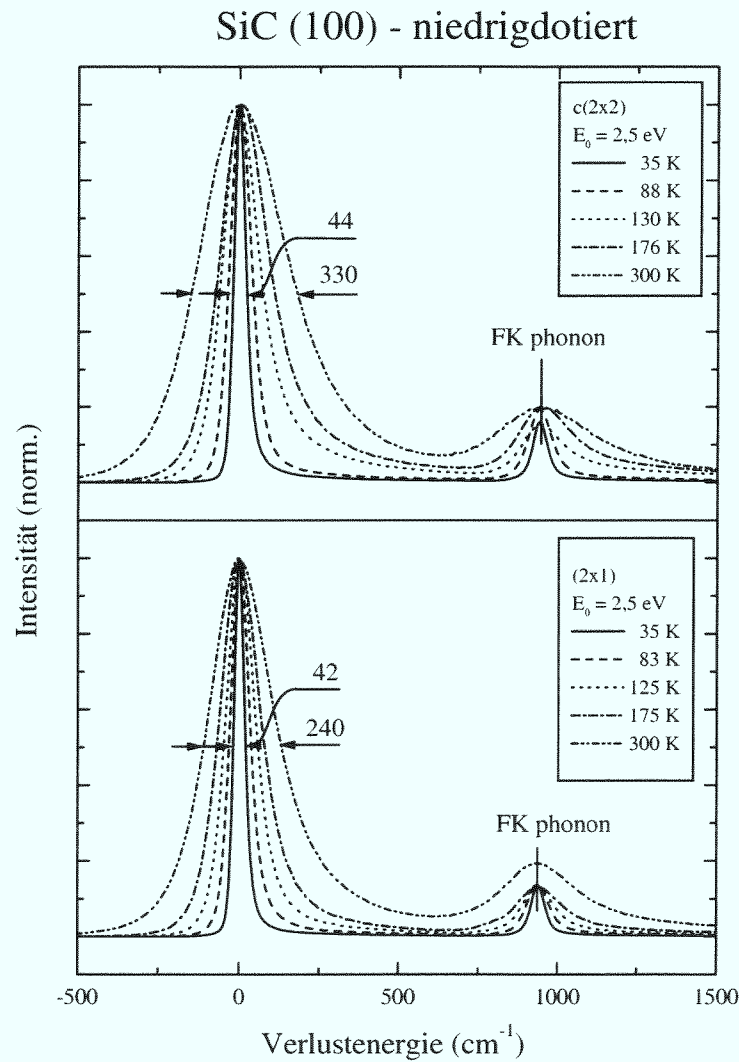


Abbildung 5.25: HREELS-Spektren der $c(2\times 2)$ - (oben) und der (2×1) -Rekonstruktion (unten) der SiC(100)-Oberfläche für eine Primärenergie von $2,5\text{ eV}$ von Raumtemperatur bis 35 K.

Energieverlust im Durchschuß von 36 cm^{-1} kann man schlußfolgern, daß der Peak der elastisch reflektierten Elektronen nur noch geringfügig verbreitert ist. Im Bereich von etwa 940 cm^{-1} Verlustenergie ist das optische Oberflächen- oder auch Fuchs-Kliwer-Phonon zu sehen, wobei die genaue Position nachfolgend untersucht wird. Die Halbwertsbreite des Phononenverlustes nimmt mit höherer Temperatur ebenfalls zu. Die Spektren der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion in Abbildung 5.25 zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie die (2×1) -Rekonstruktion. Der Unterschied liegt in der wesentlich größeren Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks von 330 cm^{-1} ($40,9\text{ meV}$) bei Raumtemperatur, während für 35 K der Wert der beiden Rekonstruktionen etwa gleich ist.

Das Verhalten der *Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks* als Funktion der Temperatur für die (2×1) - (offene Kreise) und die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (gefüllte Quadrate) ist in Abbildung 5.26 zu sehen. Im mit I gekennzeichneten Temperaturbereich von 35 K bis etwa

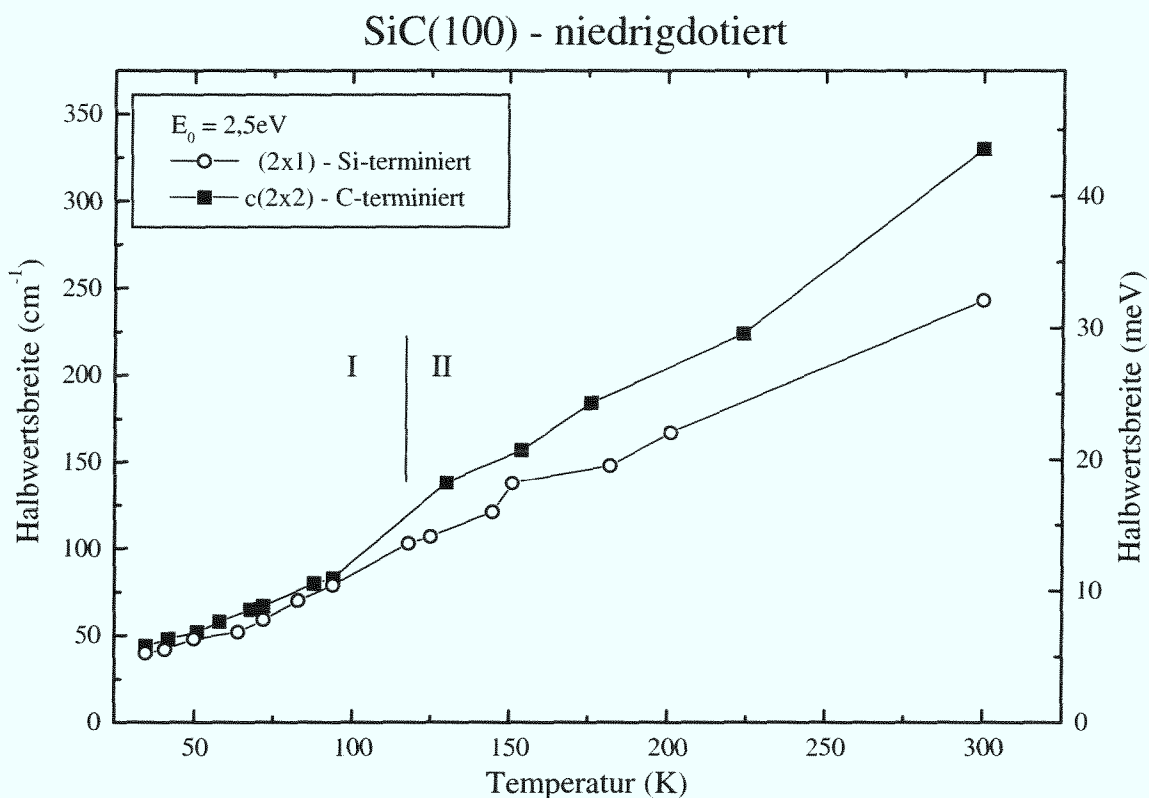


Abbildung 5.26: Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in Abhängigkeit von der Temperatur für die (2×1) - und die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion bei einer Primärenergie von $2,5\text{ eV}$.

100 K nehmen die Halbwertsbreiten für beide Rekonstruktionen bei Erhöhung der Temperatur von etwa 44 cm^{-1} schrittweise bis auf etwa 85 cm^{-1} zu, wobei die Werte der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion nur geringfügig höher als die der (2×1) sind. Für höhere Temperaturen wird die Differenz zwischen der Halbwertsbreite der (2×1) - und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion immer größer, deren Werte bei Raumtemperatur 240 cm^{-1} für die (2×1) bzw. 330 cm^{-1} für die $c(2\times 2)$ betragen.

Zur Bestimmung der *Verlustenergie des Phononenverlustes* sind in Abbildung 5.27 die hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektren mit einer Primärenergie von $2,5\text{ eV}$ für die (2×1) - (a) und die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (b) der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten

SiC(100) - niedrigdotiert

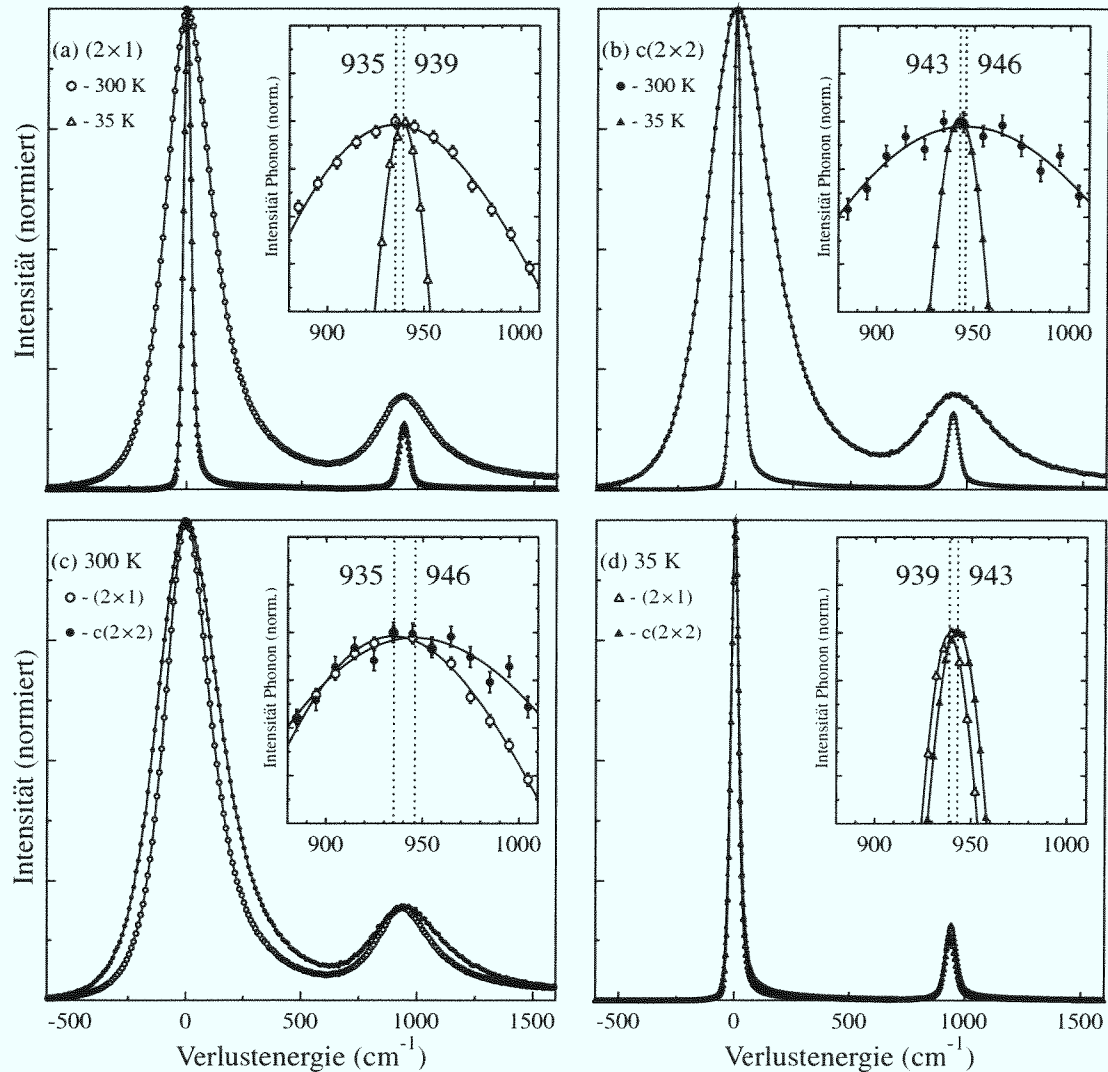


Abbildung 5.27: Vergleich von HREELS-Spektren mit einer Primärenergie von 2,5 eV für die reine SiC(100)-Oberfläche einer niedrigdotierten Probe mit (2×1) - (a) und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (b) bei Raumtemperatur (c) und einer Probentemperatur von 35 K (d).

Probe bei Raumtemperatur (c) und 35 K (d) Probentemperatur aufgetragen. Im Innenteil der Abbildung sind die Meßpunkte der Spektren normiert auf gleiche Phononenintensität dargestellt, die durchgezogene Kurve repräsentiert das Polynom 5. Grades zur Bestimmung des Maximums. Für die (2×1) -Rekonstruktion unter (a) sieht man neben der deutlichen Reduzierung der Halbwertsbreite die leichte Zunahme der Verlustenergie des Verlustpeaks von 935 cm^{-1} (115,9 meV) für 300 K auf 939 cm^{-1} (116,4 meV) für 35 K. Im Gegensatz dazu zeigt die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion eine geringe Abnahme der Verlustenergie von 946 cm^{-1} (117,3 meV) bei Raumtemperatur auf 943 cm^{-1} (116,9 meV) bei 35 K. Beim direkten Vergleich der Spektren der (2×1) - mit der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion für 300 K (c) und 35 K (d) erkennt man, daß die Verlustenergie des Phonons der $c(2 \times 2)$ immer höher als der Wert der (2×1) liegt. In den Spektren bei 35 K Probentemperatur ist außerdem die Form des Peaks

der elastisch reflektierten Elektronen für beide Rekonstruktionen gleich.

Die Veränderungen der *Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons* werden in Abbildung 5.28 zusammengefaßt. Im Bereich I von 35 bis etwa 100 K verringert sich geringfügig die

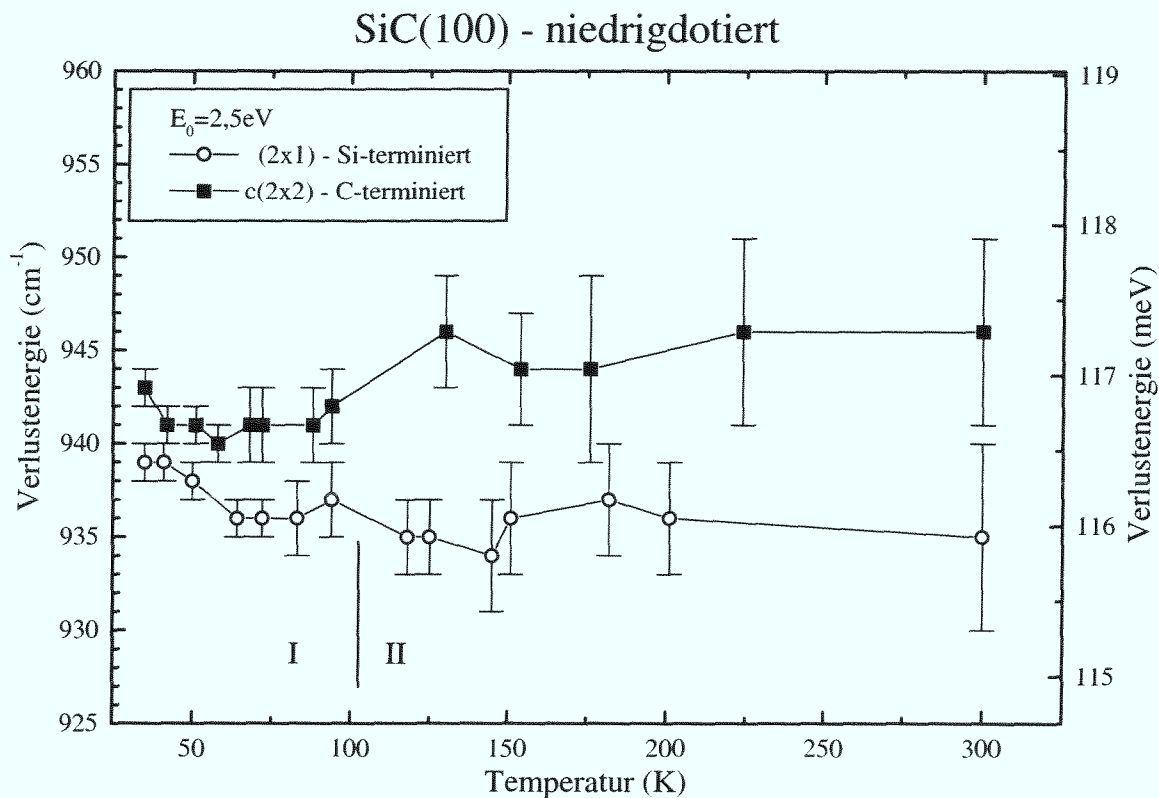


Abbildung 5.28: Verlustenergie des Phonons in Abhängigkeit von der Temperatur für die (2×1)- und die c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 2,5 eV.

Verlustenergie des Phonons für beide Rekonstruktionen der SiC(100)-Oberfläche bei Anstieg der Temperatur. Bei einer Proben temperatur von 35 K beträgt die Verlustenergie des Phonons 939 cm^{-1} ($116,4\text{ meV}$) für die (2×1)-Rekonstruktion, die sich bis auf 935 cm^{-1} ($115,9\text{ meV}$) für eine Temperatur von 80 K verringert. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur bleibt der Wert konstant. Im Gegensatz dazu besitzt die Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons für die C-terminierte SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion für alle Temperaturen einen höheren Wert als die (2×1). Für die c(2×2)-Rekonstruktion reduziert sich zunächst die Verlustenergie von 943 cm^{-1} bei 35 K auf 940 cm^{-1} bei 60 K und erhöht sich mit zunehmender Temperatur bis auf einen Wert von 946 cm^{-1} bei Raumtemperatur.

In den Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K, die in Abbildung 5.29 gezeigt werden, erkennt man für Primärenergien von 2,5 bis 15 eV eine konstante Halbwertsbreite des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen von etwa 38 cm^{-1} ($4,7\text{ meV}$). Die Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons, dessen Bereich zur besseren Erkennbarkeit mit dem Faktor 5 verstärkt wird, nimmt von 940 cm^{-1} ($116,5\text{ meV}$) bei 2,5 eV mit steigender Primärenergie zu.

In den Spektren der c(2×2)-Rekonstruktion für Primärenergien von 2,5 eV bis 15 eV in Abbildung 5.30 erkennt man Halbwertsbreiten des elastischen Peaks von 38 cm^{-1} bis 52 cm^{-1} .

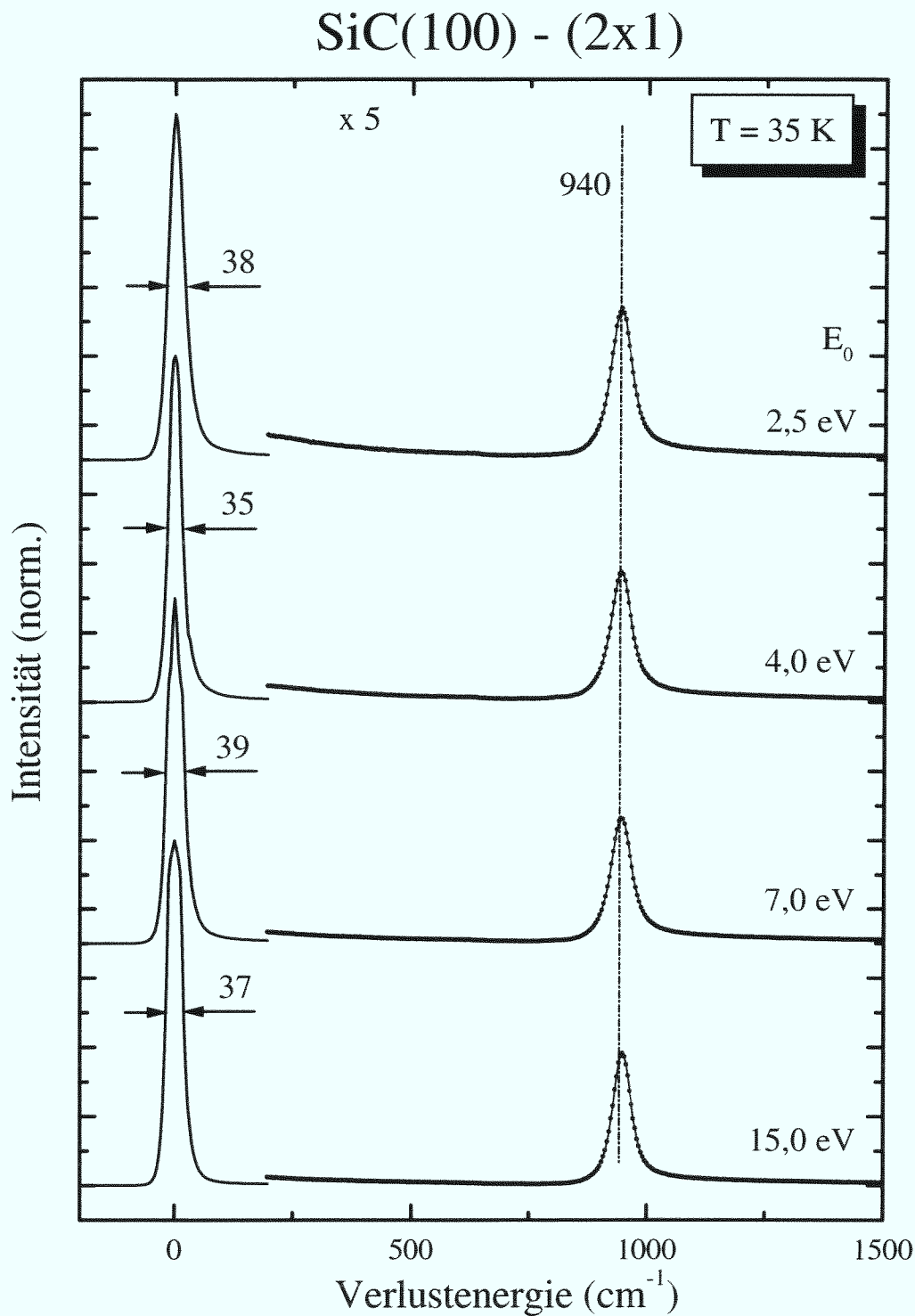


Abbildung 5.29: HREELS-Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K Probentemperatur.

Obwohl die Streuung der Werte hier etwas größer als an der (2×1)-Rekonstruktion ist, kann kein systematisches Verhalten in Abhängigkeit von der Primärenergie gefunden werden. An dieser Rekonstruktion ist mit steigender Elektronenenergie ebenfalls die Verschiebung des Phonons von 943 cm^{-1} (116.9 meV) bei 2.5 eV zu höheren Verlustenergien zu beobachten.

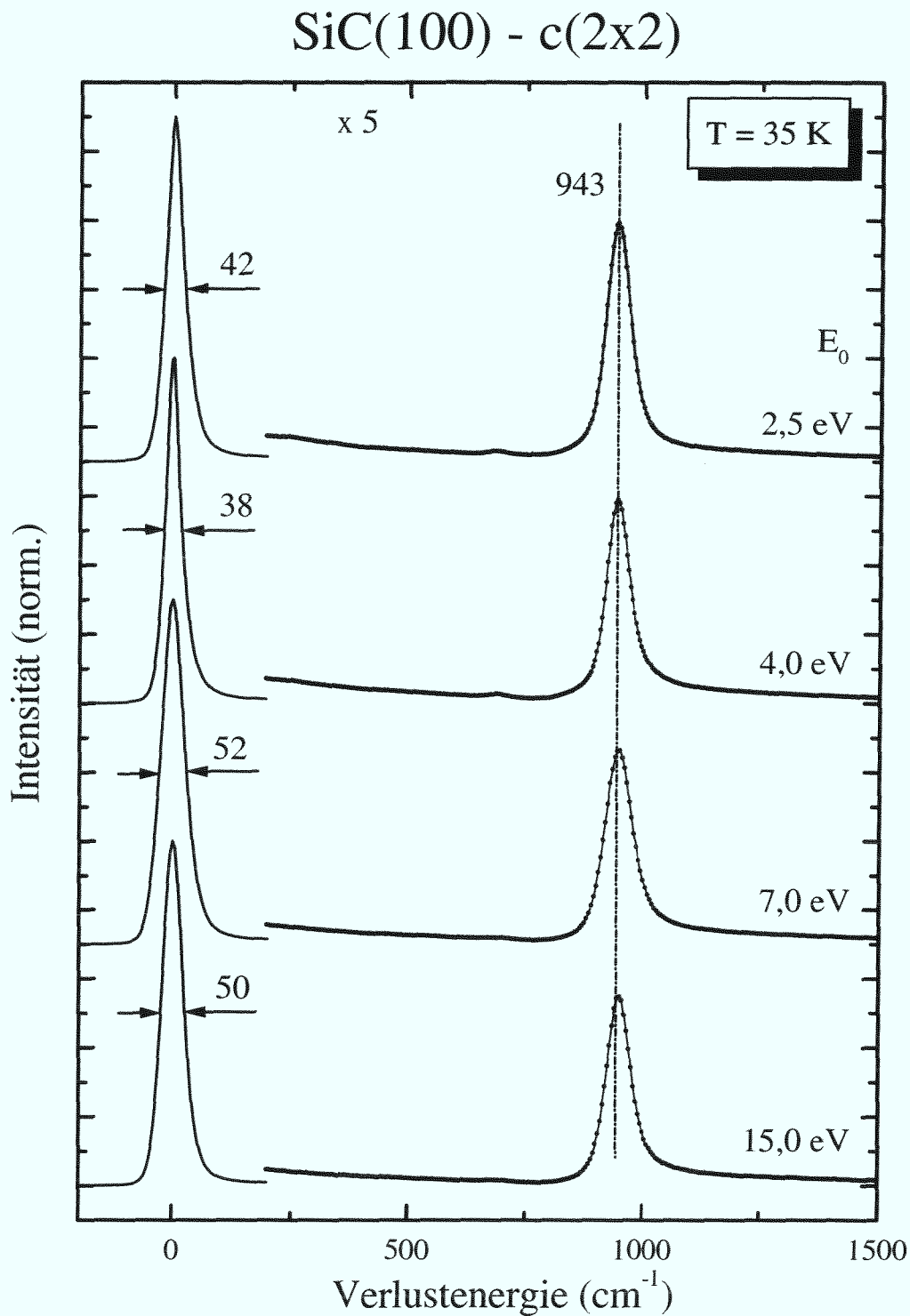


Abbildung 5.30: HREELS-Spektren der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K Probertemperatur.

Im Untergrund ist bei etwa 690 cm^{-1} ein weiterer Verlust zu erkennen, der Gegenstand der Betrachtungen im nächsten Kapitel ist und deshalb hier nicht näher erläutert wird.

Die Veränderungen in der *Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons* für 35 K Probertemperatur sind in Abbildung 5.31 zusammengefaßt. Die Werte für die Verlustenergie

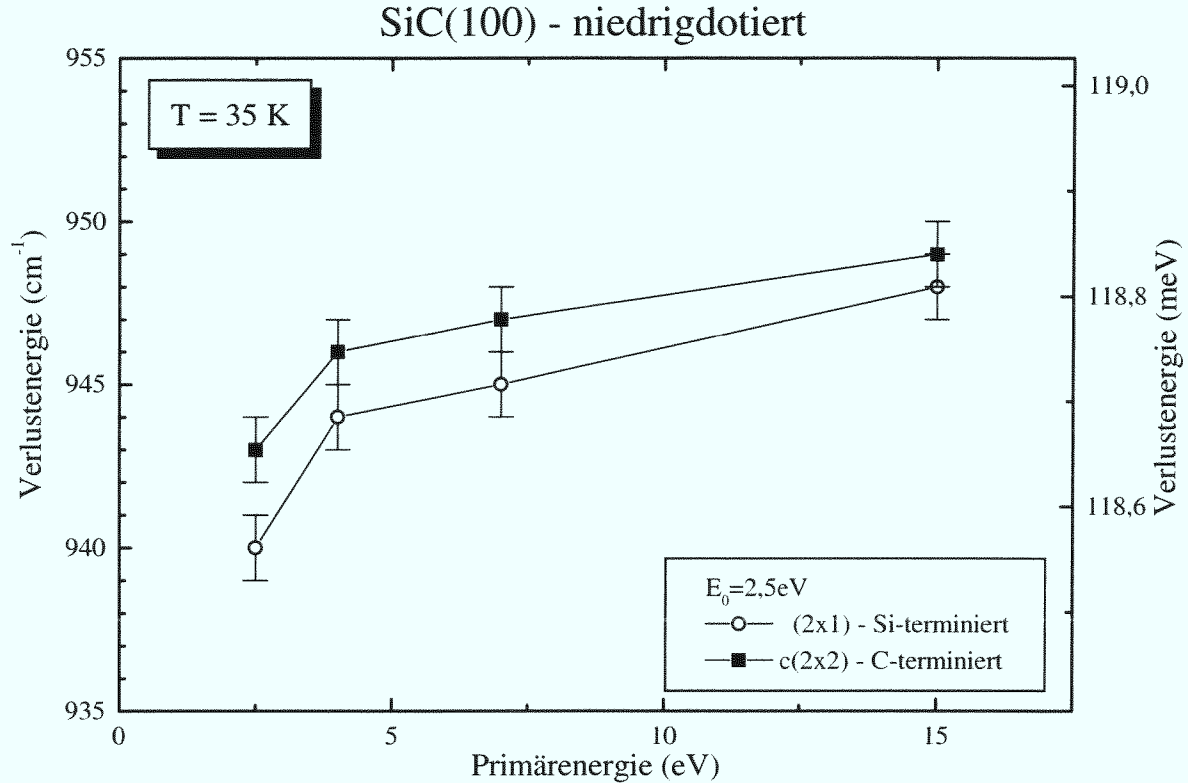


Abbildung 5.31: Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons der (2×1)- und der c(2×2)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei 35 K in Abhängigkeit der Primärenergie.

des optischen Oberflächenphonons werden durch die Anpassung des Maximums des Verlustes mit einem Polynom 5. Grades ermittelt. Die Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons nimmt für die (2×1)-Rekonstruktion von 940 cm^{-1} (116,5 meV) bei 2,5 eV bis auf 948 cm^{-1} (117,5 meV) bei 15 eV zu. Für die c(2×2)-Rekonstruktion ist der Anstieg der Verlustenergie von 943 cm^{-1} (116,9 meV) bis auf 949 cm^{-1} (117,7 meV) zu beobachten. Der Fehler der Anpassung, der der Abbildung zu entnehmen ist, ist aufgrund der sehr hohen Zählraten im Maximum des elastischen Peaks zwischen $2 \cdot 10^5$ und $6 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ kleiner als 1 cm^{-1} . Die Verlustenergie des Phonons hat im Rahmen des Fehlers für die c(2×2)-Rekonstruktion den gleichen Wert wie die (2×1)-Rekonstruktion.

5.2.2 Diskussion

Zunächst wird der Einfluß der Temperatur auf die freie Elektronenkonzentration des Volumens diskutiert und auf das Elektronendichteprofil geschlossen, welches für die Form des Elektronenenergieverlustspektrums verantwortlich ist. Dies führt zu einer geringeren Intensität in der Anregung des Plasmarons ω^- und damit zu einer Erniedrigung der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks.

Die Erniedrigung der Temperatur führt zu einer Verringerung der *Dichte der freien Elektronen* im Volumen des Halbleiters, was Abbildung 5.32 (a) entnommen werden kann. Die freie Elektronenkonzentrationen, die aus der nominellen Ladungsträgerkonzentration (siehe

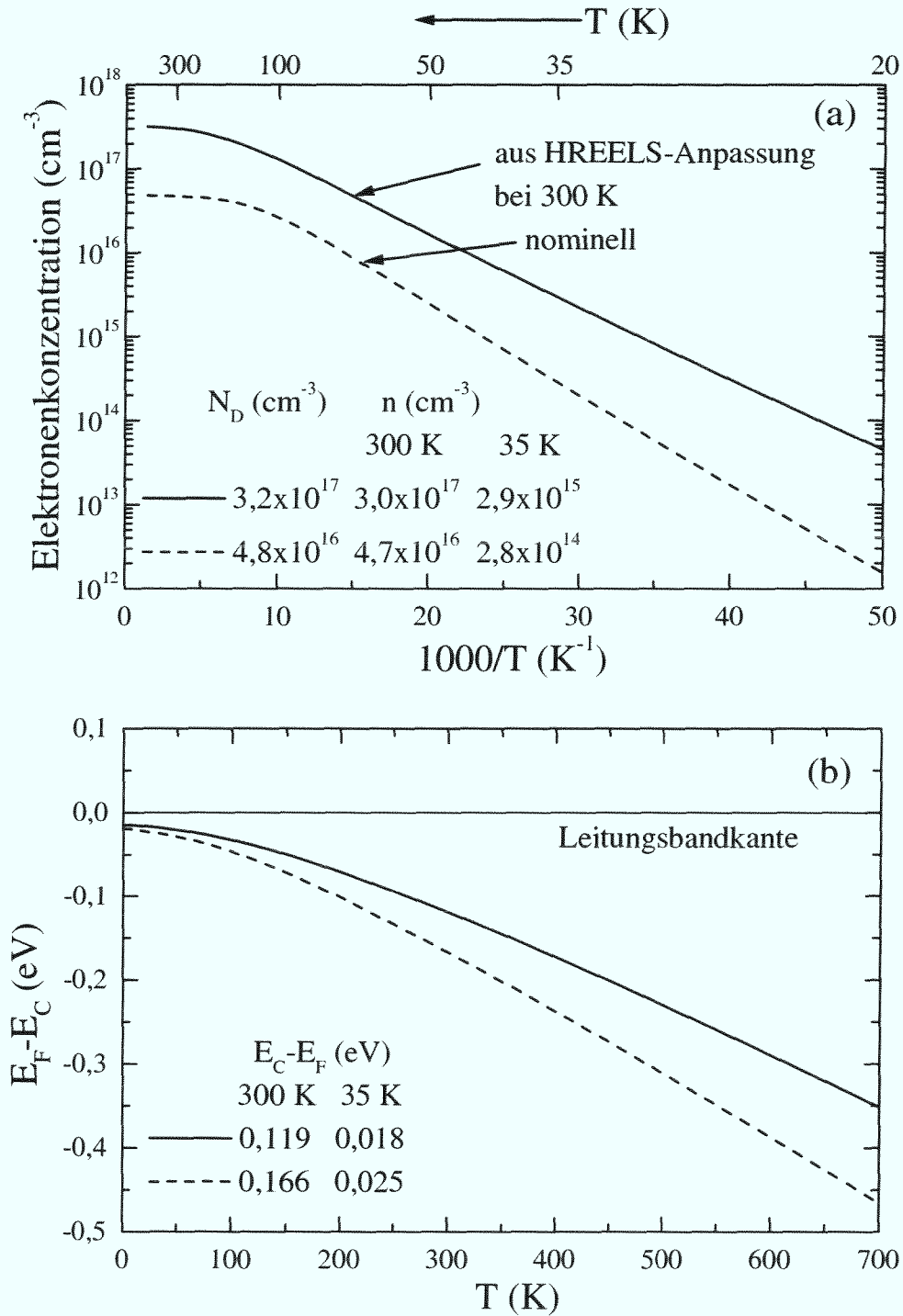


Abbildung 5.32: Berechnete, freie Elektronenkonzentration n (a) und Differenz des Fermi-niveaus zur Leitungsbandkante $E_C - E_F$ (b) der nominellen (gestrichelte Linie) und aus der Anpassungsrechnung gewonnenen (durchgezogene Linie) Donatorkonzentration N_D der niedrigdotierten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur.

auch Tabelle 3.1) und den Anpassungsrechnungen der HREELS-Messungen der niedrigdotierten Probe nach den Gleichungen 2.14 bis 2.20 ermittelt werden, sind im Arrheniusauftrag

als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Ionisierungsenergie der Donatorstörstelle beträgt für Stickstoff nach Gleichung 2.13 von Segall et al. [155] für den nominellen Wert der Probe von $4,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ etwa 38,5 meV (siehe auch Tabelle 3.1) und für den Wert aus den Anpassungsrechnungen von $n = 3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($N_D = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) etwa 30,2 meV. Für hohe Temperaturen ($T > 250 \text{ K}$) geht der Halbleiter in die Störstellenerschöpfung, d.h. die freie Elektronenkonzentration nimmt trotz steigender Temperatur nicht weiter zu. Bei einer Probentemperatur von 35 K erhält man für die nominellen Werte eine freie Elektronenkonzentration von $2,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, für die angepaßten Größen lautet der Wert $2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Unter (b) sieht man den Verlauf des Ferminiveaus als Funktion der Temperatur, wobei das Leitungsbandminimum den Nullpunkt der Energie kennzeichnet. Für 0 K liegt die Fermienergie um den Betrag $E_D/2$ unterhalb des Leitungsbandminimums und sinkt mit steigender Temperatur. Die Differenz zwischen der Energie des Leitungsbandminimums und der Fermienergie $E_{CBM} - E_F$ beträgt für die nominellen Werte der Donatorkonzentration 0,025 eV bei 35 K, während sie im Fall der aus den Anpassungsrechnungen gewonnenen Daten nur 0,018 eV beträgt. Die entsprechenden Werte für Raumtemperatur lauten 0,166 eV bzw. 0,119 eV.

Wird das Ferminiveau an der Oberfläche innerhalb der Bandlücke bei einer bestimmten Energie unabhängig von der Temperatur fixiert ($E_F - E_{VBM} = \text{konstant}$), so folgt aus Gleichung 2.23 für die Änderung der Bandverbiegung ΔV_{bb} .

$$\Delta V_{bb} = \Delta E_{Gap} - \Delta(E_{CBM} - E_F)_{z=\infty} \quad (5.2)$$

Da mit abnehmender Temperatur die Bandlücke größer (Gleichung 2.1) und die Energiedifferenz des Leitungsbandes zum Ferminiveau $(E_{CBM} - E_F)_{z=\infty}$ immer kleiner wird, nimmt die Bandverbiegung zu, was in Abbildung 5.33 zu erkennen ist. Die Rechnungen beruhen auf den Anpassungswerten der niedrigdotierten Probe mit einer Donatorkonzentration von $N_D = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die zu einer freien Elektronenkonzentration von $n = 3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur führt. Als Nullpunkt dient der Wert der Bandverbiegung für Raumtemperatur, der den Messungen von Tautz et al. [172] entnommen worden ist. Die Zunahme der Bandverbiegung beträgt für beide Rekonstruktionen bei einer Temperatur von 35 K unter Berücksichtigung der Erhöhung der Bandlücke etwa 0,18 eV. Die SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion, deren Bandverbiegung für Raumtemperatur mit 0,7 eV ermittelt worden ist, hat damit für 35 K einen Wert von 0,88 eV. Analog kann der Wert für die c(2×2)-Rekonstruktion, der bei Raumtemperatur 0,2 eV beträgt, für 35 K mit 0,38 eV bestimmt werden.

Durch die Integration der Poissongleichung kann aus der Bandverbiegung an der Oberfläche der Verlauf der freien Elektronenkonzentration und des elektrischen Potentials ϕ in Abhängigkeit von der Tiefe z und der Temperatur T klassisch berechnet werden, welche in Abbildung 5.34 dargestellt sind. In diesen Rechnungen wird die Zunahme der Bandverbiegung aufgrund der Verschiebung des Ferminiveaus im Volumen des Halbleiters berücksichtigt. Durch die Abnahme der freien Elektronenkonzentration im Volumen und die Erhöhung der Bandverbiegung verschiebt sich die Grenzfläche der Verarmungsrandschicht mit abnehmender Temperatur ins Volumen. Das Elektronendichteprofil wird aufgrund der sich verringernden Ionisationswahrscheinlichkeit der Donatoren in der Nähe der Grenzfläche der Verarmungsrandschicht immer flacher. Außerdem nimmt mit sinkender Temperatur die Ausdehnung der Grenzfläche zu.

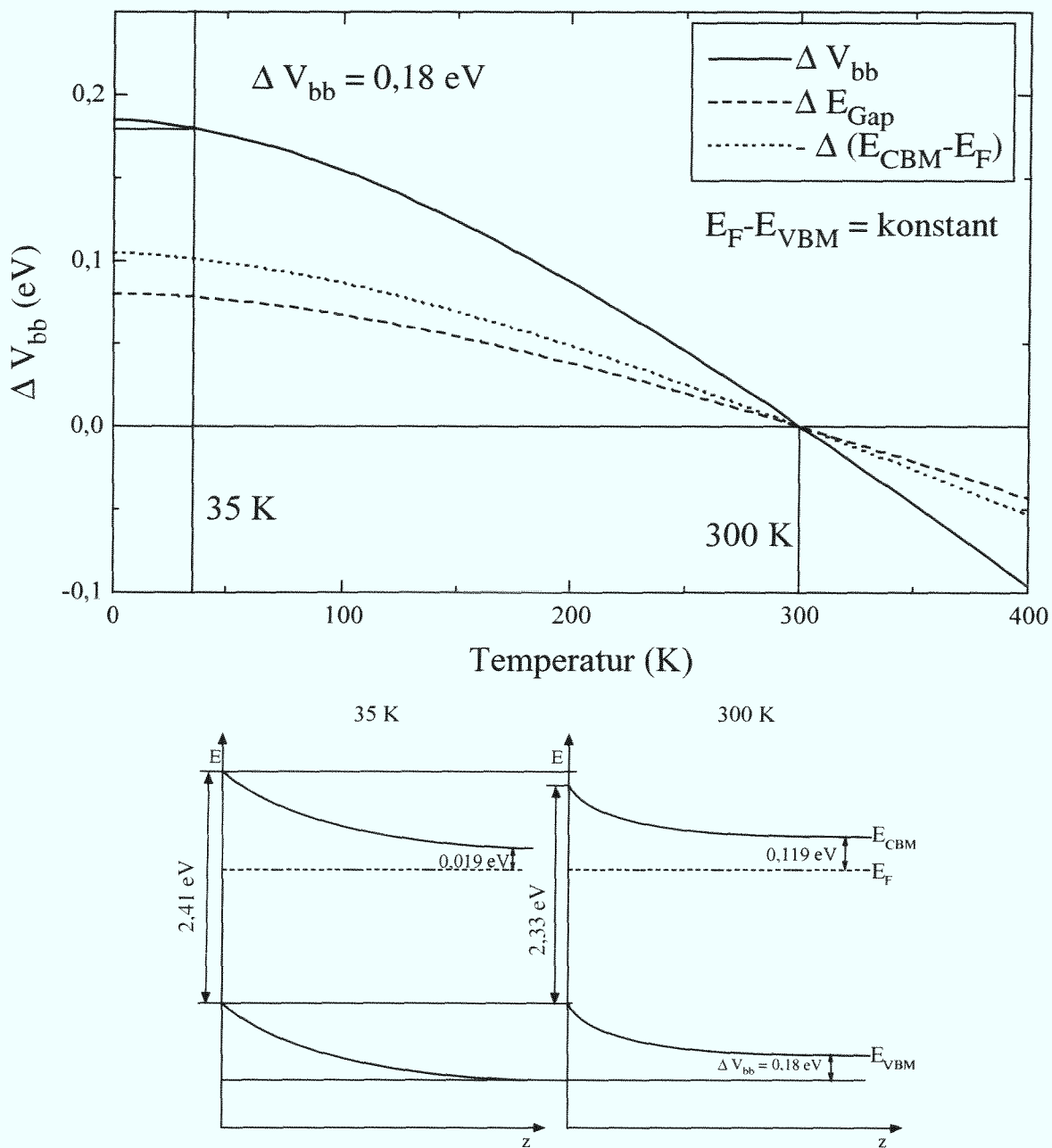


Abbildung 5.33: Änderung der Bandverbiegung ΔV_{bb} (durchgezogene Linie) durch Veränderung der Bandlücke ΔE_{Gap} (gestrichelte Linie) und der Differenz des Fermi-niveaus vom Leitungsbandminimum ($E_{CBM} - E_F$) (gepunktete Linie) als Funktion der Temperatur und schematische Darstellung des Bandverlaufes für Raumtemperatur und 35 K.

Die Abnahme der freien Elektronenkonzentration bewirkt eine Verringerung der Plasmonenenergie ω^- , was aus der Reduzierung der Plasmonenenergie und der Vergrößerung der Verarmungsrandschicht folgt. Die Plasmonenenergie des Volumens ω_P beträgt bei 35 K nach Gleichung 2.53 $8,5 \text{ cm}^{-1}$ (1,06 meV) für die nominellen und $27,4 \text{ cm}^{-1}$ (3,4 meV) für die angepaßten Werte der freien Elektronenkonzentration. Daraus folgen für das Oberflächenplasmon ω_{SP} ohne Berücksichtigung der Verarmungsrandschicht die Werte von $3,1 \text{ cm}^{-1}$ (0,385 meV) bzw. 10 cm^{-1} (1,24 meV). Durch die Kopplung mit dem longitudinal optischen Phonon und den Einfluß der Verarmungsrandschicht ist die Verlustenergie des Plasmarons ω^- bei niedri-

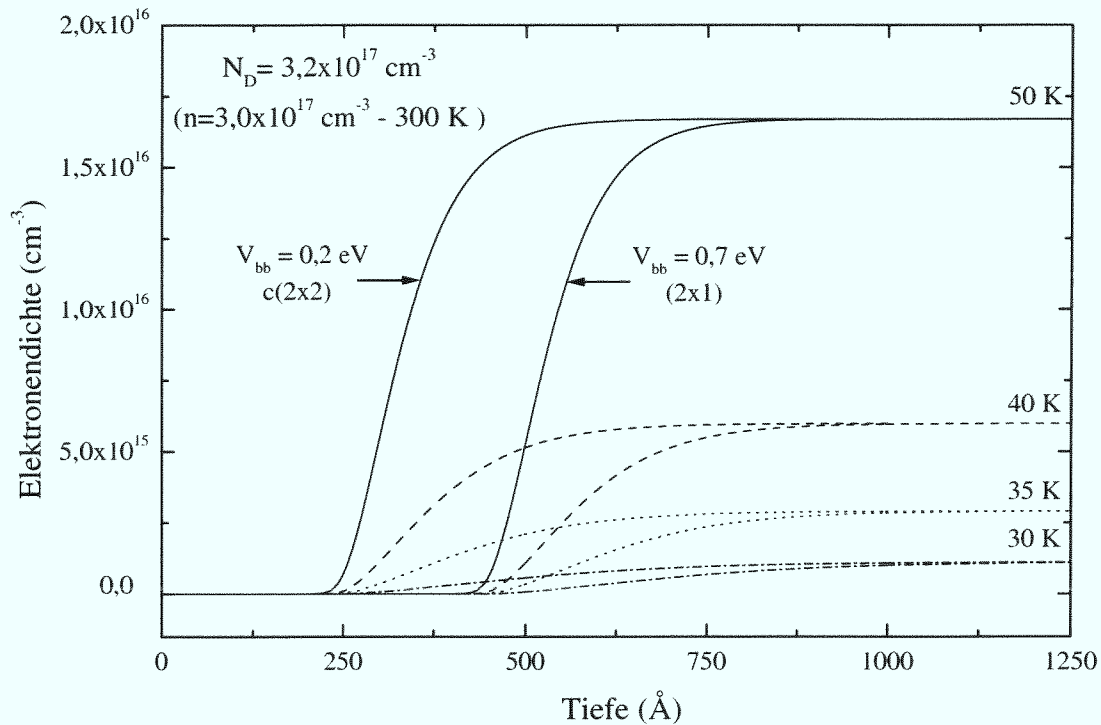


Abbildung 5.34: Klassische Modellrechnungen für den Verlauf der freien Elektronenkonzentration in der Verarmungsrandschicht an der Oberfläche eines n-dotierten Halbleiters ($N_D = 3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) für Bandverbiegungen von 0,2 und 0,7 eV, die bei Raumtemperatur ermittelt worden sind, in Abhängigkeit von der Temperatur.

geren Werten als das Oberflächenplasmon zu finden. Die größere Verarmungsrandschicht für tiefe Temperaturen verursacht auch eine geringere Intensität des Plasmarons ω^- .

Den Einfluß dieser Verringerung der Plasmaronenenergie zeigt sich in den *berechneten Spektren* mit einer Primärenergie von 2,5 eV für die niedrigdotierte Probe in Abbildung 5.35, die auf den Elektronendichteprofilen der c(2×2)-Rekonstruktion mit einer Bandverbiegung von 0,2 eV bei Raumtemperatur beruhen. Vergleicht man diese berechneten Spektren mit den gemessenen Spektren für die (2×1)- und die c(2×2)-Rekonstruktion in Abbildung 5.25, so erkennt man das gleiche qualitative Verhalten für abnehmende Temperaturen. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks nimmt ab, was sich auch in der Anregung des optischen Oberflächenphonons niederschlägt. Dieses Verhalten beweist nochmals, daß die Verbreiterung des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen durch die gekoppelte LO-Phonon-Plasmonschwingung, das Plasmaron ω^- , verursacht wird. Es liegt nahe, diesen Vergleich ebenso mit den berechneten Spektren zur Dotierungsabhängigkeit in Abbildung 5.24 zu führen. Aufgrund der Verringerung der Dotierung vergrößert sich bei Raumtemperatur auch die Verarmungsrandschicht, was zusammen mit der Reduzierung der Plasmaronenfrequenz ω^- zu einer Verringerung in der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks der Spektren führt. Mit Hilfe einer niedrigen Temperatur ist es dadurch möglich, Spektren ohne störende Verbreiterung des elastischen Peaks zu erhalten.

Auch mit abnehmender Temperatur ist das Plasmaron ω^- überdämpft ($\Gamma_P > \omega^-$), da es

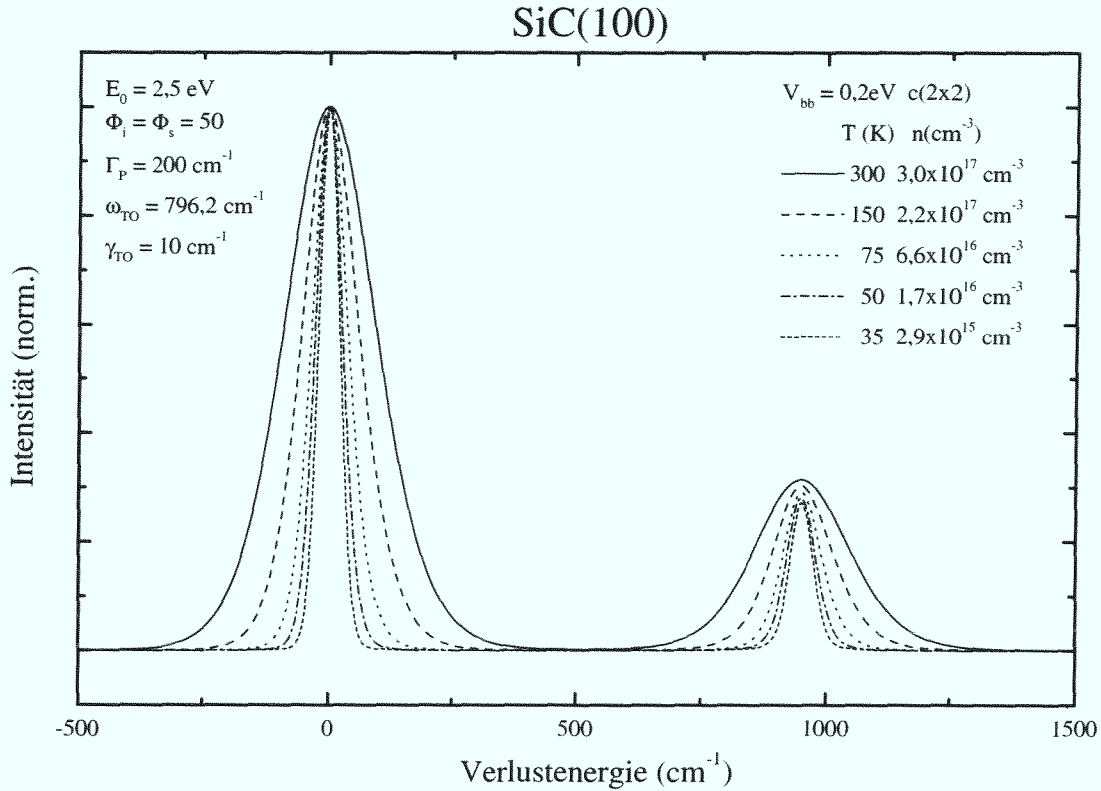


Abbildung 5.35: Berechnete HREELS-Spektren der Primärenergie von 2,5 eV mit einer Bandverbiegung von 0,2 eV mit abnehmender Temperatur.

nicht als einzelner Peak zu beobachten ist. In den Rechnungen wird zunächst die Plasmonendämpfung von 200 cm^{-1} aus den Anpassungsrechnungen bei Raumtemperatur verwendet. Die Plasmonendämpfung ist über die Gleichung 2.53 mit der Elektronenbeweglichkeit μ verknüpft, deren Temperaturabhängigkeit im Intervall von 300 K bis 800 K von Sasaki et al. [149] über $\mu \propto T^{-1,3 \pm 0,1}$ angegeben wird. Es ist anzunehmen, daß sich im Fall der Erweiterbarkeit auf tiefe Temperaturen die Elektronenbeweglichkeit erhöht, wodurch sich die Plasmonendämpfung Γ_P verringert. Diese Reduzierung reicht jedoch nicht aus, daß ein einzelner Verlustpeak aufgelöst wird.

Die Unterschiede in der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks, deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 5.26 erkennbar ist, werden bei Raumtemperatur durch die stärkere Anregung des Plasmarons ω^- an der $c(2 \times 2)$ gegenüber der (2×1) -Rekonstruktion hervorgerufen. Da bis etwa 100 K die freie Elektronenkonzentration nur um den Faktor 2 abnimmt, verändert sich die Verarmungsrandschicht nur geringfügig. Das HREELS-Spektrum der beiden Rekonstruktionen ist deshalb bis zu dieser Temperatur durch die Verarmungsrandschicht geprägt, was sich in der Differenz in den Halbwertsbreiten des quasielastischen Peaks in Abbildung 5.26 manifestiert. Unterhalb von 100 K ist der Einfluß der Verarmungsrandschicht auf die Verbreiterung des elastischen Peaks sehr gering, was aus den gleichen Werten der Halbwertsbreite der beiden Rekonstruktionen folgt. Die Ladungsträgerkonzentration im Volumen fällt für die niedrigdotierte Probe für 100 K unter $n = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Das Elektronendichte-

profil¹⁵ wird mit weiterer Abnahme der Temperatur so flach, daß die geringe Differenz in der Konzentration der freien Elektronen der beiden Rekonstruktionen das Spektrum nicht mehr maßgeblich beeinflusst. Bei 35 K wird der elastische Peak durch die Anregung des Plasmarons ω^- fast nicht mehr verbreitert, was in der Unabhängigkeit seiner Halbwertsbreite von der Primärenergie für die beiden Rekonstruktionen zum Ausdruck kommt.

Die metallischen Zustände an der Oberfläche, die in der Anpassung an der hochdotierten Probe in Abbildung 5.10 berücksichtigt und ebenfalls in den Photoelektronenspektren der niedrigdotierten Probe in Abbildung 5.12 nachweisbar sind, lassen sich für tiefe Temperaturen nicht beobachten, d.h. die SiC(100)-Oberfläche ist für beide Rekonstruktionen bei tiefen Temperaturen halbleitend. Ein Übergang von der (2×1) zur $c(4 \times 2)$ ist aufgrund der Untersuchung mit der Beugung langsamer Elektronen auszuschließen, bei denen weder für die (2×1) noch die $c(2 \times 2)$ Änderungen im LEED-Bild zu beobachten waren. Das deutet auf eine starke Abnahme der Zustandsdichte oder der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände der frei beweglichen Ladungsträger an der Oberfläche hin, die das 2DEG-Plasmon bewirken.

Die Abnahme der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks reduziert auch die Breite des Phononenverlustes ω_{phon} , was nochmals deutlich macht, daß dieser Verlust aus dem Kombinationsverlust des optischen Phonons ω^0 in der Verarmungsrandschicht und dem Plasmaron ω^- besteht. Das Plasmaron ω^+ hat, wie in den Rechnungen für die Dotierungsabhängigkeit der kollektiven Anregungen in Abb. 5.8 herausgearbeitet worden ist, für niedrige Dotierungen und damit auch für niedrige Temperaturen keinen Einfluß auf die Verluststruktur. Durch die Zunahme der Dicke der Verarmungsrandschicht verschiebt sich die Frequenz des optischen Phonons ω^0 der Verarmungsrandschicht in Richtung der Verlustenergie des optischen Oberflächen- oder auch Fuchs-Kliwer-Phonons, die es im Grenzfall von $q_{\parallel} l_D \gg 1$ erreicht. Daraus folgt, daß für tiefe Temperaturen bzw. niedrige Dotierungen ($n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) nur das Fuchs-Kliwer-Phonon beobachtet wird. Die Verlustenergie des Phonons beider Rekonstruktion müßte ab einer bestimmten Temperatur den gleichen Wert besitzen. Trotz der Erwartung liegen die Werte für das optische Oberflächenphonon der (2×1) in den temperaturabhängigen Messungen bei 2,5 eV unterhalb der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion. Bei 35 K beträgt die Verlustenergie des Phonons in Abbildung 5.27 939 cm^{-1} für die (2×1) und 943 cm^{-1} für die $c(2 \times 2)$. Für höhere Primärenergien stimmen die Frequenzen des optischen Oberflächenphonons im Rahmen des Fehlers¹⁶ überein, obwohl auch hier alle Werte für die $c(2 \times 2)$ höher als für die (2×1) sind.

An der 4H- und 6H-SiC(0001)-Oberfläche von gering n-dotierten Proben ($n \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) haben Sloboshanin et al. [162] bei Raumtemperatur ebenfalls eine Verschiebung der Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons in Abhängigkeit der Rekonstruktion und der Primärenergie gefunden, die aufgrund der geringen freien Elektronenkonzentration nicht auf die Anregung von Plasmonen zurückgehen kann. Für die mit $4/3$ Monolagen Silizium terminierte Oberfläche mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion beträgt die Verlustenergie des Fuchs-Kliwer-Phonons 938 cm^{-1} (116,3 meV) für eine Primärenergie von 7,0 eV, während der Wert auf der mit 1,44 ML Silizium bedeckten SiC(0001)-Oberfläche mit (3×3) -Rekonstruktion 923 cm^{-1} lautet. Für niedrige Primärenergien verringert sich die Verlustenergie, wie es ebenso

¹⁵In Abbildung 5.34 sind die Elektronendichteprofile mit abnehmender Temperatur zu erkennen.

¹⁶Siehe Abbildung 5.31.

für die niedrigdotierte 3C-SiC-Probe in Abbildung 5.17 bei Raumtemperatur zu beobachten ist. Da die Informationstiefe mit abnehmender Primärenergie kleiner wird, deutet das auf oberflächennahe Komponenten im Fuchs-Kliwer-Phonon hin. Da es sich um eine optische Schwingung mit nahezu gleicher Energie wie das optische Oberflächenphonon handelt, koppelt diese Schwingung der obersten SiC-Atomlagen an dieses Phonon an, und man erhält die beobachtete Frequenz in Abhängigkeit von der Primärenergie. Auf diesen Überlegungen basiert das Modell, in dem die unterschiedliche Terminierung der (100)-Oberfläche von kubischem SiC mit Silizium und Kohlenstoff zu einer Veränderung der Dichte der elektronischen Zustände und damit sowohl zu einer Veränderung der Kraftkonstanten als auch zur Verschiebung der Phononenfrequenz zwischen den beiden Rekonstruktionen führt.

Ein zweites Modell basiert auf der Annahme, daß die Ladungen in den Oberflächenzuständen, die für die Bandverbiegung verantwortlich sind, ein elektrisches Feld verursachen, dessen Stärke [117] nach

$$E(z=0) = \frac{Q_{ss}}{\epsilon_0 \epsilon(0)} \quad (5.3)$$

berechnet wird. Daraus folgt für die aus den Anpassungsrechnungen entnommene Oberflächenladungsträgerdichte Q_{ss} der niedrigdotierten Probe von $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für die (2×1) und $0,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für die $c(2 \times 2)$ ein elektrisches Feld von $2,2 \cdot 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ bzw. $9,7 \cdot 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Durch dieses elektrische Feld kann die Frequenz einer mit einem Dipolmoment gekoppelten Schwingung verschoben werden, was von Molekülen bereits als Stark-Effekt bekannt ist [183, 98]. Die Verschiebung erfolgt unabhängig von der Richtung des Feldes zu niedrigeren Schwingungsfrequenzen mit zunehmender Feldstärke, was die niedrigere Frequenz für die (2×1) -Rekonstruktion durch die höhere elektrische Feldstärke erklären würde. Bei abnehmenden Temperaturen verringert sich aufgrund der Fixierung des Fermi-niveaus die Dichte der geladenen Oberflächenzustände, wodurch die Stärke des elektrischen Feldes reduziert und die Verschiebung des Fuchs-Kliwer-Phonons kleiner wird.

5.2.3 Zusammenfassung

Mit abnehmender Temperatur sinkt die freie Elektronenkonzentration in den Leitungsbändern, was eine Vergrößerung der Verarmungsrandschicht und eine Verringerung der Plasmaronenfrequenz ω^- zur Folge hat. Es kommt zur Verringerung der Intensität der Anregung des Plasmaron ω^- und zur Abnahme der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks, so daß Verluste mit geringer Intensität vom Untergrund getrennt werden können. Der optische Phononenverlust besteht bei tiefen Temperaturen nur noch aus dem optischen Oberflächen- oder Fuchs-Kliwer-Phonon, da der Einfluß der Plasmaronen $\omega^\pm$ aufgrund der geringen freien Elektronenkonzentration vernachlässigbar ist. Die Erniedrigung der Temperatur hat qualitativ den gleichen Effekt wie die Verringerung der Donatorenkonzentration. Die Verlustenergie des Fuchs-Kliwer-Phonons ist im Rahmen des Fehlers an der $c(2 \times 2)$ - und der (2×1) -Rekonstruktion gleich. Die geringe Differenz deutet auf einen sehr geringen durch die Rekonstruktion verursachten Beitrag des Phonons, der eine Folge des elektrischen Feldes der Überschußladungen an der Oberfläche oder der Umordnung der Ladungsträgerdichten in den Bindungen der Oberfläche ist.

5.3 Einfluß der Wasserstoffadsorption auf die kollektiven Anregungen an 3C-SiC(100)-Oberflächen

Durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff wird neben der Absättigung der freien Bindungen auch die elektronische Struktur an der Oberfläche beeinflusst. Die Veränderung der Dichte der geladenen Oberflächenzustände führt zu einer Variation im Dichteprofil der freien Elektronen an der Oberfläche, die sich in der Anregung des Plasmarons ω^- und im Phononenverlust ω_{Phon} niederschlägt. Die Messungen sind für Primärenergien von 2,5 bis 80 eV durchgeführt worden, wobei besonders die Ergebnisse bei niedrigen Primärenergien aufgrund der größeren Parallelimpulsüberträge und daraus folgend geringeren Informationstiefen auf die Änderungen der Dicke der Verarmungsrandschicht und der Kompensation von Dotierstoffen im oberflächennahen Bereich empfindlich sind.

Diese Untersuchungen sind an der hochdotierten Probe durchgeführt worden. Aufgrund der Terminierung der SiC(100)-Oberfläche mit einer Monolage Silizium der (2×1) - und einer Monolage Kohlenstoff der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ist ein unterschiedliches Verhalten der Spektren in Abhängigkeit des Wasserstoffangebotes zu erwarten, so daß die Ergebnisse und Diskussionen für beide Rekonstruktionen einzeln aufgeführt werden.

5.3.1 Wasserstoffadsorption an SiC(100)- (2×1)

Ergebnisse

Nach der Präparation zeigt das Beugungsbild langsamer Elektronen der SiC(100)-Oberfläche eine (2×1) -Rekonstruktion in 2 Domänen, deren halbzahlige Reflexe nach einem Wasserstoffangebot von 40 Langmuir (L) unscharf werden. Nach einem Angebot von 400 L wechselt die Struktur im LEED-Bild in eine (1×1) .

In der Abbildung 5.36 sind die hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektren der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion der hochdotierten Probe und nach Wasserstoffangeboten von 1 bis 1000 L für eine Primärenergie von 4,0 eV im Bereich von -500 bis 1500 cm^{-1} Verlustenergie dargestellt. Im Bereich des Phononenverlustes von 600 bis 1500 cm^{-1} sind die Spektren mit dem Faktor 4 verstärkt worden, um die Änderungen in der Linienform besser erkennen zu können. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks bleibt in den Spektren für das gesamte Wasserstoffangebot bei etwa 100 cm^{-1} konstant, es sind keine signifikanten Änderungen zu beobachten. Die Linienform des quasielastischen Peaks wird jedoch asymmetrischer, was nachfolgend genauer untersucht wird. Das Maximum des Phononenverlustes befindet sich für die reine Oberfläche bei 940 cm^{-1} und wird mit zunehmendem Wasserstoffangebot zu höheren Verlustenergien verschoben. Nach 1000 L liegt es bei einer Verlustenergie von 952 cm^{-1} . Mit steigenden Wasserstoffangeboten ist auch hier eine Zunahme der Asymmetrie in der Linienform des Phonons zu beobachten.

Um die Linienform des quasielastischen Peaks und des Phonons zu analysieren, sind in Abbildung 5.37 Spektren bei einer Primärenergie von 2,5 eV (a) und 7,0 eV (b) der reinen Oberfläche, nach 10 L und 1000 L Wasserstoffangebot dargestellt, die bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für die reine Oberfläche beträgt bei 2,5 eV Primärenergie 140 cm^{-1} und bleibt für das gesamte Wasserstoffangebot konstant. Allerdings beobachtet man eine starke Zunahme des Untergrundes im

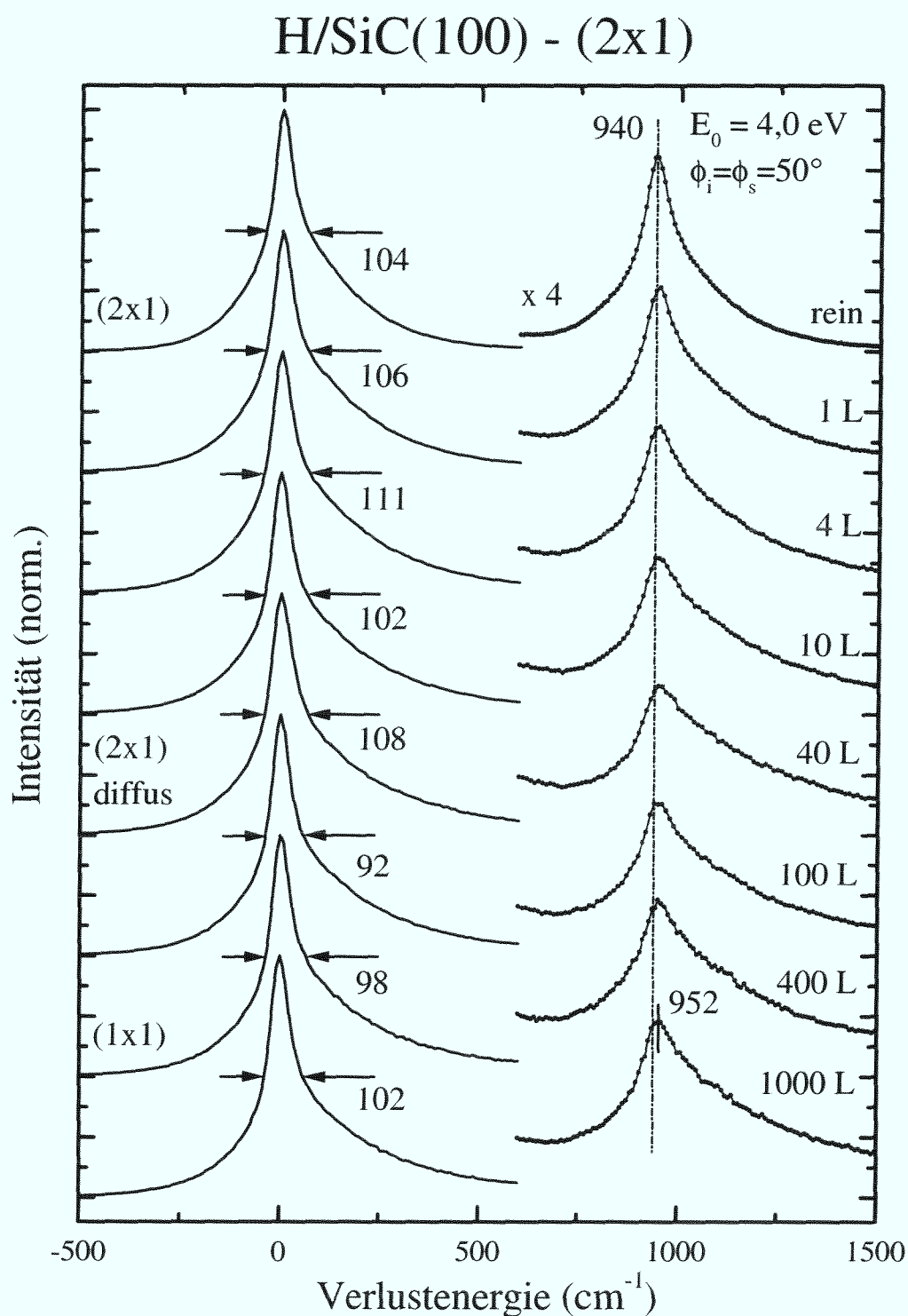


Abbildung 5.36: HREELS-Spektren von SiC(100)-(2 $\times$ 1) in 2 Domänen mit einer Primärenergie von 4,0 eV für die reine Oberfläche und Wasserstoffangebote bis 1000 L an der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur. Die Spektren sind im Verlustbereich von 600 bis 1500 cm^{-1} mit dem Faktor 4 verstärkt worden.

Bereich von etwa 250 bis 700 cm^{-1} , so daß der quasielastische Peak immer asymmetrischer wird. Außerdem verschiebt sich die Verlustenergie des Phononenverlustes von 936 cm^{-1} der

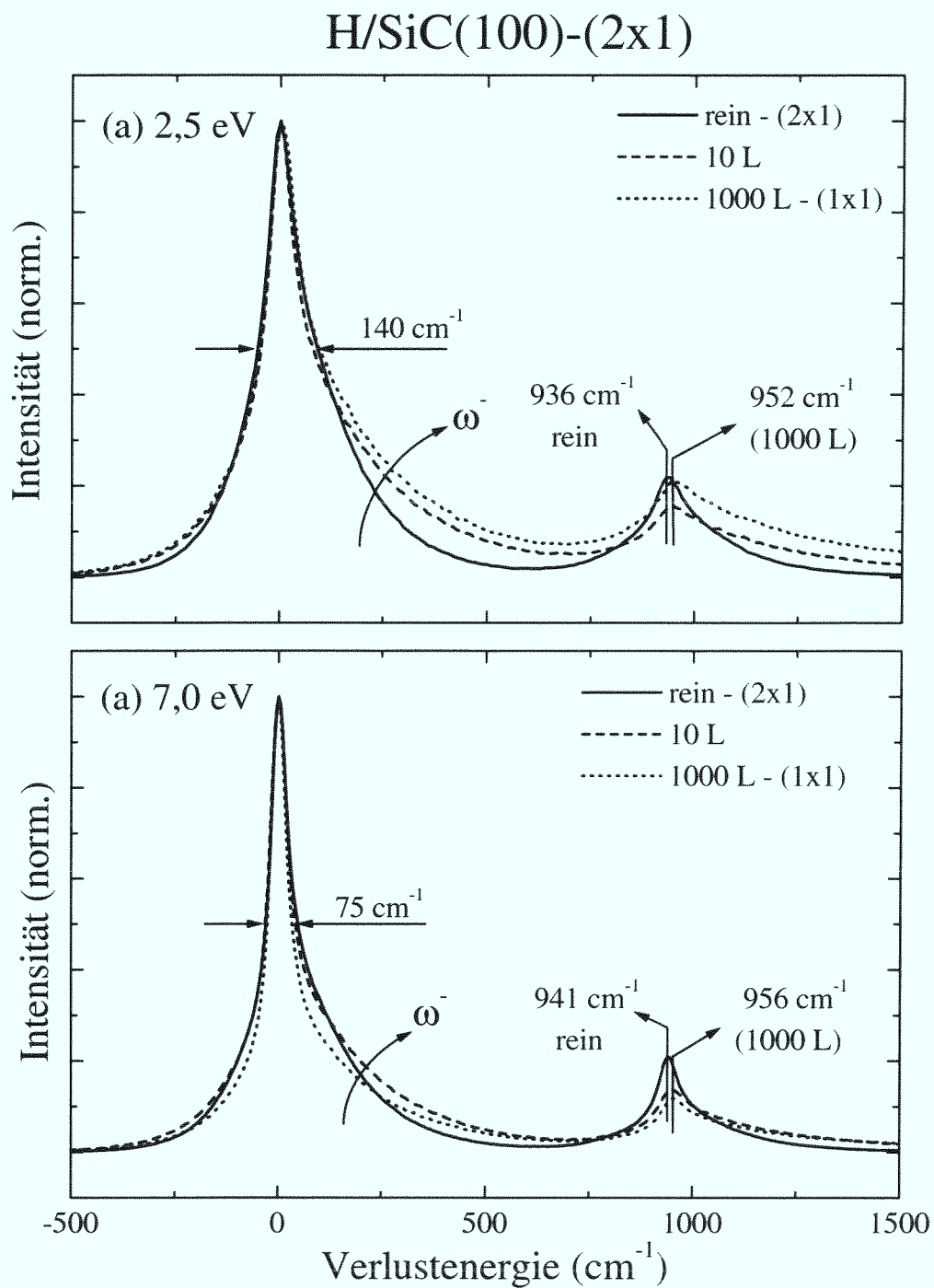


Abbildung 5.37: HREELS-Spektren bei Primärenergien von 2,5 eV (a) und 7,0 eV (b) der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion (durchgezogene Linie), nach 10 L (gestrichelte Linie) und 1000 L (gepunktete Linie) Wasserstoffangebot bei Raumtemperatur.

reinen Oberfläche bis auf 952 cm^{-1} nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L. Mit steigendem Wasserstoffangebot nimmt die Intensität des Phononenverlustes ab. Für 1000 L ist sie nur aufgrund der Zunahme des Untergrundes höher. In den Spektren mit einer Primärenergie

von 7 eV (b) ist sogar eine leichte Abnahme in der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks zu beobachten, während der Untergrund im Bereich von 250 bis 700 cm^{-1} deutlich zunimmt. Ebenso wie bei 2,5 eV erkennt man eine deutliche Abnahme in der Intensität des optischen Oberflächenphonons und eine Verschiebung des Maximums von 941 cm^{-1} Verlustenergie bis auf 956 cm^{-1} mit steigendem Wasserstoffangebot.

Das Verhalten der Halbwertsbreite für kinetische Energien der Elektronen von 2,5 bis 7,0 eV und 80 eV als Funktion des Wasserstoffangebotes ist der Darstellung 5.38 zu entnehmen. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für die verschiedenen Energien bleibt

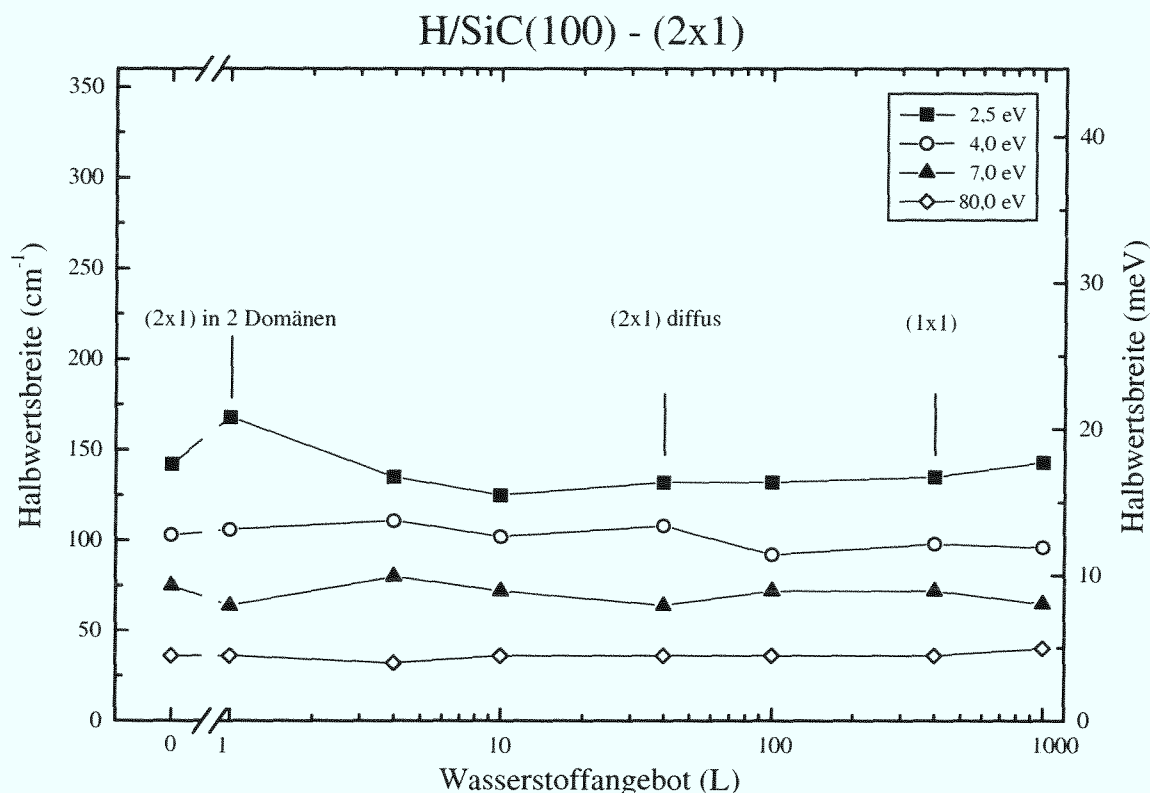


Abbildung 5.38: Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für verschiedene Primärenergien als Funktion des Wasserstoffangebotes.

konstant für alle Wasserstoffangebote. In diesen Messungen liegt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für die hochdotierte Probe unterhalb der Werte der vorhergehenden Untersuchungen für die reine Oberfläche (2,5 eV - 210 cm^{-1}), was aus unterschiedlicher Siliziumbedeckungen¹⁷ unter gleichen Präparationsbedingungen, die trotzdem noch zu einer (2×1) führen, und dem Einsatz der Mitlaufkorrektur der elektrostatischen Linsen des Spektrometers folgt. Erst für Primärenergien ab 15 eV stimmen die Halbwertsbreiten des quasielastischen Peaks mit den Werten der Messungen im vorherigen Abschnitt 5.1 überein.

Um die Verlustenergie des Maximums des Phononenverlustes zu untersuchen, wird die Linienform durch ein Polynom 5. Grades angepaßt, welches in Abbildung 5.39 zu erkennen ist. Dabei sind unter (a) die Spektren der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion für eine Primärenergie von 2,5 eV und 80 eV dargestellt, unter (b) die gleichen Spektren

¹⁷Das Verhältnis der Si-LVV/C-KVV-Linie liegt für die (2×1) im Bereich von 2,2 bis 1,8 (siehe auch Abschnitt 3.2.2)

H/SiC(100) - (2×1)

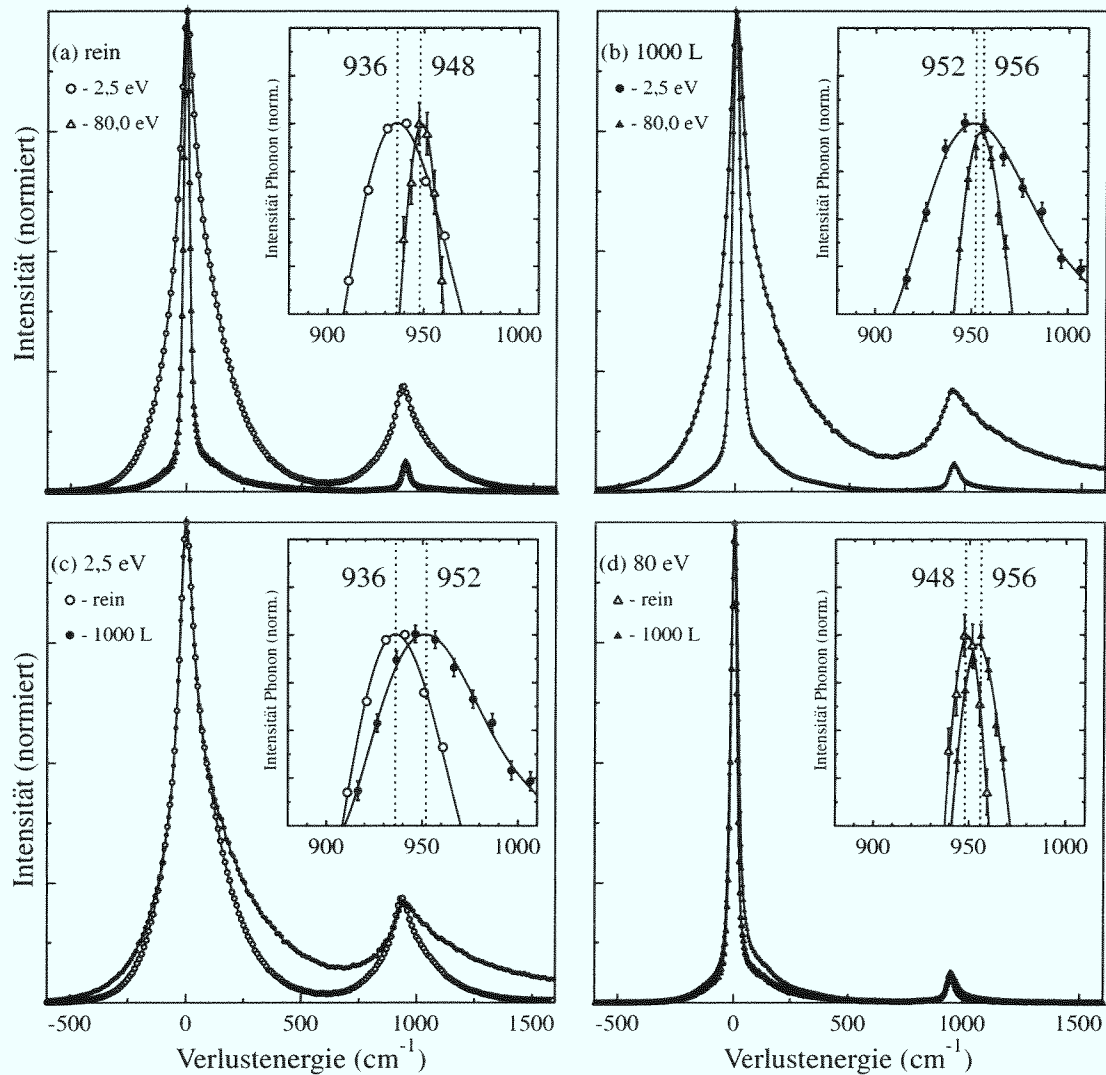


Abbildung 5.39: Vergleich der Spektren der (2×1)-Rekonstruktion der hochdotierten Probe für (a) die reine Oberfläche, (b) nach Wasserstoffangebot von 1000 L mit (1×1)-Struktur für Primärenergien von 2,5 eV (c) und 80 eV (d) bei Raumtemperatur.

nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L, wobei die Oberfläche eine (1×1)-Struktur im LEED-Bild besitzt. Die Unterschiede zwischen der reinen und der mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche sind unter (c) für 2,5 eV und unter (d) für 80 eV herausgearbeitet worden. Im Innenteil sind die Spektren normiert auf gleiche Intensität des Phononenverlustes zusammen mit dem Polynom 5. Grades dargestellt. Das Maximum des Phononenverlustes befindet sich für die reine Oberfläche bei einer Verlustenergie von 936 cm^{-1} (116,1 meV) für 2,5 eV und 948 cm^{-1} (117,5 meV) für 80 eV. Nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L (b) hat sich das Maximum für 2,5 eV Primärenergie bis auf 952 cm^{-1} (118,0 meV) und für 80 eV auf 956 cm^{-1} (118,5 meV) verschoben, was genauer in Teil (c) und (d) noch einmal herausgearbeitet wird. Dabei zeigen sich ebenso die Unterschiede in der Linienform des quasielastischen Peaks und des Phononenverlustes. Besonders ist dabei die stärkere Asymmetrie des elastischen Peaks

nach dem Wasserstoffangebot und die daraus folgende Asymmetrie des Phononenverlustes (c) für 2,5 eV Elektronenenergie zu bemerken. Für 80 eV Elektronenenergie (d) findet man die Zunahme der Intensität im Verlustenergiebereich um 170 cm^{-1} nach dem Wasserstoffangebot, was aber nicht zur Verbreiterung der elastischen Linie führt.

Das Verhalten des optischen Phonons für verschiedene Primärenergien als Funktion des Wasserstoffangebotes ist in Abbildung 5.40 zusammengefaßt. Der Fehler in der Bestimmung

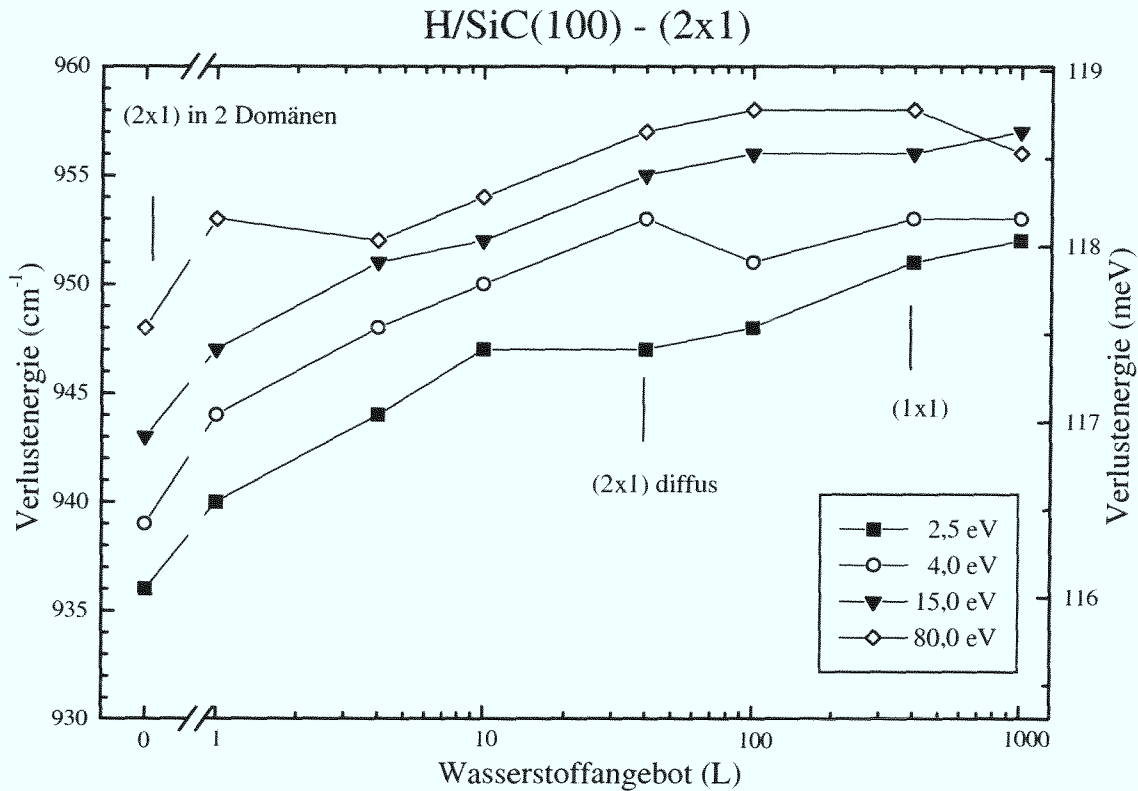


Abbildung 5.40: Verlustenergie des Phononenverlustes ω_{phon} für verschiedene Primärenergien als Funktion des Wasserstoffangebotes. Der Fehler der Verlustenergie, der aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingetragen wurde, beträgt für 15 und 80 eV $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei niedrigeren Primärenergien etwa 4 cm^{-1} .

der Verlustenergie beträgt für 15 bis 80 eV maximal 2 cm^{-1} , für niedrigere Primärenergien 4 cm^{-1} . Nach Wasserstoffangeboten erhöht sich die Verlustenergie des Phononenverlustes für alle Primärenergien, wobei die Differenz zwischen den einzelnen Werten mit steigender Wasserstoffbedeckung immer geringer wird. Nach einem Angebot von 1000 L Wasserstoff beträgt die Differenz der Verlustenergien zwischen 80 eV und 2,5 eV nur noch etwa 4 cm^{-1} , so daß die Fehler der Bestimmung einander bereits überlappen.

Diskussion

Die Betrachtungen für die mit Wasserstoff bedeckte SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion erfolgen qualitativ, da bisher noch keine Rechnungen im Rahmen der Dipolstreuungstheorie durchgeführt worden sind. Zur Unterstützung werden Messungen mit Photoelektronenspektroskopie von Sloboshanin et al. [163] verwendet.

Durch die Adsorption von Wasserstoff werden an Halbleiteroberflächen in verschiedenster Weise die elektronischen Eigenschaften geändert [117], wobei diese in Einflüsse auf die Bandverbiegung und die Ionisationsenergie unterschieden werden können.

- Der Wasserstoff sättigt freie Bindungen an der Oberfläche ab. Die mit den ehemaligen Bindungsoptionen vorhandenen, geladenen Oberflächenzustände verschwinden, wodurch die Bandverbiegung verändert wird.
- Bei einer von Wasserstoff gesättigten Oberfläche kann es zur Ausbildung von wasserstoffinduzierten Oberflächenzuständen kommen, die ebenfalls eine Änderung der Bandverbiegung bewirken.
- Durch die Bindung des Wasserstoffes erfolgt ein partieller Ladungsübertrag aus oder in die Oberfläche, der mit Hilfe von Überlegungen im Rahmen des einfachen Modells der Paulingschen Elektronegativität veranschaulicht werden kann. Dieser Übertrag induziert eine Änderung der Ionisationsenergie, die abhängig von der Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff ist.

Der Einfluß auf das Elektronenenergieverlustspektrum erfolgt über die Bandverbiegung, die eine Veränderung der Dicke der Verarmungsrandschicht durch die Verschiebung der Grenzfläche bewirkt. Für höhere Angebote kann es zusätzlich zur Diffusion des Wasserstoffes in das Volumen des Halbleiters und zur Passivierung von Dotierstoffen kommen.

Im Abschnitt 5.1 ist als Ursache für die Verbreiterung des quasielastischen Peaks die Anregung des Plasmarons ω^- an der Grenzfläche der Verarmungsrandschicht erkannt worden. Der Phononenverlust besteht aus dem Kombinationsverlust von ω^0 , dem optischen Phonon in der Verarmungsrandschicht, und dem Plasmaron ω^- . Eine niedrigere Bandverbiegung verursacht eine Abnahme der Dicke der Verarmungsrandschicht und damit eine Reduzierung der Intensität des optischen Phonons ω^0 der Verarmungsrandschicht. Ebenso kommt es zur Erhöhung der Intensität des Plasmarons ω^- , der Verbreiterung des quasielastischen Peaks und daraus resultierend zu einer Verschiebung der Verluststruktur des Phonons in Richtung höherer Verlustenergie. In den Meßdaten in Abbildung 5.40 ist ein ebensolches Verhalten des Phonons ω_{phon} zu beobachten. Eine Erhöhung der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in Abbildung 5.37 wird zwar nicht beobachtet, aber die Zunahme der Intensität in der Peakflanke bei 250 bis 500 cm^{-1} deutet auf eine erhöhte Intensität des Plasmarons ω^- bei gleichzeitiger Verschiebung zu höheren Verlustenergien hin. Aufgrund dieser Beobachtungen erscheint plausibel, daß die Veränderungen in den Spektren durch eine geringe Abnahme der Bandverbiegung verursacht werden.

Die Erhöhung der Frequenz des Plasmarons ω^- würde nur aus einer Zunahme der freien Elektronenkonzentration folgen. Diese Erhöhung der freien Elektronenkonzentration kann auf die Passivierung von Akzeptoren zurückgehen, da in SiC Kompensationsverhältnisse N_D/N_A bis etwa 0,9 existieren [181, 155]. Vom Silizium ist bekannt, daß Wasserstoff einen hohen Diffusionskoeffizienten ($D_H \approx 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) für p-dotiertes Silizium [173] besitzt. Die Passivierung von flachen Störstellen durch die Bildung von Komplexen des Dotieratoms mit Wasserstoff ist von verschiedenen Gruppen [126, 127, 175, 52, 118] untersucht worden, wobei eine effizientere Passivierung von Akzeptoren gegenüber Donatoren ermittelt wurde. Für höhere Angebote kann es nach der Adsorption des Wasserstoffes zur Diffusion von der Oberfläche ins Volumen

kommen. Die Diffusion des Wasserstoffes in das Volumen führt zunächst zu einer Passivierung der Akzeptoren und damit zu einer höheren Dichte von ionisierbaren Donatoren, was die Dicke der Verarmungsrandschicht verringert, während die Dichte der freien Elektronen im Volumen sich erhöht und die Frequenz des Plasmarons ω^- sich zu höheren Frequenzen verschiebt. Die Intensität der Anregung vergrößert sich mit einer kleineren Verarmungsrandschicht, was die Zunahme der Intensität im Verlustspektrum im Bereich von 250 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} trotz gleichbleibender Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks erklärt. Bei noch höheren Wasserstoffdosen werden zunehmend auch die Donatoren passiviert. Obwohl diese qualitative Interpretation die Ergebnisse deuten kann, sind quantitative Rechnungen zur Bestimmung der Ladungsträgerdichteprofile und der Anpassung der Spektren notwendig.

Die Abnahme der Bandverbiegung, die aus den HREELS-Spektren folgt, wird auch durch Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie nach Wasserstoffangeboten an der niedrigdotierten Probe von Sloboshanin et al. [163] gestützt. Die Änderungen der Bandverbiegung, der Austrittsarbeit und der Elektronenaffinität sind in Abbildung 5.41 in Abhängigkeit des Wasserstoffangebotes zu sehen. Diese Messungen sind bei Wasserstoffangeboten von

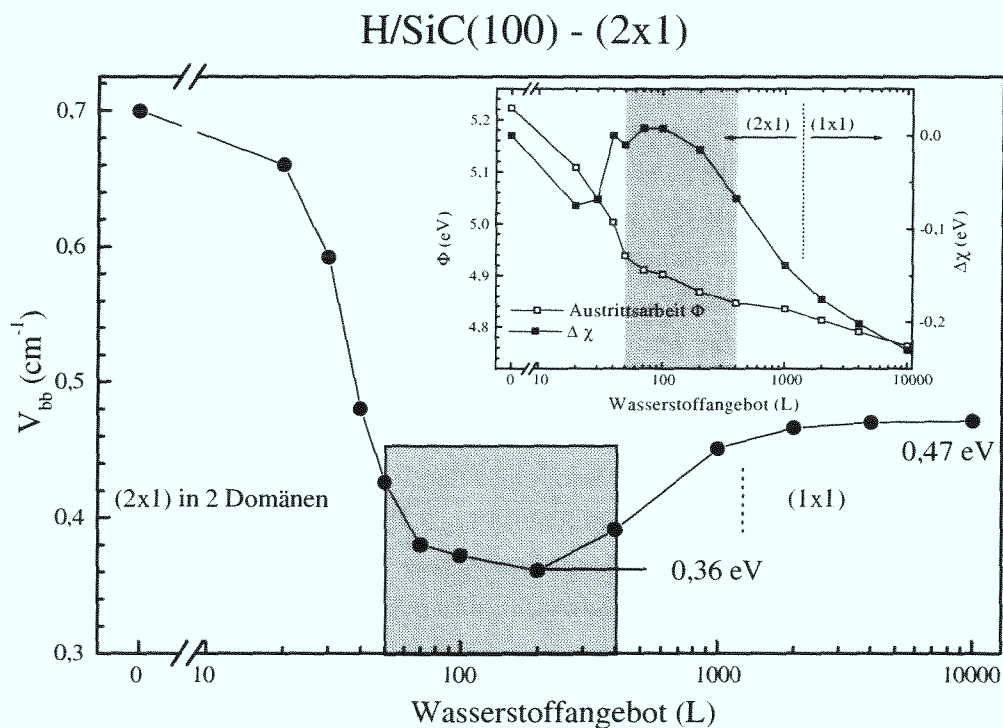


Abbildung 5.41: Änderung der Bandverbiegung der (2×1) -Rekonstruktion von SiC(100) als Funktion des Wasserstoffangebotes nach Messungen mit Photoelektronenspektroskopie von Sloboshanin et al. [163]. Im inneren Diagramm sind die Austrittsarbeit und die Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$ in Abhängigkeit des Wasserstoffangebotes dargestellt.

20 Langmuir bis 10^4 Langmuir an einer anderen UHV-Apparatur durchgeführt worden, so daß die Angebote nicht direkt miteinander verglichen werden können. Der Übergang zur (1×1) erfolgte bei den HREELS-Messungen nach einem Wasserstoffangebot von 400 L, für die Messungen mit Photoelektronenspektroskopie nach 2000 L, was einen Faktor von etwa 5 zur Folge

hat, um die Wasserstoffangebote der beiden Apparaturen zu vergleichen.

Die Änderung der Bandverbiegung ist anhand der Differenz der Bindungsenergie der Photoelektronen des C1s-Niveaus bestimmt worden (siehe auch Abbildung 2.6), die mit Hilfe der Messung der Fermikante einer am Manipulator angebrachten Goldfolie referenziert worden ist. Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ wird durch die Änderung der Energie des Sekundärelektroneneinsatzes E_{sec} bestimmt. Mit Hilfe der Fermienergie E_F und der Energie der Röntgenstrahlung $h\nu$ kann die Austrittsarbeit Φ nach folgender Gleichung bestimmt werden.

$$\Phi = h\nu - (E_F - E_{sec})$$

Die Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$, die gleich der Änderung der Ionisationsenergie ΔI ist, errechnet sich unter der Annahme eines konstanten Fermi-niveaus im Volumen des Halbleiters aus der Summe der Änderung der Austrittsarbeit und der Änderung der Bandverbiegung.

$$\Delta\chi = \Delta I = \Delta\Phi + \Delta V_{bb} \quad (5.4)$$

Nach geringen Angeboten beobachtet man in Abbildung 5.41 zunächst eine Abnahme der Bandverbiegung und der Austrittsarbeit, während die Elektronenaffinität χ nach einer kurzen Abnahme wieder zunimmt, ab 40 L auf einem Plateau (grau unterlegt) konstant bleibt und erst für Wasserstoffangebote größer 100 L abnimmt. In diesem Bereich durchläuft die Bandverbiegung ein Minimum von 0,36 eV und erhöht sich danach schrittweise wieder. Ab etwa 2000 L ist ein konstantes Verhalten bei etwa 0,47 eV zu beobachten. Diese Beobachtungen decken sich nicht vollständig mit den Ergebnissen der Elektronenenergieverlustspektroskopie, besonders das Minimum in der Bandverbiegung konnte nicht gefunden werden. Obwohl die beiden Proben in den HREELS-Anpassungen für die reine Oberfläche sehr ähnliche Bandverbiegungen zeigen¹⁸, erwartet man eine gewisse Dotierabhängigkeit der Bandverbiegung beim Wasserstoffangebot.

Die Änderungen der Ionisationsenergie I in Abbildung 5.41 sollen anhand eines Modells diskutiert werden, das von Mönch [118] bereits erfolgreich für das Wasserstoffangebot an der Si(100)-Oberfläche verwendet wird und in Abbildung 5.42 dargestellt ist. Durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff kommt es zur Ausbildung einer *Dipolschicht* (δ^- , δ^+) aufgrund des partiellen Elektronentransfers von Silizium zu den Wasserstoffatomen. Die Dipolschicht verursacht eine Zunahme der Ionisationsenergie, die durch die Relaxation des asymmetrischen Dimers ($\Delta^\pm$) der Si(100)-Oberfläche in eine symmetrische Form überkompensiert wird. Daraus folgt mit zunehmender Wasserstoffbedeckung für die Si(100)-Oberfläche eine Abnahme der Ionisationsenergie. Im Fall der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion ist der Beitrag durch die Relaxation der Siliziumatome nicht bekannt. Der Elektronentransfer vom Silizium zum Wasserstoff erzeugt ebenfalls eine Zunahme der Ionisationsenergie.

Die Änderung der Ionisationsenergie durch die Ausbildung einer Dipolschicht der Dichte N_{dip} mit einem Dipolmoment $p_\perp$, welches senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, berechnet sich im Rahmen der Paulingschen Elektronegativität [118]:

$$\Delta I_{dip} = \pm \frac{e_0}{\epsilon_0} p_\perp \cdot N_{dip} \quad (5.5)$$

$$p_\perp = p \sin(\phi) = \Delta q e_0 d_{dip} \sin(\phi) \quad (5.6)$$

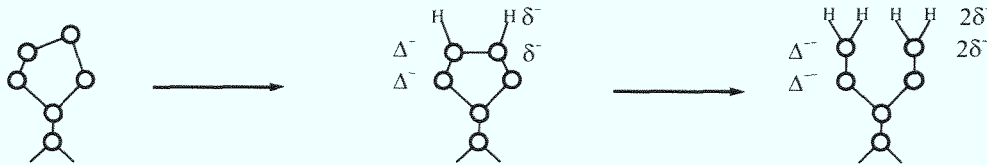
¹⁸Siehe auch Abschnitt 5.1

(a) H/Si(100)

Si(100) - (2×1)

Si(100) - (2×1): 1H

Si(100) - (1×1): 2H



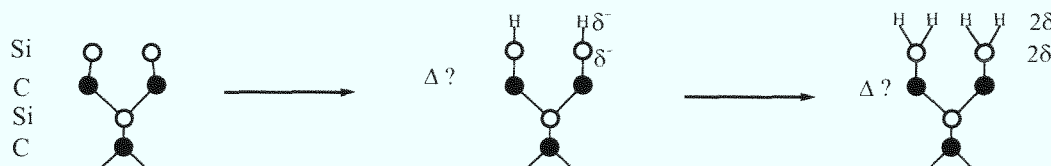
Überkompensation des Ladungstransfers von Silizium in Wasserstoff (δ^+ , δ^-) durch Aufhebung der Rekonstruktion, (Δ^+ , Δ^-) - Abnahme von I

(b) H/SiC(100)

SiC(100) - (2×1)

SiC(100) - (2×1): 1H

SiC(100) - (1×1): 2H



- Elektronentransfer von Silizium in Wasserstoff (δ^+ , δ^-) - Zunahme von I
- unbekannter Einfluß auf die Ionisationsenergie I durch Aufhebung der Rekonstruktion (Δ)

Abbildung 5.42: Modelle für den Elektronentransfer durch Adsorption von Wasserstoff an der Si(100)- (a) [118] und SiC(100)-Oberfläche (b) mit (2×1)-Rekonstruktion.

Das Dipolmoment setzt sich zusammen aus dem Ladungstransfer Δq ,

$$\Delta q = 0,16|X_A - X_B| + 0,035(X_A - X_B)^2 \quad (5.7)$$

der aus den Elektronegativitäten X_A und X_B der Bindungspartner berechnet wird, und der Dipollänge d_{dip} , die sich aus der Summe der kovalenten Radien der Elemente A und B ergibt. Mit den aus Tabelle 5.2 entnommenen kovalenten Radien von 1,17Å für Silizium und 0,32Å für Wasserstoff und den Werten der Elektronegativität kann der Ladungsübertrag pro adsorbiertem Wasserstoffatom mit 0,05 Elektronen vom Silizium in Richtung des Wasserstoffes berechnet werden. Eine vollständig mit einem Wasserstoffatom je Siliziuma-

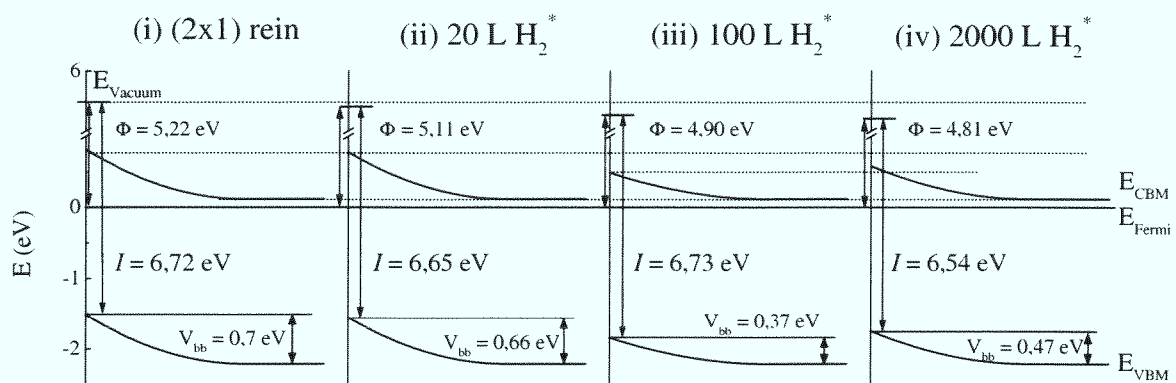
Atom	Elektronegativität	kovalenter Radius [Å]
Si	1,9	1,17
H	2,2	0,32
C	2,55	0,77

Tabelle 5.2: Elektronegativitäten und kovalente Radien von Silizium, Wasserstoff und Kohlenstoff.

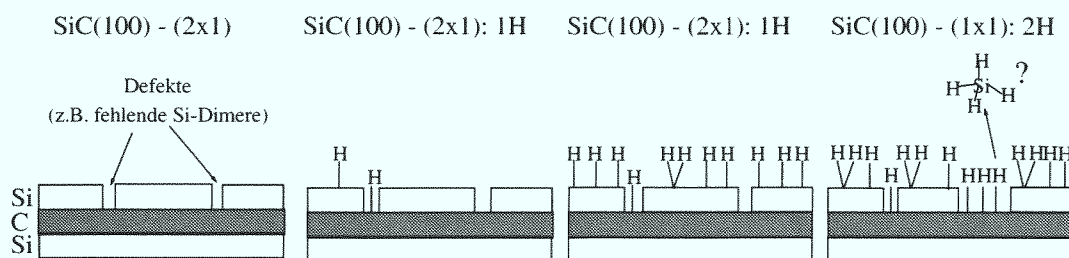
tom¹⁹ (Monohydrid) bedeckte SiC(100)-Oberfläche mit Berücksichtigung der Neigung der SiH-Bindung erzeugt eine Zunahme der Ionisationsenergie um 0,696 eV. Bei einer mit einem Dihydrid abgesättigten Oberfläche verdoppelt sich entsprechend der Wert. Da Silizium an der Oberfläche an Kohlenstoff gebunden ist, der elektronegativer als Silizium ist, wird die durch den Ladungstransfer verursachte Zunahme der Ionisationsenergie geringer sein.

Dennoch ergibt sich eine Diskrepanz zum Experiment, in dem die Ionisationsenergie um 0,2 eV nach Wasserstoffangeboten von 2000 L abnimmt. Dies kann, wie im folgenden verdeutlicht wird, durch Ätzreaktionen an der Oberfläche erklärt werden. In den STM-Untersuchungen der $(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche [164, 157, 133, 37] sind auf der Oberfläche viele Defekte wie z.B. fehlende Si-Dimere und überschüssige Si-Atome auf der Oberfläche zu erkennen. Das deutet darauf hin, daß neben Ladungstransfer zwischen den Silizium- und Wasserstoffatomen Defekte einen Einfluß auf die Ionisationsenergie haben.

Ein Modellvorschlag für die Adsorption von Wasserstoff, der auf der Änderung der Bandverbiegung, der Austrittsarbeit und der Ionisationsenergie des Halbleiters und den beobachteten Adsorbatschwingungen beruht, ist in in Abbildung 5.43 dargestellt. Die reine SiC(100)-



(a) Bänderverlauf an der Oberfläche



(b) Schematische Darstellung der Prozesse an der Oberfläche

Abbildung 5.43: Schematische Darstellung der Änderung der Bandverbiegung, der Austrittsarbeit und der Elektronenaffinität (a) und Modelle (b) für das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff an der SiC(100)-Oberfläche.

Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion wird durch Defekte stabilisiert, was zur Fixierung des Fermi-niveaus an der Oberfläche von 1,5 eV oberhalb des Valenzbandmaximums und zur ho-

¹⁹Der Nachweis der Terminierung der (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche erfolgt durch den Nachweis der SiH_x -Streckschwingung ($x = 1, 2$) in Kapitel 6. Für höhere Angebote (> 40 L) wird auch die CH-Streckschwingung beobachtet.

hen Bandverbiegung von 0,7 eV führt (i). Nach dem Angebot von 20 L Wasserstoff, das für die HREELS-Untersuchungen etwa 4 L entspricht, kommt es nur zu einer geringfügigen Abnahme der Austrittsarbeit, der Bandverbiegung und der Ionisationsenergie (ii). Der Wasserstoff adsorbiert zunächst mehr an Defekten als am Silizium, was zunächst eine Abnahme der Ionisationsenergie verursacht. Erst nach Wasserstoffangeboten von 100 L (etwa 20 L für HREELS) nimmt die Bandverbiegung auf 0,37 eV ab, was durch eine starke Zunahme der Ionisationsenergie infolge der hohen Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff (Si-H) erklärt werden kann (iii). Aus den Rechnungen von Sabisch et al. [146] folgt eine vernachlässigbare Dimerisierung der Si-Atome der Oberfläche, so daß bei einer Adsorption von Wasserstoff die Änderung der Ionisationsenergie zum großen Teil aus der Zunahme durch den Elektronentransfer vom Silizium zum Wasserstoff besteht, während die Änderung der Rekonstruktion nur einen kleinen Beitrag liefert. In diesem Bereich (iii) des Wasserstoffangebotes bei etwa 40 L (≈ 200 L PES) ist erstmalig die CH-Streckschwingung²⁰ nachweisbar, deren Ladungsübertrag entgegengesetzt zum Silizium gerichtet ist, da Kohlenstoff eine Paulingsche Elektronegativität von 2,55 besitzt und somit elektronegativer als Wasserstoff (2,2) ist. Durch zunehmende Bildung von CH für zunehmende Wasserstoffangebote reduziert sich daher die Ionisationsenergie wieder (iv). In den LEED-Bildern wird parallel der Übergang der (2×1) -Rekonstruktion in eine (1×1) beobachtet, während die Intensität der CH-Streckschwingung steigt, was auf ein Ätzen des Siliziums an der Oberfläche deutet. Zur Bestätigung dieses Modells müssen die Ätzprozesse an der Oberfläche mit Hilfe der Desorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.

5.3.2 Wasserstoffadsorption an SiC(100)-c(2×2)

Ergebnisse

Nach der Präparation zeigt das Beugungsbild langsamer Elektronen der SiC(100)-Oberfläche eine c(2×2)-Struktur, die nach Wasserstoffangeboten von 40 Langmuir (L) diffus wird und nach 400 L in eine (1×1) wechselt.

In Abbildung 5.44 sind die Elektronenenergieverlustspektren der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion der hochdotierten Probe und nach Wasserstoffangeboten von 1 bis 1000 L für eine Primärenergie von 4,0 eV im Bereich von -500 bis 1500 cm^{-1} Verlustenergie dargestellt. Im Bereich des Phononenverlustes von 600 bis 1500 cm^{-1} sind die Spektren mit dem Faktor 4 verstärkt worden. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks nimmt von 198 cm^{-1} (24,5 meV) für die reine Oberfläche nach 1 L Wasserstoffangebot auf 255 cm^{-1} (31,6 meV) zu. Mit steigenden Wasserstoffangeboten nimmt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks schrittweise ab und erreicht nach einem Angebot von 1000 L einen Wert von 88 cm^{-1} (10,9 meV), was unterhalb des Wertes der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion liegt. Das Maximum der Intensität des Phononenverlustes befindet sich bei einer Verlustenergie von 956 cm^{-1} (118,5 meV) und verändert sich nicht in Folge der Wasserstoffangebote. Trotz der starken Abnahme der Halbwertsbreite bleibt die asymmetrische Linienform des Phononenverlustes erhalten.

Zur Analyse der Linienform des quasielastischen Peaks sind in Abbildung 5.45 die Spektren für 2,5 eV und 7,0 eV Primärenergie der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekon-

²⁰Siehe auch Kapitel 6.

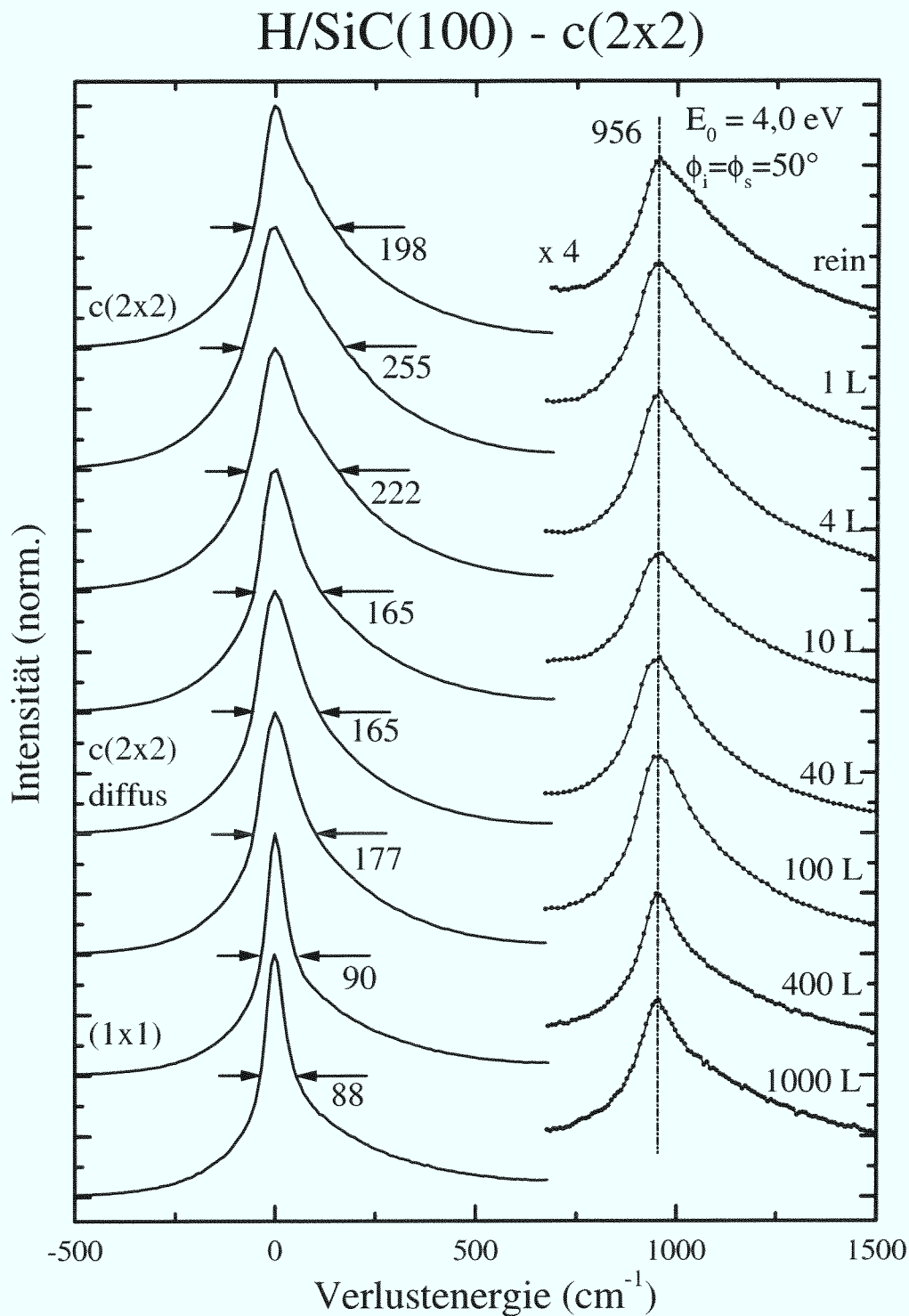


Abbildung 5.44: HREELS-Spektren von SiC(100)-c(2×2) mit einer Primärenergie von 4,0 eV für die reine Oberfläche und Wasserstoffangebote bis 1000 L an der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur.

struktur (durchgezogene Linie) und nach Wasserstoffangeboten von 1 Langmuir (gestrichelte Linie), 40 L (punktuelle Linie) und 1000 L (strichpunktuelle Linie) dargestellt. Für eine Primärenergie von 2,5 eV erhöht sich nach einem Wasserstoffangebot von 1 L die Halbwerts-

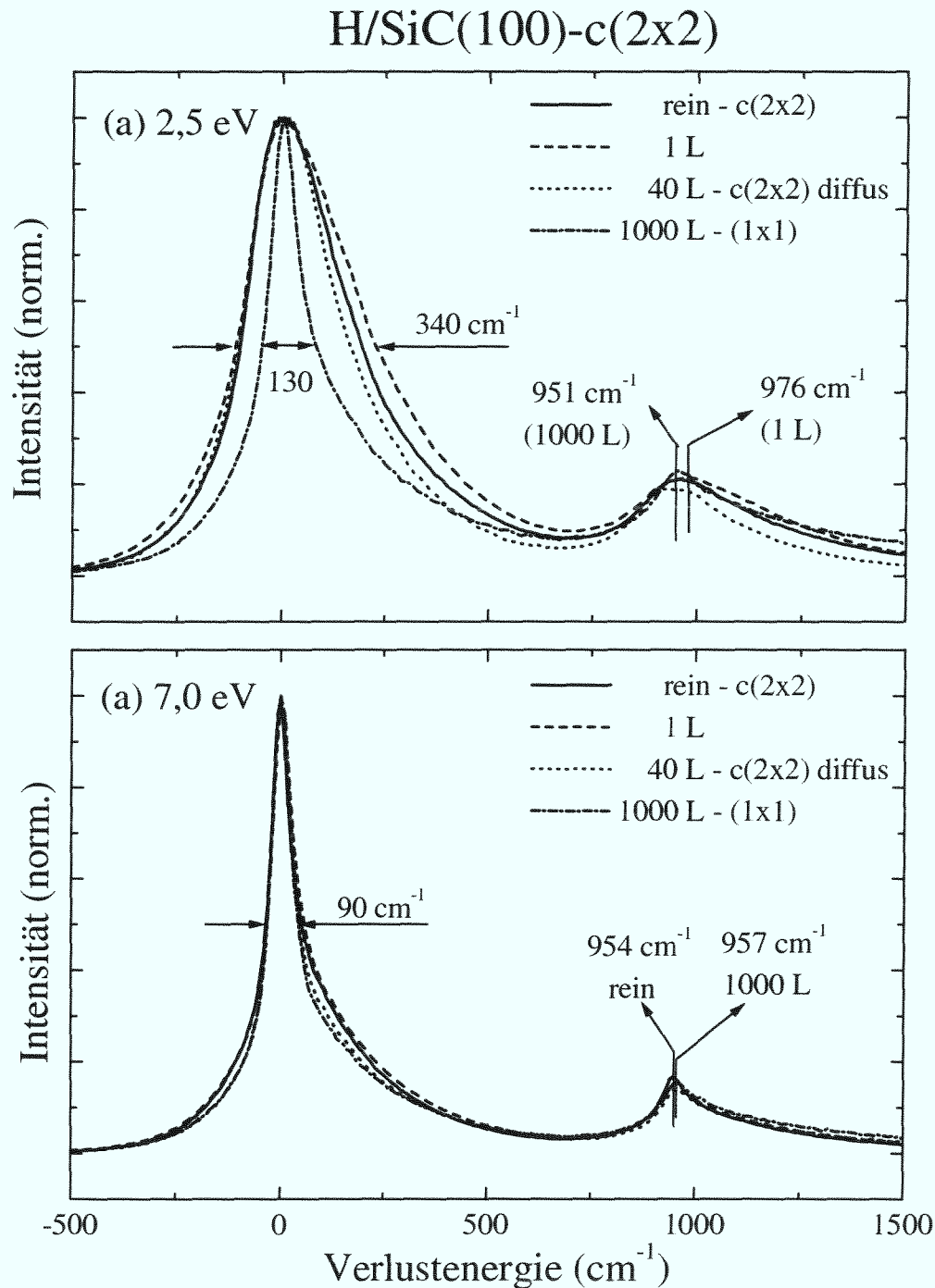


Abbildung 5.45: HREELS-Spektren für Primärenergien von 2,5 eV und 7,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion und nach Wasserstoffangeboten von 1 L, 40 L und 1000 L bei Raumtemperatur.

breite des quasielastischen Peaks von 300 cm⁻¹ (37,2 meV) auf 340 cm⁻¹ (42,2 meV). Gleichzeitig verschiebt sich die Verlustenergie des Phononenverlustes von 956 cm⁻¹ (118,5 meV) auf 976 cm⁻¹ (121,0 meV). Mit steigenden Wasserstoffangeboten reduziert sich die Halbwertsbrei-

te des quasielastischen Peaks schrittweise. Sie fällt nach 40 L unter den Wert der reinen Oberfläche und erreicht bei 1000 L schließlich ihr Minimum mit 130 cm^{-1} (16,1 meV). Im Bereich von 250 bis 500 cm^{-1} Verlustenergie läßt sich die Zunahme des Untergrundes zwischen 40 und 1000 L Wasserstoffangebot ausmachen. Für eine Primärenergie von 7,0 eV fallen aufgrund des kleineren Parallelimpulsübertrages $q_{\parallel}$ und der daraus folgenden größeren Informationstiefe die Änderungen in der Halbwertsbreite wesentlich geringer aus als für die Spektren mit 2,5 eV. Im Bereich der Verlustenergie für das Plasmaron ω^- bei etwa 170 cm^{-1} läßt sich nur eine geringe Zunahme der Intensität im Spektrum beobachten, die mit steigenden Wasserstoffangeboten unter die Werte des Spektrums der reinen Oberfläche mit $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion fällt. Der Phononenverlustpeak befindet sich für die reine Oberfläche bei 954 cm^{-1} . Die beobachtete Verschiebung zu 957 cm^{-1} beruht auf der Änderung der Linienform des Verlustes.

Das Verhalten der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks ist als Funktion des Wasserstoffangebotes für verschiedene Primärenergien in Abbildung 5.46 zu erkennen. Für Primärener-

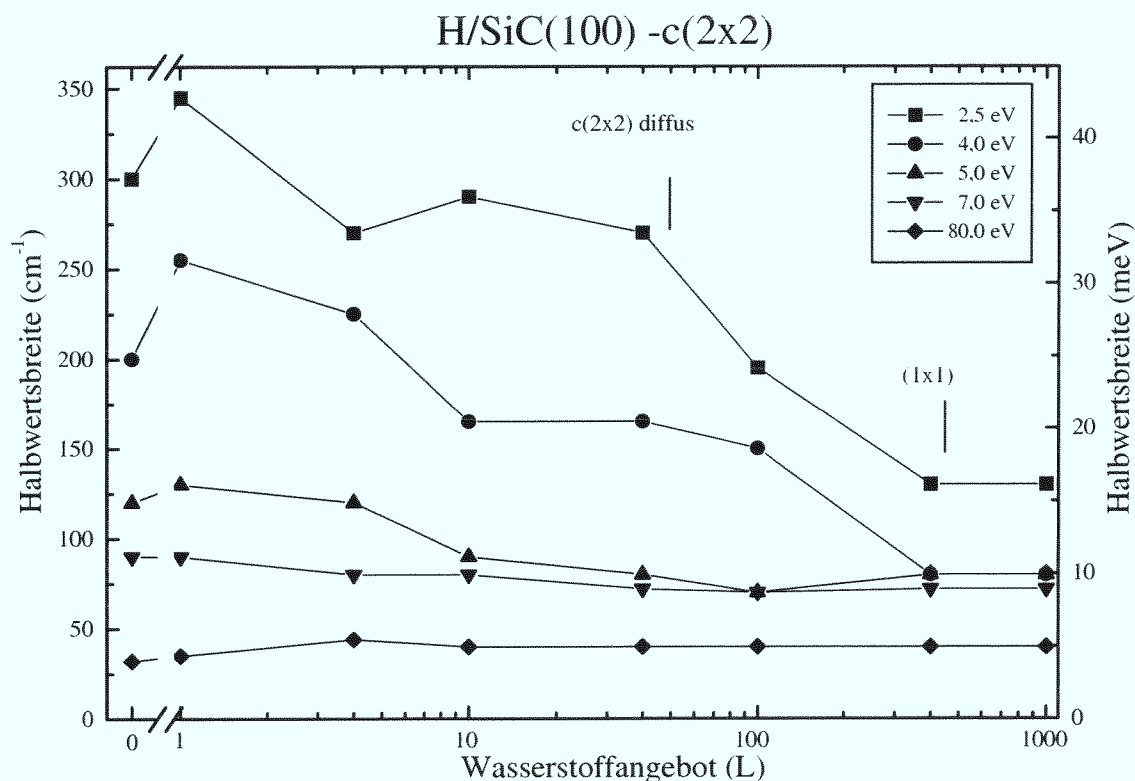


Abbildung 5.46: Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks für verschiedene Primärenergien als Funktion des Wasserstoffangebotes an SiC(100)-c(2 $\times$ 2).

gien von 2,5 eV bis 5 eV ergibt sich zunächst eine starke Zunahme der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks, die dann schrittweise bis auf einen Minimalwert nach Angeboten von 1000 Langmuir abfällt. Mit steigender Primärenergie nehmen die Änderungen der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks ab, die ab 15 eV nicht mehr zu beobachten sind. Für höhere Primärenergien ist in den Spektren nur noch eine Zunahme der Flanke des quasielastischen Peaks zu finden.

Für die Verlustenergie des Phonons ω_{Phon} , die durch die Anpassung des Maximums mit einem Polynom 5. Grades ermittelt worden sind, ist außer für die Messungen bei 2,5 eV kein

systematisches Verhalten in Abhängigkeit von der Primärenergie und des Wasserstoffangebotes gefunden worden. Die Werte für die Verlustenergie des Maximums des Phononenverlustes streuen um den Mittelwert bei 956 cm^{-1} ($118,5\text{ meV}$) mit einer Standardabweichung σ von 5 cm^{-1} .

Diskussion

Die Spektren der $c(2\times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche mit C-Terminierung, was anhand der Eigenschwingungen des adsorbierten Wasserstoffes im nachfolgenden Kapitel nachgewiesen wird, zeigen ein vollständig anderes Verhalten nach der Wasserstoffbegasung als die Si-reiche (2×1) -Rekonstruktion. Für diese Experimente erfolgt die Auswertung ebenfalls qualitativ und wird durch Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie untermauert.

Die Veränderungen in den Spektren als Folge des Wasserstoffangebotes betreffen besonders die Linienform des quasielastischen Peaks, die durch die Anregung des Plasmarons ω^- bestimmt wird. Die reine Oberfläche mit $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion hat, wie aus den Messungen des Unterkapitels 5.1 zu entnehmen ist, eine Dichte der geladenen Oberflächenzustände von $Q_{SS} = 1,8 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, eine Bandverbiegung von $0,15\text{ eV}$ und eine Dicke der Verarmungsrandschicht von 80 Å . Die starke Zunahme der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks nach einem Wasserstoffangebot von 1 Langmuir, die in den Spektren der Abbildungen 5.44 und 5.45 und in Abbildung 5.46 für niedrige Primärenergien zu erkennen ist, erfolgt durch eine Erhöhung der Intensität des Plasmarons ω^- aufgrund der Abnahme der Dicke der Verarmungsrandschicht. Daraus folgt eine Verringerung der Dichte der negativ geladenen Oberflächenzustände und der Bandverbiegung. Die Dichte dieser negativen Überschußladungen wird vermutlich durch Defekte an der Oberfläche, z.B. überschüssigen Kohlenstoff, verursacht, die durch die Adsorption geringer Mengen von Wasserstoffatomen gesättigt werden. Durch die stärkere Anregung des Plasmarons ω^- für niedrige Primärenergien verschiebt sich das Maximum des Phononenverlustes in Richtung höherer Energie, was jedoch nur in den Spektren für $2,5\text{ eV}$ beobachtet wird.

Für höhere Wasserstoffangebote nimmt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks schrittweise ab und fällt sogar auf einen Wert unterhalb der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion ab. Die damit verbundene Abnahme der Intensität des Plasmarons ω^- wird durch eine Vergrößerung der Verarmungsrandschicht aufgrund der Erhöhung der Dichte der geladenen Oberflächenzustände und daraus folgend der Bandverbiegung verursacht. Nach einem Wasserstoffangebot von 400 L beträgt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks im Spektrum der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion 90 cm^{-1} ($11,2\text{ meV}$) für 4 eV , der Wert²¹ für die reine (2×1) lautet 104 cm^{-1} ($12,9\text{ meV}$). Diese Werte deuten auf vergleichbare Bandverbiegungen zur (2×1) -Rekonstruktion von $\approx 0,65\text{ eV}$ hin. Ebenso besteht die Möglichkeit der Zunahme der freien Elektronenkonzentration, die zu einer Erhöhung der Verlustenergie des Plasmarons ω^- führt. Die größere Plasmaronenfrequenz ω^- bewirkt die Erhöhung des Untergrundes bei einer gleichzeitigen Verringerung der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks durch die Trennung der Linie der elastisch reflektierten Elektronen vom Plasmaron. Die Ursache der höheren freien Elektronenkonzentration kann in der Diffusion des Wasserstoffes in das Volumen des Halbleiters bei höheren Angeboten und der elektrischen Passivierung von Störstellen

²¹Die Halbwertsbreiten sind den Abbildungen 5.36 und 5.44 entnommen.

durch Bildung von Komplexen liegen. In 3C-SiC sind die Donatorstörstellen durch tiefe Akzeptoren teilweise kompensiert ($N_D/N_A \approx 0,3 - 0,9$ - [181, 155]). Akzeptoratomte binden den Wasserstoff stärker als Donatoratome [126, 127, 175, 52, 118], so daß sie in einer größeren Rate passiviert werden. Damit steht eine größere Dichte von Donatoren zur Verfügung, was eine höhere freie Elektronenkonzentration zur Folge hat. Für noch höhere Wasserstoffdosen werden auch Donatoren verstärkt passiviert.

Das Verhalten der *Bandverbiegung*, das mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektren qualitativ abgeschätzt werden kann, ist auch in den Photoelektronenspektroskopiemessungen von Sloboshanin et al. [163] in Abbildung 5.47 zu finden, deren Wasserstoffangebote anhand der Änderungen innerhalb des LEED-Bildes mit den HREELS-Messungen verglichen werden. Der Übergang von der $c(2 \times 2)$ zur (1×1) erfolgt für die HREELS-Untersuchungen nach

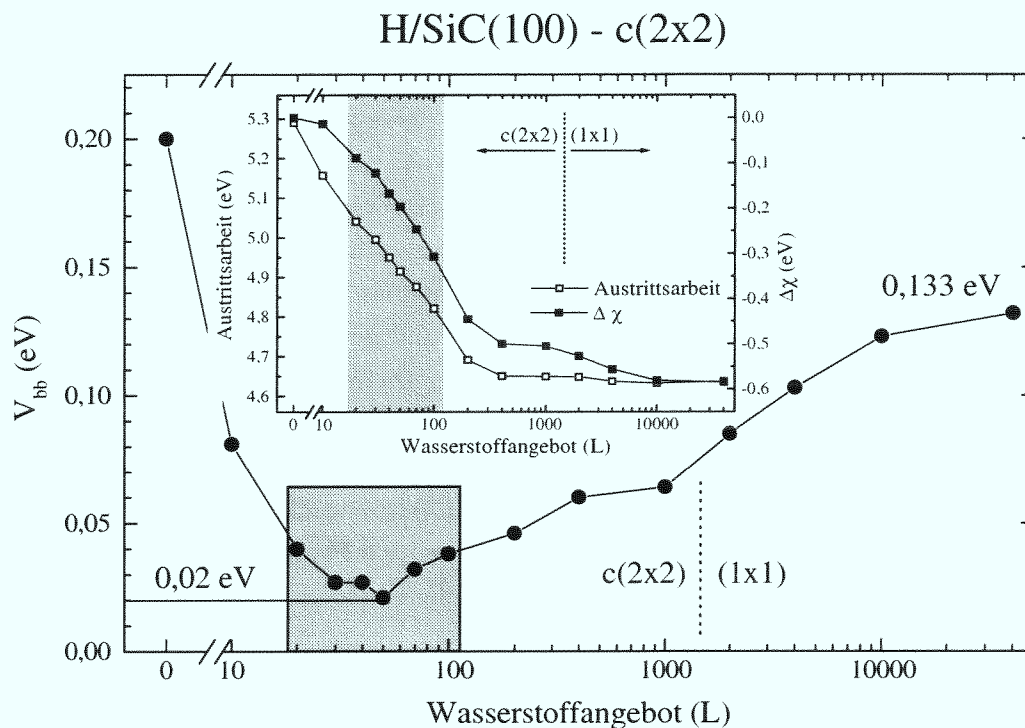


Abbildung 5.47: Änderung der Bandverbiegung der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion von SiC(100) als Funktion des Wasserstoffangebotes nach Messungen mit Photoelektronenspektroskopie von Sloboshanin et al. [163]. Im inneren Diagramm sind die Austrittsarbeit und die Änderung der Elektronenaffinität χ in Abhängigkeit des Wasserstoffangebotes dargestellt.

einem Wasserstoffangebot von 400 L, für die PES-Messungen nach 2000 L, so daß der Umrechnungsfaktor wie auch im Fall der (2×1) -Rekonstruktion etwa 5 beträgt. Bereits nach sehr geringen Wasserstoffangeboten von 10 L, das entspricht im HREELS-Experiment nur 2 L, nimmt die Bandverbiegung sehr stark ab und erreicht bei 50 Langmuir ihr Minimum von 0,02 eV, was fast Flachbandbedingungen entspricht. Für höhere Wasserstoffangebote erhöht sich der Wert der Bandverbiegung und erreicht nach einem Angebot von $4 \cdot 10^4$ L einen Wert von 0,12 eV. Die Austrittsarbeit Φ und die Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$, die im Innenteil der Abbildung zu erkennen sind, nehmen mit steigendem Wasserstoffangebot ab.

Während die Austrittsarbeit ihr Minimum bereits nach 200 L erreicht und konstant bleibt, nimmt die Elektronenaffinität χ und damit auch die Ionisationsenergie I nach einer möglichen Plateauphase um 400 L mit höheren Angeboten weiter ab. Die Veränderungen in der Bandverbiegung stimmen qualitativ mit aus den HREELS-Spektren (siehe Abb. 5.44) gewonnenen Aussagen überein. Die starke Abnahme der Halbwertsbreite der Linie der elastisch reflektierten Elektronen für Angebote von 400 L weist auf eine stärkere Zunahme der Bandverbiegung hin, als in den Photoelektronenspektroskopiemessungen ermittelt worden ist.

Die Adsorption von Wasserstoff ist auch auf dieser Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche an einen *Ladungsübertrag* zwischen dem Wasserstoff und Kohlenstoff gebunden. Mit Hilfe der Paulingschen Elektronegativitäten von Wasserstoff und Kohlenstoff²¹ kann der partielle Ladungstransfer von 0,06 Elektronen aus den Wasserstoffatomen in die C-Atome der Oberfläche nach Gleichung 5.7 berechnet werden. Aus diesem Wert und den kovalenten Radien der Atome²¹ wird das statische Dipolmoment einer CH-Verbindung zu $1,09 e_0 \text{Å}$ bestimmt. Die Änderung der Ionisationsenergie, die durch den Ladungstransfer hervorgerufen wird, beträgt für eine vollständig mit einem Monohydrid bedeckte, C-terminierte SiC(100)-Oberfläche -1,225 eV ohne Berücksichtigung des Winkels zwischen der Oberfläche und dem Richtungsvektor der Verbindungslinie zwischen dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffatom. Dieser Winkel hat nach den Berechnungen von Dyson [43] einen Wert von 55° , woraus eine effektive Änderung der Ionisationsenergie von -1,0 eV folgt. Durch die Bildung eines Dihydrides kommt es zur Verdopplung des Wertes ohne Berücksichtigung des Bindungswinkels.

Das Modell des Transfers von Elektronen vom Wasserstoff zum Kohlenstoff gibt qualitativ vollständig die Abnahme der Ionisationsenergie wieder, was in Abbildung 5.48 dargestellt ist. In der Abbildung werden ebenso die Austrittsarbeit und die Werte für die Bandverbiegung (a) sowie eine schematische Darstellung der Adsorptionsprozesse an der Oberfläche (b) gezeigt. Die reine SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (i) hat eine geringe Dichte von Defekten, die bereits nach einem geringen Angebot durch die Adsorption von Wasserstoffatomen (ii) gesättigt sind, was zur Abnahme der Bandverbiegung und der Ionisationsenergie führt. Die Ionisationsenergie nimmt mit steigenden Wasserstoffangeboten unter Bildung eines Monohydrids ab. Das angedeutete Plateau nach etwa 400 L (≈ 80 L - HREELS) kann aus der möglichen Sättigung der Kohlenstoffatome an der Oberfläche (iii) mit einem Monohydrid²² folgen. Die weitere Abnahme der Ionisationsenergie (iv) nach höheren Wasserstoffangeboten kann durch die Bildung eines Dihydrides²² und den resultierenden Ladungstransfer erklärt werden. Die Gesamtänderung der Ionisationsenergie beträgt nur -0,72 eV, obwohl aus dem Ladungstransfer durch ein Monohydrid ein Wert von -1,0 eV bzw. bei einem Dihydrid von -2,0 eV folgen würde. Diese Differenz kann aufgrund des zusätzlichen Ladungstransfers beim Wechsel der Bindung der Kohlenstoffatome im Dimer berücksichtigt werden. Die sp-Bindung zwischen den C-Atomen im Dimer wandelt sich nach der Adsorption eines Wasserstoffatoms in eine sp_2 -Bindung unter Vergrößerung des Bindungsabstandes um, was durch Craig und Smith [30] theoretisch berechnet wird. Für höhere Wasserstoffangebote kommt es, wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird, zur Ausbildung eines Dihydrides an der Oberfläche und zur Relaxation der C-Atome in ihre Volumenposition, wodurch sich die $c(2 \times 2)$ -Struktur im

²¹Diese Werte sind in Tabelle 5.2 zu finden.

²²Die Modelle für das Mono- und Dihydrid werden in Abbildung 6.12 im Kapitel „Vibronische Anregungen an SiC(100)-Oberflächen“ vorgestellt.

kann. Die Abnahme der Ionisationsenergie, die durch den Ladungstransfer erklärt werden kann, und die Konstanz der Bandverbiegung für geringe Angebote folgen aus der Adsorption von Wasserstoff an Defekten. Mit zunehmenden Wasserstoffangeboten steigt die Ionisationsenergie durch den Elektronentransfer vom Silizium in die Wasserstoffatome. Nach höheren Angeboten sinkt die Ionisationsenergie aufgrund des Ätzens der Siliziumatome durch atomaren Wasserstoff, da die sich darunter befindenden Kohlenstoffatome nach Adsorption von atomarem Wasserstoff einen Elektronentransfer von den Wasserstoff- in die Kohlenstoffatome bewirken.

Für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe ist mit HREELS-Untersuchungen und Photoelektronenspektroskopiedaten für niedrige Wasserstoffangebote eine Abnahme der Bandverbiegung bis auf etwa Flachbandbedingungen ermittelt worden, was sich in der starken Zunahme der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks zeigt. Nach höheren Angeboten nimmt die Bandverbiegung wieder zu, was durch die Abnahme der Halbwertsbreite des elastischen Peaks in den Elektronenenergieverlustspektren deutlich wird. Die Abnahme der Ionisationsenergie wird durch den Elektronentransfer von den adsorbierten Wasserstoffatomen in die Kohlenstoffatome der Oberfläche verursacht, die durch die Änderung der Geometrie der Oberfläche teilweise kompensiert wird. Um mit HREELS neben den qualitativen noch quantitative Aussagen treffen zu können, sind Anpassungsrechnungen im Rahmen der Dipolstreutheorie notwendig.

Kapitel 6

Vibronische Anregungen an SiC(100)-Oberflächen

In diesem Kapitel werden die vibronischen Anregungen der reinen und mit Wasserstoff bedeckten SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion in 2 Domänen und $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der hochdotierten Probe bei Raumtemperatur und der niedrigdotierten Probe bei tiefen Temperaturen behandelt. Im Vordergrund steht dabei die schwingungsspektroskopische Charakterisierung der Wasserstoff-Substratatom-Schwingungen.

6.1 Schwingungen der reinen SiC(100)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen

6.1.1 Ergebnisse an der (2×1) - und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion

Die Messungen bei tiefen Temperaturen sind an der niedrigdotierten Probe durchgeführt worden, um ein sicheres „Ausfrieren“ der freien Elektronen zu erreichen und weitere durch die Plasmonenverluste verborgene Strukturen sichtbar zu machen. In Abbildung 6.1 sind die Elektronenenergieverlustspektren für die reine 3C-SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - (a) und $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion (b) der niedrigdotierten Probe und nach Wasserstoffangebot von 400 L mit (1×1) -Struktur dargestellt. Die Messungen sind mit einer Primärenergie von 2,5 eV bei einer Proben temperatur von 35 K durchgeführt worden. Die Halbwertsbreite des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen beträgt 44 cm^{-1} (5,5 meV) für die reine, (2×1) -rekonstruierte Oberfläche und 55 cm^{-1} (6,8 meV) für die mit Wasserstoff bedeckte Oberfläche mit (1×1) -Struktur. Die Flanke des elastischen Peaks ist auf der Verlustseite immer noch leicht asymmetrisch, was durch die Restanregung des Plasmarons ω^- verursacht wird. In den Spektren der reinen Oberfläche erkennt man im 50fach verstärkten Teil des Spektrums eine weitere Verluststruktur bei etwa 625 cm^{-1} (77,5 meV), die nach dem Wasserstoffangebot verschwindet. In den Spektren der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der reinen SiC(100)-Oberfläche unter (b) beträgt die Halbwertsbreite des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen 44 cm^{-1} (5,5 meV) und 48 cm^{-1} (6,0 meV) nach Wasserstoffangeboten von 400 L. Im 50fach verstärkten Teil sind für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche bei 243 cm^{-1} und 687 cm^{-1} zusätzliche Verluststrukturen zu beobachten, die nach Wasserstoff-

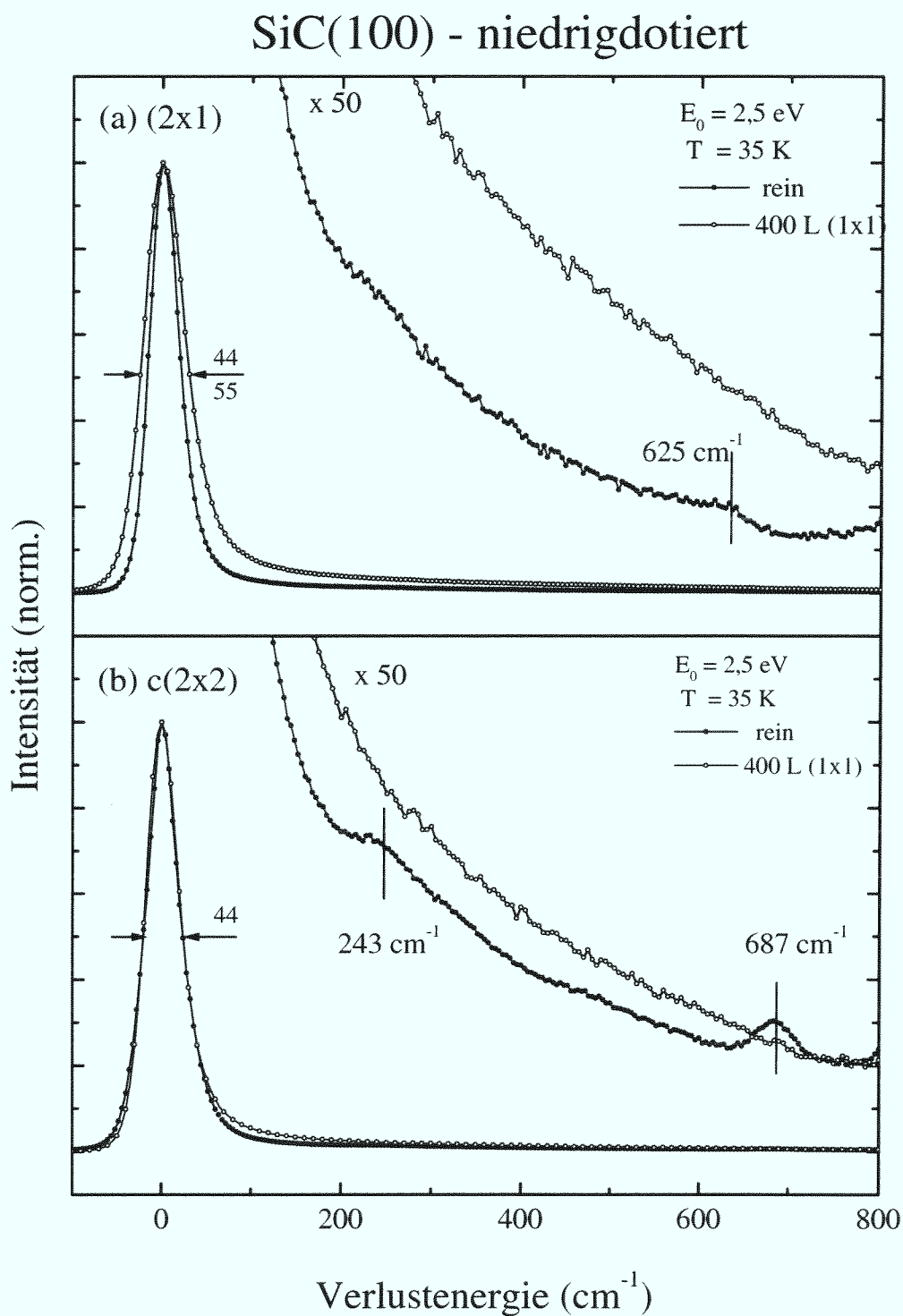


Abbildung 6.1: HREELS-Spektren der reinen SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe für die (2×1)-Rekonstruktion (offene Kreise) und nach Wasserstoffangeboten von 400 L (gefüllte Kreise) für eine Primärenergie von 2.5 eV bei 35 K.

angeboten von 400 L und dem Wechsel des LEED-Bildes in eine (1×1)-Struktur nicht mehr nachweisbar sind.

6.1.2 Diskussion

Es ist anzunehmen, daß es sich bei den zusätzlichen Verluststrukturen, die nach den Wasserstoffangeboten nicht mehr beobachtet werden können, um sogenannte, „zurückgefaltete“ akustische Phononen handelt. Wird durch ein Adsorbat oder durch eine Rekonstruktion eine periodische Überstruktur verursacht, so wird ein Punkt in der Oberflächenbrillouinzone aufgrund der neuen Symmetrie der Rekonstruktion neuer $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Damit können die akustischen Phononen dieses Punktes auch in der spekularen oder spiegelnden Geometrie mit HREELS beobachtet werden.

Für die (2×1) -Rekonstruktion wird durch die Verdoppelung des Einheitsvektors im Realraum in (110) - bzw. in der um 90° gedrehten Domäne $(1\bar{1}0)$ -Richtung der zugehörige, reziproke Gittervektor in $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung halbiert. Ein akustisches Phonon, das am Zonenrand im ehemaligen $\bar{X}$ -Punkt durch Einstellung des Parallelimpulsübertrages der Elektronen am Spektrometer angeregt werden konnte, ist nun auch im Zonenzentrum am $\bar{\Gamma}$ -Punkt meßbar. Die Rückfaltung des Phonons ist in Abbildung 6.2 durch den Pfeil angedeutet. Gleich-

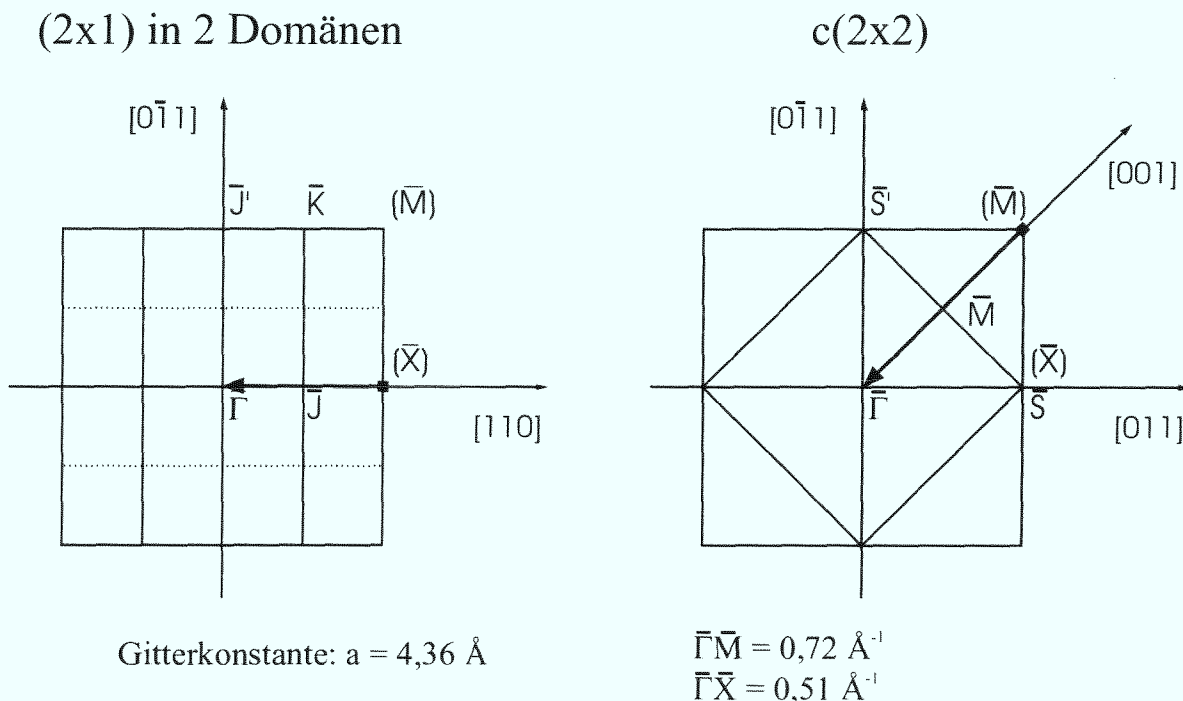


Abbildung 6.2: Oberflächenbrillouinzone der (2×1) -Rekonstruktion in 2 Domänen (punktierte Linie) und der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit Impulsübertrag.

es gilt für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, wobei in diesem Fall der ehemalige $\bar{M}$ -Punkt in den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurückgefaltet wird. Die beiden reziproken Gittervektoren zu den beiden Punkten in der Oberflächenbrillouinzone lauten $0,72 \text{ \AA}^{-1}$ ($\bar{\Gamma}\bar{M}$) und $0,51 \text{ \AA}^{-1}$ ($\bar{\Gamma}\bar{X}$).

Es wird angenommen, daß es sich beim niederenergetischen Verlust um die Rayleighwelle mit einer Frequenz von 243 cm^{-1} und beim hochenergetischen Verlust mit 625 cm^{-1} und 687 cm^{-1} um die longitudinale, akustische Mode handelt. Die Frequenzen der akustischen Phononen des Volumens an den Zonenrändern können einen Hinweis darauf geben. Am L-Punkt der Volumenbrillouinzone, der auf den $\bar{X}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone projiziert werden kann, beträgt die Schwingungsfrequenz der transversal akustischen Moden 266 cm^{-1} .

und der longitudinal akustischen Moden 610 cm^{-1} nach Rechnungen von Hofmann et al. [63], die auch in Tabelle 2.2 in den theoretischen Grundlagen aufgeführt sind. Am X-Punkt, der in den $\bar{M}$ -Punkt projiziert werden kann, lauten die Werte für das TA-Phonon 373 cm^{-1} und das LA-Phonon 640 cm^{-1} . Damit liegen die gemessenen Anregungen in der Nähe der Volumenphononen an den entsprechenden Symmetriepunkten. Die akustischen Oberflächenphononen [96] liegen unterhalb der Bänder der projizierten Volumenphononen, während Oberflächenresonanzen auch in diesem Bereich zu finden sind. Das Verschwinden der Verluste nach dem Wasserstoffangebot deutet ebenso auf Oberflächenphononen hin, da nach der Umwandlung des LEED-Bildes in eine (1×1) die Rückfaltung nicht mehr möglich ist. Zur genauen Bestimmung ist es allerdings notwendig, Dispersionskurven aufzunehmen. Diese Verluste sind, wenn es sich um zurückgefaltete akustische Phononen handelt, ebenso bei Impulsüberträgen von $\bar{\Gamma}\bar{X}$ und $\bar{\Gamma}\bar{M}$ an den Rändern der Oberflächenbrillouinzone zu beobachten.

Adsorbate aus dem Restgas als Ursachen dieser Verluste sind aus mehreren Gründen auszuschließen. Die Messungen sind etwa 1 Stunde nach der Präparation durchgeführt worden,

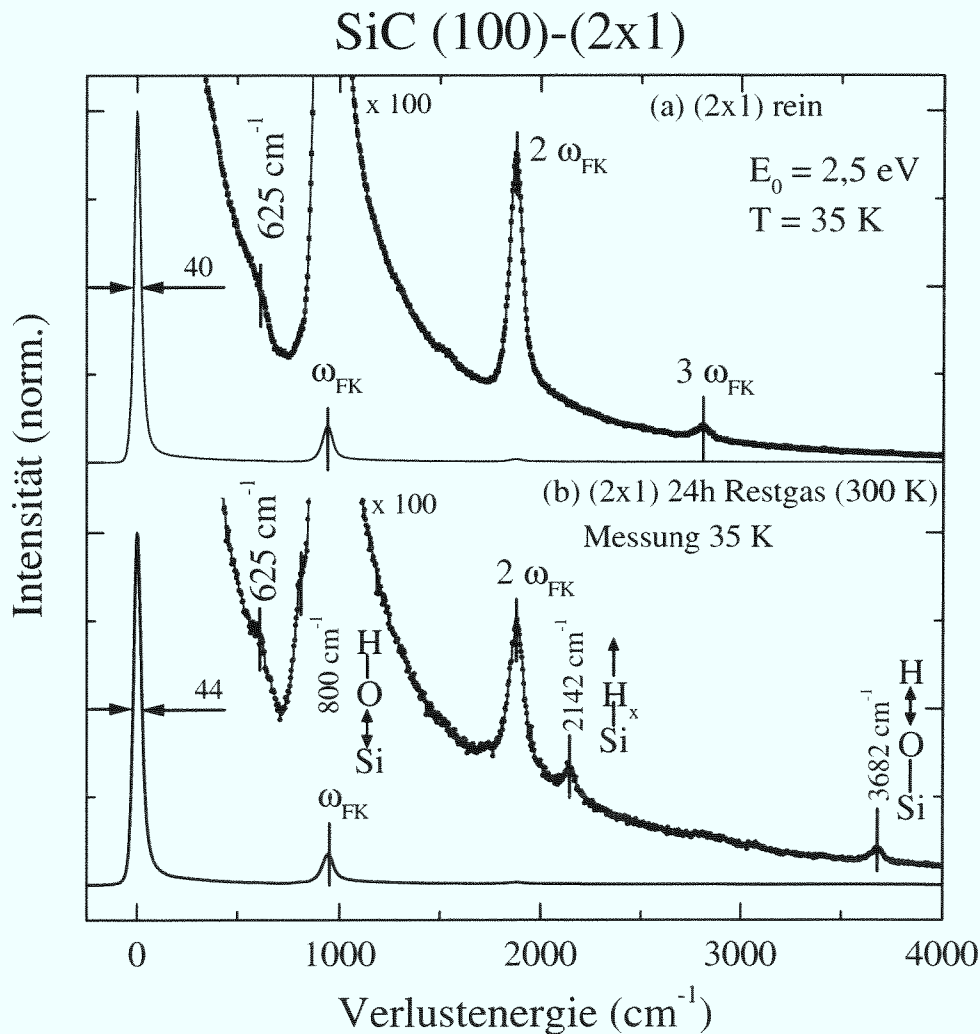


Abbildung 6.3: HREELS-Spektren von SiC(100)-(2 $\times$ 1) für eine Primärenergie von 2,5 eV der reinen Oberfläche und nach 24 Stunden Restgasadsorption bei Raumtemperatur, während die Messungen bei 35 K Proben­temperatur erfolgt sind.

wobei keine Anzeichen von charakteristischen, höherfrequenten Schwingungen für Wasser, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff an der Oberfläche gefunden worden sind. Das nach einem Tag Restgasadsorption bei tiefen Temperaturen aufgenommene Spektrum der mit einer Monolage Silizium terminierten SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion in Abbildung 6.3 zeigt bei $2142\pm 4\text{ cm}^{-1}$ ($265,6\pm 0,5\text{ meV}$) die SiH-Streckschwingung und bei $3682\pm 4\text{ cm}^{-1}$ ($456,5\pm 0,5\text{ meV}$) die OH-Streckschwingung, die auf eine Chemisorption von Wasser hindeuten. Andeutungsweise erkennt man bei $800\pm 20\text{ cm}^{-1}$ ($99,2\pm 2,5\text{ meV}$) einen Verlust im Spektrum nach der Restgasadsorption. Untersuchungen der Si(100)-Oberfläche mittels HREELS von Schaefer et al. [152] und Ibach et al. [71] ergeben für die Frequenzen der OH-Streckschwingung 3700 cm^{-1} ($458,7\text{ meV}$), der SiH-Streckschwingung von 2090 cm^{-1} ($259,1\text{ meV}$) und der Si-OH-Streckschwingung 820 cm^{-1} ($101,7\text{ meV}$), die den beobachteten Verlusten an der (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche zugewiesen werden. Mit Hilfe der Infrarotabsorptionsspektroskopie wird von Struck et al. [165] die Si-OH-Streckschwingung bei 825 cm^{-1} und die Si-OH-Biegeschwingung bei 898 cm^{-1} aufgelöst. An der $c(2\times 2)$ -rekonstruierten, mit einer Monolage Kohlenstoff terminierten SiC(100)-Oberfläche findet man keine Adsorbatschwingungen nach einem Tag Restgasadsorption.

6.1.3 Zusammenfassung

In den Spektren der (2×1) - und der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der reinen SiC(100)-Oberfläche sind bei 35 K im Bereich von 200 bis 700 cm^{-1} Verluste erkennbar, die bei Raumtemperatur aufgrund der Verbreiterung des elastischen Peaks durch die Anregung des Plasmarons ω^- nicht vom Untergrund getrennt werden können und die nach Wasserstoffangeboten verschwinden. Diese Verluste liegen in der Nähe der Werte der auf die Oberflächenbrillouinzone projizierten akustischen Volumenphononen und werden daher zurückgefalteten akustischen Oberflächenphononen zugeordnet. Der Nachweis hierfür kann durch die Messung von Dispersionskurven dieser Verluste bei tiefen Temperaturen oder geeigneter Dotierung geführt werden.

6.2 Wasserstoffangebot an der SiC(100)-Oberfläche

Die Wasserstoffangebote sind bei Raumtemperatur an der hoch- und niedrigdotierten Probe durchgeführt worden, wobei die Messungen an der SiC(100)-Oberfläche der niedrigdotierten Probe bei tiefen Temperaturen erfolgen.

6.2.1 Wasserstoffangebot an SiC(100)-(2×1)

Nach der Präparation zeigt das Beugungsbild langsamer Elektronen eine klare (2×1)-Struktur in 2 Domänen, deren halbzahlige Reflexe nach einem Wasserstoffangebot von 40 L unscharf werden. Nach einem Angebot von 400 Langmuir wechselt das LEED-Bild der Oberfläche in eine (1×1)-Struktur.

Ergebnisse bei Raumtemperatur

In Abbildung 6.4 sind die Elektronenenergieverlustspektren mit einer Primärenergie von 7,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion und nach Wasserstoffangeboten von 1 bis 1000 L im Bereich des quasielastischen Peaks und für Verlustenergien von 1500 bis 3500 cm⁻¹ dargestellt. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks, der durch das Plasmaron ω^- verbreitert ist, zeigt für alle Angebote nur eine geringe Schwankung und beträgt etwa 70 cm⁻¹ (8,7 meV). Im Spektrum der reinen Oberfläche erkennt man den doppelten und dreifachen Verlust der Phononenverluststruktur¹ ω_{Phon} , der aus dem LO-Phonon der Verarmungsrandschicht ω^0 und dem Plasmaron ω^- besteht. Nach Wasserstoffangeboten nimmt die Intensität der beiden Vielfachverluste schrittweise ab, so daß bei 40 L die dreifache Anregung des optischen Oberflächenphonons nicht mehr beobachtet wird. Die Linienform des doppelten Phononenverlustes wird mit zunehmenden Wasserstoffangeboten im Vergleich zum quasielastischen Peak immer asymmetrischer, was auf einen zusätzlichen Verlust in der höher-energetischen Flanke hindeutet. Dieser Verlust wird ab Angeboten von 100 L andeutungsweise bei einer Verlustenergie von etwa 2142 cm⁻¹ (265,6 meV) sichtbar, was in Abbildung 6.5 verdeutlicht wird. Ebenso ist ein Verlust bei 2900±20 cm⁻¹ (359,6±2,5 meV) zu erkennen, dessen Intensität sich mit steigenden Wasserstoffangeboten vergrößert. Die Verschiebung der Zweifachanregung des optischen Oberflächenphonons $2 \cdot \omega_{Phon}$ zu höheren Verlustenergien legt nahe, daß es sich bei dem Verlust bei 2900 cm⁻¹ um den dreifachen Verlust des Phonons $3 \cdot \omega_{Phon}$ handelt. Die beobachtete Abnahme der Intensität der Vielfachanregungen der Phononen zeigt dagegen eindeutig, daß dieser Verlust durch eine andere Schwingung nach der Adsorption des Wasserstoffes verursacht wird.

Zur Auflösung der Verluste bei Raumtemperatur ist es notwendig, höhere Primärenergien zu verwenden, bei der das Plasmaron ω^- geringer angeregt wird. In Abbildung 6.5 werden die Spektren nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L für 2,5 eV und 80 eV Primärenergie verglichen. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks beträgt 138 cm⁻¹ (17,1 meV) bei 2,5 eV Primärenergie und 44 cm⁻¹ (5,5 meV) bei 80 eV. In den Spektren sieht man den Phononenverlust und seine zweifache Anregung. Die Verlustlinie bei 2142±8 cm⁻¹ (265,6±1,0 meV) ist für 2,5 eV nur als zusätzliche Flanke in der doppelten Anregung des Phononenverlustes zu erkennen, während sie für 80 eV als einzeln auflösbarer Peak erscheint. Der Verlust bei

¹Siehe auch Kapitel 5.

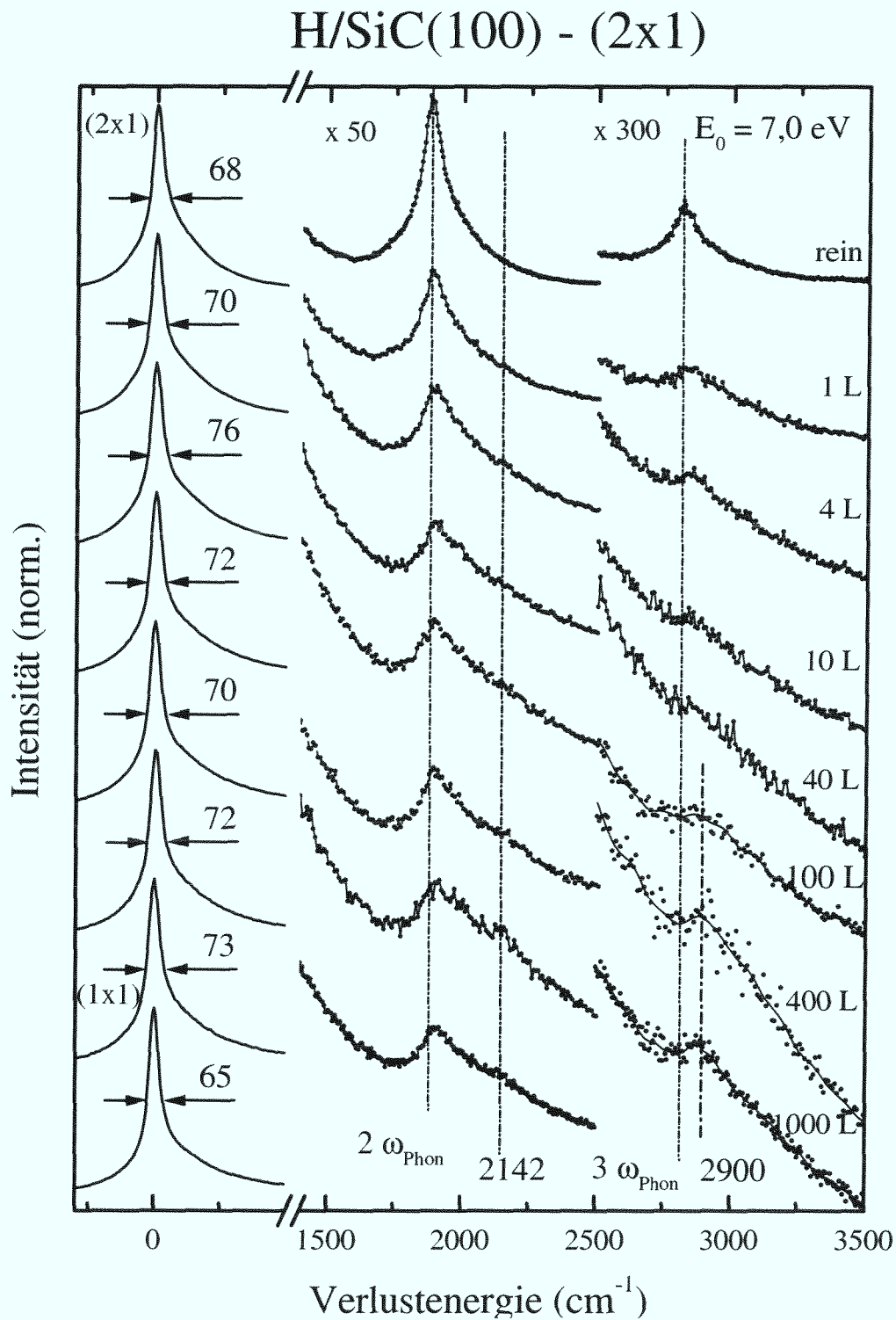


Abbildung 6.4: HREELS-Spektren der Primärenergie von 7,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit (2×1)-Rekonstruktion der hochdotierten Probe und nach Wasserstoffangebot von 1 L bis 1000 L bei Raumtemperatur. Die Spektren sind 50fach und 300fach im Bereich von 1500 bis 3500 cm^{-1} verstärkt worden.

2920 cm^{-1} besitzt ebenfalls nur eine geringe Intensität und kann aufgrund der Kombination der Schwingung mit dem Plasmaron nur als kleines Maximum in der vom 2. Phononenverlust

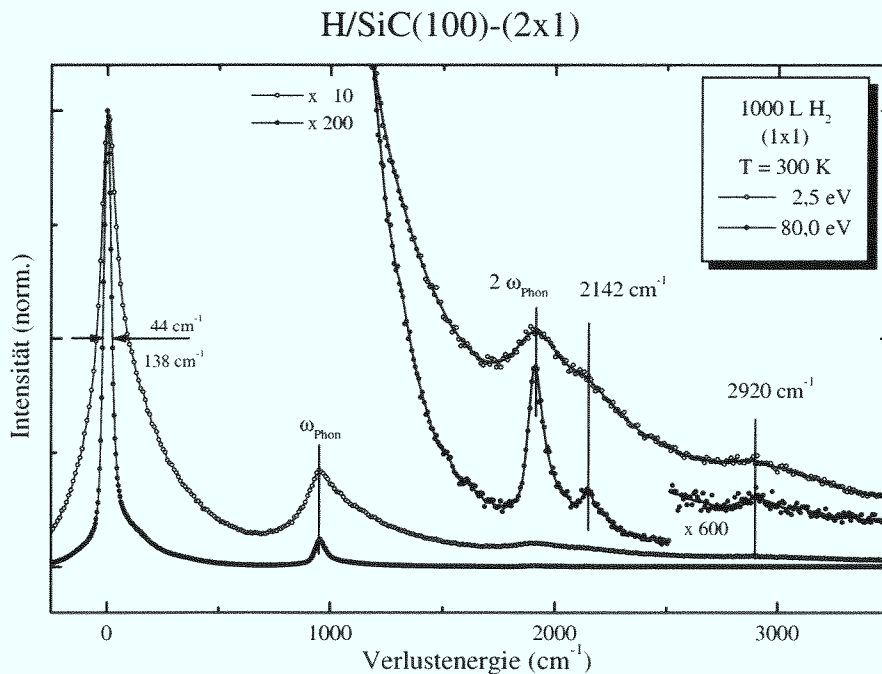


Abbildung 6.5: HREELS-Spektren nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L mit Primärenergien von 2,5 eV ($\circ$) und 80 eV ($\bullet$) bei Raumtemperatur. Die Spektren sind im Bereich der Verlustenergien der Schwingungen mit dem Faktor 10 (2,5 eV) bzw. 200 (80 eV) verstärkt.

geprägten Flanke gefunden werden.

Ergebnisse bei tiefen Temperaturen

Aufgrund der großen Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks und der daraus folgenden, schlechten Auflösbarkeit der Schwingungen ergibt sich die zwingende Forderung nach einer Reduzierung der freien Elektronenkonzentration, um die SiH-Schwingung auch bei niedrigen Primärenergien messen zu können. Durch die Verwendung der niedrigdotierten Probe und die Senkung der Temperatur erfolgt eine sichere „Ausfrierung“ der Elektronen. An der SiC(100)-Oberfläche mit (2 $\times$ 1)-Rekonstruktion in 2 Domänen sind nach der Präparation Wasserstoffangebote bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Die Vermessung erfolgt nach dem Einkühlen bei 35 K Probentemperatur.

In Abbildung 6.6 sind die HREELS-Spektren für 2,5 eV für die reine Oberfläche (a) und nach Wasserstoffangeboten von 40 (b) und 400 L (c) bei einer Temperatur von 35 K dargestellt. Die quasielastischen Peaks in den Spektren bei 35 K haben Halbwertsbreiten von 40 cm $^{-1}$ (5,0 meV) für die reine Oberfläche, 50 cm $^{-1}$ (6,2 meV) nach 40 L und 55 cm $^{-1}$ nach 400 L Wasserstoffangebot, die gegenüber dem Raumtemperaturwert von 138 cm $^{-1}$ wesentlich verringert ist. Im Spektrum der reinen Oberfläche sind für Verlustenergien von 1896 cm $^{-1}$ (235,0 meV) die zweifache und 2868 cm $^{-1}$ (355,6 meV) die dreifache Anregung des optischen Oberflächen- oder Fuchs-Kliwer-Phonons zu erkennen. Nach einem Angebot von 40 L Wasserstoff erhält man im Spektrum einen zusätzlichen Verlustpeak bei 2142 cm $^{-1}$ (265,6 meV). Es sind bereits die ersten Anzeichen für die Bildung einer Verluststruktur mit einer Energie

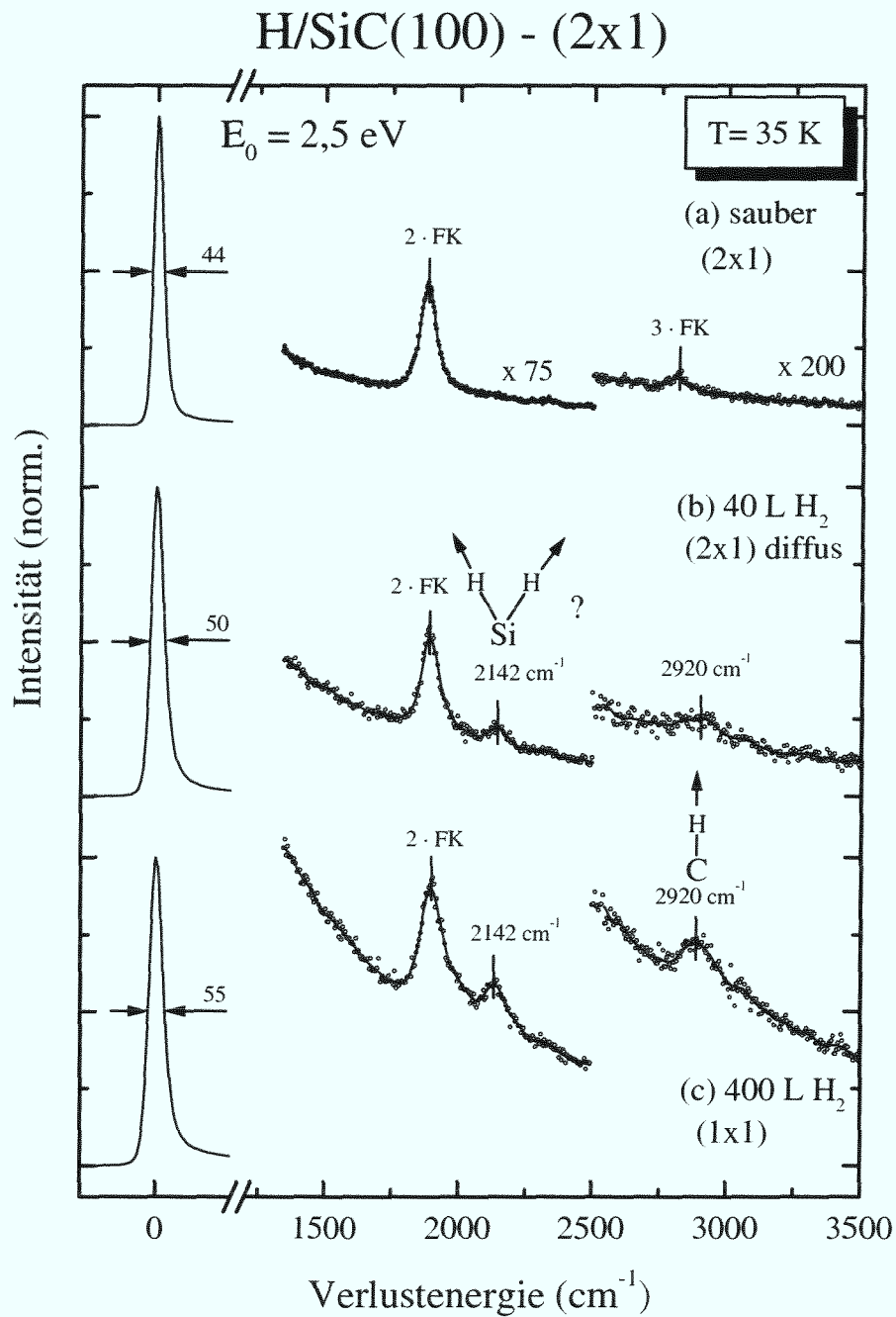


Abbildung 6.6: HREELS-Spektren für eine Primärenergie von 2,5 eV bei einer Temperatur von 35 K der reinen (2×1)-rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche (a), nach Wasserstoffangebot von 40 L (b) und 400 L (c). Das Wasserstoffangebot ist bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

von 2920 cm^{-1} (362,0 meV) zu erkennen. Nach einem Wasserstoffangebot von 400 L wird eine leichte Zunahme der Intensität der Verluststruktur bei 2142 cm^{-1} und eine starke Zunahme der Intensität des Verlustes bei 2920 cm^{-1} beobachtet.

Diskussion

In Tabelle 6.1 sind die Frequenzen für SiH-Komplexe, die die gleiche Symmetrie wie mögliche Adsorbate an der (2×1) -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche zeigen, für Moleküle und Si(100)-Oberflächen zusammengefaßt. Die Frequenzen der SiH_x-Streckschwingung ($x = 1, 2$) liegen im Bereich von 2090 cm^{-1} bis 2282 cm^{-1} . Aufgrund dieser Werte und der Oberflächenstruktur der (2×1) -Rekonstruktion² aus Rechnungen [146] und RTM-Messungen [164] kann dem beobachteten Verlust bei 2142 cm^{-1} in den HREELS-Spektren die Streckschwingung eines Mono- oder Dihydrides zugeordnet werden. Die Frequenzen der SiH_x-Streckschwingung ($x = 1..3$) der Si(100)-Oberfläche, die aus Experimenten mit Infrarotspektroskopie [22, 21] und mit HREELS [166, 180, 171] ermittelt worden sind, nehmen mit der Anzahl der an Silizium gebundenen Wasserstoffatome von 2090 cm^{-1} (1H) über 2095 cm^{-1} (2H) bis auf 2131 cm^{-1} (3H) zu. Die Schwingungsfrequenzen des Wasserstoffes an der Si(100)-Oberfläche liegen unterhalb des Wertes von SiC(100)- (2×1) . Die mit Infrarotabsorptionsspektroskopie [115] bestimmten Frequenzen der Wasserstoffstreckschwingung von 2182 cm^{-1} für Silan-d₃ (SiHD₃) und 2189 cm^{-1} für Silan-d₂ (SiH₂D₂) sind größer als an der SiC(100)-Oberfläche. Die Differenz zwischen den Schwingungsfrequenzen des Mono- und Dihydrides ist sowohl im Fall der Si(100)-Oberfläche als auch für die Silane sehr gering, während die Differenz aufgrund unterschiedlicher Bindungspartner größer ausfällt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz der SiH_x-Streckschwingung ($x = 1, 2$) von den Bindungspartnern sind im Diagramm 6.7 die Werte für verschiedene Silizium-Wasserstoff-Verbindungen aufgetragen. Neben den Verbindungen in Tabelle 6.1 findet man die Energien der SiH-Streckschwingung der partiell oxidierten Si(100)-Oberfläche [151] und der unterschiedlichen Rekonstruktion der (0001)-Oberfläche von hexagonalem SiC [162]. Außerdem sind die Paulingschen Elektronegativitäten der Bindungspartner aufgeführt. Silizium hat mit 1,9 den niedrigsten Wert, weshalb die Streckschwingung des Mono- und Dihydrides der Si(100)-Oberfläche am unteren Ende der Skala zu finden ist. Für die (0001)-Oberfläche von hexagonalem SiC beträgt die Energie der SiH-Streckschwingung 2100 cm^{-1} (260,4 meV) für die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion und 2114 cm^{-1} (262,1 meV) für die (3×3) -Rekonstruktion [162]. Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ist mit $4/3$ Monolage (Ml) und die (3×3) mit $22/9$ Ml Silizium terminiert, d.h. die oberste Submonolage Silizium ist an Siliziumatome auf Kohlenstoff gebunden, was die Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu höheren Energien verursacht. Darauf folgt der Wert von 2113 cm^{-1} (262 meV) für eine partiell oxidierte Si(100)-Oberfläche (O-Si-H) [151], an der das Wasserstoffatom an ein Siliziumatom gebunden ist, was in den rückwärtigen Bindungen („backbonds“) neben einem Siliziumatom auch ein Sauerstoffatom mit der Elektronegativität von 3,44 besitzt. Die Schwingungsfrequenz des Mono- bzw. Dihydrides an SiC(100)- (2×1) , für das die Siliziumatome in der obersten Monolage an zwei Kohlenstoffatome der Elektronegativität 2,5 gebunden sind, schließt sich mit 2142 cm^{-1} an. Mit zunehmender Anzahl der Sauerstoffatome in den Bindungen des Siliziumatoms der obersten Monolage zum Si(100)-Substrat steigt die Frequenz der SiH-Streckschwingung. Die mit HREELS [151] ermittelten Schwingungsfrequenzen lauten 2250 cm^{-1} (279 meV) für 2O-Si-H und 2283 cm^{-1} (283 meV) für 3O-Si-H. Allgemein läßt sich die Tendenz beobachten, daß mit Zunahme der Paulingschen Elektronegativität aller Bindungspartner sich die Verlust-

²Vergleiche auch die Modelle in Abbildung 4.3 in Kapitel 4.

Si-H-Komplex	Symmetrie	Repräsentation	Bezeichnung	Frequenz (cm^{-1})
Silane-d ₃ (SiHD ₃)[115]	C_S	A ₁	SiH Streck	2182
		E	SiH Biege	851
Silane-d ₂ (SiH ₂ D ₂) [115]	C_{2V}	A ₁	SiH ₂ s-Streck	2189
			Scheren	944
		B ₁	a-Streck	2183
			Pendel	743
		B ₂	Wiege	862
Infrarot (MIR) Si(100) 2×1:H [21]	C_S	A ₁	SiH s-Streck	2087
		B ₁	a-Streck	2099
Si(100) 1×1:2H [22]	C_{2V}	A ₁	SiH ₂ s-Streck	2091.3
		B ₁	a-Streck	2103.8
Si(100) 1×1:3H [22]	C_{3V}	A ₁	SiH ₃ s-Streck	2139
			SiH ₃ a-Streck	2129
EELS Si(100) 2×1:H	C_S	A ₁	SiH Streck	2100[166]
				2090 (s-2085,a-2100)[171]
		A ₁	SiH Biege	635[166]
				621[171]
Si(100) 1×1:2H	C_{2V}	A ₁	SiH ₂ Streck	2120[166]
				2095[171]
		A ₁	Scheren	915[166]
				907[171]
		B ₁	Pendel	485[166]
				487[171]
		B ₂	Wiege	650[166]
				658[171]
Si(100) 1×1:3H	C_{3V}	A ₁	SiH ₃ s-Streck	2131.2142[171]
		A ₁	Deformation	858 [171]

Tabelle 6.1: Schwingungsfrequenzen von SiH_x-Komplexen ($x = 1..3$). Es sind nur Frequenzen der Schwingungen aufgeführt, die durch EELS in Dipol- oder Stoßstreuung angeregt werden können.

energie der Si-H-Streckschwingung zu höheren Werten verschiebt, was bereits von Schaefer et al. [151] festgestellt worden ist.

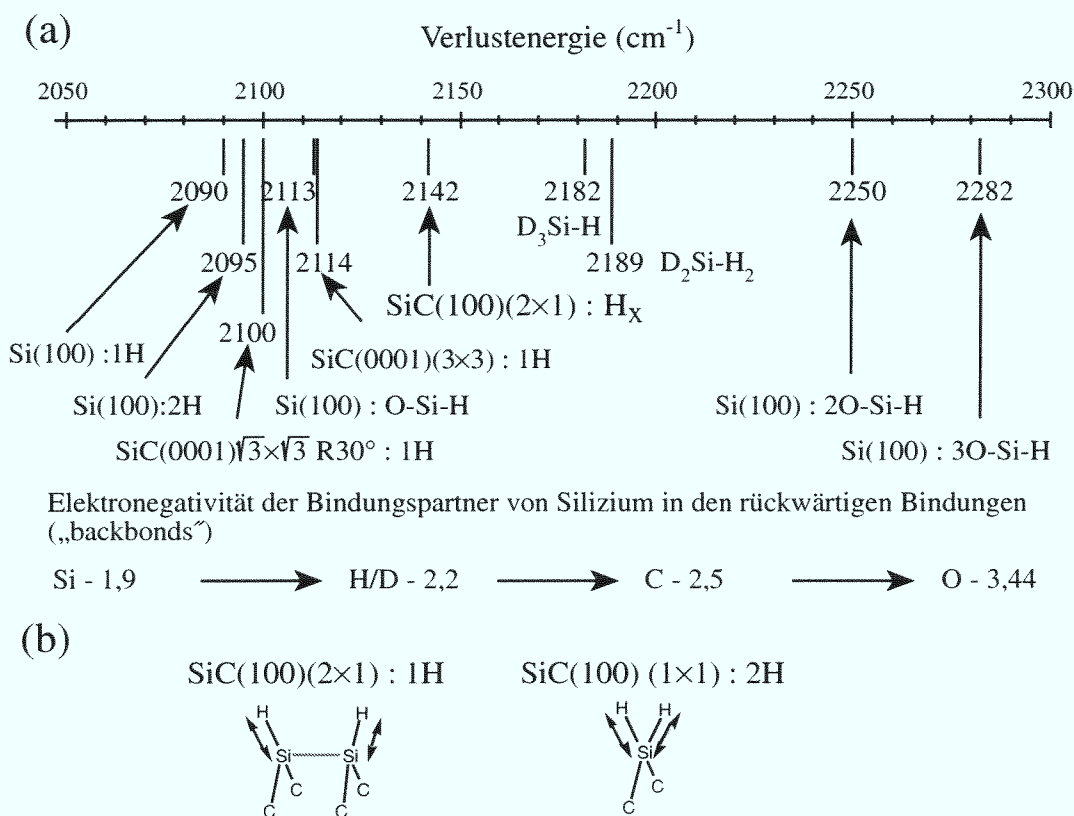


Abbildung 6.7: Diagramm (a) der Schwingungsfrequenzen der SiH-Streckschwingung für verschiedene Bindungspartner und Modelle (b) für die SiH_x-Streckschwingung ($x = 1..2$) der Si-terminierten SiC(100)-Oberfläche.

Aus der Struktur der Si-terminierten SiC(100)-Oberfläche³ und den Auswahlregeln für die Dipolstreuung⁴, welche ebenso für Halbleiteroberflächen mit hohem $\epsilon(0)$ (SiC-9,72) [70] gültig sind, folgen 2 totalsymmetrische Schwingungsmoden des adsorbierten Wasserstoffes für die C_{2v} und die C_s -Symmetrie. Diese sind für das Monohydrid bei niedrigen Bedeckungen die symmetrische Streckschwingung und die Biegeschwingung und für das Dihydrid bei hohen Bedeckungen die symmetrische Streck- und die Scherenschwingung. Das dynamische Dipolmoment der Wasserstoffschwingungen ist sehr gering [42], so daß die Intensität der Moden in der Dipolstreuung im Vergleich zu den optischen Phononen und den Plasmonen wesentlich geringer ist. Die weiteren Moden, die nicht zur A_1 -Repräsentation der Symmetriegruppe gehören, können nur infolge von Stoß- bzw. Resonanzstreuung beobachtet werden. Aufgrund des hohen Untergrundes in den Spektren, der bei tiefen Temperaturen durch die Anregung des optischen Oberflächenphonons und seiner Vielfachverluste und bei hohen Temperaturen zusätzlich durch die Verbreiterung des elastischen Peaks durch das Plasmaron ω^- verursacht wird, ist es nicht möglich, außer der Si-H-Streckschwingung eine der weiteren, totalsymmetrischen Moden zu detektieren. Aufgrund der Änderungen im Elektronenbeugungsbild von der (2×1)- zur (1×1)-Struktur wird angenommen, daß es sich bis zu Angeboten von 40 L um ein Monohydrid und für höhere Bedeckungen um ein Dihydrid handelt. Sollte die ge-

³Die Modelle der (2×1)-Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche werden in Abbildung 4.3 beschrieben.

⁴Siehe auch Abschnitt 2.4.

ringe Aufspaltung der Frequenzen der SiH-Streckschwingung des Mono- und Dihydrides der Si(100)-Oberfläche auf die Si-terminierte SiC(100)-Oberfläche übertragbar sein, so können diese Differenzen bedingt durch den Untergrund aufgrund des optischen Oberflächenphonons, die begrenzte Spektrometerauflösung und die Verbreiterung durch die Plasmaronen nicht beobachtet werden. Auf der (0001)-Oberfläche von hexagonalem SiC ist Tautz et al. [162] die Detektion der SiH-Biegeschwingung bei 620 cm^{-1} ($76,9\text{ meV}$) gelungen.

Die Verluststruktur bei 2920 cm^{-1} , die ab etwa 40 L Wasserstoffangebot erstmalig beobachtet wird, kann der CH-Streckschwingung zugeordnet werden. Die Frequenzen der CH_x -Schwingungen ($x = 1, 2$), die im nachfolgenden Teil dieses Kapitels in Tabelle 6.2 zu finden sind, liegen im Bereich von 2885 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} . Das Auftreten dieser Schwingung kann durch einen beginnenden Ätzprozeß des Siliziums durch den Wasserstoff gedeutet werden. Bei hohen Begasungen mit Wasserstoff ($> 40\text{ L}$) sind in der Kammer CH_x -Moleküle ($x = 1 \dots 4$) nachweisbar, so daß die Adsorption von CH_x -Komplexen als Ursache der CH-Streckschwingung nicht ausgeschlossen werden kann. Es ist aber ebenso möglich, daß der atomare Wasserstoff an bereits vorhandenen Defekten wie z.B. an zusätzlichen Kohlenstoffatomen oder fehlenden Siliziumatomen der SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion adsorbiert. In den Rastertunnelmikroskopieuntersuchungen von Soukiassian et al. [164, 6] findet man an der $c(4 \times 2)/(2 \times 1)$ eine hohe Anzahl von punktuellen Defekten, für die Kohlenstoffatome oder fehlende Siliziumatome als Ursache in Frage kommen. Diese Defekte erklären ebenfalls die Entwicklung der Bandverbiegung und der Ionisationsenergie, welche in Kapitel 5 betrachtet worden sind.

Zusammenfassung

An der Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion ist nach Wasserstoffangeboten von 40 L bei 2142 cm^{-1} ein zusätzlicher Verlust beobachtet worden, der der SiH_x -Streckschwingung ($x = 1, 2$) zugewiesen wird. Aufgrund der Änderung des LEED-Bildes von der (2×1) - zur (1×1) -Struktur wird angenommen, daß es sich für niedrige Angebote um ein Monohydrid und für hohe Angebote um ein Dihydrid handelt. Außerdem kann bei 2920 cm^{-1} die CH-Streckschwingung beobachtet werden, deren Intensität mit steigenden Wasserstoffangeboten wächst. Als Ursache für diese Schwingung werden Ätzprozesse bei höheren Wasserstoffangeboten vermutet, wobei bereits vorhandene Defekte und adsorbierte CH-Moleküle nicht auszuschließen sind. Um den Einfluß der mit dem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesenen CH_x -Komponenten ($x = 1..4$) in der UHV-Kammer zu reduzieren, sind Messungen mit einer verbesserten Wasserstoffquelle notwendig, durch die der Druck selbst bei hohen Angeboten von atomarem Wasserstoff nur geringfügig erhöht wird. Eine solche Quelle ist im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des FZ Jülich vor kurzem entwickelt worden und kann auch für Messungen mit Desorptionsspektroskopie zum Nachweis der Ätzprozesse verwendet werden.

6.2.2 Wasserstoffangebot an SiC(100)- $c(2 \times 2)$

Ergebnisse für Raumtemperatur

In der Abbildung 6.8 sind die Elektronenenergieverlustspektren für die reine SiC(100)-Oberfläche

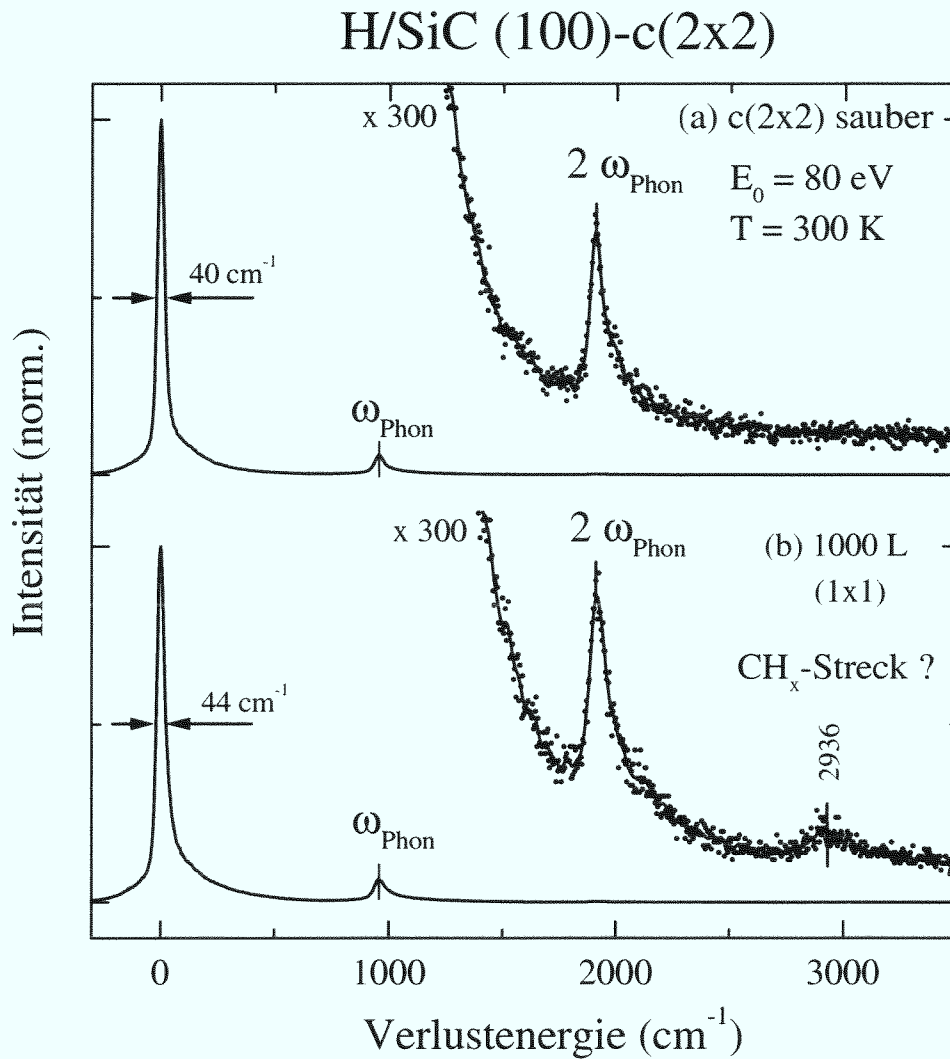


Abbildung 6.8: HREELS-Spektren für 80 eV Primärenergie der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion und nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L mit (1×1)-Struktur bei Raumtemperatur.

mit c(2×2)-Rekonstruktion (a) und nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L (b) mit (1×1)-Struktur für eine Primärenergie von 80 eV zu erkennen. Die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks beträgt 40 cm^{-1} (5,0 meV) für die reine Oberfläche und 44 cm^{-1} (5,5 meV) für die wasserstoffbedeckte Oberfläche. In den Spektren sind der Phononenverlust ω_{Phon} bei 956 cm^{-1} (118,5 meV), dessen Struktur im vorigen Kapitel geklärt worden ist, und seine zweifache Anregung zu sehen. Bei 2925 cm^{-1} (362,7 meV) befindet sich eine weitere Verluststruktur, die ab Wasserstoffangeboten von 100 L sichtbar wird. Dieser Verlust wird nicht von der dreifachen Anregung der Phononenstruktur verursacht, die bei einer Verlustenergie von etwa 2868 cm^{-1} (355,6 meV) liegen müsste. In den Untersuchungen bei tiefen Temperaturen ergibt sich, daß dieser Peak aus 2 Verlustlinien besteht.

Aufgrund der hohen Verlustenergie von 2925 cm^{-1} ist es möglich, diesen Peak auch bei niedrigen Primärenergien nachzuweisen, da der durch die Anregung von Plasmaronen und optischen Phononen verursachte Untergrund klein ist. Die hochaufgelösten Elektronenener-

gieverlustspektren von SiC(100)-c(2×2) sind für eine Primärenergie von 5 eV in der Abbildung 6.9 für die reine Oberfläche und nach Wasserstoffangeboten von 10 bis 1000 L dargestellt. Es sind nur der elastische Peak und der um den Faktor 100 verstärkte Bereich von

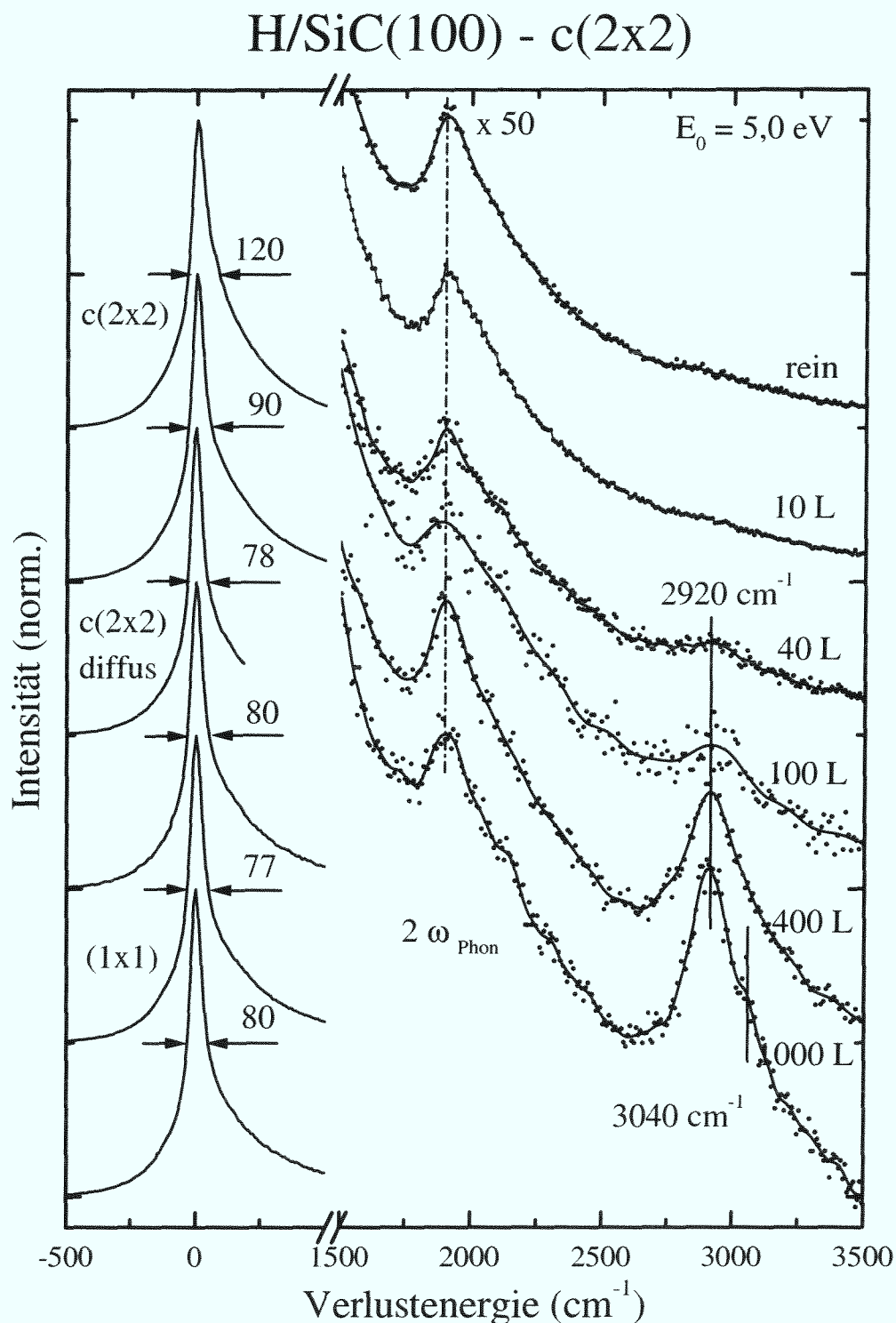


Abbildung 6.9: HREELS-Spektren für eine Primärenergie von 5,0 eV der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion und nach Wasserstoffangeboten bis 1000 L bei Raumtemperatur.

1500 bis 3500 cm^{-1} Verlustenergie abgebildet. Bei etwa 1910 cm^{-1} ist der zweifache Phononenverlust $2\omega_{Phon}$ sichtbar. Nach einem Wasserstoffangebot von 40 L wird der Verlust bei $2920\pm 20\text{ cm}^{-1}$ ($362,0\pm 2,5\text{ meV}$) beobachtet, dessen Intensität mit steigenden Angeboten zunimmt. Nach einem Wasserstoffangebot von 1000 L erkennt man die Verschiebung des Verlustes auf $2900\pm 20\text{ cm}^{-1}$ ($359,6\pm 2,5\text{ meV}$), in dessen Schulter bei $3040\pm 40\text{ cm}^{-1}$ ($377,3\pm 5,0\text{ meV}$) ein weiterer Verlustpeak auftaucht, der an der Grenze der Nachweisbarkeit für die Messungen bei Raumtemperatur liegt. Auf diese Verlustlinie wird im nächsten Abschnitt in den Tieftemperaturmessungen genauer eingegangen, da sie aufgrund der niedrigeren Halbwertsbreite des elastischen Peaks aufgelöst wird.

Nach Abzug eines exponentiellen Untergrundes der Form $y = a \cdot b^x$ wird die integrierte Intensität, d.h. die Fläche des Peaks, für den Verlust mit einer Energie von 2925 cm^{-1} bestimmt und in Abhängigkeit vom Wasserstoffangebot in Diagramm 6.10 abgebildet. Von etwa 100 L,

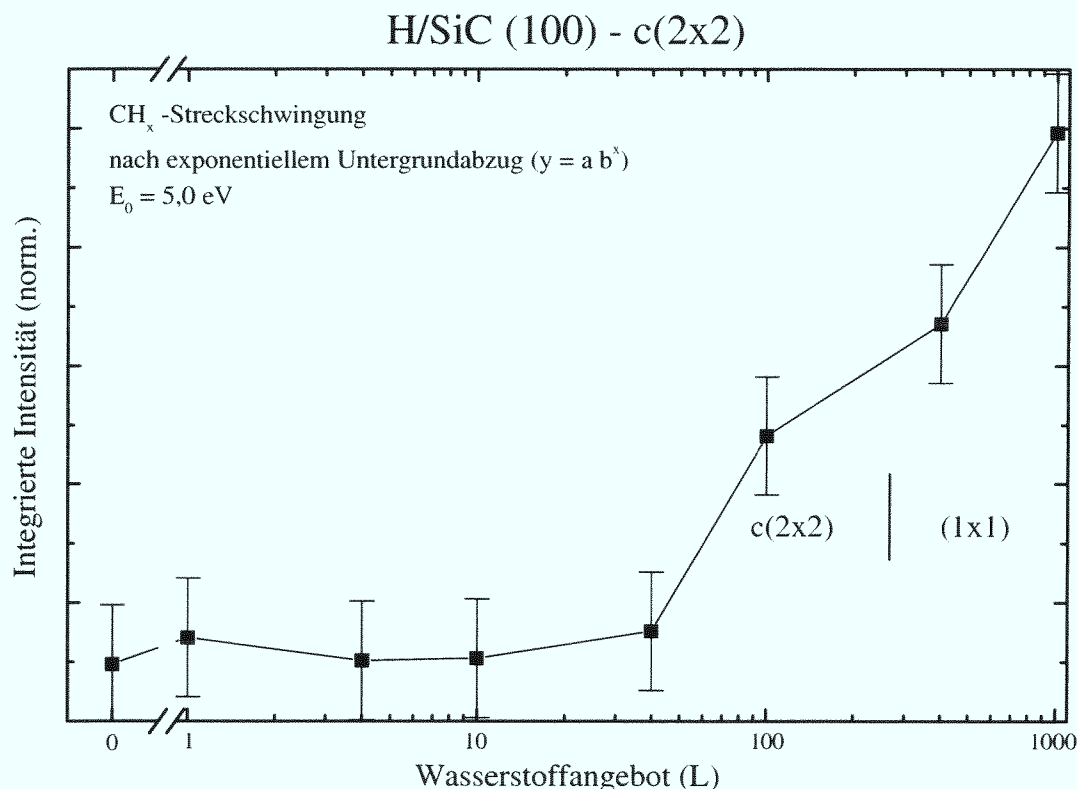


Abbildung 6.10: Integrierte Intensität (Peakfläche) des Verlustes bei 2925 cm^{-1} nach exponentiellem Untergrundabzug als Funktion des Wasserstoffangebotes.

für die der Verlust zum ersten Mal sichtbar wird, bis 1000 L Wasserstoffangebot nimmt die relative Intensität des Verlustes zu. Für geringere Angebote ist die Intensität aufgrund des Untergrundabzuges und der Streuung der Einzelpunkte der Messung größer Null.

Ergebnisse bei tiefen Temperaturen

In der Abbildung 6.11 sind die Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie bei einer Primärenergie von $2,5\text{ eV}$ für die reine SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion (a) und nach Wasserstoffangeboten von 40 L (b) und 400 L (c) zu erkennen.

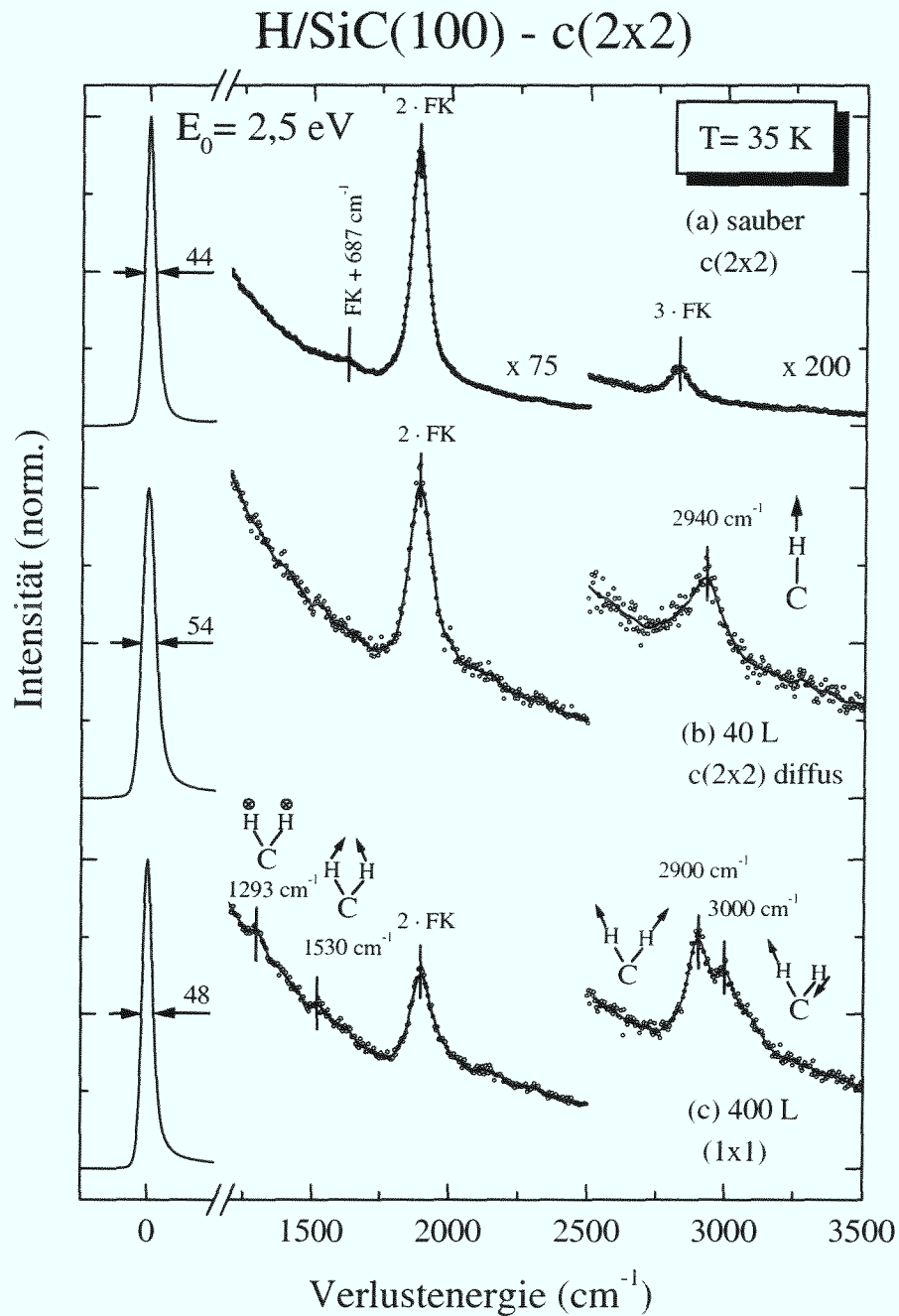


Abbildung 6.11: HREELS-Spektren für eine Primärenergie von 2,5 eV bei 35 K der reinen SiC(100)-Oberfläche mit $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (a) und nach Wasserstoffangeboten von 40 L (b) und 400 L (c). Die Wasserstoffangebote erfolgten bei Raumtemperatur.

Die Spektren sind nur in den für die Schwingungen relevanten Verlustenergiebereichen von 1250 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} mit Verstärkungsfaktoren von 75 und 200 dargestellt. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks beträgt 44 cm^{-1} ($5,5 \text{ meV}$) für die reine Oberfläche, 54 cm^{-1} ($6,7 \text{ meV}$) nach einem Wasserstoffangebot von 40 L und 48 cm^{-1} ($6,0 \text{ meV}$) nach 400 L Wasserstoff. Im Spektrum der reinen Oberfläche sind die zweifache und dreifache Anregung des Fuchs-Kliwer-Phonons und der Kombinationsverlust aus Fuchs-Kliwer-Phonon und dem

Verlust bei 687 cm^{-1} ($85,2\text{ meV}$)⁵ sichtbar. Nach dem Angebot von 40 L Wasserstoff verschwindet der Kombinationsverlust, und die Intensität der Mehrfachanregungen des Fuchs-Kliwer-Phonons nimmt ab. Zusätzlich erkennt man bei einer Verlustenergie von 2940 cm^{-1} ($364,5\text{ meV}$) einen Peak, der bei $2925\pm 15\text{ cm}^{-1}$ in den Spektren bei Raumtemperatur zu finden ist. Nach einem Wasserstoffangebot von 400 L sind Verlustlinien bei $2900\pm 4\text{ cm}^{-1}$ ($359,6\pm 0,5\text{ meV}$) und $3000\pm 4\text{ cm}^{-1}$ ($372,0\pm 0,5\text{ meV}$) sichtbar, die in den Spektren⁶ der SiC(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur nach Wasserstoffangeboten von 1000 L bei Verlustenergien von $2900\pm 15\text{ cm}^{-1}$ und $3940\pm 40\text{ cm}^{-1}$ zu finden sind. Weitere Peaks können auch bei Verlustenergien von $1293\pm 8\text{ cm}^{-1}$ ($160,3\pm 1,0\text{ meV}$) und $1530\pm 8\text{ cm}^{-1}$ ($189,7\pm 1,0\text{ meV}$) beobachtet werden, die auch den Spektren für Primärenergien von 4 bis 15 eV erkennbar sind. Diese sind bei Raumtemperatur vom Untergrund nicht zu trennen.

Diskussion

Für Wasserstoffangebote bis 100 L ist in den Spektren bei Raumtemperatur und 35 K eine Schwingung bei 2920 cm^{-1} meßbar, während nach höheren Angeboten zwei Schwingungen bei 2900 und 3000 cm^{-1} aufgrund der geringen Halbwertsbreite des elastischen Peaks bei tiefen Temperaturen aufgelöst werden. Um die gefundenen Frequenzen zuordnen zu können, sind in Tabelle 6.2 die Schwingungsfrequenzen für vergleichbare Kohlenwasserstoffkomplexe zusammengefaßt. Die in der Tabelle aufgeführten Frequenzen deuten darauf hin, daß es sich bei den Verlusten im Bereich von 2900 bis 3000 cm^{-1} um CH_x -Streckschwingungen ($x = 1, 2$) handelt. Die Differenz in den beobachteten Verlustenergien bei 40 und 400 L Wasserstoffangebot (Abb. 6.9) deutet auf eine Änderung in der Bindung des Kohlenstoffes und eine Geometrieänderung hin, da dies auch mit der Änderung des LEED-Bildes von der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion zur (1×1) -Struktur zusammenfällt. Daher müssen wir die Angebote bis 40 L Wasserstoff und höhere Angebote getrennt diskutieren.

Mit Hilfe der im Kapitel 4 vorgestellten Modelle für die $c(2\times 2)$ -rekonstruierte SiC(100)-Oberfläche, die sich durch die Hybridisierung der Bindungorbitale des Kohlenstoffes innerhalb des Dimers unterscheiden, können die Adsorptionsplätze des Wasserstoffes bestimmt werden. Das Modell mit gestaffelten Dimeren weist eine sp_2 , das Modell der C-Dimere in Si-Brücken eine sp -Hybridisierung auf. Aufgrund der Untersuchungen mit SEXAFS, LEED-IV und theoretischen Rechnungen [146, 81, 141, 104] wird die Modellvorstellung mit Ausbildung von C-Dimeren in Si-Brückenpositionen bevorzugt, die in Abbildung 6.12 (a) dargestellt ist. Die Kohlenstoffatome haben im Dimer einen Bindungsabstand von $1,22\text{ Å}$, der einer Dreifachbindung der beiden Kohlenstoffatome mit sp -Hybridisierung entspricht. Nach der Adsorption von einem Wasserstoffatom vergrößert sich der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffatomen auf $1,584\text{ Å}$ nach Rechnungen von Craig und Smith [30] mit der SLAB-MINDO-Methode bzw. auf $1,32\text{ Å}$ nach Dichtefunktional-Clusterrechnungen von Dyson [43], was der Umwandlung der Bindungorbitale in sp_2 -Hybride entspricht. Dieses Monohydrid, das in Abbildung 6.12 (b) zu erkennen ist, hat aufgrund der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion des Substrates C_{2v} -Symmetrie, für die 2 totalsymmetrische Moden, die symmetrische Streckschwingung und die symmetrische Scherenschwingung, existieren. Die auf Diamant beobachteten Verlustenergien der CH-

⁵Die „zurückgefalteten“ akustischen Phononen werden im 1. Abschnitt dieses Kapitels behandelt.

⁶Siehe Abbildung 6.9.

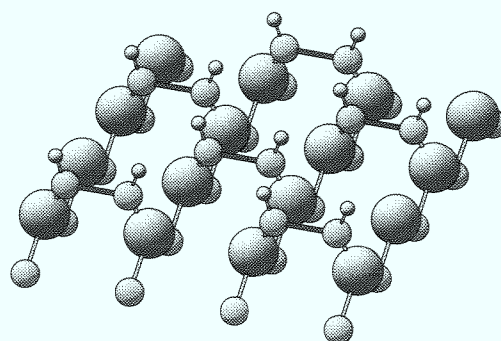
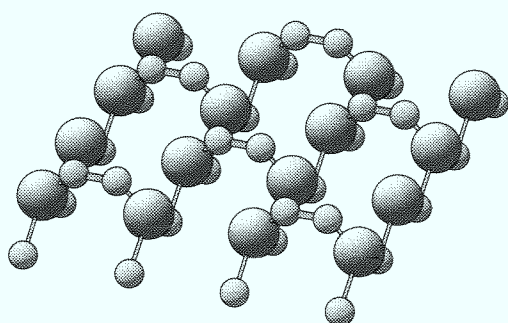
CH-Komplex	Symmetrie	Repräsentation	Bezeichnung	Frequenz (cm^{-1})
Methan- d_3 (CHD_3)[50, 15, 185]	C_S	A_1	CH-Streck	2993
		E	CH-Biege	1291
Methan- d_2 (CH_2D_2) [50, 15, 185]	C_{2V}	A_1	CH_2 s-Streck	2974
			Scheren	1436
		B_1	a-Streck	2990
			Pendel	875
Theorie C(100) $2 \times 1:\text{H}$ [197, 4]	C_{2V}	A_1	CH s-Streck	2885
		A_1	CH Biege	1000–1250
EELS-Ergebnisse C(100) $2 \times 1:\text{H}$	C_{2V}	A_1	CH Streck	2915[177, 176]
				2928[3]
			CH Biege	1250, 1000-1450
C(100) $1 \times 1:2\text{H}$ [102]	C_{2V}	A_1	CH_2 Streck	2915
			CH_2 Scheren	1235
$\text{HC}\equiv\text{CH}/\text{Si}(100)$	C_S	A'	CH-Streck	2980[65]
				3000[192]
		A'	a CH-Biege	1240
		A'	s CH-Biege	1065
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2/\text{Si}(100)$ [66]	C_{2V}	A_1	CH_2 -Streck	2928
		A_1	CH_2 -Scheren	1416
- CH_3 [70]	C_{3V}	A_1	CH_3 s-Streck	≈ 2908
			s-Deformation	≈ 1351
		E	Streck	≈ 3000
			Deformation	≈ 1445
		C_3	Torsion	≈ 1029

Tabelle 6.2: Schwingungsfrequenzen von CH_x -Komplexen ($x = 1..3$). Bis auf die Torsionsschwingung des Trihydrides sind nur Frequenzen gesammelt, die durch inelastische Dipol-, Resonanz- oder Stoßstreuung von Elektronen angeregt werden können.

Streckschwingung des Monohydrids betragen 2928 cm^{-1} von Aizawa et al. [3] und 2915 cm^{-1} von Thoms et al. [177]. Der Verlust bei 2940 cm^{-1} wird der CH-Streckschwingung im C-Dimer zugeordnet. Die Biegeschwingung (C_S) oder Scherenschwingung (C_{2V}), die für Diamant an

(a) SiC(100) - c(2×2)

(b) SiC(100) - c(2×2) : 1H

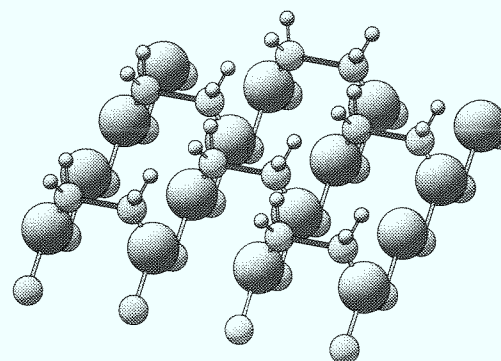
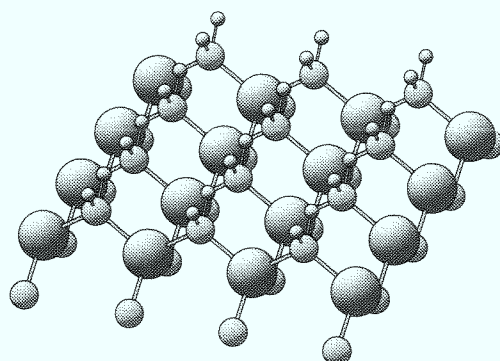


Wasserstoff

Kohlenstoff

(c) SiC(100) - (1×1) : 2H

(d) SiC(100) - c(2×2) : 2H



Silizium

Abbildung 6.12: Modellstrukturen der reinen SiC(100)-Oberfläche mit c(2×2)-Rekonstruktion (a) und nach Bildung eines Monohydrides (b) unter Beibehaltung der Rekonstruktion nach Rechnungen von Dyson und Craig [43, 30] und nach Bildung eines Dihydrides (c) und Relaxation der Kohlenstoffatome in ihre Volumenposition. Ein Modell für ein Dihydrid unter Erhaltung der c(2×2)-Rekonstruktion ist unter (d) abgebildet.

ein Phonon koppelt und deshalb eine Bande zwischen 1000 und 1450 cm^{-1} erzeugt, kann nicht beobachtet werden. Für die Modellstruktur des Monohydrides spricht auch die Erhaltung der c(2×2)-Rekonstruktion in den Beobachtungen mit der Beugung langsamer Elektronen. Daneben ist auch das Modell der gestaffelten C-Dimere mit adsorbiertem Wasserstoff [30, 43] berechnet worden, das energetisch jedoch um 0.56 eV ungünstiger ist.

Durch die Adsorption eines weiteren Wasserstoffatoms pro Kohlenstoffatom nach höheren Angeboten bildet sich ein Dihydrid, dessen Modell in Abbildung 6.12 (c) zu erkennen ist. Dieses Modell, das durch den Platzwechsel der C-Atome in die Volumenposition hervorgerufen wird, korrespondiert mit der Änderung des LEED-Bildes von der c(2×2) in eine (1×1)-Struktur. Dabei wandelt sich die sp_2 -Hybridisierung der Bindungorbitale von Kohlenstoff in eine sp_3 -Hybridisierung. Die 4 beobachteten Moden könnten der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei 2900 cm^{-1} , der antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei 3000 cm^{-1} , der CH_2 -Scherenschwingung bei 1514 cm^{-1} und der CH_2 -Wedelschwingung bei 1231 cm^{-1} zugewiesen werden. Messungen an C(100)-Oberflächen von Thoms et al. [176] ergeben, daß die Wasserstoff-Substratatom-Schwingungen mit Stoßstreuung angeregt werden, und damit auch Moden, die nicht zur A_1 -Repräsentation gehören wie z.B. die asymmetrische Streckschwingung und die Wedelschwingung, beobachtet werden können.

Eine weitere Möglichkeit für die Zuweisung der beobachteten 4 Moden für höhere Wasserstoffangebote folgt aus dem Modell (d) in Abbildung 6.12, welches auch für adsorbiertes Ethen (C_2H_4) auf Si(100)-Oberflächen bekannt ist. Dagegen spricht jedoch die Veränderung des LEED-Bildes in eine (1×1) -Struktur. Es kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, daß neben dem Dihydrid, welches die vier gemessenen Moden verursachen könnte, sich an der Oberfläche durch Adsorption eines dritten Wasserstoffatoms auch ein Trihydrid ($-CH_3$) bildet, dessen Eigenmoden [70] die symmetrische Streckschwingung mit 2908 cm^{-1} , die entartete Streckschwingung mit 3000 cm^{-1} , die symmetrische Deformationsschwingung mit 1351 cm^{-1} , die entartete Deformationsschwingung mit 1445 cm^{-1} und die Torsionsschwingung mit 1029 cm^{-1} Verlustenergie sind. Diese Werte, die den Mittelwert der Schwingungsenergien verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen repräsentieren, befinden sich ganz in der Nähe der gemessenen Verlustpeaks. Die Torsionsschwingung kann mit HREELS nicht angeregt werden.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie kann der Nachweis erbracht werden, daß die $c(2\times 2)$ -rekonstruierte SiC(100)-Oberfläche mit C-terminiert ist. Durch die Messungen bei tiefen Temperaturen ist es möglich, trotz der ungünstigen Dotierung nach Wasserstoffangeboten von 40 und 400 L mehrere Verluste aufzulösen, die unter Zuhilfenahme der Ergebnisse anderer Untersuchungen und der Modelle der C-terminierten SiC(100)-Oberfläche einem Mono- bzw. Dihydrid zugeordnet worden sind.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind die kollektiven Anregungen der reinen und mit Wasserstoff bedeckten SiC(100)-Oberfläche mit (2×1) - und $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht worden. Da das Fermi-niveau an der Oberfläche aufgrund von Defekten fixiert ist, kommt es im n-dotierten 3C-SiC zur Bildung einer Verarmungsrandschicht und einer Aufwärtsbandverbiegung des Leitungs- und Valenzbandes. An dieser Oberfläche werden die kollektiven Anregungen, das longitudinale optische Phonon ω^0 in der Verarmungsrandschicht und die Plasmaronen $\omega^\pm$, die gekoppelten Anregungen der Plasmonen der Leitungsbandelektronen und der longitudinal optischen Phononen des Volumens, für eine hoch- und eine niedrigdotierte Probe beobachtet. Mit dem klassisch oder durch selbstkonsistentes Lösen der Schrödinger- und der Poisson-Gleichung berechneten Dichteprofil der freien Elektronen in den Leitungsbandern für die Verarmungsrandschicht ist die Simulation und die Parameteranpassung der gemessenen Spektren im Rahmen der Dipolstreuungstheorie durchgeführt worden. Durch die Variation der Primärenergie und damit der Informationstiefe des Polarisationsfeldes der an der Oberfläche streuenden Elektronen ist damit die Vermessung von Raumladungsschichten von dotierten Halbleitern möglich.

Der Peak der elastisch reflektierten Elektronen ist in den Spektren bei Raumtemperatur durch die Anregung des Plasmarons ω^- für die niedrig- und die hochdotierte Probe sehr stark verbreitert, wobei das Plasmaron aufgrund der hohen effektiven Zustandsdichtemasse $m_d^* = 0,346m_e$ von 3C-SiC und der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit nicht als einzelner Verlustpeak aufgelöst werden kann. Mit zunehmender Primärenergie nimmt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks aufgrund der geringeren Streuwahrscheinlichkeit des Plasmarons ω^- ab. Die niedrigere Bandverbiegung der $c(2\times 2)$ - gegenüber der (2×1) -Rekonstruktion verursacht eine geringere Dicke der Verarmungsrandschicht, was zu einer höheren Intensität in der Anregung des Plasmarons ω^- und einer größeren Halbwertsbreite in den Dipolspektren der SiC(100)-Oberfläche führt. Diese Abhängigkeit der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks von der Bandverbiegung wird an der hoch- und der niedrigdotierten Probe gefunden.

Aus der Anpassung der Spektren erhält man für die hochdotierte Probe eine freie Elektronenkonzentration des Volumens von $2,2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, was sehr gut mit dem Wert aus CV-Messungen von $N_D - N_A = 2,5\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ übereinstimmt. Die Bandverbiegung beträgt

0,65 eV für die (2×1) - und 0,18 eV für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, was eine mittlere Dicke der Verarmungsrandschicht von 170 Å und 80 Å zur Folge hat. Die Energie des Plasmarons ω^- lautet 170 cm^{-1} . Für die niedrigdotierte Probe ist eine freie Elektronenkonzentration von $3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt worden, was um den Faktor 10 größer als die Daten der CV-Messungen von $N_D - N_A = 4,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ist. Die Bandverbiegung hat einen Wert von 0,64 eV für die (2×1) und 0,15 für die $c(2 \times 2)$, was zu mittleren Dicken der Verarmungsrandschicht von 458 Å und 191 Å führt. Die Energie des Plasmarons ω^- beträgt nur noch 70 cm^{-1} . Die angepaßten Werte für die Bandverbiegung der jeweiligen Rekonstruktion der hoch- und niedrigdotierten Probe sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Durch die Fixierung des Ferminiveaus an der Oberfläche, das sogenannte „Pinning“, erwartet man aufgrund der Bestimmung des Ferminiveaus im Volumen durch die Ladungsneutralität eine Zunahme der Bandverbiegung mit steigender Donator- und daraus folgend freier Elektronenkonzentration. Die berechnete Differenz zwischen der hoch- und niedrigdotierten Probe würde 0,052 eV betragen, was jedoch dem Anpassungsfehler ($\approx 0,05 \text{ eV}$) der HREELS-Spektren entspricht. Durch die Zunahme der Donatorkonzentration verringert sich gleichzeitig die Dicke der Verarmungsrandschicht, während die Plasmonenenergie des Volumens und daraus folgend auch die Energie des Plasmarons ω^- steigt, was zunächst zu einer Zunahme der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks führt. Bei einer Erhöhung der Elektronenkonzentration über $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ kommt es dann zur Trennung des Verlustes vom elastischen Peak, was die nun folgende Abnahme der Halbwertsbreite bewirkt.

Mit abnehmender Temperatur sinkt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks in den Spektren beider Rekonstruktionen der niedrigdotierten Probe, was durch die Abnahme der freien Elektronenkonzentration im Volumen des Halbleiters und die daraus folgende Reduzierung der Plasmaronenenergie ω^- induziert wird. Die Differenz zwischen Fermienergie und dem Leitungsbandminimum im Volumen verringert sich mit sinkender Temperatur, wodurch sich die Bandverbiegung bei gepinntem Ferminiveau an der Oberfläche erhöht. Die Verringerung der Ionisationswahrscheinlichkeit der Donatoren erniedrigt die Dichte der zur Kompensation der Oberflächenladungen zur Verfügung stehenden positiven Ladungen und erhöht die Dicke der Verarmungsrandschicht und die Ausdehnung der Grenzfläche. Bei einer Verringerung der Temperatur bis auf 100 K ist die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks der $c(2 \times 2)$ größer als die der (2×1) -Rekonstruktion, da die freie Elektronenkonzentration des Volumens nur bis auf $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ abnimmt, so daß die Differenz in der Bandverbiegung der beiden Rekonstruktionen die Ursache für die stärkere Anregung des Plasmarons ω^- ist. Erst mit weiterer Abnahme der Temperatur nimmt die freie Elektronenkonzentration des Volumens so stark ab, daß die Unterschiede im Elektronendichteprofil der beiden Rekonstruktionen nicht mehr die Linienform und die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks beeinflussen. Die Verringerung der Temperatur bewirkt das gleiche Verhalten der Spektren wie die Reduzierung der Donatorkonzentration. Damit ist es bei tiefen Temperaturen möglich, Verluste mit geringer Intensität wie z.B. Adsorbatschwingungen zu beobachten.

Die beobachtete Phononenverluststruktur ω_{Phon} , die allgemein als Fuchs-Kliwer-Phonon bezeichnet wird, setzt sich für die beiden Dotierungen aus dem longitudinal optischen Phonon in der Verarmungsrandschicht ω^0 , aus dem Plasmaron ω^+ , welches gegenüber ω^0 nur eine geringe Anregungswahrscheinlichkeit besitzt, und dem Kombinationsverlust aus ω^0 und dem

Plasmaron ω^- zusammen. Durch die höhere Intensität des Plasmarons ω^- und die geringere Dicke der Verarmungsrandschicht der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche vergrößert sich die Verlustenergie des Maximums des Phononenverlustes. Mit abnehmender Temperatur wird der Einfluß des Plasmarons ω^- und der Verarmungsrandschicht vernachlässigbar, so daß nur noch das optische Oberflächen- oder auch Fuchs-Kliwer-Phonons beobachtet wird. Die Zunahme der Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons in den Spektren bei 35 K mit steigender Primärenergie wird durch einen an der Oberfläche lokalisierten Anteil in der Schwingung des optischen Oberflächenphonons bewirkt, der durch das elektrische Feld der Überschußladungen oder durch die Veränderung der Bindung aufgrund der Terminierung der Oberfläche mit Silizium oder Kohlenstoff verursacht wird.

Eine bessere Anpassung der gemessenen Spektren für die hochdotierte Probe erfolgt unter der Annahme eines durch Defekte verursachten 2-dimensionalen Elektronengases (2DEG), das ein überdämpftes Plasmon in der obersten Schicht des Halbleiters bei etwa $\omega_{2DEG} = 450 \text{ cm}^{-1}$ für die beiden Rekonstruktionen erzeugt. Dieses Modell wird durch Photoelektronenspektroskopiedaten für die niedrigdotierte Probe unterstützt, in denen Emission von Elektronen aus Zuständen bis zur Fermienergie nachweisbar ist. In den HREELS-Spektren bei 35 K sind keine Anzeichen eines zweidimensionalen, freien Elektronengases an der Oberfläche feststellbar.

Die Adsorption von atomarem Wasserstoff beeinflusst die kollektiven Anregungen über die Veränderung der Dichte der geladenen Oberflächenzustände, der Bandverbiegung und der mittleren Dicke der Verarmungsrandschicht. Für die (2×1) -rekonstruierte SiC(100)-Oberfläche der hochdotierten Probe wird die schrittweise Erhöhung der Verlustenergie des optischen Oberflächenphonons mit steigendem Wasserstoffangebot durch die Abnahme der Bandverbiegung und eine Reduzierung der Dicke der Verarmungsrandschicht verursacht. Die erhöhte Intensität im Bereich der Flanke des quasielastischen Peaks bei hohen Angeboten weist auf die Zunahme der Plasmaronenfrequenz ω^- und damit der freien Elektronenkonzentration hin, die durch Diffusion des Wasserstoffes ins Volumen und Passivierung von tiefen, die Donatoren teilweise kompensierenden Akzeptorstörstellen erklärt wird. Diese Verringerung der Bandverbiegung zeigt sich auch in den Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie. Die sehr geringe Abnahme der Bandverbiegung bis zu Begasungen von 40 L deutet auf eine hohe Defektdichte als Ursache für die hohe Bandverbiegung der (2×1) -Rekonstruktion hin. Die in den PES-Daten gefundene Zunahme der Bandverbiegung bei höheren Angeboten läßt sich durch beginnendes Ätzen der Siliziumatome und damit neuentstehende Defekte an der Oberfläche erklären. Ebenso lassen sich die Änderungen der Ionisationsenergie im Modell der Paulingschen Elektronegativität durch den Ladungstransfer vom Wasserstoff zu Silizium und Kohlenstoff deuten.

An der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten SiC(100)-Oberfläche nimmt bereits nach sehr niedrigen Wasserstoffangeboten die Bandverbiegung bis auf Flachbandbedingungen ab, was sich in den Spektren durch eine starke Zunahme der Intensität der Plasmaronenanregung ω^- und damit der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks äußert. Dies wird durch die starke Reduzierung der Dichte der geladenen Oberflächenzustände verursacht und deutet auf niedrige Defektdichten hin, deren Zustände in der Bandlücke bereits nach geringen Wasserstoffangeboten verschwinden. Aufgrund der starken Zunahme der Bandverbiegung nimmt die Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks mit zunehmenden Wasserstoffangeboten sehr stark ab.

Die beobachtete Zunahme des Untergrundes in der Flanke des quasielastischen Peaks weist wie im Fall der (2×1) -Rekonstruktion auf eine Erhöhung der Plasmaronenenergie durch die Diffusion des Wasserstoffes ins Volumen und die Passivierung von Akzeptoren hin, die teilweise Donatoren kompensieren. Die Ionisationsenergie nimmt aufgrund des Elektronentransfers vom Wasserstoff zum Kohlenstoff in der Oberfläche mit steigender Bedeckung zu.

Wasserstoff beeinflusst nicht nur die elektronischen Eigenschaften der Halbleiteroberfläche, sondern wirkt gleichzeitig als Reaktionsmittel an der Oberfläche und als atomare Sonde durch den Nachweis der für das Substratom charakteristischen Eigenschwingungen des Wasserstoffes. Die (2×1) -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche ist durch Silizium terminiert, was aus der Beobachtung der Si-H_x-Streckschwingung ($x = 1, 2$) bei 2140 cm^{-1} nach der Adsorption von atomarem Wasserstoff folgt. Das Auftreten der CH-Streckschwingung bei 2920 cm^{-1} , deren Intensität mit hoher Wasserstoffbegasung zunimmt, deutet auf einen beginnenden Ätzprozeß an der Oberfläche bzw. auf Adsorption von CH_x-Komponenten ($x = 1..4$) hin, die bei hohem Wasserstoffdruck in der UHV-Kammer entstehen. Für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der SiC(100)-Oberfläche ist nach geringen Wasserstoffangeboten die CH-Streckschwingung bei 2940 cm^{-1} Verlustenergie nachweisbar, womit die Terminierung der Oberfläche mit Kohlenstoff bestätigt wird. Nach höheren Wasserstoffangeboten wandelt sich durch Adsorption eines weiteren Wasserstoffatoms das Mono- in ein Dihydrid um, was aus der Beobachtung der symmetrischen Streckschwingung bei 2900 cm^{-1} , der antisymmetrischen Streckschwingung bei 3000 cm^{-1} , der symmetrischen Scherenschwingung bei 1514 cm^{-1} und der Wedelschwingung bei 1230 cm^{-1} folgt.

Bei 35 K konnten erstmals an der SiC(100)-Oberfläche Verluste bei 625 cm^{-1} in den Spektren der (2×1) - und bei 243 cm^{-1} und 687 cm^{-1} in den Spektren der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion aufgelöst werden, die zurückgefalteten, akustischen Oberflächenphononen zugewiesen werden. Diese verschwinden für erhöhte Temperaturen vollständig im durch das Plasmaron ω^- verursachten Untergrund, der mit dem Ansteigen der Temperatur zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite des quasielastischen Peaks führt.

7.2 Ausblick

Zur genaueren Beobachtung der Dotierungsabhängigkeit sind die weitere Vermessung von niedrigdotierten Proben im Bereich von 10^{16} bis 10^{14} cm^{-3} und sehr hoch dotierten Proben bis zu einer freien Elektronenkonzentration von 10^{20} cm^{-3} , die Anpassung der Halbleiterparameter und der Vergleich mit temperaturabhängigen Hallmessungen zur Bestimmung der freien Elektronenkonzentration, der Ionisationsenergie des Donators und des Kompensationsanteiles (N_D/N_A) notwendig. Eine weitere Methode zur Verifizierung der erhaltenen Dotierungen ist die Ramanspektroskopie, mit deren Hilfe die gekoppelten LO-Phonon-Plasmonenmoden des Volumens bestimmt werden.

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der wasserstoffbedeckten Oberfläche werden für Messungen bei Raumtemperatur niedrigdotierte Proben ($n < 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) benötigt, um die Schwingungen des Wasserstoffes besser beobachten zu können. Dadurch werden auch Messungen der akustischen und optischen Oberflächenphononen und ihrer Dispersion durchführbar. Durch die Vernachlässigbarkeit des Einflusses der Plasmaronen auf die energetische Lage

des optischen Oberflächenphonons kann die Verschiebung der Phononenfrequenz aufgrund der Terminierung der Oberfläche mit Silizium oder Kohlenstoff bei Raumtemperatur beobachtet werden. Als Ausweichmethode zur Untersuchung der Wasserstoffschwingungen ist bei niedrigen Dotierungen auch die Infrarotspektroskopie zu betrachten, da mit ihr das optische Oberflächenphonon und dessen Vielfachanregungen nicht beobachtet werden. Durch die Verwendung einer verbesserten Quelle für atomaren Wasserstoff und die Durchführung von Desorptionsspektroskopieexperimenten können für hohe Angebote die Entwicklung der Reaktionsprodukte und deren Desorption von der SiC(100)-Oberfläche ermittelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Addamiano, J. A. Sprague. *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 525.
- [2] L. S. Aivazova, S. N. Gorin, V. G. Sidyakina, I. M. Shvarts. *Sov. Phys. Semicond.* 11 (1977) 1069.
- [3] T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 18348.
- [4] D. R. Alfonso, D. A. Drabold, S. E. Ulloa. *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1989.
- [5] M. Allan. *J. Electron. Spectrosc.* 48 (1989) 219.
- [6] V. Y. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiasian. *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3700.
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid state physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [8] P. Badziag. *Phys. Rev. B* 44 (1991) 11143.
- [9] P. Badziag. *Diamond Rel. Mat.* 1 (1992) 285.
- [10] P. Badziag. *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 1152.
- [11] T. Balster, V. Polyakov, H. Ibach, J. A. Schaefer. *Surf. Sci.* 416 (1998) 177.
- [12] T. Balster, V. M. Polyakov, H. Ibach, J. A. Schaefer. *Mat. Res. For.* 264–268 (1998) 347.
- [13] T. Balster, F. S. Tautz, H. Ibach, J. A. Schaefer. *Diamond Rel. Mat.* 6 (1997) 1353.
- [14] J. Bardeen. *Phys. Rev.* 71 (1947) 717.
- [15] W. S. Benedict, K. Morikawa, R. B. Barnes, H. S. Taylor. *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 1.
- [16] V. M. Bermudez. In *phys. stat. sol. (b)* [167], 447–474.
- [17] V. M. Bermudez, R. Kaplan. *Phys. Rev. B* 44 (1991) 11149.
- [18] V. M. Bermudez, J. P. Long. *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 475.
- [19] M. Born, T. von Karman. *Phys. Z.* (1912) 297.
- [20] F. Boszo, J. T. Yates, Jr., W. J. Choyke, L. Muehlhoff. *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 2771.
- [21] Y. J. Chabal. *Surf. Sci. Rep.* 8 (1988) 211.

- [22] Y. J. Chabal. *Physica B* 170 (1991) 447.
- [23] V. E. Chelnokov. *Materials Science and Engineering B* 11 (1992) 103.
- [24] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, L. Patrick. *Phys. Rev.* 133 (1964) A1163.
- [25] W. J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.* 127 (1962) 1868.
- [26] W. J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.* 187 (1969) 1041.
- [27] P. J. Colwell, M. V. Klein. *Phys. Rev. B* 6 (1972) 498.
- [28] B. I. Craig, P. V. Smith. *Surf. Sci.* 233 (1990) 255.
- [29] B. I. Craig, P. V. Smith. *Surf. Sci.* 256 (1991) L609.
- [30] B. I. Craig, P. V. Smith. *Surf. Sci.* 276 (1992) 174.
- [31] R. Dalven. *J. Phys. Chem. Sol.* 26 (1965) 439.
- [32] M. Dayan. *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 361.
- [33] M. Dayan. *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 38.
- [34] P. J. Dean, W. J. Choyke, L. Patrick. *J. Lumin.* 15 (1977) 299.
- [35] J. E. Demuth, D. Schmeisser, P. Avouris. *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1166.
- [36] B. Dorner, H. Schober, A. Wonhas, M. Schmitt, D. Strauch. *Eur. Phys. J. B* 5 (1998) 839.
- [37] L. Douillard, F. Semond, V. Y. Aristov, P. Soukiassian, B. Delley, A. Mayne, G. Dujardin, E. Wimmer. *Mat. Sci. For.* 264–268 (1998) 379.
- [38] L. Douillard, F. Semond, P. Soukiassian, D. Dunham, F. Amy, S. Rivillon, Z. Hurych. *Surf. Rev. Lett.* 5 (1998) 213.
- [39] G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel. *Phys. Rev.* 98 (1955) 368.
- [40] G. B. Dubrovski, L. A. A. *Sov. Phys. Solid State* 25 (1983) 1330.
- [41] L. Duda, L. Johansson, B. Reihl, H. Yeom, S. Hara, S. Yoshida. *Surf. Sci.* 439 (1999) 199.
- [42] P. Dumas, Y. Chabal, G. S. Higashi. *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1124.
- [43] A. J. Dyson, P. V. Smith. *Surf. Sci.* 396 (1998) 24.
- [44] J. A. Edmond, H. S. Kong, C. Carter. *High-Temperature Rectifiers, UV Photodiodes and Blue LEDs in 6H-SiC*, Bd. 71 von *Springer Proc. in Physics* (Springer, 1992) 344–353.
- [45] V. van Elsbergen, H. Nienhaus, W. Mönch. *Appl. Surf. Sci.* 123/124 (1998) 38.
- [46] W. L. Faust, C. H. Henry. *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966) 1265.

- [47] D. W. Feldman, J. J. H. Parker, W. J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.* 173 (1968) 787.
- [48] D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr., W. J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.* 170 (1968) 698.
- [49] R. Fuchs, K. L. Kliewer. *Phys. Rev.* 140 (1965) A2076.
- [50] N. Ginsburg, E. F. Baker. *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 668.
- [51] I. S. Gorban, V. A. Gubanov, V. G. Lysenko, A. A. Pletyushkin, V. B. Timofeev. *Sov. Phys. Solid State* 26 (1984) 1385.
- [52] W. L. Hansen, S. J. Pearton, E. E. Haller. *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 889.
- [53] S. Hara, Y. Aoyagi, M. Kawai, S. Misawa, E. Sakuma, S. Yoshida. *Surf. Sci.* 278 (1992) L141.
- [54] S. Hara, S. Misawa, S. Yoshida, Y. Ayogi. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4548.
- [55] S. Hara, W. F. J. Slijkerman, J. F. van der Veen, I. Ohdomari, S. Misawa, E. Sakuma, S. Yoshida. *Surf. Sci.* 231 (1990) L196.
- [56] H. Harima, S. Nakashima, T. Uemura. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1996.
- [57] G. L. Harris. *Diffusion and solubility of impurities in SiC*. Bd. 1 von Harris [59] 153–156.
- [58] G. L. Harris. *Miscellaneous properties of SiC*. Bd. 1 von [59] 9–10.
- [59] G. L. Harris, Herausg. *Properties of Silicon Carbide*, Bd. 1 (INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995).
- [60] G. L. Harris, H. S. Henry, A. Jackson. *Carrier mobilities and concentrations in SiC*. Bd. 1 von Harris [59] 63–68.
- [61] S. Hasegawa, S. Nakamura, N. Kawamoto, H. Kshibe, Y. Mizokawa. *Surf. Sci.* 206 (1988) L851.
- [62] L. Hedin, B. I. Lundquist. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 4 (1971) 2064.
- [63] M. Hofmann, A. Zywietz, K. Karch, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13401.
- [64] D. T. Hon, W. L. Faust. *Appl. Phys.* 1 (1973) 241.
- [65] C. Huang, W. Widdra, X. S. Wang, W. H. Weinberg. *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2250.
- [66] C. Huang, W. Widdra, W. H. Weinberg. *Surf. Sci.* 315 (1994) L953.
- [67] H. Hüskens, B. Schröter, W. Richter. *Surf. Sci.* 407 (1998) 114.
- [68] H. Hüskens, B. Schröter, W. Richter. *Surf. Sci.* 407 (1998) L676.
- [69] H. Ibach. *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1416.

- [70] H. Ibach, D. Mills. *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations* (Academic press, 1982).
- [71] H. Ibach, H. Wagner, D. Bruchmann. *Sol. State Comm.* 42 (1982) 457.
- [72] Y. Inomata, Z. Inoue, M. Ota, H. Tanaka. In Marshall [112] 133–140.
- [73] G. Irmer, V. V. Toporov, B. H. Bairamov, J. Monecke. *phys. stat. sol. (b)* 119 (1983) 595.
- [74] J. J. A. Freitas, S. G. Bishop, J. P. E. R. Nordquist, M. L. Gips. *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1695.
- [75] J. J. J. Bellina, J. Ferrante, M. V. Zeller. *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 1692.
- [76] J. J. J. Bellina, M. V. Zeller. *Appl. Surf. Sci.* 23 (1986) 380.
- [77] N. W. Jepps, T. F. Page. *Prog. Cryst. Growth Charact.* 7 (1983) 259.
- [78] L. R. John William Strutt. *Proc. London Math. Soc.* 17 (1887) 4.
- [79] P. Käckell, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Appl. Surf. Sci.* 104/105 (1996) 45.
- [80] P. Käckell, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Surf. Sci.* 352/354 (1996) 55.
- [81] P. Käckell, J. Furthmüller, F. Bechstedt, G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 10304.
- [82] P. Käckell, B. Wenzien, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 10761.
- [83] R. Kaplan. *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1636.
- [84] R. Kaplan. *Surf. Sci.* 215 (1989) 111.
- [85] R. Kaplan, R. J. Wagner, H. J. Kim, R. F. Davis. *Sol. State Comm.* 55 (1985) 67.
- [86] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schütt, D. Strauch. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17054.
- [87] G. Kelner, M. Shur. *SiC field effect transistors*. Bd. 1 von Harris [59] 247–264.
- [88] P. S. Kirejev. *Physik der Halbleiter* (Akademie-Verlag Berlin, 1974).
- [89] M. V. Klein, B. N. Ganguly, P. J. Colwell. *Phys. Rev. B* 6 (1972) 2380.
- [90] V. M. Klein. *Electronic Raman Scattering* (Springer-Verlag, 1983).
- [91] K. L. Kliewer, R. Fuchs. *Phys. Rev.* 150 (1966) 573.
- [92] K. L. Kliewer, R. Fuchs. *Phys. Rev.* 144 (1966) 495.
- [93] F. Kohlrausch. *Praktische Physik* (Teubner, 1962).
- [94] H. S. Kong, Y. C. Wang, J. T. Glass, R. F. Davis. *J. Mat. Res.* 3 (1988) 521.
- [95] J. Kono, S. Takeyama, H. Yokoi, N. Miura, M. Yamanaka, M. Shinohara, K. Ikoma. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10909.

- [96] W. Kress, F. W. de Wette. *Surface Phonons* (Springer, 1991).
- [97] K. Kunc, M. Balkanski, M. A. Nusimovici. *phys. stat. solidi (b)* 72 (1975) 229.
- [98] D. K. Lambert. *Electrochimica Acta* 41 (1996) 623.
- [99] P. Lambin, J. P. Vigneron, A. A. Lucas. *Phys. Rev. B* 32 (1985) 8203.
- [100] P. Lambin, J.-P. Vigneron, A. A. Lucas. *Comp. Phys. Comm.* 60 (1990) 351.
- [101] H. J. Leamy, C. J. Mogab. In Marshall [112] 64–71.
- [102] S. T. Lee, G. Apai. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 2684.
- [103] C.-C. Liu, C. Lee, K. L. Cheng, H.-C. Cheng, T.-R. Yew. *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 168.
- [104] J. P. Long, V. M. Bermudez, D. E. Ramaker. *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 991.
- [105] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2292.
- [106] M. Lübke, K. Lindner, S. Sloboshanin, S. Tautz, J. Schäfer, D. R. T. Zahn. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 3471.
- [107] A. A. Lucas, M. Sunjic. *Prog. in Surf. Sci.* (1972) 75.
- [108] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solids* (Springer, 1992).
- [109] J. M. Luttinger. *Phys. Rev.* 102 (1956) 1030.
- [110] R. H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller. *Phys. Rev.* 59 (1941) 673.
- [111] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Herausg. *Halbleiter - Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen*. Landolt-Bernstein 17 (Springer, 1982).
- [112] R. C. Marshall, Herausg. *Silicon Carbide 1973, Proceedings of the Third International Conference on Silicon Carbide*. University of South Carolina, (1974).
- [113] R. C. Marshall, C. E. Ryan, J. Littler, I. Berman. In Marshall [112] 123–132.
- [114] R. Matz, H. Lüth. *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 500.
- [115] J. H. Meal, M. K. Wilson. *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 385.
- [116] D. L. Mills. *Surf. Sci.* 48 (1975) 59.
- [117] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer Series in Surface Science (Springer, 1995).
- [118] W. Mönch. *phys. stat. solidi A* 159 (1997) 25.
- [119] W. J. Moore, P. J. Lin-Chung, J. J. A. Freitas, Y. M. Altaiskii, V. L. Zuev, L. M. Ivanova. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12289.
- [120] S. Nakashima, H. Harima. *phys. stat. sol. (a)* 162 (1997) 39.

- [121] H. Nienhaus, T. U. Kampen, W. Mönch. *Surf. Sci.* 324 (1995) L328.
- [122] S. Nishino, J. A. Powell, H. A. Will. *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 460.
- [123] R. E. Palmer. *Prog. Surf. Sci.* 41 (1992) 51.
- [124] J. W. Palmour. CREE Research Inc., Datenblatt SiC(100)/Si(100).
- [125] J. W. Palmour, J. A. Edmond, H. S. Kong, J. C. H. Carter. *Physica B* 185 (1993) 461.
- [126] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser, R. O. Wance. *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 2224.
- [127] J. I. Pankove, R. O. Wance, J. E. Berkeyheiser. *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 1100.
- [128] T. M. Parrill, Y. W. Chung. *Surf. Sci.* 243 (1991) 96.
- [129] P. E. Pehrsson, B. D. Thoms. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1.
- [130] G. Pensl, W. J. Choyke. *Physica B* 185 (1993) 264.
- [131] G. Pensl, R. Helbig. *Festkörperprobleme* 30 (1990) 133.
- [132] B. N. J. Persson. *Sol. State Comm.* 24 (1977) 573.
- [133] L. Pizzagalli, C. Joachim, A. Mayne, G. Dujardin, F. Semond, L. Douillard, P. Soukiasian. *Thin Solid Films* 318 (1998) 136.
- [134] J. Pollmann, P. Krüger, M. Sabisch. In *phys. stat. sol. (b)* [167], 421–446.
- [135] V. M. Polyakov, T. Balster, S. Sloboshanin, F. S. Tautz, H. Ibach, J. A. Schaefer. *Surf. Sci.* 420 (1999) 87.
- [136] V. M. Polyakov, A. Elbe, J. Wu, G. J. Lapeyre, J. A. Schaefer. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2010.
- [137] J. A. Powell, L. G. Matus, M. A. Kuczmarski, C. M. Chorey, T. T. Cheng, P. Pirouz. *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 823.
- [138] J. A. Powell, J. B. Petit, J. H. Edgar, I. G. Jenkins, L. G. Matus, W. J. Choyke, L. Clemen, M. Yoganathan, J. W. Young, P. Pirouz. *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 184.
- [139] J. A. Powell, J. B. Petit, J. H. Edgar, I. G. Jenkins, L. G. Matus, J. W. Yang, P. Pirouz, W. J. Choyke, L. Clemen, M. Yoganathan. *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 333.
- [140] J. M. Powers, A. Wander, M. A. V. Hove, G. A. Somorjai. *Surf. Sci.* 260 (1992) L7.
- [141] J. M. Powers, A. Wander, P. J. Rous, M. A. V. Hove, G. A. Somorjai. *Phys. Rev. B* 44 (1991) 11159.
- [142] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical recipes in C - The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1992), 2. Auflage.
- [143] N. M. Ravindra, V. K. Srivastava. *J. Phys. Chem. Sol.* 40 (1979) 791.

- [144] M. Rohlfig, P. Krüger, J. Pollmann. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17791.
- [145] C. E. Ryan, R. C. Marshall, J. J. Hawley, I. Berman, D. P. Considine. *The conversion of cubic to hexagonal silicon carbide as a function of temperature and pressure*. Techn. rep., Air Force Cambridge Research Laboratories, (1967).
- [146] M. Sabisch, P. Krüger, A. Mazur, M. Rohlfig, J. Pollmann. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 13121.
- [147] K. Sakamoto, T. Sakamoto, K. Miki, S. Nagao. *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2705.
- [148] L. Sanche, M. Michaud. *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1008.
- [149] K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida, S. Gonda. *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 72.
- [150] R. I. Scace, G. A. Slack. *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 805.
- [151] J. A. Schaefer, D. Frankel, F. Stucki, W. Göpel, G. J. Lapeyre. *Surf. Sci.* 139 (1984) L209.
- [152] J. A. Schaefer, F. Stucki, J. A. Anderson, G. J. Lapeyre, W. Göpel. *Surf. Sci.* 140 (1984) 207.
- [153] W. Schottky. *Z. Physik* 113 (1939) 367.
- [154] G. J. Schulz. *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973) 423.
- [155] B. Segall, S. A. Alterovitz, E. G. Hauckland, L. G. Matus. *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 584.
- [156] B. Segall, S. A. Alterovitz, E. J. Haugland, L. G. Matus. *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 1533.
- [157] F. Semond, L. Douillard, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. D. Cioccio, C. Jassaud. *Surf. Rev. Lett.* 5 (1998) 207.
- [158] F. Semond, P. Soukiassian, P. Mangat, Z. Hurych, L. di Cioccio, C. Jassaud. *Appl. Surf. Sci.* 104/105 (1996) 79.
- [159] F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, C. Jaussaud. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2013.
- [160] K. Shibahara, S. Nishino, H. Matsunami. *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 1888.
- [161] M. Shimomura, H. W. Yeom, B. S. Mun, C. S. F. S. Hara, S. Yoshida, S. Kono. *Surf. Sci.* 438 (1999) 237.
- [162] S. Sloboshanin, F. S. Tautz, V. M. Polyakov, U. Starke, J. A. Schaefer. HREELS und XPS-Untersuchungen der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° und (3×3) Oberflächenstruktur von SiC(0001). Unveröffentlichte Resultate.

- [163] S. Sloboshanin, F. S. Tautz, J. A. Schaefer. Photoelectron spectroscopy of clean and hydrogenated SiC(100)-(2×1) and c(2×2) surfaces. Unveröffentlichte Resultate.
- [164] P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 907.
- [165] L. M. Struck, J. E. Jr., B. E. Bent, G. W. Flynn, Y. J. Chabal, S. B. Cristman, E. Chaban, K. Raghavachari, G. P. Williams, K. Radermacher, S. Mantl. *Surf. Sci.* 380 (1997) 444.
- [166] F. Stucki, J. A. Schaefer, J. R. Anderson, G. J. Lapeyre, W. Göpel. *Sol. State Comm.* 47 (1983) 795.
- [167] M. Stutzmann, Herausg. *Fundamental Questions and Applications of SiC (Part I)*, Bd. 202 (VCH - Akademie Verlag, 1997).
- [168] A. Suzuki, U. Mitsuhiro, K. Furukawa, S. Nakajima. *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 450.
- [169] T. Tachibana, H. S. Kong, Y. C. Wang, R. F. Davis. *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 6375.
- [170] Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov. In Marshall [112] 146–160.
- [171] F. S. Tautz, J. A. Schaefer. *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6636.
- [172] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, S. Hohenecker, D. R. T. Zahn, J. A. Schaefer. *Appl. Surf. Sci.* 123/124 (1998) 17.
- [173] A. J. Tavendale, A. A. Williams, D. Alexiev, S. J. Pearton. *MRS Proc.* 104 (1988) 285.
- [174] P. A. Taylor, M. Bozack, W. J. Choyke, J. J. T. Yates. *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 1099.
- [175] M. L. Thewalt, E. C. Lightowers, J. I. Pankove. *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 689.
- [176] B. D. Thoms, J. E. Butler. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17450.
- [177] B. D. Thoms, J. E. Butler. *Surf. Sci.* 328 (1995) 291.
- [178] B. B. Varga. *Phys. Rev.* 137 (1965) A1896.
- [179] S. Veprek, T. Kunstmann, D. Volm, B. K. Meyer. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 10.
- [180] H. Wagner, H. Ibach. *Festkörperprobleme XXIII* (1983) 165.
- [181] X. M. Weng, H. L. Cui. *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 7089.
- [182] D. R. Wheeler, S. V. Pepper. *Surf. Interf. Anal.* 10 (1987) 153.
- [183] W. Widdra, T. Moritz, K. L. Kostov, P. König, M. Staufer, U. Birkenheuer. *Surf. Sci.* 430 (1999) L558.
- [184] M. Willatzen, M. Cardona, N. E. Christensen. *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13150.
- [185] J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein. *Can. J. Chem.* 35 (1957) 226.

- [186] K. Wongchotigul. *Ion implantation and anneal characteristics of SiC*. Bd. 1 von Harris [59] 157–161.
- [187] M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida. *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 599.
- [188] H. Yan, X. Hu, H. Jónsson. *Surf. Sci.* 316 (1994) 181.
- [189] H. Yan, A. P. Smith, H. Jónsson. *Surf. Sci.* 330 (1995) 265.
- [190] H. W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, R. I. G. Uhrberg. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 10540.
- [191] H. W. Yeom, Y.-C. Chao, S. Terada, S. Hara, S. Yoshida, R. I. G. Uhrberg. *Phys. Rev. B* 56 (1997) R15525.
- [192] S. I. Yi, W. H. Weinberg. *Surf. Sci.* 415 (1998) 274.
- [193] L. S. Yu, D. J. Qio, Q. J. Xing, S. S. Lau, K. S. Boutros, J. M. Redwing. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 238.
- [194] P. Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, 1996).
- [195] C. Yuan, A. J. Steckl, J. Chaudhuri, R. Thokala, M. J. Loboda. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1271.
- [196] H. Yugami, S. Nakashima, A. Mitsuishi, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa, A. Suzuki, S. Nakajima. *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 354.
- [197] L. V. Zhigilei, D. Srivastava, B. J. Garrison. *Surf. Sci.* 374 (1997) 333.

Verwendete Akronyme

AES	- Augerelektronenspektroskopie
CBM	- Conduction band minimum = LBM
CMA	- Cylindrical mirror analyzer (Zylindrischer Spiegelanalysator)
CVD	- Chemical vapour deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
EELS	- Electron energy loss spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
fcc	- face centered cubic (kubisch flächenzentriert)
HREELS	- High resolution electron energy loss spectroscopy (hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie)
LBM	- Leitungsbandminimum
LEED	- Low energy electron diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
LPE	- Liquid Phase Epitaxy (Flüssigphasenepitaxie)
MBE	- Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MEIS	- Medium Energy Ion Scattering (Streuung von Ionen mittlerer Energie)
NEXAFS	- Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (Feinstrukturanalyse der Röntgenabsorption der Absorptionskante der Rumpfniveaus)
Peak	- scharfe Linie bzw. Maximum in Spektren
PES	- Photoelektronenspektroskopie
QMS	- Quadrupolmassenspektrometer
RTM	- Rastertunnelmikroskopie
SEXAFS	- Surface Enhanced X-ray Absorption Fine Structure (Oberflächenempfindliches NEXAFS)
UPS	- Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
VBM	- Valenzbandmaximum
XPS	- X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie)

Verwendete Größen und Einheiten

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	SI-Einheit
Lichtgeschwindigkeit	c		$2,997925 \cdot 10^8$ m/s
Elementarladung	e		$1,60219 \cdot 10^{-19}$ C
Ruhemasse des Elektrons	m_e		$9,10956 \cdot 10^{-31}$ kg
	$m_e c^2$	511 keV	$8,18726 \cdot 10^{-14}$ J
Planck'sche Konstante	h		$6,62620 \cdot 10^{-34}$ J·s
Boltzmannkonstante	k_B		$1,38062 \cdot 10^{-23}$ J/K
Energie	E	1 eV	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ J
		1 eV/ h	$2,41797 \cdot 10^{14}$ Hz
		1 eV/ hc	$8,06546 \cdot 10^3$ cm ⁻¹
		1 eV/ k_B	$1,16048 \cdot 10^4$ K
Druck	p	1 Torr	133,32 Pa
		1 mbar	10^2 Pa
Gasangebot	$p \cdot t$	1 L (Langmuir)	$1,3332 \cdot 10^{-4}$ Pa·s

Tabelle 7.1: Im Text verwendete physikalische Grundgrößen und Einheiten.

Veröffentlichungen und Vorträge

Tagungsbeiträge

Poster

T. Balster, S. Sloboshanin, S. Tautz, D.R.T. Zahn und J.A. Schaefer, Surface modification of 3C-SiC(100)), 41. IWK Ilmenau, September 1996.

T. Balster, H. Ibach und J.A. Schaefer, Control of modified 3C-SiC(100) surfaces by surface sensitive techniques, 1st European Conference on SiC and related materials, Crete, Oktober 1996.

T. Balster, V. Polyakov, H. Ibach und J.A. Schaefer, Collective surface excitations in 3C-SiC(100), International Conference on Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials, Stockholm, Sweden, September 1997.

Vorträge

T. Balster, V. Polyakov, H. Ibach und J.A. Schaefer, Untersuchung der Oberflächenmodifikation von 3C-SiC(100)-Oberflächen, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Verhandlungen (1996) 1905.

T. Balster, V. Polyakov, H. Ibach und J.A. Schaefer, HREELS-Untersuchungen an 3C-SiC(100)-Oberflächen, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Verhandlungen (1998) 896.

T. Balster, V. Polyakov, H. Ibach und J.A. Schaefer, Tieftemperaturmessungen an 3C-SiC(100)-Oberflächen mittels HREELS, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Münster, Verhandlungen (1999) 874.

Veröffentlichungen

T. Balster, F.S. Tautz, H. Ibach und J.A. Schaefer, Investigation of modified 3C SiC(100) surfaces by surface-sensitive techniques, *Diamond and Rel. Mat.* 6 (1997), L353-L357.

T. Balster, V. Polyakov, F.S. Tautz, H. Ibach und J.A. Schaefer, Collective surface excitations in 3C-SiC(100), *Mat. Sci. For.*, 264-268 (1998) 347.

T. Balster, V. Polyakov, H. Ibach und J.A. Schaefer, Electronic properties of SiC(001) 2x1 and c(2x2): A study by high-resolution electron energy loss spectroscopy, *Surf. Sci.*, 416 (1998) 177.

V.M. Polyakov, T. Balster, S. Sloboshanin, F.S. Tautz, H. Ibach und J.A. Schaefer, Surface state-derived electronic transitions of SiC(001), *Surf. Sci.*, 420 (1999) 87.

J.A. Schaefer, T. Balster, V. Polyakov, U. Rossow, S. Sloboshanin, U. Starke, F.S. Tautz,

Hydrogen on semiconductor surfaces, Mat. Res. Soc. Proceedings, Hydrogen in Semiconductors and Metals. 455 (1999) 3.

Danksagung

In der Zeit meiner Doktorarbeit sammelte sich eine große Zahl von Personen, die das Gelingen der Arbeit ermöglichten und denen ich auf diese Weise danken möchte.

Besonders danke ich Prof. Dr. Jürgen A. Schäfer für die Ermöglichung des Aufenthaltes am Forschungszentrum Jülich, seine ständige Ansprechbereitschaft und seinen persönlichen Einsatz nicht nur im Rahmen dieser Arbeit.

Bei Prof. Dr. Harald Ibach bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, die Messungen am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Sieghart Lehwald, der mich mit seiner unerschütterlichen Geduld in die Kunst der Elektronenenergieverlustspektroskopie einweihte, mit dem ich viele Diskussionen führte und dem ich durch das freundschaftliche Verhältnis ein wunderbares Arbeitsklima verdanke.

Dr. Vladimir Polyakov möchte ich für die wunderbare Zusammenarbeit danken, durch die der Vergleich meiner experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen Wirklichkeit wurde.

Ebenso bin ich Herrn Dr. David und Dr. Günter Hartung für die Hilfe bei der Lösung der Probleme bei den Tieftemperaturmessungen zu tiefstem Dank verpflichtet. Durch die Zurverfügungstellung des Heliumhebers und die Tips beim Umbau des Probenhalters wurden die Messungen bei tiefen Temperaturen erst möglich.

Für die Hilfe bei Fragen der Meßtechnik danke ich Dipl. Ing. Dieter Bruchmann.

Trotz einiger Pannen konnte ich die Experimente erfolgreich zu Ende führen, was ich der exzellenten Arbeit der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Dieter Strobl verdanke.

Vielen Dank schulde ich auch den Herren Dr. Sergej Sloboshanin, Dr. Frank Stefan Tautz, Dr. Jörg Kröger und Dipl. Phys. Klaus Dahmen für die offenen Diskussionen ob im Labor oder in Ilmenau, die ich als hilfreich und angenehm empfand.

Besonderer Dank gebührt meiner Frau Claudia für ihre Liebe, ihre Geduld und die mir von ihr verliehene Kraft zur Erfüllung der Aufgaben.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3759
März 2000
ISSN 0944-2952