



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

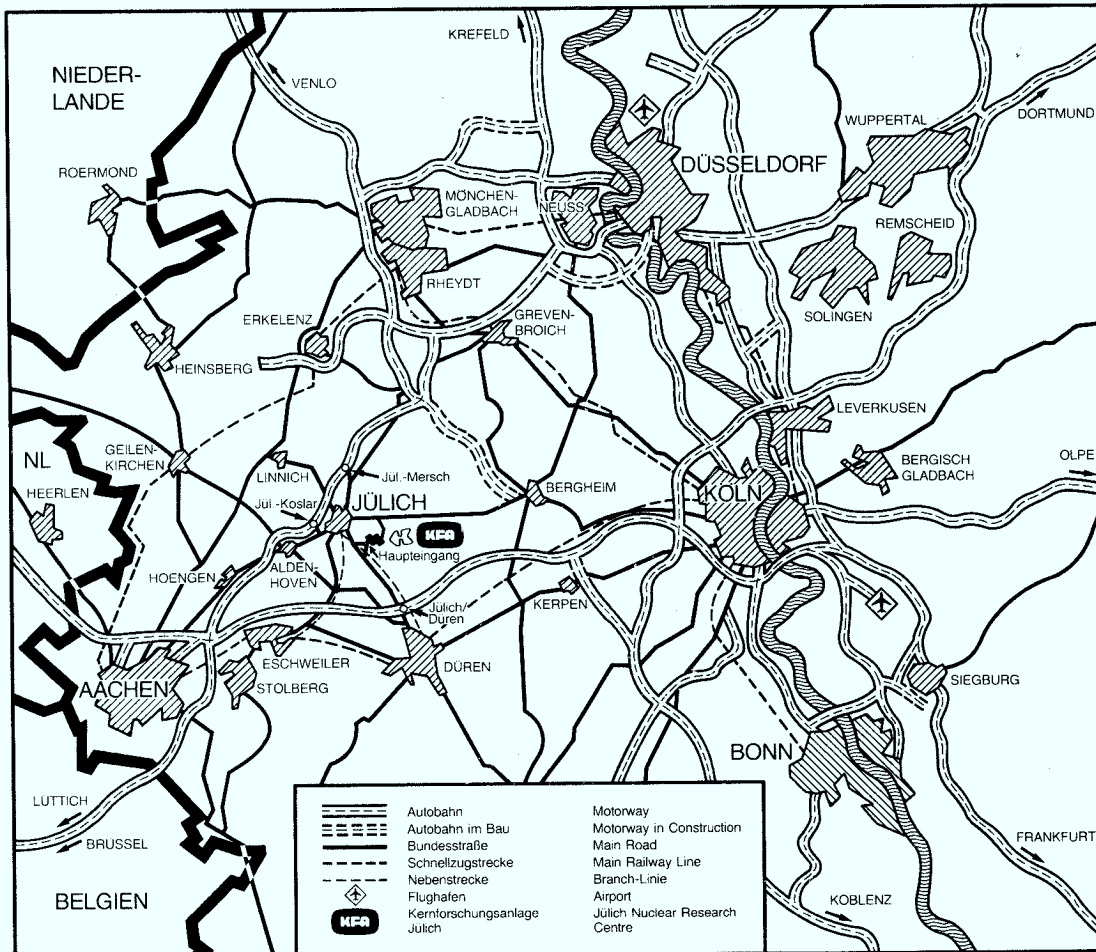
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Untersuchung der Oberflächenzustände der
Si(001)-Fläche mit der Kelvin-Methode**

von

Elisabeth Reese

Jül-2177
Januar 1988
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2177
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2177

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Untersuchung der Oberflächenzustände der Si(001)-Fläche mit der Kelvin-Methode

von

Elisabeth Reese

D 10 (Diss. Uni. Düsseldorf)

Abstract

The contact potential difference (CPD) and the surface photovoltage (SPV) were measured by the Kelvin technique on the clean and hydrogenated Si(001)-surface. The measurements of the photovoltage were carried out on a weakly n-doped ($N_d \sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$) and on a weakly p-doped ($N_a \sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$) sample in dependence of light intensity and temperature. In addition, measurements were made on the variation of the work function in the dark with temperature and doping.

The surface photovoltage shows a linear correlation between the temperature and the logarithm of the light intensity. This particular dependence on temperature and light intensity allows the determination of activation energies, which can be attributed in the case of the clean surface to the distance of the Fermi-level from the conduction band at the surface in the dark. Some deviations are observed for the hydrogenated surface, which make the interpretation of the results more complicated. In this case, only tendencies can be shown.

The work function in the dark is independent from doping and temperature. This result is obtained for the clean and for the hydrogenated surface as well and demonstrates with an accuracy of 10 meV for the first time that the Fermi-level is pinned at the Si(001)-surface.

In order to explain these phenomena existing models must be modified concerning the distribution of occupied and unoccupied surface states: There is no gap between these states at the surface but a continuous distribution throughout the bulk bandgap must be assumed. Such a distribution of electronic surface states can be correlated to a structure of the Si(001)-surface, which shows a certain disorder and density of defects.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Einleitung.....	1
II. Theorie.....	4
1. Die Si(001)-Oberfläche.....	4
1.a Das Dimermodell.....	4
1.b Die Rekonstruktion der Atomlagen unterhalb der Oberfläche.....	8
1.c Der asymmetrische Dimer.....	10
1.d Die Abbildung der Si(001)-Oberfläche durch die Tunnelmikroskopie.....	16
1.e Der unbesetzte Zustand.....	20
2. Die Oberflächenphotospannung.....	24
2.a Allgemeine Überlegungen.....	24
2.b Die Bestimmung der Bandverbiegung aus der Sättigung der Oberflächenphotospannung.....	32
3. Die wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberfläche.....	35
III. Experimenteller Aufbau.....	39
1. Apparatur.....	39
2. Probenpräparation.....	41
3. Das Meßverfahren.....	43
3.a Die Kelvin-Methode.....	43
3.b Die Kelvin-Sonde.....	45
4. Die Beleuchtungsvorrichtung.....	47
5. Der Rückseitenkontakt.....	48
IV. Ergebnisse.....	49
1. Die Oberflächenphotospannung.....	50
1.a Weißes Licht.....	50
1.b Monochromatisches Licht.....	52
2. Die Dunkelaustrittsarbeit.....	71
3. Die spektrale Abhängigkeit der Oberflächen- photospannung.....	75
4. Der Einfluß der Wärmestrahlung.....	77

V.	Diskussion.....	80
1.	Die Oberflächenphotospannung.....	81
2.	Die Dunkelaustrittsarbeit.....	86
3.	Der Vorzeichenwechsel der Oberflächenphoto- spannung an einer extrem schwach p-dotierten Probe.....	90
4.	Die spektrale Abhängigkeit der Oberflächenphoto- spannung.....	93
VI.	Zusammenfassung.....	96
VII.	Literaturverzeichnis.....	100

I. Einleitung

Silizium ist heute das am weitesten verbreitete und am besten geeignete Material für die Halbleitertechnologie. Obwohl in den letzten Jahren die Erforschung der Verbindungshalbleiter und ihre technologische Anwendung zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist Silizium als Chip-Material in vieler Hinsicht immer noch weitgehend konkurrenzlos. Die Herstellungsverfahren sind heute soweit entwickelt, daß ein Grad der Defektfreiheit der Einkristalle erreichbar ist, der erheblich höher ist als bei den Verbindungshalbleitern. Aus diesem Grunde können wesentlich größere Silizium-Chips hergestellt werden mit einer entsprechend größeren Zahl an Komponenten als auf Substraten aus anderen halbleitenden Materialien. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß in einfacher Weise, z.B. durch thermische Oxidation, eine Isolatorschicht aus SiO_2 erzeugt werden kann. Damit verbunden ist der vergleichsweise sehr niedrige Preis von Silizium-Chips, der zum einen auch zurückzuführen ist auf das relativ einfache Herstellungsverfahren des einkristallinen Substratmaterials (ganz im Gegensatz z.B. zu Gallium-Arsenid-Einkristallen) und zum anderen auf die Möglichkeit, sehr hohe Integrationsdichten zu erreichen. Es existieren heute Speicher-Chips, die zwei Millionen Komponenten aufweisen und es wird allgemein davon ausgegangen, daß sich diese Zahl noch um einen Faktor 50 steigern läßt, bis die physikalischen Grenzen der Miniaturisierung erreicht sind.

Aufgrund dieses Trends zu immer kleineren Dimensionen gewinnen die Effekte, die infolge der speziellen physikalischen Gegebenheiten an der Halbleiteroberfläche auftreten zunehmend an Relevanz. Daher nimmt auch auf dem Gebiet der Grundlagenforschung die Untersuchung der Oberflächeneffekte an Silizium-Einkristallen einen immer größeren Raum ein.

Es ist häufig zu beobachten, daß Festkörperoberflächen nicht die Symmetrie des Volumens aufweisen, sondern sogenannte Rekonstruktionen mit einer höheren Periodizität bilden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Unterbrechung der perfekten Translationssymmetrie des Kristalls durch die Oberfläche eine veränderte Bindungsumgebung des Systems der Elektronen und Kerne schafft. Aus diesem Grunde ist die Bildung einer Oberflächenstruktur mit

einer höheren Periodizität häufig mit einem Energiegewinn verbunden. Ähnlich wie für das Festkörpervolumen besteht auch an der Oberfläche ein enger Zusammenhang zwischen der Geometrie und den elektronischen Zuständen. Infolge der in Richtung der Oberflächennormale nicht abgesättigten Bindungen treten dort zweidimensionale Zustände auf, deren energetische Lage und Verteilung durch die spezielle Struktur der Rekonstruktion bestimmt wird. Die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiterbauelements können durch diese Oberflächenzustände stark beeinflußt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird über Untersuchungen der Si(001)-Oberfläche - eine in der Halbleitertechnologie häufig verwendete Orientierung - berichtet. Es ist bereits seit vielen Jahren bekannt, daß auch an dieser Oberfläche eine Rekonstruktion auftritt. Zur Erforschung der speziellen geometrischen Struktur und der Verteilung von zweidimensionalen Oberflächenzuständen, die damit verbunden ist, sind seither zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt worden, ohne daß eine Modellvorstellung entwickelt werden konnte, durch die alle experimentellen Ergebnisse widerspruchsfrei beschrieben werden können.

Mit den in dieser Arbeit dargestellten Experimenten soll die Verteilung zweidimensionaler Oberflächenzustände in der Volumenbandlücke untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Methode der Messung der Oberflächenphotospannung mit einer Kelvin-Sonde benutzt. Eine in dieser Arbeit beschriebene Modifikation der Anwendung dieser Methode eröffnet eine neue Möglichkeit, Aufschluß über die elektronischen Eigenschaften einer speziellen Oberfläche zu erhalten. Diese Modifikation beruht darauf, daß anhand detaillierter Messungen der Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der Oberflächenphotospannung Aktivierungsenergien für die Si(001)-Fläche bestimmt werden.

In Ergänzung dazu wurden Messungen der Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dotierung der Proben mit der Kelvin-Methode durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse können Aussagen gemacht werden über die Variation der Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche und damit über die Bandverbiegung in Abhängigkeit von den Parametern Temperatur und Dotierung.

In Kapitel II wird der Versuch einer Darstellung der Diskussion um die Si(001)-Oberfläche und der damit einhergehenden Entwicklung von Modellvor-

stellungen in Form eines historischen Überblicks unternommen. Weiterhin wird der Begriff der Oberflächenphotospannung erläutert und die Vorgänge bei der Adsorption von Wasserstoff beschrieben.

In Kapitel III wird die Meßmethode vorgestellt und das apparative Umfeld beschrieben.

In Kapitel IV werden die Meßergebnisse präsentiert, die anschließend in Kapitel V diskutiert und in den Zusammenhang der allgemeinen Diskussion um diese Oberfläche eingeordnet werden.

II. Theorie

In der Oberflächenphysik sind zahlreiche experimentelle Methoden entwickelt worden, die Aufschluß über die Geometrie (LEED, Ionenstreuung, Tunnelmikroskopie) oder über die elektronischen Eigenschaften (Photoemission, EELS, Oberflächenphotospannung) geben können. Ausgehend von Meßergebnissen werden geometrische Modelle der Oberflächenstruktur entwickelt und für diese z.B. LEED-Spektren und Bandstrukturen berechnet. Ein Vergleich dieser Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen gibt Aufschluß darüber, in welchem Maße die zugrundeliegende Modellvorstellung der Realität entspricht. Durch sukzessive Modifikation eines Modells versucht man dann, eine in jeder Beziehung konsistente Vorstellung von einer speziellen Oberfläche zu entwickeln.

Im folgenden werde ich zunächst einen kurzen Abriß der Diskussion der Si(001)-Oberfläche geben, dann in diesem Zusammenhang die Theorie der Oberflächenphotospannung, auf die sich ein Teil der Messungen in dieser Arbeit beziehen, skizzieren und zuletzt darlegen, in welcher Weise auch über die Chemisorption von Wasserstoff Aufschluß über die Substratgeometrie erlangt werden kann.

1. Die Si(001)-Oberfläche

a) Das Dimermodell

Bereits 1959 berichten Schlier und Farnsworth im Rahmen der ersten LEED-Untersuchungen der Si(001)-Oberfläche über eine (2x1)-Rekonstruktion /1/.

Als LEED (low energy electron diffraction) bezeichnet man die Beugung langsamer Elektronen im Energiebereich zwischen 50 und 500 eV an der Festkörperoberfläche /2/. Da die Wechselwirkung des einfallenden Elektronenstrahls mit dem Festkörper sehr stark ist, dringen die Elektronen nur wenige Atomlagen tief ein /2, 57/. Aus diesem Grunde ist diese Methode sehr oberflächenspezifisch. Die starke Wechselwirkung ist jedoch auch mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für Vielfachstreuprozesse verbunden, was die Interpretation der

experimentellen Ergebnisse erschwert. Das Beugungsbild stellt eine Abbildung des zweidimensionalen reziproken Gitters der Festkörperoberfläche dar. Damit lassen sich Strukturmodelle entwickeln, die ein entsprechendes reziprokes Gitter besitzen. Diese Wahl ist jedoch selten eindeutig, da innerhalb der Einheitszelle verschiedene Anordnungen denkbar sind. Um daher zwischen unterschiedlichen mit dem beobachteten reziproken Gitter vereinbaren Strukturen unterscheiden zu können, wird die Intensität der Bragg-Reflexe als Funktion der Einfallsenergie des Elektronenstrahls gemessen. Diese sogenannten I/V-Kurven hängen empfindlich von der Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle ab und können zu einem Vergleich mit I/V-Kurven, die für ein spezielles geometrisches Modell errechnet wurden, herangezogen werden. Das Streuproblem wird dazu mit unterschiedlichen Methoden bearbeitet: Bei der kinematischen Methode geht nur die Einfachstreuung in die Berechnung ein, während die quasidynamische bzw. volldynamische Methode in unterschiedlichem Grade (und mit wachsendem Rechenaufwand) die Vielfachstreuung berücksichtigen.

Schlier und Farnsworth beschränken sich jedoch auf die visuelle Untersuchung des Beugungsbildes, ohne eine Analyse der Abhängigkeit der Intensität der Bragg-Reflexe von der Primärenergie durchzuführen. Zur Deutung ihrer Beobachtung - dem Auftreten einer (2×1) -Rekonstruktion an der Si(001)-Oberfläche - schlagen sie ein einfaches Dimermodell vor: Infolge der Wechselwirkung der ungesättigten Siliziumbindungen an der Oberfläche sind benachbarte Reihen von Oberflächenatomen, die in der (110) -Richtung liegen, in jeweils entgegengesetztem Sinn in der $(\bar{1}10)$ -Richtung verschoben. Fig.1 zeigt diese Struktur im Vergleich zur idealen Si(001)-Oberfläche.

Inzwischen sind zahlreiche LEED-Untersuchungen durchgeführt worden. Im allgemeinen wird über eine Struktur berichtet, die aus zwei orthogonalen Domänen einer (2×1) -Einheitsmasche besteht. Es kann also sowohl eine Verdopplung der Periodizität entlang der (110) - als auch entlang der $(\bar{1}10)$ -Richtung auftreten. Fig.2 zeigt die zu Fig.1b orthogonale Domäne. Solche Domänen bilden sich auf den verschiedenen Stufen einer Si(001)-Oberfläche aus. Fig.3 zeigt die Oberflächenbrillouin-Zone einer solchen Rekonstruktion mit zwei Domänen.

Einige Autoren berichten allerdings auch von Beobachtungen einer $c(4 \times 2)$ -Struktur (Fig.4) mit LEED, bei der zusätzliche $1/4$ -zahlige Strahlen sehr geringer Intensität auftreten $/3,4,5/$.

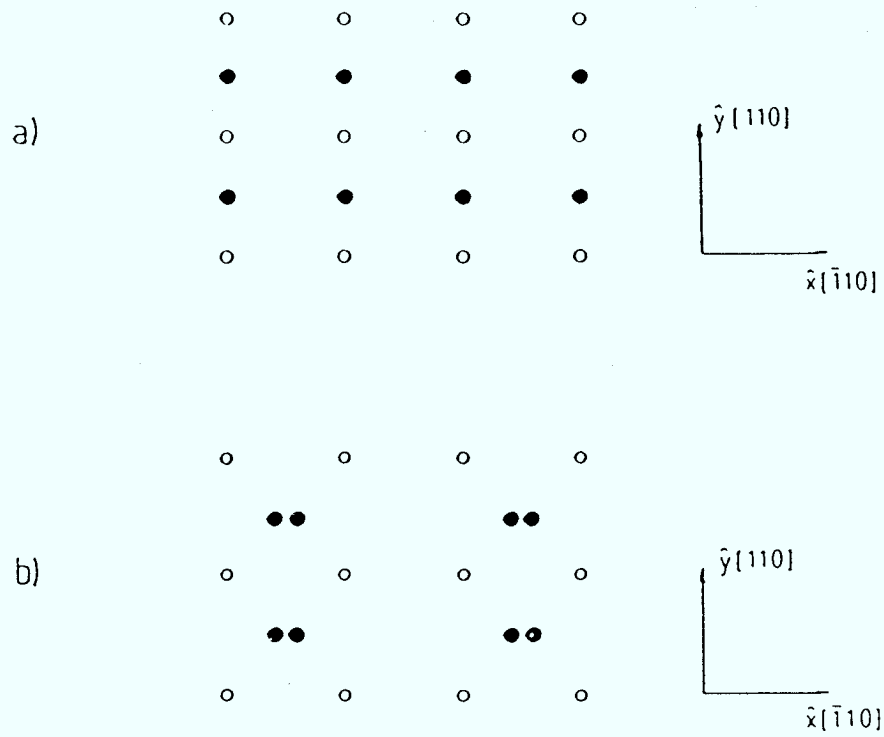


Fig.1 : Die Si(001)-Oberfläche:
a. ideal, b. (2x1)-Dimerstruktur
• : Oberflächenatome, o : Atome der zweiten Lage.

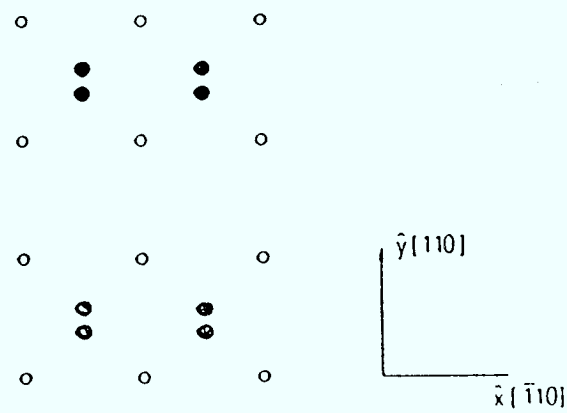


Fig.2 : Eine gegenüber Fig.1b um 90° gedrehte Domäne.

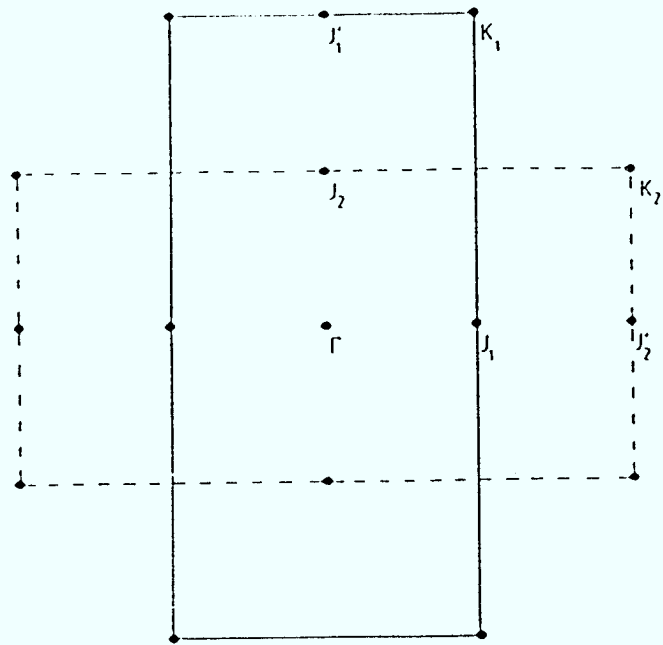


Fig.3 : Die Oberflächenbrillouin-Zone der (2x1)-Rekonstruktion mit zwei Domänen.

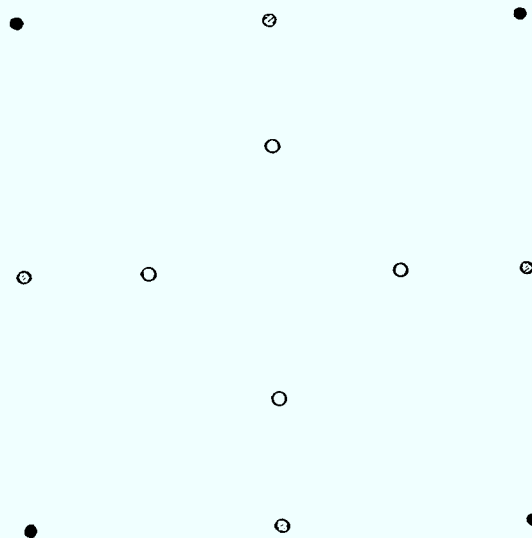


Fig.4 : Das reziproke Gitter der c(4x2)-Struktur
 ●: ganzzahlige Reflexe, ○: halbzahlige Reflexe, ○: viertelzählige Reflexe.

Im wesentlichen wurden bislang drei Gruppen von Modellen diskutiert:

1. Vacancy-Modelle /5,6,7/
2. Conjugated-chain-type Modelle /8,9/
3. Dimer-Modelle

Volldynamische Berechnungen von I/V-Spektren von Jona et al. /8,10/, die auf Modellen der ersten beiden Gruppen basieren, zeigen, daß diese mit den experimentellen Spektren von Ignatiev et al. /4/ nicht in Einklang zu bringen sind und mithin verworfen werden müssen. Da diese Modelle in der aktuellen Diskussion infolgedessen auch keine Rolle mehr spielen, möchte ich hier nicht näher darauf eingehen.

Das Dimer-Modell jedoch wird weiterhin diskutiert, insbesondere weil Bandstrukturberechnungen von Appelbaum et al. /11/, die von diesem Modell ausgehen und auf die ich in Abschnitt c eingehen werde, eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen winkelintegrierter Photoemissionsmessungen /12/ zeigen. Die Rechnungen von Jona et al. /8/ zeigen jedoch, daß das einfache von Schlier und Farnsworth vorgeschlagene Dimer-Modell noch modifiziert werden muß, um eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erhalten.

b) Die Rekonstruktion der Atomlagen unterhalb der Oberfläche

Appelbaum et al. /13/ modifizieren daraufhin dieses Modell in der Weise, daß sie weiterhin von einer Dimer-Bildung als Ursache für die (2x1)-Rekonstruktion ausgehen, aber zusätzlich die dadurch hervorgerufenen elastischen Verformungen in den Atomlagen direkt unterhalb der Oberfläche mitberücksichtigen. Die Koordinaten der Atome dieser unteren Monolagen werden so bestimmt, daß die elastische Energie der Oberfläche ein Minimum erreicht. Mit diesen Parametern führen Appelbaum et al. eine kinematische Berechnung der LEED-Intensitäten durch. Sie beschränken sich dabei auf halbzahlige Bragg-Strahlen, da die ganzzahligen Strahlen eine starke Beeinflussung durch die Vielfachstreuung zeigen, die in die kinematische Analyse nicht eingeht. Für diese Strahlen erhalten die Autoren eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Ignatiev et al. /4/. Sie können zeigen, daß durch sukzessive Berücksichtigung der Rekonstruktion der unteren Schichten die Übereinstimmung zunehmend besser wird. Wird die Rekonstruktion von vier bis fünf Atomlagen in die Rechnung einbezogen, so erhält man die besten

Ergebnisse.

Jona et al. /10/ erweitern die LEED-Strukturanalyse, die auf diesem "Appelbaum-Hamann-Modell" (AH-Modell) beruht, indem sie volldynamische Rechnungen durchführen und ganzzahlige Bragg-Strahlen miteinbeziehen. Sie beschränken sich auch nicht mehr, wie es Appelbaum et al. getan haben, auf senkrechten Einfall. Der Vergleich dieser Resultate mit den experimentellen Spektren von Ignatiev et al. /4/ zeigt: Nachdem das AH-Modell bezüglich einiger Parameter (z.B. des Abstands der 2. und 3. Atomlage) optimiert worden ist, liefert es "die bei weitem beste Übereinstimmung" (/10/) mit den experimentellen Ergebnissen.

In diesem Zusammenhang stellt sich natürlich die Frage, in welcher Weise der Begriff "Übereinstimmung" von den verschiedenen Autoren verstanden und angewendet wird. Häufig beziehen sie sich bei ihrem Urteil auf den rein visuellen und daher im wesentlichen subjektiven Vergleich der experimentellen und errechneten I/V-Kurven. Der von Zanazzi et al. /14/ definierte r-Faktor ermöglicht es allerdings darüberhinaus, die Übereinstimmung zu quantifizieren. Jona et al. führen in /10/ eine Analyse ihrer Ergebnisse unter Verwendung dieses r-Faktors durch und stellen fest, daß die Anpassung der errechneten I/V-Kurven an die experimentellen Daten durchaus nicht in allen Fällen (z.B. bei nichtsenkrechtem Elektroneneinfallswinkel) hinreichend überzeugend ist. Die Autoren vermuten, daß die Ursache hierfür in der Beimischung von (2x2) und c(4x2)-Strukturen liegt (1/4-zahlige Strahlen sind wie bereits erwähnt von einigen Autoren beobachtet worden /3,4,5/). Solche Strukturen werden natürlich auch die Verformungen unterhalb der Oberfläche beeinflussen.

Das sogenannte Appelbaum-Hamann-Modell - also ein Dimermodell, das die Rekonstruktion von vier bis fünf Atomlagen unter der Oberfläche einbezieht - stellt sich mithin insbesondere im Vergleich mit anderen Modellen als relativ erfolgreich heraus, was die Beschreibung experimenteller Ergebnisse betrifft. Dies gilt sowohl für LEED-Untersuchungen als auch für die Messungen der winkelintegrierten Photoemission. Die trotzdem nach wie vor auftretenden Diskrepanzen machen es erforderlich, weitere experimentelle Daten zu sammeln, anhand derer dieses Modell diskutiert und modifiziert werden kann. So liefern z.B. die winkelaufgelösten Messungen der Photoemission, über die im nächsten Abschnitt berichtet wird, eine Reihe zusätzlicher Informationen.

c) Der asymmetrische Dimer

Die Ergebnisse der winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen (ARUPS) von Himpsel et al. /15/ weisen darauf hin, daß das AH-Modell zu keiner zutreffenden Darstellung der Bandstruktur führt. Fig. 5 zeigt die Bandstruktur wie sie von Appelbaum et al. /16/ errechnet wurde. Demnach existieren zwei überlappende Bänder von Oberflächenzuständen mit einer sehr großen Zustandsdichte in der Umgebung des Fermi-niveaus. Die Si(001)-Oberfläche sollte also "metallischen" Charakter aufweisen.

Die winkelaufgelösten Messungen der Photoemission wurden von Himpsel et al. in der (010)-Richtung durchgeführt, so daß nur äquivalente Punkte der Brillouin-Zonen der beiden Domänen der (2x1)-Struktur untersucht wurden (s. Fig.3). Die Meßergebnisse zeigen keine Photoemission aus Zuständen in der Umgebung des Fermi-niveaus (Fig.6). Der auffallendste Unterschied liegt am Γ -Punkt vor, wo nach Appelbaum et al. überhaupt keine besetzten Zustände sein sollten, die Photoemissionsmessungen jedoch eine große Zustandsdichte zeigen. Die von Himpsel et al. gemessene Dispersion beträgt ungefähr 0,5 eV.

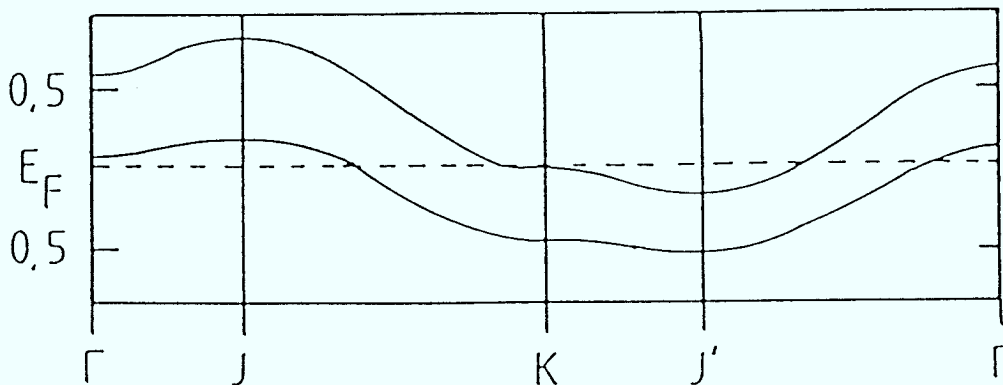


Fig.5 : Die Bandstruktur der zweidimensionalen Oberflächenzustände nach Appelbaum et al., Ref. 16.

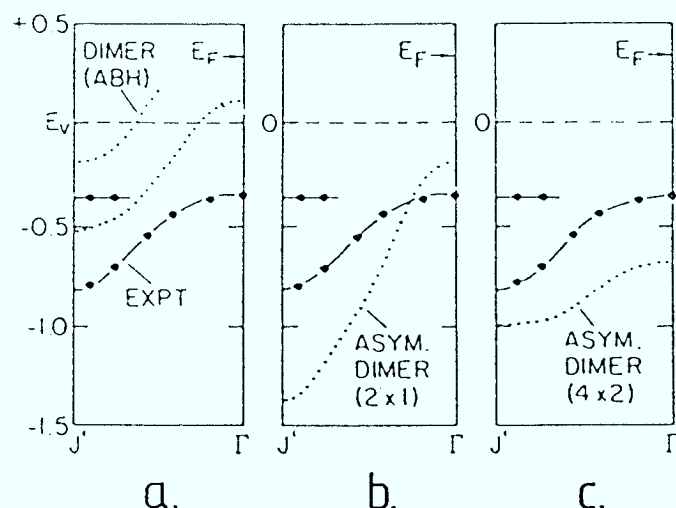


Fig.6 : Die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen von Himpsel et al. im Vergleich zu theoretischen Modellen (gepunktete Linien), aus Ref. 17. Modelle: a. symmetrischer Dimer, Ref. 16; b. asymmetrischer Dimer, (2x1)-Rekonstruktion Ref. 18; c. asymmetrischer Dimer, c(4x2)-Rekonstruktion Ref. 18.

Ein modifiziertes Dimer-Modell von Chadi /18/ resultiert in einer Bandstruktur, die den Ergebnissen der Photoemissionsmessungen besser entspricht - insbesondere ergibt sich daraus ebenfalls eine Bandlücke zwischen den Oberflächenzuständen.

Fig. 6b zeigt die Resultate dieser Berechnung im Vergleich mit den Meßergebnissen von Himpsel et al.. In der berechneten Bandstruktur tritt nur ein Band von Oberflächenzuständen auf, während die Zustände, die in der Photoemission in der Umgebung von J' mit annähernd derselben Energie wie am Γ -Punkt gemessen werden, nicht erscheinen. Die von Chadi errechnete Dispersion (1,2 eV) dieses Bandes ist allerdings wesentlich größer als die der experimentellen Werte.

Chadi benutzt einen Ansatz, der auf einem halbempirischen Modell für die Variation der Gesamtenergie durch Änderungen der atomaren Koordinaten beruht /19/. Die Modellvorstellungen von der Oberflächenstruktur werden entwickelt, indem das Minimum der Gesamtenergie aufgesucht wird. Die Bandstruktur berechnet Chadi mit der tight-binding-Methode. Zunächst führt dies zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß eine (2x1)-Rekonstruktion basierend auf der Bildung symmetrischer Dimere nicht stabil ist. Die Bildung asymmetrischer Dimere verursacht eine Herabsetzung der Gesamtenergie des Systems um 0,16 eV/Atom und eine energetische Trennung der beiden Oberflächenzustände

in der Weise, daß am Fermi-niveau die Zustandsdichte zu Null wird. Bei Berücksichtigung der Relaxation der ersten fünf Atomlagen, wie sie sich aus der LEED-Strukturanalyse ergibt, wird die Gesamtenergie weiter vermindert (0,23 eV/Atom).

Fig. 7 zeigt die von Chadi errechnete Geometrie. Die Bindung zwischen den Oberflächenatomen in der asymmetrischen Dimergeometrie hat partiell ionischen Charakter. Der Ladungstransfer verläuft vom unteren ("down-atom") zum oberen Atom ("up-atom"). Außerdem führt Chadi nach derselben Methode eine Berechnung der Bandstruktur für die $c(4 \times 2)$ -Struktur durch. Fig. 6c zeigt das Ergebnis im Vergleich zu den Photoemissionsmessungen. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist sogar besser für diese Struktur, die nur in Einzelfällen bei LEED-Untersuchungen beobachtet werden konnte, als für die (2×1) -Rekonstruktion.

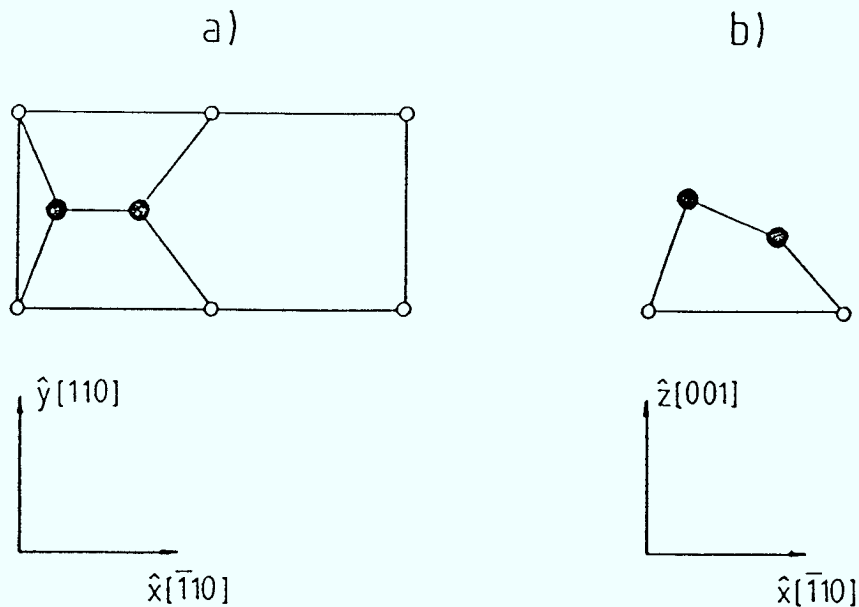


Fig.7 : Das Modell des asymmetrischen Dimers nach Chadi, Ref. 18
a. Aufsicht, b. Seitenansicht.

Berechnungen der Gesamtenergie ergeben, daß die $c(4 \times 2)$ -Struktur wie auch die (2×2) -Struktur energetisch genauso günstig ist wie die (2×1) -Struktur. Fig.8 zeigt das von Chadi entwickelte Modell einer $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion basierend auf der Bildung asymmetrischer Dimere. Die beiden Strukturen unterscheiden sich in der Anordnung der Dimere. Bei der (2×1) -Rekonstruktion ist entlang der (110) -Richtung jedes zweite Atom in der Dimerbindung in gleichem Sinne in z -Richtung verschoben. In der $c(4 \times 2)$ -Struktur haben dagegen benachbarte Dimere jeweils entgegengesetzte Auslenkung aus der (001) -Fläche.

Aus energetischen Gesichtspunkten erscheint es also durchaus möglich, daß neben der dominierenden (2×1) -Struktur auch Gebiete auf der Oberfläche bestehen, die eine $c(4 \times 2)$, oder auch eine $p(2 \times 2)$ oder $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit der entsprechenden Orientierung der Dimere zueinander zeigen. Auch das Auftreten eines zweiten Bandes von Zuständen in der Umgebung von J' führt Chadi /18/ auf das Vorhandensein von zusätzlichen Domänen anderer Rekonstruktionen, wie z.B der $c(4 \times 2)$ - oder der (2×2) -Rekonstruktion, zurück. Ergebnisse von Untersuchungen der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche mit Hilfe der He-Beugung weisen auf eine solche - eher ungeordnete - Oberfläche hin /20,21/.

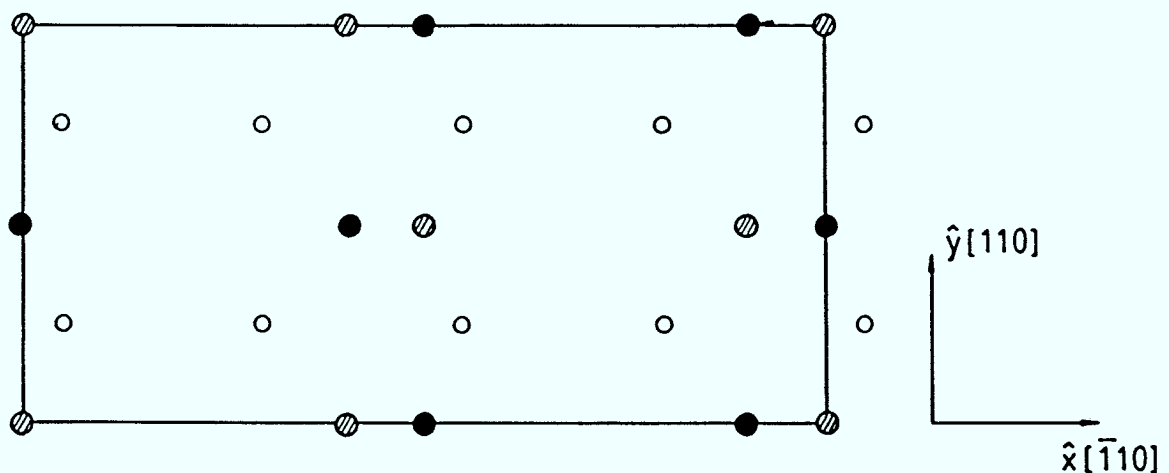


Fig.8 : Die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion basierend auf dem Modell des asymmetrischen Dimers: ● : in positiver z -Richtung ausgelenktes Oberflächenatom, ⊙ : in negativer z -Richtung ausgelenktes Oberflächenatom, ○ : Atome der zweiten Lage.

Anders als bei der Beugung langsamer Elektronen dringen die Atome bei der He-Beugung nicht in den Kristall ein, sondern werden oberhalb der Oberfläche gebeugt. Die beobachtete Interferenzstruktur wird nur durch das zweidimensionale Potential der obersten Monolage verursacht. Diese Methode stellt also eine wertvolle Ergänzung zur LEED-Analyse dar.

Cardillo et al. /20/ erhalten eine Interferenzstruktur, die auf eine primäre (2x1)-Struktur hinweist und zusätzliche Intensitäten, die offenbar auf andere Rekonstruktionen zurückzuführen sind. Es treten nämlich diffuse Streifen zwischen den halbzahligen Positionen des reziproken Gitters auf. In Anlehnung an die Überlegungen von Chadi deuten die Autoren diese Streifen als Beiträge von sekundären $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ und $c(2 \times 2)$ -Strukturen. Außerdem testeten sie diverse Methoden der Probenpräparation. Die resultierende Struktur erweist sich jedoch im wesentlichen als unabhängig davon.

In Ergänzung dieser Experimente führen die Autoren auch LEED-Analysen durch, da das Vorhandensein einer $c(4 \times 2)$ -Struktur auf der Oberfläche zu 1/4-zahligen Bragg-Reflexen im Beugungsbild führen sollte. Sie erhalten jedoch in keinem Fall scharfe Spots. Nach einer Präparation der Probenoberfläche, bei der die Probe nur auf hohe Temperaturen (1500 K) geheizt wird, beobachten sie allerdings diffuse zusätzliche Intensitäten, die bei den anderen Präparationsverfahren nicht auftauchen. Andere Autoren berichten über die Beobachtung von scharfen 1/4-zahligen Bragg-Reflexen schwacher Intensität, z.B. Poppendieck et al. /5/, die die Probenoberfläche ebenfalls durch Heizen auf 1500 K präpariert haben.

Die Ergebnisse der winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen von Himpsel et al. /15/ werden von anderen Autoren reproduziert und vervollständigt /22,23,24/. Yin und Cohen /25/ führen Berechnungen der Gesamtenergie auf der Basis einer selbstkonsistenten Pseudopotentialnäherung durch. Die im Vergleich weniger genauen tight-binding-Ergebnisse von Chadi /18/ werden dadurch im wesentlichen bestätigt und nur geringfügige quantitative Änderungen - z.B. der Bindungslängen und -winkel - vorgenommen. Pollmann stellt in /26/ (Fig. 9) die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen zusammen und vergleicht sie mit einigen Bandstrukturberechnungen. Die gepunktete Linie entspricht den theoretischen Resultaten von Chadi /18/, die, wie bereits erwähnt, die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen recht gut wiedergeben; die Dispersion jedoch ist ungefähr doppelt so groß wie die der experimentellen Daten. Pollmann führt diese Diskrepanz auf Artefakte zurück, die von der von Chadi

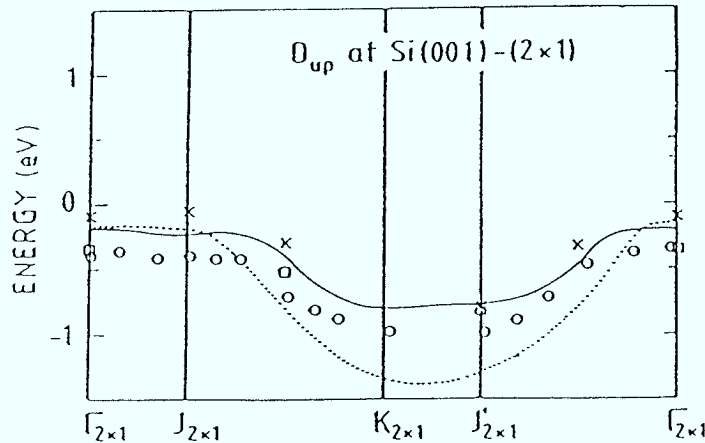


Fig.9 : Die Bandstruktur des besetzten Oberflächenzustands, aus Ref. 26; experimentelle Daten: $\square$: Ref. 15, $\times$: Ref. 22, $\circ$: Ref. 23, theoretische Daten: —: Ref. 26, ---: Ref. 18. $E=0$ entspricht dem Valenzbandmaximum.

verwendeten tight-binding-Methode herrühren, die nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt. Dies sei mit einer Überschätzung der Wechselwirkung zwischen den dangling-bonds um einen Faktor zwei verbunden. Seine eigenen ESTM (empirical scattering theoretical method)-Rechnungen (durchgezogene Linie) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

Das Modell der asymmetrischen Dimerbildung wird also durch Verbesserungen in der theoretischen Berechnung der Oberflächenzustände zunehmend bestätigt. Ergebnisse von Verwoerd /27/, der Clusterberechnungen durchführt, unterstützen ebenfalls dieses Modell.

Wurden also bislang ausschließlich die Messungen der winkelaufgelösten Photoemission zur Diskussion dieses Modells, bzw. der Bandstruktur, die sich daraus ergibt, herangezogen, so zeigen auch neuere LEED-Strukturanalysen, denen das Modell von Chadi zugrunde liegt, daß eine verbesserte Anpassung der Parameter an die experimentellen Ergebnisse durch das Modell des asymmetrischen Dimers möglich ist /28,29/. Die Autoren konnten dazu Meßergebnisse von White et al. /30/ heranziehen, die die sogenannten CMTA-Methode (constant momentum transfer averaging) /31/ verwenden. (Angaben über den r-Faktor werden allerdings nicht gemacht.) Bei dieser Methode wird für I/V-Daten mit konstantem Impulsübertrag über einen weiten Bereich von Einfallswinkeln gemittelt, so daß der Beitrag der Vielfachstreuung herabgesetzt wird.

d) Die Abbildung der Si(001)-Oberfläche durch die Tunnelmikroskopie

Während also bislang zahlreiche experimentelle Ergebnisse durch das Modell des asymmetrischen Dimers erklärt werden konnten, zeigen neueste STM (scanning tunneling microscopy)-Abbildungen von Hamers et al./32,33/ teilweise dazu widersprechende Resultate.

Die STM-Bilder zeigen eine Dimer-Struktur der Si(001)-Oberfläche. Jedoch liegen sowohl symmetrische als auch asymmetrische Dimere vor. Außerdem weist diese Oberfläche eine hohe Defektdichte auf (ca. 10%). Die Defekte bzw. Stufen stabilisieren offenbar die Verbiegung der Dimere - d.h. die Asymmetrie - und führen zu Gebieten mit $c(4 \times 2)$ und $p(2 \times 2)$ -Symmetrie in ihrer unmittelbaren Nähe. In defektfreien Gebieten sind die Dimere im wesentlichen symmetrisch.

Die Tunnelmikroskopbilder werden im constant-current-mode erzeugt. Die Autoren gehen davon aus, daß die Bilder Flächen konstanter Ladungsdichte entsprechen /34/. Durch die Tunnelmikroskopie werden also Abbildungen des Realraumes erzeugt. Daher können Defekte direkt beobachtet werden, was bei Methoden, die eine Abbildung des reziproken Gitters liefern (z.B. LEED, He-Beugung), nicht der Fall ist. Eine erhöhte Defektdichte macht sich hier lediglich durch ein Anwachsen des diffusen Untergrunds bemerkbar - ein Effekt, der sich nur schlecht quantitativ erfassen läßt.

Die Flächen konstanter Ladungsdichte werden durch Superposition von atomaren Ladungsdichten berechnet ("ACS-Berechnungen"). Basierend auf den unterschiedlichen Modellen für die Si(001)-Oberfläche werden unter Anwendung dieser Rechnungen Computerbilder der Oberfläche erstellt und mit den experimentellen Abbildungen verglichen. Die Dimer-Bilder zeigen auch hier wieder die beste Übereinstimmung, jedoch ergibt eine Fourier-Analyse der Korrugationsprofile, daß die Übereinstimmung in den defektfreien Gebieten am besten für das symmetrische Dimer-Modell ist.

Werden also durch diese ersten Abbildungen des Realraumes bestehende Modellvorstellungen in bemerkenswerter Weise bestätigt, da sich der Dimer tatsächlich als wesentlicher struktureller Bestandteil der Si(001)-Oberfläche herausstellt, so wird auf der anderen Seite das bis dato recht erfolgreiche Modell des asymmetrischen Dimers zumindest teilweise dadurch wieder in Frage gestellt.

Chadi hatte dieses Modell aufgrund seiner Berechnungen der Gesamtenergie

entworfen. Interessanterweise existieren inzwischen Berechnungen von K.C. Pandey /35/, die von entsprechenden Überlegungen ausgehen, aber zu anderen Resultaten führen.

Pandey führt ähnlich wie Yin et al. /25/ Berechnungen der Gesamtenergie auf der Basis einer selbstkonsistenten Pseudopotentialnäherung durch. Seine Berechnungen sind jedoch detaillierter und er benutzt ein strengeres Konvergenzkriterium. Er gelangt zu folgenden Resultaten: Die Bildung symmetrischer Dimere ist energetisch günstig, der Energiegewinn beträgt 2,06 eV/Dimer.

(Yin et al. geben im Gegensatz dazu nur einen Energiegewinn von 1,5 eV/Dimer an). Eine Verbiegung der Dimere um mehr als 10° ist energetisch ungünstig, kleine Verbiegungen hingegen führen zu einer nur geringfügigen Variation (Zu- oder Abnahmen von ca. 0,01 eV/Dimer) der Gesamtenergie. Diesen Berechnungen zufolge liegt also kein Grund dafür vor, daß die Dimere asymmetrisch sein sollten.

Da sich die Ergebnisse der winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen jedoch recht gut durch das Modell des asymmetrischen Dimers beschreiben lassen, schlagen Hamers et al. ein Modell eines quasi-symmetrischen Dimers vor, der bei Raumtemperatur einer "dynamischen" Verbiegung infolge thermischer Anregung unterliegt, die nicht mehr als 10° beträgt; d.h. der Dimer befindet sich praktisch die ganze Zeit in der Position maximaler Auslenkung, ist aber im zeitlichen Mittelwert symmetrisch. Ist die Dimer-Konfiguration bei der niedrigsten Energie verbogen, dann sollte bei einer bestimmten Temperatur die thermische Energie ausreichend sein, um die Barriere zwischen den Auslenkungen aus der Oberfläche zu überwinden. Ein solcher Phasenübergang zwischen einem geordneten und einem eher ungeordneten System sollte nach theoretischen Berechnungen bei 230 K liegen /36,37/. Hamers et al. beobachten einen solchen Übergang bei temperaturabhängigen LEED-Untersuchungen. Das Interferenzbild zeigt bei 230 K ein diffuses $c(4 \times 2)$ -Muster und bei 80 K scharfe $c(4 \times 2)$ -Spots, während bei Raumtemperatur nur eine scharfe (2×1) -Struktur auftritt. Sie schließen daraus, daß viele der Dimere, die im STM-Bild symmetrisch erscheinen, tatsächlich schnellen Verbiegungen in einem harmonischen Potential unterliegen und bei niedrigen Temperaturen in eine $c(4 \times 2)$ -Konfiguration "ausgefroren" werden. Die Korrugationsprofile, die Hamers et al. für einen solchen dynamisch verbogenen Dimer im zeitlichen Mittel errechnen, sind von denen eines statischen symmetrischen Dimers nicht zu unterscheiden.

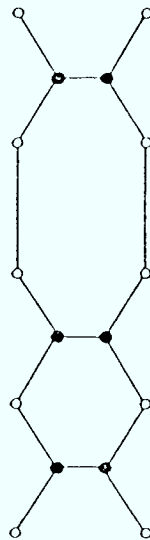


Fig.10 : Defekt durch ein einzelnes fehlendes Dimer nach Pandey, Ref. 35.

• : Oberflächenatome, o : Atome der ersten Lage.

Pandey geht bei seinen Überlegungen weiterhin davon aus, daß Defekte in Form von einzelnen fehlenden Dimeren die Si(001)-Oberfläche zusätzlich stabilisieren. Anhand von Fig.10 kann man sich eine anschauliche Vorstellung von diesem Vorgang machen. Die Entfernung eines einzelnen Dimers führt zu einer aufgebrochenen Bindung an jedem der vier Atome der zweiten Lage, an die das Dimer ursprünglich gebunden war. Diese freien Bindungen sind paarweise zueinander gerichtet – ähnlich wie an der idealen Oberfläche. Infolgedessen kommt es zu einer Dimerbildung in der zweiten Atomlage. Jeder Defekt reduziert in diesem Modell die Zahl der freien Valenzen um zwei, was mit einem großen Energiegewinn von etwa 2 eV/Defekt verbunden ist. Allerdings ist die Bildung von Dimeren in der zweiten Lage mit ausgedehnten Verschiebungen mehrerer Atome verbunden. Daher sollte die Konzentration der Defekte einen gewissen Wert nicht überschreiten. Pandey gibt eine optimale Defektdichte von 25% an. Die mit STM beobachtete Defektdichte ist geringer (ca. 10%), aber doch offenbar eine intrinsischen Eigenschaft der Si(001)-Oberfläche. Die gleiche Defektdichte tritt jedenfalls bei unterschiedlichen Präparationsverfahren auf, insbesondere auch bei solchen, die bei einer Si(111)-Oberfläche zu einer reinen in atomaren Größenordnungen glatten Oberfläche führen. (Ähnliche Resultate zeigen ja auch die Experimente mit He-Beugung von Cardillo et al. /20/, bei denen die diffusen Streifen zwischen den halbzahligen Positionen des reziproken Gitters ebenfalls immer auftreten, unab-

hängig von dem speziellen Verfahren der Probenpräparation.) Die LEED-Beobachtungen von Hamers et al. weisen in allen Fällen eine (2×1) -Rekonstruktion mit scharfen Spots und geringem Untergrund auf. Auch hier zeigt sich, daß eine scharfe LEED-Abbildung offenbar nicht eine niedrige Defektdichte garantiert.

In diesem Zusammenhang sind die Analysen, die J.A. Martin et al. /38/ mit einem hochauflösendem LEED-System durchgeführt haben, besonders interessant. Diese Autoren haben Untersuchungen an Si(001)-Proben, die sie hoch geheizt (1220 K - 1470 K) und dann sehr rasch abgekühlt haben (~ 200 K/sec), durchgeführt, und sie beobachten an diesen Oberflächen Strukturen, die eine $(2 \times n)$ -Symmetrie aufweisen ($6 > n > 1$). Insbesondere die (2×7) -Rekonstruktion analysieren sie detaillierter und beschreiben ihre Ergebnisse in Anlehnung an die Überlegungen von Pandey /35/ als eine Struktur von geordneten Defekten, die durch fehlende Dimere erzeugt werden. Die Autoren können zum jetzigen Zeitpunkt noch keinen definitiven Grund angeben, warum die Defekte bei dieser speziellen Probenpräparation geordnet auftreten. Sie vermuten, daß dieser Vorgang damit zusammenhängt, daß auch bei der (2×1) -Rekonstruktion eine gewisse Zahl solcher Defekte vorliegt, die jedoch statistisch verteilt sind. Das rasche Abkühlen der Proben nach dem Heizen führe nun möglicherweise dazu, daß sich eine geordnete Struktur von fehlenden Dimeren bilde.

Aus den STM-Abbildungen erhält man also Hinweise auf eine Oberflächenstruktur, die relativ komplex bzw. zu einem gewissen Grade ungeordnet ist. Diese Ergebnisse stehen daher teilweise im Widerspruch zu bestehenden Modellvorstellungen, z.B. zu der von Chadi entwickelten, lassen sich aber sehr gut einordnen in die theoretischen Überlegungen von Pandey.

Bandstrukturberechnungen, die sowohl symmetrische als auch asymmetrische Dimere sowie eine hohe Defektdichte berücksichtigen, existieren nicht. Es sei in diesem Zusammenhang jedoch noch auf eine Veröffentlichung von Redondo et al. /39/ hingewiesen, die Cluster-Berechnungen durchgeführt haben und für das Modell des symmetrischen Dimers ebenfalls eine Bandstruktur erhalten haben, die eine Lücke zwischen den beiden Oberflächenzuständen aufweist.

e) Der unbesetzte Zustand

Die experimentellen Untersuchungen der Bandstruktur der Si(001)-Oberfläche, die bislang in die Diskussion einbezogen wurden, befassen sich nur mit dem Oberflächenzustand, der sich unterhalb der Valenzbandkante befindet.

Die theoretischen Berechnungen weisen jedoch auch immer ein zweites meistens unbesetztes Band auf. Da sich die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen gut durch das Modell von Chadi beschreiben lassen, soll daher zunächst auch die Verteilung von unbesetzten Zuständen anhand dieses Modells diskutiert werden. Dabei liegt nun natürlich die Vermutung nahe, daß auch die Vorstellung, die man sich von der Verteilung dieser Zustände macht, modifiziert werden muß, wenn man die Ergebnisse der Abbildung des Realraumes durch STM berücksichtigt.

Fig.11 zeigt ein unbesetztes Band von Oberflächenzuständen in der Volumenbandlücke, wie es sich z. B. aus den Berechnungen von Chadi für das Modell des asymmetrischen Dimers ergibt. Chadi korreliert dieses Band mit den elek-

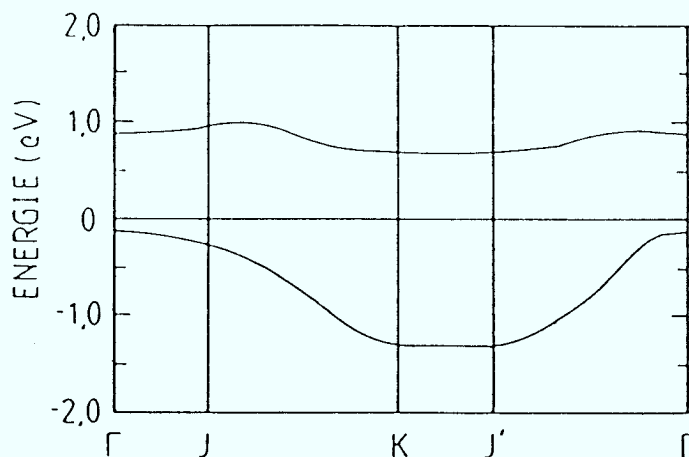


Fig.11 : Bandstruktur der beiden Oberflächenzustände der (2x1)-Rekonstruktion nach Chadi, Ref. 18; $E=0$ entspricht dem Valenzband maximum.

tronischen Zuständen des "down-atoms" und gibt für den Abstand des tiefsten unbesetzten Zustands vom Valenzbandmaximum den Wert 0,68 eV an. Dieser Oberflächenzustand ist bislang nur selten untersucht worden, mit zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen.

Himpsel et al. /40/ weisen durch winkelaufgelöste inverse Photoemission (ARUBIS) nach, daß leere Zustände sowohl an der Si(001)- als auch an der Si(111)-Oberfläche vorhanden sind und daß die energetische Lage strukturabhängig ist. Sie machen jedoch keine Aussagen über die exakte energetische Lage der Oberflächenzustände.

Chabal et al. /41/ haben die optische Absorption der Si(001)-Oberfläche durch Messung der differentiellen Reflektivität für Photonenenergien zwischen 0,1 und 1,1 eV untersucht und eine Schwellenenergie von 0,440 eV erhalten, die sie aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten indirekten Übergängen vom Valenzbandmaximum zum Minimum der unbesetzten Oberflächenzustände zuordnen. Die Struktur ist allerdings eher unscharf.

Farrell et al. /42/ erhalten in der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) eine erste Absorptionskante bei ca. 0,400 eV. Unter anderem aufgrund der relativ großen Dispersion dieser Kante schlagen sie aber einen direkten Übergang am Γ -Punkt als Ursache vor, was bedeutet, daß das Minimum des unbesetzten Zustands an diesem Punkt liegt. Dies entspricht nicht der Bandstruktur, die Chadi für die (2x1)-Rekonstruktion errechnet hat (Fig.11), sondern eher derjenigen für die c(4x2)-Struktur (Fig.12). Chadi gibt für diesen Fall den Abstand zwischen tiefstem unbesetzten Zustand und Valenzbandmaximum mit 0,48 eV an, was recht gut den Ergebnissen von Farrell et al. entspricht. Da der Verlauf des besetzten Zustands, wie er sich aus den Photoemissionsmessungen ergibt jedoch eher durch die 2x1-Rekonstruktion beschrieben werden kann, nehmen die Autoren an, daß möglicherweise an der Oberfläche eine Mischung beider Strukturen vorliegt.

Farrell et al. mutmaßen, daß das Fermi-niveau an der Unterkante der unbesetzten Zustände, also bei ca. 0,400 eV festliegt ("gepinnt" ist), da andernfalls bei einer merklichen Besetzung dieser Zustände, die eine große Dichte aufweisen (10^{14} cm^{-2} , entsprechend der Dichte der Oberflächenatome) sehr große lokale Feldgradienten aufträten und in den Photoemissionsmessungen, z.B. von Himpsel et al. /15/, Oberflächenzustände in der Umgebung des Fermi-niveaus beobachtet werden sollten.

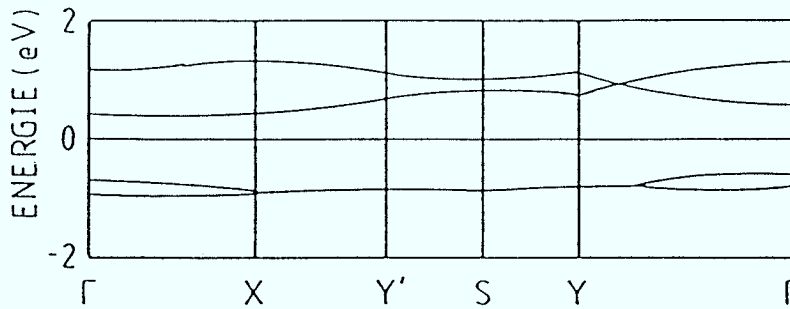


Fig.12 : Bandstruktur der beiden Oberflächenzustände der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion nach Chadi, Ref. 43; $E=0$ entspricht dem Valenzbandmaximum.

Martensson et al. /44/ haben den Versuch unternommen, die Oberflächenzustände, die vermutlich das Fermi-niveau pinnen, zu besetzen, indem sie sehr hoch n-dotierte Proben verwenden ($N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Fig. 13 zeigt die Ergebnisse ihrer Photoemissionsmessungen. Es existieren offenbar Zustände ca. 0,4 eV über der Valenzbandkante bei Γ und J' , demnach sind sowohl direkte /42/ als auch indirekte Übergänge vom Valenzband in die Oberflächenzustände möglich. Wie man aus Fig.13a sieht, kann man jedoch aufgrund dieser Messungen nicht entscheiden, ob die Zustandsdichte zwischen den Zuständen A und C Null wird, da dazu die Auflösung zu schlecht ist.

Martensson et al. gehen davon aus, daß die Zustände, die 0,4 eV über dem Valenzband liegen, das Fermi-niveau pinnen und weisen in diesem Zusammenhang auf Messungen von Himpsel et al. /45,46/ hin, die für eine spezielle Probe die Position des Fermi-niveaus mit $(0,34 \pm 0,15) \text{ eV}$ über dem Valenzband angeben.

Die Überlegungen von Martensson et al. und Farrell et al. bezüglich des Pinning, also der konstanten Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche, betreffen nur einen n-Halbleiter bei Raumtemperatur. Das Fermi-niveau an der Oberfläche kann in diesem Fall nicht in die Oberflächenzustände bzw. darüberhinaus laufen, da sonst die Oberflächenladung zu groß wird. Es stellt sich aber prinzipiell die Frage, ob das Fermi-niveau zu tieferen Energien hin seine Lage verändern kann, also z.B. im Falle eines p-Halbleiters bei tiefen

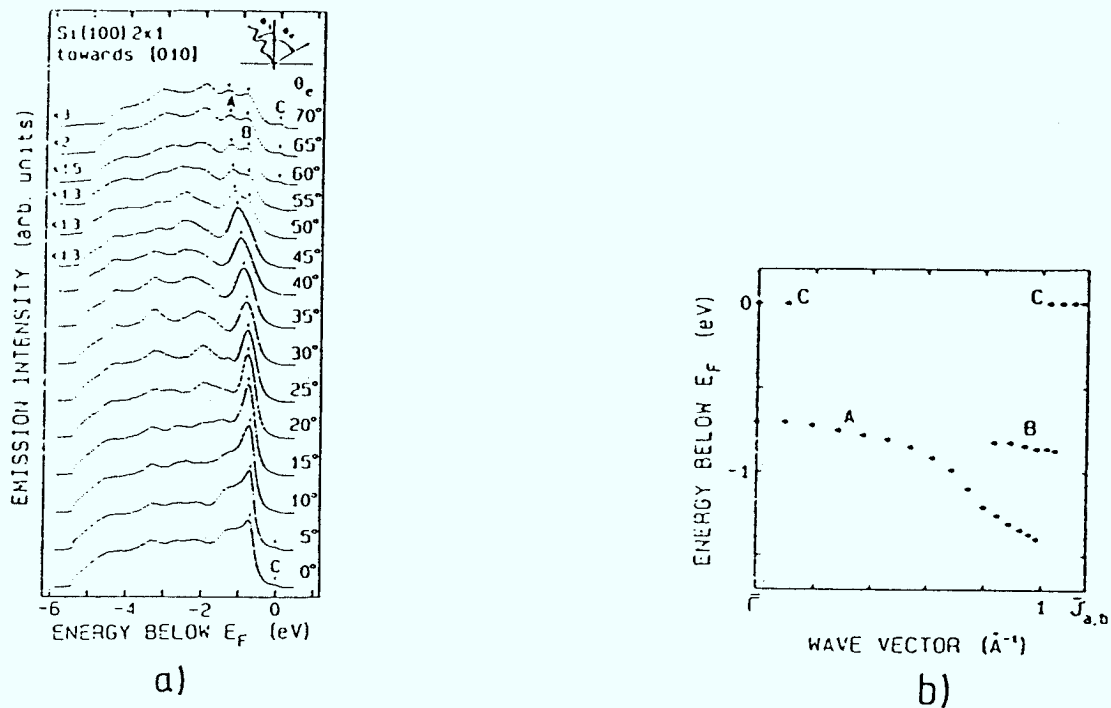


Fig.13 : Ergebnisse der Photoemissionsmessungen von Martensson et al. an einer stark n-dotierten Probe : $N_D \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; Ref. 44.

Temperaturen, wo das Fermi-niveau im Volumen merklich tiefer als 400 meV über der Valenzbandkante liegt.

Abschließend möchte ich noch eine kurze Anmerkung zu den Messungen der elektronischen Eigenschaften der Si(001)-Oberfläche, über die in diesem Abschnitt berichtet wurde, machen. Bei den Photoemissionsmessungen muß berücksichtigt werden, daß durch die damit zwangsläufig verbundene Beleuchtung der Oberfläche das thermodynamische Gleichgewicht gestört ist. Es tritt eine sogenannte Oberflächenphotospannung auf, das heißt, daß die Oberflächenpotentiale durch die Messung selber beeinflusst werden.

Bei den Messungen der Austrittsarbeitsänderung mit der Kelvin-Methode /37/, die in Kapitel III.3 beschrieben wird, werden die Oberflächenpotentiale jedoch nicht beeinflusst, bzw. es kann ihre Variation in Abhängigkeit von einer definierten Beleuchtung, also die Oberflächenphotospannung, bestimmt werden. Mönch et al. /48/ unternehmen den Versuch, mit Hilfe der Oberflächenphotospannung, die energetische Lage der unbesetzten Zustände zu bestimmen. Im nächsten Abschnitt möchte ich diese Methode kurz erläutern und diskutieren.

2. Die Oberflächenphotospannung

a) Allgemeine Überlegungen

Durch die gegenüber dem Volumen veränderte Zustandsdichte an der Oberfläche nimmt das Fermi-niveau dort eine andere Position in Bezug auf die Kanten von Valenz- und Leitungsband ein; die Bänder sind also an der Grenzfläche verbogen. Fig. 14 zeigt als Beispiel eine Verarmungsrandschicht an einem n-Halbleiter.

Der Potentialverlauf ist mit einer Raumladungszone korreliert, wobei die Raumladung Q_{SC} von den lokalisierten positiv geladenen Donatoren aufgebracht wird. Aufgrund der Verarmung an freien Elektronen wird diese hier nicht wie im feldfreien Volumen vollständig kompensiert. Die Ladungsneutralität wird in diesem Fall durch eine negative Oberflächenladung Q_{SS} in den Oberflächenzuständen hergestellt.

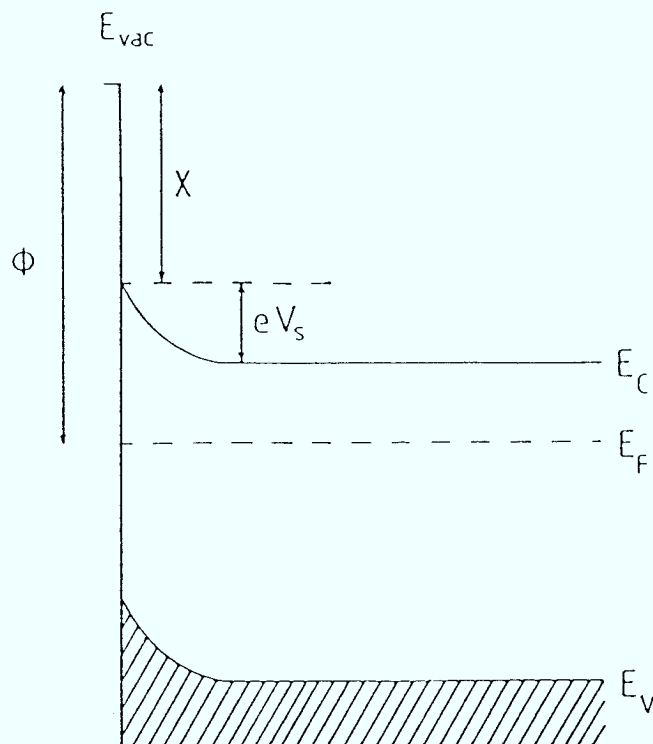


Fig.14 : Energiediagramm eines n-Halbleiters mit Verarmungsrandschicht.

Die Austrittsarbeit eines Halbleiters ist definiert als

$$\Phi = (E_c - E_f) + eV_s + \chi \quad (\text{II.1})$$

E_c und E_f bezeichnen die energetische Lage der Leitungsbandkante und des Fermi-niveaus, eV_s ist die Bandverbiegung und χ die Elektronenaffinität.

Durch die Beleuchtung der Probe werden nun Zusatzladungsträger erzeugt, was im allgemeinen mit einer Abnahme der ursprünglichen Bandverbiegung verbunden ist. Diese Änderung des Oberflächenpotentials bezeichnet man als Oberflächenphotospannung (SPV).

Bei dem Zustandekommen der Oberflächenphotospannung spielen sowohl Oberflächen- als auch Volumeneffekte eine Rolle. In der Hauptsache handelt es sich dabei um vier Effekte:

1. die Wechselwirkung der im Volumen erzeugten Zusatzladungsträger mit den Oberflächenzuständen,
2. die Variation der Raumladungsdichte durch die Zusatzladungsträger,
3. die Anregung in bzw. aus Oberflächenzuständen,
4. die Diffusion von Ladungsträgern mit unterschiedlicher Beweglichkeit bei inhomogener Anregung in das Volumen.

Der erste Effekt wird durch die Wirkung der Oberflächenzustände als Rekombinationszentren hervorgerufen. Durch die Beleuchtung wird die Konzentration der Ladungsträger im Volumen verändert und damit ändern sich auch die Rekombinationsströme in die Oberflächenzustände. Es stellt sich ein stationäres Gleichgewicht durch die Umladung der Oberflächenzustände ein, was mit einer Variation der Oberflächenpotentiale, also einer Oberflächenphotospannung, verbunden ist.

Der zweite Effekt spielt bei hohen Lichtintensitäten eine Rolle, nämlich bei fehlender Oberflächenrekombination dann, wenn die Konzentration der Zusatzladungsträger an der Oberfläche die Dichte der Donatoren oder Akzeptoren übersteigt. In diesem Fall wird die Ladung in den Oberflächenzuständen durch die hohe Konzentration der Zusatzladungsträger dicht an der Oberfläche abgeschirmt und die Bänder flachen ebenfalls ab.

Beim dritten Effekt geschieht die Umladung der Oberflächenzustände, die mit einer Variation der Bandverbiegung verbunden ist, auf direktem Wege durch Anregung in oder aus diesen Zuständen.

Der vierte Effekt, der sogenannte Demer-Effekt, ist in kristallinem Sili-

zium vernachlässigbar, ($SPV < 1 \text{ meV}$), da der Unterschied in der Beweglichkeit von Elektronen und Löchern klein ist /49, S.276/.

In der Regel tritt nun nicht nur einer dieser Effekte auf, sondern die resultierende Oberflächenphotospannung kommt durch eine Kombination einiger dieser Photospannungen zustande.

Zahlreiche Autoren haben in der Vergangenheit den Versuch unternommen, eine Theorie der Oberflächenphotototspannung zu entwickeln /50-53/, sie beschränken sich jedoch alle auf den Fall kleiner Anregung ($SPV < kT$, Quasi-Gleichgewicht).

Für große Oberflächenphotospannungen existiert ein Lösungsverfahren von Johnson /54/, bei dem die Oberflächenladung und die Raumladung jeweils als Funktion der Bandverbiegung unabhängig voneinander berechnet werden. (Bei diesem Verfahren werden jedoch nur die ersten beiden Effekte, die zur Oberflächenphotospannung beitragen können, berücksichtigt.) Aus der Bedingung $Q_{ss} = -Q_{sc}$ läßt sich dann graphisch die Bandverbiegung für eine spezielle Wahl der Parameter, z.B. der Lichtintensität, bestimmen. (Da es sich im Falle der beleuchteten Oberfläche um ein transzendentes Gleichungssystem handelt, ist eine analytische Lösung nicht möglich.) Dieses Verfahren sei hier am Beispiel eines n-leitenden Halbleiters mit einer Verarmungsrandschicht erläutert. Dabei soll zunächst von der Voraussetzung ausgegangen werden, daß die Quasiferminiveaus in der Raumladungszone konstant sind. Die Konstanz der Quasiferminiveaus bedeutet, daß die Dichte der Zusatzladungsträger in der Raumladungszone als Produkt aus der Volumendichte und einem Boltzmann-Faktor der Form $\exp(V/kT)$ als Funktion der Bandverbiegung V beschrieben werden kann. Dieser Fall tritt jedoch nur dann ein, wenn die Wechselwirkung der Zusatzladungsträger mit den Oberflächenzuständen schwach ist. Im Anschluß an die Beschreibung des Johnson-Modells werde ich zeigen, in welcher Weise dieses Verfahren im Falle starker Wechselwirkung modifiziert werden muß. Ferner wird von einer homogenen Anregung durch die Beleuchtung ausgegangen. Zunächst wird die Raumladung durch Lösen der Poissongleichung für Bandverbiegungen von $V_s = 0$ bis $V_{s\text{max}}$ ohne Beleuchtung sowie für verschiedene Lichtintensitäten berechnet.

$$Q_{sc} = \int_0^{V_s} \rho(V) dV \quad (II.2)$$

mit der Ladungsdichte $\rho(V) = e (N_d + p(V) - n(V) - N_a)$ (II.3)

N_d und N_a sind die Konzentrationen der ionisierten Donatoren und Akzeptoren, e ist die Elementarladung, $p(V)$ und $n(V)$ geben die Konzentration der freien Löcher und Elektronen in Abhängigkeit vom Potential V an:

$$p = p_b \exp(-V/(kT)); n = n_b \exp(V/(kT)) \quad (II.4)$$

p_b und n_b sind die Volumenkonzentrationen der freien Löcher und Elektronen. Bei Beleuchtung der Probe werden $p(V)$ und $n(V)$ unter Berücksichtigung der lichtinduzierten Zusatzladungsträger Δn und Δp ersetzt durch

$$p^* = (p_b + \Delta p) \exp(-V/(kT)), n^* = (n_b + \Delta n) \exp(V/(kT)) \quad (II.5)$$

Fig.15 zeigt die Resultate für verschiedene Lichtintensitäten an einem willkürlich gewählten Beispiel.

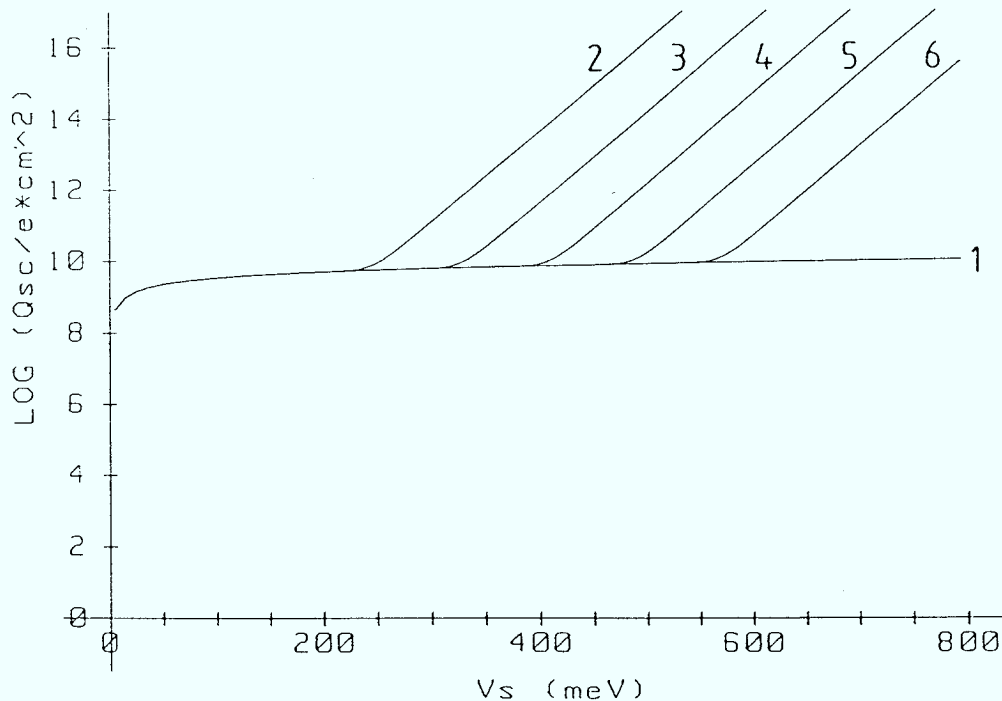


Fig.15 : Die Raumladung Q_{sc} als Funktion der Bandverbiegung, 1. unbeleuchtete Probe, 2.-6. beleuchtete Probe, die Zusatzkonzentration variiert zwischen 10^2 cm^{-3} und 10^{-14} cm^{-3} ; Parameter: $T=100 \text{ K}$; $N_D=10^{13} \text{ cm}^{-3}$; $N_t=10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $E_t-E_V=460 \text{ meV}$.

Im Bereich I hängt die Raumladung nicht von der Lichtintensität und nur schwach von der Bandverbiegung ab. Sie wird hier nur von den ionisierten Donatoren bzw. Akzeptoren aufgebracht. Bei größeren Bandverbiegungen und Intensitäten überwiegt der Beitrag der freien Minoritätsladungsträger (dies ist der zweite der am Anfang dieses Abschnitts aufgeführten Effekte), der mit der Bandverbiegung exponentiell ansteigt (Bereich II).

Die an einer Halbleiteroberfläche vorliegende Bandverbiegung im Dunkeln oder bei einer bestimmten Beleuchtungsintensität ergibt sich nun aus der Relation $Q_{sc} = -Q_{ss}$. Q_{ss} ist durch die Besetzung der Oberflächenzustände gegeben. Diese gehorcht der Shockley-Read-Statistik /55/, die im folgenden kurz erläutert wird.

Fig.16 zeigt die Oberfläche eines n-leitenden Halbleiters, in der Bandlücke befindet sich ein akzeptorartiger δ -funktionsförmiger Zustand, der mit einer Verarmungsrandschicht verbunden ist.

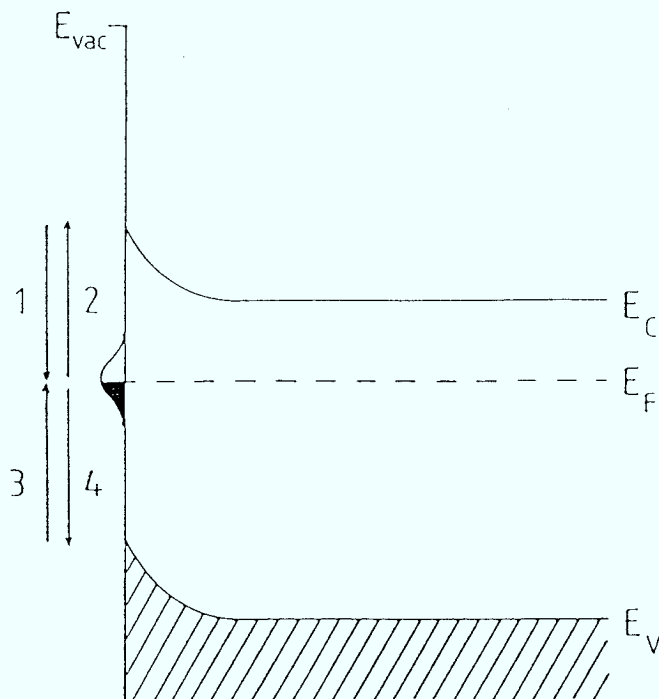


Fig.16 : Ein n-Halbleiter mit Verarmungsrandschicht an der Oberfläche und teilweise besetzten Oberflächenzuständen. Ströme: 1. Rekombinationsstrom der Elektronen, 2. thermischer Emissionsstrom der Elektronen, 3. Rekombinationsstrom der Löcher, 4. thermischer Emissionsstrom der Löcher.

Es treten an der unbeleuchteten Oberfläche folgende Ströme auf /49. S.189 ff/:

1. ein Rekombinationsstrom von Elektronen vom Leitungsband in den Oberflächenzustand

$$i_{\text{rek}}^n = (N_t - n_t) n_s K_n \quad (\text{II.6})$$

2. ein thermisch aktivierter Strom von Elektronen zurück ins Leitungsband

$$i_{\text{th}}^n = n_t N_c K_n \exp(-(E_c - E_t)/(kT)) \quad (\text{II.7})$$

Gleiches gilt für die Löcherströme:

3.
$$i_{\text{rek}}^p = n_t p_s K_p \quad (\text{II.8})$$

4.
$$i_{\text{th}}^p = (N_t - n_t) N_v K_p \exp(-(E_t - E_v)/(kT)) \quad (\text{II.9})$$

N_t und E_t sind die Dichte bzw. die energetische Lage der Oberflächenzustände; n_s und p_s geben die Konzentration der freien Elektronen und Löcher an der Oberfläche an und n_t bezeichnet die Zahl der Zustände, die besetzt sind. K_n und K_p sind die Produkte aus Einfangquerschnitt und thermischer Geschwindigkeit der Elektronen bzw. Löcher, N_c und N_v sind die effektiven Zustandsdichten in Leitungs- und Valenzband.

Wird die Probe beleuchtet, so müssen p_s , n_s und n_t ersetzt werden durch die entsprechenden Größen p_s^* , n_s^* und n_t^* .

Im stationären Gleichgewicht gilt:

$$\frac{dn_t}{dt} = i_{\text{rek}}^n - i_{\text{th}}^n - i_{\text{rek}}^p + i_{\text{th}}^p = 0 \quad (\text{II.10})$$

Daraus folgt für die Besetzung der Zustände:

$$\frac{n_t^*}{N_t} = \frac{n_s^* + (K_p/K_n) N_V \exp(-(E_t - E_V)/(kT))}{n_s^* + N_C \exp(-(E_C - E_t)/(kT)) (K_p/K_n) (p_s^* + N_V \exp(-(E_t - E_V)/(kT)))} \quad (11.11)$$

In Fig.17 ist die mit der Shockley-Read-Statistik errechnete Ladung Q_{ss} ($Q_{ss} = en_t$) in einem speziellen Oberflächenzustand in Abhängigkeit von der Bandverbiegung und der Lichtintensität zusätzlich zu den Raumladungskurven aus Fig.15 eingezeichnet.

Die Kurven 1 und 1' sind jeweils Dunkelwerte. Aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven ergibt sich die Bandverbiegung im Dunkeln. Die Schnittpunkte der

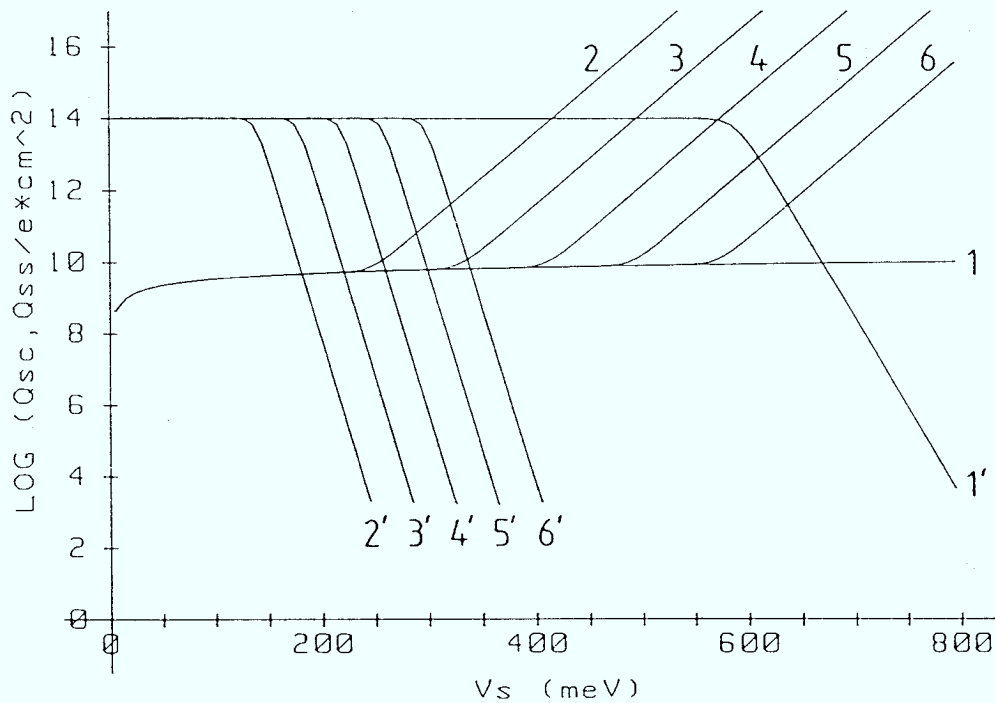


Fig.17 : Die Raumladung Q_{sc} und die Ladung in den Oberflächenzuständen Q_{ss} als Funktion der Bandverbiegung; Bezeichnungen und Parameter wie in Fig.15.

Kurven 2 und 2', 3 und 3' usw. geben die Bandverbiegung in Abhängigkeit von der Lichtintensität an. Die Photospannung entspricht dann den Werten $U = V_{s1} - V_{s2}$, $V_{s1} - V_{s3}$ usw.

Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich also die Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von einer Vielzahl von Parametern - z.B. der Lichtintensität, der Dotierung und der Temperatur der Proben, der Dichte und der energetischen Lage der Oberflächenzustände - berechnen. Insbesondere lassen sich anhand dieses Verfahrens die Parameter so festlegen, daß nur der erste der am Anfang dieses Abschnitts aufgeführten Effekte bei der Oberflächenphotospannung eine Rolle spielt. Dies ist in Bereich I (Fig.15) der Fall, der Ladungszustand der Oberflächenzustände ändert sich dort nur unwesentlich bei Beleuchtung. Im Bereich II wird der Einfluß der freien Ladungsträger auf die Potentialverhältnisse bemerkbar und Q_{ss} variiert stark mit der Lichtintensität.

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, ist eine Voraussetzung, die in dieses Verfahren eingeht, oft nicht erfüllt: Die Konzentration der freien Ladungsträger an der Oberfläche bei Beleuchtung läßt sich nicht in jedem Fall durch die Boltzmann-Statistik angeben, bzw. mit anderen Worten, die Quasiferminiveaus können nicht von vornherein als konstant in der Raumladungszone angenommen werden. Ist der Rekombinationsstrom in die Oberflächenzustände sehr groß, so wird z.B. die Konzentration der Minoritätsladungsträger in einer Verarmungsrandschicht kleiner sein als der durch die Boltzmann-Statistik vorgegebene Wert. Der Rekombinationsstrom der Löcher kann dann geschrieben werden als /56, S.38/:

$$i_{rek}^p = G L_{Dp} \quad (II.12)$$

G ist die Generationsrate und L_{Dp} die Diffusionslänge der Löcher. Es muß also im Einzelfall diskutiert werden, ob die Voraussetzungen für konstante Quasiferminiveaus gegeben sind.

b) Die Bestimmung der Bandverbiegung aus der Sättigung der Oberflächenphotospannung

Diese Methode wird von Mönch et al. /48/ angewendet. Die Autoren führen Messungen der Austrittsarbeitsänderungen bei Beleuchtung durch, wobei sie jedoch auf eine genaue Analyse der der Oberflächenphotospannung zugrunde liegenden Vorgänge nicht eingehen. Bei der Interpretation ihrer Meßergebnisse benutzen sie die häufig gemachte Annahme, daß das Erreichen eines Sättigungswerts bei intensitätsabhängigen SPV-Messungen darauf zurückzuführen ist, daß die ursprüngliche Bandverbiegung vollständig aufgehoben ist (flat-band condition). Der Sättigungswert der Oberflächenphotospannung entspricht also in diesem Fall der Bandverbiegung im Dunkeln.

Mönch et al. messen Sättigungsspannungen an p- und n-dotierten Proben (40-60 Ωcm bzw. 60-100 Ωcm , dies entspricht einer Akzeptor- bzw. Donatorkonzentration von $N \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Die Vorzeichen der Oberflächenphotospannung bei beiden Dotierungen zeigen, daß in beiden Fällen im Dunkeln Verarmungsrand-schichten an der Oberfläche vorliegen. Da in diesem Fall die Ladungen in den Oberflächenzuständen ebenfalls entgegengesetzte Vorzeichen haben müssen, nehmen die Autoren zur Deutung dieses Sachverhalts die Existenz von zwei Oberflächenzuständen in der Bandlücke an: ein donatorartiger Zustand in der unteren Hälfte und ein akzeptorartiger in der oberen.

Bei bekannter Bandverbiegung läßt sich die Raumladung mit Hilfe der Poisson-gleichung /49/ errechnen. Da wegen der Ladungsneutralität $Q_{sc} = -Q_{ss}$ gelten muß, ist damit auch Q_{ss} bekannt.

Q_{ss} ist eine Funktion der Dichte N_{ss} der Oberflächenzustände und deren energetischer Lage E_{ss} - d.h. des Abstands von der Valenzbandkante. Für einen donatorartigen Zustand mit δ -funktionsartiger Zustandsverteilung gilt

$$Q_{ss} = e_0 N_{ss} f(E_{ss} - e_0 V_s - W_b, T) \quad (\text{II.13})$$

f ist die Fermifunktion mit der Bandverbiegung V_s und W_b , dem Abstand des Ferminiveaus von der Valenzbandkante im Volumen.

Für die p-dotierte Probe messen Mönch et al. bei zwei Temperaturen (85 K und 300 K) Sättigungswerte der SPV und berechnen daraus N_{ss} und E_{ss} . Für die donatorartigen Zustände ergeben sich die Werte

$$N_{ss} = 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ und } E_{ss} = (0,29 \pm 0,02) \text{ eV.}$$

Aufgrund der niedrigen Dichte ordnen die Autoren diese Zustände nicht weiter geklärten Oberflächendefekten zu.

Für die n-dotierte Probe wird nur ein Sättigungswert bei 85 K angegeben.

(Möglicherweise ist es nicht gelungen, bei 300 K eine Sättigung der SPV zu erreichen.) Daher wird die Dichte der akzeptorartigen Oberflächenzustände zu $N_{SS}=6.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ vorgegeben, in der Annahme, daß diese den dangling-bonds zuzuordnen sind und daher die Dichte der Oberflächenatome aufweisen. Daraus ergibt sich eine energetische Lage von $E_{SS}=(0,63 \pm 0,02) \text{ eV}$. Dieser Wert entspricht den Ergebnissen der Bandstrukturberechnungen von Chadi /43/ für den asymmetrischen Dimer der (2x1)-Rekonstruktion, die einen unbesetzten Oberflächenzustand im Abstand von 0,68 eV von der Valenzbandkante aufweisen.

Außerdem ist dieses Ergebnis konsistent mit den Messungen der spektralen Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung, die Mönch et al. im Energiebereich von 0,5 bis 1,2 eV durchführen.

Die Oberflächenphotospannung setzt bei einer Photonenenergie

$E_{th}=(0,64 \pm 0,01) \text{ eV}$ ein. Dieser Schwellenenergie wird der Übergang vom Valenzband in den leeren akzeptorartigen Zustand zugeordnet.

In Fig.18 ist die Verteilung der Oberflächenzustände in der Volumenbandlücke, wie sie Mönch et al. aufgrund ihrer Interpretation der Meßergebnisse vorschlagen, skizziert.

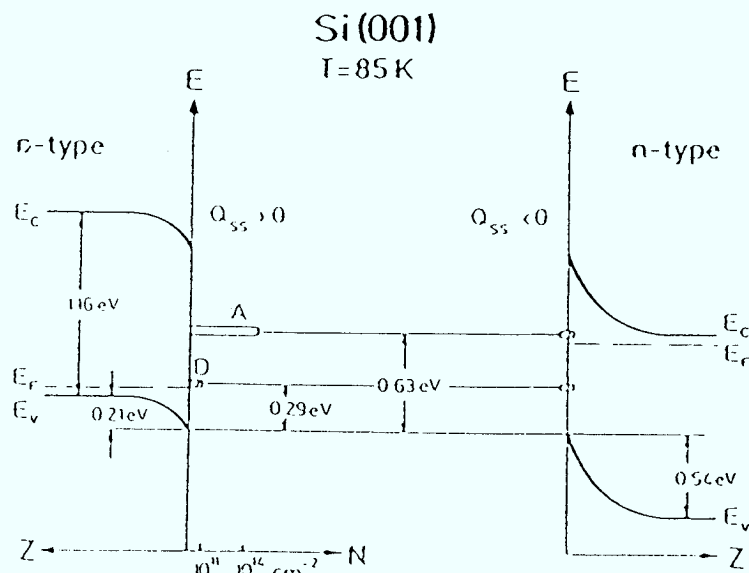


Fig.18 : Die Verteilung der Oberflächenzustände nach Mönch et al., Ref. 48.

Diese Deutung der Ergebnisse steht jedoch im Widerspruch zu den bereits erwähnten EELS-Messungen von Farrell et al. /42/ und den Messungen der differentiellen Reflektivität von Y.J. Chabal /41/, die beide Übergänge bei einer Energie von etwa 0,4 eV finden und durch die Photoemissionsmessungen von Martensson et al. /44/ bestätigt werden, die ebenfalls besetzte Zustände etwa 0,4 eV oberhalb der Valenzbandkante finden.

Aus den Werten für die Bandverbiegung, die von Mönch et al. angegeben werden, folgt eine Variation der Position des Ferminiveaus an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Dotierung und der Temperatur. Dies steht ebenfalls im Widerspruch zu den obigen Autoren, die im allgemeinen davon ausgehen, daß das Ferminiveau an der Oberfläche eine feste Position bezüglich der Bandkanten einnimmt. Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Lage des Ferminiveaus von diesen Parametern, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, liefert in diesem Zusammenhang also einen wesentlichen Beitrag zur Einordnung der verschiedenen Meßergebnisse.

Die vergleichsweise einfache Anwendung der Messung der Oberflächenphoto-spannung von Mönch et al. führt nur dann zu auswertbaren Ergebnissen, wenn Sättigungswerte gemessen werden können. Gelingt dies nicht, so ist eine detailliertere Analyse der Vorgänge nötig.

3. Die wasserstoffbedeckte Si(001)-Oberfläche

Bei der reinen Oberfläche ist das Auftreten der Rekonstruktion auf den Vorgang der Absättigung von dangling-bonds zurückzuführen. Eine solche Absättigung kann auch durch Adsorption von atomarem Wasserstoff erreicht werden. Sakurai et al. /57/ beobachten in LEED-Untersuchungen einen Übergang von einer Si(001)-(2x1):H-Struktur zu einer Si(001)-(1x1)::2H-Struktur mit zunehmender Bedeckung. Die Adsorption von atomarem Wasserstoff beeinflusst also die geometrische Struktur der Substratoberfläche .

Der Ablauf der Chemisorption läßt daher Rückschlüsse auf die der Rekonstruktion zugrunde liegende Geometrie zu. Im vorliegenden Fall lassen sich die Ergebnisse von Sakurai et al. im Rahmen des Dimermodells sehr gut verstehen. Fig.19a zeigt die Si(001)-Oberfläche mit einsetzender Adsorption. (Sakurai et al. gehen noch vom Modell des symmetrischen Dimers aus.) Die Wasserstoffatome werden zunächst an die bei der Dimerbildung verbleibenden freien Valenzen gebunden. In diesem Stadium tritt keine Änderung der (2x1)-Struktur auf. Bei fortschreitender Adsorption (Fig.19b) werden die Dimerbindungen aufgebrochen und jedes der zusätzlich entstehenden dangling-bonds durch

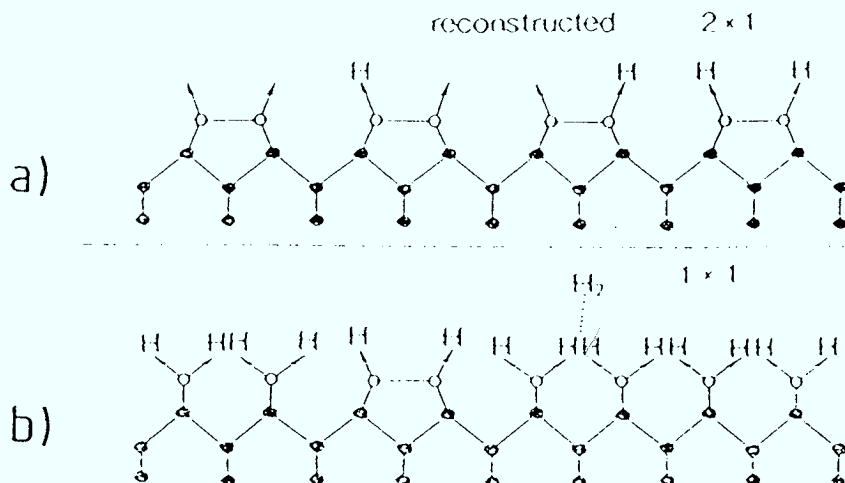


Fig.19 : Der Ablauf der Wasserstoffadsorption nach Sakurai et al., Ref. /57/
a. einsetzende Adsorption, b. starke Adsorption.

Bindung von Wasserstoff abgesättigt. Offenbar wird also durch die mit einem Ladungstransfer verbundene Adsorption von Wasserstoff die Bindungsstärke der Dimere zunächst reduziert und bei weiterer Adsorption vollständig überwunden. Auch vergleichende EELS- und UPS-Messungen von Wagner et al. /58/ und Butz et al. /59/ zeigen, daß sich an der Si(001)-Oberfläche sowohl ein Monohydrid wie ein Dihydrid in Abhängigkeit vom Grad der Bedeckung bildet.

White et al. /60,61/ führen LEED-Strukturanalysen der Si(001)-(1x1)::2H-Oberfläche durch. Bei der Berechnung der LEED-Intensitäten gehen sie von der idealen nichtrekonstruierten Si(001)-Oberfläche aus und erhalten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Autoren setzen voraus, daß die Wasserstoffatome nur wenig zu den gestreuten Intensitäten beitragen, da sie verglichen mit den Si-Atomen eine sehr viel kleinere Kernladungszahl haben.

Diese Resultate bestätigen die Annahme von Sakurai et al., daß die Atome der Si(001)-Oberfläche bei Adsorption von atomarem Wasserstoff die "idealen" - also der Symmetrie des Volumens entsprechenden - Plätze einnehmen und die Rekonstruktion damit aufgehoben ist. Die Berechnungen von White et al. und auch Ergebnisse aus der Ionenstreuung an dieser Oberfläche von Tromp et al. /62/ deuten jedoch darauf hin, daß die wasserstoffbedeckte Oberfläche eine Relaxation von ca. -5% aufweist.

Ciraci et al. /63/ führen Berechnungen der Bandstruktur durch, in die diese Modellvorstellungen eingehen. Bei der Bildung des Monohydrids verschwinden die Oberflächenzustände des reinen Siliziums, die den dangling-bonds zugeordnet werden. Im oberen Teil des Valenzbandes sind Resonanzen, die auf die Dimerbindung zwischen zwei Si-Atomen zurückzuführen sind und die auch bei der reinen Oberfläche zu finden sind, vorhanden. Im unteren Teil des Valenzbands sind bindende SiH-Zustände zu finden. Außerdem wird ein antibindender SiH-Zustand in der Bandlücke vermutet, dessen energetische Lage aber unbekannt ist. Diese theoretischen Ergebnisse werden durch UPS-Messungen bestätigt.

In der Dihydrid-Phase sollten auch Zustände, die auf die Dimer-Bindung zurückzuführen sind, verschwinden, gemäß der Vorstellung, daß mit zunehmender Adsorption die Dimere aufgebrochen werden. Die UPS-Daten können dies nicht zweifelsfrei bestätigen, da die Auflösung nicht gut genug ist.

ELS-Messungen von Maruno et al. /64/ allerdings zeigen Ergebnisse, die diese Modell-Berechnungen bestätigen: In der Monohydrid-Phase verschwindet der

Obergang, der den dangling-bond-Zuständen der reinen Oberfläche zuzuordnen ist. Stattdessen erscheint ein neuer ausgeprägter Peak, der den Übergängen aus einem SiH-Zustand zugeschrieben wird. Übergänge aus Zuständen, die auf die Spannung unterhalb der Oberfläche hervorgerufen durch die Dimerbildung zurückzuführen sind (sogenannte back-bond-Zustände), sind auch in der Monohydrid-Phase vorhanden. Die LEED-Beobachtungen von Maruno et al. zeigen jedoch, daß die $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexe bei Wasserstoffbedeckung zunächst verstärkt werden. Auf der Basis des Modells des asymmetrischen Dimers läßt sich dieses Verhalten damit erklären, daß durch die Wasserstoffadsorption die asymmetrischen Dimere symmetrisch werden.

Bei Bildung der Dihydrid-Phase werden die Dimere aufgebrochen und die halbzahligen LEED-Reflexe verschwinden, während die ganzzahligen verstärkt werden. Die Spannungen unterhalb der Oberfläche treten nicht mehr auf, so daß die entsprechenden Übergänge im Verlustspektrum verschwinden und offenbar nur noch ein SiH₂-Zustand vorhanden ist.

Koke et al. /65/ haben die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Wasserstoffbedeckung gemessen (Fig. 20). Die Abnahme der Austrittsarbeit läßt sich im Rahmen des Modells des asymmetrischen Dimers deuten. An der reinen Ober-

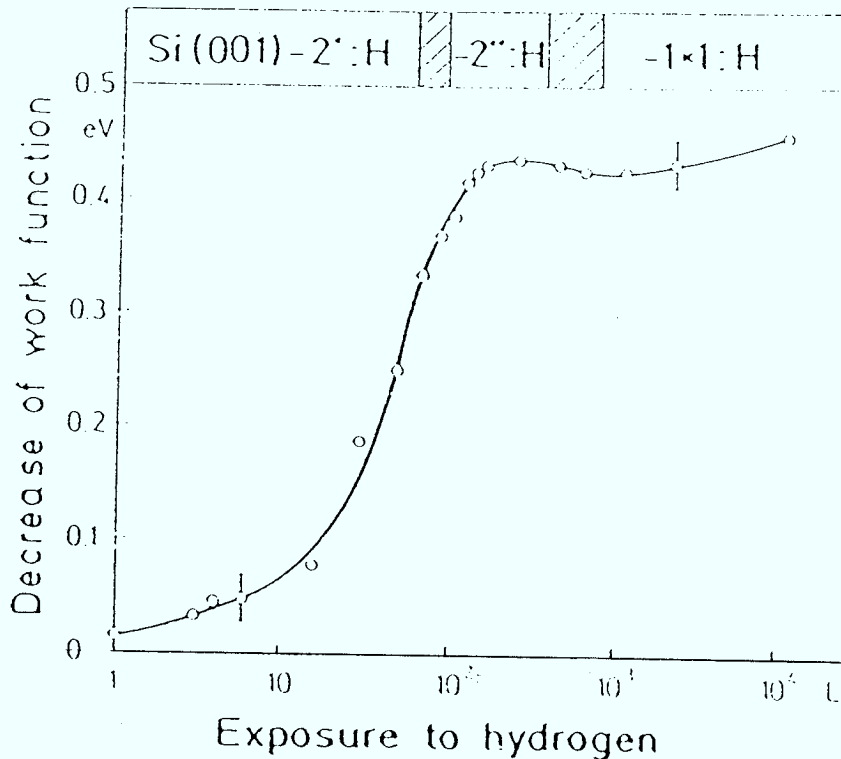


Fig.20 : Die Variation der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffbegasung, aus Ref. 63.

fläche trägt das Dipolmoment, das durch den asymmetrischen Dimer erzeugt wird zur Austrittsarbeit bei. Unter Wasserstoffbegasung werden die Dimere zunächst symmetrisch und verschwinden dann ganz, infolgedessen nimmt die Austrittsarbeit ab.

Es ist bislang unbekannt, wie sich die Zustandsdichte in der Bandlücke an der Oberfläche unter Wasserstoffbegasung ändert. Die UPS-Messungen von Ciracci et al. zeigen, daß die dangling-bond-Zustände unterhalb der Valenzbandkante bei Wasserstoffbegasung verschwinden. Man kann wohl davon ausgehen, daß dies auch für die leeren Zustände zutrifft. Es stellt sich jedoch die Frage, bis zu welchem Grade dies geschieht. Mönch et al. messen auch an der wasserstoffbedeckten Probe eine - allerdings deutlich kleinere - Oberflächenphotospannung. Es liegt also offenbar auch bei hoher Begasung (10^4 L) noch eine Bandverbiegung vor, also eine endliche Zustandsdichte in der Bandlücke.

Aufgrund der Abnahmen der Dichte der Zustände besteht die Möglichkeit, daß diese lokalisieren und daher eine andere energetische Lage einnehmen. Außerdem können, wie bereits erwähnt, antibindende SiH-Zustände in der Bandlücke auftreten, deren energetische Lage ebenfalls ungeklärt ist.

III. Experimenteller Aufbau

1. Apparatur

Die Apparatur (Fig.21) ist eine Ultrahochvakuumkammer, in der die Messungen bei einem Basisdruck von 5×10^{-11} Torr durchgeführt werden können. Zur Analyse des Probenzustands ist ein Augerspektrometer und ein LEED-System vorhanden. Die Messungen der Dunkelaustrittsarbeit und der Oberflächenphoto-spannung werden mit der in Abschnitt III.3 im Detail beschriebenen Kelvin-Sonde durchgeführt. Für die Präparation der Proben durch Ionenbeschuss ist eine Ionenkanone vorhanden. Verschiedene Gaseinlaßsysteme ermöglichen es, ein Sputtergas oder Gase wie Wasserstoff zuzuführen, um Messungen an adsorbatbedeckten Oberflächen vorzunehmen. Die Probenhalterung aus Molybdän ist an einem drehbaren Manipulator angebracht, der auch in x-, y- und z-Richtung verstellbar ist.

Bei der Konzeption des Probenhalters spielte vor allen Dingen die Stabilität des Systems eine große Rolle. Da in die Messungen mit der Kelvin-Sonde die Kapazität zwischen Sonde und Probe eingeht, machen sich selbst kleinste Vibrationen, die den Abstand verändern, in einer starken Verschlechterung des Signal- zu Rauschverhältnisses bemerkbar. Insbesondere die Kühlung der Proben mit flüssigem Stickstoff stellt in diesem Zusammenhang ein größeres Problem dar.

Mit einer Heizwendel kann die Probe durch Elektronenbeschuss auf mehr als 1450 K geheizt werden. In einen Tank aus Kupfer, der am Probenhalter angebracht ist, wird flüssiger Stickstoff eingelassen. Die Probe kann so auf eine Temperatur von 110 K gekühlt werden. Die Beschickung mit Stickstoff wird über einen Wellschlauch vorgenommen, in dem innen ein Teflonschlauch geführt ist. Durch diese Vorrichtung ist gewährleistet, daß der Stickstoff nicht explosionsartig im Kühlsystem der Probe verdampft, sondern zum großen Teil flüssig wieder in den Außenraum gelangt. Andernfalls treten, wie bei einem früheren Kühlsystem beobachtet wurde, sehr starke Vibrationen durch das Verdampfen des Stickstoffs auf. Das Rauschen konnte so auf einige Millielektronenvolt reduziert werden, war aber durch die Kühlung immer noch um etwa einen Faktor 10 größer als bei Messungen bei Raumtemperatur. Durch eine starre Probenhalterung ließe sich dieses Signal- zu Rauschverhältnis weiter

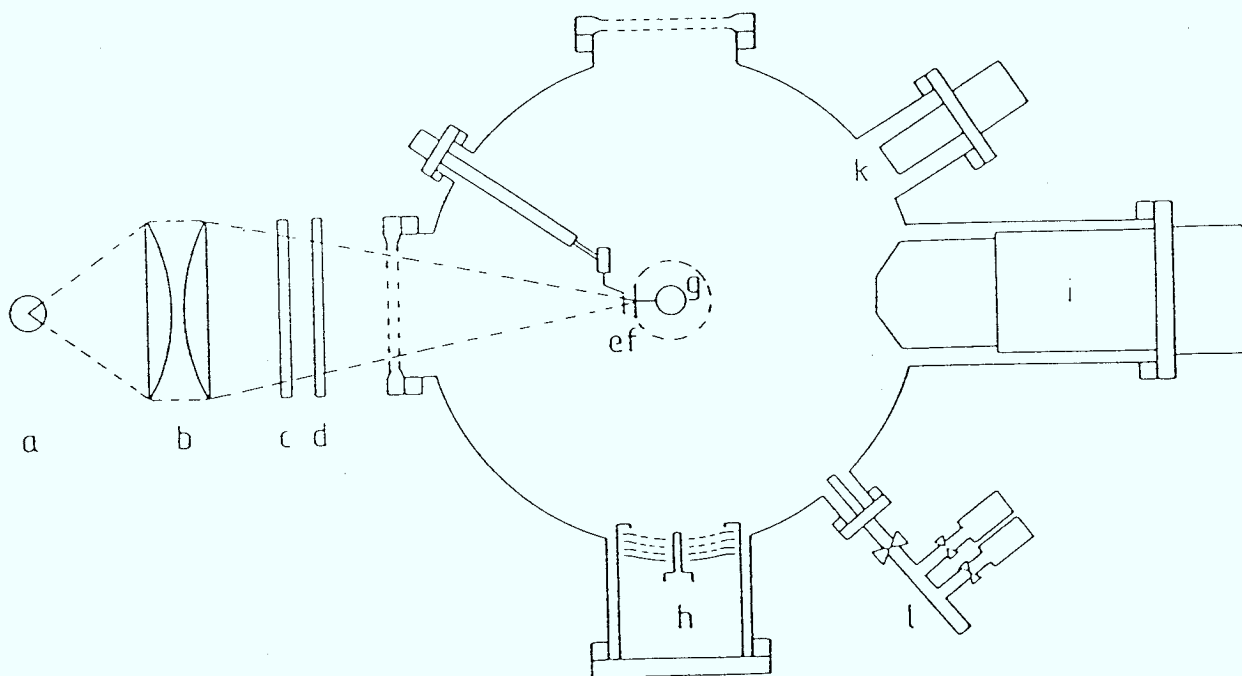


Fig.21 : Schematische Darstellung der Apparatur; a. Lichtquelle, b. Linsensystem, c. Graufilter, d. Bandfilter, e. Kelvin-Sonde, f. Probe, g. Manipulator, h. LEED-System, i. Auger-Spektrometer, k. Ionenkanone, l. Gaseinlaßsystem.

verbessern; bei den bestehenden apparativen Gegebenheiten war es jedoch nicht möglich, ein solches System zu installieren, da die Probe zur Charakterisierung ihrer Oberfläche jeweils vor das Auger- und das LEED-System gebracht werden und daher beweglich bleiben mußte.

Eine Thermokoaxheizung ermöglicht es, Temperaturen zwischen 110 K und 420 K in kurzer Zeit fest einzustellen. Da sie gegenüber der Probenhalterung elektrisch isoliert und abgeschirmt ist, kann sie während der Messungen mit der Kelvin-Sonde in Betrieb genommen werden.

Für die Temperaturmessungen wurde ein ebenfalls elektrisch isoliertes und abgeschirmtes Mantelthermoelement in den Rahmen des Probenhalters eingesetzt. Eichmessungen, bei denen ein zweites Thermoelement direkt auf der Probe angebracht war, zeigten, daß sich die vom Mantelthermoelement gemessenen Temperaturen um weniger als ± 3 K von der jeweiligen Probentemperatur unterscheiden.

2. Probenpräparation

Sämtliche Messungen wurden an Silizium-Wafern der Firma Wacker mit der Orientierung (001) durchgeführt.

Vor dem Einbau wird eine Probe von 1 cm^2 Größe zurechtgeschnitten. Sie wird einige Minuten in Trichloräthylen und in Äthanol im Ultraschallbad gereinigt, anschließend in destilliertem Wasser gespült und dann in die UHV-Anlage eingebaut.

Im Auger-Spektrum treten Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen auf. Anstelle des Silizium-Signals bei 91 eV ist zunächst nur ein SiO_2 -Signal bei 78 eV vorhanden. Die Probe wird einige Minuten auf 1070 K geheizt, um die Oxidschicht zu entfernen. Danach weisen die Auger-Spektren noch eine Kohlenstoffverunreinigung im Verhältnis zu Silizium von ca. 1:50 auf. Andere Verunreinigungen sind nicht zu beobachten.

Es sind zwei unterschiedliche Methoden bekannt, um die Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen [66,67]: Die Oberflächen können entweder durch Heizen auf 1450 K gereinigt werden, oder durch abwechselndes Sputtern und Heizen auf 1070 K. Die erst Methode führte bei den Messungen der Oberflächenphoto-spannung zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Vermutlich ändern sich die elektronischen Eigenschaften des Materials bei diesen hohen Temperaturen

irreversibel.

Daher werden die Proben gewöhnlich ungefähr eine Stunde mit Neon-Ionen mit einer Energie von ca. 1,5 keV gesputtert und dann 5 Minuten bei 1070 K geheizt, um die Sputterschäden auszuheilen. Die Abkühlung der Probe wird so gesteuert, daß die Temperatur langsam mit etwa 1 K pro Minute fällt.

Diese Prozedur muß im allgemeinen einige Male wiederholt werden, da anfänglich während des Ausheizens die Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche wieder ansteigt.

Die Messungen wurden gewöhnlich begonnen, wenn sich das Kohlenstoff/Silizium-Verhältnis auf etwa 1:300 eingestellt hatte und sich beim Heizen nicht mehr verschlechterte.

Es zeigt sich, daß sich die Meßergebnisse erst bei einem C/Si-Verhältnis, das schlechter als 1:100 ist, verändern (z.B. wird die Oberflächenphotospannung dann kleiner). Bei einem Druck von durchschnittlich 5×10^{-11} Torr dauert es etwa eine Woche bis sich das C/Si-Verhältnis von anfänglich 1:300 auf 1:100 verschlechtert hat und ein erneutes Sputtern der Probe erforderlich wird.

Wasser, das im Restgas noch vorhanden ist, adsorbiert dissoziativ auf der Si(001)-Oberfläche /68,69/ und sättigt freie Valenzen ab. Dies führt zu einer Abnahme der Austrittsarbeit und je nach Dotierung zu einer Zu- oder Abnahme der Oberflächenphotospannung. Aus diesem Grunde wurde die Probe vor jeder Messung kurz auf 1070 K geheizt, um den adsorbierten Wasserstoff und die OH-Moleküle zu entfernen. Bei einem Druck von 5×10^{-11} Torr bleibt die Austrittsarbeit über mehrere Stunden konstant.

Durch LEED-Beobachtungen wird die Entstehung der (2x1)-Struktur der Si(001)-Oberfläche nach dem Ausheilen der Sputterschäden kontrolliert.

Die Messungen an der wasserstoffbedeckten Oberfläche wurden in den meisten Fällen in der Dihydrid-Phase durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Proben bei Raumtemperatur atomarem Wasserstoff ausgesetzt, der durch Dissoziation von H_2 an einem heißen Wolfram-Band erzeugt wurde, das sich etwa 5 cm vor der Oberfläche befand. Die LEED-Abbildungen zeigten danach immer eine (1x1)-Rekonstruktion. Es stellte sich heraus, daß eine Begasung von 5000 L H_2 ausreicht, um die Rekonstruktion aufzuheben. Außerdem trat dann jeweils bei zusätzlicher Begasung keine weitere Änderung der Meßwerte auf, so daß man von einer mit Wasserstoff gesättigten Oberfläche ausgehen konnte.

3. Das Meßverfahren

a) Die Kelvin-Methode

Die Änderung der Oberflächenpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dotierung und bei Beleuchtung der Probe wird mit der Kelvin-Methode bestimmt. Zu diesem Zweck wird eine metallische Sonde vor die Halbleiteroberfläche gebracht. Fig.22 zeigt die Potentialverhältnisse im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn Sonde und Halbleiter elektrisch miteinander verbunden sind. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit der beiden Materialien tritt eine Kontaktpotentialdifferenz (CPD) auf. Die Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur und der Dotierung wird allein durch die Variation der Lage des Fermi-niveaus bestimmt. Die Elektronenaffinität χ zeigt zwar bei Silizium eine leichte Temperaturabhängigkeit von 2×10^{-4} eV/K /70/, diese wird jedoch nahezu vollständig durch die Temperaturabhängigkeit der Breite der Bandlücke kompensiert. Die Änderung der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche läßt sich daher direkt aus der Variation der Kontaktpotentialdifferenz ablesen.

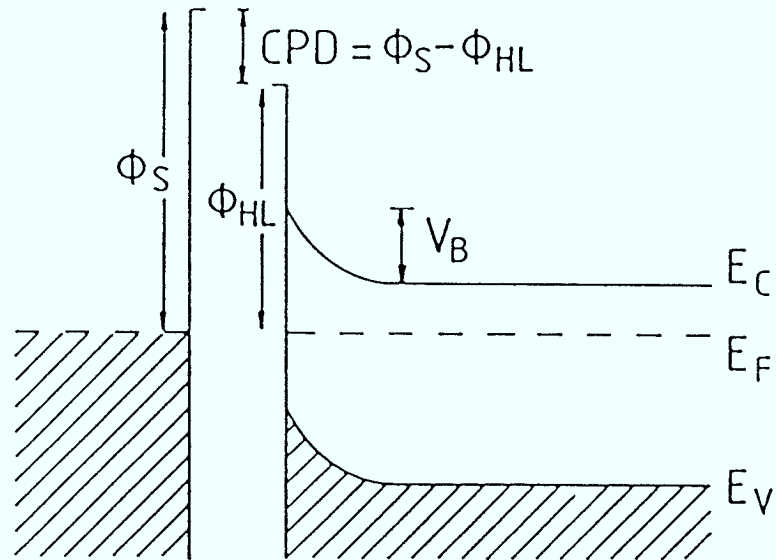


Fig.22 : Energiediagramm des Systems Kelvin-Sonde - Halbleiteroberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht.

Durch die Beleuchtung der Probe wird nun das thermodynamische Gleichgewicht gestört und das Fermi-niveau ist in diesem Fall keine definierte Größe mehr, sondern muß durch die Quasi-Fermi-niveaus für Elektronen und Löcher ersetzt werden. Daher ist in diesem Fall der Begriff der Austrittsarbeit, wie er oben eingeführt wurde, nicht mehr definiert. Man betrachtet also lediglich die Variation des Oberflächenpotentials, d.h. der Bandverbiegung.

Die Messung der Kontaktpotentialänderungen wird mit einem selbstkompensierenden System vorgenommen. Die Meßmethode soll hier kurz beschrieben werden. Probe und Referenzelektrode bilden einen Kondensator.

Für die Ladung auf den Kondensatorplatten gilt:

$$Q = C V_{AB} \quad (\text{III.1})$$

V_{AB} ist die Kontaktpotentialdifferenz. Die Kapazität C des Kondensators wird variiert, indem man die Referenzelektrode mittels eines Piezokristalls in periodische Schwingungen mit der Frequenz ω versetzt:

$$C(t) = C_0 + \Delta C \sin \omega t \quad (\text{III.2})$$

Dies führt zu einem Strom im äußeren Kreis

$$I = \frac{dQ}{dt} = V_{AB} \frac{dC}{dt} = V_{AB} \omega \Delta C \cos \omega t \quad (\text{III.3})$$

Das Kontaktpotential V_{AB} wird bestimmt, indem eine externe Spannung V_{ex} angelegt wird, die V_{AB} kompensiert, so daß kein Strom mehr fließt. Es gilt dann:

$$V_{ex} = -V_{AB} \quad (\text{III.4})$$

b) Die Kelvin-Sonde

Fig.23 zeigt die Kelvin-Sonde, die auf einem von Besocke et al. entwickelten System beruht /71/. Sie besteht aus einem Molybdän-Blättchen (S), das durch eine aufgeklebte piezoelektrische Quarzfolie (P), an die eine Wechselspannung angelegt wird, zu Schwingungen angeregt werden kann.

Die Sonde wurde in ein Edelstahlrohr montiert und auf einer Dreh- und Schiebedurchführung angebracht. Die Referenzelektrode (R) besteht aus einem VA-Netz mit einer Transparenz von etwa 90% ,das mit zwei dünnen Drähten an dem Molybdän-Blättchen befestigt ist und für die CPD-Messungen vor die Probe gebracht wird. Das Netz wurde zuvor vergoldet, weil erfahrungsgemäß gealterte Goldoberflächen eine stabile Austrittsarbeit besitzen /72/. Die elektrischen Zuleitungen (K) sind durch abgeschirmte Kabel mit der Elektronik verbunden.

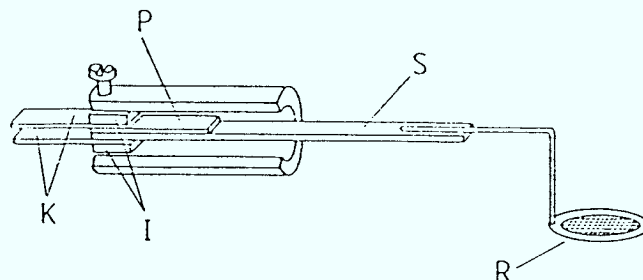


Fig.23 : Die Kelvin-Sonde;

S: Sondenträger aus Molybdän, P: Piezokristall, R: Referenzelektrode, K: elektrische Anschlüsse, I: Isolation gegen das Gehäuse.

Fig.24 zeigt die Sondenelektronik.

Sie liefert ein Rechtecksignal, das vermittels der Quarzfolie die Sonde zu Schwingungen mit der Eigenfrequenz 70 Hertz anregt. Der infolge der Kontaktpotentialdifferenz über die Probe fließende Wechselstrom wird zunächst von einem stromempfindlichen Vorverstärker und dann von einem Lock-In-Verstärker (PSD, mit dem Rechtecksignal als Referenz) gefiltert und verstärkt. Das Ausgangssignal des PSD wird auf eine Integratorstufe gegeben, die mit der Low-Elektrode der Sonde verbunden ist und automatisch die Kompensationsspannung $V_{ex} = -V_{AB}$ liefert.

Befindet sich der Schalter in der Stellung MAN (manuell), so kann eine variable Offset-Spannung auf das Low-Potential der Sonde gegeben werden, um das System zu testen.

Die von der Integratorstufe gelieferte Kompensationsspannung, die also der Kontaktpotentialdifferenz entspricht, wird gleichzeitig von einem analogen Meßgerät und einem Rekorder registriert.

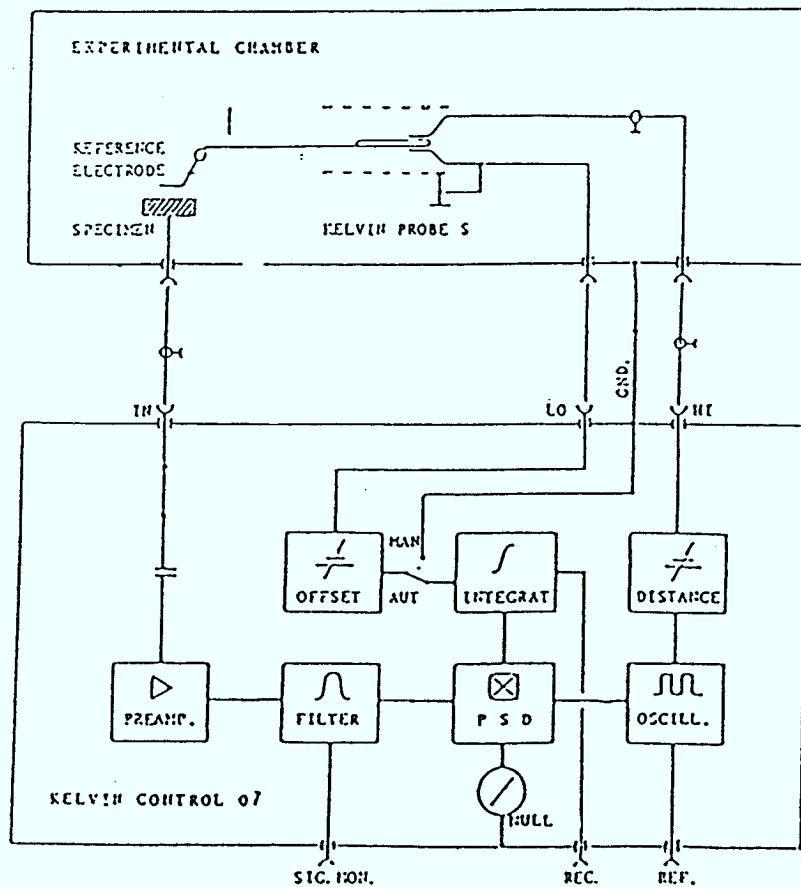


Fig.24 : Die Sonden-Elektronik.

4. Die Beleuchtungsvorrichtung

Bei den Messungen der Oberflächenphotospannung wurde die Probe mit einer 120 Watt Halogenlampe beleuchtet. Die Glühwendel wurde durch zwei Sammellinsen mit einer Brennweite von je 250 mm auf die Probe abgebildet.

Eichmessungen mit einem Photoradiometer ergaben einen Photonenfluß von etwa 10^{18} Photonen/(cm² sec) im Energiebereich zwischen 1.1 und 3 eV. Oberhalb einer Energie von 3 eV ist die Intensität der Lampe vernachlässigbar klein. Messungen der Lichtintensität anderer Lichtquellen zeigten jeweils ein ähnliches Resultat. Der Photonenfluß, der von einer Halogenlampe mit 1000 Watt Leistung erzeugt wurde, war etwa gleich groß, da infolge der größeren Heizwendel die zusätzliche Leistung nicht zu einer größeren Lichtdichte führte. Eine Xe-Dampflampe zeigte eine etwas geringere Intensität. Durch eine verbesserte Abbildungsgeometrie ließ sich der Photonenfluß um einen Faktor fünf steigern, jedoch hätte es diese Optik erfordert, eine Sammellinse in der Apparatur in unmittelbarer Nähe der Probe zu installieren. Aufgrund der apparativen Schwierigkeiten, die damit verbunden gewesen wären, sowie der möglichen Komplikationen, z.B. durch elektrostatische Aufladung der Linse, und der vergleichsweise geringfügigen Steigerung des Photonenflusses, wurde von diesem Versuch abgesehen.

Die Intensitätsabhängigkeit der Oberflächenphotospannung wurde gemessen, indem Graufilter in den Strahlengang gebracht wurden. Diese weisen jedoch eine Dispersion auf und müssen jeweils für jede verwendete Wellenlänge geeicht werden. Bei der Verwendung von weißem Licht haben sie keinen wohldefinierten Grauwert. Daher kann die genaue Messung der Intensitätsabhängigkeit nur mit monochromatischem Licht durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden Interferenzbandfilter der Firma Schott in den Strahlengang gebracht. Eine tubusartige Blendenvorrichtung sorgte dafür, daß kein Streulicht in die Apparatur gelangte.

Mit einem Prismenmonochromator der Fa. Leiss wurden energieabhängige Messungen der Oberflächenphotospannung mit Photonenenergien, die kleiner als die Bandlücke sind, durchgeführt. Der Ausgangsspalt des Monochromators wurde mit der oben beschriebenen Optik auf die Probe projiziert.

5. Der Rückseitenkontakt

Der Absorptionskoeffizient von Silizium ist für Lichtenergien in der Nähe von 1,1 eV sehr klein : $\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$ /73, S. 42/.

Bei einer durchschnittlichen Dicke der verwendeten Proben von 500 μm erreichen im Energiebereich zwischen 1,1 und 1,5 eV 1 bis 10% der auftretenden Intensität die Rückseite der Probe. Liegt hier ebenfalls eine Bandverbiegung vor, wovon man ausgehen muß, da hier ja ein Metall- Halbleiterkontakt mit der Probenhalterung besteht, so tritt an dieser Stelle auch eine Photospannung auf. Diese Spannung wird sich im Stromkreis des Systems Sonde- Probe der Oberflächenphotospannung überlagern und die Meßergebnisse verfälschen.

Man kann dies in einfacher Weise verhindern, indem man nur kurzwelliges Licht verwendet. Sind aber hohe Lichtintensitäten erwünscht, ist es notwendig, das gesamte Spektrum der Lampe auszunutzen. In diesem Fall muß ein ohmscher Kontakt an der Rückseite hergestellt werden.

Bei n-dotierten Proben kann ein guter ohmscher Kontakt - ein solcher liegt vor, wenn sich an der Metall-Halbleitergrenzschicht keine Potentialbarriere ausbildet - durch eine Titansilizidschicht erzeugt werden. Der spezifische Widerstand eines solchen Kontakts beträgt etwa 15 $\mu\Omega\text{cm}$ /74/. Nach der in Abschnitt 3 beschriebenen vorbereitenden Reinigung in Trichloräthylen und Athanol wurde aus diesem Grunde eine Titanschicht von 1 μm Dicke auf die Rückseite der Probe aufgedampft. In der UHV-Anlage wurde die Probe dann einige Minuten bei 750 K geheizt. Dabei bildet sich die Silizidschicht aus. Anschließend wurde mit der Probenpräparation begonnen.

An der Rückseite der p-dotierten Proben wurde durch Ionenimplantation von Bor eine p^+ -Schicht hergestellt, die ebenfalls zu einem ohmschen Kontakt führt. Normalerweise werden an p-dotierten Proben ohmsche Kontakte durch Pd- oder Pt-Schichten hergestellt. Diese haben jedoch eine zu niedrige eutectische Temperatur (900-1000 K) und können daher wegen der hohen Ausheiztemperaturen von 1070 K, die zum Ausheilen der Sputterschäden nötig sind, für unsere Zwecke nicht verwendet werden.

IV. Ergebnisse

Die Messungen der Oberflächenphotospannung von Mönch et al /48/ führen wie in den Abschnitten II.1 und II.2 berichtet wurde, in Bezug auf andere Autoren zu kontroversen Ergebnissen, was die energetische Lage der Oberflächenzustände betrifft. Es wurde daher zunächst der Versuch unternommen, ebenfalls durch Messungen der Oberflächenphotospannung die Ergebnisse von Mönch et al. zu reproduzieren und zu ergänzen.

Zu diesem Zweck wurden intensitätsabhängige Messungen der SPV mit weißem Licht, also mit der maximalen verfügbaren Intensität, durchgeführt (Abschnitt IV.1.a).

Anschließend wurden Messungen mit monochromatischem Licht im Energiebereich $h\nu > E_g$ für unterschiedliche Wellenlängen durchgeführt, um eine exakte Analyse der Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der SPV vornehmen zu können. Es zeigt sich, daß sich aus diesen Messungen, ähnlich wie aus den Strom- Spannungscharakteristiken einer Schottky-Diode, Aktivierungsenergien bestimmen lassen (Abschnitt IV.1.b). Bei der Schottky-Diode entsprechen die Aktivierungsenergien der Barrierenhöhe. Die physikalische Bedeutung dieser Größe bei der freien Oberflächen ist jedoch zunächst noch unklar, sie könnte zum Beispiel ebenfalls der Barrierenhöhe entsprechen, oder aber dem Abstand eines Oberflächenzustands von einer der beiden Bandkanten. Auch für die wasserstoffbedeckte Oberflächen lassen sich Aktivierungsenergien bestimmen. Weiterhin implizieren die Angaben der Bandverbiegung von Mönch et al. eine Variation der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Dotierung bzw. der Temperatur der Proben.

Es wurden daher systematische Messungen der Dunkelaustrittsarbeit in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern durchgeführt (Abschnitt IV.2). Außerdem wird in Abschnitt IV.3 über wellenlängenabhängige Messungen der Oberflächenphotospannung im Energiebereich $h\nu < E_g$ an der reinen und an der wasserstoffbedeckten Probe berichtet.

Abschließend wird in Abschnitt IV.4 der Einfluß der Wärmestrahlung auf die Meßergebnisse diskutiert.

1. Die Oberflächenphotospannung

Zu den Messungen der SPV sei hier zunächst eine Anmerkung gemacht: Die Oberflächenphotospannung ergibt sich nach den Ausführungen in Kapitel III.3 als die Variation der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Kelvin-Sonde im Dunkeln und bei Beleuchtung: $SPV = CPD_{\text{Licht}} - CPD_{\text{dunkel}}$. Im Falle tiefer Probertemperaturen bedarf die Wahl des korrekten Wertes für CPD_{dunkel} jedoch zusätzlicher Erklärungen, wie die Ergebnisse der detaillierten Dunkelaustrittsarbeitsmessungen, die in Abschnitt IV.2 präsentiert werden, zeigen. Dieses Problem wird in Abschnitt IV.4 abschließend erörtert.

a) Weißes Licht

Die Oberflächenphotospannung wurde an Proben unterschiedlicher Dotierung in Abhängigkeit von der Lichtintensität gemessen.

Fig.25 zeigt das Ergebnis einer Messung mit ähnlichen Probenparametern wie die von Mönch et al. benutzten. Es handelte sich hier um eine n-dotierte Probe mit einem spezifischen Widerstand von $40 \Omega \text{cm}$. Die Probertemperatur betrug 110 K. Mönch et al. haben die Messungen an einer n-dotierten Probe mit einem spezifischen Widerstand von $60\text{-}100 \Omega \text{cm}$ bei einer Temperatur von 85 K durchgeführt. Der spezifische Widerstand entspricht in beiden Fällen einer Donatorkonzentration im Bereich $N_d \sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$.

Die Steigung der Geraden ist zwar sehr gering - etwa 20 meV pro Zehnerpotenz der Lichtintensität - das Erreichen eines Sättigungswerts deutet sich jedoch nicht an. Messungen an Proben anderer Dotierung führten zu demselben Resultat. Die Ergebnisse von Mönch et al. wurden also nicht reproduziert. Auch bei wasserstoffbedeckten Proben trat keine Sättigung ein. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die verwendete Lichtquelle (Halogenlampe, 120 Watt) der von Mönch et al. benutzten entspricht. Leider machen die Autoren keine Angaben über den Photonenfluß am Ort der Probe. Außerdem präsentieren sie auch keine Kurven, aus denen die Intensitätsabhängigkeit der SPV hervorgeht, sondern sie beschränken sich auf den Hinweis, daß eine Sättigung eintritt, so daß ein genauer Vergleich mit den hier gezeigten Ergebnissen nicht möglich ist.

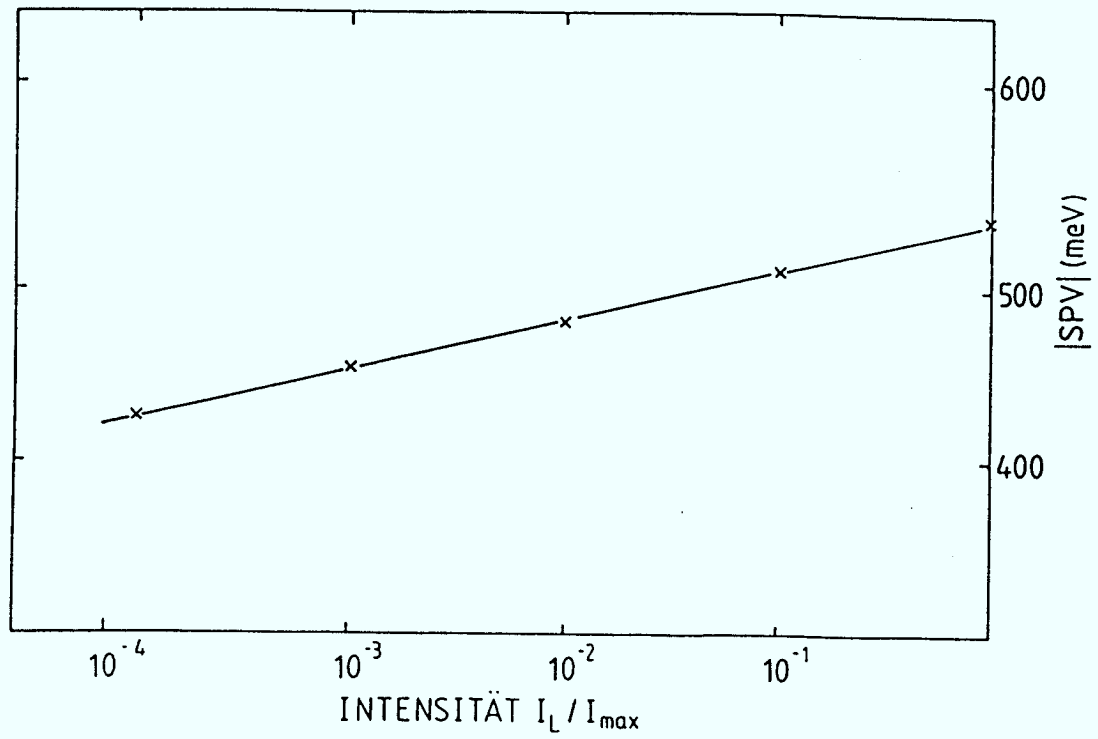


Fig.25 : Die Oberflächenphotospaltung als Funktion der Lichtintensität, Dotierung: $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Beleuchtung: weißes Licht.

b. monochromatisches Licht

Diese Messungen wurden an zwei Proben unterschiedlicher Dotierung durchgeführt:

1. an einer n-dotierten Probe mit der Dotierung $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
und
2. an einer p-dotierten Probe mit der Dotierung $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Die Oberflächenphotospannung hat für p- und für n-Dotierung entgegengesetzte Vorzeichen. In den Abbildungen dieses Kapitels sind jedoch ausschließlich die Beträge der SPV eingetragen.

In den Strahlengang wurden jeweils Interferenzbandfilter mit den Durchlaßwellenlängen 509 nm und 1043 nm gebracht.

Der Wellenlänge 509 nm entspricht eine Energie von 2,44 eV. Die Eindringtiefe des Lichts beträgt bei einem Absorptionskoeffizienten von etwa 10^4 cm^{-1} /73/ 1μ . Die Breite W der Raumladungszone ergibt sich aus der Formel /73, S.77/:

$$W = \left(\frac{2 \epsilon \epsilon_0}{e N_{d,a}} V_s \right)^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

$N_{d,a}$ ist die Donator- bzw. Akzeptorkonzentration und V_s die Bandverbiegung, die in den vorliegenden Messungen immer in der Größenordnung einige hundert Millielektronenvolt liegt. Damit ergeben sich in Abhängigkeit von der Dotierung Raumladungszonen mit einer Breite zwischen 1 und 10μ . Das Licht wird also zum größten Teil innerhalb der Raumladungszone absorbiert.

Eine Wellenlänge von 1046 nm entspricht einer Energie von 1,19 eV. Die Eindringtiefe beträgt etwa 1 cm , das Licht dringt also wesentlich weiter in die Probe ein.

Für beide Wellenlängen liegt der Photonenfluß bei $10^{15} \text{ Photonen}/(\text{cm}^2 \text{ sec})$. Im folgenden nun die Meßergebnisse.

Die reine Oberfläche

1. n-dotierte Probe, $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Fig.26 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenphotospannung für verschiedene Lichtintensitäten.

Es besteht demnach eine lineare Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der SPV. Im Zusammenhang mit der weiteren Auswertung dieser Messungen ist die Extrapolation der SPV zu $T=0 \text{ K}$ von Bedeutung. Dieser Wert liegt für alle Lichtintensitäten bei $730 \pm 20 \text{ meV}$.

In Fig.27 ist die Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Lichtintensität für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Auch hier zeigt sich eine lineare Abhängigkeit. Es sei hier eine Größe n definiert, die die relative Abweichung der Steigung dieser Geraden von kT angibt. Sie hat in diesem Fall für alle Temperaturen annähernd den Wert eins.

Die Fig.28 und 29 zeigen die entsprechenden Ergebnisse für Licht mit der Wellenlänge 1043 nm . Die Geraden in Fig.28 knicken bei tiefen Temperaturen und hohen Lichtintensitäten ab. Dies ist auf den Einfluß einer entgegengesetzt gerichteten Oberflächenphotospannung, die an der Rückseite der Probe auftritt, zurückzuführen. Aus nicht geklärten Gründen hat sich in diesem Fall kein optimaler Rückseitenkontakt ausgebildet, obwohl auch hier eine Titanschicht aufgedampft wurde. Wenn man von diesem Effekt absieht, zeigen Fig.28 und 29 jedoch entsprechende Resultate, was die Ergebnisse der Extrapolation zu $T=0$ und den Wert für die Größe n betrifft, wie man sie auch aus den Messungen mit Licht der Wellenlänge 509 nm erhalten hat. Die Energie bzw die damit verbundene Eindringtiefe des Lichts hat also keinen Einfluß auf die beobachteten Effekte bei der Oberflächenphotospannung, soweit es sich um Licht mit einer Energie handelt, die größer ist als die Breite der Bandlücke. Der Fall kleinerer Lichtenergien ($h\nu < E_g$) wird in Abschnitt IV.3 behandelt.

2. p-dotierte Probe, $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Die Fig. 30 und 31 zeigen die Ergebnisse für die p-dotierte Probe.

Auch hier tritt eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur und dem Logarithmus der Lichtintensität auf und es gilt wieder $n \sim 1$. Die Extrapolation zu $T=0 \text{ K}$ in Fig. 30 liefert den Wert $465 \pm 5 \text{ meV}$. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden ebenfalls mit Licht der Wellenlänge 1043 nm reproduziert.

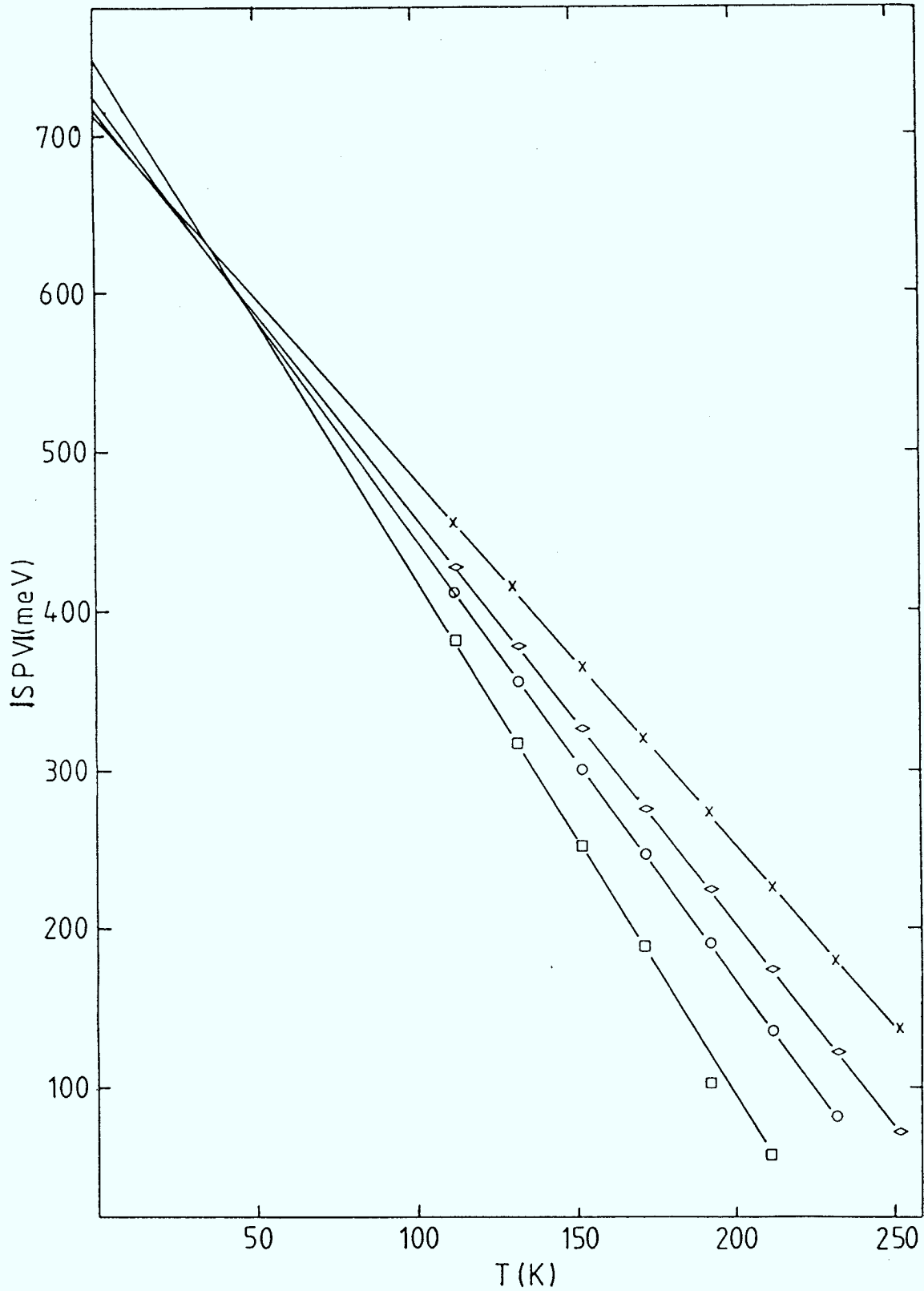


Fig.26 : Die Oberflächenphotospaltung als Funktion der Temperatur,
Dotierung: $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm,
Lichtintensitäten: x : 100%, $\diamond$: 10%, $\circ$: 1%, $\square$: 0,1 %.

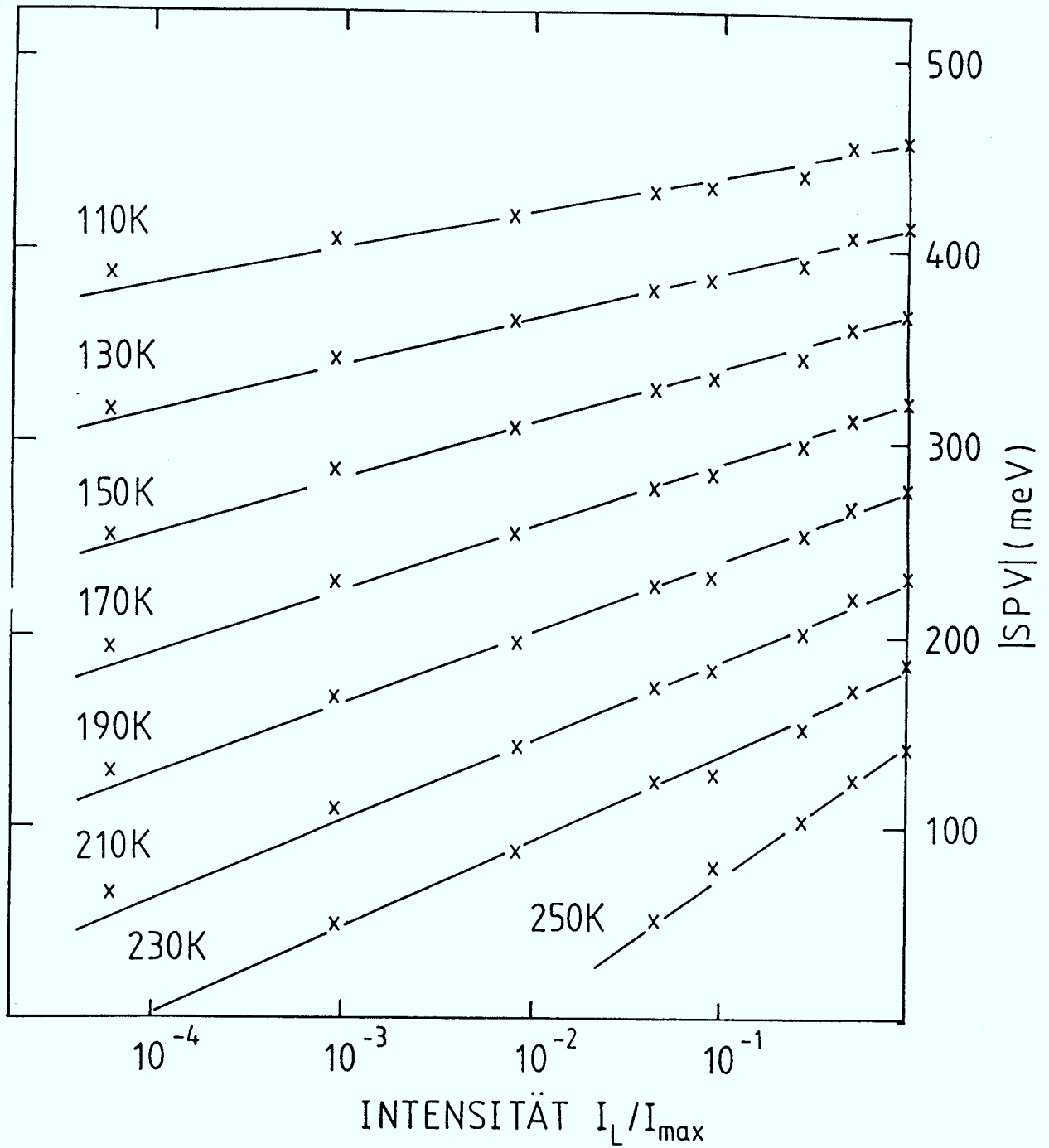


Fig.27 : Die Oberflächenphotospagnung als Funktion der Lichtintensität, Dotierung: $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm.

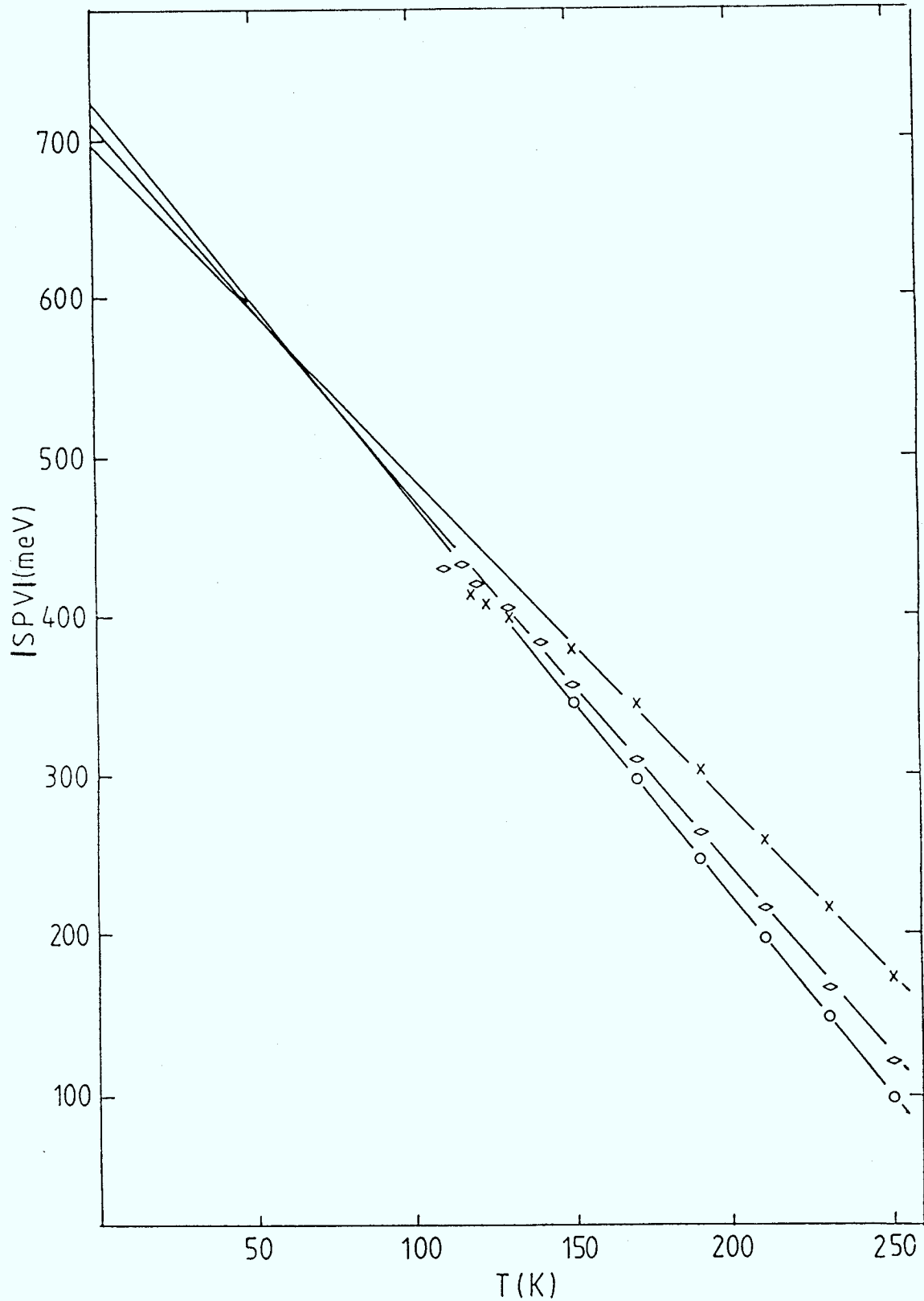


Fig.28 : Die Oberflächenphotospaltung als Funktion der Temperatur, Dotierung: $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 1046 nm, Lichtintensitäten: Symbole wie in Fig.26.

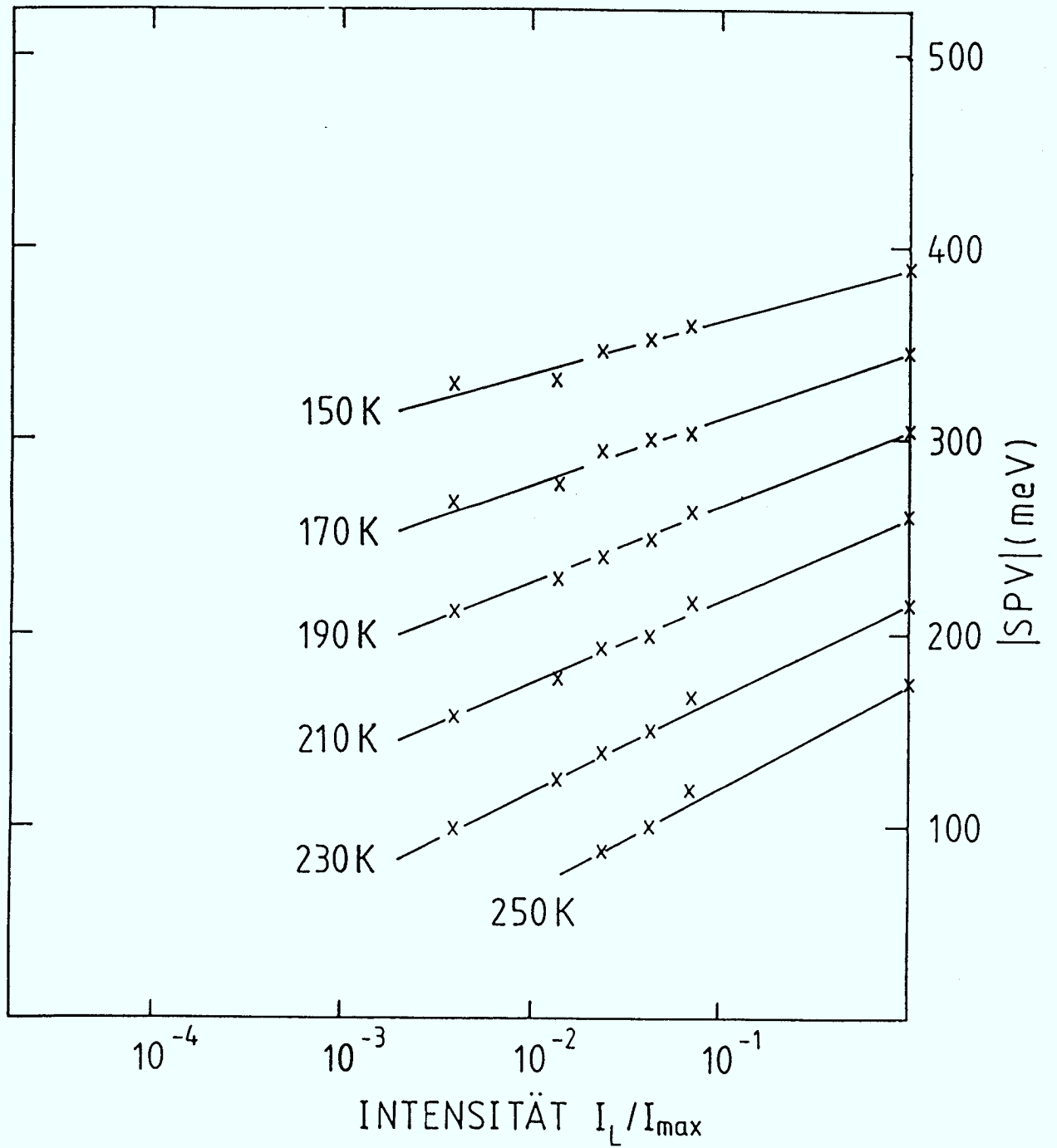


Fig.29 : Die Oberflächenphotospagnung als Funktion der Lichtintensität, Dotierung: $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 1046 nm.

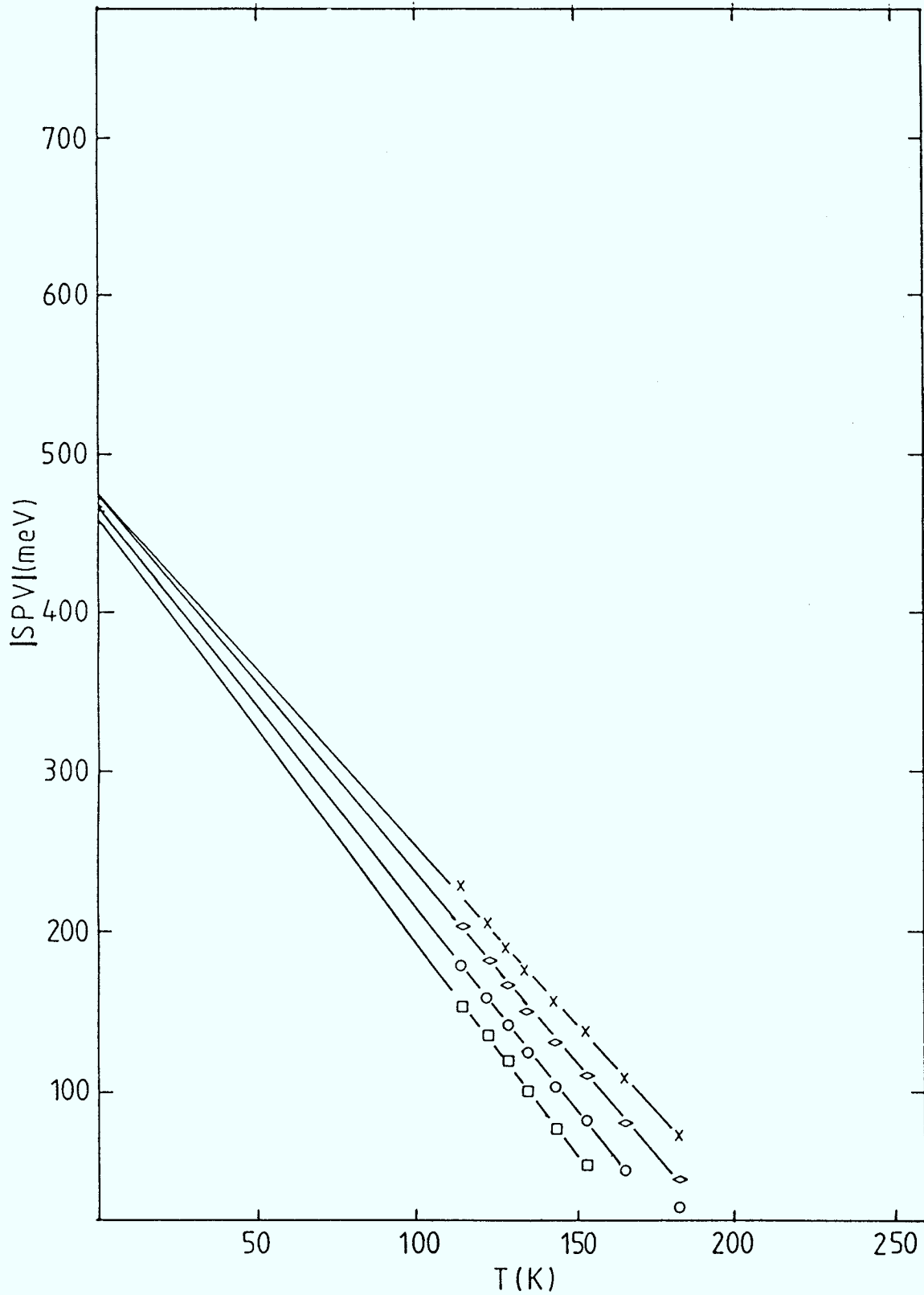


Fig.30 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Temperatur,
Dotierung: $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm,
Lichtintensitäten: Symbole wie in Fig.26.

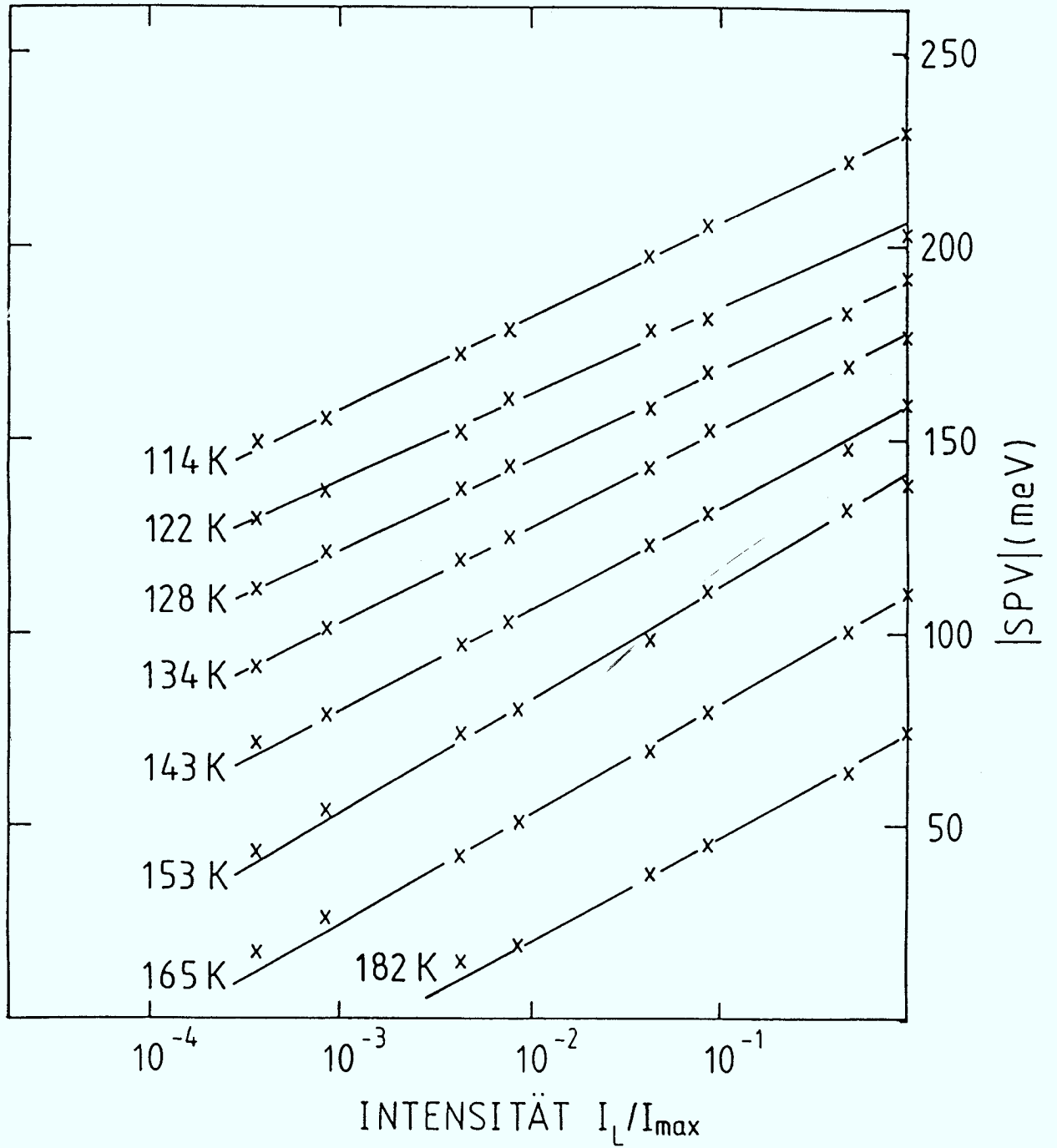


Fig.31 : Die Oberflächenphotospagnung als Funktion der Lichtintensität, Dotierung: $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich eine empirische Formel für die funktionale Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung U von der Temperatur und der Lichtintensität I_L angeben.

$$e U = n k T \ln \frac{I_L}{I_0} \quad (\text{IV.2})$$

I_0 ist der Wert, der sich aus der Extrapolation der experimentell ermittelten Geraden in Fig.27,29 und 31 zu $eU=0$ ergibt.

Die gleiche Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit tritt formal auch bei der Leerlaufspannung einer Schottky-Diode auf. I_0 entspricht in diesem Fall dem Sättigungsstrom I_s , bei dem es sich um eine thermisch aktivierte Größe handelt. Trägt man in einem Arrhenius-Plot $\ln I_s$ gegen $1/T$ auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden als Aktivierungsenergie die Barrierenhöhe. Aufgrund dieser formalen Übereinstimmung zwischen der Photospannung an einer freien Oberfläche und an einer Schottky-Diode stellt sich die Frage, ob auch die Oberflächenphotospannung durch einen thermisch aktivierten Prozeß beeinflusst wird.

In Fig.32 ist für die n-dotierte Probe für beide Wellenlängen der zu $eU=0$ extrapolierte Wert I_0 gegen $1/T$ aufgetragen. In der Tat erhält man Geraden, die auf einen thermisch aktivierten Prozeß schließen lassen. Aus der Steigung der beiden parallelen Geraden ergibt sich die Aktivierungsenergie zu $E_{ak}=730 \pm 10$ meV. Dieser Wert entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit dem Wert, den man aus den temperaturabhängigen Messungen für die Oberflächenphotospannung bei $T=0$ erhält. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel IV diskutiert.

Aus Fig.33 ergibt sich die Aktivierungsenergie für die p-dotierte Probe aus den parallelen Geraden der beiden Wellenlängen zu $E_{ak}= 470 \pm 10$ meV. Auch dieser Wert entspricht der Oberflächenphotospannung bei $T=0$.

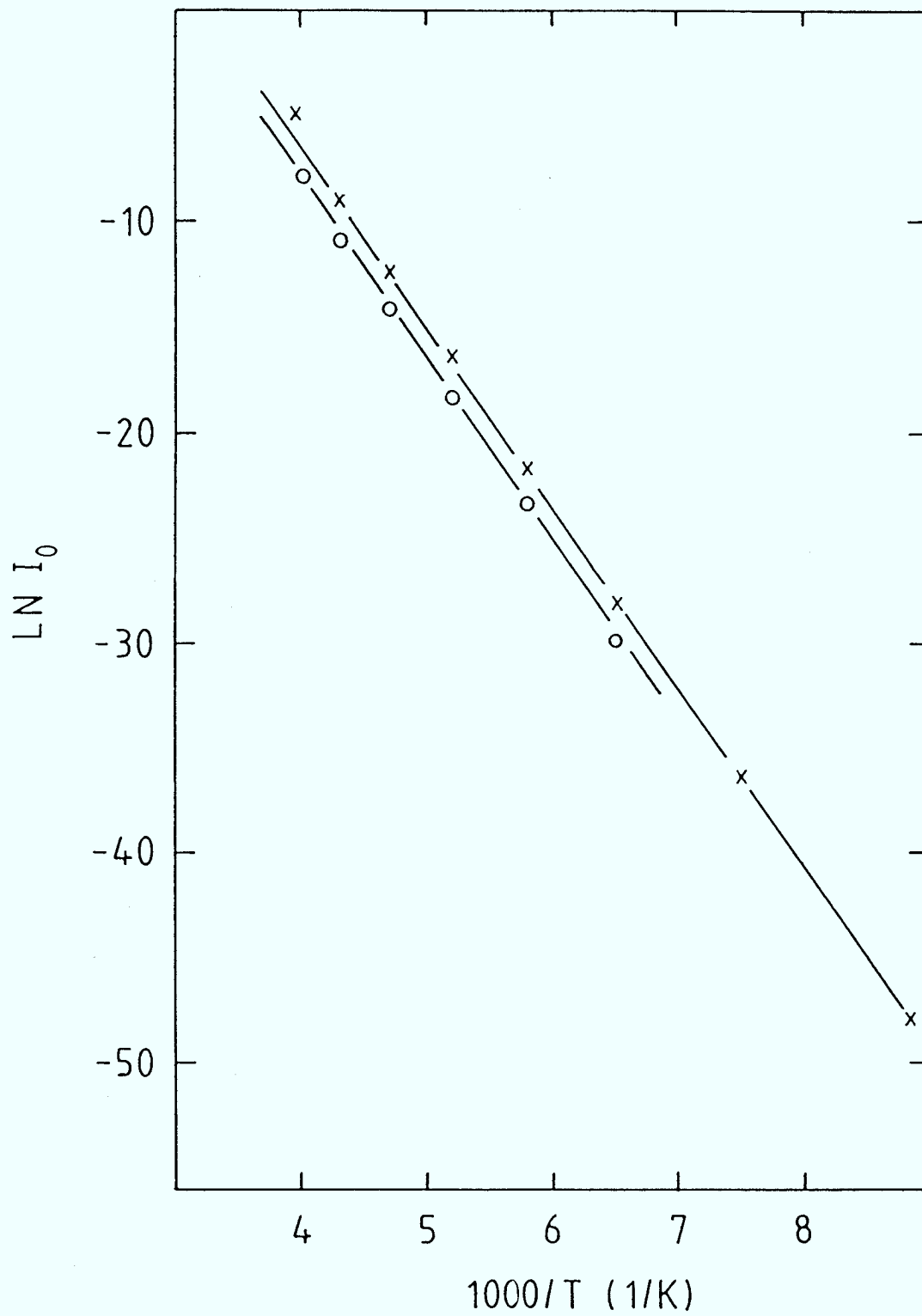


Fig.32 : $\text{LN } I_0$ gegen $1/T$ aus: x : Fig.27, O : Fig.29

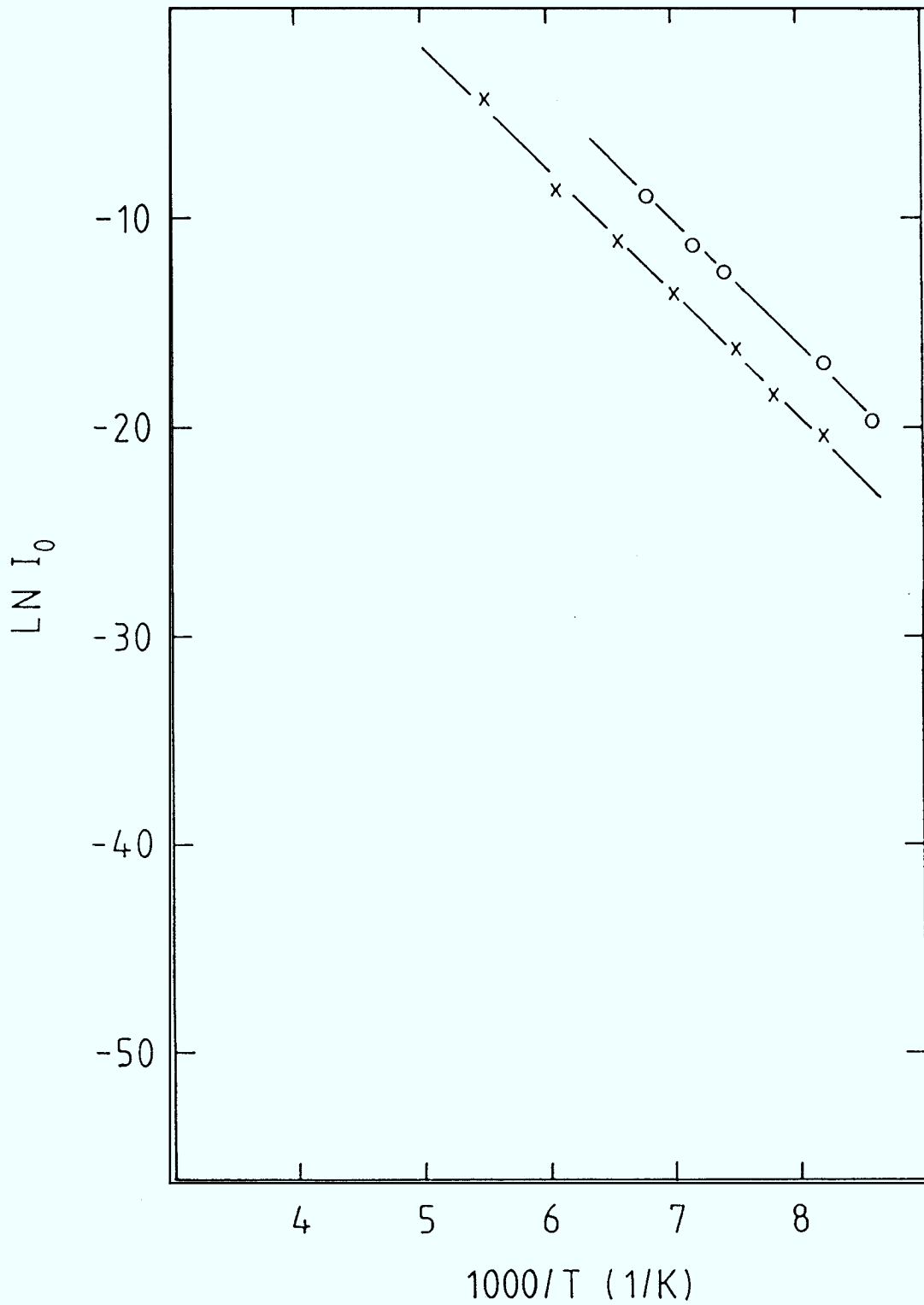


Fig.33 : $\ln I_0$ gegen $1/T$ aus: $\times$: Fig. 31, Wellenlänge des Lichts: 509 nm,
 $\circ$: Wellenlänge des Lichts: 1046 nm.

Die wasserstoffbedeckte Oberfläche

Die Proben wurden vor den Messungen jeweils 5000 L Wasserstoff ausgesetzt. Die Mengen wurde so gewählt, daß sich bei weiterer Begasung die Meßergebnisse nicht mehr ändern und man daher von einer Sättigung der Oberfläche mit Wasserstoff ausgehen kann. Die Proben weisen danach im LEED-Bild immer eine 1×1 -Struktur auf.

1. n-dotierte Probe, $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Fig.34 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen der SPV. Die Oberflächenphotospannung ist wesentlich kleiner als bei der reinen Probe, jedoch auch hier linear von der Temperatur abhängig. Für $T=0 \text{ K}$ ergibt sich der Wert $eU = 520 \pm 20 \text{ meV}$. Bei kleinen Photospannungen ($SPV < 3kT$) tritt jedoch eine Abweichung von der Linearität auf.

In Fig.35 ist die Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von der Lichtintensität aufgetragen. Man erhält $E_{ak}=1100 \pm 30 \text{ meV}$ und $\alpha \sim 0,5$. (Fig.36) 2. p-dotierte Probe, $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

2. p-dotierte Probe, $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Fig.37 zeigt, daß die Oberflächenphotospannung hier größer ist als bei der reinen Probe. Für $T=0 \text{ K}$ erhält man $eU = 730 \pm 5 \text{ meV}$.

Aus den intensitätsabhängigen Messungen (Fig.38) geht hervor, daß hier wieder annähernd gilt $\alpha \sim 1$. Die Aktivierungsenergie (Fig.39) beträgt $800 \pm 20 \text{ meV}$.

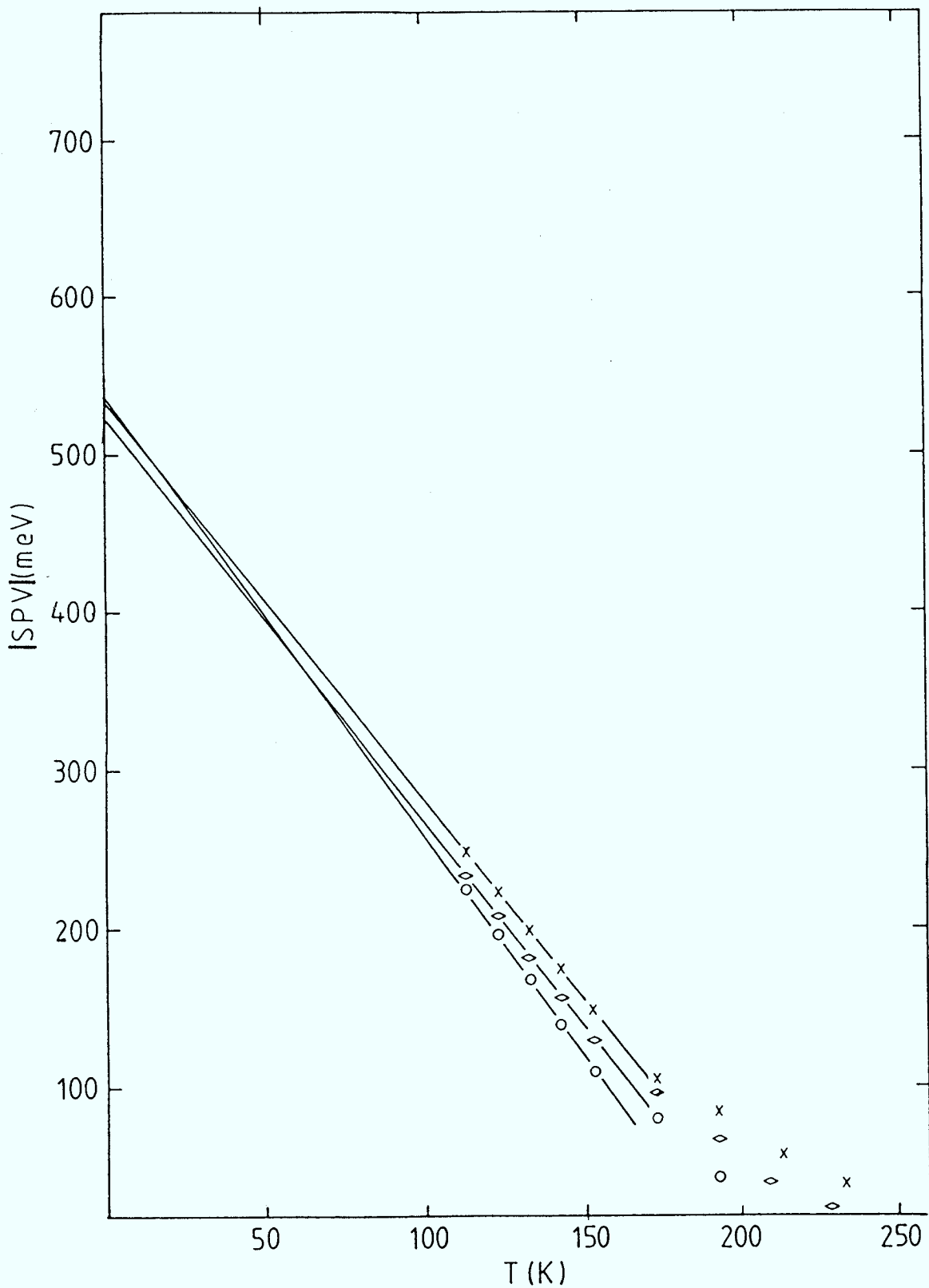


Fig.34 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Temperatur, wasserstoffbedeckte Probe, Dotierung: $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm, Lichtintensität: Symbole wie in Fig.26.

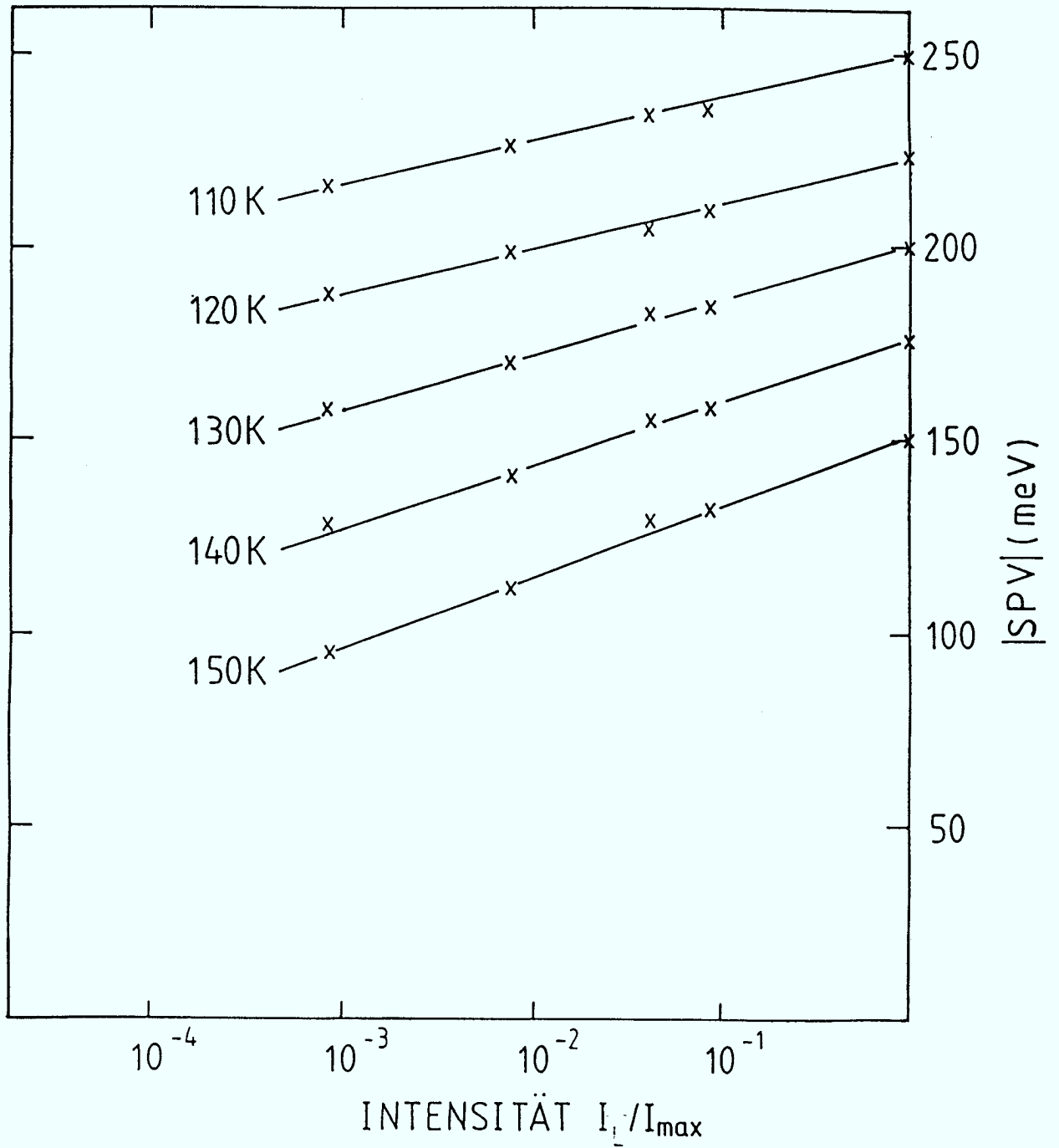


Fig.35 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Lichtintensität, wasserstoffbedeckte Probe, Dotierung: $N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm.

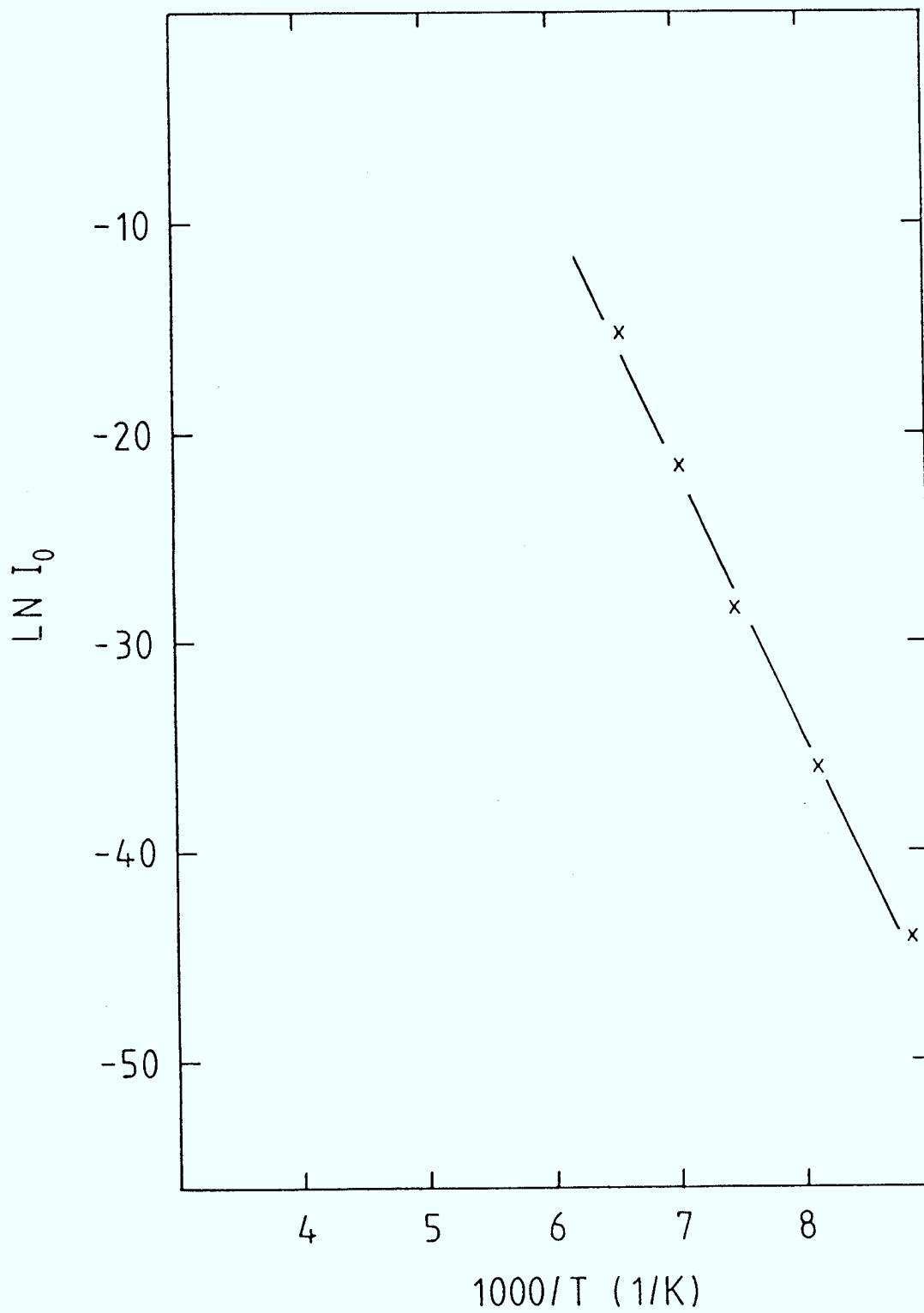


Fig.36 : $\text{LN } I_0$ gegen $1/T$ aus Fig.35.

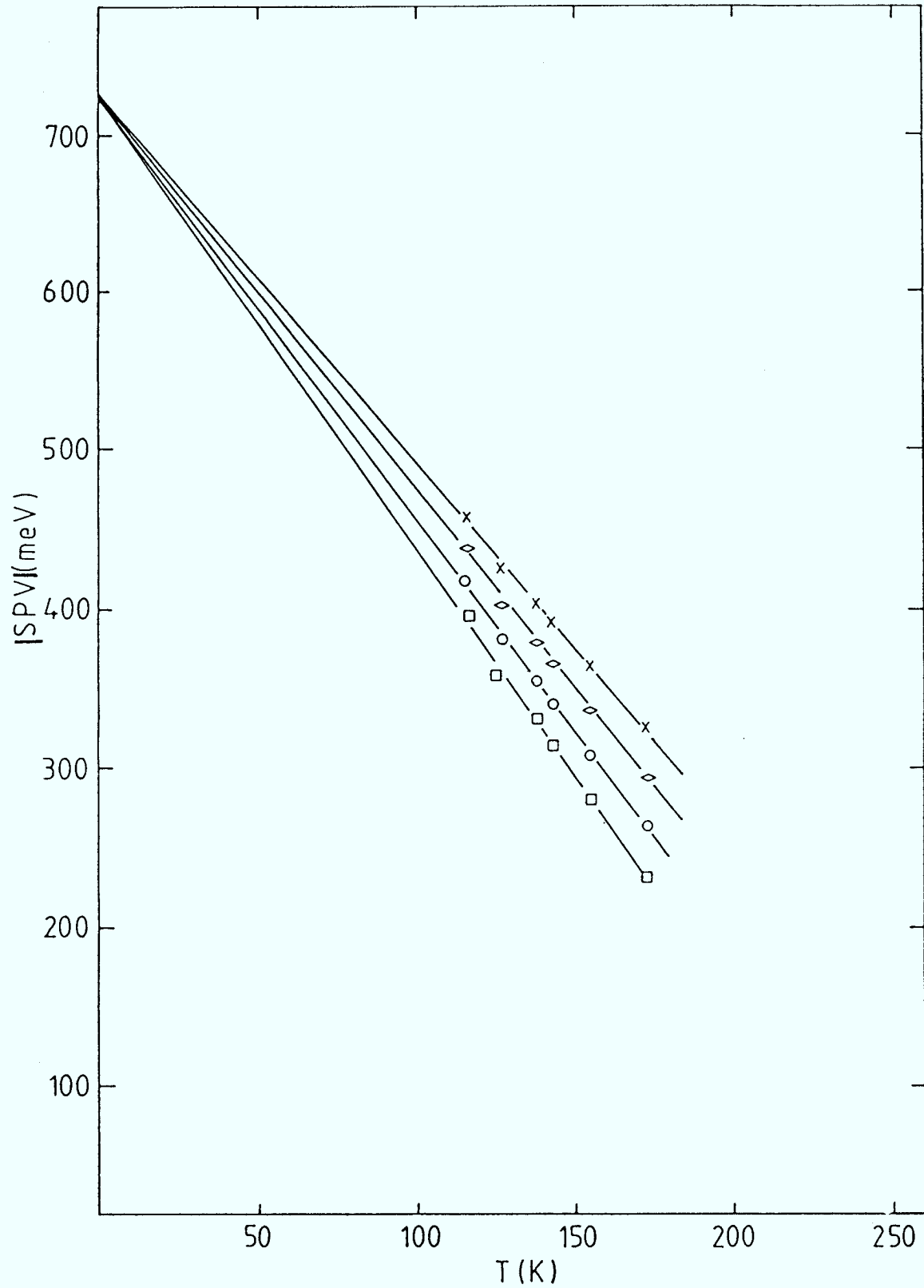


Fig.37 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Temperatur, wasserstoffbedeckte Probe, Dotierung: $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm, Lichtintensität: Symbole wie in Fig.26.

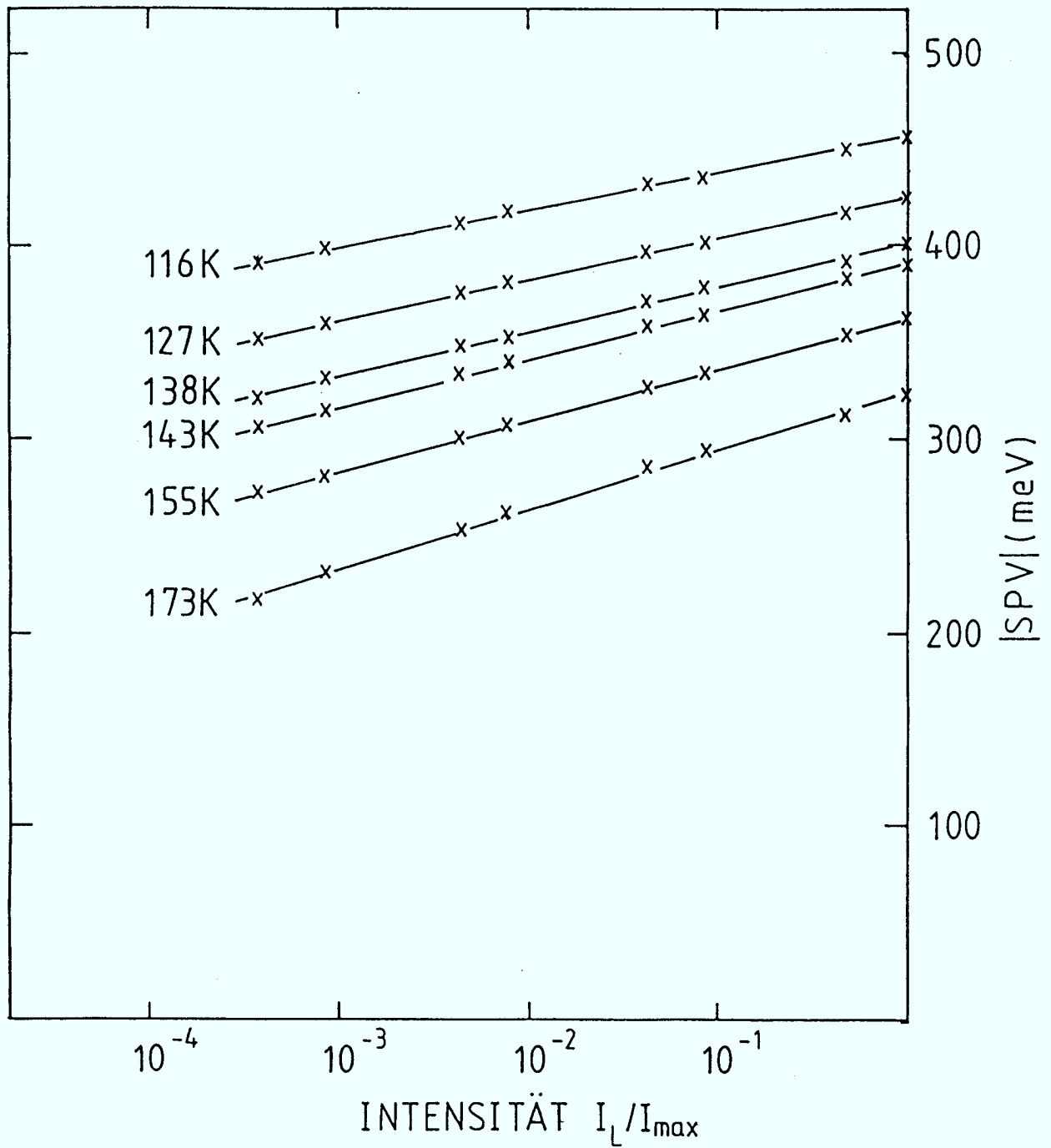


Fig.38 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Lichtintensität, wasserstoffbedeckte Probe, Dotierung: $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Wellenlänge des Lichts: 509 nm.

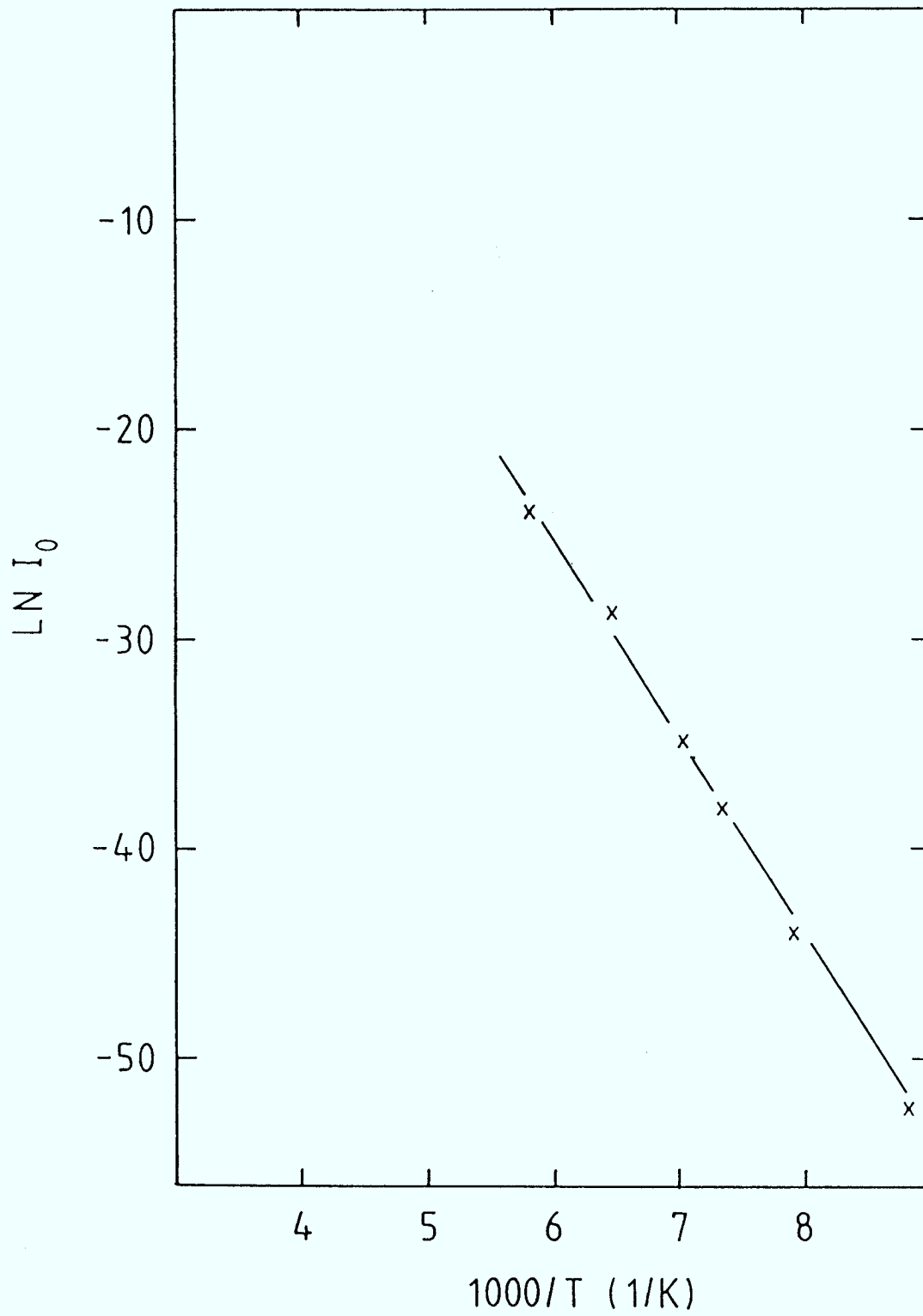


Fig.39 : $\text{LN } I_0$ gegen $1/T$ aus Fig.38.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 1: Aktivierungsenergien und extrapolierte Werte für $T=0$ K aus der Oberflächenphotospannung

	n-dotierte Probe	p-dotierte Probe
reine Oberfläche	$E_{ak}: 730 \pm 15 \text{ meV}$ $n \sim 1$	$470 \pm 15 \text{ meV}$ $n \sim 1$
	$eU_{T=0}: 730 \pm 20 \text{ meV}$	$465 \pm 15 \text{ meV}$
wasserstoff- bedeckte Oberfläche	$E_{ak}: 1100 \pm 30 \text{ meV}$ $n \sim 0,5$	$800 \pm 20 \text{ meV}$ $n \sim 1$
	$eU_{T=0}: 520 \pm 20 \text{ meV}$	$730 \pm 15 \text{ meV}$

Die Summe der Aktivierungsenergien der n- und der p-dotierten Probe entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Breite der Bandlücke bei $T=0$: $E_g=1,17 \text{ eV}$. Darüberhinaus ergeben die Messungen der Oberflächenphotospannung an der reinen Probe für beide Dotierungen jeweils eine im Rahmen der Meßfehler genaue Übereinstimmung der Werte für E_{ak} und $eU_{T=0}$. Dies folgt auch aus der empirischen Formel (IV.2) für die Oberflächenphotospannung unter der Annahme, daß I_0 von der Form

$$I_0 = \text{Konst} \exp \left(- \frac{E_{ak}}{k T} \right) \quad (\text{IV.3})$$

ist. Algebraische Umformung ergibt dann:

$$eU = nkT (\ln I_L - \ln \text{Konst}) + nE_{ak} \quad (\text{IV.4})$$

d.h. an der Stelle $T=0$:

$$eU = nE_{ak}. \quad (\text{IV.5})$$

Die Ergebnisse der Messungen an der wasserstoffbedeckten Oberfläche zeigen nicht durchgehend dieselbe Konsistenz:

Die Aktivierungsenergie der n-dotierten Probe entspricht in etwa der Breite der Bandlücke (1,1 eV). Die Extrapolation zu $T=0$ ergibt den Wert $eU=520$ meV. Fig.34 zeigt, daß für die intensitätsabhängigen Messungen $n \sim 0.5$ gilt. Der Zusammenhang $eU \sim nE_{ak}$ tritt also in diesem Fall auch wieder auf.

Bei den Messungen an der p-dotierten Probe gilt wieder $n \sim 1$, die Werte für $eU_{T=0}$ und E_{ak} weichen jedoch voneinander ab.

2. Die Dunkelaustrittsarbeit

Die Variation der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche in Abhängigkeit von den Parametern Dotierung und Temperatur läßt sich aus den Messungen der Dunkelaustrittsarbeit mit der Kelvin-Methode mit der großen Genauigkeit von ± 10 meV bestimmen. Angaben, die auf Photoemissionsmessungen beruhen, werden gewöhnlich mit einer Genauigkeit von ± 150 meV gemacht.

Allerdings läßt sich die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Sonde in allgemeinen nach dem Öffnen der Apparatur und erneutem Erzeugen eines Ultrahochvakuums nicht reproduzieren. Es treten Abweichungen von ± 100 meV auf. Um die Abhängigkeit der Dunkelaustrittsarbeit von der Dotierung zu bestimmen, wurden aus diesem Grunde jeweils zwei unterschiedlich dotierte Proben gleichzeitig eingebaut. Die Messung der Temperaturabhängigkeit konnte dann an beiden Proben in einem Durchgang ausgeführt werden.

Die Fig.40 und 41 zeigen die Resultate der Messungen an zwei Probenpaaren:

1. eine n-dotierte Probe ($N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) im Vergleich mit einer p-dotierten Probe ($N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)
2. eine stark n-dotierte Probe ($N_d \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) im Vergleich mit der schwach n-dotierten Probe ($N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)

Aus Fig.40 ist zu entnehmen, daß die Kontaktpotentialdifferenz bei beiden Dotierungen über den weiten Bereich zwischen 180 K und 380 K unabhängig von der Temperatur ist. Außerdem ist die Kontaktpotentialdifferenz für beide Dotierungen gleich. Fig.41 zeigt darüberhinaus, daß sie sich auch bei einer starken n-Dotierung nicht ändert.

Die Dunkelaustrittsarbeit erweist sich also in einem Bereich zwischen etwa 180 K und 380 K als unabhängig von der Temperatur und der Dotierung.

In Abschnitt 5 wird gezeigt, daß die Abweichungen vom konstanten Wert der Dunkelaustrittsarbeit, die immer bei tiefen Temperaturen auftreten, auf eine Oberflächenphotospannung infolge der Wärmestrahlung aus der Umgebung zurückgeführt werden können. Man kann daher offenbar davon ausgehen, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche auch bei tiefen Temperaturen seine Lage nicht ändert.

Die Fig.42 und 43 zeigen die Resultate der Dunkelaustrittsarbeitsmessungen, bei denen die Proben zuvor jeweils 5000 L Wasserstoff bei Raumtemperatur ausgesetzt waren.

Auch hier tritt bis auf den Bereich sehr niedriger Temperaturen keine signifikante Variation der Dunkelaustrittsarbeit mit der Temperatur bzw. der Dotierung auf.

Gegenüber der reinen Probe ist die Dunkelaustrittsarbeit jeweils etwa um 300 meV gesunken. Bei weiterer Wasserstoffbegasung ändert sich die Dunkelaustrittsarbeit nicht mehr. Es liegt also in diesem Fall eine Sättigung der Oberfläche mit Wasserstoff vor.

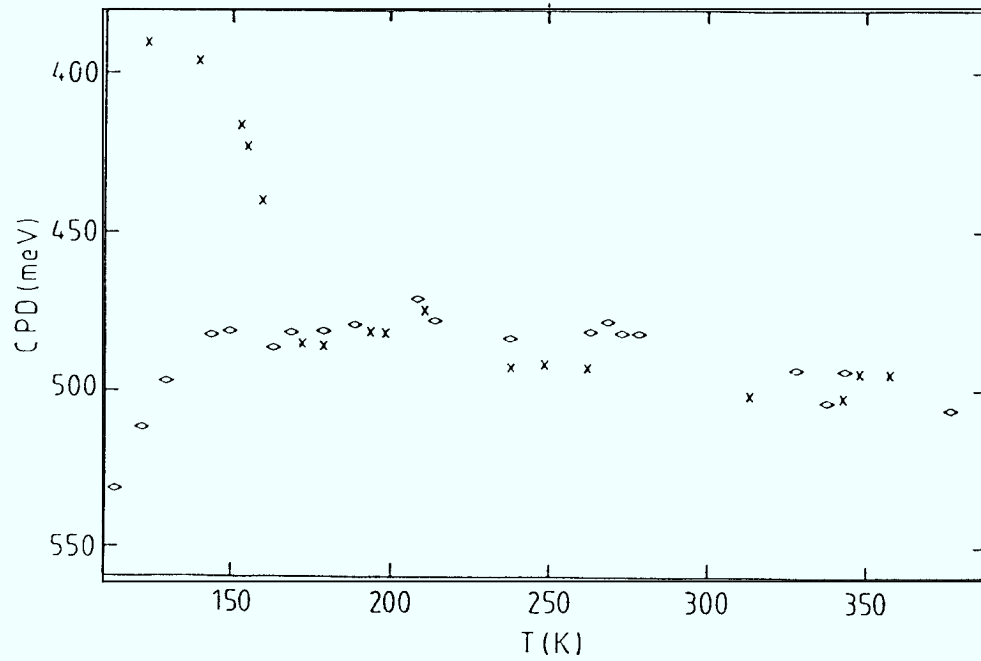


Fig.40 : Die Kontaktpotentialdifferenz als Funktion der Temperatur,
Dotierungen: x : $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, ◇ : $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

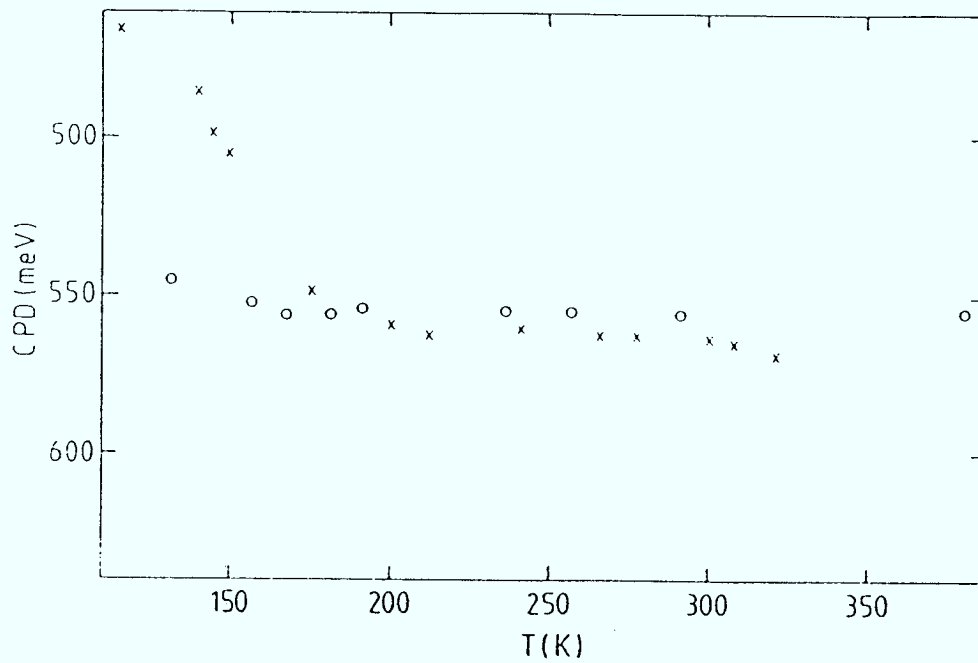


Fig.41 : Die Kontaktpotentialdifferenz als Funktion der Temperatur,
Dotierungen: x : $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, ○ : $N_d \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

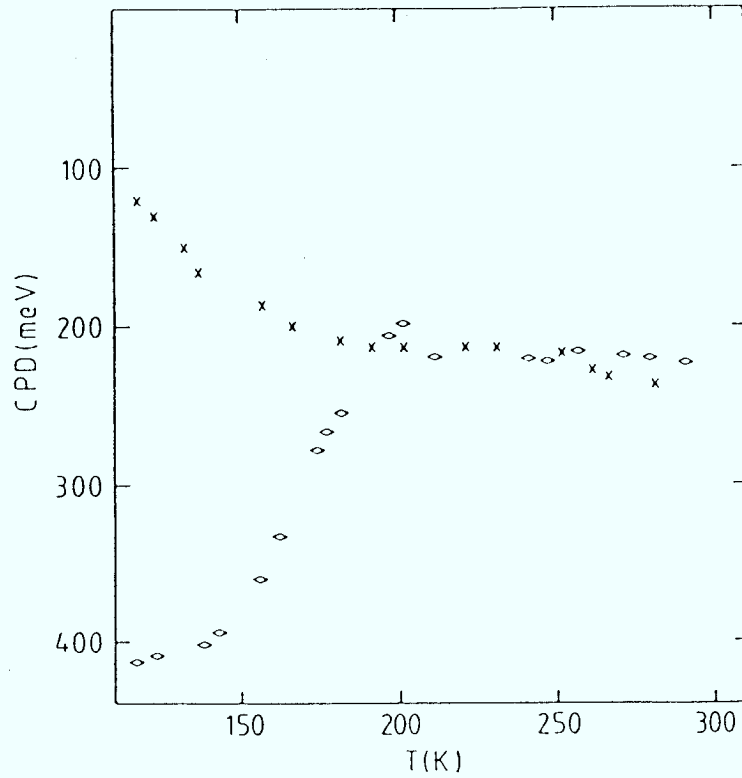


Fig.42 : Die Kontaktpotentialdifferenz als Funktion der Temperatur, wasserstoffbedeckte Probe, Dotierungen: Symbole wie in Fig.40.

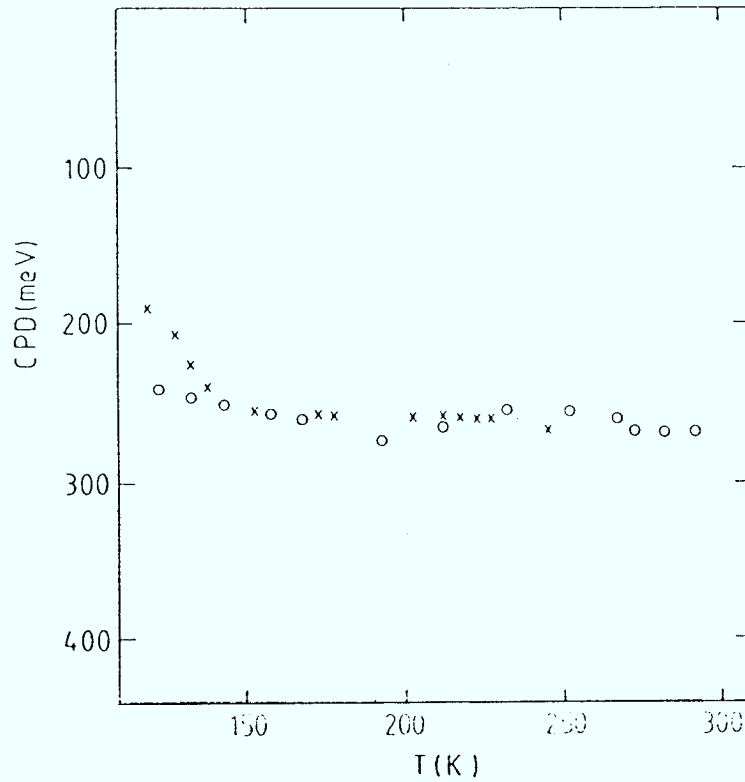


Fig.43 : Die Kontaktpotentialdifferenz als Funktion der Temperatur, wasserstoffbedeckte Probe, Dotierungen: Symbole wie in Fig.41.

3. Die spektrale Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung

Fig.44 zeigt Spektren der Oberflächenphotospannung im Energiebereich $h\nu < E_g$ bei konstantem Photonenfluß an einer reinen und an einer wasserstoffbedeckten p-dotierten Probe. Die Probentemperatur betrug bei diesen Messungen immer 110 K.

An der reinen Oberfläche tritt eine Photospannung bei Energien auf, die wesentlich kleiner sind als der Bandabstand. Nach Adsorption von Wasserstoff ist dies nicht mehr der Fall, eine Photospannung tritt erst auf, wenn die Photonenenergie dem Bandabstand entspricht.

Fig.45 zeigt die Intensitätsabhängigkeit der SPV in diesem Energiebereich. Genau wie bei Beleuchtung mit Licht der Energie $h\nu > E_g$ gilt auch hier wieder $eU = nkT \ln(I/I_0)$. Eine Aktivierungsenergie konnte nicht bestimmt werden, weil die Photospannung hier sehr klein ist. Selbst bei der tiefsten erreichbaren Temperatur beträgt sie bei voller Intensität nur 100 meV.

Da die Spektren in Fig.44 bei konstantem Photonenfluß aufgenommen wurden, wird die Form des Spektrums durch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α von der Energie des Lichtes bestimmt.

α ist im allgemeinen von der Form /75, S.68 ff/:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_s)^m}{h\nu} \quad (\text{IV.6})$$

In Fig.44 ist ein Fit der Form $\text{SPV} \sim \ln\alpha$ eingezeichnet, bei dem $m = 1,5$ gewählt wurde und der eine gute Anpassung an die Meßwerte darstellt. Für die Schwellenenergie erhält man $E_s = 0,71 \text{ eV}$. Eine Veränderung der Werte für m führt zu einer schlechteren Anpassung.

An der reinen Oberfläche einer n-dotierten Probe tritt im Energiebereich $h\nu < E_g$ keine Photospannung auf.

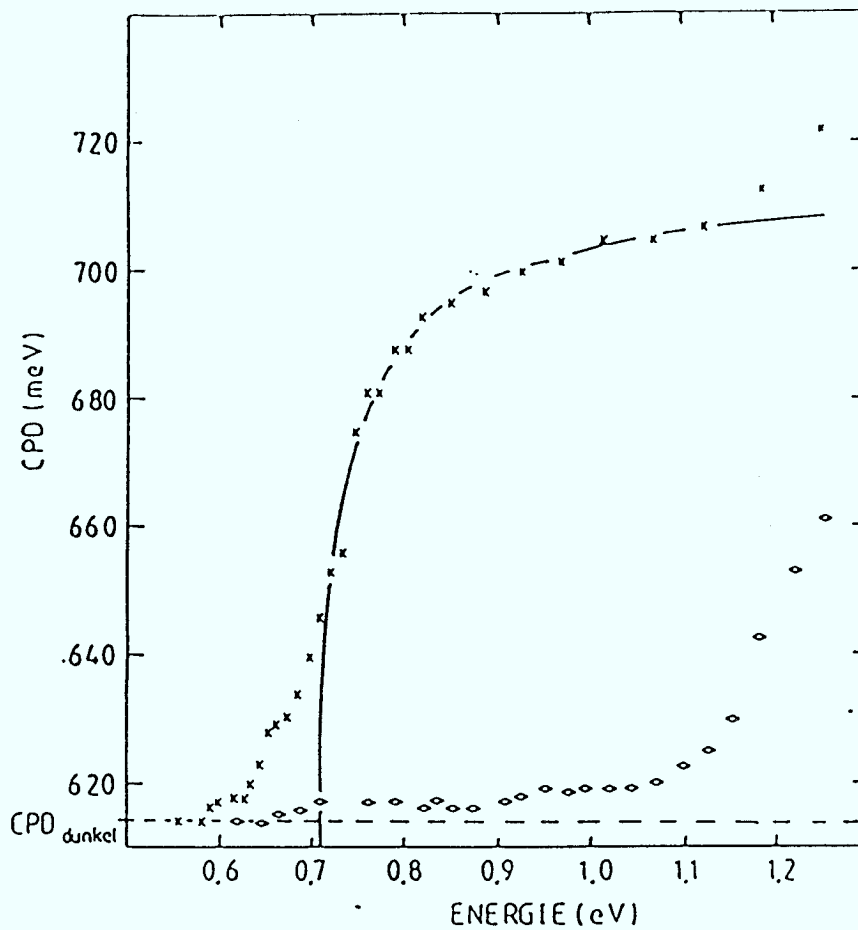


Fig.44 : Die Kontaktpotentialdifferenz als Funktion der Photonenenergie, Dotierung: $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; X : reine Oberfläche, ◇ : wasserstoffbedeckte Oberfläche.

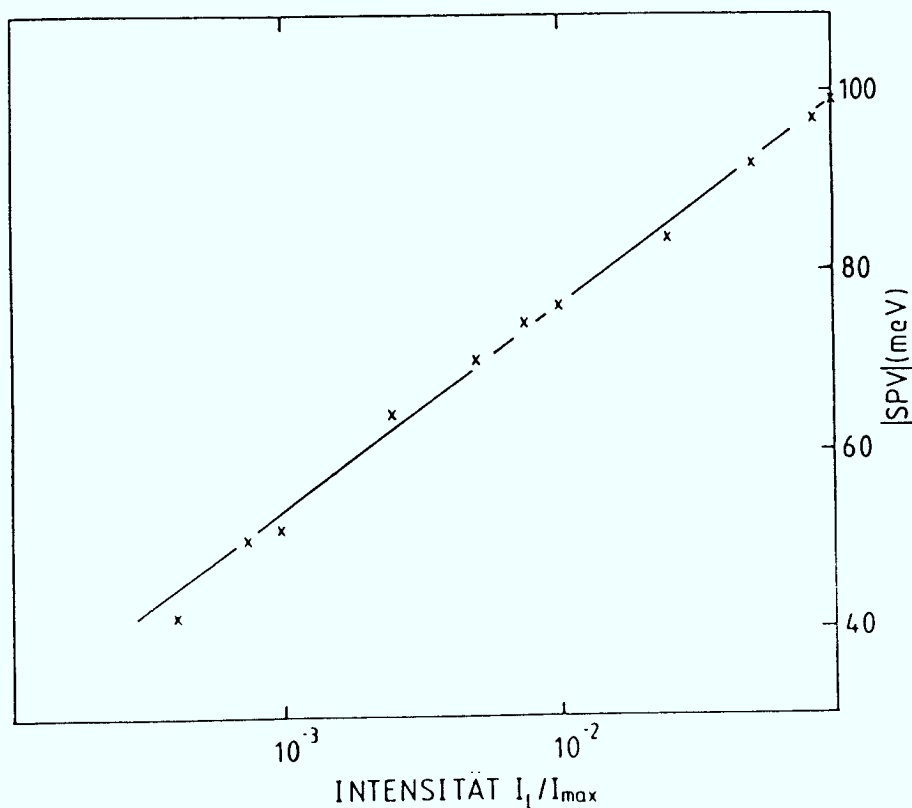


Fig.45 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Lichtintensität bei einer Photonenenergie $E_{\text{phot}} = 1014 \text{ meV}$.

4. Der Einfluß der Wärmestrahlung

Die Fig.40-43 zeigen jeweils bei tiefen Temperaturen eine unterschiedlich starke Abweichung der Dunkelaustrittsarbeit von dem konstanten Wert, der im Bereich zwischen 180 K und 380 K gemessen wird.

Da diese Abweichungen bei den unterschiedlich dotierten Proben immer dasselbe Vorzeichen wie die Oberflächenphotospannung aufweisen, liegt die Annahme nahe, daß es sich auch hier um eine Oberflächenphotospannung handelt.

Selbstverständlich wurde die Apparatur vollständig abgedunkelt und die Lichtdichtigkeit ausgiebig getestet, so daß Restlicht als Ursache ausgeschlossen werden konnte.

Im folgenden wird daher abgeschätzt, ob aufgrund der Wärmestrahlung eine Oberflächenphotospannung der beobachteten Größenordnung der Abweichungen von der konstanten Kontaktpotentialdifferenz auftreten kann.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die durch die Wärmestrahlung von der Probe aufgenommene und abgegebene Energie gleich groß. Infolge einer Temperaturdifferenz zwischen Umgebung und Probe ($T_{\text{Probe}} < T_{\text{Raum}}$) bewirkt die Wärmestrahlung aus der Umgebung einen Netto-Photonenfluß zur Probe.

Mit Hilfe der Planckschen Strahlungsformel läßt sich abschätzen, wie groß dieser Photonenfluß sein wird. Gleichung (IV.7) gibt die Energie der Strahlung an, die die Probe bei Raumtemperatur in den Halbraum im Frequenzintervall dv abgibt.

$$K_v dv \sim \frac{2 h v^3}{c^2} \exp \left(- \frac{h v}{k T} \right) dv 2 \pi \quad (\text{IV.7})$$

Dies entspricht der bei Raumtemperatur von der Probe aufgenommenen Energie. Für den Fall tiefer Probentemperaturen wird die Näherung gemacht, daß dieser Energiebetrag von der Probe aufgenommen wird und der von ihr abgestrahlte Betrag vernachlässigbar klein ist.

Algebraische Umformungen mit $E=hv$ ergeben:

$$K_v dE \sim \frac{2 (h v)^3}{h^3 c^2} \exp \left(- \frac{h v}{k T} \right) dE 2 \pi \quad (\text{IV.8})$$

Die Abschätzung wurde für $T=300\text{ K}$ an der Stelle $h\nu = 1,1\text{ eV} = E_g$ vorgenommen, da dies die untere Grenze der Energie ist, bei der Band-zu-Bandübergänge möglich sind, die Intensität der Wärmestrahlung mit wachsender Energie aber sehr schnell abnimmt. Für Photonenenergien $E_{\text{phot}} < E_g$ nimmt die Intensität der Wärmestrahlung zwar rasch zu, die Messungen der SPV in diesem Bereich, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden, zeigen aber, daß nur bei einer p-dotierten Probe eine Oberflächenphotospannung auftritt, die jedoch wesentlich kleiner ist, als im Fall $E_{\text{phot}} > E_g$. Das Energieintervall dE betrage 20 meV . Setzt man diese Werte in die Formel ein und dividiert durch $1,1\text{ eV}$, so erhält man einen Photonenfluß von $10^3\text{ Photonen}/(\text{cm}^2\text{ sec})$. Dieser Wert entspricht in etwa der Intensität, die man erhält, wenn man z.B. die Gerade in Fig.38 zu $\text{SPV}=200\text{ meV}$ extrapoliert. Der Photonenfluß bei voller Intensität beträgt $10^{15}\text{ Photonen}/(\text{cm}^2\text{ sec})$ und führt zu einer Oberflächenphotospannung von 480 meV . Die SPV nimmt um ca. 21 meV pro Zehnerpotenz der Lichtintensität ab. Einer Photospannung von 200 meV entspricht daher tatsächlich ein Photonenfluß von etwa $10^3\text{ Photonen}/(\text{cm}^2\text{ sec})$.

Um die Annahme über das Auftreten einer Oberflächenphotospannung aufgrund der Wärmestrahlung zu überprüfen, wurde die Probe gerade mit einer solchen Intensität beleuchtet, daß eine SPV auftritt, die nur wenig größer als die Dunkelabweichung ist. Fig.46 zeigt das Ergebnis dieser Messung mit Licht der Energie $1,186\text{ eV}$. Die Oberflächenphotospannung bei diesen Photonenenergien zeigt also im wesentlichen denselben Verlauf, wie die Abweichungen der Kontaktpotentialdifferenz vom konstanten Wert.

Die Abweichungen der Kontaktpotentialdifferenz bei tiefen Temperaturen lassen sich also aufgrund dieser Überlegungen auf eine überlagerte Oberflächenphotospannung, die wie die Resultate aus Abschnitt IV.1 zeigen (z.B. Fig.26, 28 etc.) stark temperaturabhängig ist, zurückführen.

Man kann daher davon ausgehen, daß die Austrittsarbeit über den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Aus diesem Grunde beziehen sich die Zahlenwerte, die für die Oberflächenphotospannung angegeben werden, auch bei tiefen Temperaturen immer auf den konstanten Dunkelwert der Kontaktpotentialdifferenz.

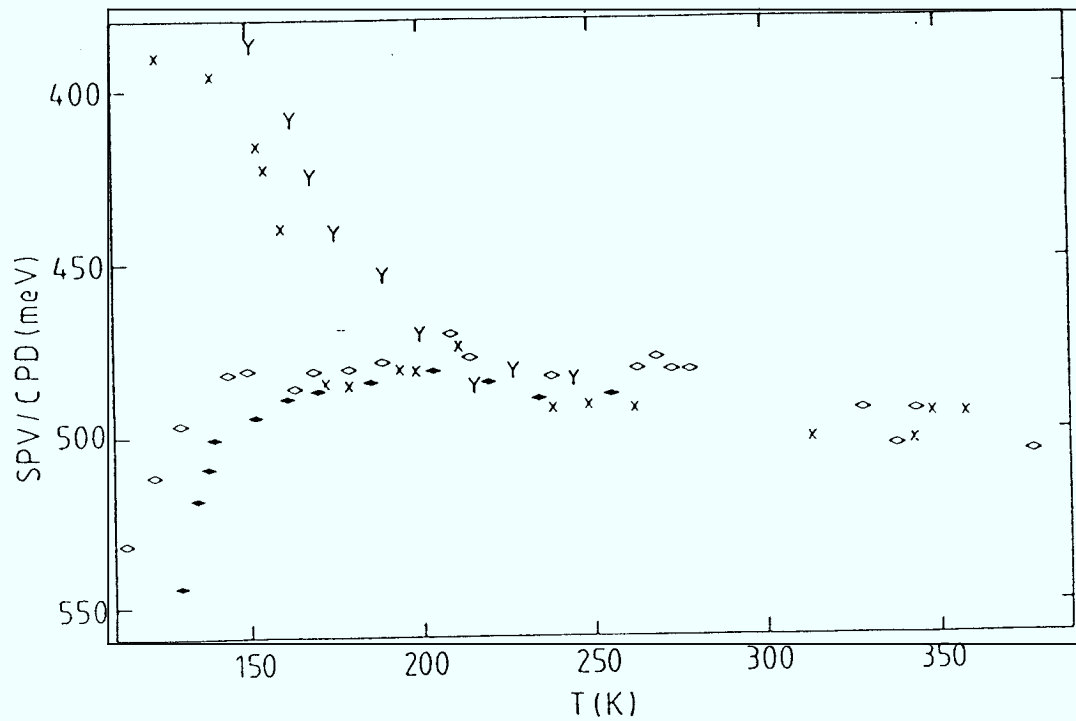


Fig.46 : 1. Die Kontaktpotentialdifferenz im Dunkeln als Funktion der Temperatur, Dotierungen: $\times$: $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\diamond$: $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
 2. Die Oberflächenphotospannung bei schwacher Beleuchtung, Photonenenergie $E_{\text{Phot}} = 1186 \text{ meV}$,
 Dotierungen: y : $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\blacklozenge$: $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

V. Diskussion

Die Messungen der Oberflächenphotospannung zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen SPV und der Temperatur bzw. dem Logarithmus der Lichtintensität, der sich in der empirischen Formel $SPV = nkT \ln(\text{const. } I_L)$ fassen läßt. Für n erhält man immer den Wert $n \sim 1$, mit Ausnahme der wasserstoffbedeckten n -dotierten Probe, für die man $n \sim 0,5$ erhält.

Diese Ergebnisse werden im ersten Abschnitt anhand des in Kapitel II.2 vorgestellten Johnson-Modells diskutiert.

Aus den Meßergebnissen für die reine Oberfläche lassen sich bei beiden Dotierungen Aktivierungsenergien bestimmen, deren Summe der Breite der Bandlücke entspricht. Auch für die wasserstoffbedeckte Oberfläche ergeben sich Aktivierungsenergien, deren Summe jedoch größer als die Breite der Bandlücke ist. Diese Resultate werden ebenfalls anhand des Johnson-Modells diskutiert. Daraus ergibt sich der physikalische Hintergrund dieser Größen, in den im Anschluß, in Abschnitt V.2, auch die Ergebnisse der Messungen der Austritts-arbeitsänderung eingeordnet werden.

Aus der Konstanz der Austrittsarbeit unabhängig von der Temperatur und der Dotierung der Proben folgt, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche eine konstante Lage einnimmt. Aufgrund dieser Resultate wird ein Modell einer Verteilung der zweidimensionalen Oberflächenzustände entworfen und dieses anhand experimenteller Ergebnisse anderer Autoren diskutiert.

Die energetische Lage des Fermi-niveaus an der reinen Oberfläche ergibt sich aus den Aktivierungsenergien, was durch eine ergänzende Messung, über die in Abschnitt V.3 berichtet wird, bestätigt wird. In diesen Zusammenhang lassen sich auch die Ergebnisse für die wasserstoffbedeckte Oberfläche einordnen, jedoch ist die Interpretation in diesem Fall komplexer und die quantitativen Beziehungen sind wie zuvor weniger eindeutig als bei der reinen Oberfläche. In Abschnitt 4 werden schließlich die Messungen der spektralen Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung für Photonenenergien, für die gilt $h\nu < E_G$, diskutiert.

1. Die Oberflächenphotospannung

Unsere Meßdaten der Oberflächenphotospannung lassen eine Auswertung, wie sie Mönch et al. /48/ vornehmen, nicht zu, da keine Sättigung eintritt. Da diese Autoren bedauerlicherweise keine Kurven zeigen, aus denen dieses Sättigungsverhalten zweifelsfrei hervorgeht, sei hier die Vermutung erlaubt, daß die bei tiefen Temperaturen sehr geringe Steigung der Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von der Lichtintensität ($m \sim kT$ bzw. $1/2 kT$) bereits als Erreichen eines Sättigungswertes verstanden wurde.

Die hier vorgestellten detaillierten Messungen der Intensitätsabhängigkeit zeigen jedoch, daß diese Schlußfolgerung nicht zulässig ist, da über den untersuchten Intensitätsbereich von 5 Zehnerpotenzen eine lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der Lichtintensität vorliegt.

Festzuhalten ist, daß es uns daher nicht möglich ist, auf diesem Wege eine Aussage über die Bandverbiegung im Dunkeln in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dotierung der Proben zu machen, um dadurch Aufschluß über die Verteilung von zweidimensionalen Oberflächenzuständen zu erhalten.

Wie sich zeigt, eröffnet aber unsere Methode der Auswertung der Messungen der Oberflächenphotospannung über die Bestimmung von Aktivierungsenergien eine andere Möglichkeit, die Bandverbiegung zu bestimmen und zwar ist diese dadurch für jede Temperatur und Dotierung gegeben.

Im folgenden wird nun eine Einordnung unserer Meßergebnisse in das in Kapitel II.2 vorgestellte Johnson-Modell vorgenommen. Die physikalische Bedeutung der Größe Aktivierungsenergie und ihr Zusammenhang mit der Bandverbiegung wird dadurch anschaulich erklärt.

Zunächst soll hier mit einer einfachen Abschätzung anhand der Shockley - Read - Statistik gezeigt werden, daß sich aus der Untersuchung der Rekombinationsprozesse über die Oberflächenzustände ein Zusammenhang der Form $eU = nkT \ln(\text{const. } I_L)$ ergibt. Die Parameter werden zu diesem Zweck auf den Bereich I der Fig.15 beschränkt, das heißt die Raumladung und damit n_t bzw. n_t^* werden als unabhängig von der Lichtintensität angenommen.

In Kapitel II.2a sind die Ströme aufgeführt, die im allgemeinen an einem Rekombinationszentrum auftreten. Befindet sich die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht, so gilt:

$$i_{rek}^n = - i_{th}^n \text{ und } i_{rek}^p = - i_{th}^p \quad (V.1)$$

Wird das thermodynamische Gleichgewicht z.B. durch Beleuchtung der Proben gestört, so stellt sich nach kurzer Zeit ein stationäres Gleichgewicht ein und es gilt:

$$i_{rek}^n - i_{th}^n = -(i_{rek}^p - i_{th}^p) \quad (V.2)$$

Wegen der hier gemachten Annahme der konstanten Quasiferminiveaus - also der exponentiellen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen an der Oberfläche von der Bandverbiegung - wachsen die Rekombinationsströme bei Beleuchtung sehr schnell an. Demgegenüber können die weitgehend beleuchtungsunabhängigen (wegen $n_t \sim n_t^* \sim \text{const.}$) thermischen Ströme vernachlässigt werden.

Aus Gleichung (II.11) wird dann:

$$n_t^* = \frac{N_t}{1 + \frac{K_p}{K_n} \frac{p_b^*}{n_b^*} \exp\left(\frac{2e(V_s - U)}{kT}\right)} \quad (V.3)$$

U ist die Photospannung.

Durch algebraische Umformung folgt:

$$\exp\left(\frac{2eU}{kT}\right) = \left(\frac{N_t}{n_t^*} - 1\right) \frac{K_p}{K_n} \frac{p_b^*}{n_b^* \exp(2eV_s)} \quad (V.4)$$

und
$$U = \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{(p_b + \Delta p)}{(n_b + \Delta n) \exp(-2eV_s/kT)} C \right) \quad (V.5)$$

mit $C = \left(\frac{N_t}{n_t^*} - 1\right) \frac{K_p}{K_n}$, was nach Voraussetzung konstant ist.

Diese Formel sei hier auf einen n-dotierten Halbleiter angewendet und auf eine Beleuchtungsintensität, die mit einer Konzentration der Zusatzladungs-

träger verbunden ist, die kleiner als die Konzentration der Majoritätsladungsträger ist. Es gilt also $\Delta p > p_V$, $\Delta n < n_V$.

Daraus folgt:

$$eU \sim \frac{1}{2} kT \ln \frac{\Delta p \cdot C}{n_b \exp(-2eV_s/kT)} = \frac{1}{2} kT \ln \frac{\Delta p \cdot C}{N_c \exp((E_c - E_F + 2eV_s)/kT)} \quad (V.6)$$

Aus der Intensitätsabhängigkeit der Oberflächenphotospannung ergibt sich für die in Kapitel IV.1 eingeführte Größe n der Wert $n = 1/2$.

Die Messungen weisen jedoch mit Ausnahme der Ergebnisse für die wasserstoffbedeckte Oberfläche der n -dotierten Probe den Wert $n=1$ auf.

Dieser Sachverhalt läßt sich aus der Tatsache erklären, daß sich die Konzentration der freien Ladungsträger - wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt - nicht in jedem Fall durch die Boltzmann - Statistik angeben läßt. Sind die Rekombinationsströme in die Oberflächenzustände groß, so kann sich eine solche Konzentration nicht aufbauen.

Der Strom i_{rek}^p hängt dann z.B. bei einem n -dotierten Halbleiter mit Verarmungsrandschicht nicht mehr von der Bandverbiegung ab, sondern wird nur durch die Gesamtzahl der innerhalb der Diffusionslänge L erzeugten Zusatzladungsträger bestimmt.

$$i_{rek}^p = G L_{Dp} \quad (V.7)$$

Die temperatur- und dotierungsunabhängige Diffusionslänge liegt bei kristallinem Silizium in der Größenordnung von etwa 1 cm /73, S.53/.

Da auch in diesem Fall die thermischen Ströme vernachlässigt werden können, folgt aus Gleichung V.2

$$G L_{Dp} = - i_{rek}^n = (N_t - n_t) K_n n_b \exp(V_s - eU).$$

Auflösung nach eU führt dann zu:

$$eU = kT \ln \frac{G L}{n_b \exp(-eV_s/kT)} \quad (\text{const.}) \quad (\text{V.8})$$

Aus den Formeln V.6 und V.8 lassen sich jeweils an der Stelle $eU=0$ Aktivierungsenergien bestimmen. Aus der Formel V.6 ergibt sich E_{ak} zu $E_C - E_F + 2eV_s$ und aus Formel V.8 $E_{ak} = E_C - E_F + eV_s$.

Führt man nun das in Kapitel II.3 dargestellte graphische Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenphotospannung durch, so müssen die Näherungen, die bei der Ableitung der Formeln V.6 und V.8 vorgenommen wurden, nicht mehr ausgeführt werden. Es werden daher sowohl die thermischen Ströme berücksichtigt als auch eine Variation der Ladung n_t^* in den Oberflächenzuständen. Man erhält ebenfalls die Werte $n=1$ bzw. $n=1/2$, je nachdem, ob i_{rek}^p von der Form V.7 ist oder die Ladungsträgerkonzentration durch die Boltzmann - Statistik gegeben ist. Auch die Aktivierungsenergien ergeben sich in entsprechender Weise.

Die Messungen der Oberflächenphotospannung an der reinen Oberfläche führen immer zu dem Wert $n=1$, die Rekombinationsströme sind also in jedem Fall groß.

Formel V.8 und die Berechnung der SPV mit dem Johnson - Verfahren deuten darauf hin, daß die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien jeweils der Barrierenhöhe entsprechen und nicht dem Abstand eines speziellen Oberflächenzustands von einer der Bandkanten. In dem Temperatur- und Dotierungsbereich, in dem die Messungen durchgeführt werden, sind die Dotierungsatome vollständig ionisiert, d.h. es gilt z.B. für die n-dotierte Probe $n_V = N_d = N_C \exp((E_C - E_F)/kT) = \text{const.}$ Extrapoliert man diese Relation zu $T = 0 \text{ K}$, so folgt $E_C - E_F = 0$. Aus diesem Grunde ergibt die Extrapolation der Formel V.8 zu $T = 0 \text{ K}$: $E_{ak} = eV_s (T = 0 \text{ K})$. Die Aktivierungsenergie entspricht also der Bandverbiegung bei $T=0$. Man erhält damit für die reine Oberfläche der n-dotierten Probe (Kapitel IV.1, Tabelle 1) $eV_s(T=0) = 730 \text{ meV}$ und für die p-dotierte Probe $eV_s(T=0) = 465 \text{ meV}$.

Es erscheint nun auch verständlich, daß nach Begasung mit Wasserstoff bei der n-dotierten Probe $n=1/2$ ist. Da durch den Wasserstoff ein großer Teil der freien Valenzen abgesättigt ist, hat die Dichte der Oberflächenzustände abgenommen und der Rekombinationsstrom ist kleiner geworden. Die experimen-

tell bestimmte Aktivierungsenergie entspricht in diesem Fall nach Gleichung V.6 der Größe $E_C - E_F + 2eV_S$, also $eV_S(T=0) = 550 \text{ meV}$. Dies deutet darauf hin, daß das Fermi-niveau an der wasserstoffbedeckten Oberfläche etwa 120 meV höher liegt als an der reinen Fläche.

In diesem Zusammenhang läßt sich auch die Tatsache verstehen, daß bei der n-dotierten Probe durch die Wasserstoffbedeckung die Oberflächenphotospannung abnimmt, bei der p-dotierten Probe jedoch größer wird, da infolge der Verschiebung des Fermi-niveaus an der Oberfläche durch die Adsorption von Wasserstoff die Bandverbiegung bei einer p-dotierten Probe im Vergleich zur reinen Oberfläche größer wird, während sie an einer n-dotierten Probe abnimmt.

Es bleibt aber zunächst unverständlich, aus welchem Grunde bei der wasserstoffbedeckten p-dotierten Probe wieder $n=1$ ist, da der Vorgang der Absättigung freier Valenzen selbstverständlich unabhängig von der Dotierung ist. Möglicherweise läßt sich dies dadurch erklären, daß die Bandverbiegung durch die Wasserstoffadsorption bei der p-dotierten Probe größer wird, während sie bei der n-dotierten Probe abnimmt. Im letzteren Fall käme der Wert $n=1/2$ vielleicht dadurch zustande, daß sich infolge des geringeren elektrischen Feldes eine Dichte der freien Ladungsträger nach der Boltzmann-Statistik einstellen kann.

Aus der Aktivierungsenergie erhält man in diesem Fall wieder $E_{ak} = eV_S(T=0)$ mit $eV_S(T=0) = 800 \text{ meV}$, was einer Verschiebung des Fermi-niveaus um 330 meV gegenüber der reinen Oberfläche entsprechen würde. Vergleicht man diesen Wert mit dem Wert für die wasserstoffbedeckte n-dotierte Probe, so stellt man fest, daß man keine konsistenten Werte für die Verschiebung der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche durch die Adsorption von Wasserstoff erhält. Die Energie, die man aus der Extrapolation der temperaturabhängigen Messungen der Oberflächenphotospannung zu $T=0$ erhält, und die nach Formel V.6 und V.8 ebenfalls der Bandverbiegung bei $T=0$ entspricht, stimmt für die wasserstoffbedeckte p-dotierte Probe auch nicht mit der Aktivierungsenergie überein, sondern liegt etwa 70 meV tiefer. Diese Abweichung ist merklich größer als der Meßfehler und steht im Kontrast zu den Ergebnissen für die reine Oberfläche, wo die Übereinstimmung zwischen diesen beiden Werten jeweils sehr gut ist (Kapitel IV.1b, Tabelle 1). Legt man den Wert $eV_S(T=0) = 730 \text{ meV}$ zugrunde, um daraus die Verschiebung des Fermi-niveaus durch die Adsorption von Wasserstoff zu bestimmen, so ist diese Abweichung immer noch um

260 meV größer als diejenige, die man aus den Messungen an der n-dotierten Probe erhält.

Anhand der Meßergebnisse an den wasserstoffbedeckten Oberflächen läßt sich also lediglich eine Tendenz aufzeigen, die darauf hindeutet, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche im Vergleich zur reinen Probe zu höheren Energien verschoben ist. Da die Daten jedoch keine quantitative Konsistenz zeigen, lassen sich keine exakten Aussagen über die Lage des Fermi-niveaus an der wasserstoffbedeckten Oberfläche machen.

2. Die Dunkelaustrittsarbeit

Die Fig.40-43 zeigen, daß sich die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Dotierung und der Probertemperatur nicht ändert. Zum Vergleich dazu ist in Fig.47 der Verlauf des Volumenferminiveaus als Funktion der Temperatur für die schwach n- und p-dotierte Probe gezeigt. Einer Variation von bis zu 1 eV im Volumen steht also ein in den Grenzen von 0,01 eV konstanter Wert an der Oberfläche gegenüber.

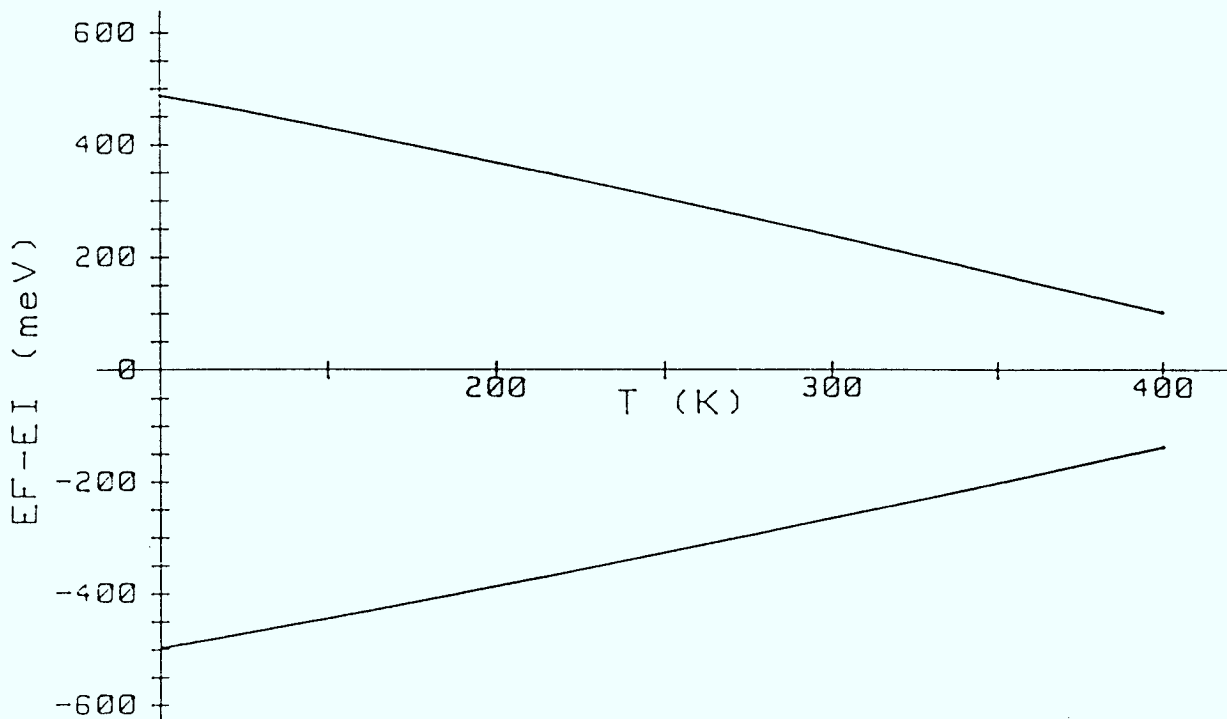


Fig.47 : Die Variation der Lage des Fermi-niveaus im Volumen als Funktion der Temperatur; Dotierungen: 1. $N_d \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 2. $N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. E_i entspricht der Lage des Fermi-niveaus bei einer intrinsischen Probe.

Die Ursache für dieses Verhalten des Ferminiveaus an der Oberfläche muß in einer von Null verschiedenen Zustandsdichte in seiner Umgebung liegen. Diese Zustände könnten zum einen von Oberflächendefekten herrühren. Eine andere Möglichkeit ist aber auch, daß sie infolge einer Verschmierung der besetzten und der unbesetzten Oberflächenzustände auftreten, deren Verteilung sich z.B. aus dem Modell des asymmetrischen Dimers von Chadi, in der Weise wie in Fig.48 gezeigt, ergibt. In Fig.49 ist eine solche Modifizierung skizziert. Hinweise auf strukturelle Eigenschaften dieser Oberfläche, die mit einer solchen Verteilung von zweidimensionalen Oberflächenzuständen verbunden sein könnten, liefern die in Kapitel II.1 zitierten Ergebnisse der

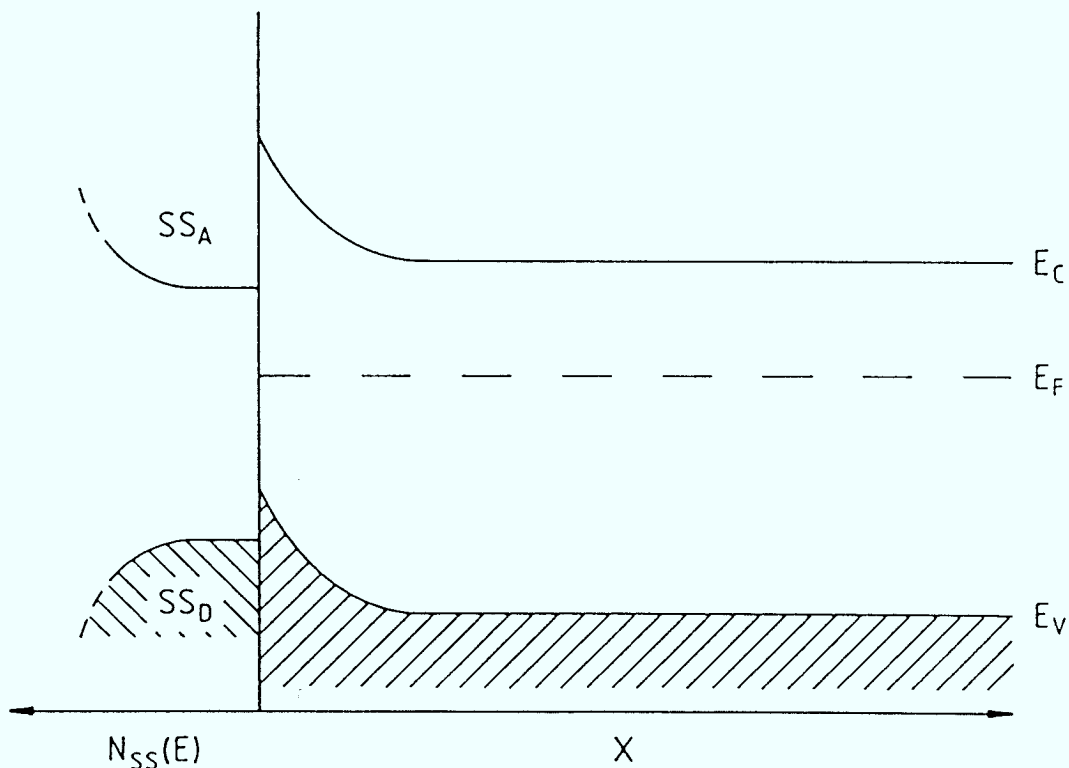


Fig.48 : Eine Skizze der Zustandsverteilung nach Chadi, Ref.18.

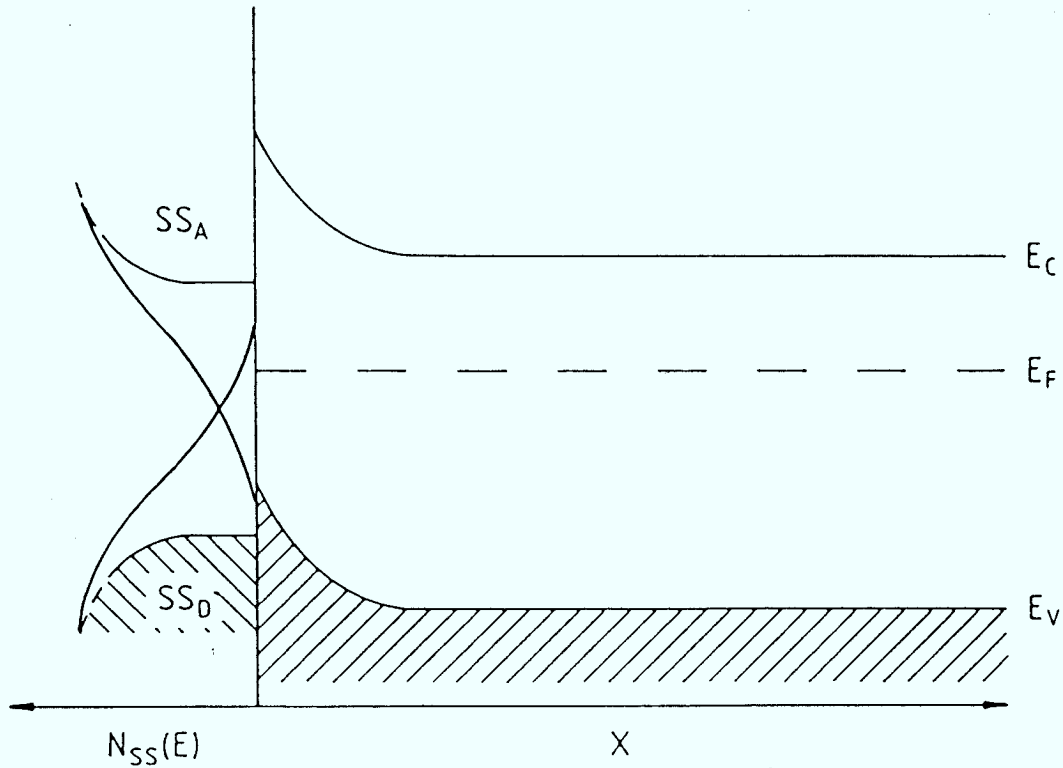


Fig.49 : Eine Modifikation von Fig.48.

Abbildungen des Realraumes mit Hilfe der Tunnelmikroskopie von Hamers et al. /33/. Wie dort erwähnt, zeigen diese Abbildungen in der Tat eine relativ hohe Defektdichte und außerdem auch einen gewissen Grad von Unordnung, der mit einer Verschmierung der elektronischen Zustände, wie sie in Fig.49 skizziert ist, verbunden sein kann. Anhand der Meßwerte der Oberflächenphotospannung für die stark n-dotierte Probe ($V_s \sim 650$ meV) läßt sich ein unterer Grenzwert für die Zustandsdichte angeben. Es gilt /49, S.140/:

$$Q_{SC} = (2 \epsilon \epsilon_0 N_D V_s)^{0.5} \quad (V.9)$$

$$N_{SS} = Q_{SC}/e = 10^{12} \text{ cm}^{-2} \quad (V.10)$$

Durch diese Vorstellung läßt sich auch in einfacher Weise verstehen, daß bei der p-dotierten Probe ebenfalls eine Verarmungsrandschicht auftritt, die Oberflächenzustände also positiv geladen sind. Liegt nämlich eine Verteilung

der Oberflächenzustände vor, wie sie in Fig.48 skizziert ist und die auf dem Modell des mit einem Ladungstransfer verbundenen asymmetrischen Dimers beruht, so ist es nicht möglich eine positive Oberflächenladung in diesen Zuständen unterzubringen. Der Zustand, der oberhalb des Fermi-niveaus liegt, ist neutral, wenn er besetzt ist. Durch den Ladungstransfer vom unteren Atom zum oberen ist dieser unbesetzte Zustand zunächst positiv, während der besetzte Zustand negativ geladen ist, so daß die Oberfläche neutral ist. Durch die Besetzung des unbesetzten Zustands tritt dann eine negative Oberflächenladung auf. Das Vorzeichen der Bandverbiegung an der Oberfläche erfordert es jedoch, daß die Oberfläche im Gegensatz zur n-dotierten Probe positiv geladen ist. Es ist nun nicht möglich, eine positive Ladung in einer Verteilung wie sie in Fig.48 skizziert ist, unterzubringen. Die besetzten Zustände liegen nämlich soweit unterhalb des Fermi-niveaus, daß eine Umladung nicht möglich ist und die unbesetzten Zustände können keine weitere positive Ladung aufnehmen.

Der Sachverhalt des Fermi-niveaupinnings deutet auch darauf hin, daß es sich bei den Aktivierungsenergien um den Abstand des Fermi-niveaus an der Oberfläche von jeweils einer der beiden Bandkanten handelt. Diese Annahme wird durch die im nächsten Abschnitt beschriebene Messung bestätigt.

Eine Reduzierung der Dichte der Oberflächenzustände durch Adsorption von Wasserstoff führt offenbar nicht dazu, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche seine Lage in Abhängigkeit von der Dotierung und der Temperatur ändert, jedoch nimmt die Austrittsarbeit um durchschnittlich 300 meV ab. Dieser Vorgang wird jedoch durch unterschiedliche Effekte beeinflusst. Wie Koke et al. in /65/ ausführen, wird durch die Adsorption von Wasserstoff und die damit verbundene Beseitigung der asymmetrischen Dimere das Oberflächendipolmoment reduziert, da das Dipolmoment der SiH-Bindung offenbar kleiner ist. Aufgrund unserer Meßergebnisse ist aber zu vermuten, daß zusätzlich noch eine Verschiebung des Fermi-niveaus an der Oberfläche zu höheren Energien zu einer Reduzierung der Austrittsarbeit beiträgt.

Die Messungen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, deuten ebenfalls ähnlich wie die Ergebnisse für die Oberflächenphotospannung darauf hin, daß das Fermi-niveau an der wasserstoffbedeckten Oberfläche bei einer höheren Energie liegt.

3. Der Vorzeichenwechsel der Oberflächenphotospannung an einer extrem schwach p-dotierten Probe

Ist das Fermi-niveau etwa 460 meV über der Valenzbandkante, also in der unteren Hälfte der Bandlücke, gepinnt, so tritt an einer p-dotierten Probe bei einer bestimmten Temperatur T_0 ein Übergang von einer Anreicherungsrand-schicht zu einer Verarmungsrand-schicht auf und zwar bei der Temperatur bei der auch das Volumenferminiveau bei 460 meV liegt. In Fig.50 ist dieser Vor-gang veranschaulicht.

Ein solcher Übergang ist mit einem Vorzeichenwechsel der Oberflächenphoto-spannung verbunden. Da die SPV mit steigender Temperatur rasch abnimmt, muß für eine Messung eine sehr schwach p-dotierte Probe verwendet werden. Es wurde hier eine Dotierung $N_a \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ gewählt.

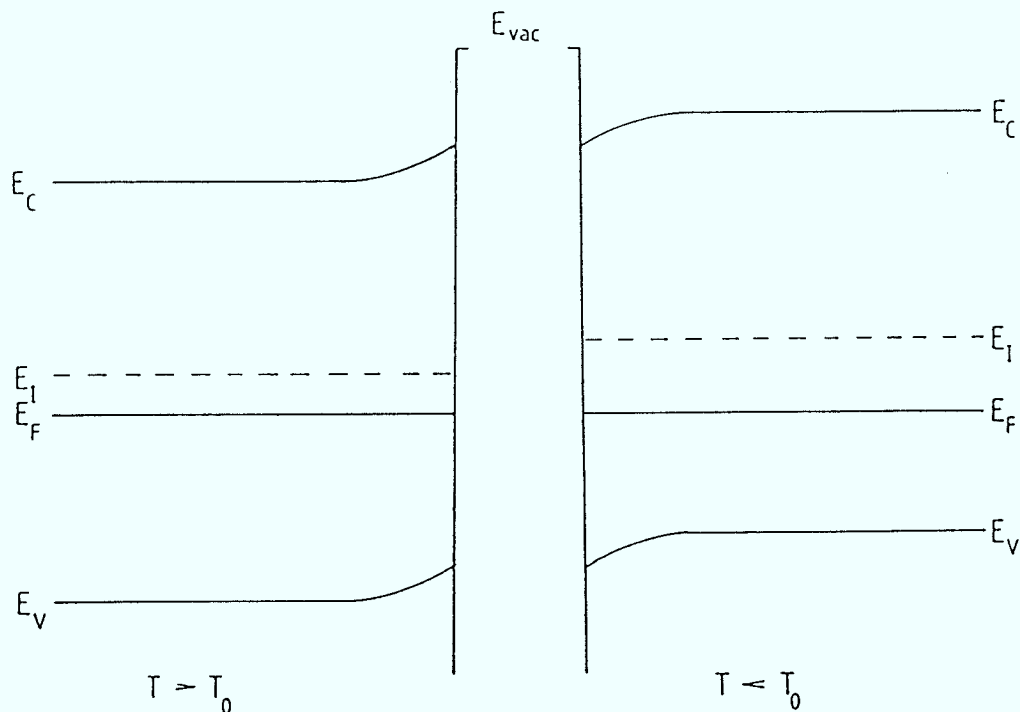


Fig.50 : Energiediagramm für eine p-dotierte Probe.
Bei der Temperatur T_0 findet ein Übergang von einer Verarmungs-randschicht zu einer Anreicherungsrand-schicht statt.

In diesem Fall liegt das Volumenferminiveau etwa bei Raumtemperatur bei 460 meV oberhalb der Valenzbandkante. Wegen der Ungenauigkeit der Widerstandsangabe des Herstellers (1500 - 3000 Ωcm) läßt sich dieser Wert mit einem Fehler von ± 20 meV angeben.

Fig.51 zeigt zunächst die Ergebnisse der Messung an der reinen Oberfläche. Ein Vorzeichenwechsel der Oberflächenphotospannung tritt in der Tat bei einer Temperatur von 290 K auf. Wie der Fig.52 zu entnehmen ist, entspricht dies einer energetischen Lage des Volumenferminiveaus von etwa 440 meV über der Valenzbandkante. Außerdem sind in Fig.52 die Werte angegeben, die sich ergeben, wenn man die Aktivierungsenergien als die Barrierenhöhen interpretiert, also: $E_{\text{akn}} = E_C - E_F + V_S$ und $E_{\text{akp}} = E_F - E_V + V_S$.

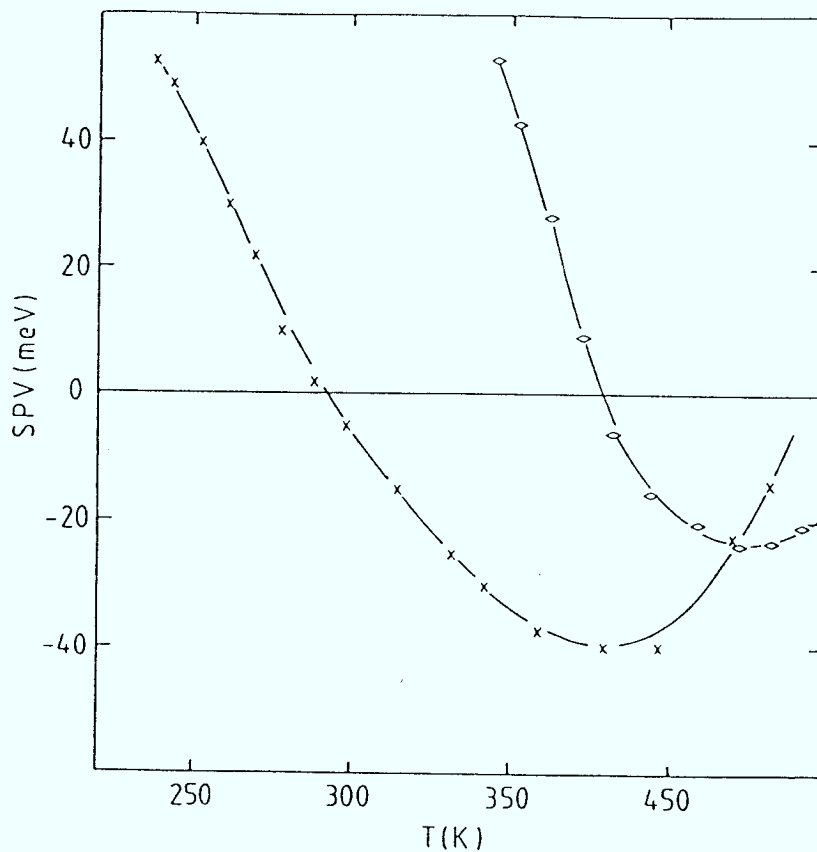


Fig.51 : Die Oberflächenphotospannung als Funktion der Temperatur bei einer schwach p-dotierten Probe; x : reine Oberfläche, ◇ : wasserstoffbedeckte Oberfläche.

Die relativ gute Übereinstimmung aller drei Energiewerte zeigt, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche in der Tat an dieser Stelle liegt.

Dieselben Messungen wurden auch an der wasserstoffbedeckten Oberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in die Fig.51 eingetragen. Man stellt fest, daß bei Temperaturen, die höher als 290 K sind, hier immer noch eine Verarmungsrandschicht vorliegt. Aufgrund dieses Resultates kann man also mit Sicherheit davon ausgehen, daß das Fermi-niveau in diesem Fall bei höheren Energien liegt. Auch die Aktivierungsenergien deuteten ja bereits auf diesen Sachverhalt hin. Die genaue energetische Lage läßt sich jedoch aus diesen Messungen ebenfalls nicht bestimmen.

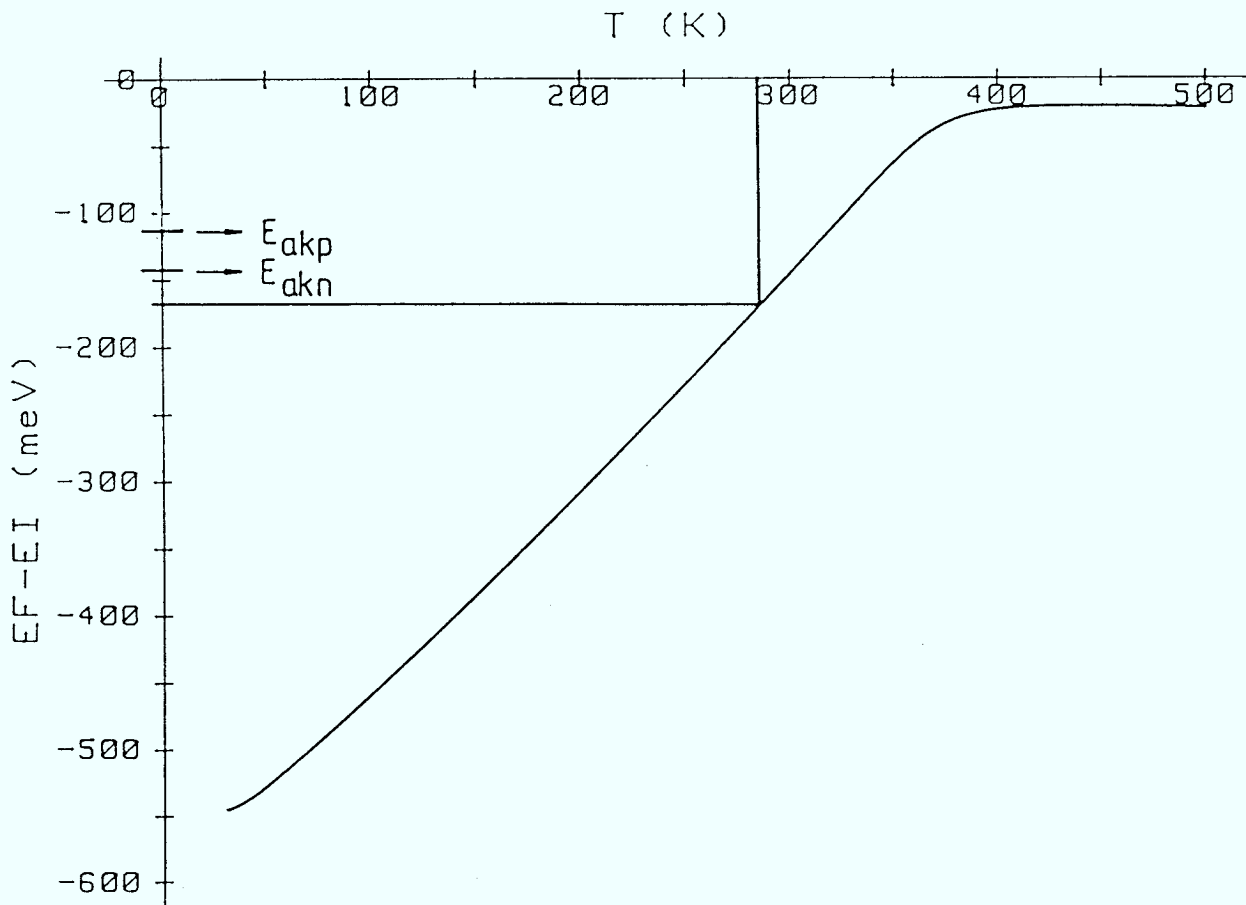


Fig.52 : Die Variation der Lage des Fermi-niveaus als Funktion der Temperatur
Dotierung: $N_a \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Ein Vorzeichenwechsel tritt zwar auf, allerdings in einem Temperaturbereich, in dem sich die Lage des Volumenferminiveaus nahezu unabhängig von der Temperatur in der Nähe der Bandmitte befindet.

Der Vorzeichenwechsel ist daher vermutlich auf einen anderen Effekt zurückzuführen. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 360 K desorbiert der Wasserstoff wieder, was sich während der Messung in einem Anstieg der Dunkelaustrittsarbeit bemerkbar macht. Infolgedessen wird sich die Position des Ferminiveaus zu tieferen Energien in Richtung auf seine Lage an der reinen Oberfläche verschieben. Der Vorzeichenwechsel tritt also bei der Temperatur auf, bei der das Ferminiveau an der Oberfläche seine Position durch Desorption soweit verändert hat, daß es sich auf der Höhe des Volumenferminiveaus befindet. Aufgrund dieser Messungen läßt sich also lediglich feststellen, daß sich das Ferminiveau an der wasserstoffbedeckten Oberfläche vermutlich oberhalb der Bandmitte befindet.

4. Die spektrale Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung

Die Messungen der Oberflächenphotospannung mit monochromatischem Licht der Energie $h\nu < E_g$ (Kapitel IV.3) an einer p-dotierten Probe zeigen, daß bei einer Schwellenenergie von 710 meV eine Photospannung einsetzt.

Fig.44 stellt im Wesentlichen eine Reproduktion der entsprechenden Messungen von Mönch et al. /48/ dar. Im Rahmen des Modells der Verteilung von Oberflächenzuständen, wie es die Autoren basierend auf ihren Ergebnissen der Oberflächenphotospannungsmessungen mit weißem Licht und ihrer Interpretation der Sättigungswerte entworfen haben, ordnen sie dieser Schwellenenergie einen indirekten Übergang von der Valenzbandkante in den unbesetzten donatorartigen Zustand zu. Diese Einordnung wird auch dadurch gestützt, daß ein Fit der Meßpunkte für m , das ist der Exponent aus Formel IV.6, den Wert $m = 1,5$ ergibt.

Aufgrund unserer eigenen Meßergebnisse haben wir diese Vorstellung der Verteilung der zweidimensionalen Oberflächenzustände revidiert und zwar in der Weise wie es in Fig.49 skizziert ist. Innerhalb dieses Modells ist die Schwellenenergie von 710 meV einem Übergang vom Maximum des besetzten Oberflächenzustands, dessen energetische Lage aus den Photoemissionsmessungen bekannt ist - er liegt etwa 300 meV unterhalb der Valenzbandkante - in die

unbesetzten Zustände direkt oberhalb des Fermi-niveaus, das 460 meV über der Valenzbandkante liegt. Allerdings ergibt ein Fit der Meßwerte (Fig.44) auch für unsere Messungen den Wert $m = 1,5$.

Eine Photospannung tritt bei einer Photonenenergie von ca. 460 meV noch nicht auf. Ein Übergang von der Valenzbandkante in die zweidimensionalen Oberflächenzustände am Fermi-niveau ist also mit dieser Methode offenbar nicht beobachtbar, im Gegensatz z.B. zu den Messungen von Chabal et al. /41/, die einen Übergang bei dieser Energie bei ihren Messungen der differentiellen Reflektivität beobachten. Auch Übergänge aus Zuständen in der Volumenbandlücke, die möglicherweise durch eine Verschmierung der Verteilung der Oberflächenzustände, wie sie in Fig.49 skizziert ist, hervorgerufen werden, treten offenbar nicht auf. Diese werden allerdings auch in den Messungen der differentiellen Reflektivität von Chabal et al. /41/ bzw. den EELS - Messungen von Farrell et al. /42/ nicht beobachtet. Die Zustandsdichte ist also offenbar zu klein.

Fig.53 macht anschaulich verständlich, warum an einer n-dotierten Probe im sub-band-gap-Bereich keine Photospannung auftritt. In diesem Fall ist das Feld an der Oberfläche so gerichtet, daß das durch die Beleuchtung im besetzten Oberflächenzustand erzeugte Loch nicht abgezogen werden kann. Eine Ladungstrennung findet also nicht statt und aus diesem Grunde tritt keine Oberflächenphotospannung auf.

Die Reduktion der Dichte der Oberflächenzustände durch Adsorption von Wasserstoff führt nun offenbar dazu, daß in diesem Energiebereich auch an einer p-dotierten Probe keine Photospannung mehr auftritt.

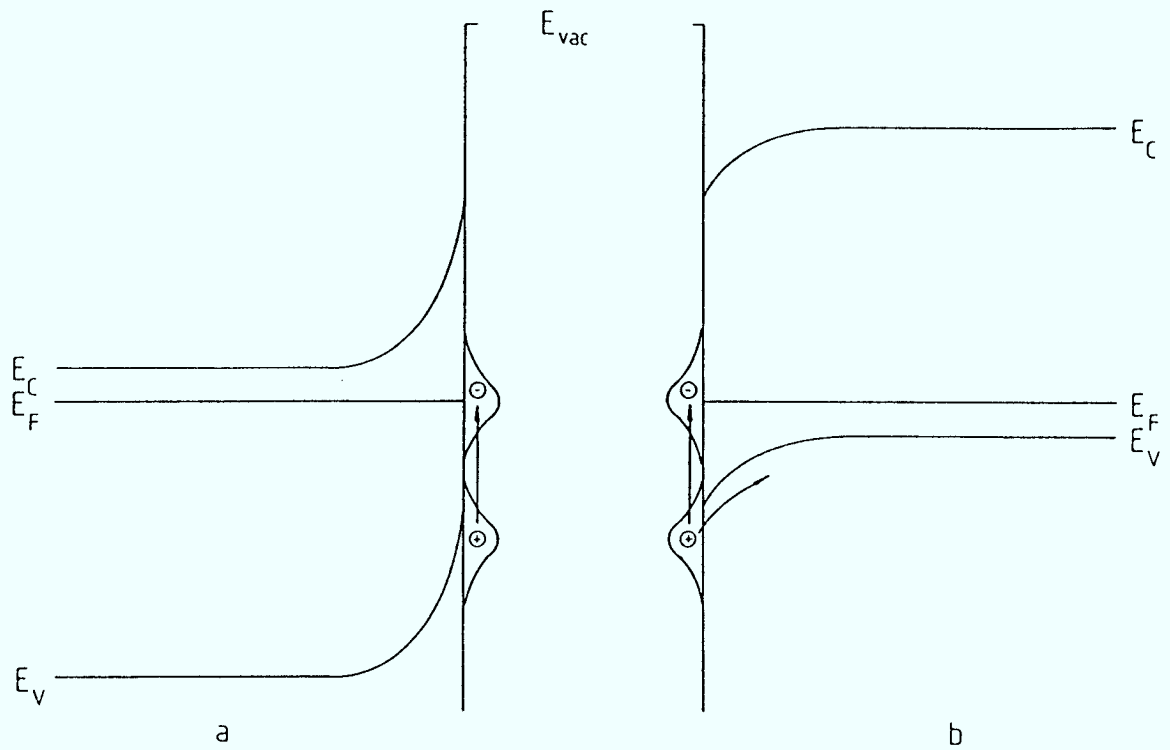


Fig.53 : Die Anregung aus einem besetzten Oberflächenzustand in einen unbesetzten. a. n-dotierte Probe, b. p-dotierte Probe.

VI. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde über Untersuchungen der reinen und der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche mit der Kelvin-Methode berichtet. Es wurden zunächst Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV) an einer schwach n-dotierten ($N_d \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) und an einer schwach p-dotierten ($N_a \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) Probe in Abhängigkeit von der Lichtintensität und der Temperatur vorgenommen. Im Anschluß wurde die Variation der Austrittsarbeit im Dunkeln als Funktion der Temperatur und der Dotierung an den oben aufgeführten schwach n- und schwach p-dotierten Proben und an einer stark n-dotierten Probe ($N_d \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) gemessen.

Aus den detaillierten Messungen der Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lichtintensität I_L ergibt sich eine empirische Formel :

$$eU = nkT \ln (I_L/I_0)$$

Eine solche funktionale Abhängigkeit erhält man auch aus dem in dieser Arbeit vorgestellten Johnson-Verfahren. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich die Oberflächenphotospannung für einen nahezu beliebigen Satz von Parametern (wie z.B. Dotierung der Proben, Dichte der Oberflächenzustände, Temperatur, Lichtintensität usw.) graphisch bestimmen. Das zugrundeliegende Modell berücksichtigt jedoch solche Beiträge zur SPV nicht, die auf einer direkten Anregung in oder aus Oberflächenzuständen beruhen. Aufgrund der Übereinstimmung der experimentell beobachteten Abhängigkeit mit derjenigen, die sich aus dem Johnson-Verfahren ergibt, kann man davon ausgehen, daß es sich bei der Oberflächenphotospannung in der Hauptsache um einen Volumeneffekt handelt, der auf der Erzeugung von Zusatzladungsträgern im Volumen und deren Wechselwirkung mit den Oberflächenzuständen beruht, während die direkte Anregung in oder aus Oberflächenzuständen dabei eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Größe n hängt in dem in dieser Arbeit in Anlehnung an das Johnson-Verfahren beschriebenen Modell von der Stärke der Rekombinationsströme in die Oberflächenzustände ab. Sind diese groß, so erhält man $n=1$, sind sie jedoch klein, so gilt $n=0,5$.

Aus den experimentellen Daten ergibt sich für die reine Oberfläche immer $n \sim 1$. Der Wert $n \sim 0,5$ tritt nur bei der wasserstoffbedeckten n-dotierten Probe auf, nicht jedoch an der wasserstoffbedeckten p-dotierten Probe, für die man wieder $n \sim 1$ erhält. Offenbar tritt hier also ein unterschiedliches Rekombinationsverhalten auf.

Aufgrund der speziellen Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der Oberflächenphotospannung lassen sich für alle Proben, sowohl bei der reinen wie auch bei der wasserstoffbedeckten Oberfläche Aktivierungsenergien bestimmen. Der physikalische Hintergrund ergibt sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Messung der Variation der Austrittsarbeit als Funktion der Dotierung und der Temperatur.

Die Austrittsarbeit im Dunkeln erweist sich als unabhängig von der Dotierung und der Temperatur der Proben und zwar sowohl bei der reinen wie bei der wasserstoffbedeckten Oberfläche. Durch diese Messungen konnte also erstmalig nachgewiesen werden, daß das Fermi-niveau an der Si(001)-Fläche gepinnt ist und zwar im Rahmen einer Meßgenauigkeit, die bei ± 10 meV liegt. Aufgrund dieser Resultate muß die Vorstellung, die man sich von der Verteilung von besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen an der reinen Oberfläche, wie sie sich z.B. für das Modell des asymmetrischen Dimers ergibt, modifiziert werden. Insbesondere kann die Zustandsdichte zwischen diesen beiden zweidimensionalen Zuständen nicht Null werden, da andernfalls zumindest bei der p-dotierten Probe bei tieferen Temperaturen eine Variation der Lage des Fermi-niveaus auftreten muß. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine solche Zustandsdichte am Fermi-niveau, die mindestens von der Größenordnung $N_{ss} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ist, kann zum einen hervorgerufen werden durch Defektzustände, oder aber durch eine Verschmierung der Zustandsdichteverteilung, die sich aus dem Modell des asymmetrischen Dimers ergibt. Diese Verschmierung könnte z.B. durch einen gewissen Grad der Unordnung in der Struktur der Oberfläche verursacht werden. Kürzlich veröffentlichte Untersuchungen der Si(001)-Oberfläche mit Hilfe der Raster-Tunnel-Mikroskopie bestätigen diese Vorstellung. In der Tat zeigen die Abbildungen des Realraums eine Oberflächenstruktur, die sowohl eine relativ hohe Defektdichte als auch einen gewissen Grad der Unordnung aufweist. Darüberhinaus ergeben neuere Berechnungen der freien Energie dieser Oberfläche, daß durch eine relativ hohe

Defektdichte die Si(001)-Fläche stabilisiert wird und das diese also eine intrinsische Eigenschaft dieser Oberfläche darstellt und nicht etwa auf die Methode der Probenpräparation zurückzuführen ist.

Die Aktivierungsenergien, die für die reinen Proben ermittelt wurden, entsprechen dem infolge des Pinnings temperatur- und dotierungsunabhängigen Abstand des Fermi-niveaus von jeweils einer der Bandkanten an dieser Oberfläche. Man erhält an der Oberfläche $E_F - E_V = (460 \pm 15) \text{ meV}$. Daraus läßt sich die Bandverbiegung für jede Dotierung und Temperatur berechnen. Für die wasserstoffbedeckte Oberfläche lassen sich die quantitativen Ergebnisse für die Aktivierungsenergien nicht so eindeutig zuordnen. Es deutet sich jedoch an, daß das Fermi-niveau bei höheren Energien liegt.

Messungen der Oberflächenphotospannung als Funktion der Temperatur an einer sehr schwach p-dotierten Probe zeigen einen Übergang von einer Anreicherungs- zu einer Verarmungsrandschicht. Die Lage des Fermi-niveaus an der reinen Oberfläche, die sich aus der Temperatur, bei der ein Vorzeichenwechsel der SPV auftritt, ergibt, entspricht derjenigen, die man aus den Aktivierungsenergien erhält.

Für die wasserstoffbedeckte Probe ist auch hier die Interpretation der Ergebnisse schwieriger, da ein Vorzeichenwechsel erst bei einer Temperatur auftritt, bei der bereits die Desorption einsetzt. Die Vermutung, daß das Fermi-niveau bei höheren Energien gepinnt ist, wird jedoch bestätigt.

Die Messungen der spektralen Abhängigkeit der SPV für Photonenenergien mit $h\nu < E_g$ zeigen, daß hier ein Effekt nur bei einer reinen p-dotierten Probe auftritt. Aus dem Spektrum ergibt sich eine Schwellenenergie $E_s = 710 \text{ meV}$, die einem Übergang vom besetzten in den unbesetzten Oberflächenzustand zugeordnet wird. In allen anderen Fällen setzt die Oberflächenphotospannung erst bei Photonenenergien ein, die der Breite der Bandlücke entsprechen.

Ausblick:

Im Anschluß sollte zunächst der Versuch unternommen werden, eine genauere Vorstellung von der wasserstoffbedeckten Si(001)-Oberfläche zu erhalten. Zu diesem Zweck bietet es sich an, Messungen nach dem in Kapitel V.3 beschriebenen Prinzip durchzuführen. Da das Fermi-niveau an der wasserstoffbedeckten

Oberfläche vermutlich oberhalb der Mitte der Volumenbandlücke liegt, gilt es die Dotierung eines n-Halbleiters so zu wählen, daß ein Vorzeichenwechsel der SPV bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen auftritt. Aufschluß über die Rekombinationsvorgänge, die dazu führen, daß bei einer n-dotierten Probe der Wert $n \sim 0,5$ auftritt, während bei einer p-dotierten Probe $n \sim 1$ gilt, kann möglicherweise durch eine ausgedehntere Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit der Oberflächenphotospannung als Funktion der Dotierung erhalten werden.

Ein weiterer wichtiger Themenkreis umfaßt die Frage, ob und in welcher Weise die Struktur der Oberfläche durch die Präparationsmethode beeinflusst wird, bzw. ob eine Methode existiert, durch die die Defektdichte wesentlich reduziert werden kann. In dieser Arbeit wurde bereits mehrfach auf dieses Problem hingewiesen. In diesem Zusammenhang bietet es sich z.B. an, entsprechende Messungen an einer durch Molekularstrahlepitaxie erzeugten Schicht durchzuführen.

Da sich die Methode der Messung der Oberflächenphotospannung mit der in dieser Arbeit beschriebenen Modifikation als sehr aussagekräftig erwiesen hat, sollte sie auch zur Untersuchung anderer Halbleiteroberflächen herangezogen werden. Die Si(111)-Oberfläche ist hier von besonderem Interesse, da es sich um eine Spaltfläche handelt. Aus diesem Grunde kann bei dieser Orientierung ein weiteres Präparationsverfahren getestet werden. Außerdem wird an dieser Oberfläche sowohl eine (2x1)- wie auch eine (7x7)-Rekonstruktion beobachtet. Photoemissionsmessungen zeigen bei der (2x1)-Struktur keine Zustände in der Umgebung des Fermi-niveaus, im Gegensatz zur (7x7)-Struktur, bei der Emission aus Zuständen am Fermi-niveau gefunden wird. Da die Untersuchungen mit der Raster-Tunnel-Mikroskopie für die Si(111)-Oberfläche im Gegensatz zur Si(001)-Fläche eine sehr niedrige Defektdichte und einen hohen Grad der Ordnung zeigen, stellt sich die Frage, ob sich dieser Unterschied in der elektronischen Struktur der beiden Rekonstruktionen z.B. bei temperatur- und dotierungsabhängigen Messungen der Austrittsarbeit bemerkbar macht.

Auch auf andere Halbleitermaterialien können diese Untersuchungen ausgedehnt werden, z.B. auf die Ge(001)-Oberfläche, die genau wie die Si(001)-Oberfläche eine (2x1)-Rekonstruktion zeigt.

VII. Literaturverzeichnis

- /1/ R.E.Schlier, H.E.Farnsworth
J.Chem.Phys. 30, 917 (1959)
- /2/ G.Ertl, J.Küppers,
Low Energy Electrons and Surface Chemistry, in Monographs in
Modern Chemistry, Verlag Chemie , Weinheim 1974
- /3/ J.J.Lander, J.Morrison,
J.Appl.Phys. 33, 2089 (1962)
- /4/ A.Ignatiev, F.Jona, M.Debe, D.C. Johnson, S.J. White, D.P.Woodruff,
J.Phys.C..Solid.St.Phys. 10, 1109 (1977)
- /5/ T.D.Poppendieck, Tran C.Ngoc, M.B.Webb,
Phys.Rev.Lett. 37,1622 (1976)
- /6/ J.C.Phillips, Surf.Sci. 40, 459 (1973)
- /7/ W.A.Harrison, Surf.Sci. 55, 1 (1976)
- /8/ F.Jona, H.D.Shih,A A.Ignatiev, D.W.Jepsen,P.M.Marcus
J.Phys.C 10, L67 (1977)
- /9/ R.Seiwatz, Surf.Sci. 2, 473 (1964)
- /10/ F.Jona, H.D.Shih, D.W.Jepsen, P.M.Marcus,
J.Phys.C 12, L455 (1979)
- /11/ J.A.Appelbaum, G.A.Baraff, D.R.Hamann,
Phys.Rev.B 14, 588 (1976)
- /12/ J.E.Rowe, Phys.Lett. 46A, 400 (1974)
- /13/ J.A.Appelbaum,D.R.Hamann,
Surf.Sci. 74, 21 (1978)
- /14/ E.Zanazzi, F.Jona,
Surf.Sci 62, 61 (1977)
- /15/ F.J.Himpsel, D.E.Eastman,
J.Vac.Sci.Technol. 16(5),1297 (1979)
- /16/ J.A.Appelbaum,G.A.Baraff, D.R.Hamann,
Phys.Rev.B 14, 588 (1976)
- /17/ D.E.Eastman, J.Vac.Sci.Technol. 17(1), 492 (1980)
- /18/ D.J.Chadi, Phys.Rev.Lett. 43,43 (1979)
- /19/ D.J.Chadi, Phys.Rev.Lett. 41, 1062 (1978)

- /20/ M.J.Cardillo, G.E.Becker,
Phys.Rev.Lett. 40, 1148 (1978)
- /21/ M.J.Cardillo, G.E.Becker,
Phys.Rev.B 21, 1497 (1980)
- /22/ H.A.van Hoof, M.J.van der Wiel,
Appl.Surf.Sci. 6, 444 (1980)
- /23/ R.I.G.Uhrberg, G.V.Harisson, J.M.Nicholls, S.A.Flodström,
Phys.Rev.B 24, 4684 (1981)
- /24/ A.Goldmann, P.Koke, W.Mönch, G.Wolfgarten, J.Pollmann,
Surf.Sci. 169, 438 (1986)
- /25/ M.T.Yin, M.L.Cohen,
Phys.Rev.B 24, 2303 (1981)
- /26/ J.Pollmann,R.Kalla, P.Krüger, A.Mazur, G.Wolfgarten
Appl.Phys.A 41, 21 (1986)
- /27/ W.S.Verwoerd, Surf.Sci. 99, 581 (1980)
- /28/ S.J.White, D.C.Frost, K.A.R.Mitchell
Solid State Commun. 42, 763 (1982)
- /29/ B.W.Holland, C.B.Duke, A.Paton,
Surf.Sci. 140, L269 (1984)
- /30/ S.J.White, D.P.Woodruff,
Surf.Sci. 64, 131 (1977)
- /31/ M.G.Lagally, T.C.Ngoc, M.B.Webb,
Phys.Rev.Lett. 26, (1971)
- /32/ R.M.Tromp, R.G.Hamers, J.E.Demuth,
Phys.Rev.Lett. 55, 1303 (1985)
- /33/ R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth,
Phys.Rev.B 34, 5343 (1986)
- /34/ J.Tersoff, D.R.Hamann,
Phys.Rev.B 31, (05 (1985)
- /35/ K.C.Pandey in Proceedings of the Seventeenth International
Conference on the Physics of Semiconductors, S.55
Eds: D.J.Chadi, W.A.Harrison, Springer Verlag, New York 1985
- /36/ J.Ihm, D.H.Lee, J.D.Joannopoulos, A.N.Berker,
J.Vac.Sci.Technol. B(1), 705 (1983)
- /37/ J.Ihm, D.H.Lee, J.D.Joannopoulos, J.J.Xiang,
Phys.Rev.Let. 51, 1872 (1983)

- /38/ J.A.Martin, D.E.Savage, W.Moritz, L.G.Lagally,
Phys.Rev.Lett. 56, 1936 (1986)
- /39/ A.Redondo, W.A.Goddard,
J.Vac.Sci.Technol. 21 344 (1982)
- /40/ F.J.Himpsel, Th.Fauster,
J.Vac.Sci.Technol. A2(2), 815 (1984)
- /41/ Y.J.Chabal, S.B.Christman, E.E.Chaban, M.T.Yin,
J.Vac.Sci.Technol. A1(2), 1241 (1983)
- /42/ H.H.Farell, F.Stucki, J.Anderson, D.J.Frankel, G.J.Lapeyre,
M.Lewinson, Phys.Rev.B 30, 721 (1984)
- /43/ D.J.Chadi, J.Vac.Sci.Technol. 16(5), 1290 (1979)
- /44/ P.Martensson, A.Cricenti, G.V.Harisson,
Phys.Rev.B 33, 8855 (1986)
- /45/ F.J.Himpsel, P.Heimann, T.C.Chiang, D.E.Eastman,
Phys.Rev.Lett. 45, 1112 (1980)
- /46/ F.J.Himpsel, G.Hollinger, R.A.Pollak,
Phys.Rev.B 28, 7014 (1983)
- /47/ Lord Kelvin, Phil.Mag. 46, 82 (1898)
- /48/ W.Mönch, P.Koke, S.Krüger,
J.Vac.Sci.Technol. 19(3), 313 (1981)
- /49/ A.Many, Y.Goldstein, N.B.Grover
in Semiconductor Surfaces, North-Holland Publishing Company,
Amsterdam 1965
- /50/ C.G.B.Garrett, W.H.Brattain,
Phys.Rev. 99(2), 376 (1955)
- /51/ D.R.Frankl, E.A.Ulmer,
Surf.Sci. 6, 115 (1966)
- /52/ D.L.Lile, Surf.Sci. 34, 337 (1973)
- /53/ N.Kasupke, M.Henzler, Surf.Sci. 54, 111 (1976)
- /54/ E.O.Johnson, Phys.Rev. 111, 153 (1957)
- /55/ W.Shockley, W.T.Read, Phys.Rev. 87, 835 (1952)
- /56/ M.Foller, Dissertation KFA Jülich, noch nicht veröffentlicht
- /57/ T.Sakurai, H.D.Hagstrom,
Phys.Rev.B 14, 1593 (1976)

- /58/ H. Wagner, H.Ibach,
in: Festkörperprobleme XXIII S. 165, (1983)
Pergamon/Vieweg - Verlag
- /59/ R.Butz, E.M.Oellig, H.Ibach, H.Wagner,
Surf.Sci. 147, 343 (1984)
- /60/ S.J.White, D.P.Woodruff,
Surf.Sci 63, 254 (1977)
- /61/ S.J.White, D.P.Woodruff, B.W.Holland, R.S.Zimmer,
Surf.Sci. 74, 34 (1978)
- /62/ R.M.Tromp, R.G.Smeenk, F.W.Saris,
Surf.Sci. 104, 13 (1981)
- /63/ S.Ciraci, R.Butz, E.M.Oellig, H.Wagner,
Phys.Rev.B 30, 711 (1984)
- /64/ S.Maruno, H.Iwasaki, K.Horioka, S.Li, S.Nakamura,
Phys.Rev.B 27,4110 (1983)
- /65/ P.Koke,W.Mönch,
Solid State Commun. 36, 1007 (1980)
- /66/ B.A.Joyce, Surf.Sci. 35, 1 (1973)
- /67/ R.G.Musket, W.McLean, C.A.Colmenares, D.M.Mukowieki, W.J.Siekhaus
Appl. of Surf.Sci. 19, 143 (1983)
- /68/ H .Ibach, H.Wagner, D.Bruchmann,
Solid State Commun. 42, 457 (1982)
- /69/ E.M.Oellig, R.Butz, H.Wagner, H.Ibach,
Solid State Commun. 51, 7 (1984)
- /70/ R.Bachmann, Phys.kondens.Materie 8, 31 (1968)
- /71/ K.Besocke, S.Berger,
Rev.Sci.Instr. 47, 840 (1976)
- /72/ J.Abelson, G. de Rosny,
J.Physique 44, 993 (1983)
- /73/ S.M.Sze
Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1981
- /74/ M.A.Taubenblatt, C.R.Helms,
J.Appl.Phys. 53, 6308 (1982)
- /75/ O.Madelung
Grundlagen der Halbleiterphysik, Springer Verlag 1970

Danksagung

Herrn Priv.Doiz.Dr. Heribert Wagner danke ich für die Themenstellung und die Möglichkeit, die Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen zu können. Seine Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Anregungen haben die Durchführung meiner Arbeit sehr gefördert. Auch Herrn Dr. Rainer Butz danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Mein besondere Dank gilt Herrn Walter Müller für seine stetige und tatkräftige Hilfe - auch außerhalb der Dienstzeit - bei der Lösung aller technischen Probleme.

Herrn Dipl.Phys. Michael Foller danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die kollegiale Zusammenarbeit.

Den Angestellten beider Institutswerkstätten danke ich für die schnelle und sorgfältige Durchführung der Arbeiten.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Frau Bianca Goebbels für die Hilfe bei der Herstellung des Manuskripts bedanken.

