

Zusammenfassung

Metall/Halbleiter-Kontakte sind sowohl von großer grundlagenphysikalischer als auch technologischer Bedeutung. Diese auch SCHOTTKY-Kontakte genannten Grenzflächen befinden sich in jedem modernen Halbleiterbauelement. Wie kürzlich gezeigt, können großflächige SCHOTTKY-Dioden auch als aktive Gassensoren eingesetzt werden.

Eine genaue Charakterisierung der morphologischen, strukturellen, elektronischen, chemischen, vibronischen und Transporteigenschaften des Systems Ag/Si(111) war Ziel dieser Arbeit. Es wurden sowohl Kontakte auf wasserstoffterminierten (1×1) - als auch auf (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Oberflächen mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Strom/Spannungs-Messungen (I/V), Chemostrommessungen, AUGER-Elektronenspektroskopie (AES), Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletttem Licht (UPS), Elektronenenergieverlustspektroskopie mit langsamen Elektronen (LEELS), hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

Die Filme zeigen auf beiden Substraten, im untersuchten Temperaturbereich von 200 – 300 K, STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum, d. h. nach der Ausbildung einer Benetzungsschicht (bei der (7×7) -Oberfläche: ca. 3,7 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$) das Einsetzen von Inselwachstum. Die laterale Formanisotropie der Inseln nimmt mit abnehmender Temperatur ab. Eine Koaleszenz der Inseln tritt für bei Zimmertemperatur deponierte Filme im untersuchten Bedeckungsbereich zwischen 0 und 70 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ nicht auf. Hingegen zeigen bei ca. 215 K deponierte und dann zu Zimmertemperatur angelassene Filme, bei einer Bedeckung von etwa 20 – 30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ ein „Zusammenlaufen“ der Inseln. Die Filme wachsen bei 215 K mit einer zum Substrat parallelen (111)-Orientierung auf, während für das Wachstum bei Zimmertemperatur eine amorphe Struktur beobachtet wird.

Aus den vibronischen und chemischen Eigenschaften kann geschlossen werden, daß die Substratkontaminationen entweder an der Grenzfläche „vergraben“ werden oder während des Metallangebots desorbieren. Die I/V-Messungen liefern einen Hinweis auf eine stark inhomogene Grenzfläche zwischen Metallfilm und Substrat.

Es konnte eine kollektive Anregung des elektronischen Systems in den ultradünnen Filmen beobachtet werden, deren Energie sich für nominelle Bedeckungen zwischen 0 und ca. 4 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ aus dem Ultravioletten (ca. 3,8 eV) ins Infrarote (ca. 1 eV) verschiebt. Diese Anregung kann als MIE-artige Resonanz in den hemisphärischen Inseln gedeutet werden.

Angebote mit atomarem Wasserstoff liefern Hinweise darauf, daß an der Oberfläche der Metallfilme viele Defekte existieren, an denen sich der Wasserstoff auch bei Zimmertemperatur anlagern kann. Eine weitere Veränderung der Filmeigenschaften konnte nicht beobachtet werden. Zusätzlich werden auch „Chemostrommessungen“ für die Adsorption von Wasserstoff auf Silberoberflächen von Ag/H:Si(111)- (1×1) -SCHOTTKY-Kontakten präsentiert, die erstmalig nicht in Lock-In-Technik durchgeführt wurden, sondern unmittelbar als Gleichstrommessung mittels eines Elektrometers.

Abstract

Metal/semiconductor interfaces are of great fundamental physical, as well as technological interest. These so called SCHOTTKY diodes are part of virtually every semiconductor device. As shown recently, large area SCHOTTKY diodes can also be utilized as active gas sensors.

In this diploma thesis, the morphological, structural, electronic, chemical, as well as vibrational and transport properties of large area Ag/Si(111) SCHOTTKY diodes are presented. Ultrathin silver films were evaporated on top of hydrogen terminated (1×1) -, as well as (7×7) -reconstructed Si(111) surfaces and studied by low-energy electron diffraction (LEED), current/voltage measurements (I/V), chemicurrent measurements, AUGER electron spectroscopy (AES), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), low-energy electron energy loss spectroscopy (LEELS), high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), scanning reflection electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

All deposited films, regardless of substrate surface reconstruction and temperature (200 – 300K), exhibit a STRANSKI-KRASTANOV-like growth mode. After the deposition of a seed layer, islands nucleate on top of this seed layer, which, with further deposition, grow laterally and vertically. With decreasing temperature the lateral shape anisotropy decreases. While films deposited at room temperature do not show coalescence of the islands up to the maximum coverage investigated in this thesis of $70 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$, films deposited at 215 K and annealed to room temperature reveal coalescence of the islands at a nominal coverage of $20 - 30 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$. These "low temperature deposited" films grow epitactically with (111) orientation parallel to the substrate orientation while films deposited at room temperature exhibit an amorphous structure.

From the vibrational and chemical properties one can conclude, that surface contaminations desorb or are being "buried" at the interface between the thin metal film and the semiconductor. Current/voltage measurements give strong evidence of inhomogeneous interfaces.

A collective excitation of the electronic system of the ultrathin films is observed. This plasmon-like loss feature in the HREEL spectra shows a strong energy dependence on the nominal surface coverage. It shifts from the ultraviolet (3,8 eV) for coverages $\ll 1 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ to the infrared spectral range ($\approx 1 \text{ eV}$) at $\approx 4 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$. This excitation may be interpreted within the framework of loss functions, as a MIE-resonance-like loss in the hemispheric metal islands.

After exposing the thin films to hydrogen, hydrogen-silver bonds were detected by HREELS. Therefore it can be concluded, that hydrogen stays at the silver surface even at room temperature. This can be explained by surface defects. No other changes in the film properties can be reported. For the first time "chemicurrent" measurements for the adsorption of hydrogen on silver-surfaces of Ag/H:Si(111)- (1×1) SCHOTTKY diodes are presented, which were not recorded in lock in technique but rather directly measured as a DC current, using an electrometer.

*Der größte Feind des Fortschritts
ist nicht der Irrtum, sondern die
Trägheit.*

Henry Thomas Buckle

Charakterisierung von ultradünnen Metallfilmen auf Siliziumoberflächen

Diplomarbeit zur
Erlangung des Grades eines Diplom-Physikers

der Fakultät für Naturwissenschaften der
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
vorgelegt von

Thorsten Müller
aus
Duisburg

Duisburg, im September 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Übersicht	3
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche	5
2.2	Wachstum von ultradünnen Filmen auf Oberflächen	6
2.3	SCHOTTKY-Kontakte	12
3	Experimentelle Details	19
3.1	Probenmaterial und -präparation	19
3.2	Probenhalter	21
3.3	Verwendetes UHV-System	23
3.4	AUGER-Elektronenspektroskopie	25
3.5	Elektronenenergieverlustspektroskopie	27
3.6	Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletter Licht	29
3.7	Beugung niederenergetischer Elektronen	30
3.8	Rasterelektronenmikroskopie	32
3.9	Rasterkraftmikroskopie	32
3.10	Aufnahme der Strom/Spannungs-Kennlinien	32
3.11	Thermische atomare Wasserstoffquelle	33
4	Ergebnisse und Diskussion	36
4.1	Substratcharakterisierung	36
4.1.1	Strukturelle Eigenschaften	36
4.1.2	Chemische Eigenschaften	37

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
4.1.3 Vibronische Eigenschaften	41
4.2 Eigenschaften der deponierten Filme	45
4.2.1 Wachstumscharakteristik	45
4.2.2 Elektronische Eigenschaften	63
4.2.3 Vibronische Eigenschaften	81
4.2.4 Transporteigenschaften	85
4.3 Reaktion der Filme mit atomarem Wasserstoff und Deuterium . .	93
4.3.1 Ergebnisse	93
4.3.2 Diskussion	96
5 Zusammenfassung und Ausblick	102
5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse	102
5.2 Ausblick	104
Literaturverzeichnis	106
A Tabellen	i
B Lagenmodell	v
C Rasterkraftmikroskopische Auswertungen	ix

Kapitel 1

Einleitung und Übersicht

Bereits 1874 wurde von BRAUN [1] beobachtet, daß Metall/Halbleiter-Kontakte ein gleichrichtendes Verhalten zeigen können. Von SCHOTTKY [2] und MOTT [3] wurde zwischen 1938 und 1940 vermutet, daß die Barrierenhöhe Φ_B gleich der Differenz von Austrittsarbeit Φ_m des Metalls und Elektronenaffinität χ_s des Halbleiters sei. Dieses Modell berücksichtigt allerdings keine Zustände an der Grenzfläche. Diese sog. „metal induced gap states (MIGS)“ stellen allerdings den *primären* Mechanismus für die Ausbildung der Barriere dar [4].

Moderne Halbleiterbauelemente sind ohne Metall/Halbleiter-Kontakte undenkbar. Je nach Verwendungszweck werden entweder gleichrichtende Kontakte (z. B. für „Gate“-Elektroden) oder Kontakte mit OHMSchen Verhalten (z. B. für „Source“- und „Drain“-Kontakte von Feldeffekttransistoren) benötigt [5, 6, 7, 8, 9]. Daher ist es wünschenswert, die Eigenschaften der Kontakte durch Wahl der Wachstumsparameter und Materialien möglichst exakt einstellen zu können.

Wie jüngst gezeigt werden konnte, ist es mit Hilfe großflächiger SCHOTTKY-Kontakte möglich, Einblicke in die Reaktionen von Atomen bzw. Molekülen aus der Gasphase mit den Oberflächen von Metallen zu gewinnen [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Ggf. könnte eine zukünftige Generation von spezies-selektiven aktiven Gassensoren auf diesem Funktionsprinzip basieren.

Der vom Sensor generierte sog. „Chemostrom“ ist proportional zur Auftreffrate der Atome oder Moleküle - also im thermodynamischen Gleichgewicht zum Partialdruck - und zur aktiven Fläche der Diode. Daher ist es nötig, möglichst großflächige SCHOTTKY-Kontakte herzustellen.

Über solche großflächigen SCHOTTKY-Kontakte existieren bisher nur wenige detaillierte Untersuchungen. Dies wurde zum Anlaß für die vorliegende Arbeit genommen. Dabei wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, sowohl die morphologischen und strukturellen als auch die chemischen, vibronischen, elektronischen

schen und Transporteigenschaften der Kontakte zu bestimmen. Dazu standen im Rahmen dieser Arbeit folgende Meßmethoden zur Verfügung:

- Rasterelektronenmikroskopie,
- Rasterkraftmikroskopie,
- Beugung niederenergetischer Elektronen,
- Strom/Spannungs-Messungen senkrecht zur Metall/Halbleiter-Grenzfläche,
- „Chemostrommessungen“,
- Elektronenenergieverlustspektroskopie mit niederenergetischen Elektronen,
- AUGER-Elektronenspektroskopie,
- Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletterem Licht und
- hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Als Substratmaterial wurde Silizium mit einer (111)-Oberflächenorientierung und als Adsorbat Silber gewählt, da von diesem System bekannt ist, daß sich eine nahezu atomar scharfe Grenzfläche ausbildet und es zu keiner Durchmischung von Ag und Si bzw. Silizidbildung kommt [4]. Außerdem besitzt Ag eine nahezu „s-förmige“ Zustandsdichte an der FERMI-Energie E_F , da die Energie der d-Bänder ca. 4 bis 8 eV unterhalb von E_F liegt [16].

An diese Einleitung schließen 4 weitere Kapitel an.

- Das zweite Kapitel stellt einige physikalische Grundlagen dar, die für das Verständnis der Arbeit nötig sind, u. a. die Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche, einige Grundlagen des Filmwachstums und eine Einführung in die Theorie der SCHOTTKY-Kontakte.
- Die experimentellen Details werden im dritten Kapitel näher erläutert.
- Im vierten Kapitel sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt und im einzelnen diskutiert. Es wird sowohl das verwendete Halbleitersubstrat charakterisiert als auch auf die strukturellen, morphologischen, chemischen, vibronischen, elektronischen und Transporteigenschaften der ultradünnen Metallfilme auf den Si(111)-Oberflächen eingegangen. Am Schluß dieses Kapitels wird noch die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff bzw. Deuterium mit den Schichten beschrieben und erste Ergebnisse der „Chemostrommessungen“ präsentiert.
- Das fünfte Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche

Wird eine wasserstoffpassivierte Si(111)-Oberfläche auf Temperaturen oberhalb von ca. 1120 K geheizt, so setzt nach der Desorption des Wasserstoffs bei ca. 520 K ein Phasenübergang zur (7×7) -Überstruktur ein [17].

Obwohl diese Überstruktur bereits 1959 von SCHLIER *et al.* [18] beobachtet wurde, dauerte es 26 Jahre, bis die atomare Anordnung geklärt werden konnte. Entscheidende Fortschritte brachten die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM) durch BINNIG *et al.* [19] und die Anwendung der Transmissionselektronenbeugung (TED) durch TAKAYANAGI *et al.* [20, 21]. Aufgrund der, im Vergleich zu LEED, hier wesentlich höheren Elektronenenergie, kann die kinematische Streutheorie, anstatt der dynamischen Streutheorie angewendet werden, da nur Einfachstöße betrachtet werden müssen [22, 23].

Die aus diesen Messungen abgeleitete Atomanordnung des sog. „Dimer Adatom Stapelfehler (DAS)“-Modells ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Diesem Modell zufolge enthält jede (7×7) -Oberflächenmasche [4]

- ein Eckloch,
- 9 Dimere,
- 12 Adatome an Bindungsplätzen mit T_4 -Symmetrie und
- 6 Restatome (r) und (R), wobei die mit (R) gekennzeichneten Restatome einen Stapelfehler bilden.

Dies führt zu einer Reduzierung der Anzahl der freien, nicht abgesättigten Bindungen von 49 auf 19 pro Einheitszelle. Dadurch wird die Oberflächenenergie

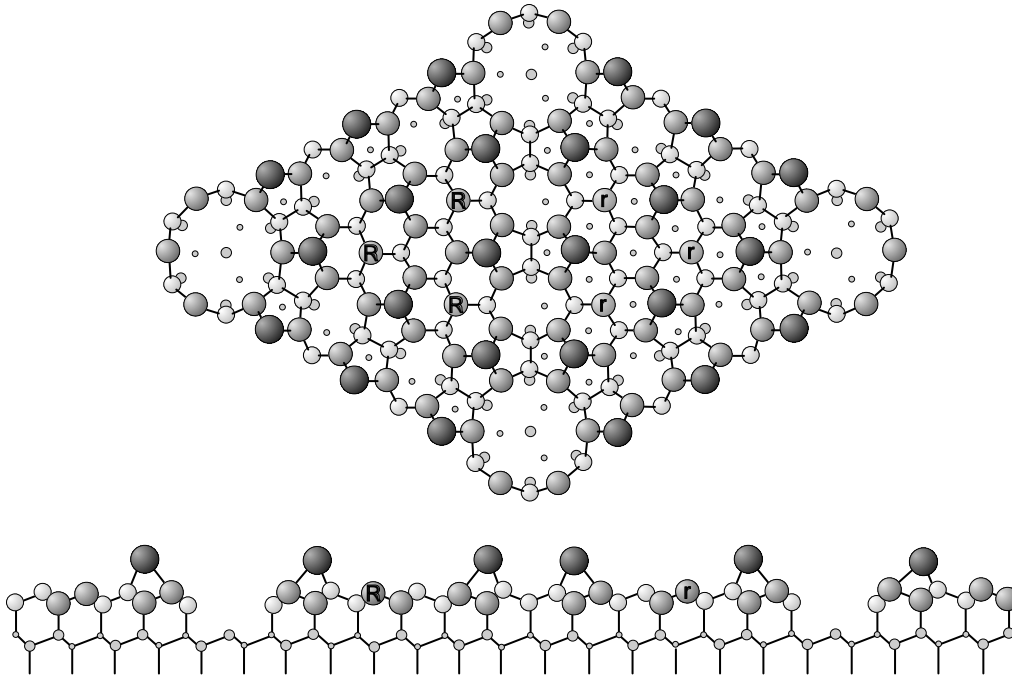


ABBILDUNG 2.1: „Dimer-Adatom-Stapelfehler (DAS)“-Modell der Einheitsmasche der (7×7) -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Deutlich sind die Adatome (dunkelgrau) und die Dimere (ganz hell) zu erkennen. Die Restatome, die einen Stapelfehler bilden, sind mit (R) und die, die keinen Stapelfehler bilden, mit (r) gekennzeichnet [24].

reduziert. Gleichzeitig steigt jedoch, durch die sich zusätzlich ausbildenden Bindungen, die Verspannungsenergie der Oberfläche. Die (7×7) -Rekonstruktion stellt das thermodynamische Minimum der Oberflächenenergie dar und ist daher stabil. Jedoch ist der Phasenübergang kinetisch gehemmt, woraus sich die Notwendigkeit der Energiezufuhr in Form von Wärme, für das Einsetzen des Phasenübergangs, erklärt.

2.2 Wachstum von ultradünnen Filmen auf Oberflächen

Werden aus der Gasphase dünne Filme auf einem Substrat deponiert, so stellt sich die Frage, welche Morphologie die abgeschiedenen Filme zeigen. Experimentell werden drei verschiedene Wachstumsmodi beobachtet. Diese sind schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt und werden im folgenden erläutert.

FRANK-VAN-DER-MERWE-Wachstum (FvdM): Beim FvdM-Wachstum [25] wächst der Film lagenweise auf. Es ergeben sich nahezu atomar glatte Oberflächen. Dies wird z. B. in der Molekularstrahlepitaxie von III-V-Verbindungshalbleitern ausgenutzt. Man spricht auch von einem „(quasi)-2D-Wachstum“.

VOLMER-WEBER-Wachstum (VW): Beim VW-Wachstum [26] keimen zunächst kleine Kristallite, die dann sowohl lateral als auch vertikal wachsen und Inseln bilden. Daher erklärt sich auch der häufig verwendete Begriff des „(quasi)-3D-Wachstums“.

STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum (SK): Das SK-Wachstum [27] stellt eine Mischform aus VW- und FvdM-Wachstum dar. Zunächst bildet sich eine Benetzungsschicht von einer oder mehreren Monolagen (ML) aus, dann wachsen auf dieser Benetzungsschicht Inseln.



ABBILDUNG 2.2: Schematische Darstellung der drei bekannten Wachstumsmodi von dünnen Filmen: FRANK-VAN-DER-MERWE-, VOLMER-WEBER- und STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum [28]. θ gibt die nominelle Anzahl der deponierten Monolagen an. Die verschiedenen Wachstumsmodi werden im Text erläutert.

Die beiden Grenzfälle VW- und FvdM-Wachstum lassen sich mittels eines einfachen thermodynamischen Modells erklären. Hierbei wird der Wachstumsmodus auf das Kräftegleichgewicht an den Grenz- bzw. Oberflächen zurückgeführt.

In Abbildung 2.3 ist dies schematisch dargestellt. Zwischen Substrat und Vakuum existiert die Oberflächenspannung γ_S , analog zwischen Film und Vakuum die Oberflächenspannung γ_F . An der Grenzfläche zwischen Film und Substrat

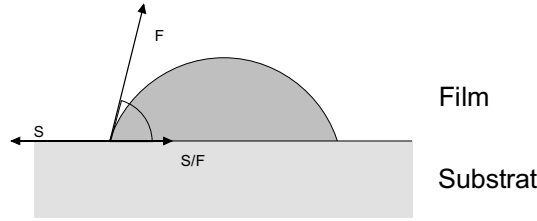


ABBILDUNG 2.3: Inselbildung nach der Materialdeposition auf einer Substratoberfläche. γ_S , γ_F und $\gamma_{S/F}$ sind die Oberflächenspannungen zwischen Substrat und Vakuum, Film und Vakuum bzw. die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Film. Der Benetzungswinkel Φ , der sich aus dem Kräftegleichgewicht ergibt, beschreibt das Wachstumsverhalten [23].

herrscht die Grenzflächenspannung $\gamma_{S/F}$ [23, 29]. Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen sich parallel zur Oberfläche diese Kraftbeiträge gerade kompensieren. Somit muß gelten:

$$\begin{aligned}\gamma_S &= \gamma_{S/F} + \gamma_F \cdot \cos \Phi, \quad \text{bzw.} \\ \cos \Phi &= \frac{\gamma_S - \gamma_{S/F}}{\gamma_F}.\end{aligned}\tag{2.1}$$

Aus dieser Randbedingung resultiert der Benetzungswinkel Φ und es ergeben sich zwei Grenzfälle:

1. Für $\gamma_S = \gamma_F + \gamma_{S/F}$ ist der Benetzungswinkel Φ null, und es liegt FvdM-Wachstum - also Lagen-Wachstum - vor.
2. Für $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F}$ ergibt sich ein endlicher Benetzungswinkel Φ , und VW-Wachstum - also die Ausbildung von 3D-Inseln - setzt ein.

Exakt gilt diese Betrachtung allerdings nur im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Film- und Gasphase. Dies ist jedoch nur beim Adsorbatdampfdruck p_0 der Fall. Ansonsten muß die Änderung der GIBB'schen freien Energie G durch die Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu$

$$\Delta G = n\Delta\mu\tag{2.2}$$

mit in die Überlegungen einbezogen werden. Da im thermodynamischen Gleichgewicht keine makroskopische Änderung der Teilchenzahl n des Film erfolgt, finden technische Depositionen von Adsorbatfilmen bei Drücken $p > p_0$ statt (z. B. metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) und Molekularstrahlepitaxie (MBE)). Die Änderung ΔG der GIBB'schen freien Energie [23] beträgt dann

$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_B T \ln \zeta.\tag{2.3}$$

Hierbei ist $\zeta = \frac{p}{p_0}$ die sog. Übersättigung des Systems. Die Bedingungen für FvdM- bzw. VM-Wachstum lauten dann:

- $\gamma_S = \gamma_F + \gamma_{S/F} - Ck_B T \ln \zeta$ für FvdM-Wachstum und
- $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F} - Ck_B T \ln \zeta$ für VW-Wachstum,

wobei C eine Konstante ist.

Auch das SK-Wachstum kann durch thermodynamische Betrachtungen motiviert werden. Hat das Adsorbat eine andere Gitterkonstante a_A als das Substrat a_S , so ist es nicht möglich, die Materialien ideal epitaxial aufeinander aufzuwachsen. Die hierbei auftretende normierte Differenz δ der Gitterkonstanten

$$\delta = \frac{a_A - a_S}{a_S} \quad (2.4)$$

wird Gitterfehlانpassung genannt. Diese Differenz kann nur durch zwei Mechanismen kompensiert werden:

Verspannungen: Durch das verspannte Aufwachsen des Films auf dem Substrat kommt es zu einem Anwachsen der Flächenenergiedichte senkrecht zur Oberfläche. Der Anteil E_S , der durch Verspannungen verursacht wird, steigt mit zunehmender Gitterfehlانpassung δ und Schichtdicke h an.

Versetzungen: Der Einbau von Versetzungen an der Grenzfläche kann zu epitaxialem Wachstum führen. Allerdings erhöht sich auch hier die Flächenenergiedichte senkrecht zur Oberfläche. Im Gegensatz zum verspannungskompensierten Wachstum steigt zwar der Anteil E_D der Flächenenergiedichte mit zunehmender Gitterfehlانpassung δ an, dennoch bleibt E_D mit wachsender Schichtdicke h konstant, da die Versetzungen nur einmal - an der Grenzfläche - gebildet werden.

Dies ist in den beiden Diagrammen der Abbildung 2.4 dargestellt. Man erkennt, daß unterhalb einer Grenz-Fehlانpassung δ_0 das verspannungskompensierte Wachstum energetisch bevorzugt wird, während oberhalb von δ_0 versetzungsinduziertes Wachstum günstiger ist. Analog ist unterhalb einer Grenzsichtdicke h_0 die Flächenenergiedichte $E_S < E_D$ und oberhalb $E_D < E_S$. Daher wächst, bis zu dieser kritischen nominellen Schichtdicke h_0 , der Film lagenweise auf, und danach keimen Insel auf der Benetzungsschicht, die bei weiterer Materialdeposition sowohl lateral als auch vertikal wachsen. Dieses Wachstumsverhalten wird z. B. bei der Herstellung von Quantenpunkten und -ringen aus Halbleitern ausgenutzt [30, 31, 32, 33, 34].

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen thermodynamischen - und somit makroskopischen - Modellen, soll im letzten Teil dieses Abschnittes noch auf eine diskrete, atomistische Betrachtungsweise eingegangen werden.

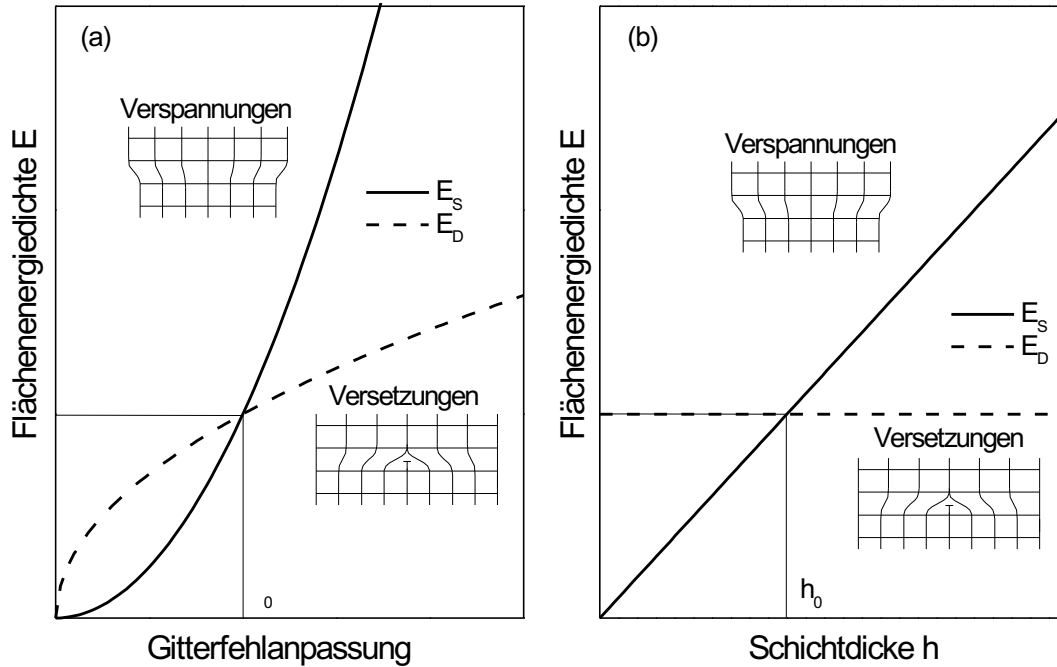


ABBILDUNG 2.4: Flächenenergiedichte für verspannungsinduziertes Wachstum E_S und versetzungsinduziertes Wachstum E_D in Abhängigkeit von (a) Gitterfehlانpassung δ und Schichtdicke h [23].

Hauptsächlich werden sog. MONTE-CARLO-Simulationen zur Beschreibung von Nukleations- und Wachstumsprozessen auf Oberflächen verwendet (vgl. z. B. [35, 36, 37, 38]). Hierbei werden stochastisch Atome auf der Oberfläche deponiert und deren Diffusions- und Anlagerungsverhalten studiert. Hieraus lassen sich z. B. Aktivierungsenergien und charakteristische Weglängen für Prozesse wie Desorption, Diffusion oder Clusteranlagerung bestimmen.

Im folgenden soll kurz auf eine Art „Mittelweg“ zwischen makroskopischer und mikroskopischer Beschreibung eingegangen werden. Durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen können aus diesem Modell Parameter, wie Anlagerungswahrscheinlichkeiten an und Zerfallswahrscheinlichkeiten von Clustern ermittelt werden [29].

Das Modell setzt eine ideale, also verunreinigungs- und defektfreie Oberfläche voraus. Weiterhin wird postuliert, daß sich nur einzelne Atome bewegen können, also die Clustermobilität gleich null ist. Alle Atome, die in Kontakt mit der Oberfläche kommen, verbleiben in diesem Modell an der Oberfläche, daher wird der Haftkoeffizient gleich eins gesetzt.

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die verschiedenen Prozesse. Diese sind im rechten Teil der Abbildung exemplarisch für Cluster aus 4 Atomen dargestellt.¹

¹Im folgenden werden Cluster aus i Atomen i -Cluster genannt.

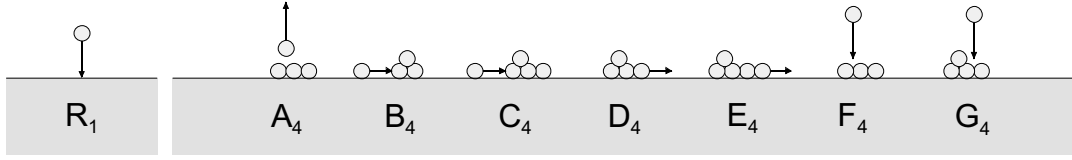


ABBILDUNG 2.5: Verschiedene Prozesse für die stochastische Beschreibung von Wachstumsvorgängen an Oberflächen. Auf Details wird im Text eingegangen [29].

Der Prozeß R_1 kann nur für 1-Cluster auftreten, da es sich um die unmittelbare Abscheidung von Einzelatomen auf dem Substrat aus der Gasphase handelt. Die anderen Vorgänge werden im folgenden kurz erläutert. Hierbei ist n_j die Anzahl der j -Cluster, $R_1 = R$ die Auftrefferate von Atomen aus der Gasphase, w_j die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Atom an einen j -Cluster durch Oberflächendiffusion anlagert, x_j die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Atom aus einem j -Cluster löst und an der Oberfläche verbleibt, f_j die Wahrscheinlichkeit für Direktanlagerung eines Atoms aus der Gasphase an einen j -Cluster und τ_j die mittlere Verweilzeit eines Atoms in einem j -Cluster, bevor es wieder in die Gasphase desorbiert.

A_i : Durch Desorption eines Atoms wird aus einem (i) - ein $(i - 1)$ -Cluster.

$$A_i = -\frac{n_i}{\tau_i}.$$

B_i : Durch diffusionsinduzierte Anlagerung eines Atoms entsteht aus einem $(i - 1)$ - ein (i) -Cluster.

$$B_1 = 0 \text{ bzw. } B_i = n_1 \cdot w_{i-1} \cdot n_{i-1} \text{ für } i \geq 2.$$

C_i : Durch diffusionsinduzierte Anlagerung eines Atoms entsteht aus einem (i) - ein $(i + 1)$ -Cluster.

$$C_1 = -n_1 \cdot \sum_{j \geq 1} (w_j \cdot n_j) \text{ bzw. } C_i = -n_1 \cdot w_i \cdot n_i \text{ für } i \geq 2.$$

D_i : Durch diffusionsinduzierte Entfernung eines Atoms vom Cluster entsteht aus einem (i) - ein $(i - 1)$ -Cluster.

$$D_1 = 0 \text{ bzw. } D_i = -x_i \cdot n_i \text{ für } i \geq 2.$$

E_i : Durch diffusionsinduzierte Entfernung eines Atoms vom Cluster entsteht aus einem $(i + 1)$ - ein (i) -Cluster.

$$E_1 = \sum_{j \geq 2} (x_j \cdot n_j) \text{ bzw. } E_i = x_{i+1} \cdot n_{i+1} \text{ für } i \geq 2.$$

F_i : Durch Direktadsorption eines Atoms an einen $(i - 1)$ -Cluster entsteht ein (i) -Cluster.

$$F_1 = 0 \text{ bzw. } F_i = R \cdot f_{i-1} \cdot n_{i-1} \text{ für } i \geq 2.$$

G_i : Durch Direktadsorption eines Atoms an einen (i) -Cluster entsteht ein $(i + 1)$ -Cluster.

$$G_1 = -R \cdot \sum_{j \geq 1} (f_j \cdot n_j) \text{ bzw. } G_i = -R \cdot f_i \cdot n_i \text{ für } i \geq 2.$$

Somit ergeben sich folgende Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der Anzahl von isolierten Atomen

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= R_1(t) + A_1(t) - A_2(t) + C_1(t) + E_1(t) + G_1(t) \\ &= R - \frac{n_1}{\tau_1} + \frac{n_2}{\tau_2} - n_1 \cdot \sum_{j \geq 1} (w_j \cdot n_j) + \sum_{j \geq 2} (x_j \cdot n_j) - R \cdot \sum_{j \geq 1} (f_j \cdot n_j), \end{aligned} \quad (2.5)$$

bzw. von i -Clustern ($i > 1$) an der Oberfläche

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= A_i(t) - A_{i+1}(t) + B_i(t) + C_i(t) + \dots \\ &\quad \dots + D_i(t) + E_i(t) + F_i(t) + G_i(t) \\ &= -\frac{n_i}{\tau_i} + \frac{n_{i+1}}{\tau_{i+1}} + n_1 \cdot w_{i-1} \cdot n_{i-1} - n_1 \cdot w_i \cdot n_i + \dots \\ &\quad \dots - x_i \cdot n_i + x_{i+1} \cdot n_{i+1} + R \cdot f_{i-1} \cdot n_{i-1} - R \cdot f_i \cdot n_i. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dieses Gleichungssystem ist nur für Bedeckungen $\theta \ll 1$ ML in vertretbarer Zeit lösbar, da ansonsten der Rechenaufwand, aufgrund der großen Anzahl an gekoppelten Differentialgleichungen, zu groß wird.

2.3 SCHOTTKY-Kontakte

Wie bereits 1874 von BRAUN [1] beobachtet und zwischen 1938 und 1940 von MOTT [3] und SCHOTTKY [2] modelliert, ist die Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Halbleiter häufig gleichrichtend. Dies kann durch die Ausbildung einer Energiebarriere im Halbleiter an der Grenzfläche erklärt werden. Diese Energiebarriere wird zu Ehren von WALTER SCHOTTKY auch SCHOTTKY-Barriere genannt. Nimmt man die Grenzfläche als frei von Zuständen in der Bandlücke an, so ergäbe sich für die Barrierenhöhe auf n-Material² Φ_{Bn} :

$$\Phi_B = \Phi_{Bn} = \Phi_m - \chi_s. \quad (2.7)$$

Tatsächlich jedoch ist die Translationssymmetrie des Halbleiters an der Grenzfläche zum Metall gebrochen, und es existieren dort sog. metallinduzierte Bandlückenzustände („metal induced gap states“ (MIGS)), die sich aus der komplexen Bandstruktur des Halbleiters ableiten lassen [39, 40, 4, 23]. Da an der Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht Ladungsneutralität herrschen muß, müssen sich die Ladungsbeiträge im Metall Q_m und im Halbleiter Q_s gerade gegenseitig kompensieren. An einer idealen, abrupten, defektfreien, unrekonstruierten und unkontaminierten Grenzfläche setzt sich die Ladungsträgerdichte im Halbleiter

²Da in dieser Arbeit nur Kontakte auf n-Material betrachtet werden, wird im folgenden die Barrierenhöhe für n-Si Φ_{Bn} mit Φ_B abgekürzt.

aus dem Beitrag der MIGS Q_{MIGS} und dem Beitrag der Raumladungszone Q_{sc} zusammen und es gilt:

$$Q_m + Q_s = Q_m + Q_{\text{MIGS}} + Q_{sc} = 0. \quad (2.8)$$

Wie von MÖNCH (z. B. [39, 4]) gezeigt, ist die Ladung in den MIGS proportional zur Elektronegativitätsdifferenz von Metall und Halbleiter.

$$Q_{\text{MIGS}} \sim X_m - X_s \quad (2.9)$$

Da die Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone im Vergleich zu der Ladungsträgerdichte in den MIGS vernachlässigt werden kann, kann mittels eines Dipolmodells der Grenzfläche [4] gezeigt werden, daß die Barrierenhöhe Φ_B mit der Ladungsträgerdichte in den MIGS über

$$Q_{\text{MIGS}} = e_0 D_{\text{MIGS}} [\Phi_B - \Phi_{bp}] \quad (2.10)$$

zusammenhängt. Hierbei ist D_{MIGS} die konstant angenommene Zustandsdichte der MIGS und Φ_{bp} die sog. „branch point energy“, also die Energie, bei der sich der Charakter der Bandlückenzustände von donator- nach akzeptorartig ändert. Bei dieser Energie sind die MIGS elektrisch neutral, weshalb diese Energie auch als das „charge neutrality level (CNL)“ bezeichnet wird.

Daher hängt - unter der Annahme, daß die Zustandsdichte der MIGS eine intrinsische Eigenschaft des Halbleiters ist - die Barrierenhöhe Φ_B nur linear von der MIEDEMA-Elektronegativitätsdifferenz $X_m - X_s$ ab. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Aus den linearen Extrapolationen der Meßwerte ergeben sich folgende Abhängigkeiten für die (1x1)- bzw. (7x7)-rekonstruierte n-Si(111)-Oberfläche:

$$\Phi_B^{(1 \times 1)} = 0,812 \text{ eV} + 0,102 \text{ eV} \cdot [X_m - 4,70] \quad \text{und} \quad (2.11)$$

$$\Phi_B^{(7 \times 7)} = 0,727 \text{ eV} + 0,089 \text{ eV} \cdot [X_m - 4,70]. \quad (2.12)$$

Wie von MÖNCH [4] gezeigt, ergibt sich für n-Si(111) aus der MIGS-Theorie folgender Zusammenhang zwischen der Barrierenhöhe Φ_B und der Elektronegativität des Metalls X_m :

$$\Phi_B^{\text{MIGS}} = 0,76 \text{ eV} + 0,101 \text{ eV} \cdot [X_m - 4,70]. \quad (2.13)$$

Wie aus Abbildung 2.6 ersichtlich, beschreibt dieser lineare Zusammenhang gut die experimentellen Ergebnisse. Somit ist es möglich, Voraussagen über die Barrierenhöhe Φ_B^{hom} von *idealen* SCHOTTKY-Kontakten zu treffen.

Auffällig ist jedoch, daß fast alle Datenpunkte für die (7×7) -rekonstruierte Oberfläche unterhalb und alle für die (1×1) -rekonstruierte Oberfläche oberhalb der Voraussage der MIGS-Theorie liegen.

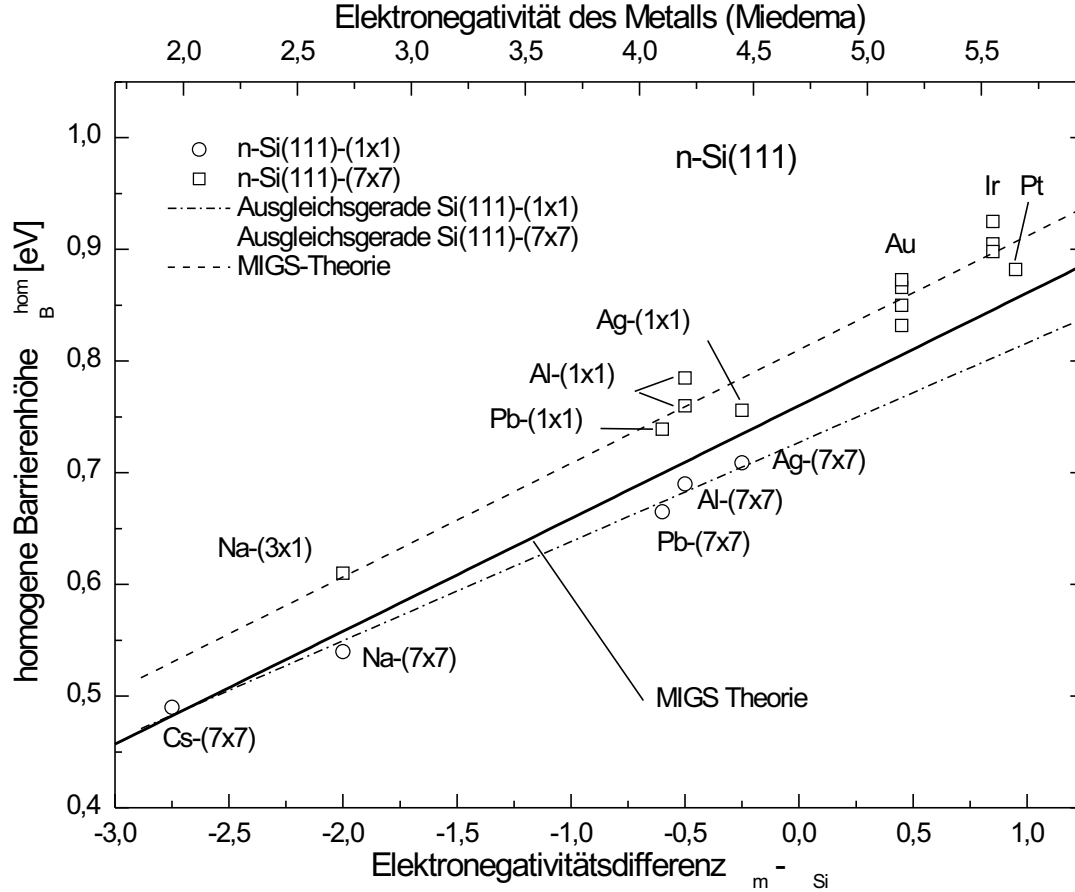


ABBILDUNG 2.6: Zusammenhang zwischen MIEDEMA-Elektro negativitätsdifferenz $X_m - X_{\text{Si}}$ und homogener SCHOTTKY-Barrierenhöhe ϕ_B^{hom} . Für (1x1)- (Quadrate) bzw. (7x7)-rekonstruierte (Kreise) n-Si(111)-Oberflächen wurden die gestrichelte respektive die Punkt-Strich-Ausgleichsgerade bestimmt. Die durchgezogene Gerade stellt das Ergebnis der MIGS-Theorie dar (nach MÖNCH [4]).

Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, daß die Oberfläche für die Gültigkeit des Modells als nicht rekonstruiert angenommen wurde. Von CHOU *et al.* [41] wurde gezeigt, daß der Stapelfehler im DAS-Modell der (7×7) -Rekonstruktion aus Abbildung 2.1 durch die Verschiebung des Ladungsschwerpunkts ein zusätzliches Dipolmoment an der Grenzfläche verursacht. Theoretisch bedeutet dies eine Absenkung der Barrierenhöhe um 97 meV [4], was sich sehr gut mit der experimentell beobachteten Differenz von ca. 85 meV deckt. Ähnliche Absenkungen der Barrierenhöhe werden auch für lineare und planare Defekte im Halbleiter wie z. B. Versetzungen beobachtet.

Neben solchen intrinsischen strukturellen Eigenschaften des Halbleiters, können auch extrinsische Einflüsse zu einer Änderung der Barrierenhöhe führen. Dazu gehören unter anderem:

Gezielte Grenzflächendotierung: Durch Deposition von Grenzflächendotierungen kann ein zusätzlicher Dipol an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter geschaffen werden, der, durch die Beeinflussung der Ladungsverteilung, die Barrierenhöhe verändert. Hier seien z. B. die Grenzflächendotierung von Ag/n-Si-Kontakten mit BUCKMINSTER-Fullerenen (C_{60}) [24] oder Wasserstoff an der Grenzfläche von Pb/p-Si(111)- (1×1) -Kontakten [42] genannt. Letzterer führt zu einem Anstieg der Barrierenhöhe um ca. 350 meV.

Kontaminationen der Grenzfläche: Es ist unmöglich, eine ideal reine Oberfläche zu erzeugen. Es sind immer Verunreinigungen an der Grenzfläche vorhanden, die zu einer Änderung der Barrierenhöhe führen können.

Silizid-Bildung: Viele Metalle wie z. B. Ti, Cr, Co, Ni, Au, W, Fe und Ir reagieren mit Silizium unter Bildung eines Silizids. Dieses Silizid führt zu einer Veränderung der Ladungsverteilung an der Grenzfläche und somit zu einer Änderung der Barrierenhöhe. Einen Überblick gibt MÖNCH [4].

Die Barrierenhöhe gibt also Aufschluß über die elektrischen Transporteigenschaften senkrecht zur Grenzfläche und kann, in Kombination mit anderen Untersuchungsmethoden, zum Verständnis der strukturellen und chemischen Eigenschaften der Übergangsregion beitragen. Auf die besondere Bedeutung von lateral inhomogenen Grenzflächen wird weiter unten im Text eingegangen.

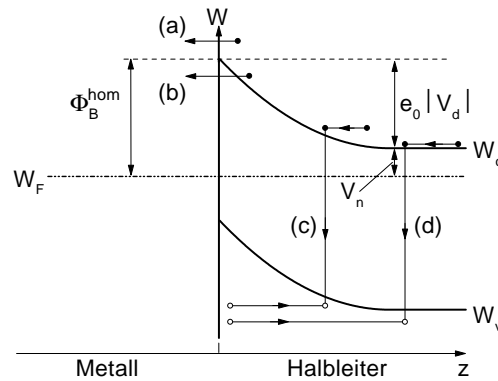


ABBILDUNG 2.7: Verschiedene Transportmechanismen für Elektronen über bzw. durch eine SCHOTTKY-Barriere in Durchlaßrichtung [24]. W_F, W_C, W_V geben die FERMI-Energie, die Leitungsbandunter- bzw. die Valenzbandoberkante an. Φ_B^{hom} ist die homogene Barrierenhöhe und $e_0 |V_d|$ die effektive Bandverbiegung. Die verschiedenen Mechanismen werden im Text erläutert.

Mittels senkrecht zur Grenzfläche durchgeführter Strom/Spannungs-Messungen, konnte im Rahmen dieser Arbeit auf die Höhe der Barriere geschlossen werden. In Abbildung 2.7 ist der Ladungstransport über die Grenzfläche schematisch im Ortsraum dargestellt. Der Transport kann durch (a) thermische Emission von

Elektronen aus dem Halbleiter, *über* die Barriere in das Metall, (b) Tunneln von Elektronen *durch* die Barriere, aus dem Leitungsband des Halbleiters in freie Zustände oberhalb von W_F im Metall, (c) Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren in der Raumladungszone und (d) Injektion von Minoritätsladungsträgern vom Metall in den Halbleiter stattfinden. Nur die thermische Emission über die Barriere trägt, bei den in dieser Arbeit verwendeten Dioden, im Temperaturbereich zwischen 200 bis 300 K, nennenswert zum Stromtransport bei. Die anderen genannten Mechanismen kommen nur bei entartet dotierten Halbleitern mit einer sehr dünnen Raumladungszone zum Tragen [24].

Die Emission von Elektronen bzw. Löchern über die SCHOTTKY-Barriere bei n- respektive p-Halbleitern kann im Rahmen einer modifizierten Thermoemissionstheorie nach RICHARDSON beschrieben werden. Detaillierte Ableitungen finden sich z. B. in den Monographien von LÜTH [23], SZE [6] und RHODERICK & WILLIAMS [43]. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Stromdichte j , Spannungsabfall V über der Barriere, Temperatur T und homogener Barrierenhöhe Φ_B^{hom} einer idealen, homogenen, defekt- und kontaminationsfreien Grenzfläche:

$$j = A^{**} T^2 \exp \left(-\frac{\Phi_B^{hom}}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{e_0 V}{k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (2.14)$$

A^{**} ist die sog. effektive RICHARDSON-Konstante und hat einen Wert von $1,2 \cdot 10^6 \cdot \frac{m_{n,p}^*}{m_e} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ [4]. Aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte im Metall, erfährt das Elektron eine durch die Bildladungskraft hervorgerufene Anziehung. Aus diesem sog. SCHOTTKY-Effekt resultiert eine Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe [44, 4, 23]

$$\delta \Phi_{if} = e_0 \left[\frac{e_o^3 N_d}{8\pi^2 \varepsilon_\infty^2 \varepsilon_b \varepsilon_0^3} (V_i - V) \right]^{\frac{1}{4}}, \quad (2.15)$$

und im Grenzfall keiner von außen angelegten Spannung V

$$\delta \Phi_{if}^0 = e_0 \left[\frac{e_o^3 N_d}{8\pi^2 \varepsilon_\infty^2 \varepsilon_b \varepsilon_0^3} V_i \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (2.16)$$

Hierbei ist N_d die Anzahlldichte der Donatoratome, V_i die Grenzflächenbandverbiegung ohne Bildladungseffekt, ε_∞ die optische und ε_b die statische Dielektrizitätskonstante. Entwickelt man die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe nach Potenzen von V in einer Potenzreihe, so erhält man:

$$\Phi_B(V) = \Phi_B^0 + \beta e_0 V + \mathcal{O}(V^2) = \Phi_B^0 + \left(1 - \frac{1}{n} \right) e_0 V + \mathcal{O}(V^2). \quad (2.17)$$

n wird als Idealitätsfaktor bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie stark die Barrierenhöhe von der angelegten Spannung abhängt. Φ_B^0 ist die Barrierenhöhe ohne

von außen angelegte Spannung. Kombiniert man Gleichung (2.16) mit (2.17), so erhält man für den Idealitätsfaktor

$$n_{if} = \left(1 - \frac{\delta\Phi_{if}^0}{4e_0V_i}\right)^{-1}. \quad (2.18)$$

Weiterhin können noch andere Einflüsse an der Grenzfläche zu einer *zusätzlichen* Spannungsabhängigkeit der Barriere führen. Daher wird analog zum nur durch den SCHOTTKY-Effekt begründeten Idealitätsfaktor $n_{if} \approx 1,01 \dots 1,03$ (für Si) ein genereller Idealitätsfaktor n definiert. Für die Strom/Spannungs-Abhängigkeit ergibt sich dann

$$j = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B^{hom} - \delta\Phi_{if}^0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e_0 V}{nk_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{e_0 V}{k_B T}\right)\right] \quad (2.19)$$

und für $e_0 V > 3k_B T$ mit der effektiven Barrierenhöhe $\Phi_B^{eff} = \Phi_B^{hom} - \delta\Phi_{if}^0$:

$$j \approx A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B^{eff}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e_0 V}{nk_B T}\right). \quad (2.20)$$

Bisher wurde davon ausgegangen, daß die Spannung nur an der Grenzfläche abfällt. Dies ist sicherlich falsch, da auch Potentialdifferenzen im Volumenmaterial des Halbleiters und - wenn auch in geringerem Umfang - im Metall entstehen. Daher gilt für die effektiv über der Grenzfläche abfallende Spannung V :

$$V = V_a - R_S \cdot (j \cdot F). \quad (2.21)$$

Hierbei ist V_a die gemessene Potentialdifferenz, R_S der sog. Serienwiderstand und F die Fläche des SCHOTTKY-Kontakts. Somit ergibt sich mit $I = j \cdot F$ folgende implizite Gleichung für die Kennlinie:

$$I = F \cdot A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B^{eff}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e_0 (V_a - R_S I)}{nk_B T}\right). \quad (2.22)$$

Da es allerdings unwahrscheinlich ist, daß an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall keinerlei strukturelle oder chemische Störungen existieren, müssen diese Bereiche geringerer Barrierenhöhe („low barrier patches“ (LBP)) mit berücksichtigt werden. TUNG [45] und SULLIVAN *et al.* [46] nehmen in ihren Simulationen runde LBP mit Radius R_p und Potentialabsenkung Δ_p an. Man kann die LBP dann mittels des sog. Patchparameters $\gamma_p = 3 \left(\frac{\Delta_p R_p^2}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$ charakterisieren, für den eine GAUSS'sche Normalverteilung angenommen wird. Geht man von einer Flächendichte ρ_p und Standardabweichung σ_p vom mittleren Patchparameter

$\langle \gamma_p \rangle$ der LBP aus, so ergibt mit $\eta = \frac{\varepsilon_b \varepsilon_0}{e_0 N_d}$ die Integration über die Gesamtfläche des SCHOTTKY-Kontakts [47]:

$$\begin{aligned}
 I = & FA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B^0}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{e_0(V_a - R_S I)}{k_B T}\right) - 1 \right] \dots \quad (2.23) \\
 & \dots \left[1 + \frac{8\pi\rho_p\sigma_p^2\eta^{\frac{1}{3}}}{9(V_i - V_a + R_S I)^{\frac{1}{3}}} \dots \right. \\
 & \left. \dots \exp\left(\frac{e_0^2\sigma_p^2(V_i - V_a + R_S I)^{\frac{2}{3}}}{2(k_B T)^2\eta^{\frac{2}{3}}}\right) \right].
 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die THOMAS-FERMI-Abschirmlänge [4]

$$L_{Th-F} = \frac{1}{\sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon_0} D(E_F)}} \quad (2.24)$$

durch die hohe Zustandsdichte bei der FERMI-Energie bestimmt wird und sehr klein (nur einige hundert pm) ist, wird das Abschirmverhalten von Halbleitern durch die sog. extrinsische DEBYE-Länge [4]

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_b \varepsilon_0 k_B T}{e_0^2 (n + p)}} \quad (2.25)$$

beschrieben. n bzw. p geben die Anzahldichte der Elektronen respektive Löcher an. Für n-Si mit einer Donatorkonzentration $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ beträgt die DEBYE-Länge bei 300 K ca. 400 nm [6]. Aufgrund der geringen Anzahldichte freier Ladungsträger im Halbleiter im Vergleich zum Metall, ist im Halbleiter die charakteristische Länge, auf der Potentialfluktuationen gedämpft werden daher ca. drei Größenordnungen größer.

Deshalb kann es zum sog. „Abschnüreffekt“ [46, 45] kommen, d. h. bei kleinen „low barrier patches“ (Radius $r < L_D$) wird unterhalb des LBP nicht die volle Potentialdifferenz Δ_p erreicht, da aufgrund der hohen DEBYE-Länge, die Potentialdifferenz auf der kleinen Fläche des LBP nicht vollständig kompensiert werden kann. Dies ist bereits im oben vorgestellten Modell berücksichtigt und ist nur bei kleinen LBP relevant, während es für $r > L_D$ vernachlässigt werden kann [48].

Kapitel 3

Experimentelle Details

3.1 Probenmaterial und -präparation

Im folgenden soll kurz die Präparation der großflächigen Metall-Halbleiter-Kontakte beschrieben werden. Als Halbleitersubstrat dienten kommerziell erworbene zylinderförmige Scheiben (Wafer) aus einem Si-Einkristall. Diese Scheiben hatten einen Durchmesser von ca. 152 mm (6 Zoll) und eine Höhe von ca. 600 μm . Die n-dotierten Wafer hatten laut Hersteller einen spezifischen Widerstand von $1-30\Omega\cdot\text{cm}$. Der Dotierstoff war nicht bekannt. Die Normale zur Oberfläche verlief nominell entlang der [111]-Richtung des Si-Kristalls. Über eine ggf. vorhandene Fehlorientierung relativ zur (111)-Oberflächenorientierung wurde vom Hersteller keine Angaben gemacht.

Im FRAUNHOFER-Institut für mikroelektronische Schaltungen und Systeme in Duisburg wurden in die Wafer rückseitig As-Ionen mit einer kinetischen Energie von 150 keV implantiert. Die nominelle Flächendosis betrug $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Nach dem thermischen Ausheilen und Aktivieren der implantierten Dotierstoffatome unter Stickstoffatmosphäre wurde auf dem Wafer thermisch eine Oxidschicht aufgewachsen. Die Implantation führte dazu, daß auf der rückwärtigen Seite des Wafers eine so hohe Dotierstoffdichte erzeugt wurde, daß der Halbleiter dort „entartet“ Verhalten, d. h. ein nahezu OHMSches Verhalten, zeigte. Danach wurden die Wafer im FRAUNHOFER-Institut in Quader der Größe $12 \times 11 \times 0,6 \text{ mm}^3$ gesägt.

Um eine reine und wasserstoffterminierte Oberfläche zu erhalten, wurden die Substratscheibchen vor dem Transfer in das Ultrahochvakuum (UHV) jeweils naßchemisch vorbehandelt. Die einzelnen Präparationsschritte sind im folgenden aufgeführt.

1. „Abblasen“ der Proben mit trockenem Stickstoff.
2. Reinigung der Proben in Aceton für 15 min im Ultraschallbad.
3. Reinigung der Proben in Ethanol für 15 min im Ultraschallbad.
4. Entfernung ggf. vorhandener Lösungsmittelreste durch Ultraschallbehandlung in hochreinem Wasser (LICHROSOLV der Firma MERCK, 3 Zyklen à 5 min).
5. Entfernen des Oxids durch Ätzen in Flußsäure HF (40%, SUPRAPUR der Firma MERCK).
6. Erzeugung der Wasserstoffpassivierung und selektives Abtragen von Stufen an der Oberfläche durch Ätzen in einer Pufferlösung aus Flußsäure HF, Ammoniumfluoridlösung NH_4F (40%, SELECTIPUR der Firma MERCK) und Ammoniaklösung NH_4OH (25%, VLSI SELECTIPUR der Firma MERCK) im Volumenverhältnis

$$\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{NH}_4\text{OH} = 13 : 40 : 30.$$

Dabei wurde zunächst ein Teil der unter (5) verwendeten Flußsäure abgegossen, und dann in ca. 5 Schritten die verbleibende Flußsäure mit der Pufferlösung verdünnt und sukzessive abgegossen. Es wurde darauf geachtet, daß die Probe immer unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche verblieb, um unnötige Kontaminationen der Probe mit ggf. auf der Flüssigkeitsoberfläche aufschwimmenden Fremdstoffen zu vermeiden.

7. Nach dem Entfernen der Probe aus der Pufferlösung, wurde diese mit trockenem Stickstoff „abgeblasen“ und dann auf dem Probenhalter befestigt.
8. Die Probe wurde binnen 5 min in das Transfersystem eingebracht und nach weiteren 20 min in das Ultrahochvakuum transferiert. Der Druck im Transfersystem wurde dabei nicht bestimmt, um eine Kontamination der Probe durch vom Ionisationsvakuummeter verursachte Restgasionen zu verhindern.

Alle naßchemischen Präparationsschritte, bei denen Flußsäure verwendet wurde, wurden in Gefäßen und mit Pinzetten aus Polytetrafluorethylen (PTFE) durchgeführt, da dieses Material flußsäurebeständig ist. Alle Gefäße wurden vor jeder Präparation mit Flußsäure gespült, um optimale Reinheit zu gewährleisten.

Während die ersten ca. 50 Präparationen in einem herkömmlichen Chemie-Präparationsraum durchgeführt wurden, war es möglich, die letzten 10 Proben

in einem neu erbauten Reinraum der US-Klasse 1000 naßchemisch zu präparieren. Mittels hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie konnte festgestellt werden, daß die Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenwasserstoffen geringer und die Anzahl der wasserstoffterminierten Bindungen höher war als bei den im Chemie-Präparationsraum präparierten Proben.

Die (7×7) -Überstruktur konnte in situ durch Heizen der Probe auf ca. 1120 K erzeugt werden. Dafür stand eine Elektronenstoßheizung zur Verfügung. Hierbei werden aus der Glühwendel einer kommerziellen Halogenbirne (12 V, 50 W) Elektronen emittiert. Diese werden durch eine Hochspannung von 1000 V zwischen Probe und Wendel, auf die Rückseite der Probe beschleunigt. Die dadurch gewonnene kinetische Energie wird dort in Wärme umgesetzt. Durch Variation des Stroms durch die Wendel konnte die Temperatur der Probe eingestellt werden. Eine Temperaturkalibration wurde mittels eines Infrarotpyrometers der Firma IRCON durchgeführt.

Die Metalle wurden aus thermischen Verdampferzellen Modell DFC 35/25 der Firma CREATEC verdampft. Um eine Depositionsrate von ca. $10^{-2} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ für Silber zu erreichen, war eine nominelle Temperatur der Zelle von ca. 1090 K nötig. Diese wurde von einem W/WRe26%-Thermoelement am Tiegel gemessen und dementsprechend der Heizstrom von einem Temperaturregler der Firma EUOTHERMS Modell 902S geregelt. Die Depositionsrate wurde regelmäßig mittels eines Schwingquarz-Schichtdickenkontrollsystems Modell INFICON XTC der Firma LEYBOLD überprüft und zeigte maximale Schwankungen von $\pm 5\%$. Die Auftragung des Logarithmus der Aufdampfrate R über der reziproken Temperatur T^{-1} ergab eine Gerade, wie aus der ARRHENIUS-Theorie zu erwarten ist. Der Druck im Rezipienten während der Ag-Deposition lag zwischen 3×10^{-10} und 2×10^{-9} hPa, wobei der Druck mit zunehmender Betriebsdauer der Quelle unter Vakuum besser wurde, was auf das „Ausgasen“ der Quelle zurückzuführen ist. Die hochreinen Metalle in Granulatform wurden von der Firma GOODFELLOW bezogen und hatten einen Reinheitsgrad von 99,999% für Aluminium bzw. 99,99% für Silber.

3.2 Probenhalter

Die Verwendung niederenergetischer Elektronen bei vielen experimentellen Methoden erforderte ein Probenaufnahmesystem, welches minimale magnetische Streufelder verursacht. Gerade im Hinblick auf die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) wurde daher der Halter fast ausschließlich aus Niob gefertigt. Weitere Anforderungen an den Halter waren:

- Niedriger Dampfdruck, um die UHV-Bedingungen aufrechtzuerhalten,
- Temperaturbeständigkeit im Bereich zwischen 200 und ca. 1400 K,
- elektrische Potentialtrennung von Vorder- und Rückseite der Probe, sowie
- die Möglichkeit einer separaten externen Kontaktierung von Vorder- und Rückseite der Probe.

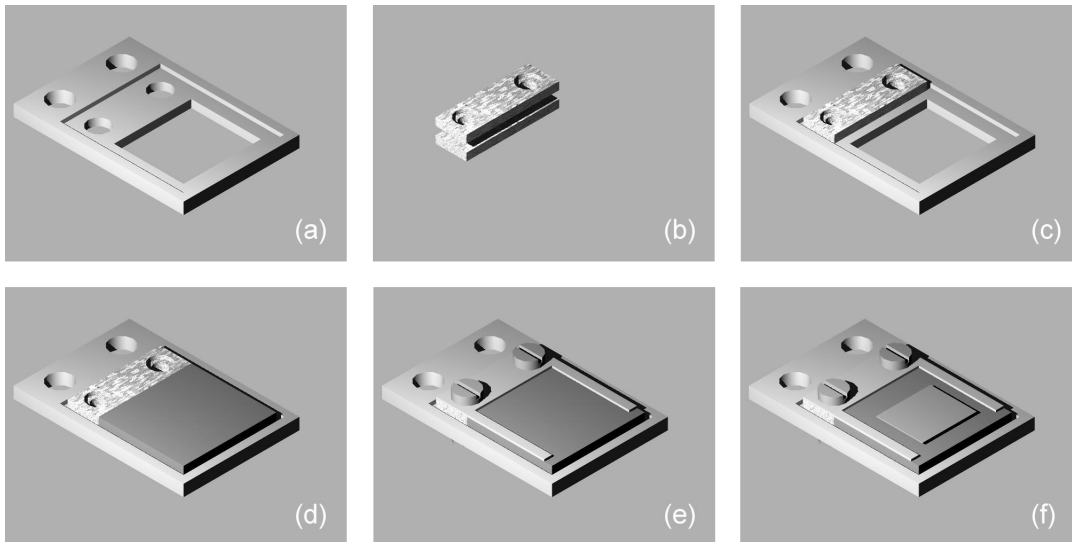


ABBILDUNG 3.1: Modell des verwendeten Probenhalters. Auf Details wird im Text eingegangen.

Wie aus Abbildung 3.1 (a) ersichtlich, bestand die eigentliche Probenaufnahme aus einer $22 \times 15 \times 1,5 \text{ mm}^3$ großen Niob-Platte mit einer Vertiefung zur Aufnahme des Waferstücks. Zusätzlich war in der Rückseite ein quadratisches Loch eingelassen, um den Rückkontakt gegen die Probenrückseite fahren zu können und um die thermische Masse zu reduzieren. Die beiden Löcher im oberen Teil der Halterkonstruktion dienten dem Transport des Halters innerhalb des UHV-Systems mit Hilfe sog. „Wobblesticks“. Hierbei handelt es sich um gabelartige Greifmanipulatoren, die azimuthal geschwenkt und entlang ihrer Längstachse verschoben werden können. Zur elektrischen Abkopplung von Vorder- und Rückseite der Probe wurde die vordere Klemmkonstruktion durch ein Isolatorsystem aus Al_2O_3 - und MARCOR-Keramiken abisoliert. In (b) ist dieses Isolatorsystem vor und in (c) nach dem Einbau in den Halter dargestellt. Teilabbildung (d) zeigt die Probe in der vorgesehenen Vertiefung und (e) den vollständig montierten Probenhalter mit der Si-Probe. Die Probe wurde durch einen U-förmigen Niob-Bügel gehalten, der seinerseits durch zwei M2-Schrauben aus VA-Stahl fixiert wurde. Bei Proben, die für die Herstellung von (7×7) -Oberflächen vorgesehen waren, wurde zusätzlich ein nicht gezeigtes Niob-Blech, zum Schutz der Schrauben vor dem „Elektronenbombardement“ der Heizung, an der Rückseite des Halters montiert.

Ohne dieses Blech kommt es zu einer thermischen Verdampfung des VA-Stahls der Schrauben. (f) zeigt den durch eine Schattenblende deponierten Ag-Film auf der Oberfläche des Substrats.

3.3 Verwendetes UHV-System

Das in dieser Arbeit verwendete Ultrahochvakuum (UHV)-System bestand aus zwei Rezipienten, die mittels eines ausheizbaren UHV-Schieberventils verbunden waren sowie einer „Fast-Load-Lock“-Einheit, die es ermöglichte, die naßchemisch präparierten Proben binnen ca. 20 min in das UHV zu transferieren.

Die Präparationskammer bestand aus folgenden Komponenten:

- Primär wurde dieser Rezipient mittels einer Ionengetterpumpe Modell 921-0066 der Firma VARIAN gepumpt. Zusätzlich stand sowohl eine direkt am Rezipienten montierte Turbomolekularpumpe Modell TURBOVAC 50D der Firma LEYBOLD als auch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Titansublimationspumpe zur Verfügung. Mit dieser Konfiguration konnte ein Basisbetriebsdruck von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ hPa erzielt werden.
- Der Druck wurde mit folgenden Totaldruckmeßeinrichtungen kontinuierlich in allen Druckbereichen - von 10^3 bis hin zu 10^{-11} hPa - kontrolliert werden:
 - Ein Gasreibungsvakuummeter Modell VISCovac 211 der Firma LEYBOLD,
 - ein BALZERS-Wärmeleitungsvakuummeter,
 - ein BALZERS-Kalkathodenionisationsvakuummeter, sowie
 - ein BAYARD-ALPERT-Ionisationsvakuummeter Modell 307 der Firma GRANVILLE-PHILLIPS.
- Zur Bestimmung der Restgaszusammensetzung stand ein Quadrupolmassenspektrometer Modell QMA140 der Firma BALZERS zur Verfügung.
- Für die Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Oberflächen war ein System zur Beugung niederenergetischer Elektronen (ER-LEED von VSI) vorhanden. Die Beugungsbilder wurden mittels einer Digitalkamera der Firma SONY von der rückwärtigen Seite des LEED-Systems aufgenommen und in Form von JPEG-Dateien weiterverarbeitet.
- Für die Deposition der dünnen Metallfilme standen zwei wassergekühlte „Double-Filament-Effusionszellen“ Modell DFC25/35 der Firma CREATEC zur Verfügung. Diese Zellen waren ursprünglich für das Aufdampfen

von Ga konzipiert und daher mit einer sogenannten “Hotlip” ausgestattet, die eine selektiv stärkere Erwärmung der Austrittsöffnung der Tiegel erlaubte, um dort das Abscheiden von Ga zu verhindern. Während dieser Arbeit wurde die “Hotlip” nicht betrieben. Als Tiegelmaterial wurde für die Silbereffusionszelle Graphit und für die Aluminiumzelle pyrolytisches Bornitrid verwendet. Die Effusionszellen konnten mittels einer auf einer Drehdurchführung ins UHV montierten Verschlußblende selektiv geöffnet und verschlossen werden. Zur Bestimmung der deponierten Materialmenge stand ein Quarzkristall-Schichtdickenmonitor Modell INFICON XTC der Firma LEYBOLD zur Verfügung. Dieser kann aus der Resonanzfrequenzänderung eines in den Molekularstrahl eingebrachten Quarzkristalls (6 MHz Basis-Resonanzfrequenz), die Schichtdicke auf ca. 0,1 nm genau bestimmen. Der auf einer UHV-tauglichen Lineardurchführung montierte Kristall konnte an den Probenort gefahren werden.

- Für die Exposition der Proben mit atomarem Wasserstoff bzw. Deuterium stand eine thermische Wasserstoffquelle zur Verfügung, die in Abschnitt 3.11 näher beschrieben wird.
- Die Positionierung der Probe innerhalb des Rezipienten erfolgte mittels eines OMNIAX-Manipulator-Systems der Firma VACUUM GENERATORS, welches es gestatte, die Probe in alle drei Raumrichtungen zu verschieben und in der horizontalen Ebene frei zu drehen.
- Zur Heizung der Probe existierte eine selbst entwickelte Elektronenbombardementheizung. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, in einer - speziell für in situ-Transportmessungen konzipierten - Probenkühlung, die Probe auf bis zu 200 K zu kühlen und gleichzeitig elektrisch vom Rest des Systems abisolierte Vorder- und Rückseitenkontakte anzulegen. Die Kühlung erfolgte mittels eines mit flüssigem Stickstoff in Durchströmung betriebenen Voratsgefäßes. Von dort aus führte eine durch KAPTON-Folie elektrisch isolierte Kupferlitze zu einem Kupferblock, der als Kältereservoir zur Probenkühlung diente. Zusätzlich war an diesem mit einem Schraubmechanismus gegen den Probenhalter preßbaren Kupferblock ein NiCr/Ni-Thermoelement zur Temperaturbestimmung befestigt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Block war stets kleiner 5 K [49].

Auf die Ausstattungsmerkmale der Analysekammer soll hier nur kurz eingegangen werden, da die analytischen Instrumente in den folgenden Abschnitten detailliert erläutert werden.

- Die Analysekammer wurde von einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe TURBOVAC 340M der Firma LEYBOLD gepumpt. Auch hier betrug der Basisdruck ca. $1 \cdot 10^{-10}$ hPa.

- Zur Totaldruckbestimmung standen die gleichen Vakuummeter wie in der Präparationskammer zur Verfügung.
- Für Ultraviolettphotoemissions-, AUGER-Elektronen- und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie-Messungen war ein zylindrischer Spiegelanalysator (CMA) Modell 981-2707 der Firma VARIAN mit koaxialer 10 keV-Elektronenkanone vorhanden.
- Für Photoemissionsmessungen stand eine He-Gasentladungslampe zur Verfügung.
- Messungen der phononischen und elektronischen Eigenschaften der Probe konnten mit einem hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometer Modell EELS-90 durchgeführt werden.
- Analog zur Präparationskammer existierte auch hier ein OMNIAX-Manipulator mit vier Freiheitsgraden.
- Der gesamte Rezipient verfügte über eine doppelte Abschirmung aus CO-NETIC-Metall ($\mu \approx 80000$), die dazu diente, die elektronenspektroskopischen Instrumente gegen äußere Magnetfelder abzuschirmen [50].

Die „Fast-Load-Lock“-Einheit bestand aus einer magnetisch gekoppelten Transportstange, welche durch ein Schieberventil (Ventil 1) mit der Präparationskammer verbunden war. Durch ein weiteres Schieberventil (Ventil 2), welches es gestattete, das Transfersystem nach außen hin zu öffnen, konnte die Probe in eine an der Spitze dieses magnetischen Transporters befestigte Tasche eingesetzt werden. Nach dem Einsetzen der Probe und dem Schließen von Ventil 2, konnte das Transfersystem mit einer Turbomolekularpumpe Modell TURBOVAC 360CSV der Firma LEYBOLD abgepumpt werden. Der Druck im Transfersystem wurde mittels eines Wärmeleitungs- und eines Kaltkathodenvakuummeters überwacht werden. Nach ca. 20 min wurde das Ventil zum Rezipienten geöffnet, und die Probe konnte mit Hilfe des magnetischen Transporters eingeschleust werden. Das Ausschleusen der Proben erfolgte in umgekehrter Reihenfolge. Das „Fast-Load-Lock“ wurde immer mit trockenem Stickstoffgas belüftet. Somit konnten während des Transfers der Probe in den Rezipienten Drücke in der Präparationskammer zwischen $8 \cdot 10^{-10}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ hPa (je nach Abpumpzeit) aufrechterhalten werden. Ein ähnlicher magnetischer Transporter ermöglichte auch den Transfer der Probe zwischen den beiden Rezipienten.

3.4 AUGER-Elektronenspektroskopie

Die AUGER-Elektronenspektroskopie - im folgenden AES genannt - stellt eine sehr oberflächensensitive Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammen-

setzung eines Festkörpers dar. Sie basiert auf der 1925 von P. AUGER entdeckten Emission von Elektronen aus Atomen, bei externer Anregung mit Elektronen oder Photonen.

Wird auf diese Weise ein Elektron aus der Schale A des Atoms über die Ionisationsschwelle hinaus angeregt, so wird das so entstandene „Loch“ durch ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale B besetzt. Die hierbei freiwerdende Energie kann entweder durch das Aussenden eines Photons (vgl. UPS Abschnitt 3.6) dissipiert werden oder durch den strahlungslosen Übertrag der Energie auf ein Elektron der Schale C , welches dann - einen hinreichend großen Energieübertrag vorausgesetzt - den Festkörper verlassen kann. Ein solcher Übergang wird als ABC -Übergang bezeichnet. Eine Übersicht über die für diese Arbeit relevanten AUGER-Linien gibt Tabelle A.5 in Anhang A.

Der hier verwendete zylindrische Spiegelanalysator besteht aus zwei koaxialen Edelstahlzylindern. Der äußere liegt auf Erdpotential, während das elektrostatische Potential des inneren variiert werden kann. Somit kann die sog. Passenergie, also die Energie der Elektronen, die den Analysator passieren können, durch Anlegen einer elektrischen Spannung variiert werden. Dieser Typ von Analysator hat den Vorteil, daß die relative energetische Auflösung $\frac{\Delta E}{E}$ konstant ist. Als Anregungsquelle dient eine zum CMA koaxial montierte Elektronenkanone, die Elektronen im Energiebereich zwischen 0 und 10 keV emittieren kann. Die Detektion der Elektronen erfolgt mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers (Channeltron) der Firma GALILEO. Näheres hierzu findet sich z. B. in den Monographien von LÜTH [23] und ERTL & KÜPPERS [22] sowie der Dissertation von NIENHAUS [51] und den Diplomarbeiten von ANGENENDT [52] und PANKRATZ [53].

TABELLE 3.1: Parameter für die AUGER-Elektronenspektroskopie-Messungen.

Parameter	Wert
Modulationsspannung	2 V _{SS}
Modulationsfrequenz	17000 Hz
Scangeschwindigkeit	0,5 eV · s ⁻¹
Schrittweite	0,5 eV
kinetische Energie der Primärelektronen	3000 eV
typischer Probenstrom	ca. 180 nA
Channeltronspannung	1450 V

Um die AUGER-Linien besser vom hohen Sekundärelektronenhintergrund separieren zu können, wurden alle Spektren in phasensensitiver Detektion in erster Energieableitung aufgenommen [23, 22]. Dazu stand ein DSP-Lock In-Verstärker Modell 7260 der Firma EG&G-INSTRUMENTS zur Verfügung. Das Ausgangssignal des Lock In-Verstärkers wurde von einer 16 Bit A/D-Wandlerkarte der Fir-

ma NATIONAL INSTRUMENTS digitalisiert und von einem im Hause entwickelten LABVIEW-Programm protokolliert.

Laut Herstellerangaben beträgt der mittlere Strahldurchmesser des verwendeten Systems rund $5 - 100 \mu\text{m}$, wobei er mit steigenden Probenströmen und abnehmender Primärelektronenenergie zunimmt. Die verwendeten Parameter für die durchgeführten Messung sind in Tabelle 3.1 angegeben.

3.5 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Durch Dipolwechselwirkung oder Stoßstreuung können an der Probe gestreute Elektronen einen Energieverlust erfahren. Von ERTL & KÜPPERS [22] werden hierfür vier verschiedene detektierbare Wechselwirkungen angegeben.

1. Anregung von Übergängen von Rumpfniveauelektronen
2. Anregung von Übergängen von Valenzbandelektronen
3. kollektive Anregungen des elektronischen Systems, z. B. Plasmonen
4. Anregung von vibronischen Verlusten

Elektronenenergieverlust-Messungen wurden sowohl mit dem CMA (LEELS) als auch mit einem EELS-90-Spektrometer (HREELS) durchgeführt.

Der Aufbau und die Durchführung der LEELS-Messungen gestaltete sich analog zu den in Abschnitt 3.4 beschriebenen. Allerdings betrug die Energie der Primärelektronen 100 eV, die Modulationsspannung $1 V_{\text{SS}}$, die Scangeschwindigkeit $0,1 \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$, die Schrittweite 0,1 eV und die Channeltronspannung 1750 V. Da die Halbwertsbreite der Energie der Primärelektronen nur bestenfalls 1 eV beträgt, waren diesem Spektrometer phononische Verluste nicht zugänglich.

Daher stand noch ein separates hochauflösendes Elektronenenergieverlustspektrometer vom Typ EELS-90 zur Verfügung. Dieses in Abbildung 3.2 im Querschnitt dargestellte Spektrometer gestattet winkelaufgelöste Messungen mit einer Auflösung von ca. 4 meV [50]. Das Spektrometer wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. IBACH in Jülich entwickelt und aufgebaut.

Da die Entwicklung und Funktionsweise des Spektrometers sehr ausführlich in den Monographien von IBACH [54, 55] und IBACH & MILLS [56] dokumentiert ist und auch dessen Anwendung in unserer Arbeitsgruppe bereits mehrfach beschrieben wurde [53, 50, 52], soll im folgenden nur ein kurzer Einblick in die Funktionsweise gegeben werden.

Die Elektronen werden aus einer LaB_6 -Kathode emittiert und mittels eines sog. „Repellers“ und drei Schlitzblenden im Emissionsraum auf den Eintrittsspalt

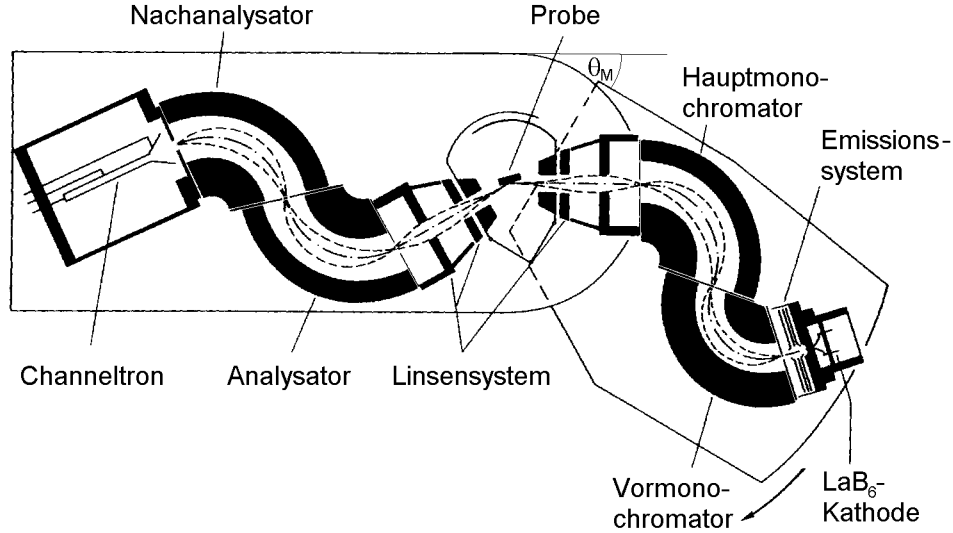


ABBILDUNG 3.2: Querschnitt durch das hochauflösende Elektronenenergieverlustspektrometer vom Typ EELS-90 [51].

des Vormonochromators fokussiert. Nach dem Passieren des Vor- und Hauptmonochromators (Die Winkel und Radien aller Monochromatoren und Analysatoren sind in Tabelle 3.2 dargestellt.), hat die Energie der Primärelektronen eine Halbwertsbreite von ca. 4 bis 7 meV.

TABELLE 3.2: Eigenschaften der Monochromatoren und Analysatoren des EELS-90-Spektrometers [57].

	mittlerer Radius [mm]	Winkel [°]
Vormonochromator	25,0	140
Hauptmonochromator	35,0	115
Analysator	35,0	107
Nachanalysator	35,0	107

Nach dem Austritt aus dem Hauptmonochromator werden die Elektronen durch ein elektrostatisches Linsensystem unter einem Winkel θ_i zur Normalen auf die Probe gelenkt, wo sie Streuprozesse erfahren können. Man unterscheidet hierbei

Dipolstreuung: Bei der Dipolstreuung kommt es zu einer Wechselwirkung der langreichweitigen COULOMB-Felder des einfallenden bzw. ausfallenden Elektrons mit dem COULOMB-Feld der Elementaranregung im Festkörper.

Dieser Streumechanismus dominiert, falls der Einfallswinkel der Elektronen θ_i gleich dem Ausfallswinkel θ_f ist.

Stoßstreuung: Hingegen dominiert die Stoßstreuung, wenn die Messung unter verschiedenem Einfalls- und Ausfallswinkel durchgeführt wird, also der Wellenvektorübertrag $q_{||}$ parallel zur Oberfläche groß ist. Bei der Stoßstreuung kommt es zu einer oberflächennahen, direkten Wechselwirkung des Elektrons mit den Atompotentialen.

Die unter dem Ausfallswinkel θ_f gestreuten Elektronen werden mit einer Elektronenoptik auf die Eintrittsblende des Analysators fokussiert. Nach dem Passieren der beiden Analysatoren, werden die Elektronen von einem Channeltron (Channeltronspannung 2450 V) detektiert und mittels einer Auswerteelektronik, bestehend aus Vorverstärker, Hauptverstärker, Einkanaldiskriminator und elektronischem Zähler detektiert. Die Ansteuerung der einzelnen Potentiale erfolgt durch einen HP 362-Computer, der auch den Zähler ausliest und die Meßdaten protokolliert. Die Variation der „Passenergie“ erfolgt nur durch Variation der Potentiale im Streuraum. Zusätzlich existieren auf den Sektormonochromatoren und -analysatoren elektrostatisch ansteuerbare Deckel, mit denen der Strahl vertikal fokussiert werden kann.

Der Wellenvektorübertrag $q_{||}$ der Elektronen kann durch Änderung des Monochromatorwinkels θ_M variiert werden. Insgesamt verfügt das System über fünf unabhängige geometrische und 35 unabhängige elektronische Freiheitsgrade. Typische Ströme am Channeltron betragen ca. 100 bis 300 pA.

3.6 Photoelektronenspektroskopie mit ultraviolettem Licht

Für Photoemissionsmessungen stand als Lichtquelle eine zweifach differentiell gepumpte Kaltkathoden-Gasentladungslampe (vgl. BAIER [58]) zur Verfügung. Wurde diese fensterlose Entladungslampe mit He betrieben, so emittierte sie im Ultravioletten zwei charakteristische Linien, die nicht separiert werden konnten, da die Lampe über keinen Monochromator verfügte (He-I: 21,22 eV, He-II: 40,82 eV [23]).

Wurde das Licht auf die Probe gerichtet, so kam es zur Emission von Photoelektronen. Diese konnten mit dem CMA energieaufgelöst detektiert werden. Der Winkel der Probennormalen zur Achse der Entladungslampe bzw. zur Achse des zylindrischen Spiegelanalysators betrug jeweils 45° .

Der Aufbau der Auswerteelektronik war analog zu der, für die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie in Abschnitt 3.7 beschriebenen, nur wur-

den die Meßwerte von einem Personal Computer mittels einer von LABVIEW ausgelesenen Zählerkarte aufgenommen.

Die am CMA detektierte Intensität $I(E)$ ist proportional zu $E \cdot N(E)$. Dies hat zur Folge, daß für $E \rightarrow 0$ gilt: $I(E) \rightarrow 0$. Dieses Problem wurde durch die sog. „Saugspannung“ kompensiert. Diese Potentialdifferenz zwischen Analysator und Probe führte dazu, daß das Spektrum zu höheren kinetischen Energien hin verschoben wurde. Zusätzlich stellte die „Saugspannung“ sicher, daß sich Austrittsarbeitdifferenzen zwischen Probe und Analysator nicht störend auswirkten. Typische Betriebsparameter finden sich in Tabelle 3.3

TABELLE 3.3: Parameter für die Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletttem Licht.

Parameter	Wert
Druck in der ersten Pumpstufe	$2 \cdot 10^{-2}$ hPa für He-I $1 \cdot 10^{-2}$ hPa für He-II
Druck im Rezipienten	$1 \cdot 10^{-9}$ hPa für He-I $4 \cdot 10^{-10}$ hPa für He-II
Scangeschwindigkeit	$0,05 \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$
Schrittweite	0,1 eV
Betriebsspannung der Lampe	ca. 700 V
typischer Strom durch die Gasentladung	ca. 75 mA
Channeltronspannung	1750 V
Saugspannung	4 V

3.7 Beugung niederenergetischer Elektronen

Hauptsächlich zur qualitativen Analyse der Struktur und Morphologie der Oberflächen stand ein System zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) zur Verfügung. Es handelte sich hierbei um ein 2-Gitter ER-LEED-System der Firma VSI, welches es erlaubte, Primärenergien zwischen 18 und 500 eV einzustellen [24]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Primärenergien zwischen 50 und 200 eV beträgt die Eindringtiefe in den Festkörper ca. 0,35 bis 0,7 nm [4]. Daher handelt es sich um eine sehr oberflächensensitive Methode zur Bestimmung der Struktur und Morphologie der Probenoberfläche.

Die prinzipielle Funktionsweise des verwendeten LEED-Systems ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Aus einer Glühkathode K werden thermisch Elektronen emittiert und über eine Elektronenoptik - bestehend aus Wehnelt-Zylinder W, einem Linsensystem $L_1 \dots L_3$ und einer Beschleunigungsanode A - auf die Probe

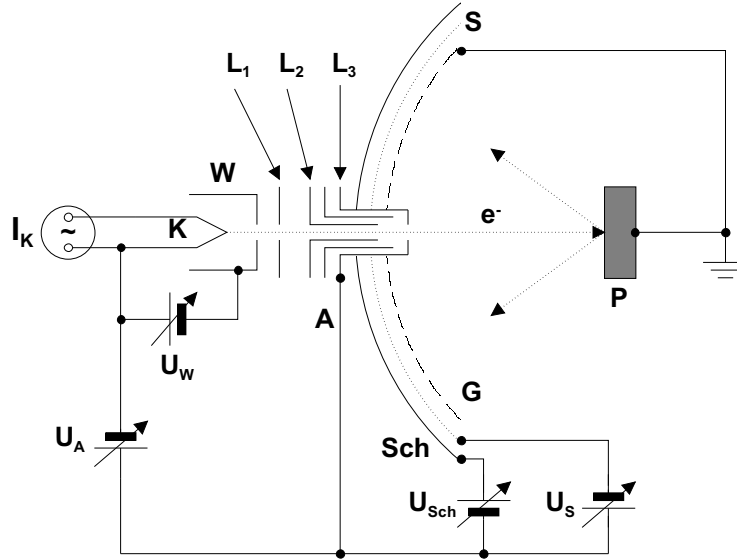


ABBILDUNG 3.3: Aufbau des ER-LEED-Systems [23, 22, 59]. Bedeutung der einzelnen Elemente: I_K : Konstantstromquelle für die Kathode K, W: Wehnelt-Zylinder, A: Anode, $L_1 \dots L_3$: Elektrostatisches Linsensystem, P: Probe, G: Gitter, S: Supressorgitter, Sch: Schirm, U_W, U_A, U_{Sch}, U_S : Konstantspannungsquellen für Wehnelt-Zylinder, Anode, Schirm bzw. Supressor. Die Ansteuerung der elektrostatischen Linsen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

P fokussiert, welche sich auf Erdpotential befindet. Da die Wellenlänge λ der Elektronen in der Größenordnung der interatomaren Abstände der Probe liegt, kommt es hier zu Beugungseffekten [22].

$$\lambda = \left(\frac{1,54 \text{ nm}^2 \cdot \text{eV}}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Da aufgrund der geringen kinetischen Energie der Elektronen die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstöße sehr groß ist, reicht das kinematische Streubild nicht aus und man muß auf die sog. dynamische Streutheorie zurückgreifen (vgl. die Monographien von ERTL & KÜPPERS [22] und LÜTH [23] sowie die darin genannten Referenzen). Die an der Probe gestreuten Elektronen werden zu einem Fluoreszenzschirm Sch hin beschleunigt, wo sie ein zur Flächeneinheitssmasche FOURIER-transformiertes Bild erzeugen. Dieses kann mittels einer Digitalkamera von der Rückseite des Schirms durch ein Fenster photographiert werden. Das Supressorgitter S dient dazu, den Hintergrund an Sekundärelektronen zu minimieren.

Die Lage der Reflexe gibt Aufschluß über den Aufbau der Flächeneinheitsszelle, während aus der Form der Reflexe Rückschlüsse auf die Morphologie (z. B. Stufen) der Oberfläche möglich sind.

3.8 Rasterelektronenmikroskopie

Alle rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ex situ in einem LEO 1530 Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug bei allen Aufnahmen 20 kV, der Arbeitsabstand 2 bis 4 mm und als Detektor wurde der sog. „in lens“-Detektor verwendet. Dieser Sekundärelektronendetektor befindet sich in der Objektivlinse.

3.9 Rasterkraftmikroskopie

Für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen stand gegen Ende der Arbeit ein Rasterkraftmikroskop Modell NANOSCOPE IIIA der Firma DIGITAL INSTRUMENTS zur Verfügung. Alle in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen entstanden im sog. „tapping-mode“, das heißt, daß die Si-Spitze in Schwingungen versetzt wurde, wobei die Amplitude so groß gewählt wurde, daß sie das Substrat berührte. Somit ergibt sich der Bildkontrast sowohl aus der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung als auch aus der direkten Wechselwirkung zwischen den Atompotentialen von Probe und Spitze.

Die Auswertung wurde mittels der mitgelieferten Software NANOSCOPE Version 4.43r8 durchgeführt. Diese Software erlaubt die Visualisierung der Daten und weitergehende statistische Untersuchungen wie z. B. Querschnitts- und Rauheitsanalysen. Alle in der Arbeit gezeigten Aufnahmen sind, bis auf eine Neigungskorrektur, *nicht* mit Filtern nachbearbeitet.

3.10 Aufnahme der Strom/Spannungs-Kennlinien

Die Probenkühlung der Analysekammer wurde so konzipiert, daß elektrisch vom Rest des Systems abisolierte Kontakte an die Vorder- und Rückseite der Probe angelegt werden konnten. Die Rückseite der Probe wurde von einer Blattfeder kontaktiert, die an einem Kupferblock der Kühlung befestigt war. Dieser konnte mit einem Schraubmechanismus von hinten gegen den Probenhalter gedrückt werden, so daß die Probe einerseits vom Kupferblock gekühlt wurde und andererseits die Blattfeder, durch das in Abbildung 3.1 (a) gezeigte Loch, die Rückseite der Probe berühren konnte. Der Frontkontakt wurde durch einen Klappmechanismus auf dem dünnen Metallfilm der Probe abgesetzt. Als Kontaktpunkt diente ein auf einem Edelstahldraht aufgeschmolzener Silbertropfen. Es war fast immer möglich, auf diese Art und Weise den Film zu kontaktieren, ohne daß der Kontakt zwischen Silberkugel und Film abriß. Ein Kontaktverlust machte sich unmittelbar

in der Erhöhung des Widerstandes über die Diode um fast drei Größenordnungen bemerkbar.

Durch UHV-taugliche elektrische Durchführungen wurden die Zuleitungen aus dem Rezipienten geführt. Hier konnte eine „Source-Meter-Unit“ Modell KEITHLEY 2400 angeschlossen werden, die es ermöglichte Strom/Spannungs-Kennlinien aufzunehmen. Diese wurden dann von einem Personal-Computer mit Hilfe der Meßwerterfassungssoftware LABVIEW protokolliert.

3.11 Thermische atomare Wasserstoffquelle

Um die dünnen Metallfilme definiert atomarem Wasserstoff bzw. Deuterium¹ aussetzen zu können, befand sich an der Präparationskammer eine thermische atomare Wasserstoffquelle. Diese bietet im Vergleich zu bisher in anderen Arbeiten verwendeten Methoden wie z. B. dem Hintergrundfüllen des Rezipienten mit Wasserstoff bzw. Deuterium und der anschließenden Dissoziation des Wasserstoffs mit Hilfe einer stromdurchflossenen Wolframwendel [60, 61, 62], den Vorteil, daß die Angebotsmenge an *atomarem* Wasserstoff absolut angegeben werden kann, da die Quelle vom Hersteller kalibriert wurde. Die anderen bisher benützten Methoden erlauben nur die Angabe der Dosis des *molekularen* Wasserstoffs in LANGMUIR

$$1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ hPa} \cdot \text{s} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}, \quad (3.2)$$

da der Dissoziationsgrad unbekannt ist.

Der exakte Aufbau der Quelle ist bei TSCHERSICH *et al.* [63, 64] und in der Patentschrift [65] beschrieben.

In Abbildung 3.4 ist das System für die atomaren Wasserstoff- bzw. Deuterium-Angebote schematisch dargestellt. Herzstück des Angebotssystems ist eine mittels einer Wolfram-Heizwicklung geheizte Wolfram-Kapillare, die von molekularem Wasserstoff bei einem Druck von ca. 10^{-2} hPa durchströmt wird. Durch die hohe Temperatur der Kapillare von 2100 – 2300 K, wird der Wasserstoff nahezu vollständig dissoziiert und dann als Atomstrahl in den Rezipienten eingelassen. In diesem Strahl kann die Probe positioniert werden, um sie zu exponieren. Die verwendeten Gase hatten eine Reinheit von 99,999% (Wasserstoff) bzw. 99,7% (Deuterium).

Im folgenden soll der typische Verlauf eines Wasserstoffangebots anhand von Abbildung 3.4 beschrieben werden. Es wird davon ausgegangen, daß alle Ventile zu Beginn geschlossen sind.

¹Im Rest dieses Kapitels wird der Begriff Wasserstoff als Synonym für Wasserstoff bzw. Deuterium verwendet.

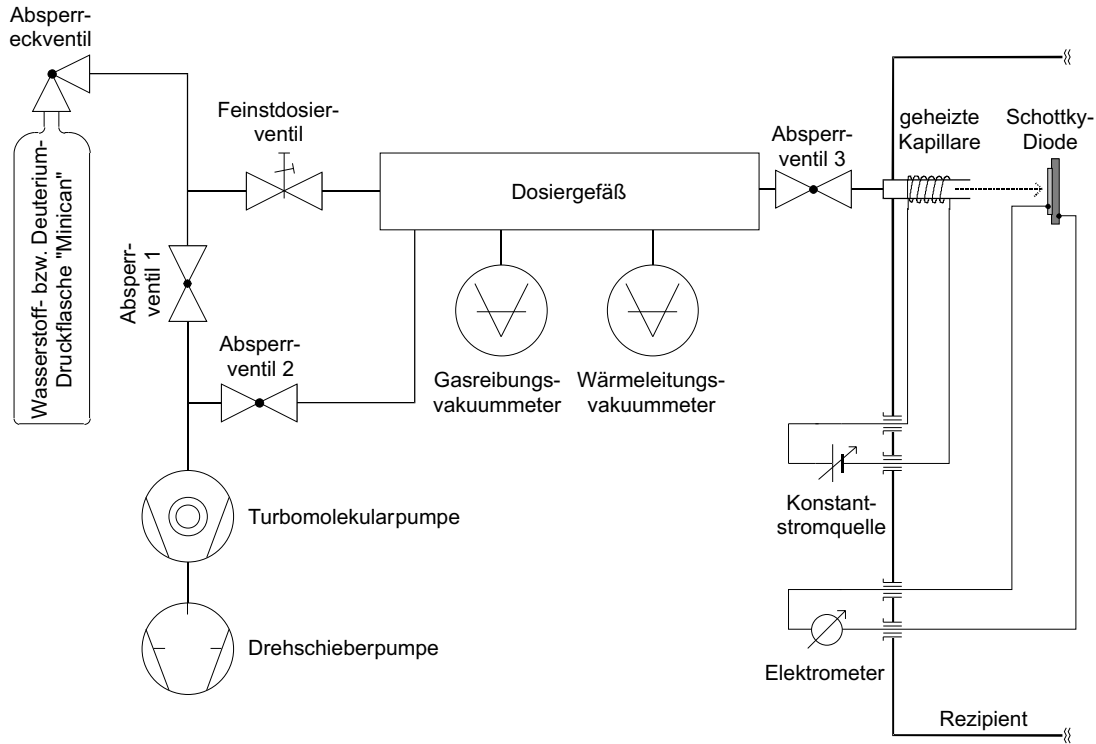


ABBILDUNG 3.4: Schematischer Aufbau des Angebot-Systems für atomaren Wasserstoff und atomares Deuterium. Die Funktionsweise wird im Text beschrieben.

- Nach dem Öffnen der Absperrventile 1 und 2, werden die Drehschieberpumpe und die Turbomolekularpumpe gestartet, um das Dosiergefäß und die Gaszuleitung zu evakuieren.
- Das Absperrventil 2 wird geschlossen und das Dosiergefäß mittels eines Heizbands für ca. 5 h bei ca. 320 K ausgeheizt.
- Danach wird das Absperrventil 1 geschlossen. Die Gaszuleitung wird mehrfach mit Gas gespült, indem das Absperreckventil an der Kleindruckflasche (Inhalt: Ca. 1 dm³ bei 1,2 MPa) geöffnet und das Gas in die Zuleitung eingelassen wird. Nachdem das Eckventil wieder geschlossen wurde, wird das Absperrventil 1 vorsichtig geöffnet und die Zuleitung erneut grob evakuiert. Im Anschluß daran wird das Absperrventil 1 geschlossen und das Absperrventil 2 geöffnet.
- In der Zwischenzeit wird die Kapillare auf die nötige Temperatur geheizt. Diese kann über die Stromstärke durch die Wendel eingestellt werden.
- Nachdem der Betriebsstrom erreicht ist, wird mit dem Feinstdosierventil der Druck im Dosiergefäß wie gewünscht eingestellt. Es bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen pV -Fluß durch das Feinstdosierventil und pV -

Fluß zur Turbomolekularpumpe hin aus. Der Druck kann absolut mittels eines Reibungsvakuummeters Modell VISCOVAC 211 der Firma LEYBOLD überwacht werden. Da dieses auf Wasserstoff (bzw. Deuterium) kalibrierte Vakuummeter recht träge ist, wurde zusätzlich ein Wärmeleitungsvakuummeter am Dosiergefäß angebracht, um *relative* Druckänderungen schneller detektieren zu können.

- Nach dem Öffnen des Absperrventils 3, kann molekularer Wasserstoff durch die Kapillare strömen, an deren Wänden er dissoziiert wird. Der somit generierte atomare Wasserstoff trifft auf die Probe. Da der pV -Fluß durch die Kapillare, aufgrund des schlechten Leitwerts, wesentlich kleiner ist als der pV -Fluß zur Turbomolekularpumpe, kommt es durch das Öffnen zu keiner nennenswerten Änderung des Drucks im Dosiergefäß.

Tabelle 3.4 faßt die wichtigsten Angebotsparameter zusammen.

TABELLE 3.4: Typische Parameter für den Betrieb der Wasserstoffquelle.

Parameter	Wert
Vordruck im Dosiergefäß p_D	10^{-2} hPa
Druck im Rezipienten während des Gaseinlaß P_R	10^{-7} hPa
Strom durch die Heizwendel I_H	11,0 A
Temperatur der Kapillare T_K	ca. 2100 K

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Substratcharakterisierung

4.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Ergebnisse

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) diente in erster Linie zur qualitativen Kontrolle der strukturellen Eigenschaften der Oberfläche. In Abbildung 4.1 sind typische LEED-Bilder (a) einer HF-präparierten Si(111)-Oberfläche, sofort nach dem Transfer in das UHV und einer 600 s bei ca. 1150 K geheizten Si(111)-Oberfläche mit (7×7) -Rekonstruktion dargestellt.

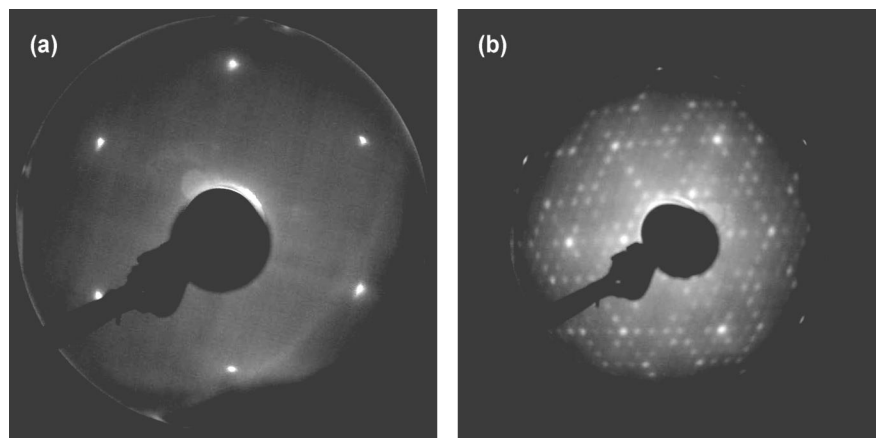


ABBILDUNG 4.1: LEED-Bild einer (a) H:Si(111)- (1×1) -Oberfläche und (b) Si(111)- (7×7) -Oberfläche. Die Energie der Primärelektronen betrug jeweils $E_p = 82$ eV. Die Proben waren gegeneinander azimuthal um 90° gedreht.

Diskussion

Die geringe Hintergrundintensität, sowie die Kontraststärke und kleine Fläche der Reflexe der H:Si(111)-(1×1)-Oberfläche deuten auf eine Oberfläche mit langreichweitiger Ordnung hin. Diese Oberflächenordnung konnte problemlos reproduziert werden. Die leichte Asymmetrie der Reflexe wird wahrscheinlich nicht durch eine gestufte Oberfläche verursacht - vielmehr dürfte es sich um ein Einstellungsproblem der Elektronenoptik der Elektronenkanone handeln. Linsenfehler konnten - trotz intensiver Bemühungen - nicht vollständig kompensiert werden.

Schwieriger gestaltete sich die Herstellung wohlgeordneter (7×7)-Oberflächen. In Abbildung 4.1 (b) ist ein typisches LEED-Bild einer (7 × 7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche dargestellt. Deutlich sind die im Vergleich zu (a) vergrößerten Reflexe und der angestiegene diffuse Hintergrund zu erkennen. Dies deutet darauf hin, daß die Periodizität der Einheitsmaschen gestört war. Vermutlich wurde diese Störung durch das beim Heizen einsetzende Ausgasen der Keramiken am Probenhalter verursacht. Typischerweise stieg der Druck im Rezipienten während der Heizphase von $1 \cdot 10^{-10}$ hPa auf $2 - 5 \cdot 10^{-8}$ hPa an. U. a. deswegen wurde im späteren Verlauf der Arbeit das Hauptaugenmerk auf die H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche gelegt.

4.1.2 Chemische Eigenschaften

Ergebnisse

In Abbildung 4.2 ist ein typisches AUGER-Spektrum einer wasserstoffterminierten Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche dargestellt. Neben der Si-LMM-Linie sind noch durch Kohlenstoff und Sauerstoff verursachte Linien zu erkennen. Andere Verunreinigungen wie z. B. durch Stickstoff oder Fluor konnten nicht nachgewiesen werden. Eine Ausnahme stellte eine Probe dar, bei der, nach der naßchemischen Präparation, ein Tropfen der Pufferlösung am Rand des Substrats zu erkennen war. Bei der routinemäßigen Kontrolle durch AES wurden AUGER-Übergänge von N und F gefunden, deren Intensitäten fast in der Größenordnung der Intensität des Substratübergangs lagen.

Mittels des in Anhang B entwickelten Lagenmodells konnte quantitativ der Verunreinigungsgrad der Substrate durch Kohlenstoff und Sauerstoff abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in den Histogrammen der Abbildung 4.3 dargestellt. Die in diesem Kapitel diskutierten Bedeckungsgrade θ sind jeweils als der Quotient aus der Anzahldichte von Adsorbatatomen und der Anzahldichte der nicht gesättigten Bindungen einer nicht rekonstruierten, reinen Si(111)-Oberfläche ($7,54 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [66]) zu verstehen. Der Mittelwert für die Kohlenstoffkontaminationen liegt bei $0,04 \pm 0,01 \text{ ML}_{\text{Si(111)}}$ und für Sauerstoff bei

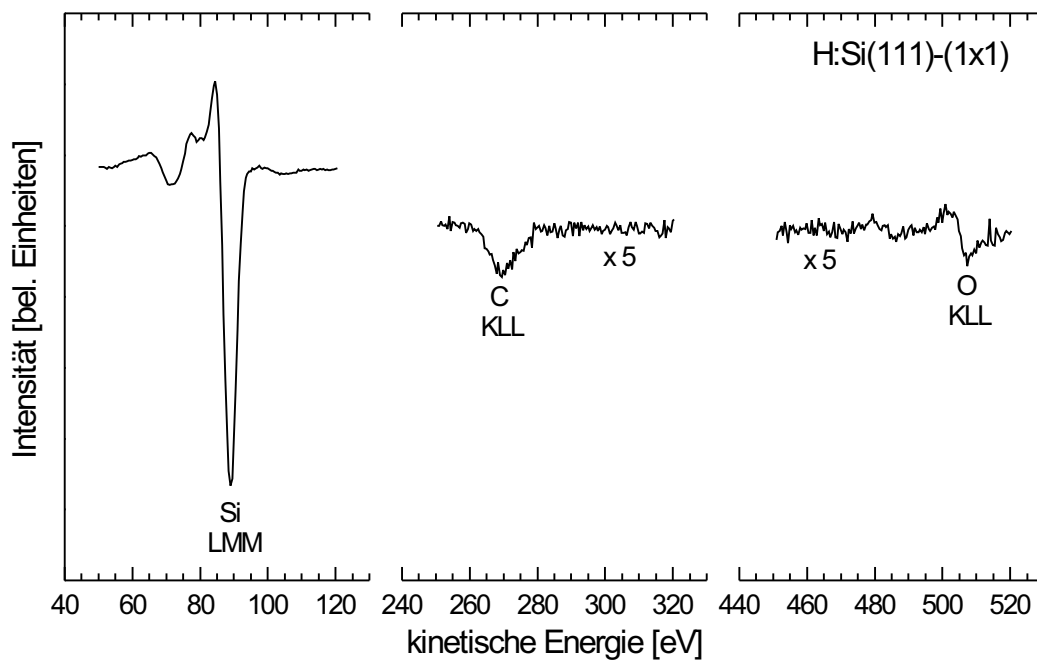


ABBILDUNG 4.2: Typisches AUGER-Spektrum einer wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche, unmittelbar nach dem Transfer in das UHV.

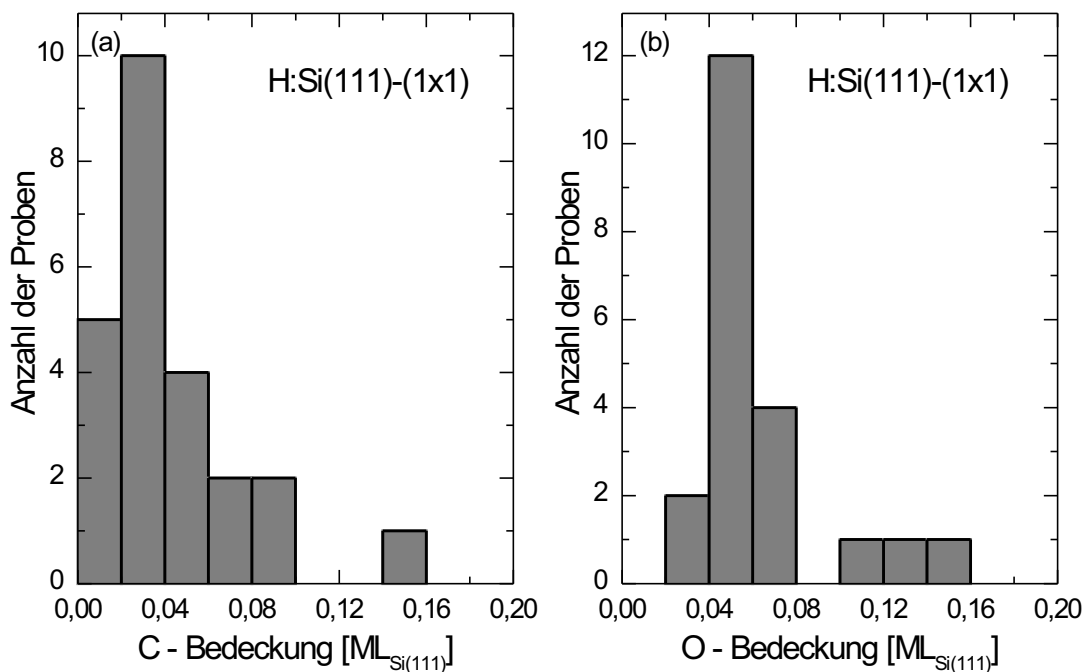


ABBILDUNG 4.3: Häufigkeitsverteilung der (a) Kohlenstoff- und (b) Sauerstoffkontaminationen auf dem H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat.

$0,06 \pm 0,01 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Auf die Wasserstoffpassivierung wird in den Abschnitten 4.1.3 und 4.2.2 eingegangen.

Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich, hat sich der Anteil des Kohlenstoffs auf der Oberfläche nach dem Heizen und dem Eintreten des Phasenübergangs [67] zur (7×7) -Überstruktur nur unwesentlich verringert. Der Sauerstoff scheint, innerhalb der Meßgenauigkeit von AES, die vom Signal/Rausch-Verhältnis von ca. 300:1 vorgegeben wird, vollständig von der Oberfläche desorbiert zu sein.

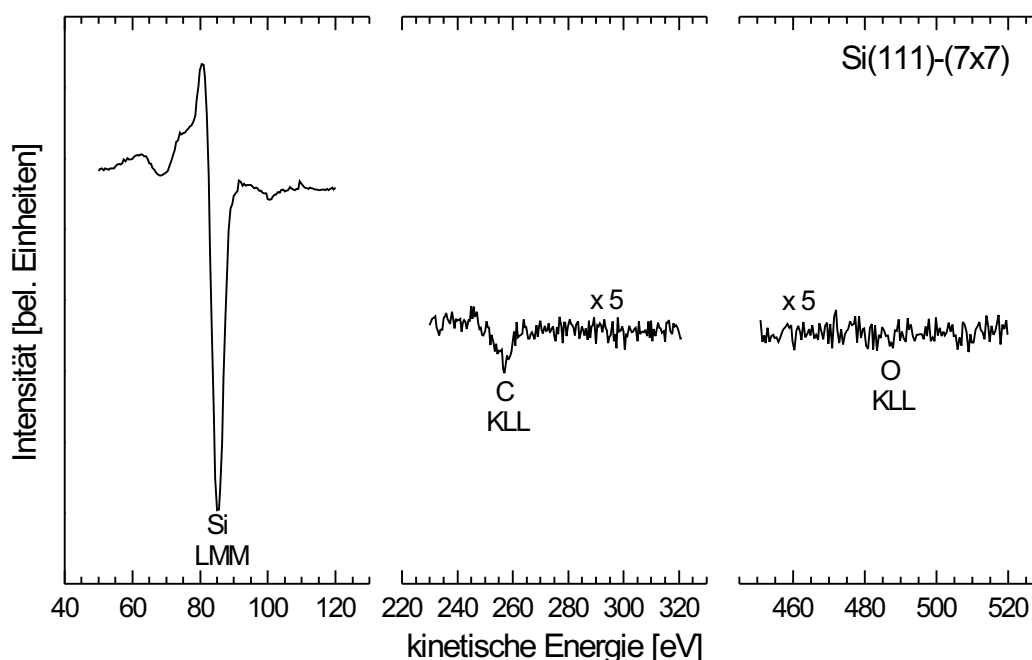


ABBILDUNG 4.4: Typisches AUGER-Spektrum einer (7×7) -rekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche, nach 600 s Heizen bei 1150 K. (Der energetische Versatz im Spektrum erklärt sich dadurch, daß es zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich war, AES im Fokuspunkt des CMAs durchzuführen. Die Intensität der Linien bleibt davon jedoch unbeeinträchtigt.)

Abbildung 4.5 zeigt die Verteilung der Kohlenstoffverunreinigungen auf der (7×7) -rekonstruierten Oberfläche. Es ergibt sich ein Mittelwert von $0,03 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Da Sauerstoff nach dem Heizen auf keiner Probe nachgewiesen werden konnte, wurde an dieser Stelle auf ein Histogramm verzichtet.

Diskussion

Vergleicht man die Ergebnisse z. B. mit den, in den Dissertationen von SCHMITS-DORF [47] und JANZEN [24] dargestellten, so liegt der Grad der Verunreinigungen der $\text{H:Si}(111)$ - (1×1) -Oberflächen in etwa in der gleichen Größenordnung. Allerdings wurden bei den hier durchgeführten Untersuchungen höhere C- als

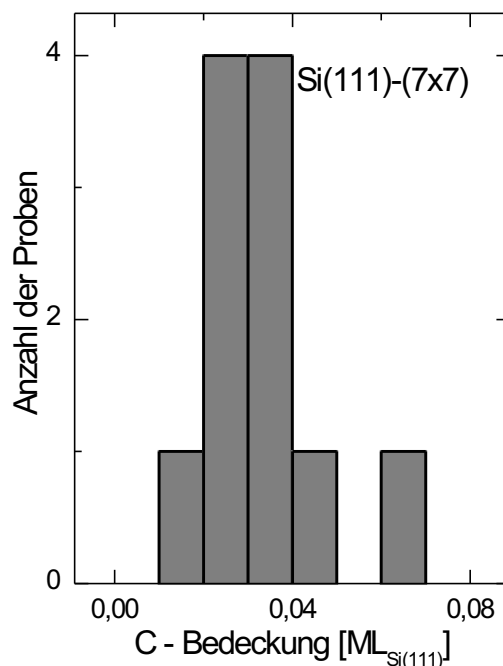


ABBILDUNG 4.5: Häufigkeitsverteilung der Kohlenstoffkontaminationen auf der Si(111)-(7 × 7)-Oberfläche.

O-Kontaminationen beobachtet, während es sich in den beiden oben genannten Arbeiten umgekehrt verhält.

Bei der (7 × 7)-Überstruktur wurde bei JANZEN und SCHMITSDORF eine Reduktion des Kohlenstoffanteils um ca. den Faktor 2 im Vergleich zur H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche beobachtet. Dies konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Eine mögliche Ursache könnte der Aufbau des Probenhalters sein. Für die in situ I/V-Messungen wurde die Vorder- von der Rückseite des Halters durch Marcor- und Al₂O₃-Keramiken abisoliert. Wahrscheinlich absorbieren diese Keramiken während der ex situ Probenpräparation Kohlenwasserstoffe, die dann beim Evakuieren im Transfersystem und während des Heizens wieder desorbieren und sich auf der Probe anlagern. Dies läßt sich nur vollständig vermeiden, indem ein Probenhalter ohne Keramiken verwendet wird. Sicherlich wäre auch ein verbessertes Transfersystem, wie z. B. bei DUMAS *et al.* [68] und CHABAL *et al.* [69] eingesetzt, wünschenswert. Dort wird das Transfersystem mittels einer Sorptionspumpe zunächst bis zu einem Druck von ca. 10⁻² hPa abgepumpt. Die maximalen Pumpraten liegen bei diesem Verfahren typischerweise bei ca. -4 hPa · min⁻¹.

Die thermische Desorption des Sauerstoffs ist bereits lange bekannt und wird bei einer alternativen Methode zur Präparation der (7 × 7)-Überstruktur angewandt (vgl. z. B. BULAVENKO *et al.* [70] oder VANDRÉ *et al.* [71]). Hierbei wird auf den Wafer thermisch oder naßchemisch eine Oxidschicht aufgebracht

und dann später in situ durch Heizen desorbiert. Da beim Aufbringen der Oxidschicht die Oberflächenkontaminationen im Oxid eingeschlossen werden und das Oxid beim Heizen desorbiert, desorbieren somit auch die Kontaminationen von der Oberfläche.

4.1.3 Vibronische Eigenschaften

Ergebnisse

In Abbildung 4.6 ist ein typisches Elektronenenergieverlustspektrum einer H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche dargestellt. Monochromatorwinkel θ_M und Probenwinkel θ_P wurden so gewählt, daß sowohl der Einfallswinkel θ_i als auch der Ausfallswinkel θ_f zur Normalen der Oberfläche 60° betragen (siehe schematische Darstellung in Abbildung 4.6). Die kinetische Energie E_P der Primärelektronen betrug 5 eV und die Halbwertsbreite der Instrumentfunktion 4,8 meV. Ein Vergleich mit Spektren anderer Arbeitsgruppen findet sich in Tabelle 4.1.

Der Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche $q_{||}$ beträgt für Verluste der Energie $\hbar\omega = 0,1$ eV [51]:

$$q_{||} = \frac{\sqrt{2m_e E_P}}{\hbar} \left| \sin \theta_i - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_P}} \sin \theta_f \right| = 0,1 \text{ nm}^{-1}. \quad (4.1)$$

Dies entspricht ca. einem Prozent der Ausdehnung der Oberflächen-BRILLOUIN-Zone in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung [80], so daß in guter Näherung davon ausgegangen werden kann, daß am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemessen wurde.

Diskussion

An der Existenz der Biege- ($\delta_{\text{Si-H}}$) und Streckschwingungen ($\nu_{\text{Si-H}}$) zwischen Wasserstoff und Silizium ist eindeutig zu erkennen, daß die Oberfläche - zumindest in Teilen - mit Wasserstoff terminiert wurde. Wie bei YE *et al.* [78] und BUONGIORNO NARDELLI *et al.* [81] gezeigt, ist diese Passivierung beim Transport durch die Raumluft stabil.

Ein Problem stellt sicherlich, wie schon in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 angedeutet, das Funktionsprinzip des Transfersystems dar. Das schnelle Abpumpen mit einer Drehschieberpumpe desorbiert teilweise den Wasserstoff und ersetzt ihn durch Kohlenwasserstoffe, die sich deutlich, anhand ihrer Biege- und Streckschwingungen im Spektrum nachweisen lassen [68]. Hingegen soll beim Pumpen mit einer Sorptionspumpe, nach Angaben von CHABAL *et al.* [69], der Wasserstoffverlust nur 3 % betragen.

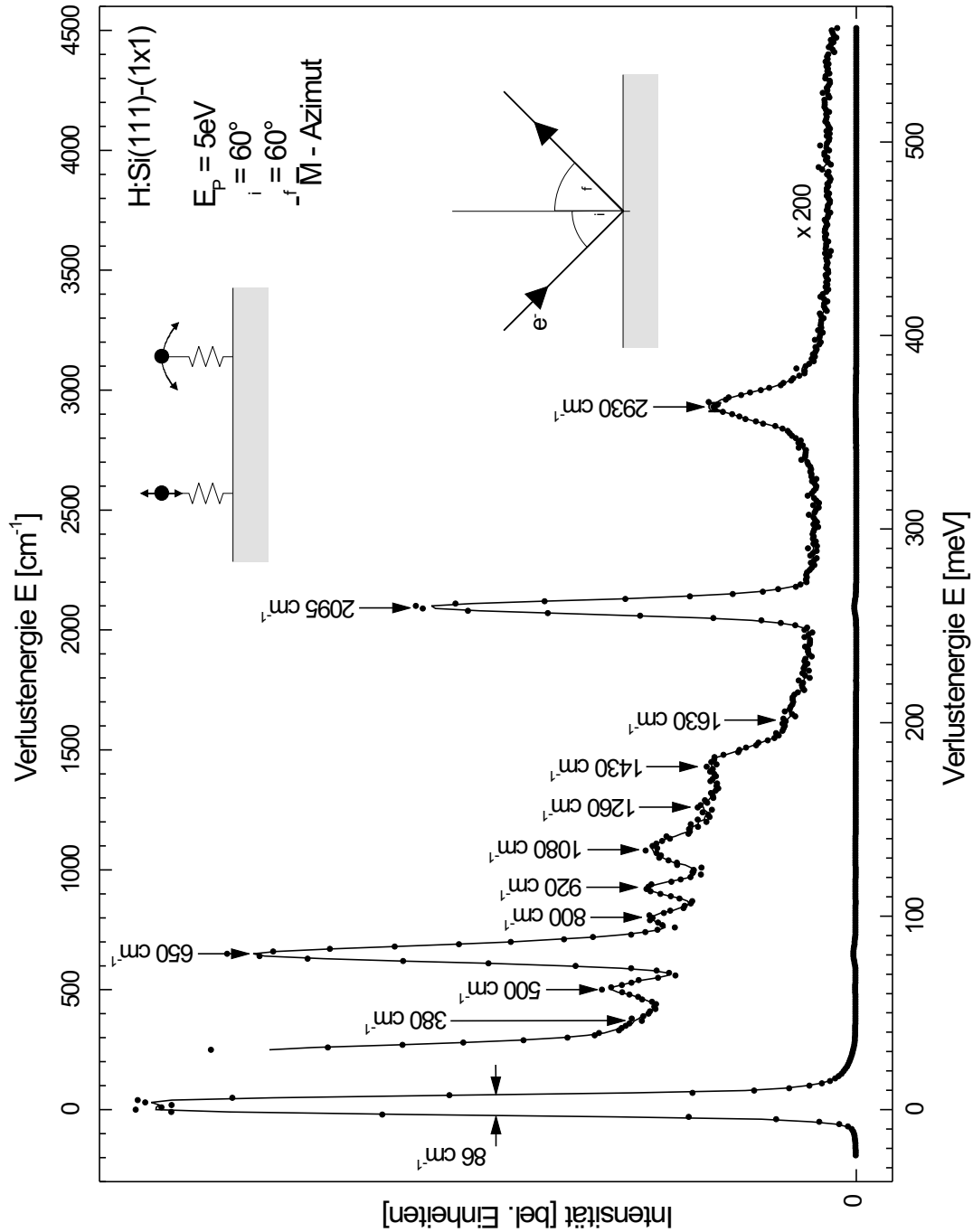


ABBILDUNG 4.6: Elektronenenergieverlustspektrum einer wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche unmittelbar nach dem Transfer in das UHV. Die kinetische Energie der Primärelektronen betrug 5 eV und die Halbwertsbreite der Instrumentfunktion 4,8 meV. Sowohl für den Einfallswinkel als auch den Ausfallswinkel wurden 60° gewählt. Ein Vergleich mit von anderen Arbeitsgruppen bereits durchgeführten Messungen findet sich in Tabelle 4.1. Die durchgezogene Linie in diesem und allen folgenden HREEL-, LEEL- und UP-Spektren stellt eine Glättung mittels der Methode des gleitenden Durchschnitts dar.

TABELLE 4.1: Mögliche Ursprünge für die vibronischen Verluste $\hbar\omega$ der H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche.

$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	Interpretation in der Literatur		
	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	Quelle	Schwingung
380	390	DUMAS <i>et al.</i> [72]	Volumenphonon
	380	MÖNCH [4]	$\delta_{\text{Si-O}}$
500	507	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	Substratphonon
	490	DUMAS <i>et al.</i> [72]	Volumen- o. Oberfl.-Phonon
	520	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	H-induzierte LUCAS-Mode
	460	SANDFORT <i>et al.</i> [75]	LUCAS-Mode
650	637	FROITZHEIM <i>et al.</i> [76]	$\delta_{\text{Si-H}}$
	631	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\delta_{\text{Si-H}}$
	636	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	$\delta_{\text{Si-H}}$
800	783	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{Si-O}}$, $\delta_{\text{Si-OH}}$ oder $\nu_{\text{Si-F}}$
	795	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	FERMI-Resonanz oder $\nu_{\text{Si-OH}}$
	810	DUMAS <i>et al.</i> [68]	$\nu_{\text{Si-F}}$ o. $\nu_{\text{Si-N}}$ für chemisorb. N
920	887	FROITZHEIM <i>et al.</i> [76]	SiH ₂ -Scherenschwingung
	900	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	SiH ₂ - o. SiH ₃ -Scherenschw.
	910	DUMAS <i>et al.</i> [68]	SiH ₂ -Scherenschwingung
1080	1110	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{Si-O-Si}}^{as}$
	1060	DUMAS <i>et al.</i> [68]	Sauerstoff-Schwingung
	1080	MÖNCH [4]	$\nu_{\text{Si-O}}^{as}$
1260	1250	GRABOWSKI <i>et al.</i> [77, 62]	$\delta_{-\text{CH}_{2,3}}$
1430	1450	GRABOWSKI <i>et al.</i> [62]	$\delta_{-\text{CH}_{2,3}}$
1630	1645	GRABOWSKI <i>et al.</i> [62]	$\delta_{\text{O-H}}$
2095	2088	FROITZHEIM <i>et al.</i> [76]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2085	YE <i>et al.</i> [78]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2082	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2085	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2085	JAKOB <i>et al.</i> [79]	$\nu_{\text{Si-H}}$
2930	2950	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{-\text{CH}_{2,3}}$
	2900	DUMAS <i>et al.</i> [68]	$\nu_{-\text{CH}_{2,3}}$

Gerade beim Vergleich der Intensitäten der Si-O- und Si-H-Schwingungen ist darauf zu achten, daß die Si-O-Schwingungen, wegen des deutlich höheren Dipolmoments, einen wesentlich größeren Anregungsquerschnitt für Dipolstreuung haben als die Si-H-Schwingungen. Daher dürfen die Intensitäten der Si-O-Verluste nicht überbewertet werden.

Die Auflösung der Spektren war im wesentlichen durch die Temperatur der Probe begrenzt. Es war nicht möglich, die Probe in der Analysekommer unterhalb von Zimmertemperatur zu kühlen. Die Halbwertsbreiten der Verluste nehmen mit abnehmender Temperatur stark ab [73, 69], da bei höheren Temperaturen leichter niederenergetische Volumenplasmonen angeregt werden können. Sowohl einfallende als auch ausfallende Elektronen können so zusätzliche Energieverluste durch Ein- oder Mehrfachanregungen von Volumenplasmonen erfahren. Die daraus resultierende Verbreiterung des quasielastischen Maximums und der Verluststrukturen wäre sicherlich mittels einer geeigneten Kühlung reduzierbar. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie [79] wurden bei tiefen Temperaturen bereits Halbwertsbreiten von $0,05\text{cm}^{-1}$ für $\nu_{\text{Si-H}}$ beobachtet, was auf sehr geringe intrinsische Halbwertsbreiten des Verlustes hindeutet.

Die Identifizierung des 800cm^{-1} -Verlustes als O-H-Biegeschwingung, wie z. B. bei STUHLMANN *et al.* [73] dargestellt, kann nicht bestätigt werden, da die z.g. Streckschwingung bei ca. $3600 - 3700\text{cm}^{-1}$ nicht beobachtet wird, obwohl diese - aufgrund der Ausrichtung senkrecht zur Oberfläche - einen größeren Anregungsquerschnitt für Dipolstreuung hat. Analoges gilt für die O-H-Biegeschwingung bei 1630cm^{-1} .

Das quasielastische Maximum, mit einer Halbwertsbreite von 86cm^{-1} , ist stark asymmetrisch und zu hohen Verlustenergien ca. um den Faktor 3 verbreitert. Dies kann nicht auf die RAYLEIGH-Mode [75] zurückgeführt werden, da es sich bei dieser Mode um ein akustisches Phonon handelt, das am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-BRILLOUIN-Zone eine verschwindende Energie besitzt. Analoges gilt für die S_6 - [75] und die S_8 -Mode [74]. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß

- der Nachweis geführt wurde, daß die Oberfläche auch nach dem Transport durch Raumluft und dem Transfer in das Ultrahochvakuum noch wasserstoffpassiviert ist und
- Kohlenwasserstoffe die Hauptkontaminationen der Oberfläche darstellen, die sich sicherlich noch mit besseren Transfermethoden und anderen Probenhaltern reduzieren lassen.

4.2 Eigenschaften der deponierten Filme

4.2.1 Wachstumscharakteristik

Um die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der deponierten Metallfilme zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die AUGER-Elektronenspektroskopie (AES), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt.

Ergebnisse

Es wurde das Wachstumsverhalten von Silber auf der wasserstoffterminierten Si(111)-(1 × 1)- und der (7 × 7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche, sowohl bei Zimmertemperatur als auch im Bereich tiefer Temperaturen¹, untersucht. Zusätzlich wurden noch einige Messungen zur Bestimmung der Wachstumscharakteristik von Aluminium auf Si(111)-(7 × 7)-Oberflächen durchgeführt. Um für Aluminium die gleiche Depositionsrate wie bei Silber zu erreichen, mußte eine um 300 K höhere Temperatur der Effusionszelle verwendet werden. Daher gestaltete sich das Verdampfen aus herkömmlichen thermischen Verdampferquellen recht schwierig, da der Druck im Rezipienten auf ca. 3 bis 7 · 10⁻⁹ hPa anstieg, und Al dazu tendiert, den Tiegel (pyrolytisches BN) zu benetzen. Diese Benetzung kann den Tiegel beim Abkühlen, aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium und Tiegelmateriale, zerstören (vgl. ROSS *et al.* [82]). Da diese Benetzung auch bei der verwendeten KNUDSEN-Zelle auftrat, wurde diese nicht wieder in Betrieb genommen, um eine Beschädigung zu vermeiden. Hier wäre sicherlich die Verwendung eines Elektronenstrahlverdampfers mit Stickstoff-Kühleinrichtung von Vorteil.

In Abbildung 4.7 sind AUGER-Spektren von bei tiefen Temperaturen auf H:Si(111)-(1 × 1)-Oberflächen deponierten Ag-Filmen dargestellt. Man erkennt deutlich den Anstieg der Intensität der Silber-MNN-Linien und den gleichzeitigen Abfall der Intensität der Silizium-LMM-Linie mit steigender Silber-Bedeckung der Oberfläche. Bei einer Bedeckung von ca. 42 ML_{Ag(111)} ist die Substrat-LMM-Linie nicht mehr detektierbar. Die Angaben über die Bedeckung sind in Monolagen ML_{Ag(111)} der [111]-Richtung der kubisch flächenzentrierten Phase von Silber, mit einem Ebenenabstand $d_{\text{Ag}(111)}$ von

$$d_{\text{Ag}(111)} = \frac{a_{\text{Ag}}}{\sqrt{3}} = \frac{409 \text{ pm}}{\sqrt{3}} = 236 \text{ pm}, \quad (4.2)$$

¹„Tiefe Temperaturen“ bezeichnet in dieser Arbeit den Temperaturbereich 220 ± 15 K. Alle bei dieser Temperatur deponierten Filme wurden im Anschluß langsam (ca. 6 h) bis zur Zimmertemperatur (ca. 300 K) angelassen. Dies wird im folgenden nicht mehr explizit erwähnt. Soweit nicht gesondert vermerkt, fanden alle Messungen bei Zimmertemperatur statt.

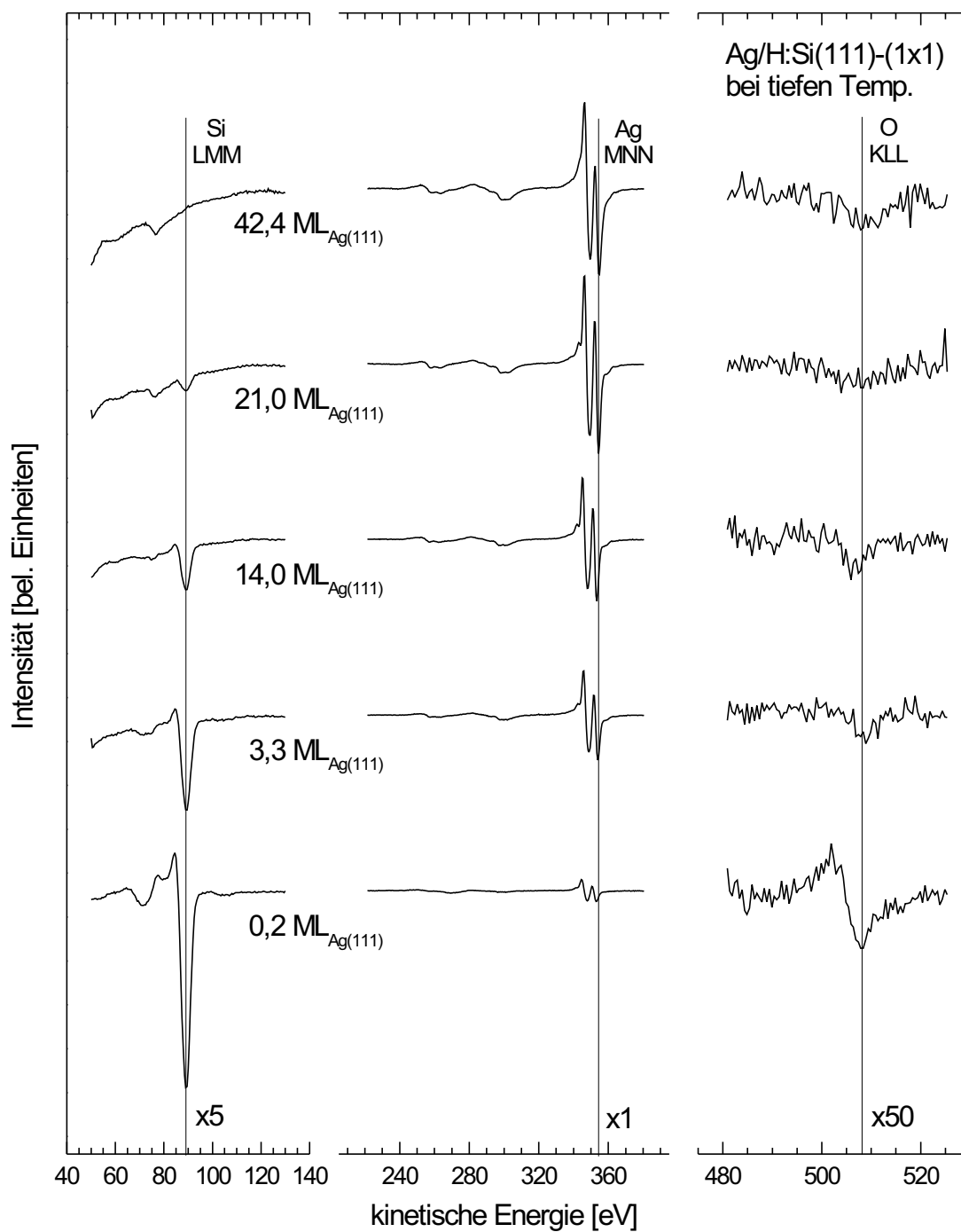


ABBILDUNG 4.7: AUGER-Spektren von $\text{H:Si}(111)-(1 \times 1)$ -Oberflächen nach der Deposition von Silber bei tiefen Temperaturen. Die Silbermenge ist in (111)-Monolagen von kfz-Silber angegeben.

angeben. Der Wert der Gitterkonstanten von Silber wurde EMSLEY [83] entnommen. Hierbei werden die Haftkoeffizienten von Silber auf der Goldbeschichtung des Schwingquarzes, von Silber auf Silizium, und bei der Homoepitaxie von Silber auf Silber als gleich angenommen. Die deponierte Silbermenge ergibt sich somit aus der Kalibration der Effusionszellen, der Temperatur des Verdampfers und der Zeit, für die die Verschußblende der Quelle geöffnet wird.

Aus der Abnahme der Intensität des Sauerstoff-Übergangs mit steigender Bedeckung kann geschlossen werden, daß die Anzahldichte der Sauerstoffatome an der Oberfläche abnimmt. Für die Kohlenstoffkomponente an der Oberfläche kann keine exakte Aussage getroffen werden, da die Kohlenstoff-KLL-Linie in den Bereich einer Flanke der Silber-MNN-Linien fällt. Durch Vergleich mit idealen Linieneformen [84] läßt sich jedoch feststellen, daß die Intensität der Kohlenstoff-KLL-Linie geringer ist als beim reinem Substrat, vor der Deposition des Silber-Films. Dies deutet auf eine Reduzierung der Kohlenstoffverunreinigungen an der Oberfläche, während der Deposition des Metallfilms, hin.

Abbildung 4.8 stellt die Entwicklung des Intensitätsverhältnisses von Silizium-LMM- (92 eV) und Silber-MNN-Linie (378 eV) für verschiedene Aufdampfbedingungen dar. Die Fehlerbalken in Abbildung 4.8 ergeben sich in Intensitätsrichtung aus dem Signal/Rausch-Verhältnis von AES (300:1) und in Bedeckungsrichtung, wie bei allen folgenden Abbildungen, aus einem konstanten Anteil von 0,1 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$, der die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Öffnungszeit der Verschußblende (ca. 2 s) berücksichtigt und einem zur Bedeckung proportionalen Anteil, der die Schwankung der Aufdampftrate und ggf. vorhandene Ungenauigkeiten der Kalibration der Effusionszellen ($\pm 10\%$) mit einbezieht. Durch das Signal-Rausch-Verhältnis ist auch die Auflösungsgrenze von AES festgelegt. Das minimal auflösbare Intensitätsverhältnis ist in der Abbildung durch eine horizontale Gerade gekennzeichnet. Alle Punkte die nicht mehr vom Rauschuntergrund zu separieren waren, wurden auf diesen Wert festgelegt. Folgende Feststellungen können getroffen werden:

- In der doppeltlogarithmischen Darstellung fällt zunächst auf, daß - mit Ausnahme der Punkte für die Deposition von Silber auf der $\text{H:Si}(111)-(1 \times 1)$ -Oberfläche bei tiefen Temperaturen - die Punkte recht gut auf einer Geraden liegen.
- Die Datenpunkte für die Deposition auf der (7×7) -rekonstruierten liegen, im Vergleich zur $\text{H:Si}(111)-(1 \times 1)$ -rekonstruierten Oberfläche, etwas zu höheren Silizium-Intensitäten hin verschoben.
- Die Datenpunkte für die Deposition auf die wasserstoffterminierte $\text{Si}(111)$ -Oberfläche bei tiefen Temperaturen liegen, im Vergleich zu den Punkten für die gleiche Oberfläche bei Zimmertemperatur, leicht nach unten verschoben

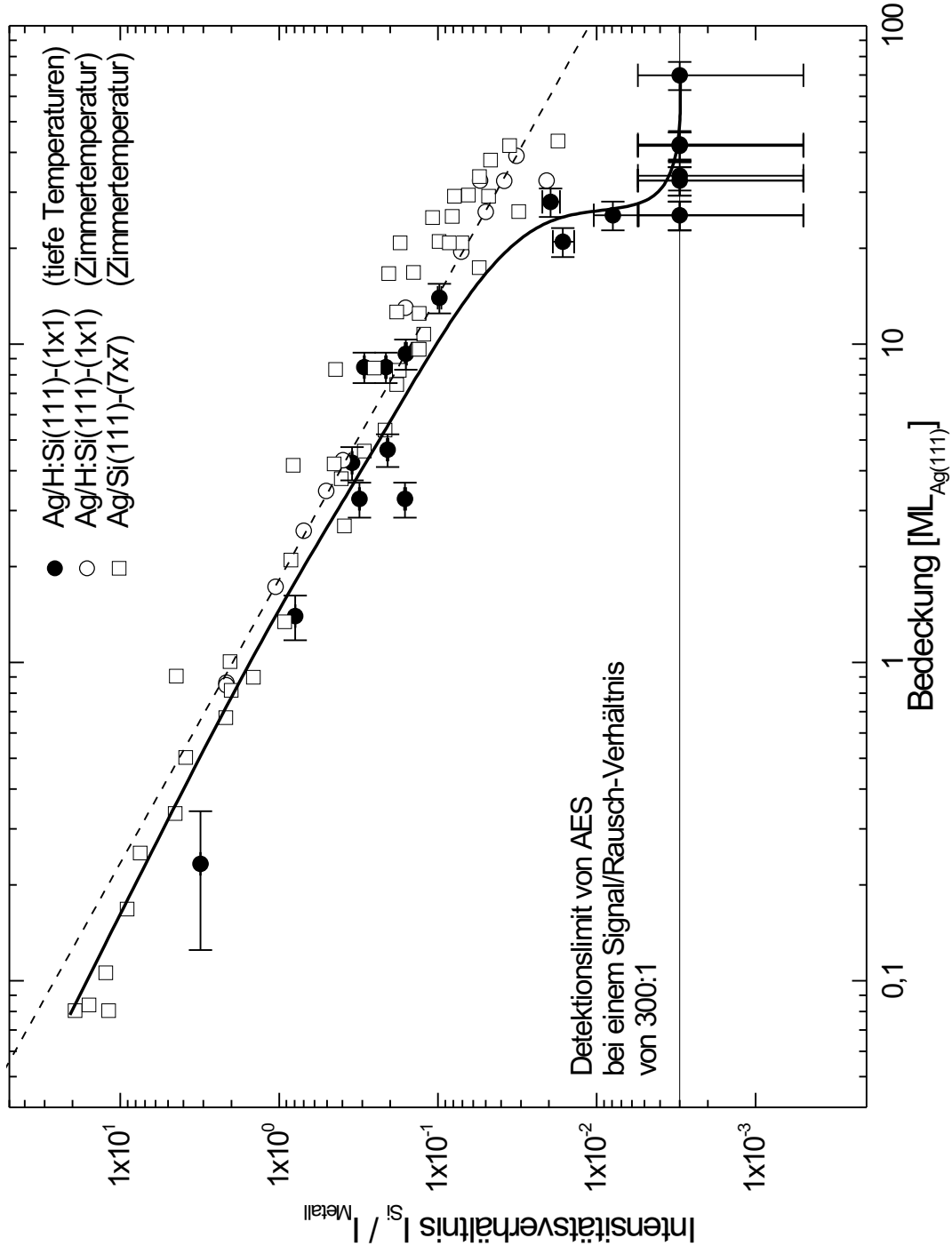


ABBILDUNG 4.8: Intensitätsverhältnis von Silizium-LMM- und Silber-MNN-AUGER-Linie in Abhängigkeit von der deponierten Silbermenge. Die Silbermenge ist in (111)-Monolagen von kfz-Silber angegeben. Die gestrichelte Ausgleichsgerade ist aus den Meßwerten für die Ag-Deposition auf H:Si(111)-(1 × 1)-Oberflächen bei Zimmertemperatur mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewonnen worden. Die durchgezogene Linie dient dazu, die Veränderung der Wachstumscharakteristik zwischen 20 und 30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$, der bei tiefen Temperaturen deponierten Filme, zu veranschaulichen. Die Fehlerbalken werden im Text erläutert.

und zeigen bei einer nominellen Bedeckung zwischen 20 und 30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ ein deutliches „Abknicken“ zu niedrigeren Silizium-Intensitäten hin.

Eine Diskussion der obigen Ergebnisse findet weiter unten in diesem Abschnitt statt. Abbildung 4.9 ist analog zu Abbildung 4.8 aufgebaut. Allerdings wurde auf die Fehlerbalken verzichtet und zusätzlich die Meßwerte für die Deposition von Aluminium bei Zimmertemperatur mit aufgenommen. Man erkennt, daß die Werte zu höheren Si-Intensitäten verschoben sind, allerdings nahezu parallel zu den Ag-Meßwerten bei Zimmertemperaturdeposition verlaufen. Würde man die Daten mit den AUGER-Sensitivitätsfaktoren korrigieren, um die verschiedenen Wirkungsquerschnitte der Metalle zu berücksichtigen, so würden beide Geraden nahezu aufeinander liegen. Dies deutet darauf hin, daß das Wachstumsverhalten von Silber und Aluminium auf der Si(111)-Oberfläche recht ähnlich ist.

Abbildung 4.10 stellt die Entwicklung der Intensitäten der Si-LMM-Linie und der Ag-MNN-Linie für verschiedene Bedeckungen einer (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Oberfläche dar. Alle Datenpunkte sind bei Zimmertemperatur gewonnen worden und auf die Intensität der Si-LMM-Struktur der z.g. unbedeckten (7×7) -Oberfläche normiert. Deutlich sind jeweils zwei Bereiche in den Kurven zu erkennen, in denen die Intensitäten linear vom Bedeckungsgrad abhängen. Der erste Bereich geht jeweils bis ca. $3 - 5 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ und der zweite erstreckt sich von dort zu höheren Bedeckungen hin. Die durchgezogenen Linien sind von Hand eingefügt und sollen diesen Trend verdeutlichen. Die Schnittpunkte der Geraden für die beiden Abschnitte sind jeweils durch die Angabe der jeweiligen Bedeckung gekennzeichnet. Eine Diskussion dieser Bereiche findet weiter unten statt.

LEED-Messungen am System Ag/Si(111)- (7×7) zeigten im Bereich kleiner Bedeckungen ($\leq 1 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$) noch schwach die Nebenreflexe der (7×7) -Oberfläche und recht deutlich die Si-Hauptreflexe. Silber-Reflexe waren nicht zu erkennen. Eine Erhöhung der Bedeckung führte zu einer Reduktion der Si-Reflexe, bis schließlich alle Reflexe verschwunden waren. Ag-Reflexe waren auch dann noch nicht zu beobachten. Erst bei wesentlich höheren Bedeckungen, z. B. $67 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$, wurden (111)-Reflexe von Silber ganz schwach sichtbar. Sie wiesen eine stark kreisbogenförmige Form auf und hatten einen Öffnungswinkel von ca. 30° . Die Intensität war allerdings so schwach, daß sie mit der verwendeten Digitalkamera nicht aufgenommen werden konnten. Ähnlich schwach waren auch die Reflexe bei der wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche, nach der Deposition des Films bei Zimmertemperatur.

Bei tiefen Temperaturen auf das wasserstoffterminierte Substrat deponierte Ag-Filme zeigten ein LEED-Bild mit wesentlich schärferen Ag(111)-Reflexen. Abbildung 4.11 zeigt das LEED-Bild einer ca. $34 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Schicht, die bei ca. 235 K auf H:Si(111)- (1×1) deponiert wurde. Deutlich sind, in den bei der Deposition von der Schattenblende verdeckten Bereichen (a) die (1×1) -Struktur von Si(111) und in den bedampften Bereichen (b) die (111)-Reflexe

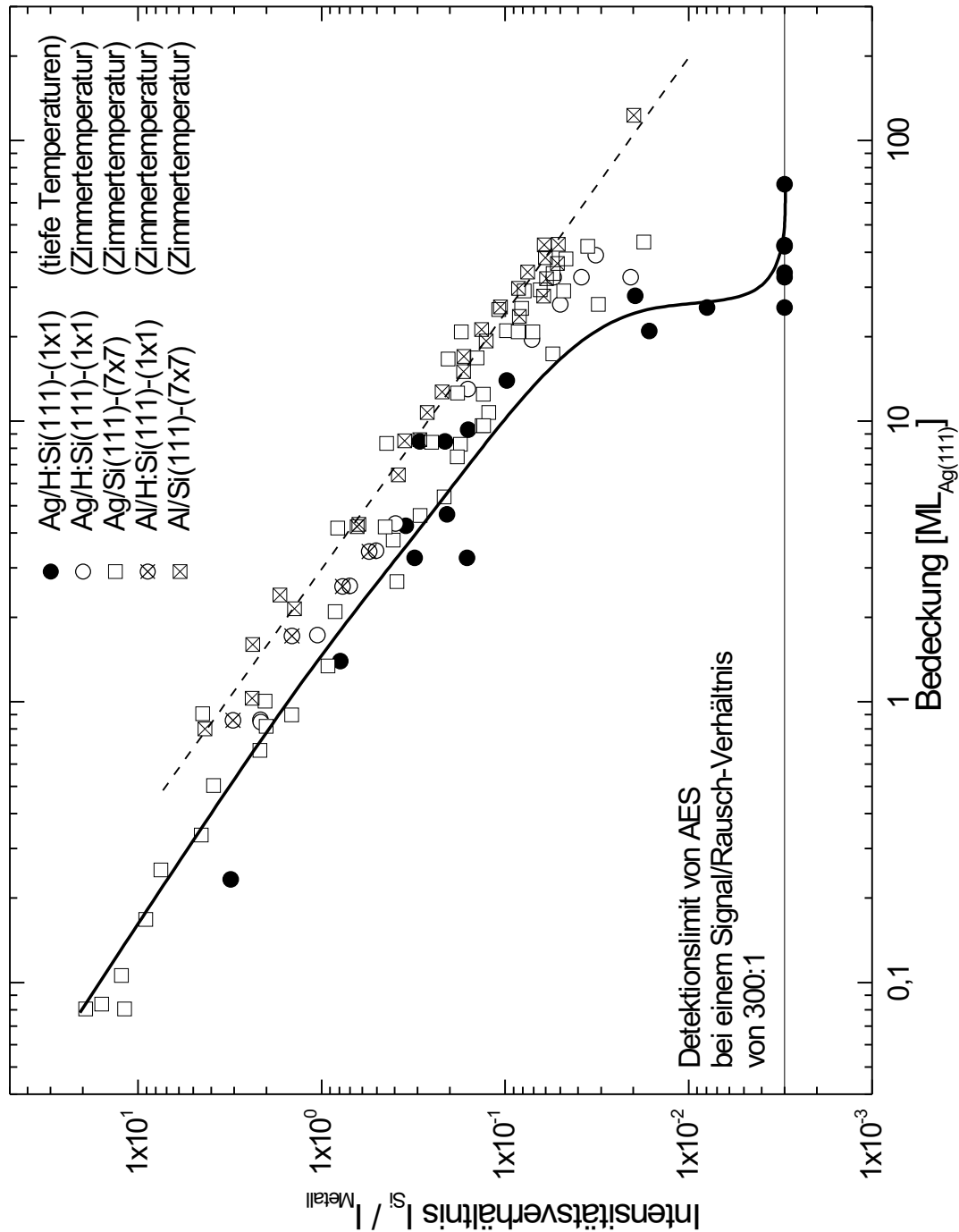


ABBILDUNG 4.9: Abbildung analog zu Abbildung 4.8. Zusätzlich wurden hier die Meßwerte für die Deposition von Aluminium bei Zimmertemperatur auf der H:Si(111)-(1 × 1)- bzw. der Si(111)-(7 × 7)-Oberfläche mit aufgenommen. Auf Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die gestrichelte Ausgleichsgerade ist aus den Meßwerten für die Al-Deposition auf Si(111)-(7 × 7)-Oberflächen bei Zimmertemperatur durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewonnen worden. Die durchgezogene Linie dient dazu, die Veränderung der Wachstumscharakteristik zwischen 20 und 30 $\text{ML}_{\text{Ag(111)}}$ der bei tiefen Temperaturen deponierten Filme, zu veranschaulichen.

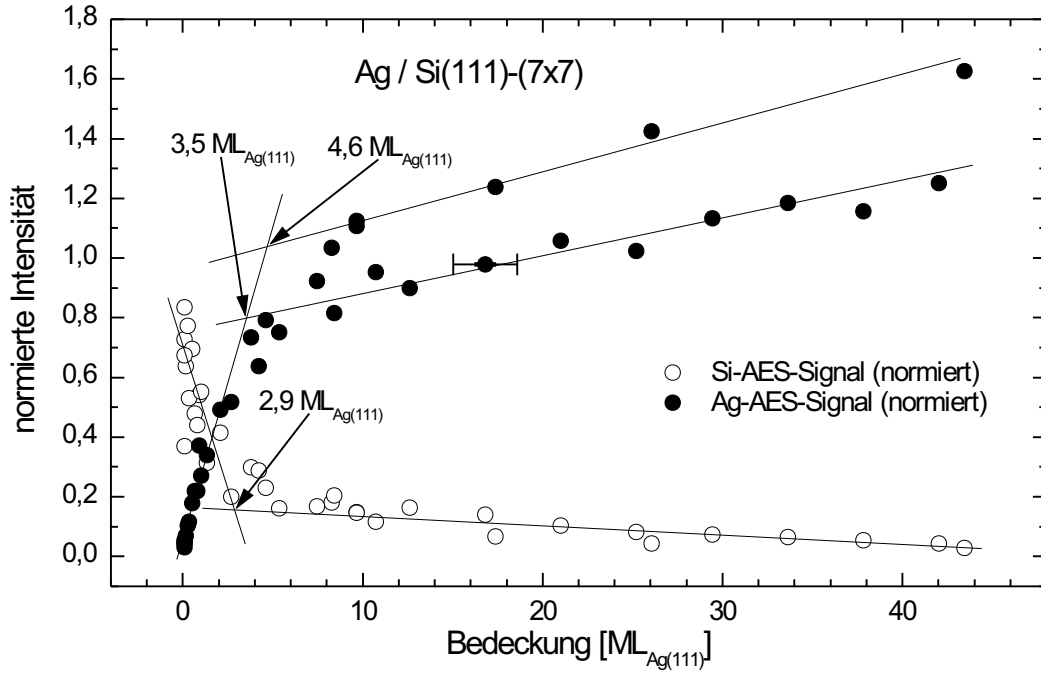


ABBILDUNG 4.10: Auf die Intensität des Si-LMM-Übergangs der zugehörigen reinen Si(111)- (7×7) -Oberfläche normierte Intensitäten der Si-LMM- (offene Kreise) und Ag-MNN-Linien (gefüllte Kreise), nach der Deposition von Silber bei Zimmertemperatur. Die durchgezogenen Geraden stellen manuelle Anpassungen an die experimentellen Ergebnisse dar. Auf die Bedeutung der Schnittpunkte der jeweiligen Geraden wird im Text eingegangen.

von Ag zu erkennen. (c) zeigt ein LEED-Bild der lateralen Grenze zwischen bedecktem und unbedecktem Bereich. Es sind beide Reflextypen zu erkennen. Die Ag(111)- und Si(111)-Reflexe sind azimuthal gleich orientiert. In (d) wurden die radialen Entfernungen der Reflexe vom (00)-Reflex in willkürlichen Längeneinheiten (LE) ausgemessen. Der inverse Quotient aus den mittleren Entfernungen $\left[\frac{\langle d_{\text{Si}} \rangle}{\langle d_{\text{Ag}} \rangle} \right]^{-1}$ entspricht recht gut dem Quotienten der Gitterkonstanten von Si und Ag, wie es aus der Beugungstheorie zu erwarten ist. Die Gitterkonstanten a sind EMSLEY [83] entnommen.

$$\left[\frac{\langle d_{\text{Si}} \rangle}{\langle d_{\text{Ag}} \rangle} \right]^{-1} = \left(\frac{1,88 \text{ LE}}{2,45 \text{ LE}} \right)^{-1} = 1,30 \quad (4.3)$$

$$\frac{a_{\text{Si}}}{a_{\text{Ag}}} = \frac{543 \text{ pm}}{409 \text{ pm}} = 1,33 \quad (4.4)$$

Dies ist sicherlich ein weiteres Indiz dafür, daß die Reflexe richtig interpretiert wurden. Die Silberreflexe erscheinen bogenförmig verbreitert. Bestimmt man den Winkel unter dem sie vom (00)-Reflex aus erscheinen, so erhält man einen mittleren Öffnungswinkel von $7,5^\circ$. Dies deutet darauf hin, daß die einzelnen Silberkristallite um bis zu ca. $3,75^\circ$ zur azimuthalen Orientierung des Si-Substrats fehlorientiert sind.

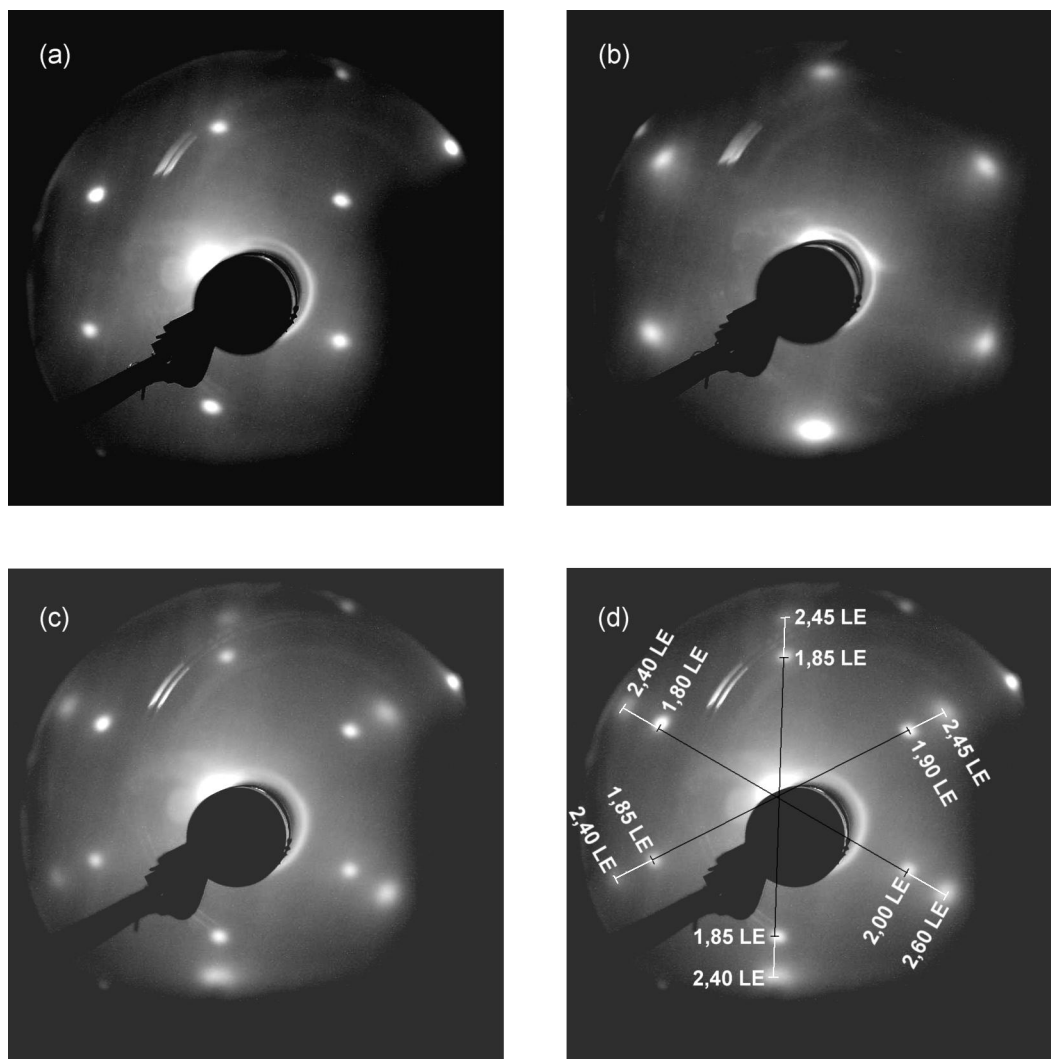


ABBILDUNG 4.11: LEED-Bilder einer wasserstoffterminierten Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche, auf die bei 235 K ca. 34 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ Silber deponiert wurden. (a) zeigt das Beugungsbild eines durch die Schattenblende beim Deponieren verdeckten Bereichs der Si-Oberfläche, (b) das Beugungsbild des deponierten Ag-Films und (c) das Beugungsbild der Grenze zwischen bedecktem und unbedecktem Bereich. (d) zeigt das LEED-Bild aus (c), allerdings wurden zusätzlich die Entfernungen der Reflexe vom (00)-Reflex in beliebigen Längeneinheiten (LE) ausgemessen. Die Energie der Primärelektronen betrug jeweils 125 eV.

Zusätzlich zu der in situ-Charakterisierung der Filmmorphologie mit Hilfe der AUGER-Elektronenspektroskopie, war es an ausgewählten Proben möglich, eine Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) durchzuführen. Abbildung 4.12 gibt eine Übersicht über die gewonnenen Resultate. (a) zeigt eine nominell $42\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicke Silberschicht, die bei Zimmertemperatur auf einer (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Oberfläche deponiert wurde. Deutlich ist ein System von einzelnen Inseln mit lateralen Ausdehnungen zwischen 50 und 300 nm zu erkennen, die eine ausgeprägte laterale Formanisotropie besitzen. Die meist länglichen Agglomerate scheinen nicht zu perkolieren. Ob diese Deutung tatsächlich der Realität entspricht, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, da der Kontrast nur durch die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen bestimmt wird und somit nicht unmittelbar eine Materialinformation abgebildet wird. Da die Eindringtiefe von 20 keV-Elektronen jedoch sehr groß ist, und auch die Sekundärelektronen aufgrund der hohen Energie eine große Ausdringtiefe besitzen konnten, kann der Kontrast auch durch tiefer gelegene Schichten hervorgerufen worden sein. Das Bild rechts unten stellt ein Histogramm der Graustufenverteilung dar und wurde mittels des Programms PICTURE PUBLISHER 7 der Firma MICROGRAFX erzeugt. Deutlich erkennt man zwei Maxima in der Verteilungskurve. Setzt man den Schwellwert (stilisierter Pfeil am unteren Rand) in das Minimum zwischen den beiden Maxima, so sind ca. 21,2% des Bildes dunkler als der Schwellwert und die restlichen 78,8% gleich hell oder heller. (b) zeigt eine nominell $34\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicke Silberschicht, die bei 215 K auf eine wasserstoffterminierte Oberfläche abgeschieden wurde. Die Schicht erscheint wesentlich glatter und zusammenhängender. Es existieren lediglich Löcher mit Radien zwischen 20 und 100 nm, die sich als dunkle Bereiche hervorheben. Die Zuordnung der Höheninformation zu den Graustufen ist erst im Zusammenhang mit den oben aufgeführten AES- und den weiter unten beschriebenen Ergebnissen der Rasterkraftmikroskopie sinnvoll. In (c) wurde eine ca. $64\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicke, bei tiefen Temperaturen deponierte, Ag/H:Si(111)- (1×1) -Schicht untersucht. Die Aufnahme scheint trotz guter Fokussierung sehr kontrastarm, was auf eine strukturell recht homogene und geschlossene Oberfläche des Silberfilms hindeutet.

Zum Ende der Arbeit bestand die Möglichkeit, zwei Ag/H:Si(111)- (1×1) -Proben mittels Rasterkraftmikroskopie zu untersuchen. Die Topographie dieser beiden Proben sind als graustufenkodierte Aufsichten in den Bildern (a) und (c) von Abbildung 4.13 und als stereographische Projektionen in den Bildern (b) und (d) dargestellt. Man erkennt deutlich den Unterschied in der Morphologie der beiden Proben. Während die in (a) und (c) gezeigte Probe, bei der ein $30\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicker Silber-Film bei Zimmertemperatur aufgebracht wurde, anisotrope Inseln aufweist, die erheblich in ihrer Größe variieren (zwischen ca. 30 und 500 nm), sind die Inseln bei der in (b) und (d) dargestellten Probe ($34\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ Silber bei 215 K) wesentlich homogener in ihrer Größenverteilung und Form. Die Inseln sind nahezu radialsymmetrisch. Die oberen Bilder erinnern an die SEM-Aufnahme in Abbil-

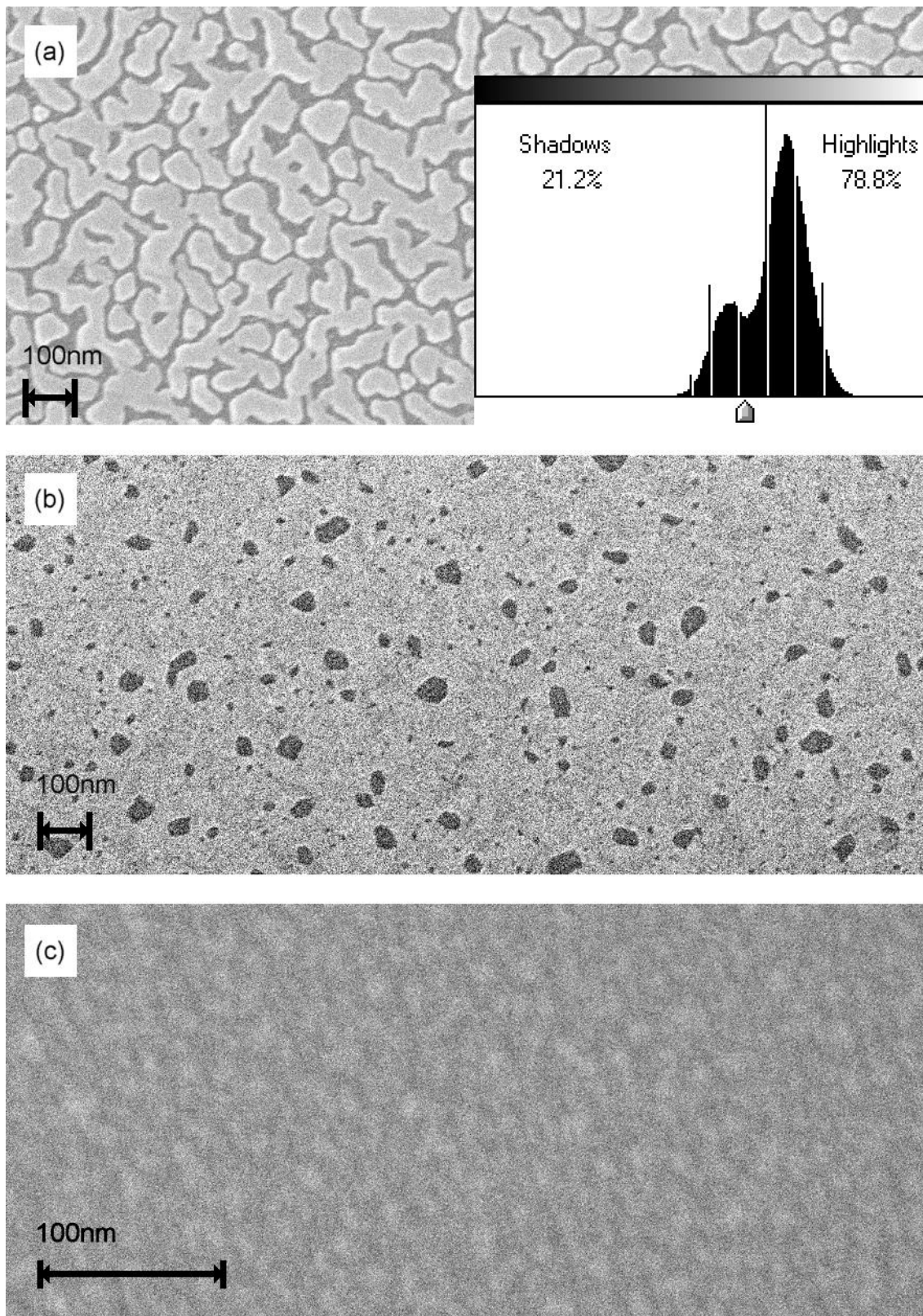


ABBILDUNG 4.12: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (a) einer nominell $42 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Ag-Schicht auf einem $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ -Substrat nach Zimmertemperaturdeposition, (b) einer nominell $34 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ hohen Ag-Schicht auf einer $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Oberfläche nach Deposition bei 215 K und nachfolgender Erwärmung auf Zimmertemperatur und (c) einer nominell $64 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Ag-Schicht auf einem $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Substrat nach Deposition bei 215 K und nachfolgendem Anlassen bei Zimmertemperatur. Auf das Histogramm in (a) wird im Text

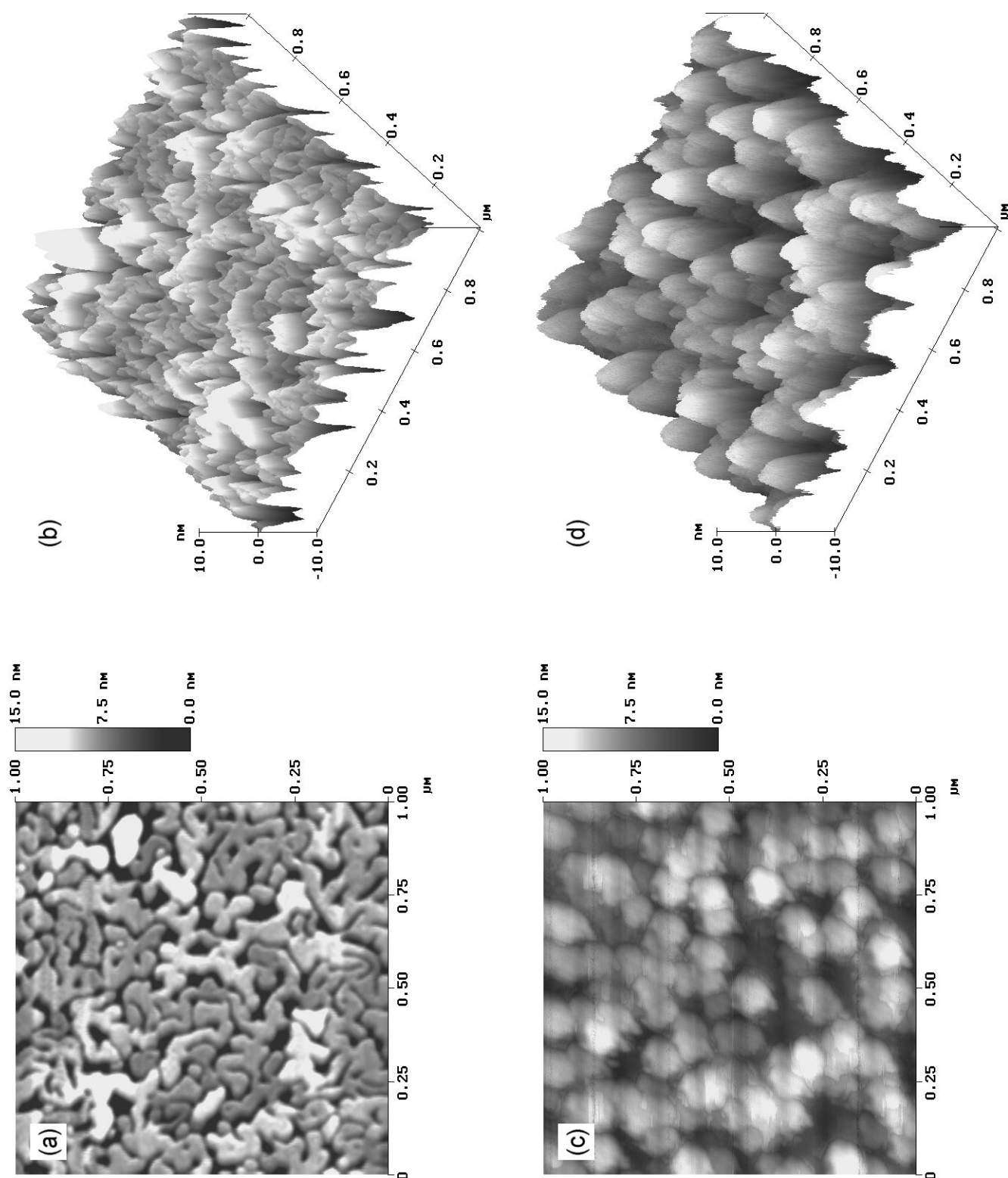


ABBILDUNG 4.13: Darstellung der Höheninformation in ebener Projektion (a) und stereographischer Projektion (b) einer nominell $30 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Silberschicht, die bei Zimmertemperatur aufgebracht wurde. Analog (c) und (d) für eine nominell $34 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ hohe Ag-Schicht, die bei 215 K aufgedampft und dann zu Zimmertemperatur hin angelassen wurde.

dung 4.12 (a), während die unteren Bilder mit dem SEM-Bild 4.12 (c) korrelieren. Die Topographien der beiden Proben sind jeweils in den Querschnittsanalysen

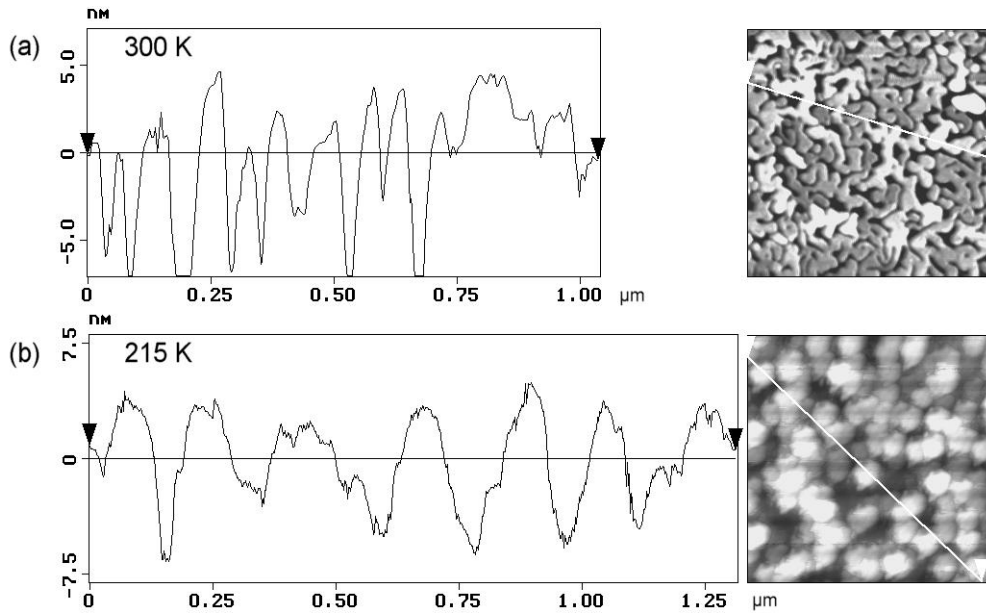


ABBILDUNG 4.14: Querschnittsanalysen (a) und (b) der in Abbildung 4.13 (a) bzw. (c) dargestellten Proben. Deutlich zu erkennen ist, daß bei der bei Zimmertemperatur aufgedampften Probe, die Höhenminima bis auf das Substrat reichen. Dies wird im Text näher erläutert.

der Abbildung 4.14 und den Höhenanalysen der Abbildung 4.15 dargestellt. Die vollständigen Bildschirmkopien befinden sich in Anhang C.

In den Höhenprofilen der Abbildung 4.14 ist die Querschnittsebene jeweils durch eine weiße Linie in der Probenaufsicht angedeutet. Es wurde versucht, einen möglichst repräsentativen Querschnitt zu finden, der aber auch extreme Höheninformationen beinhaltet. In den Querschnittsdiagrammen stellt die horizontale Mittellinie den arithmetischen Mittelwert der Höheninformation dar. Setzt man wieder gleiche Haftkoeffizienten für Silber auf allen Materialien voraus, sollte diese Linie bei reinem FRANK-VAN-DER-MERWE-Wachstum die ebene Oberfläche darstellen. Die Höhenskalen sind daher so normiert, daß die untere Linie jeweils die Lage der Substrat/Metall-Grenzfläche wiedergeben sollte. Man erkennt hier einen Unterschied zwischen den beiden Wachstumsmodi. Bei der Zimmertemperaturdeposition in Abbildung (a) reichen die Vertiefungen der Schicht bis an die ideale Lage des Substrats. Bei der bei tiefen Temperaturen deponierten Schicht (b) ist dies nicht der Fall. Diese Ergebnisse werden weiter unten diskutiert.

Sowohl die mittlere quadratische Abweichung der Höhe vom Mittelwert (Δh_{RMS}) als auch die maximale lineare Abweichung vom Mittelwert (Δh_{max}) (vgl. Tabelle 4.2) sind bei der bei Zimmertemperatur deponierten Schicht sowohl absolut als auch relativ höher als bei dem bei tiefen Temperaturen aufgetragenen

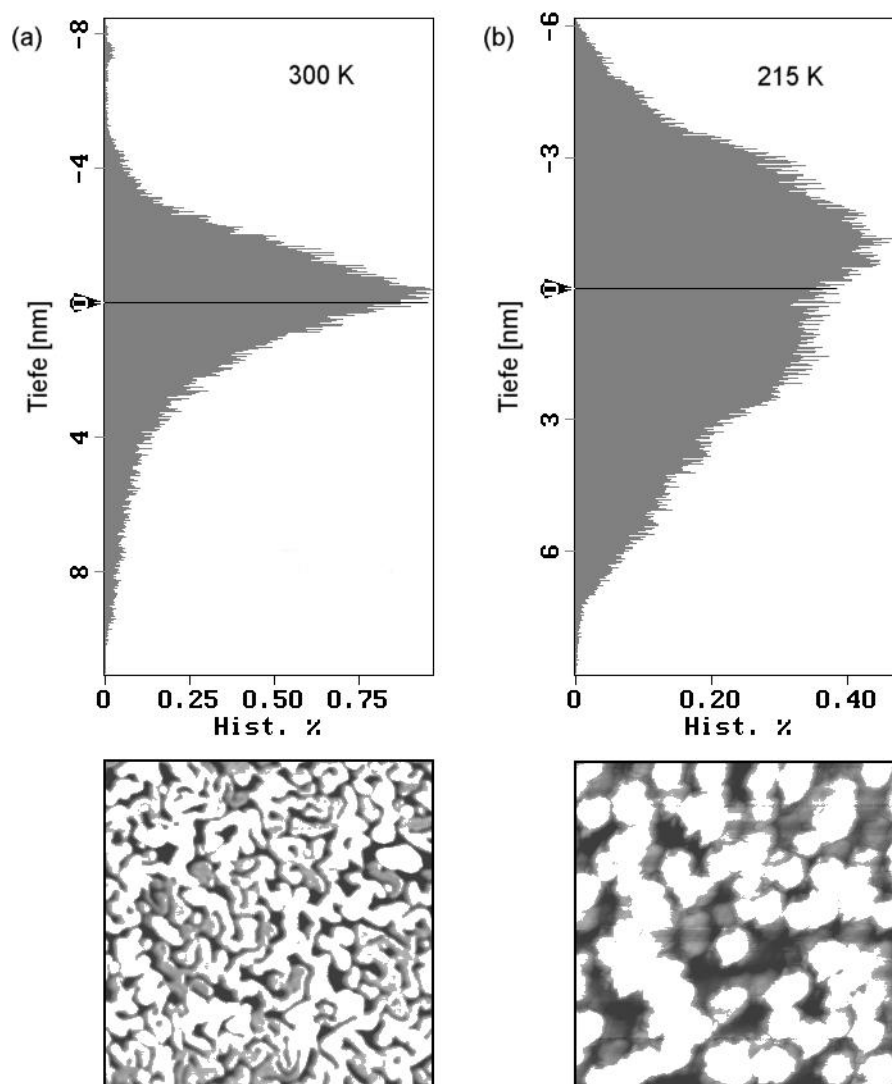


ABBILDUNG 4.15: Analyse der Höhenverteilung (a) und (b) der in Abbildung 4.13 (a) bzw. (c) dargestellten Proben. Man erkennt, daß das Höhenprofil von (b) wesentlich breiter ist und zu größeren Tiefen hin erhöht erscheint. Zu beachten ist, daß in dieser Darstellung nicht wie in den Abbildungen 4.13 und 4.14 die „Höhe“ sondern die „Tiefe“ der Datenpunkte dargestellt ist. Daher sind hier die Vorzeichen genau entgegengesetzt zu denen in Abbildungen 4.13 und 4.14.

Film. Dies zeigt, daß mit zunehmender Temperatur die Rauheit der Oberfläche ansteigt.

In Abbildung 4.15 ist die Tiefenverteilung für beide Proben in Form eines Histogramms dargestellt. Man erkennt, daß die Halbwertsbreite der Verteilung bei Zimmertemperatur schmäler ist als derjenigen bei tiefen Temperaturen. Während die Form der Verteilung bei Zimmertemperatur an eine GAUSS'sche Normalverteilungskurve erinnert, weist die Tieftemperaturprobe zwei Maxima auf. Bei der

TABELLE 4.2: Beobachtete Rauigkeiten der in Abbildung 4.14 dargestellten Filme.

	Probe aus (a) (Zimmertemp.)	Probe aus (b) (tiefe Temp.)
Mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert der Höhe (Δh_{RMS})	3,405 nm	2,807 nm
Maximale lineare Abweichung vom Mittelwert der Höhe (Δh_{max})	15,866 nm	11,922 nm

Zimmertemperaturprobe fällt das Maximum nahezu mit dem Mittelwert der Tiefenverteilung recht gut zusammen, während der Mittelwert der Tiefenverteilung für den bei tiefen Temperaturen deponierten Film, zwischen den beiden Maxima liegt. Auffällig ist, daß die Verteilung für Zimmertemperaturdeposition schnell mit zunehmender Tiefe abnimmt. Hingegen fällt die Verteilung für tiefe Temperaturen wesentlich langsamer ab. Der Schwerpunkt der Verteilung liegt bei der Zimmertemperatur-Kurve absolut höher als bei der Tieftemperatur-Kurve, obwohl die Zimmertemperatur-Schicht dünner ist. Zur Verdeutlichung der Tiefenverteilung sind in den Aufsichten die Bereiche, die oberhalb des arithmetischen Mittels der Tiefenverteilung liegen, weiß dargestellt.

Interpretation der Ergebnisse

Die in Abbildung 4.7 gezeigte Abnahme der Kohlenstoff- und Sauerstoffkontamination beim Wachstum der Filme kann zwei Ursachen haben. Entweder die Kontaminationen werden an der Grenzfläche zwischen Substrat und Metall „vergraben“ und sind aufgrund der Abschwächung der AUGER-Elektronen nicht mehr zu detektieren, oder die Verunreinigungen desorbieren während der Adsorption von Silber. Auszuschließen ist, daß die Verunreinigungen auf dem abgeschiedenen Film „aufschwimmen“, da sie dann weiterhin mit AES detektierbar wären. Eine genauere Klärung wäre nur mit Methoden wie der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) möglich, die jedoch nicht zur Verfügung standen.

Zunächst sollen die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der wasserstoffterminierten Oberfläche diskutiert werden. Das Verschwinden der Si-LMM-Linie im $42 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ -Spektrum deutet auf eine starke Veränderung der morphologischen Eigenschaften des Films hin. Betrachtet man Abbildung 4.8, so findet im Bereich zwischen $20 - 30 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ ein Abweichen vom linearen Zusammenhang in der doppeltlogarithmischen Darstellung zu geringeren Si-Intensitäten, für die bei tiefen Temperaturen deponierten $\text{Ag}/\text{H}:\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -

Filme, statt. Dieses „Abknicken“ kann nicht mit der insgesamt zunehmenden Dicke des Films zusammenhängen, da der Verlauf in der doppeltlogarithmischen Darstellung dann weiterhin linear wäre. Würde FRANK-VAN-DER-MERWE-Wachstum vorliegen, so wären schon bei einer nominellen Bedeckung von ca. 5 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ praktisch keine Substrat-AUGER-Elektronen mit einer Energie von ca. 92 eV detektierbar. Die Ausdringtiefe für diese Elektronen beträgt in etwa 0,45 nm (vgl. Tabelle A.5). Daher müssen Bereiche der Probe existieren, bei denen bis zu dieser nominellen Bedeckung von 20 – 30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$, entweder die Substratatome gar nicht durch Ag-Atome verdeckt sind oder zumindest die Bedeckung nur einige $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ beträgt. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Rastersondenverfahren, in denen die relativ raue Struktur der Filme, besonders bei Zimmertemperatur, gut zu erkennen ist.

Der Unterschied zwischen den bei Zimmertemperatur und den bei tiefen Temperaturen deponierten und danach bei Zimmertemperatur angelassenen Filmen scheint darin zu bestehen, daß letztere ab ca. 20 – 30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ Koaleszenz der Inseln zeigen. Dies deckt sich mit den Oberflächenwiderstandsmessungen von GERGEN *et al.* [85], die bei einer nominellen Schichtdicke von ca. 5,5 nm ($\hat{=}$ 24 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$) eine sprunghafte Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit, für bei 130 K deponierte und bei Zimmertemperatur angelassene Ag/H:Si(111)-(1 \times 1)-Filme, beobachten.

Initiale Nukleationsplätze auf der wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche sind nicht abgesättigte Si(111)-Bindungen an der Oberfläche. BUTCHER *et al.* [86] zeigten mittels Rastertunnelmikroskopie, daß die Dichte nicht-gesättigter sp^3 -artiger Si-Bindungen linear mit der Anzahl an Nukleationsplätzen zusammenhängt. Ähnliche Argumentationen finden sich auch bei SAKURAI *et al.* [87] und SUMITOMO *et al.* [88], wo die Oberflächenbeweglichkeit mittels Rastertunnelmikroskopie bzw. die Substrat-Oberflächenenergie mittels Streuung niederenergetischer Elektronen untersucht wurde.

Mit Hilfe resonanter nuklearer Reaktionsanalyse (RNRA) konnten FUKUTANI *et al.* [89] anhand der Reaktion $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nachweisen, daß sich bei einer Temperatur von 110 K der Wasserstoff sowohl an der Grenzfläche zwischen Ag und Si(111) als auch an der Ag-Oberfläche befindet. Hierbei wächst der Film relativ glatt auf. Im Gegensatz dazu bilden sich bei einer Temperatur von 360 K Inseln, und der Wasserstoff wird nur zwischen den Inseln auf dem Si-Substrat angelagert. Diese Ergebnisse decken sich mit der Beobachtung, daß die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen, bei tiefen Temperaturen auf dem wasserstoffterminierten Substrat deponierten Filme wesentlich glatter erscheinen als bei Zimmertemperatur deponierte Filme.

Von ZHANG *et al.* [90] wurde mittels Rasterelektronen- und Rastertunnelmikroskopie beobachtet, daß bei ca. 520 K deponierte Ag/H:Si(111)-(1 \times 1)-Filme facettenreiche, aber isolierte Inseln bilden, während bei Zimmertemperatur depo-

nierte Filme kaum facettiert sind, dafür aber ein perkolierendes Netzwerk bilden. Die Extrapolation dieses Trends zu tiefen Temperaturen hin ist im Einklang mit der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtung, daß mit abnehmender Temperatur die für eine Koaleszenz nötige Schichtdicke abnimmt und die Inseln zunehmend hemisphärenartig - also ideal facettenfrei - werden.

Bei der Homoepitaxie von Ag auf Ag(110) wurde von DE GIORGI *et al.* [91] beobachtet, daß im Temperaturbereich zwischen 140 – 210 K die laterale Formanisotropie der Inseln mit steigender Temperatur zunimmt. Auch in der hier vorliegenden Arbeit zeigen die Inseln bei höheren Temperaturen eine ausgeprägtere Anisotropie. Dies ist wiederum ein Indiz für das SK-Wachstum, da nachdem sich die Benetzungsschicht ausgebildet hat, die Wachstumsbedingungen denen der Homoepitaxie von Silber ähneln.

Deposition bei tiefen Temperaturen und nachfolgendes Anlassen scheint im direkten Vergleich zur unmittelbaren Deposition bei der Anlaßtemperatur, zu glatteren Filmen zu führen. Ähnliche Beobachtungen finden sich sowohl in den RHEED-, XRD- und SEM-Untersuchungen von NAIK *et al.* [92] und den AFM-Untersuchungen von GERGEN *et al.* [85] für das System Ag/H:Si(100)-(1 × 1) als auch in den STM-Messungen von OHBA *et al.* [93] für Ag/H:Si(100)-(2 × 1).

Die LEED-Bilder zeigen eindeutig die epitaxiale Orientierung der einzelnen Kristallite, d. h. daß Ag in hexagonaler Symmetrie, parallel zur Substratorientierung, aufwächst. Die maximale azimuthale Fehlordnung von $\pm 3,75^\circ$ deckt sich mit den Daten von ZHANG *et al.* [90], NAIK *et al.* [92] sowie NAITOH *et al.* [94, 95] für das System Ag/H:Si(111)-(1 × 1) und den Ergebnissen von SPIEGEL [96], MORESCO *et al.* [97] und SCHMITS DORF [98] für das System Ag/Si(111)-(7 × 7). Aus Abbildung 4.11 ist zu erkennen, daß die Silberschicht mit ihrer eigenen Gitterkonstante im Verhältnis 3:4 zur Gitterkonstante von Silizium aufwächst.

Die physikalische Bedeutung der „Löcher“ in der SEM-Aufnahme (b) der Abbildung 4.12, kann mit den vorliegenden Meßmethoden nicht abschließend geklärt werden. Möglich wäre eine erhöhte Oberflächenkontamination an diesen Stellen, die die Nukleation des Films dort behindert. Nähere Informationen könnten hier orts aufgelöste AUGER-Messungen geben.

Für die (7 × 7)-Oberfläche ist bekannt, daß die primäre Nukleationsstelle die stapelfehlerbehaftete Halbmasche der (7 × 7)-Oberfläche ist. Diese, bis zu einer Bedeckung von 0,1 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ auftretende Asymmetrie wird durch einen anisotropen Hopping-Transport von Ag-Atomen aus den Halbmaschen ohne, in Halbmaschen mit Stapelfehler gefördert [99, 66]. Die Ecklöcher und Dimere der Halbmaschen werden dabei zunächst nicht besetzt [100].

Die Auswertung der AUGER-Spektren der (7×7) -Oberfläche in Abbildung 4.10 zeigt, analog zu z. B. VAN LOENEN *et al.* [101], LE LAY [102] und VENABLES *et al.* [103], daß Silber auch auf dieser Oberfläche im STRANSKI-KRASTANOV-Modus aufwächst. Bis zu einer Bedeckung von ca. $3,7 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ wächst lagenweise die Benetzungsschicht. Dies stellt sich in einem steilen Anstieg des Adsorbat- und einem steilen Abfall des Substratsignals dar. Nach der Nukleation der dreidimensionalen Inseln auf der Benetzungsschicht wird das Substratsignal nur noch schwach zusätzlich gedämpft, und der Beitrag des Silbersignals steigt nur noch langsam an. Dies korreliert mit den Bereichen geringer positiver (Silber-Signal) bzw. negativer (Silizium-Signal) Steigung in Abbildung 4.10 [88]. SCHMITSDORF [98], GAVIOLI *et al.* [104], MORESCO *et al.* [97], VAN LOENEN *et al.* [101] und LE LAY [102] beobachten ein ähnliches Verhalten für die (7×7) -rekonstruierte Oberfläche, mit einer Benetzungsschichtdicke zwischen 0,5 und 2 ML.

MEYER *et al.* [100] beobachteten mittels Beugung niederenergetischer Elektronen und Rastertunnelmikroskopie bis $3,6 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ Lagen-Wachstum und danach das Wachstum von Inseln mit ca. $\pm 3 - 4^\circ$ Fehlorientierung. Nach einem Anlassen für 10 h bei 300 K zeigte sich eine deutliche Reduzierung der Rauheit. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmte Wert von $3,7 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ stimmt fast mit dem von MEYER *et al.* mittels Rastertunnelmikroskopie ermittelten Wert von ca. $3,6 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ überein, liegt jedoch wesentlich höher als die mittels AES erhaltenen Werte der oben genannten Referenzen.

Zu den ex situ-Meßmethoden ist anzumerken, daß nicht auszuschließen ist, daß sich die Morphologie der Filme beim Transport durch die Umgebungsluft verändert. So ändern z. B. Pd-Nanopartikel bei Exposition mit Sauerstoff leicht ihre Form [105]. Dieses Verhalten wird von SHI [106] theoretisch beschrieben, indem der Einfluß der chemischen Umgebung auf die Kristallitform im Rahmen eines statistischen Modells berechnet wird.

Wie schon kurz erwähnt, ist bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zusätzliche Vorsicht bei der Interpretation der Bilder geboten, da nur die Sekundärelektronenemission dargestellt wird. Daher sind die Graustufen nicht unmittelbar mit Höhen- oder Bedeckungsinformationen gleichzusetzen. Bei den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen ist zu beachten, daß die dargestellten Daten, nicht die reale Höheninformation, sondern die Faltung der Höhenfunktion mit der Spitzenform wiedergeben. Qualitativ macht dies sicherlich keinen großen Unterschied. Bei einer quantitativen Auswertung müßte dies allerdings berücksichtigt werden.

Die $\text{Ag:Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Oberfläche konnte zwar, nach dem z. B. bei SCHMITSDORF [98], HORIO *et al.* [107], HORIOKA *et al.* [108] oder SPIEGEL [96]

beschriebenen Verfahren, erzeugt werden, allerdings war eine systematische Untersuchung dieser Oberfläche aus Zeitgründen nicht mehr durchführbar.

Im folgenden sind die wichtigsten strukturellen und morphologischen Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

- Die Silberfilme wachsen in allen untersuchten Temperaturbereichen, sowohl auf H:Si(111)-(1 × 1)- als auch Si(111)-(7 × 7)-Oberflächen, im STRANSKI-KRASTANOV-Modus auf.
- Die Rekonstruktion bzw. Terminierung der Si(111)-Oberfläche scheint, bei der Deposition der Filme bei Zimmertemperatur keinen nennenswerten Einfluß auf die Morphologie der Silber-Filme zu haben, wie sowohl die AFM- und SEM-Untersuchungen als auch die AES-Intensitätsverhältnisse zeigen.
- Eine epitaxiale Struktur der Filme nach der Zimmertemperaturdeposition, sowohl auf der (7 × 7)-rekonstruierten Oberfläche als auch auf der wasserstoffpassivierten (1 × 1)-Oberfläche ist nicht vorhanden. Silber-Reflexe konnten in den LEED-Bilder nicht beobachtet werden.
- Im Gegensatz hierzu, sind nach der Deposition bei ca. 210 K und anschließendem Anlassen der Filme bei Zimmertemperatur auf der wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche Ag(111)-Kristallite vorhanden, die im Mittel die gleiche azimutale Orientierung wie das Substrat haben. Die maximale Fehlorientierung der Kristallite relativ zum Substrat beträgt $\pm 3,75$ Prozent.
- Die Deposition der Filme bei tiefen Temperaturen führt bei wasserstoffterminierten Substraten bei ca. $20 - 30 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ zu einem Zusammenwachsen der Inseln. Ob diese Koaleszenz schon bei der Abscheidung des Films stattfindet oder erst während der Ausheilphase, konnte - da die Kühlung nur in der Präparationskammer zur Verfügung stand - nicht näher untersucht werden.
- Die Höhe der Benetzungsschicht konnte für das System Ag/Si(111)-(7 × 7) zu ca. $3,7 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ bestimmt werden.
- Ob beim wasserstoffterminierten Substrat der Wasserstoff an der Grenzfläche erhalten bleibt, kann nicht abschließend geklärt werden. Die Film-morphologie deutet jedoch darauf hin, daß mit steigender Temperatur der Wasserstoff zunehmend von der Grenzfläche verschwindet.

4.2.2 Elektronische Eigenschaften

Ergebnisse

Die elektronischen Eigenschaften der deponierten Filme und des Substrats wurden mittels Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie (UPS), hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie mit niederenergetischen Elektronen (LEELS) untersucht.

Alle Bindungsenergien werden relativ zum FERMI-Niveau E_F angegeben. Daher ist eine exakte Bestimmung der FERMI-Energie wichtig. Um den statistischen Fehler zu minimieren wurden daher die FERMI-Kanten von insg. 38 Metall/Si(111)-Proben untersucht. Hierzu wurde, wie in Abbildung 4.16 gezeigt, die FERMI-Kante mittels einer verallgemeinerten FERMI-Funktion der Form

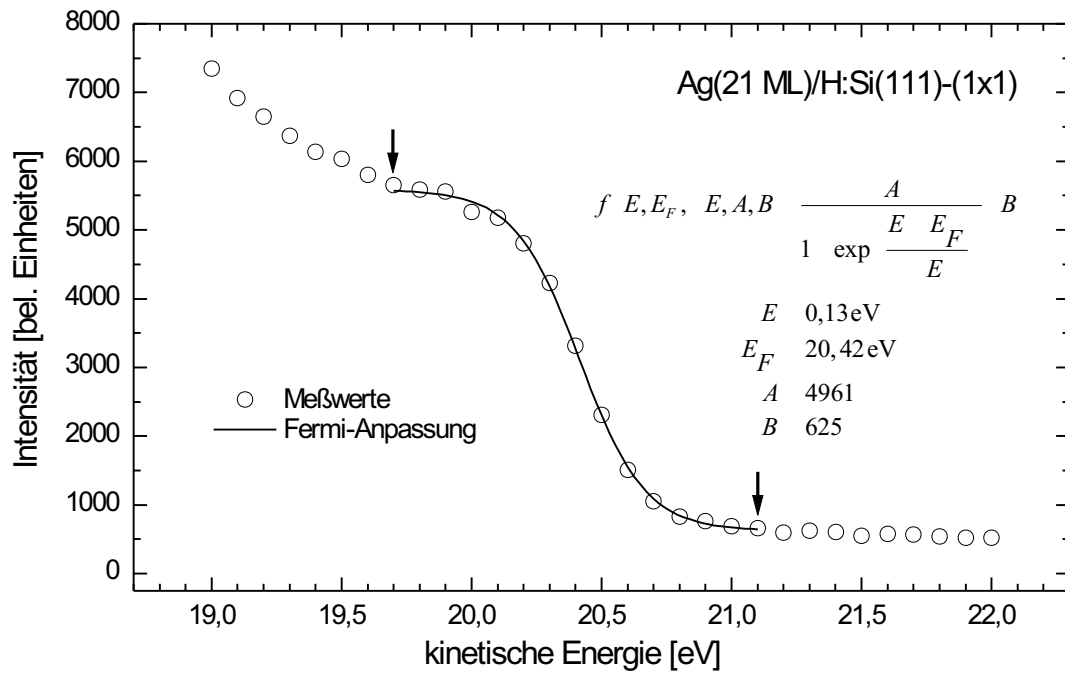


ABBILDUNG 4.16: Bestimmung der FERMI-Energie für eine 21 ML_{Ag(111)} dicke Silberschicht, die bei ca. 215 K auf H:Si(111)-(1 × 1) abgeschieden wurde. Der Bereich, der für die Anpassung verwendet wurde, ist mit Pfeilen markiert.

$$f(E, E_F, \Delta E, A, B) = \frac{A}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{\Delta E}\right)} + B \quad (4.5)$$

angenähert. Hierbei sind A , B , E_F und ΔE freie Parameter. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da die Zählrate proportional zum Produkt aus Zustandsdichte D und FERMI-Funktion f_F ist. Die Änderung der Zustandsdichte in der

Nähe der FERMI-Energie ist gegenüber der Variation der FERMI-Funktion zu vernachlässigen, da der Charakter der Zustandsdichte von Ag dort s-artig ist, also einen $\sqrt{E - E_0}$ -Verlauf zeigt. Die d -Bänder beginnen erst ca. 4 eV unterhalb von E_F . Die Breite der FERMI-Funktion ist ein Maß für das Auflösungsvermögen des Spektrometers. In Abbildung 4.17 sind die Häufigkeitsverteilungen der FERMI-Energie E_F und der Breite ΔE der FERMI-Funktion dargestellt. Somit

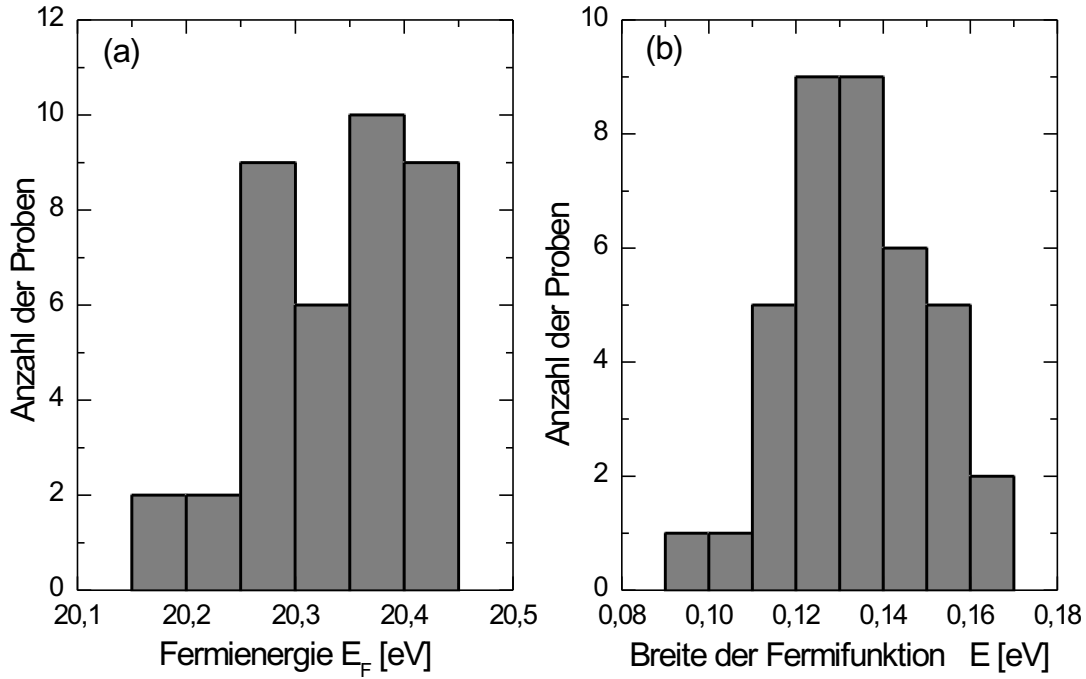


ABBILDUNG 4.17: Häufigkeitsverteilung der bestimmten FERMI-Energien E_F und energetischen Breiten der Verteilungsfunktion ΔE . Aus der Breite kann auf die relative Auflösung des Spektrometers geschlossen werden.

ergibt sich aus der Gesamtheit der untersuchten Proben: $\langle E_F \rangle = 20,35$ eV und $\langle \Delta E \rangle = 130$ meV. Somit ergibt sich ein relatives Auflösungsvermögen des CMAs (vgl. Abschnitt 3.4) von

$$\epsilon = \frac{\Delta E}{E} = \frac{\langle \Delta E \rangle}{\langle E_F \rangle} = \frac{130 \text{ meV}}{20,35 \text{ eV}} \approx 0,65\%. \quad (4.6)$$

Die in Abbildung 4.18 dargestellten He-I-Spektren zeigen die Veränderung der Valenzbandstruktur des Systems Ag/H:Si(111)-(1 × 1) mit steigender nomineller Ag-Bedeckung θ . Die Normale der Probenoberfläche fiel bei den Messungen mit der Winkelhalbierenden des rechten Winkels zwischen Gasentladungslampe und der Längstachse des CMAs zusammen. Deutlich ist zu erkennen, daß schon bei einer Bedeckung von ca. einem Fünftel einer Monolage, die für Si typischen

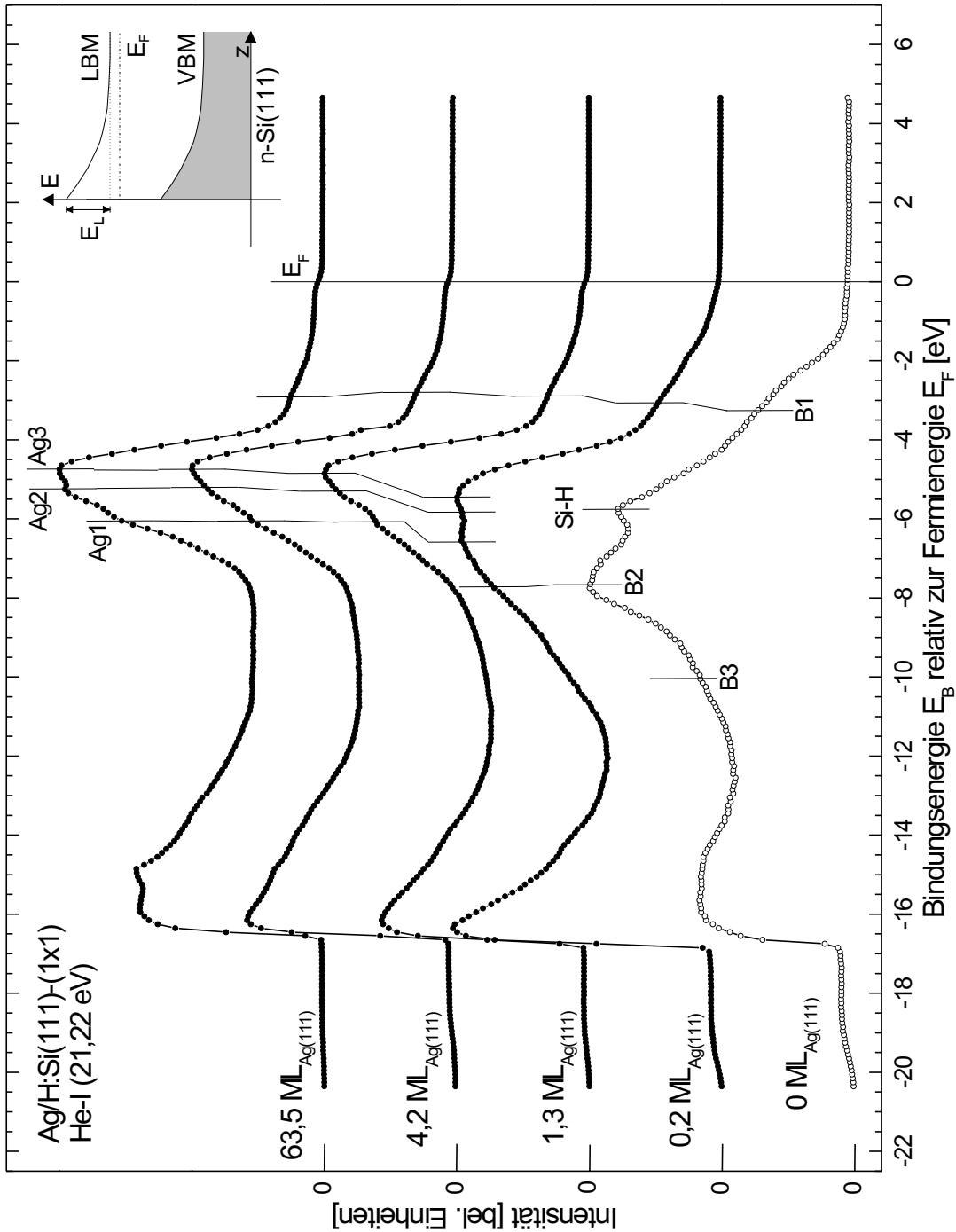


ABBILDUNG 4.18: Entwicklung der UP-Spektren (He-I) vor (unten) und nach der Deposition verschieden dicker Silberfilme. Deutlich zu erkennen sind die Volumenbandübergänge von Silber Ag1, Ag2 und Ag3, sowie die Volumenbandübergänge von Silizium B1, B2 und B3. Si-H ist ein zusätzliches Maximum, welches nur in der Bandstruktur von wasserstoffterminierten Siliziumoberflächen auftritt. Das Banddiagramm in der oberen rechten Ecke zeigt die Definition der Leitungsbandverbiegung ΔE_L .

Strukturen B1 (-3,25 eV), B2 (-7,65 eV), B3 (-10,05 eV) und Si-H (-5,75 eV) verschwinden und sich die d-Bandstruktur von Silber Ag1 (-6,05 eV), Ag2 (-5,20 eV) und Ag3 (-4,75 eV) ausbildet. Zwischen 4 und 63 ML_{Ag(111)} wird die Ag-Struktur dann volumenartig. Hierauf wird näher in der Diskussion eingegangen. In dem in Abbildung 4.18 rechts oben dargestellten Bandstrukturdiagramm ist die Bandverbiegung ΔE_L veranschaulicht. Aus dem Spektrum der reinen Oberfläche kann

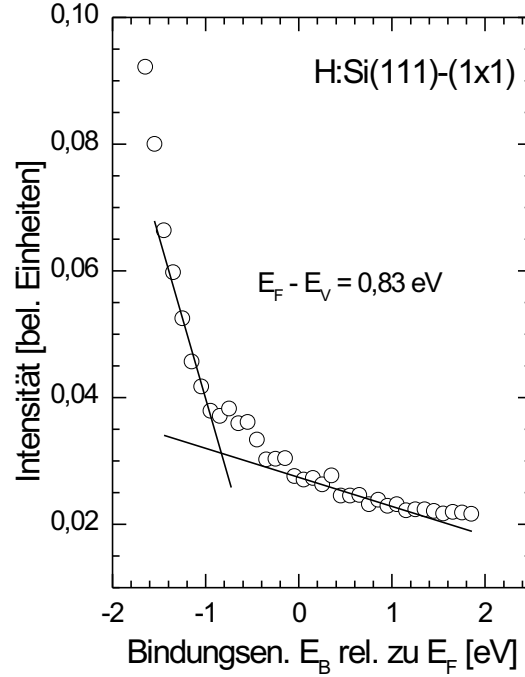


ABBILDUNG 4.19: Bestimmung des energetischen Abstands von Valenzbandoberkante E_V und FERMI-Energie E_F . Die Ausgleichsgeraden sind von Hand angepaßt worden.

durch Extrapolation der niederenergetischen Seite der Valenzbandstruktur auf die Basislinie, auf den energetischen Abstand von FERMI-Energie und Valenzbandoberkante geschlossen werden. Diese Extrapolation ist in Abbildung 4.19 dargestellt und liefert einen Wert von 0,83 eV. Sicherlich ist die Extrapolation mit einem sehr großen Fehler von ca. $\pm 20\%$ behaftet, da die Wahl des Bereichs für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden sehr subjektiv ist. Aus der Differenz $E_V - E_F$ kann auf die sog. Bandverbiegung $\Delta E_L = E_L^{\text{Oberfläche}} - E_L^{\text{Volumen}}$ geschlossen werden. Diese wird in der Diskussion - gegen Ende des Abschnitts - berechnet.

Aus der Weite W der Spektren und der Photonenenergie der Gasentladungslampe E kann auf die Austrittsarbeit Φ der Probe geschlossen werden. Mit $E = 21,22$ eV [23] gilt:

$$\Phi = E - W = 21,22 \text{ eV} - W. \quad (4.7)$$

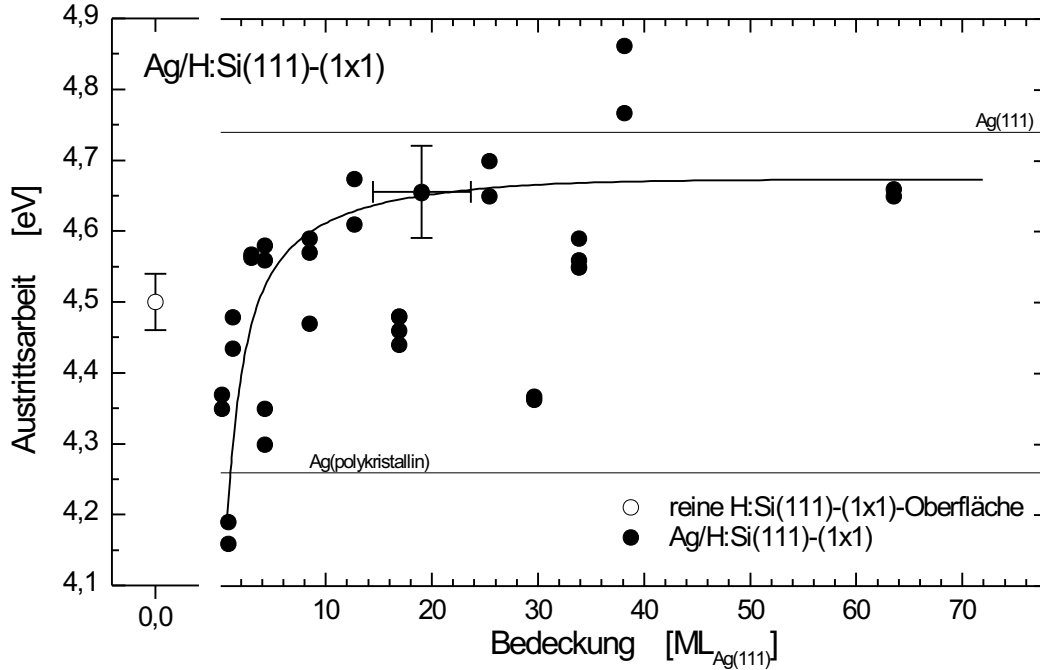


ABBILDUNG 4.20: Veränderung der Austrittsarbeit Φ durch die Deposition von Silberfilmen bei ca. 215 K auf ein wasserstoffpassiviertes Si(111)-(1 × 1)-Substrat. Der nicht gefüllte Datenpunkt stellt den Mittelwert für alle reinen H:Si(111)-(1 × 1)-Proben dar. Die Φ -Fehlerbalken ergeben sich aus der Auflösung des CMAs für Silber bzw. aus der Standardabweichung der berücksichtigten Meßwerte für Silizium. Die Werte für die Austrittsarbeiten von Ag(111) und polykristallinem Ag sind LIDE *et al.* [109] entnommen.

Für die FERMI-Energie wird im folgenden der Mittelwert von 20,35 eV verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Deutlich erkennt man, daß die Austrittsarbeit der reinen Oberfläche von ca. 4,5 eV zunächst im Submonolagenbereich auf etwa 4,15 eV absinkt und dann mit zunehmender Bedeckung auf einen Grenzwert von ca. 4,65 eV ansteigt. Dieses Verhalten wird weiter unten diskutiert.

Sowohl kollektive Anregungen des elektronischen Systems als auch Intra- und Interbandübergänge wurden mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie - sowohl mit dem CMA (LEELS) als auch mit dem EELS90-Spektrometer (HREELS) - untersucht.

In Abbildung 4.21 ist die Veränderung eines mit dem EELS-90-Spektrometer aufgenommen Elektronenenergieverlustspektrums mit zunehmender Silber-Bedeckung dargestellt. An der reinen Oberfläche wurde die elektronische Oberflächenbandlücke in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts der Oberflächen-BRILLOUIN-Zone bestimmt. Diese beträgt ca. 2,1 eV. Allerdings ist der Wert dieser Größe, durch die

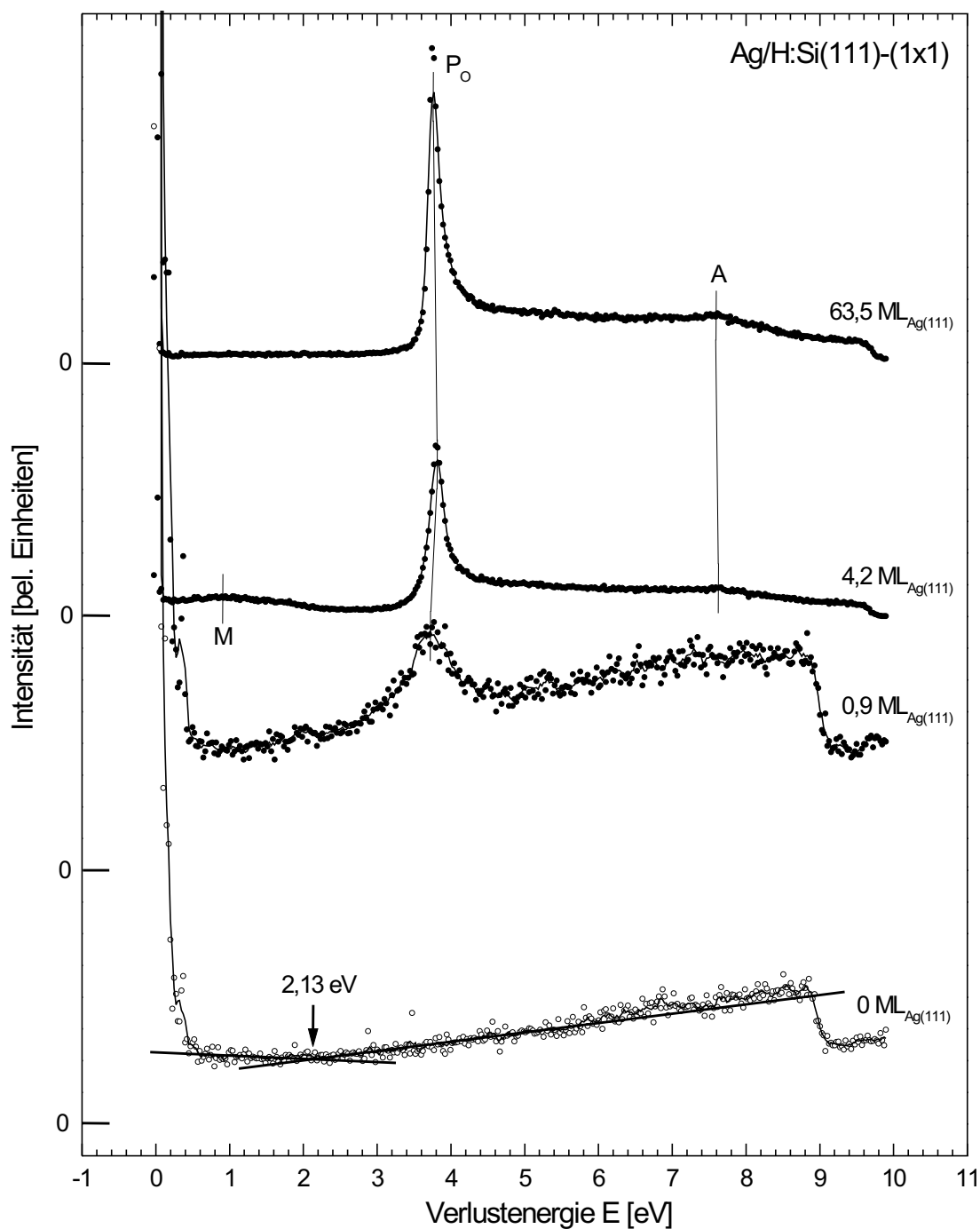


ABBILDUNG 4.21: Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektren für verschiedene Bedeckungen einer wasserstoffpassivierten Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche mit Silber. Alle Depositionen wurden bei ca. 215 K vorgenommen. Auf die Bedeutung der einzelnen Verluste wird im Text eingegangen. Sowohl Einfalls- als auch Ausfallswinkel betrugen 60° und die Energie der Primärelektronen 90 eV.

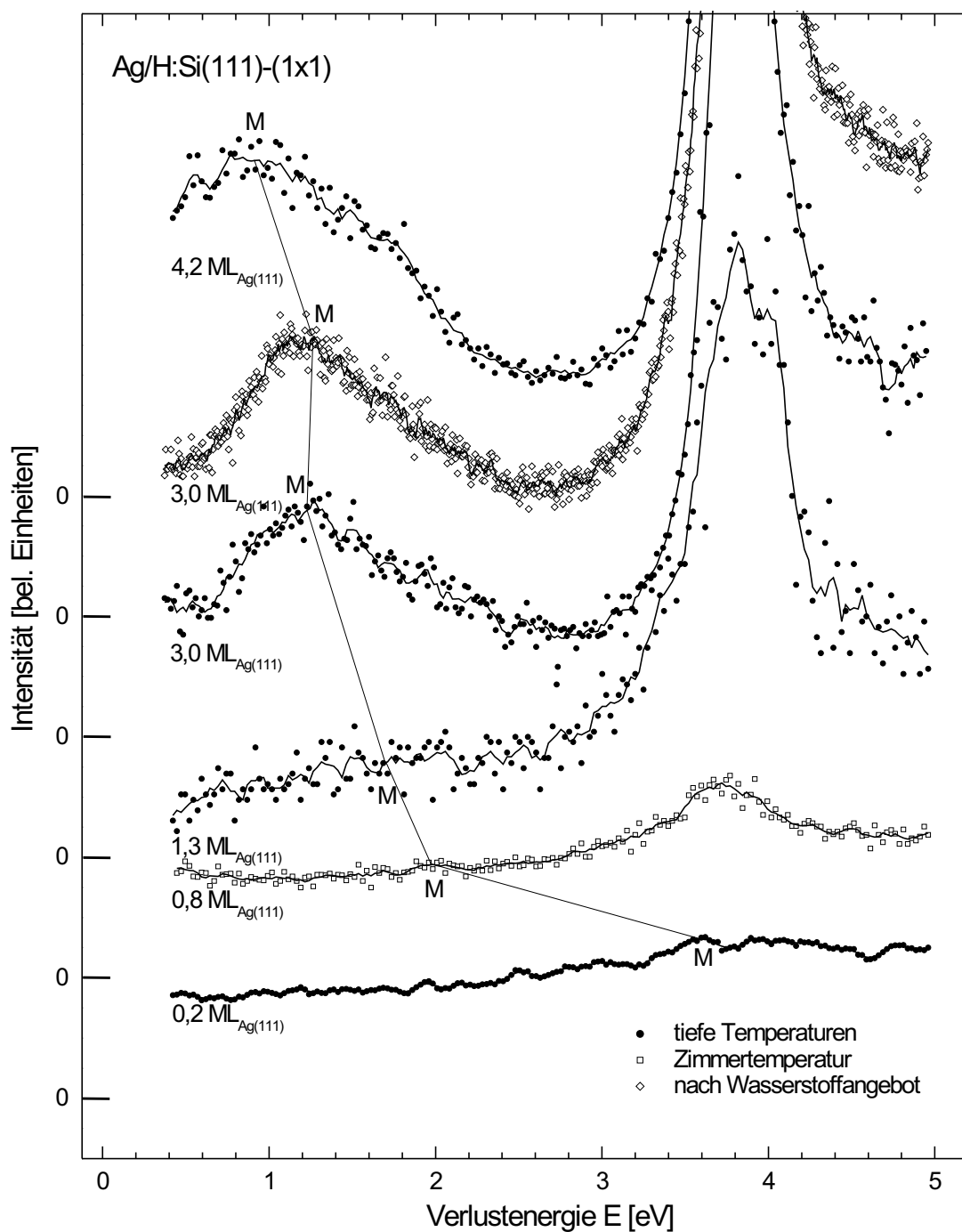


ABBILDUNG 4.22: Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektren für verschiedene Bedeckungen einer wasserstoffpassivierten Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche mit Silber. Auf die Bedeutung der einzelnen Verluste wird im Text eingegangen. Sowohl Einfalls- als auch Ausfallswinkel betrugen 60° und die Energie der Primärelektronen 90 eV. Die Spektren sind auf die jeweiligen Zählraten bei 2, 5 eV normiert.

Extrapolation bedingt, mit einem großen Fehler behaftet. Weitere Strukturen sind bei der reinen H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche nicht zu beobachten. Der $q_{||}$ -Übertrag in $\bar{\Gamma} \bar{M}$ -Richtung beträgt nach Gleichung (4.1) nur ca. 1% der BRILLOUIN-Zone.

Mit zunehmender Silber-Bedeckung ist das Silber-Oberflächenplasmon P_O bei ca. 3,78 eV immer klarer zu erkennen. Zusätzlich ist zwischen 0,5 und 2 eV eine weitere Struktur M in den beiden mittleren Spektren zu erkennen. Dieser Bereich ist in Abbildung 4.22 noch einmal für Bedeckungen zwischen 0,2 ML_{Ag(111)} und 4,2 ML_{Ag(111)} vergrößert dargestellt. Die Verlustenergie der Struktur wurde durch ein Anpassen mit einer GAUSS'schen Normalverteilungskurve bestimmt, wobei zuvor ein linearer Untergrundabzug stattfand. Diese Anpassung erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets ORIGIN Version 6.0d der Firma MICROCAL durchgeführt. Auf die Schichtdickenabhängigkeit und Bedeutung dieser Struktur wird in der Diskussion eingegangen.

Zu höheren Verlustenergien hin ist die Zählrate hinter dem Oberflächenplasmon deutlich erhöht. Man kann bei ca. 7,6 eV ein schwaches Maximum A erkennen, welches ebenfalls weiter unten erläutert wird.

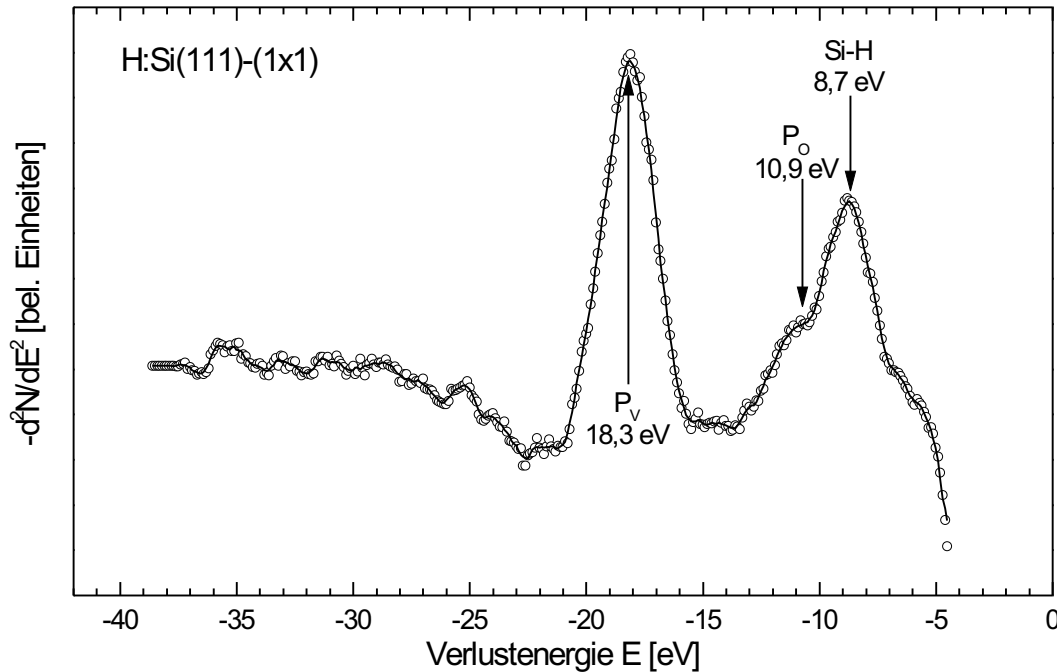


ABBILDUNG 4.23: Elektronenenergieverlustspektrum (LEELS) einer H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche, aufgenommen mittels des CMAs. Die Modulationsspannung betrug 1 V_{SS}. Das Spektrum wurde in erster Ableitung aufgenommen und dann nochmals numerisch differenziert. Dargestellt ist die negative zweite Ableitung der Zählrate N nach der Passergie E .

In den Abbildungen 4.23 und 4.24 sind Elektronenenergieverlustspektren (LEELS) eines wasserstoffterminierten Si(111)-(1 × 1)-Substrats bzw. eines

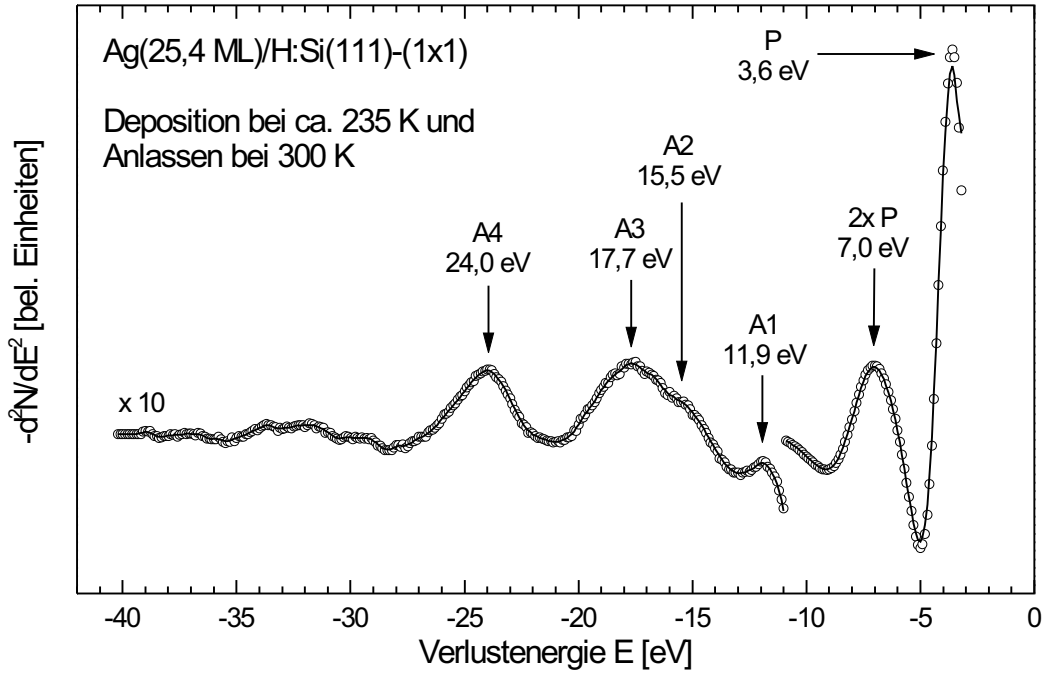


ABBILDUNG 4.24: Elektronenenergieverlustspektrum (LEELS) eines Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Films, aufgenommen mittels des CMAs. Die Modulationsspannung betrug 1 V_{SS}. Das Spektrum wurde in erster Ableitung aufgenommen und dann nochmals numerisch differenziert. Dargestellt ist die negative zweite Ableitung der Zählrate N nach der Passergie E . Auf dem H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat wurden bei 235 K ca. 25 ML_{Ag(111)} Silber deponiert und bei Zimmertemperatur angelassen.

dünnen Silberfilms auf dessen Oberfläche dargestellt. Im Gegensatz zu den Spektren in Abbildung 4.21, die mit dem EELS-90-Spektrometer aufgenommen wurden, sind diese mittels des zylindrischen Spiegelanalysators gemessen worden. Dies hat zur Folge, daß die Elektronen nicht nur aus einer Raumrichtung, sondern partiell winkelintegrierend in einem Polarwinkel von $43,6^\circ$ um die Normale der (111)-Oberfläche detektiert wurden. Daher summieren sich die Beiträge verschiedener Energien im reziproken „ k -Raum“ auf. Für eine Zuordnung von Interband-Übergängen muß eine im „ k -Raum“ integrierte kombinierte Zustandsdichte betrachtet werden. Die Energie der Primärelektronen betrug 100 eV und die Spektren wurden in erster Ableitung aufgezeichnet und anschließend numerisch die negative zweite Ableitung nach der Energie gebildet. Näheres zu den dargestellten Verluststrukturen findet sich im folgenden Abschnitt.

Diskussion

Deutlich sind im unteren UP-Spektrum der Abbildung 4.18 die für die Valenzbandstruktur von wasserstoffterminiertem Si(111)-(1 × 1) typischen Emissions-

strukturen zu erkennen. Diese mit B1 bis B3 gekennzeichneten Zustände sind direkte elektronische Übergänge der Volumenbandstruktur von Si, wie aus der Literatur bekannt (B1: [110, 111, 24, 112, 113, 114], B2: [110, 115, 111, 24, 112] und B3: [110, 24, 112]). Bei der mit Si-H gekennzeichneten Struktur handelt es sich um einen Übergang aus einem extrinsischen Oberflächenzustand, der durch das Wasserstoff-Adsorbat hervorgerufen wird [110, 24]. Intrinsische Oberflächenzustände, wie an der (2×1) - oder der (7×7) -Oberfläche [115, 116, 117, 24, 118, 110] beobachtet, sind nicht vorhanden, da die freien Bindungen durch Wasserstoff abgesättigt wurden. Nach der Adsorption von ca. einer fünftel Monolage Ag sind nur noch die Volumenresonanzen B1 und B2 zu erkennen. Alle anderen Strukturen sind - falls noch vorhanden - nicht mehr von der sich ausbildenden Bandstruktur von Silber zu separieren. Selbst bei dieser geringen Bedeckung ist bereits eine FERMI-Kante zu beobachten, d. h. daß zumindest Teile der Oberfläche metallischen Charakter aufweisen.

Mit zunehmender Bedeckung treten deutlich die drei Strukturen Ag1 bis Ag3, die durch die Silber 4d-Elektronen verursacht werden, hervor. Zu beobachten ist eine Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Bindungsenergien, mit steigender Bedeckung. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von WEHKING *et al.* [112], für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und (7×7) -rekonstruierten Oberflächen, die eine Verschiebung des Schwerpunkts der Silber 4d-Linien von 5,80 nach 5,35 eV für Bedeckungen zwischen 0,2 und 15,0 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ beobachten. Dieser Trend kann auf die Veränderung der chemischen Umgebung der Silberatome zurückgeführt werden. Während in den anfänglichen Bedeckungsstadien ($\theta \leq 1 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$) die Si-Ag-Emissionen dominieren, wird bei höheren Bedeckungen ($\theta \gg 1 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$) das Material volumenartig, also durch die kovalente Ag-Ag-Bindung dominiert. Die von WEHKING *et al.* gleichzeitig festgestellte Abnahme der Halbwertsbreite kann allerdings anhand der vorliegenden Daten nicht bestätigt werden.

Von ROLOFF *et al.* [119] wurden mittels Photoemissionsspektroskopie die Valenzbandstrukturen von verschiedenen orientierten Silber-Einkristall-Oberflächen untersucht. Vergleicht man die dort präsentierten He-I-Spektren für Ag(100)-, Ag(110)- und Ag(111)-Einkristalloberflächen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen, so erkennt man anhand der Intensitätsverhältnisse und der energetischen Lage der Emissionsstrukturen eine große Übereinstimmung mit den Ag(111)-Spektren. Hingegen existiert keine Übereinstimmung mit den Spektren für die (100)- bzw. (110)-Oberfläche. Dies ist neben den LEED-Ergebnissen ein weiteres starkes Indiz für die Ausbildung einer (111)-Orientierung bei den dickeren Filmen.

Diese Interpretation wird auch von der Schichtdickenabhängigkeit der Austrittsarbeit Φ gestützt. Der in Abbildung 4.20 dargestellte Trend, daß die Austrittsarbeit Φ der reinen Si-Oberfläche (4,5 eV) nach geringen Silberangeboten auf ca. 4,15 eV abfällt und dann mit wachsender Bedeckung auf 4,65 eV an-

steigt, läßt sich gut damit erklären, daß zunächst das Silber, wie aus den LEED-Untersuchungen bekannt, polykristallin aufwächst. Mit zunehmender Bedeckung bilden sich dann hauptsächlich Ag(111)-Kristallite mit einer maximalen azimuthalen Fehlorientierung von ca. $\pm 3,75^\circ$. Daher steigt der Wert der Austrittsarbeit fast auf den Wert der Austrittsarbeit von Ag(111)-Oberflächen an. Daß dieser Wert nicht vollständig erreicht wird, könnte an der Auflösung des Meßsystems liegen oder daran, daß die azimuthale Fehlorientierung die Austrittsarbeit durch Verspannungen und Defekte im Vergleich zur einkristallinen Oberfläche leicht reduziert. Eine ähnliche Reduktion der Austrittsarbeit um ca. 0,4 eV wurde von LE LAY [102] für das System Ag/Si(111)-(2 × 1) im Bereich zwischen 0 und 1 ML_{Ag(111)} berichtet.

Selbst zu sehr hohen Bedeckungen $> 50\text{ML}_{\text{Ag(111)}}$ hin, ist in den UP-Spektren immer noch ein Zustand (B1) in der niederenergetischen Schulter der Ag d-Emissionsstruktur zu erkennen. Dieser wird von WEHKING *et al.* [112] als Si-Volumen-Anregung gedeutet, die noch durch das Adsorbat hindurch zu detektieren ist. Dieser Deutung kann nicht zugestimmt werden, da bekannt ist, daß die Filme in diesen Bedeckungsstadien Koaleszenz zeigen und daher die Photoelektronen aus dem Substrat den Detektor nicht mehr erreichen können. Eine weitere Interpretation wird von BENNDORF *et al.* [120] und BAO *et al.* [121] gegeben. In diesen Arbeiten wird bei 3,4 eV bzw. 3,02 eV eine durch ein Sauerstoffadsorbat hervorgerufene Struktur beobachtet. Dies ist auch anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht auszuschließen, erscheint allerdings eher unwahrscheinlich, da weder mit AES Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, noch die andere charakteristische Ag-O-Linie bei 8,8 eV [120, 122] im UP-Spektrum auftritt. In der Literatur konnten allerdings im betreffenden Energiebereich keine durch Ag verursachte Emissionen gefunden werden, so daß die Ursache dieser Struktur unklar bleibt.

Quantisierungseffekte wie bei NEUHOLD *et al.* [118] für Ag/Si(111)-(7×7) bzw. PEDERSEN *et al.* [123] und ABALLE *et al.* [124] für Al/Si(111)-(7 × 7) berichtet, konnten nicht beobachtet werden. Es ist nicht auszuschließen, daß diese durch die Schichtdickenquantisierung hervorgerufenen Effekte auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben existieren. Allerdings war das Auflösungsvermögen des Analysators zu gering, um die Strukturen separieren zu können. Ferner wurden die Messungen bauartbedingt partiell winkelintegrierend durchgeführt, während die oben zitierten Spektren in Normalemission aufgezeichnet wurden.

Aus dem UP-Spektrum der reinen Si-Oberfläche in Abbildung 4.19 wurde der Abstand von FERMI-Niveau E_F und Valenzbandoberkante E_V an der Oberfläche zu 0,83 eV bestimmt. Aus der Dotierstoffkonzentration und der Temperatur kann auf den Abstand von Leitungsbandunterkante und FERMI-Niveau im Volumenmaterial geschlossen werden [6]. Dieser ergibt sich zu ca. 300 meV. Aus der Bandlücke von Si bei Γ (300 K) von 1,12 eV [125], kann somit auf die Bandver-

biegung ΔE_L , also auf die Differenz der Energien von Leitungsbandunterkante an der Oberfläche und im Volumen, geschlossen werden. Diese beträgt 0,82 eV. Läßt man eine ggf. vorhandene Oberflächenphotospannung [126] in erster Näherung außer acht, so stellt man fest, daß die Lage der Leitungsbandunterkante im Volumen und an der Oberfläche nahezu gleich ist, also keine Bandverbiegung vorliegt. Dies deckt sich mit der Beobachtung von LEY *et al.* [110], daß für n^+ -dotiertes wasserstoffterminiertes Si(111)-(1 \times 1) die relative Lage der FERMI-Energie $E_F - E_V$ ca. 0,85 eV beträgt. Dies wird durch die Kompensation von Dotierstoffatomen durch Wasserstoff in der Nähe der Oberfläche erklärt.

In dem in Abbildung 4.23 dargestellten LEEL-Spektrum erkennt man drei Verlustlinien. Diese werden von KAPLAN [127] als Volumenplasmon P_V , Oberflächenplasmon P_O und Si-H als eine elektronische Anregung der Si-H-Bindung gedeutet. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte scheinen um ca. 1 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Dies ist vermutlich apparativ bedingt.

Im LEEL-Spektrum 4.24 sind die Lage des Einfach- (P) und Doppelverlustes (2x P) durch das Ag-Plasmon zu erkennen. Ob es sich hierbei um das Volumen- oder Oberflächenplasmon handelt, kann aufgrund der geringen Auflösung nicht eindeutig entschieden werden. Vermutlich handelt es sich jedoch um das Oberflächenplasmon, wie weiter unten im Text motiviert wird. Die Zuordnung der Verluste A1 bis A4 ist unklar. Vermutlich handelt es sich um Interbandübergänge der Volumenbandstruktur von Silber. Eine genaue Zuordnung ist allerdings schwierig, da wie bereits erwähnt, durch die Funktionsweise des CMAs bedingt, zum Vergleich mit experimentellen Bandstrukturen [128] bzw. Bandstrukturrechnungen eine teilweise „k-Raum“-integrierte Berechnung der kombinierten Zustandsdichte nötig wäre. Weil von der Identifizierung der Verluste keine Informationen über das Filmwachstum zu erwarten waren, wurde auf diese komplizierte numerische Integration verzichtet.

Wie aus dem in Abbildung 4.21 dargestellten HREEL-Spektrum ersichtlich, kann aus dem Einsetzen der Interbandübergänge auf die Größe der Oberflächenbandlücke in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts geschlossen werden. SCHLÜTER *et al.* [129] haben mittels einer sog. „periodic slab geometry“ die Energie des Übergangs aus dem σ^* -Anti-Bindungs-Niveau in das Leitungsband am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-BRILLOUIN-Zone der H:Si(111)-(1 \times 1)-Oberfläche zu ca. 3 eV berechnet. Der in dieser Arbeit gemessene Wert von 2,1 eV liegt also deutlich unterhalb des von der Theorie vorhergesagten Werts. Dies kann daran liegen, daß der Übergang in Oberflächenresonanzen, von Volumenübergängen überlagert wird, die die Extrapolation zu niederenergetischen Werten hin verfälschen. Für Si(100)-Oberflächen wird von KAPLAN *et al.* [127] ein entsprechender Oberflächen-Übergang bei ca. 2,1 eV

beobachtet. Der steile Abfall der Zählrate bei einer Verlustenergie von ca. 9 eV erklärt sich aus der energetischen Breite des Leitungsbands von Si bei Γ von ca. 7 eV [129].

In den Spektren mit Silberbedeckung in Abbildung 4.21 sind drei verschiedene Arten von Maxima zu erkennen. Diese sollen im folgenden erläutert werden. Der wohl auffälligste Verlust liegt ca. bei 3,76 eV. Hierbei handelt es sich um das Oberflächenplasmon von Silber. Bei einem Wellenvektorübertrag $q_{||}$ von ca. $0,876 \text{ nm}^{-1}$ parallel zur Oberfläche wie bei den hier durchgeführten Messungen, ergibt sich mit der Dispersionsrelation für das Plasmon (nach ROCCA [130] und ROCCA *et al.* [131]):

$$\begin{aligned}\omega_S &= 3,692 \text{ eV} + 0,064 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2 \cdot q_{||} + 0,2 \text{ eV} \cdot \text{nm} \cdot q_{||}^2 \\ &= 3,692 \text{ eV} + 0,064 \text{ eV} \cdot \text{nm} \cdot 0,876 \text{ nm}^{-1} + \dots \\ &\quad \dots + 0,02 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2 \cdot [0,876 \text{ nm}^{-1}]^2 \\ &= 3,763 \text{ eV}.\end{aligned}\tag{4.8}$$

Im Vergleich zu Plasmonen in Metallen mit nahezu freien Elektronen (NFE) wie z. B. Natrium, die eine negative Dispersionsrelation $\left(\frac{d\omega_S}{dq_{||}} < 0\right)$ zeigen, hat dieses Plasmon eine positive $\left(\frac{d\omega_S}{dq_{||}} > 0\right)$. Ag(110) entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung und Ag(100) entlang eines beliebigen Azimuts zeigen eine lineare Dispersionsrelation, während Ag(111) entlang eines beliebigen Azimuts und Ag(110) entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung eine nahezu quadratische Dispersion aufweisen [130]. Dies wird qualitativ auch von CONTINI *et al.* [132], LAYET *et al.* [133], GRIMAUD *et al.* [134] und MORESCO *et al.* [135] bestätigt.

Im NFE-Modell müßte für das Verhältnis der Energien von Oberflächenplasmon $\hbar\omega_S$ und Volumenplasmon $\hbar\omega_V$ gelten [130]:

$$\frac{\hbar\omega_S}{\hbar\omega_V} = \frac{1}{\sqrt{2}}.\tag{4.9}$$

Für die Energie des Volumenplasmons $\hbar\omega_V$ gilt im NFE-Modell ($m^* = 0,9 \cdot m_e$ aus [136], $n = 5,86 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ aus [137]):

$$\hbar\omega_V = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\varepsilon_0}} = 9,48 \text{ eV}.\tag{4.10}$$

Somit müßte das Volumenplasmon bei 9,48 eV und das Oberflächenplasmon bei 6,70 eV liegen. Tatsächlich werden sowohl das Volumen- als auch das Oberflächenplasmon am Γ - bzw. $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei ca. 3,78 eV beobachtet. Dies liegt am Einfluß der d-sp-Interband-Übergänge, die ab 3,98 eV einsetzen. Durch diese

Übergänge wird der Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$ der komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$ stark reduziert. Die Verlustfunktionen $\Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$ bzw. $\Im\left(\frac{1}{\varepsilon+1}\right)$ für Volumen- respektive Oberflächenplasmonen werden daher sehr groß. Der Schwellwert für die sp-Intraband-Übergänge liegt bei 3,86 eV [130, 134, 138]. Die sp-Intraband- und die d-sp-Interband-Übergänge zeigen sich als erhöhter Signaluntergrund hinter dem Plasmon.

Auffällig und noch nicht voll verstanden ist, warum das Volumenplasmon im Vergleich zum Oberflächenplasmon nur schwach angeregt wird. Dies wird von ROCCA [130] durch eine dynamische Abschirmung erklärt, welche von an der Oberfläche lokalisierten Ladungen, die ein Eindringen des Dipolfelds in das Silber verhindern, verursacht wird.

In Abbildung 4.25 sind Energie E , Halbwertsbreite Γ und Asymmetrie Ξ des Oberflächenplasmons dargestellt. Die Asymmetrie Ξ ist hierbei als die Differenz aus der energetischen Lage des Maximums und der des Energiewerts links des Maximums, der die halbe Höhe des Maximums hat, normiert auf die Halbwertsbreite, definiert. Deutlich sind drei Trends zu erkennen:

1. Die Energie des Plasmons nimmt mit zunehmender nomineller Schichtdicke ab. Beginnend bei ca. 20 bis 30 ML_{Ag(111)} wird der Grenzwert des Volumenmaterials von etwa 3,76 eV erreicht, und die Energie bleibt konstant. Diese Bedeckung korreliert mit dem Bereich, in dem die topographischen Untersuchungen (AES, SEM, AFM) ein Zusammenwachsen der Filme gezeigt haben. Ähnliche Beobachtungen machten bereits LAYET *et al.* [133] und MORESCO *et al.* [135], wobei MORESCO *et al.* zeigen konnten, daß eine reziproke Abhängigkeit der Energie von der Schichtdicke vorliegt. Zusätzlich wird dort beobachtet, daß die Plasmonen unterschiedliche Schichtdickenabhängigkeiten für verschiedene Aufdampftemperaturen zeigen, was auf eine Temperaturabhängigkeit der lateralen Anisotropie der Inseln zurückgeführt wird.
2. Die Halbwertsbreite des Oberflächenplasmons nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Dies kann man qualitativ damit erklären, daß die Schicht zunehmend den Charakter von Volumenmaterial annimmt, und daher die Halbwertsbreite im Grenzfall unendlicher Bedeckung gegen den Wert für die (111)-orientierte Ag-Einkristall-Oberfläche gehen muß. Schon in frühen theoretischen Arbeiten wie z. B. RITCHIE [139] wurde die Theorie der Oberflächenplasmonen entwickelt. Wie beispielsweise in den Referenzen [130] und [140] gezeigt, gilt für die Schichtdickenabhängigkeit $\Gamma(t)$ der Halbwertsbreite des Plasmons:

$$\Gamma(t) = \Gamma_0 + \frac{a}{t}. \quad (4.11)$$

3. Im besonderen Fall von Silber ist allerdings die Halbwertsbreite Γ nur sehr schwer auszuwerten. Das Plasmon zeigt eine ausgeprägte Asymmetrie Ξ ,

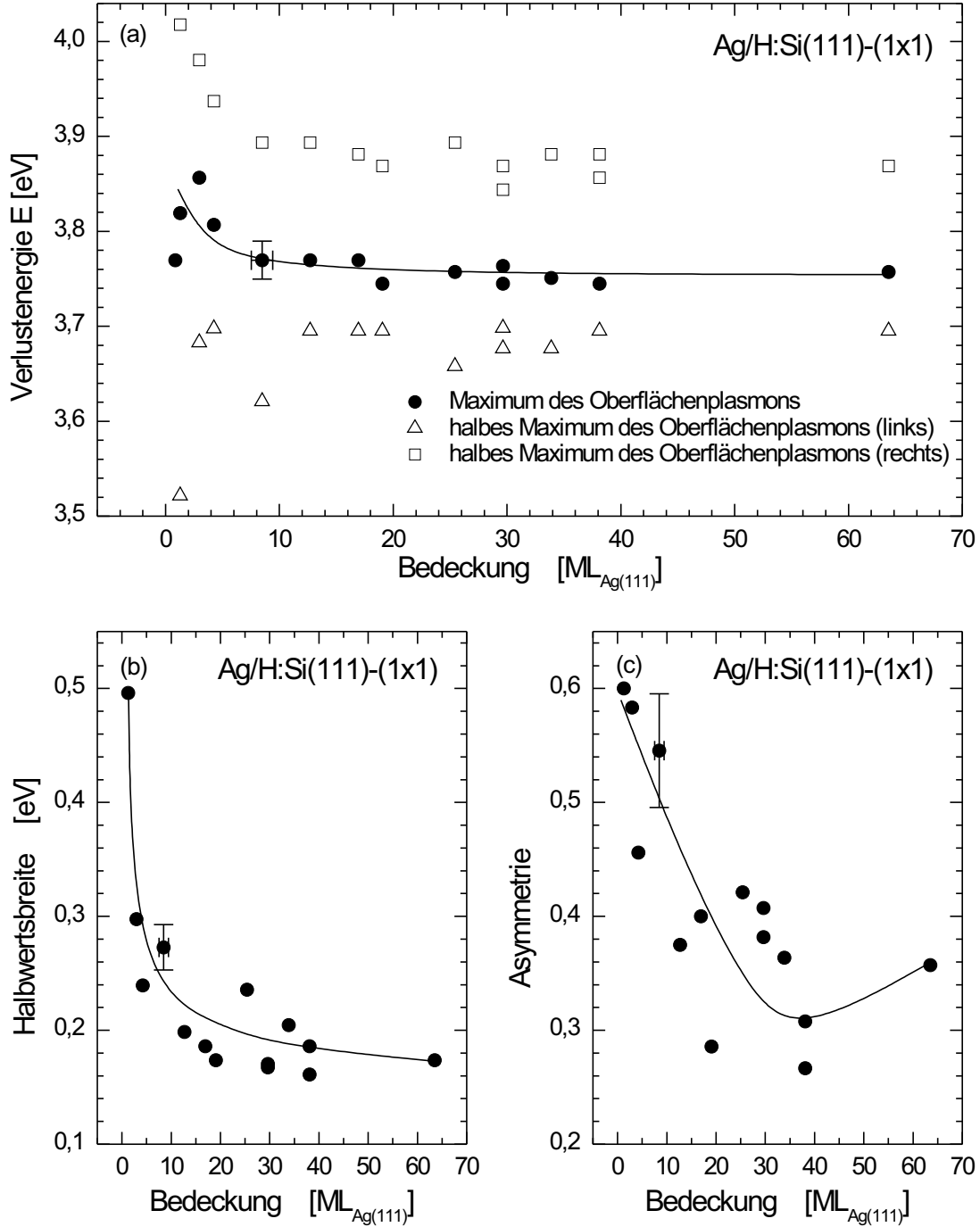


ABBILDUNG 4.25: Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad θ der Oberfläche und (a) energetischer Lage E_P , (b) Halbwertsbreite Γ und (c) Asymmetrie Ξ des Oberflächenplasmons von bei tiefen Temperaturen auf Si(111)-(1 × 1)-Oberflächen deponierten Silberfilmen.

wie in Abbildung 4.25 (c) dargestellt. Für Bedeckungen $\theta < 10 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ ist das Plasmon zu niedrigen Verlustenergien hin verbreitert. Dies erklärt sich dadurch, daß sich der Verlust M (siehe unten) sich aus der niederenergetischen Seite des Plasmons abspaltet und für $\theta > 10 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ nicht mehr nennenswert zur Halbwertsbreite beiträgt. Parallel dazu, bildet sich der d-sp-Interband- und der sp-Intraband-Übergang auf der Seite höherer Verlustenergien aus und verschiebt den Schwerpunkt der Gesamtstruktur und somit deren Asymmetrie zu höheren Verlustenergien hin. Ob die Abnahme der Asymmetrie für $\theta > 40 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ real ist, kann nur durch weitere Messungen in diesem Bedeckungsstadium geklärt werden.

Der zusätzliche (fast) schichtdickenunabhängige Verlust A bei 7,1 eV aus Abbildung 4.21 wird von ROCCA [130] und GRIMAUD *et al.* [134] als einen plasmonenähnlicher, kollektiver Oberflächenverlust gedeutet. Da der Verlust hier aber bei ca. 7,6 eV liegt, wird er wohl hauptsächlich durch eine Doppelanregung des Oberflächenplasmons verursacht.

Zusätzlich, wird im Bereich kleinerer Verlustenergien noch eine weitere Struktur M beobachtet (vgl. die Abbildungen 4.21 und 4.22). Diese Struktur wird als ein Verlust interpretiert, der sich ähnlich einer MIE-Resonanz verhält. Bei einer MIE-Resonanz [141] handelt es sich um eine kollektive Anregung der freien Elektronen in einem sphärischen Nanopartikel. Die Frequenz dieser elektromagnetischen, plasmonenartigen, kollektiven Elementaranregung kann durch die selbstkonsistente Lösung der HELMHOLTZ-Wellengleichung in Kugelkoordinaten (θ, ϕ, r) , mit den Randbedingungen für die Komponenten des elektrischen Feldes E an der Kugeloberfläche

$$E_{\theta}^{\text{innen}} = E_{\theta}^{\text{außen}}, \quad E_{\phi}^{\text{innen}} = E_{\phi}^{\text{außen}} \quad \text{und} \quad \varepsilon^{\text{innen}} \cdot E_r^{\text{innen}} = \varepsilon^{\text{außen}} \cdot E_r^{\text{außen}} \quad (4.12)$$

bestimmt werden. Die Streuamplituden dieser Anregung können mittels des POYNTING'schen Gesetz bestimmt werden [142]. Die Berechnung ergibt eine reziproke Radiusabhängigkeit der Verlustenergie

$$E(R) = E_0 + \frac{a}{R}. \quad (4.13)$$

In Abbildung 4.26 ist die Abhängigkeit der Verlustenergie von der Bedeckung dargestellt. Die Bedeckungsabhängigkeit kann gut durch ein Potenzgesetz der Form $E(\theta) = \alpha + \theta^{\beta}$ approximiert werden, und es ergibt sich ein Exponent β von -0,38. Dies und die AFM-Aufnahmen 4.13 legen nahe, daß es sich bei den abgeschiedenen Inseln im Bereich kleiner Bedeckungen näherungsweise um Halbkugeln handelt. Da das abgeschiedene Volumen V proportional zur abgeschiedenen Bedeckung θ und das Volumen einer Halbkugel proportional zu R^3 ist, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$R \sim \theta^{\frac{1}{3}}. \quad (4.14)$$

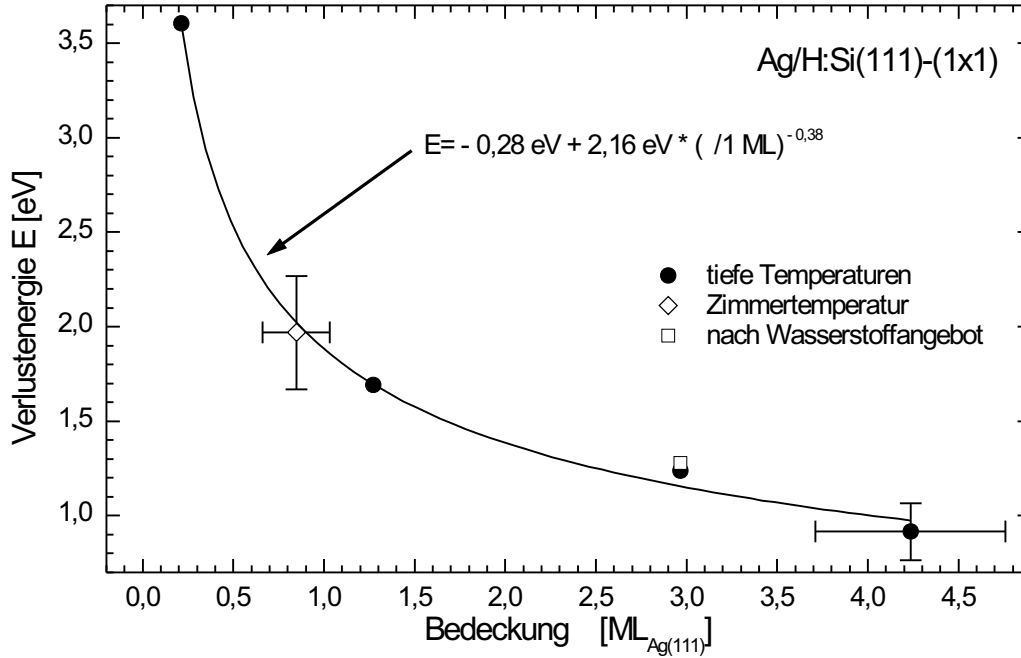


ABBILDUNG 4.26: Energetische Lage E der Struktur M aus Abbildung 4.22. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung an die experimentellen Daten dar und wird im Text motiviert. Alle Silberfilme wurden auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substraten deponiert.

Somit gilt für die Energie der Verluststruktur:

$$E(\theta) = E_0 + \frac{a}{\theta^{\frac{1}{3}}}. \quad (4.15)$$

Eine Darstellung $E(\theta^{1/3})$ findet sich in Diagramm 4.27. Die Ausgleichsgerade wurde aus den Daten mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewonnen. Wie man erkennt, scheint der Zusammenhang recht gut erfüllt zu sein. Sicherlich ist dieses Modell zu einfach, um das Ergebnis überzeugend quantitativ zu beschreiben, es stellt allerdings eine schlüssige qualitative Interpretation dar. Nicht vollständig erfüllte Vereinfachungen sind sicherlich:

- Die chemischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Substrat und Silber wurden nicht berücksichtigt [143, 144, 140].
- Eine ggf. vorhandene Perkolation der Inseln wird nicht berücksichtigt.
- Es existiert eine Größen- und Formverteilung der Inseln.
- Aufgrund der geringen Größe der Inseln ist die Annahme einer ortsunabhängigen Dielektrizitätskonstante sicherlich nicht voll gerechtfertigt.

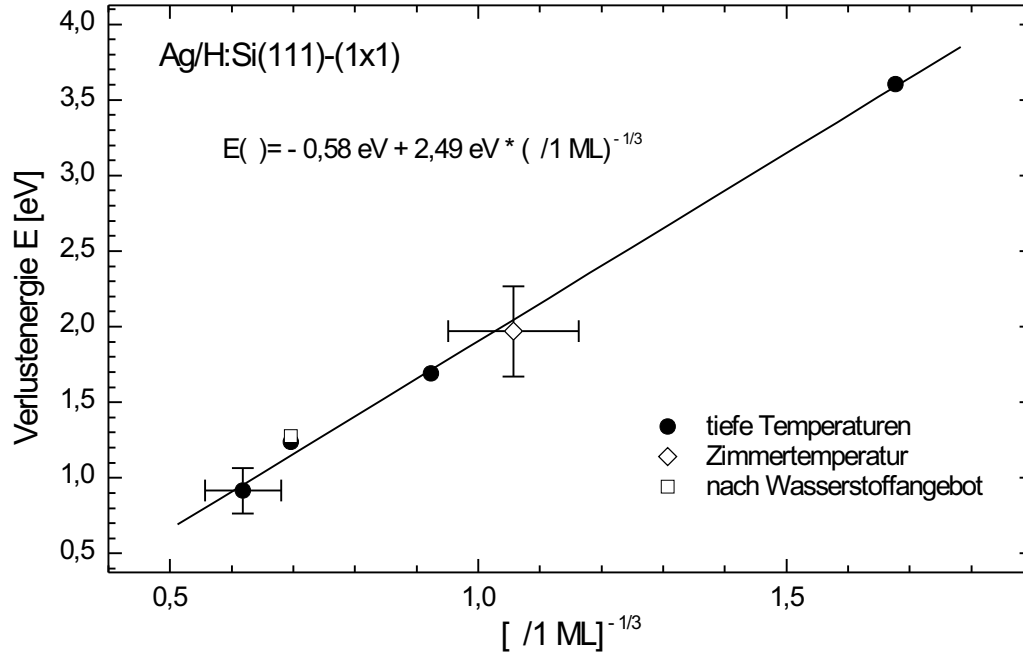


ABBILDUNG 4.27: Energetische Lage E der Struktur M aus Abbildung 4.22. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung an die experimentellen Daten dar und wird im Text motiviert. Alle Silberfilme wurden auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substraten deponiert.

Daß es sich nicht um eine MIE-Resonanz im eigentlichen Sinne handelt, kann daran erkannt werden, daß im Grenzfall ($R \rightarrow \infty \hat{=} (\theta \rightarrow \infty)$) die Verlustenergie dieser Anregung nicht gegen die Energie des Plasmons, sondern scheinbar gegen null geht. Vielmehr zeigt die Energie dieser Anregung das umgekehrte Verhalten und geht für verschwindende Bedeckungen gegen die Energie des Plasmons. Der physikalische Ursprung dieser Anregung ist daher weiter unverstanden. Die $\theta^{-\frac{1}{3}}$ -Abhängigkeit der Energie und deren Interpretation als R^{-1} -Abhängigkeit scheint jedoch gerechtfertigt. Wie aus den Abbildung 4.26 und 4.27 ersichtlich, hat die Temperatur des Substrats während der Deposition kaum einen Einfluß auf die energetische Lage des Verlustes. Dies ist im Einklang mit den AUGER-Ergebnissen, die zeigen, daß im Bereich kleiner Bedeckungen ($\theta < 20 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$), die Wachstumscharakteristika von bei Zimmertemperatur bzw. bei tiefen Temperaturen deponierten Filmen nahezu identisch sind.

Soweit bekannt, ist die hier beschriebene Verluststruktur noch nicht in der Literatur erwähnt. Ein ähnliches Phänomen wurde von LAYET *et al.* [133] beschrieben. Allerdings zeigt das dort beobachtete „Grenzflächenplasmon“ eine entgegengesetzte Schichtdickenabhängigkeit. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Energie dieses „Grenzflächenplasmons“ zu. Eine den präsentierten Daten vergleichbare Schichtdickenabhängigkeit wird von WENZEL *et al.* [143] für die (1,1)-Plasmon-Polariton-Mode von auf Quartz-Substrat aufgetragenen Ag-Clustern beobachtet.

Die MIE-Resonanz-ähnlichen kollektiven Anregungen können durchaus eine Rolle für die Transmission von Licht durch subwellenlängen Loch-Anordnungen spielen, wie z. B. von MARTÍN-MORENO *et al.* [145], SALOMON *et al.* [146] und EBBESEN *et al.* [147] beschrieben, da sie einen zusätzlichen Dissipationsmechanismus im niederenergetischen Bereich darstellen, der im Grenzfall kleiner Löcher und vergleichbarer Lochradien und -abstände einen Beitrag leisten könnte. Eine genauere Klärung, ist allerdings nur bei einer Ausweitung der dort beschriebenen Messungen zu kleineren Lochabständen und -radien hin möglich.

4.2.3 Vibronische Eigenschaften

Die vibronischen Verluste der Silberfilme auf Si(111)-(1×1)-Substrat sollen im folgenden kurz erläutert werden. Hierbei wird hauptsächlich auf adsorbatinduzierte Schwingungen eingegangen, da die niederenergetischen Silber-Phononen des Silbers dem Spektrometer nicht zugänglich waren. Dies liegt an der hohen Halbwertsbreite des quasielastischen Maximums, so daß die Phononen mit Verlustenergien zwischen 0 und 25 meV [148, 149] nicht vom quasielastischen Maximum separiert werden konnten.

Ergebnisse

Eine mögliche Zuordnung der Verluststrukturen aus Spektrum 4.28 ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Bei der Aufnahme der Spektren betrug sowohl der Einfallswinkel 60° und die Energie der Primärelektronen 5 eV.

Deutlich ist eine Reduzierung der Kontaminationsverluste wie z. B. $\nu_{\text{Si-O-Si}}$, $\delta_{\text{-CH}_{2,3}}$ und $\nu_{\text{-CH}_{2,3}}$, mit steigender Schichtdicke zu erkennen. Ebenso nimmt die Intensität der wasserstoffinduzierten Verluste $\delta_{\text{Si-H}}$ und $\nu_{\text{Si-H}}$ ab.

Diskussion

In Abbildung 4.29 sind die Intensitäten der Si-H-Schwingungen und verschiedener Kontaminationsschwingungen dargestellt. Die Intensitäten sind auf die Intensität des elastischen Maximums normiert, und es wurde bewußt kein Untergrundabzug durchgeführt, um die Gesamtentwicklung der Meßwerte verdeutlichen zu können. Man erkennt in den Diagrammen jeweils zwei lineare Bereiche.

Die in (a) und (b) dargestellten Si-H-Schwingungen nehmen bis ca. $5\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ stark ab und sättigen dann. Diese Bedeckung korreliert mit den Ergebnissen der AES-Untersuchungen, die bis etwa zu diesem Wert die Nukleation einer Benetzungsschicht zeigen. Auch bei den Kontaminationen ist ein ähnliches Verhalten

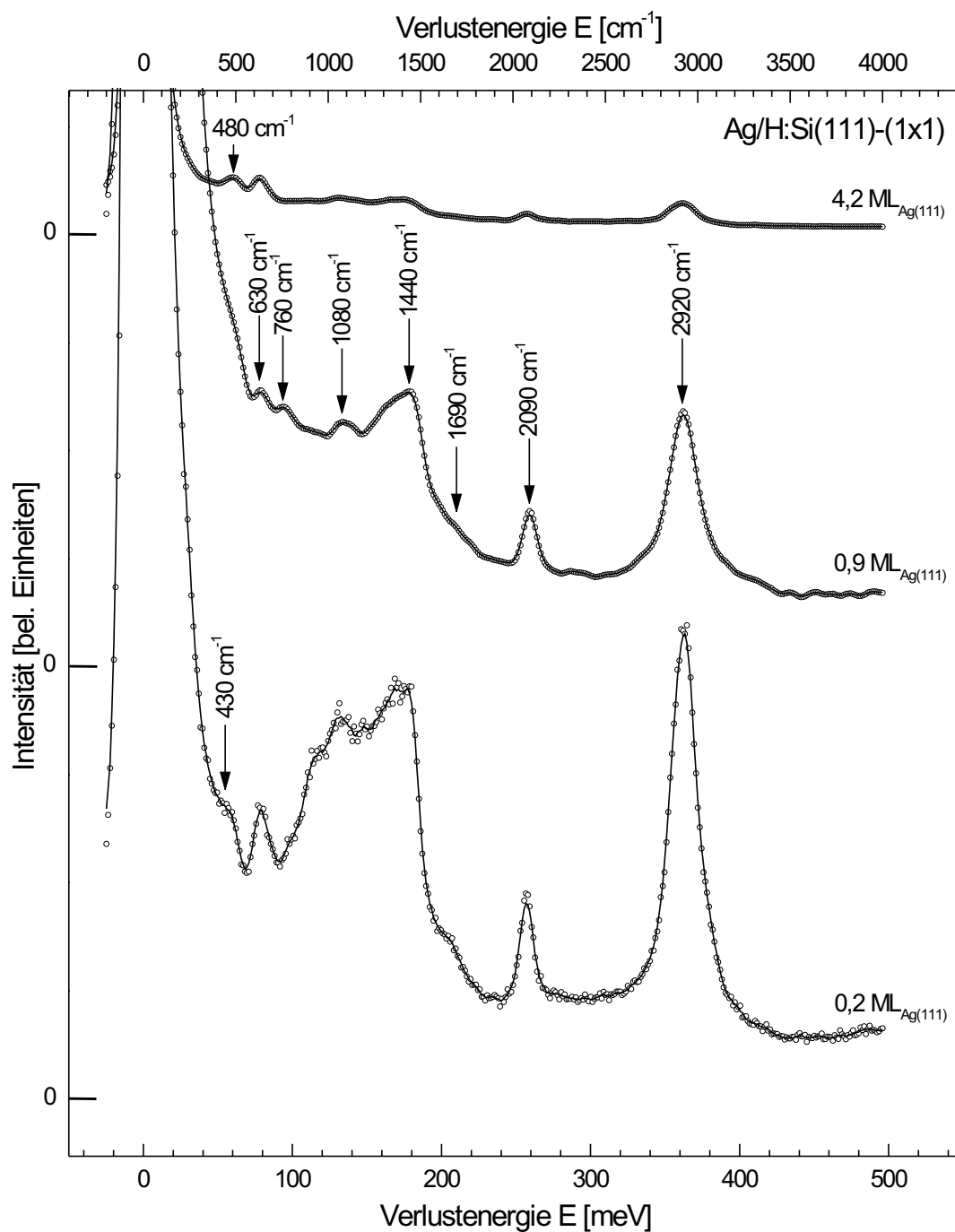


ABBILDUNG 4.28: Elektronenenergieverlustspektren von bei tiefen Temperaturen auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat abgeschiedenen Silberfilmen. Sowohl Einfalls- als auch Ausfallswinkel betragen 60° und die Energie der Primärelektronen 5 eV. Auf die Bedeutung der einzelnen Verluste wird im Text eingegangen.

TABELLE 4.3: Mögliche Ursprünge für die vibronischen Verluste $\hbar\omega$ der Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Oberfläche. Die Daten aus [150] wurden durch IR-Molekül-Spektroskopie gewonnen.

$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	Interpretation in der Literatur		
	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	Quelle	Schwingung
430	390	DUMAS <i>et al.</i> [72]	Si-Volumenphonon
	380	MÖNCH [4]	$\delta_{\text{Si-O}}$
480	498	WEIDLEIN <i>et al.</i> [150]	$\nu_{\text{Ag-O}}$
	507	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	Si-Substratphonon
	490	DUMAS <i>et al.</i> [72]	Si-Volumen- o. Oberfl.-Phonon
	520	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	H-induzierte LUCAS-Mode
	460	SANDFORT <i>et al.</i> [75]	LUCAS-Mode
630	637	FROITZHEIM <i>et al.</i> [76]	$\delta_{\text{Si-H}}$
	631	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\delta_{\text{Si-H}}$
	636	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	$\delta_{\text{Si-H}}$
760	783	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{Si-O}}$, $\delta_{\text{Si-OH}}$ oder $\nu_{\text{Si-F}}$
	795	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	FERMI-Resonanz oder $\nu_{\text{Si-OH}}$
	810	DUMAS <i>et al.</i> [68]	$\nu_{\text{Si-F}}$ oder $\nu_{\text{Si-N}}$ für chemisorbiertes N
	798	BENNDORF <i>et al.</i> [120]	Ag-O-Schwingung
1080	1110	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{Si-O-Si}}^{\text{as}}$
	1060	DUMAS <i>et al.</i> [68]	Sauerstoff-Schwingung
	1080	MÖNCH [4]	$\nu_{\text{Si-O}}^{\text{as}}$
1440	1450	GRABOWSKI <i>et al.</i> [62]	$\delta_{\text{-CH}_{2,3}}$
1690	1645	GRABOWSKI <i>et al.</i> [62]	$\delta_{\text{O-H}}$
2090	2088	FROITZHEIM <i>et al.</i> [76]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2085	YE <i>et al.</i> [78]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2082	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2085	DUMAS <i>et al.</i> [72, 68, 74]	$\nu_{\text{Si-H}}$
	2085	JAKOB <i>et al.</i> [79]	$\nu_{\text{Si-H}}$
2920	2950	STUHLMANN <i>et al.</i> [73]	$\nu_{\text{-CH}_{2,3}}$
	2900	DUMAS <i>et al.</i> [68]	$\nu_{\text{-CH}_{2,3}}$

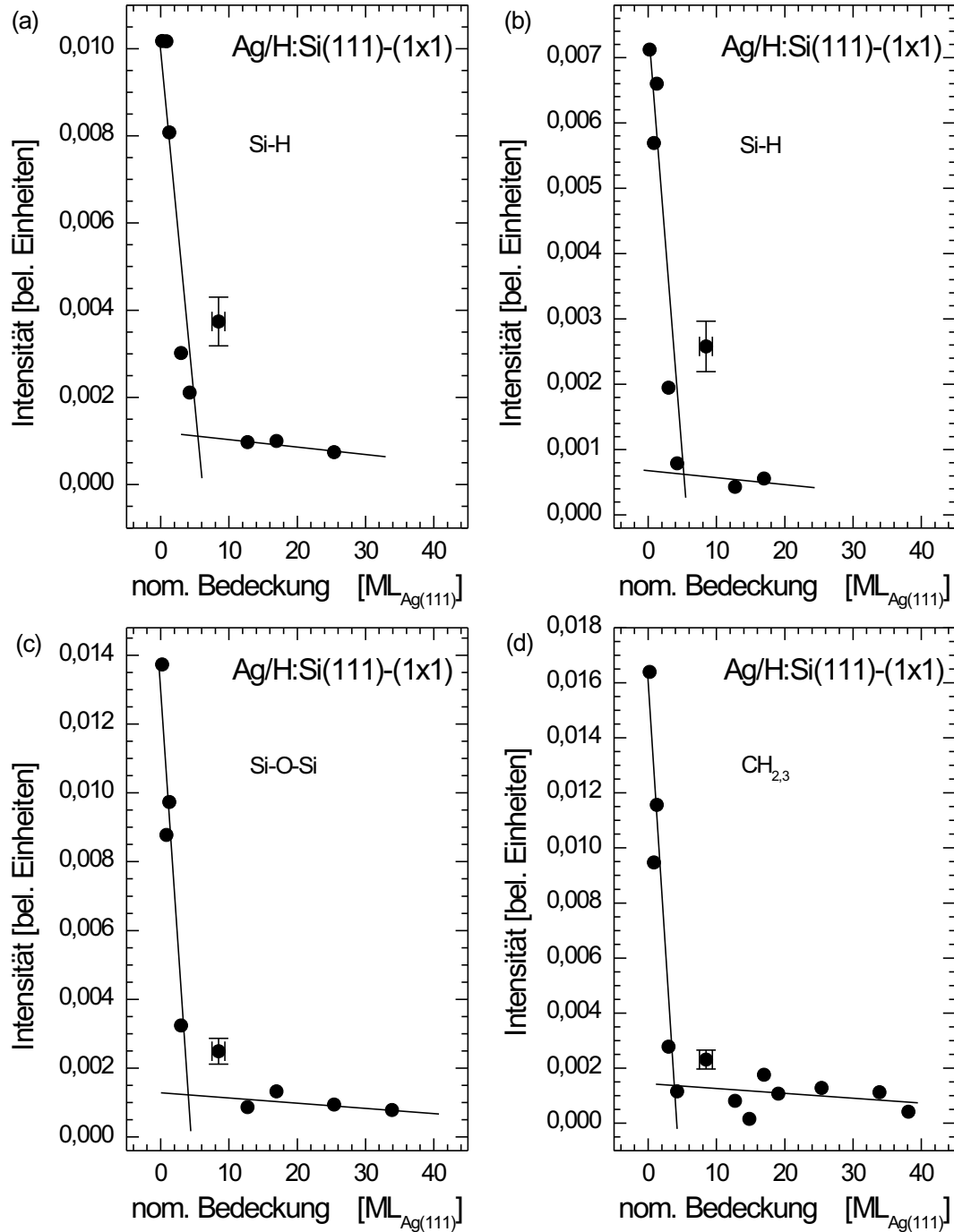


ABBILDUNG 4.29: Entwicklung der (a) Si-H-Biegeschwingung, (b) Si-H-Streckschwingung, (c) Si-O-Si-Streckschwingung und (d) $-\text{CH}_{2,3}$ -Streckschwingung mit zunehmender Ag-Schichtdicke. Alle Filme wurden bei tiefen Temperaturen auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat abgeschieden. Alle Spektren sind auf die Höhe des elastischen Peaks normiert.

zu beobachten, wie exemplarisch in Abbildung 4.29 (c) für $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ und (d) für $\nu_{\text{-CH}_{2,3}}$ gezeigt. Dies kann auf drei verschiedene Weisen gedeutet werden.

1. Der Wasserstoff bzw. die Kontaminationen bleiben an der Grenzfläche zwischen Silber und Silizium und werden durch die steigende Bedeckung zunehmend stärker abgeschirmt.
2. Es kommt zu einer Desorption des Wasserstoffs bzw. der Kontaminationen.
3. Die Kontaminationen bzw. der Wasserstoff verbleiben an der Silberoberfläche, allerdings ist der Anregungsquerschnitt für Dipolstreuung dort kleiner.

Eine eindeutige Aussage dazu kann im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen werden. Allerdings deuten die Ergebnisse der Transportmessungen in Abschnitt 4.2.4 und die AES-Messungen in Abschnitt 4.2.1 darauf hin, daß der Wasserstoff desorbiert, während die Kontaminationen an der Grenzfläche verbleiben. Eine eingehende Diskussion findet in den jeweiligen Abschnitten statt.

Die Interpretation der zusätzlich auftretenden Verluste bei 480 bzw. 760 nm^{-1} als Ag-O-Schwingungen durch WEIDLEIN *et al.* [150] und SANDFORT *et al.* [75] erscheint nicht sinnvoll, da mittels AUGER-Elektronenspektroskopie kein Sauerstoff an der Oberfläche nachgewiesen werden konnte.

Die Änderung der Verlustform, besonders auffällig beim mittleren $\nu_{\text{-CH}_{2,3}}$ -Verlust in Abbildung 4.28, kann durch die quasikontinuierliche Generation von niederenergetischen Elektron-Loch-Paaren, sowohl durch das einfallende als auch durch das ausfallende Elektron, erklärt werden. Dies führt zu einer starken Verbreiterung des Verlustes im unteren Bereich. Ein Verlust durch eine Ag-H-Schwingung bei 702 bzw. 854 cm^{-1} [151] konnte nicht beobachtet werden.

4.2.4 Transporteigenschaften

Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 4.30 sind Strom/Spannungs-Kennlinien eines $\text{Ag}(28\text{ ML}_{\text{Ag}(111)})/\text{H:Si}(111)-(1 \times 1)$ -SCHOTTKY-Kontakts während des thermischen Anlassens, unmittelbar nach der Deposition bei 205 K, dargestellt.

- Vergleicht man diese Kennlinien mit Kennlinien nahezu idealer Kontakte ($n < 1, 1$) [152], so ist auffällig, daß der lineare Bereich wesentlich kleiner ist, als dort beschrieben. Die Krümmung steigt mit zunehmender Temperatur an. Da dieser Bereich auch nach der bei RHODERICK *et al.* [43] beschriebenen Methode zur Bestimmung von n und Φ_B benutzt wird, sind die Ergebnisse zu hohen Temperaturen hin nur bedingt aussagekräftig.

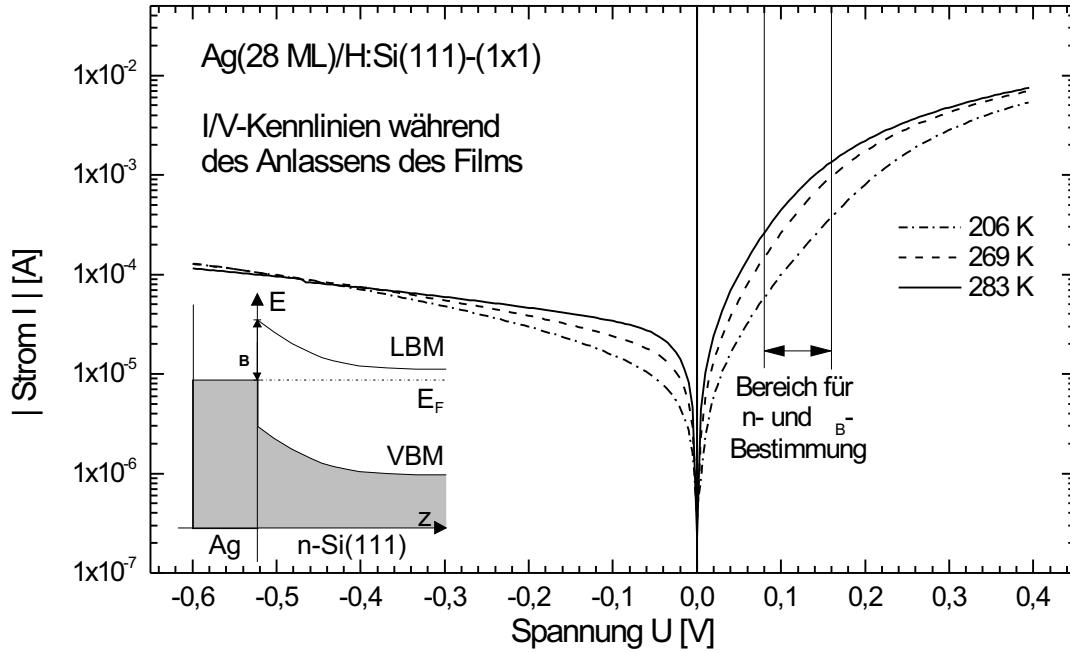


ABBILDUNG 4.30: Strom/Spannungs-Kennlinien einer Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Diode. Unmittelbar nach der Deposition von 28ML_{Ag(111)} Silber bei ca. 205 K wurden, während des Aufwärmens der Probe, Kennlinien aufgenommen. Das Intervall für die Bestimmung von Idealitätsfaktor n und Barrierenhöhe Φ_B ist mit zwei vertikalen Linien markiert.

- Der Sperrstrom liegt nur ca. zwei Größenordnungen niedriger als der Strom in Durchlaßrichtung. Für nahezu ideale Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Kontakte ($n < 1,1$) würde man für Zimmertemperatur bei $\pm 0,4$ V rund fünf Größenordnungen erwarten [153].
- Für $U > -0,4$ eV nimmt der Strom durch die Diode mit steigende Temperatur zu.
- Mit zunehmender Temperatur sättigt der Strom in Sperrichtung bei kleineren negativen Spannungen und der Kennlinienverlauf wird dort flacher.

Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen die Temperaturabhängigkeit der effektiven Barrierenhöhe $\Phi_B^{eff}(T)$ und des Idealitätsfaktors $n(T)$. Die Berechnung erfolgte nach der bei RHODERICK *et al.* beschriebenen Methode. Man erkennt einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen Temperatur T und effektiver Barrierenhöhe Φ_B^{eff} . Der Temperaturverlauf des Idealitätsfaktors zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei ca. 265 K. Auf mögliche Interpretationen wird in der Diskussion eingegangen.

Wie z.B. bei SCHMITS DORF *et al.* [17, 47] und MÖNCH [40, 44] beschrieben, kann aus den Meßdaten von *verschiedenen* SCHOTTKY-Dioden eines Typs

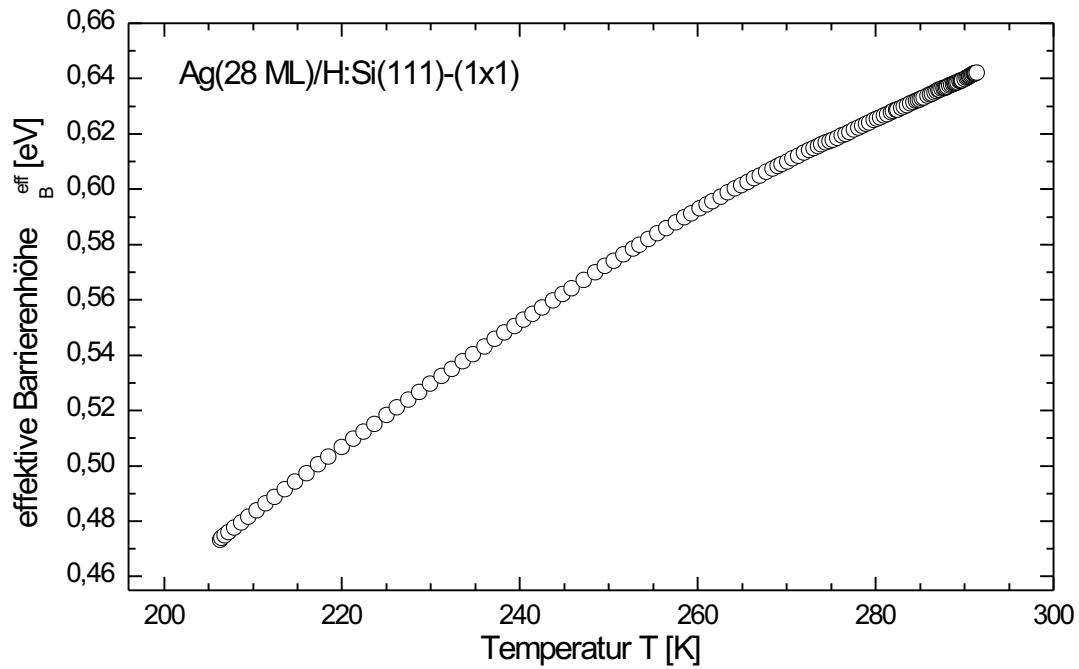


ABBILDUNG 4.31: Temperaturabhängigkeit der effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} einer $28 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Diode während des Anlassens.

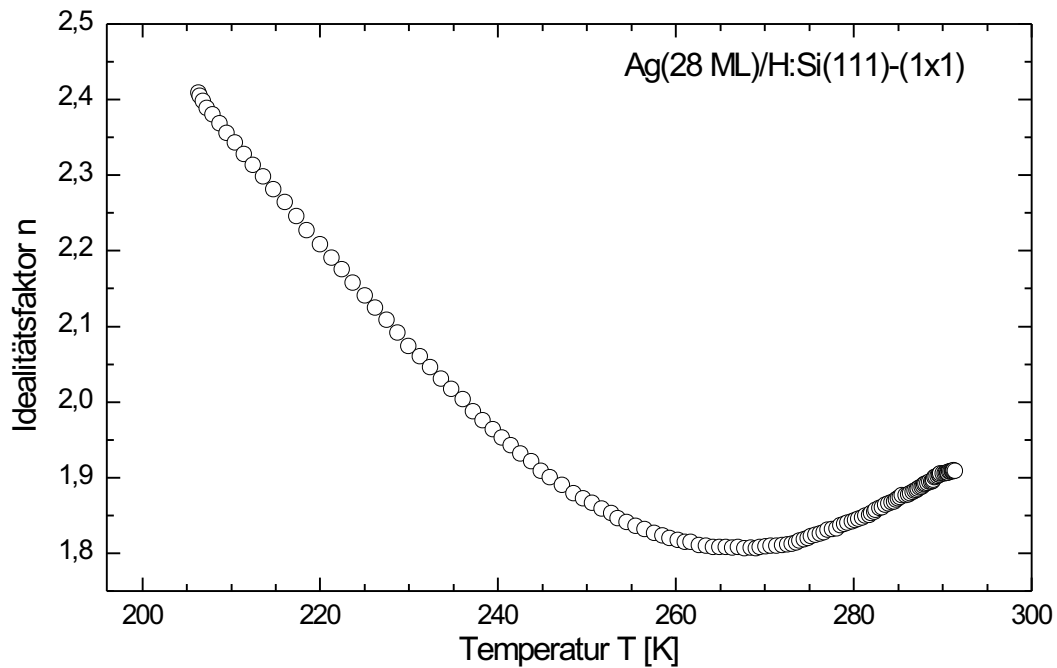


ABBILDUNG 4.32: Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors n einer $28 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Diode während des Anlassens.

auf die homogene Barrierenhöhe Φ_B^{hom} eines idealen SCHOTTKY-Kontakts, dessen Barrierenhöhe nur durch die Bildladungskraft verändert wird, geschlossen werden. Man erhält diesen Wert, indem man die effektiven Barrierenhöhen über dem Idealitätsfaktor aufträgt und eine Ausgleichsgerade für $n < 1,4$ bildet. Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit einer zur Φ_B^{eff} -Achse parallel verlaufenden Geraden bei $n = n_{if}$, also dem Idealitätsfaktor, der nur durch die Bildladungskraft bestimmt wird, erhält man die homogene Barrierenhöhe Φ_B^{hom} .

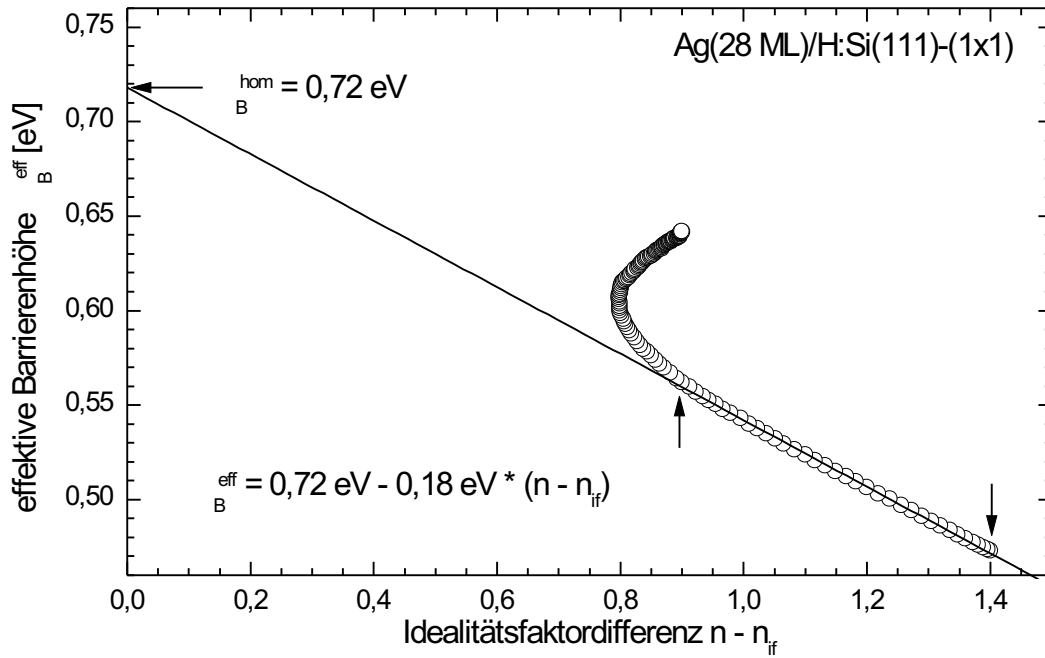


ABBILDUNG 4.33: Zusammenhang zwischen Idealitätsfaktor n und effektiver Barrierenhöhe Φ_B^{eff} einer 28ML_{Ag(111)} Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-Diode während des Anlassens. Die beiden Pfeile in der Abbildung geben den Bereich an, der für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden verwendet wurde.

Wie bei MÖNCH [4] gezeigt, kann diese Extrapolation auch durchgeführt werden, indem man den Temperaturverlauf *einer* Diode im $\Phi_B^{eff}(n)$ -Diagramm auswertet. Dies ist in Abbildung 4.33 geschehen und liefert für $n_{if} = 1,01$ [47] eine homogene Barrierenhöhe von ca. 0,72 eV, wenn man nur $n - n_{if} > 0,9$ als Punkte zulässt.

Diskussion

Wie schon die Kennlinien in Abbildung 4.30 zeigen, weichen die Dioden stark von idealen Dioden mit homogener Barrierenhöhe Φ_B^{hom} , die nur durch die MIGS und Bildladungen (vgl. Abschnitt 2.3) bestimmt wird, ab. Der schwach ausgeprägte lineare Bereich deutet auf eine zusätzliche, parallel zur Grenzfläche geschaltete OHMSche Widerstandskomponente hin.

Das Minimum in der $n(T)$ -Abhängigkeit wird, wie schon eingangs erwähnt, vermutlich durch den schwach ausgebildeten linearen Bereich der Kennlinie verursacht. Gerade bei hohen Temperaturen ist hier eine deutliche Krümmung zu beobachten. Daher ist die Bestimmung des Idealitätsfaktors mittels der linearen Anpassung in der $\log(I)$ vs. U -Darstellung, in diesem Temperaturbereich, nicht sinnvoll. Daher wurde für die Ermittlung der homogenen Barrierenhöhe und bei allen folgenden Berechnungen nur der Bereich $n - n_{if} > 0,9$ verwendet.

Zumindest teilweise, könnte dieses Minimum allerdings auch in einer strukturellen Veränderung an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter während des Anlaßvorgangs begründet sein. Wie bei BERGH *et al.* [14] für Fe/H:n-Si(111)-(1 × 1) und Cu/H:n-Si(111)-(1 × 1) gezeigt und von GLASS [49] für Ag/H:Si(111)-(1 × 1) berichtet, führt das Anlassen zu einer irreversiblen Veränderung der Kennlinie. Kühlt man die Probe nach erfolgtem Anlassen wieder auf die gleiche Temperatur wie bei der Deposition, so beobachtet man eine Verschiebung der Kennlinie zu niedrigeren Stromstärken. Bei anschließend durchgeführten Erwärmen-Kühlen-Zyklen zeigte sich dann ein reversibles Verhalten. Um genauere Informationen über den mikroskopischen Mechanismus dieser irreversiblen Änderung zu gewinnen, wären orts aufgelöste Messungen wie z. B. mit Hilfe der ballistischen Elektronen-Emissions-Mikroskopie (BEEM, vgl. z. B. PRIETSCH [154]) hilfreich.

Die aus den $\Phi_B^{eff}(n)$ -Daten bestimmte homogene Barrierenhöhe $\Phi_B^{hom} = 0,72$ eV deckt sich mit der von KAMPEN *et al.* [152] für die Zimmertemperaturdeposition von Ag auf H:Si(111)-(1 × 1) bestimmte von 0,74 eV. Wie von MÖNCH [155] gezeigt, müßte der Si-H-Dipol zu einer Erhöhung der Barrierenhöhe eines Ag/Si-Kontakts um ca. 0,25 eV führen. Daraus wird dort geschlossen, daß kein Wasserstoff mehr an der Grenzfläche vorhanden ist. Dies ist im Einklang mit den Untersuchungen mittels resonanter nuklearer Reaktionsanalyse von FUKUTANI *et al.* [89], die zeigen, daß Wasserstoff bei Zimmertemperaturdeposition desorbiert und nur zwischen den Inseln am Si angelagert bleibt. Da die hier bestimmte homogene Barrierenhöhe Φ_B^{hom} ebenfalls keine Erhöhung durch einen ggf. vorhandenen Si-H-Dipol zeigt, kann darauf geschlossen werden, daß auch hier, trotz der niedrigeren Temperaturen während der Deposition, kein Wasserstoff mehr an der Grenzfläche vorhanden ist.

Die hohen Idealitätsfaktoren und die niedrigen effektiven Barrierenhöhen, der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen großflächigen SCHOTTKY-Kontakte, deuten darauf hin, daß es sich um eine lateral inhomogene Grenzfläche handelt. Ob die daraus resultierende Abweichung von der homogenen Barriere hauptsächlich durch strukturelle Defekte oder Kontaminationen verursacht wird, bedarf einer weiteren Untersuchung und kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Mittels des von WERNER *et al.* [156] beschriebenen Verfahren, kann auf die Potentialverteilung - und somit auf die Barrierenhöhenverteilung - an der Grenzfläche geschlossen werden. Zusätzlich ist die Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors bestimmbar.

Dieses Modell berücksichtigt im Gegensatz zu den Modellen von TUNG [45] und SULLIVAN *et al.* [46] keine Raumladungseffekte. Wie in Gleichung 2.25 gezeigt, beträgt die DEBYE-Länge im verwendeten Halbleiter rund 400 nm. Daher ist das im folgenden präsentierte Modell nur anwendbar, wenn der Radius der „low barrier patches“ wesentlich größer ist als die DEBYE-Länge L_D . Trotzdem soll dieses „Parallelschaltungs“-Modell hier angewendet werden, da es sehr wahrscheinlich ist, daß, aufgrund der großen Diodenfläche von ca. $7 \times 7 \text{ mm}^2$, ausgedehnte „low barrier patches“ an der Grenzfläche vorhanden sind.

Für die Barrierenhöhenverteilung wird eine spannungsabhängige GAUSS'sche Normalverteilung P mit Mittelwert $\bar{\Phi}_B(U)$ und Standardabweichung σ_s angenommen:

$$P(\Phi_B(U)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s} \exp\left(-\frac{(\bar{\Phi}_B(U) - \Phi_B(U))^2}{2\sigma_s^2(U)}\right). \quad (4.16)$$

Wie in Referenz [156] gezeigt, kann durch Integration der Stromdichte über die gesamte Fläche des SCHOTTKY-Kontakts folgender Ausdruck für die Standardabweichung σ_s gewonnen werden:

$$\Phi_B^{eff}(U) - \bar{\Phi}_B(U) = -\frac{\sigma_s^2(U)}{2k_B T}. \quad (4.17)$$

Da die mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B(U)$ allerdings nur mit orts aufgelösten Messungen (z. B. mittels BEEM) zugänglich ist, wird im folgenden in erster Näherung die mittlere Barrierenhöhe mit der homogenen Barrierenhöhe Φ_B^{hom} identifiziert. In Abbildung 4.34 ist die Barrierenhöhendifferenz $\Delta\Phi_B = \Phi_B^{hom} - \Phi_B^{eff}$ über der reziproken Temperatur T^{-1} aufgetragen. Aus der Steigung von $120,70 \text{ eV} \cdot \text{K}$ kann durch Einsetzen in Gleichung (4.17) die Standardabweichung σ_s bestimmt werden. Es ergibt sich

$$\sigma_s(U) = 144 \text{ meV} \quad (4.18)$$

für $U \in [80 \text{ meV}; 160 \text{ meV}]$.

Im Rahmen des vorgestellten Modells müssen die mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi}$ und das Quadrat der Standardabweichung σ_s^2 linear mit der Spannung U variieren. Daher gilt:

$$\Delta\bar{\Phi}_B(U) = \bar{\Phi}_B(U) - \bar{\Phi}_B(0) = \rho_2 e_0 U \quad \text{und} \quad (4.19)$$

$$\Delta\sigma_s^2(U) = \sigma_s^2(U) - \sigma_s^2(0) = \rho_3 e_0 U. \quad (4.20)$$

Die Theorie liefert dann für den Koeffizienten β aus Gleichung (2.17) auf Seite 16 folgenden Ausdruck:

$$\beta = 1 - \frac{1}{n(T)} = \rho_1(T) = \rho_2 - \frac{\rho_3}{2k_B T} \quad \text{bzw.} \quad (4.21)$$

$$n(T) = \left(1 - \rho_2 + \frac{\rho_3}{2k_B T}\right)^{-1}. \quad (4.22)$$

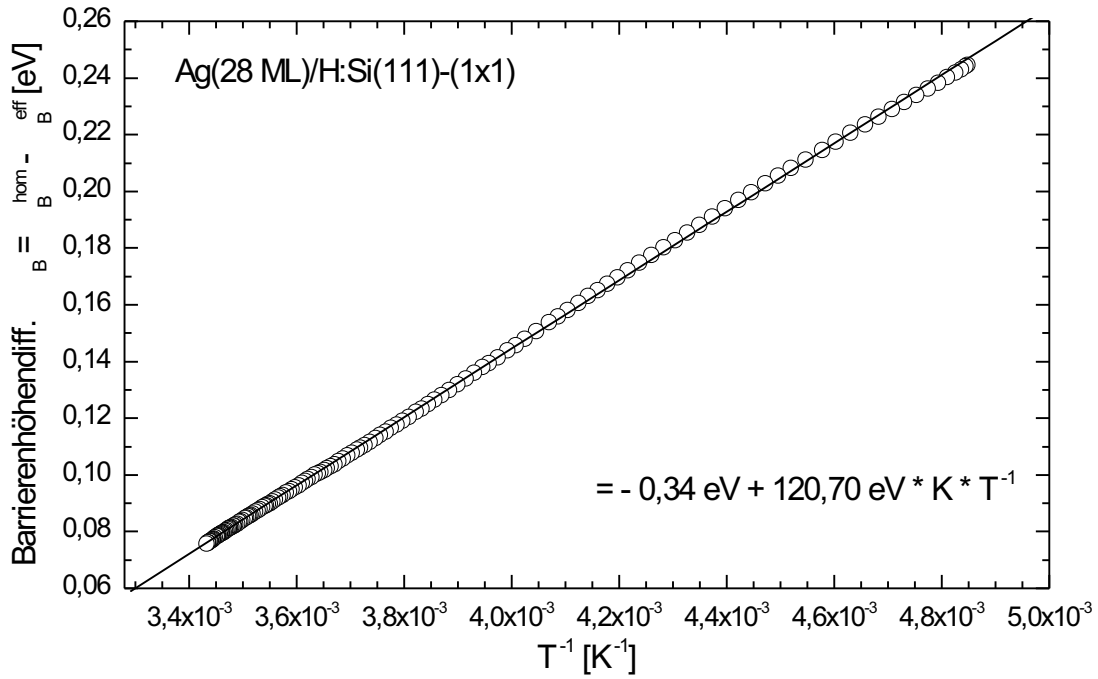


ABBILDUNG 4.34: Bestimmung der Standardabweichung σ_s der Barrierenhöhe. Nähere Erläuterungen finden sich im Text.

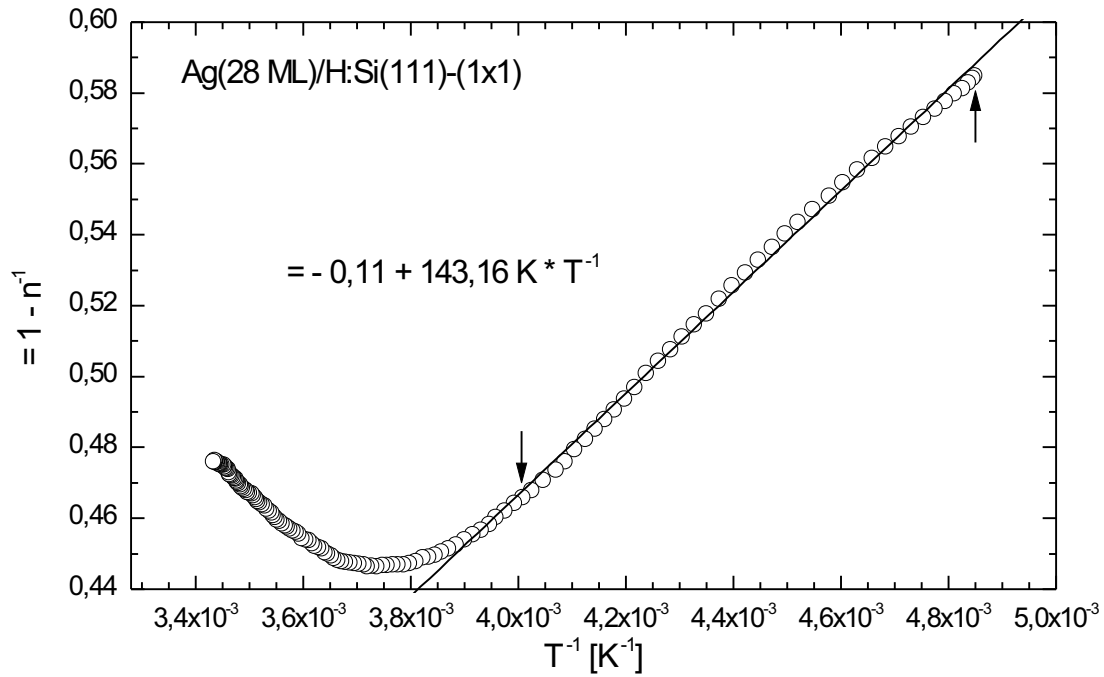


ABBILDUNG 4.35: Bestimmung der Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe. Näheres hierzu findet sich im Text.

Die Koeffizienten ρ_2 und ρ_3 können mittels Gleichung (2.17) aus der Ausgleichsgeraden aus Diagramm 4.35 bestimmt werden. Die Pfeile in der Abbildung markieren wieder den für die Anpassung verwendeten Bereich der $\beta(T^{-1})$ -Daten. Man erhält:

$$\rho_2 = -0,106 \quad \text{und} \quad (4.23)$$

$$\rho_3 = -2,47 \cdot 10^{-2} \text{ eV}. \quad (4.24)$$

Somit gilt für den Spannungsbereich zwischen 80 und 160 meV:

$$P(\Phi_B(U)) = \frac{1}{361 \text{ meV}} \exp\left(-\frac{(720 \text{ meV} - \Phi_B(U))^2}{0,0415 \text{ eV}^2}\right) \quad \text{und} \quad (4.25)$$

$$n(T) = \left(1,106 - \frac{143 \text{ K}}{T}\right)^{-1}. \quad (4.26)$$

Weiterhin gilt:

$$\bar{\Phi}_B(U) = \bar{\Phi}_B(0) - 0,106 \cdot e_0 \cdot U, \quad (4.27)$$

$$\sigma_s^2(U) = \sigma_s^2(0) - 2,47 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \cdot e_0 \cdot U \quad \text{und} \quad (4.28)$$

$$\Phi_B^{eff}(U) = 0,72 \text{ eV} + e_0 \left(-0,106 + \frac{143 \text{ K}}{T}\right) U. \quad (4.29)$$

Aus den Gleichungen (4.27), (4.28) und (4.29) kann man erkennen, daß das Anwachsen der effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} mit steigender Spannung, trotz abnehmender mittlerer Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$, möglich ist, da die Breite der Verteilungsfunktion σ_s im Gegenzug ebenfalls abnimmt.

Der energetische Schwerpunkt der Barrierenhöhe sinkt also mit steigender Spannung und die Potentialfluktuationen - bzw. die Fluktuationen der Barrierenhöhe - werden geglättet. Zusammenfassend läßt sich sagen:

- Die Kennlinien zeigen nur einen kleinen linearen Bereich in Durchlaßrichtung und die Differenz zwischen Strom in Sperr- und Durchlaßrichtung ist wesentlich geringer als für ideale Dioden ($n = n_{if}$) zu erwarten ist.
- Die hergestellten Dioden haben hohe Idealitätsfaktoren und niedrige Barrierenhöhen, was auf eine hochgradig inhomogene Grenzfläche hindeutet. Dies ist auch intuitiv verständlich, da es durch die große Fläche der Dioden von ca. $7 \times 7 \text{ mm}^2$ sehr wahrscheinlich ist, daß an der Grenzfläche Verunreinigungen oder strukturelle Defekte vorhanden sind, welche zu ausgedehnten „low barrier patches“ führen können, die die Kennlinie stark verändern [45, 46].
- Das Anlassen könnte zu einer irreversiblen Veränderung der Kennlinie und damit der Grenzfläche führen.

- Die homogene Barrierenhöhe konnte zu 0,72 eV bestimmt werden, was darauf hindeutet, daß sich kein Wasserstoff mehr an der Grenzfläche befindet.
- Sowohl die Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors n und der effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} , als auch die Spannungsabhängigkeit von mittlerer Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$, effektiver Barrierenhöhe Φ_B^{eff} und Standardabweichung σ_s der Barrierenhöhenverteilung konnten bestimmt werden.

4.3 Reaktion der Filme mit atomarem Wasserstoff und Deuterium

4.3.1 Ergebnisse

Aus der Literatur ist bereits die Wirkung von Wasserstoff auf die Morphologie vom Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Schichtsystemen bekannt. So beobachten OURA *et al.* [157] einen Übergang von der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- zur (1×1)-Rekonstruktion und OHNISHI *et al.* [158] ein Abtragen des Films von Stufen und Domänengrenzen ausgehend. Es sind aber kaum Untersuchungen zum Verhalten von Ag/H:Si(111)-(1×1)-Filmen unter Wasserstoffexposition bekannt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit einige der hergestellten SCHOTTKY-Dioden atomarem Wasserstoff ausgesetzt und danach mit den zur Verfügung stehenden oberflächensensitiven Meßmethoden charakterisiert.

Abbildung 4.36 zeigt hochauflösende Elektronenenergieverlustspektren eines nominell 33 ML_{Ag(111)} dicken Ag-Films auf einer H:Si(111)-(1×1)-Oberfläche. Das untere Spektrum zeigt die Probe vor der Gasexposition, das mittlere nach einem Angebot von 184 ML_{Ag(111)} atomarem Wasserstoff und das obere nach einem *zusätzlichen* Angebot von 135 ML_{Ag(111)} atomarem Deuterium.

Man erkennt im mittleren Spektrum deutlich eine zusätzliche breite Struktur bei ca. 920 cm⁻¹. Dabei handelt es sich um die Ag-H-Streckschwingung. Diese wird von LEE *et al.* [151] für die Ag(111)-Einkristalloberfläche bei 855 cm⁻¹ und von SPRUNGER *et al.* [159] für die Ag(110)-Einkristalloberfläche bei 758 cm⁻¹ beobachtet.

Nach einer *zusätzlichen* Exposition mit ca. 135 ML_{Ag(111)} Deuterium sind drei weitere Verluststrukturen bei 1050, 1310 und 2180 cm⁻¹ zu beobachten. Die Strukturen bei 1050 bzw. 2180 cm⁻¹ können als Kohlenstoff-Deuterium-Biege- bzw. Kohlenstoff-Deuterium-Streckschwingung gedeutet werden. Nimmt man den parabelförmigen Potentialverlauf eines harmonischen Oszillators als einfaches Modell des Bindungspotential an, so gilt für die Anregungsenergie $\hbar\omega_i$ mit

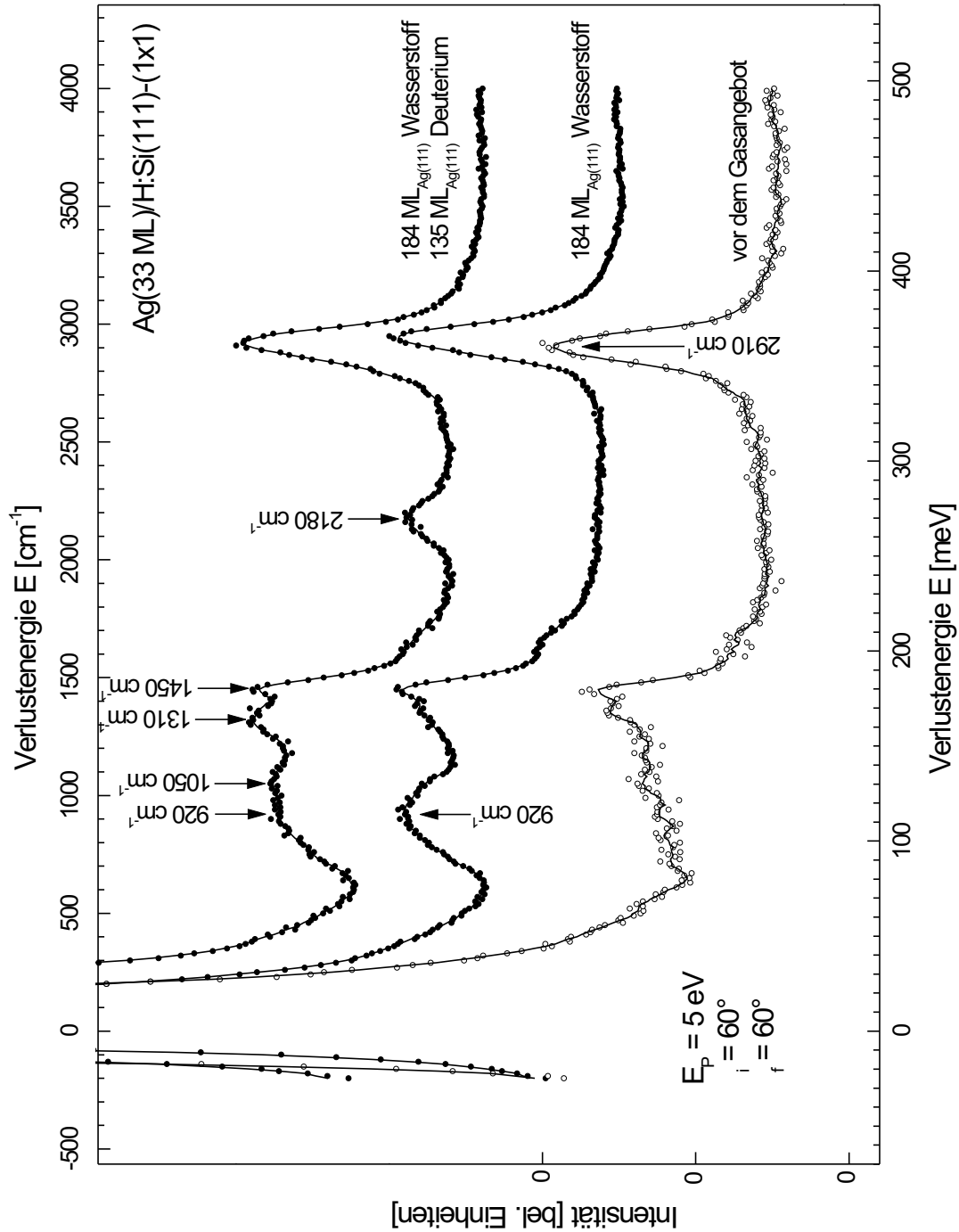


ABBILDUNG 4.36: Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektren eines 33 ML_{Ag(111)} dicken Silberfilms auf wasserstoffpassiviertem Si(111)-(1 × 1)-Substrat. Die untere Kurve zeigt das Spektrum der Probe vor der Gasexposition, die oberen beiden nach der Exposition mit atomarem Wasserstoff bzw. Wasserstoff und Deuterium. Auf den Ursprung der einzelnen Verluste wird im Text näher eingegangen. Alle Gasexpositionen fanden bei ca. 220 K statt.

$i \in \{H, D\}$, also der Energiedifferenz zweier energetisch benachbarter Zustände:

$$\hbar\omega_i \sim \sqrt{\frac{f}{\mu_i}}. \quad (4.30)$$

Hierbei ist f die Kraftkonstante und μ_i die reduzierte Masse, die sich aus den Atommassen m_i und m_C gemäß

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_C} \quad (4.31)$$

zusammensetzt. Mit $m_H = 1$, $m_D = 2$ und $m_C = 12$ gilt somit:

$$\frac{\hbar\omega_H}{\hbar\omega_D} \approx 1,363. \quad (4.32)$$

Dieser Faktor stimmt sehr gut mit der experimentell beobachteten energetischen Verschiebung der C-D-Streckschwingung um den Faktor 1,335 überein. Analoges gilt für die C-D-Biegeschwingung. Eine Ag-D-Schwingung, die nach (4.30) und (4.31) ca. bei 650 cm^{-1} liegen sollte, wird nicht beobachtet.

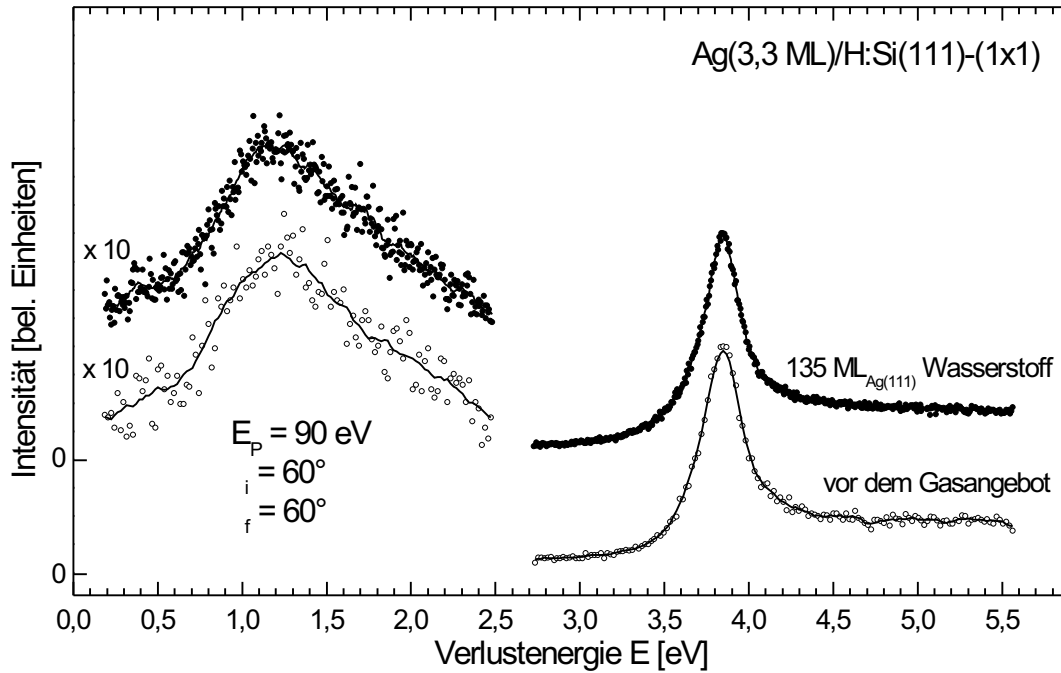


ABBILDUNG 4.37: Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektren eines $3,3 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Silberfilms auf wasserstoffpassiviertem $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Substrat. Die untere Kurve zeigt die Probe vor der Gasexposition, die obere nach der Exposition mit $135 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ Wasserstoff.

In Abbildung 4.37 sind zwei hochauflösende Elektronenenergieverlustspektren der plasmonischen Verluste eines $3,3 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Ag-Films auf wasserstoffterminiertem $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Substrat, vor und nach der Exposition mit

ca. $135 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ atomarem Wasserstoff, dargestellt. Die beiden Spektren sind jeweils auf das Maximum des Verlustes des Oberflächenplasmons normiert. Es läßt sich kein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden Spektren erkennen.

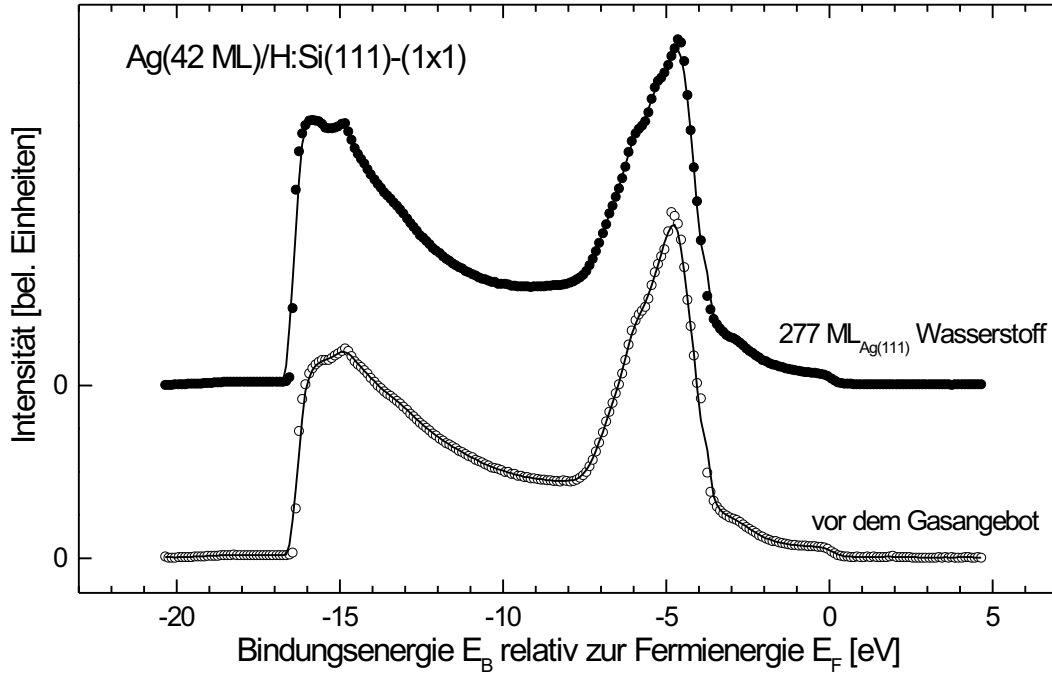


ABBILDUNG 4.38: Ultravioletphotoemissionsspektren eines $42 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Silberfilms auf wasserstoffpassiviertem $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Substrat. Die untere Kurve zeigt die Probe vor der Gasexposition, die obere nach der Exposition mit $277 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ atomarem Wasserstoff.

Ähnliches gilt auch für die in Abbildung 4.38 dargestellten UP-Spektren. Auch hier führt das Wasserstoff-Angebot von ca. $277 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ zu keiner erkennbaren Veränderung des auf das Maximum der Silber-Struktur normierten Kurvenverlaufs. Im Rahmen des Auflösungsvermögens des Analysators konnte in keinem Fall Veränderung der Austrittsarbeit beobachtet werden.

Die Strom/Spannung-Kennlinien in Abbildung 4.39 zeigen, daß das Wasserstoffangebot zu einer leichten Erniedrigung des Idealitätsfaktors führt. Die Barrierenhöhe bleibt nahezu konstant. Der Effekt ist jedoch sehr gering, so daß er auch zum Teil durch externe Störeffekte wie z. B. geringfügig unterschiedliche Temperaturen, verursacht sein könnte.

4.3.2 Diskussion

Das HREEL-Spektrum nach der Wasserstoffexposition - oben in Abbildung 4.36 - zeigt eindeutig anhand der Existenz der Ag-H-Schwingung bei ca. 920 cm^{-1} , daß atomarer Wasserstoff an das Silber gebunden wird. LEE & PLUMMER [151]

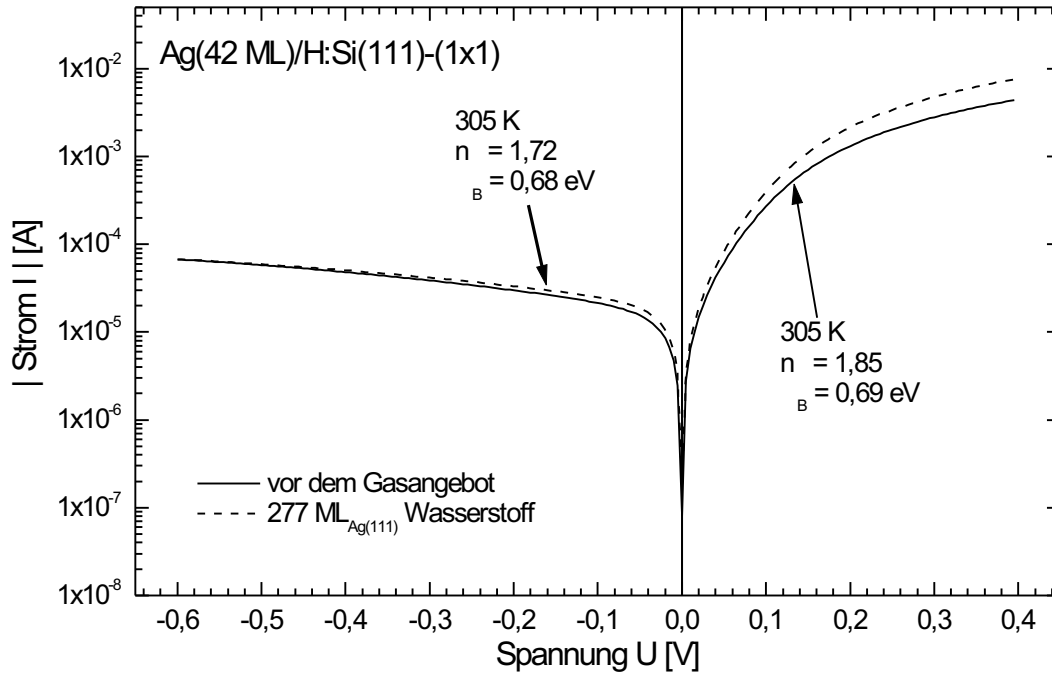


ABBILDUNG 4.39: Strom/Spannungs-Kennlinien eines SCHOTTKY-Kontakts auf wasserstoffpassiviertem Si(111)-(1 × 1)-Substrat. Der deponierte Silberfilm ist nominell 42 ML_{Ag(111)} hoch. Die durchgezogene Kurve zeigt die Probe vor der Gasexposition, die gestrichelte nach der Exposition mit 277 ML_{Ag(111)} atomarem Wasserstoff.

beobachten diese Schwingung für eine Ag(111)-Oberfläche bei ca. 855 cm⁻¹ und SPRUNGER & PLUMMER [159] für die Ag(110)-Oberfläche bei ca. 758 cm⁻¹. Allerdings erscheint der Verlust stark verbreitert. Dies deutet auf das Vorhandensein vieler verschiedenartiger Adsorptionsplätze und damit verschiedener Bindungsenergien hin.

Auffällig ist auch, daß der Wasserstoff nach dem Anlassen bei Zimmertemperatur weiter an der Oberfläche verbleibt. Dies steht im Widerspruch zu den TDS-Meßergebnissen von LEE *et al.* [151] und ZHOU *et al.* [160], die oberhalb von 180 K eine fast vollständige Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche beobachten. Diese beiden Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Wasserstoff nicht an einer idealen (111)-Oberfläche adsorbiert wird, sondern vielmehr an Defekten. Für eine genauere Charakterisierung wären in situ UHV-STM-Messungen wünschenswert.

Während bei den Kohlenwasserstoffen eine Abstraktionsreaktion $D \rightarrow H$ erfolgt, kann dies bei Silber nicht beobachtet werden. NIENHAUS [161] berichtet jedoch anhand von Daten aus Chemostrommessungen (siehe unten), daß diese Abstraktion stattfindet. Der Grund dafür könnte sein, daß bereits alle Defekte durch Wasserstoff abgesättigt wurden und die Energie der Deuterium-Atome

nicht ausreicht, um die H-Atome an den Defektplätzen durch D-Atome zu ersetzen.

Der Ursprung des Verlustes bei 1310 cm^{-1} ist noch unklar. Es könnte sich um eine Ag-O-Streckschwingung handeln, wie z. B. von BENNDORF *et al.* [120] vorgeschlagen. Allerdings wird kein Sauerstoffsignal im AUGER-Spektrum beobachtet. Daher erscheint eine Identifikation der Verluststruktur mit einer Ag-O-Schwingung nicht sinnvoll.

Die I/V-Kennlinien, UP- und die HREEL-Spektren im plasmonischen Bereich zeigen keine nennenswerte Veränderung durch das Wasserstoffangebot. Dies, sowie hier nicht dargestellte SEM-Untersuchungen, deutet darauf hin, daß sowohl die Morphologie als auch die elektronischen Eigenschaften der Filme vom Wasserstoffangebot unbeeinflusst bleiben. Das wiederum läßt vermuten, daß die deponierte Energie, bei der Bindung von Wasserstoff an Silber, nicht ausreicht, um ein Silberatom von der Oberfläche zu lösen. Legt man eine ideale Ag(111)-Oberfläche zugrunde, so müßten, um ein Atom von der Oberfläche zu entfernen, drei rückwärtige Bindungen gebrochen werden. Vergleicht man die Dissoziationsenergien $D_{298\text{ K}}^{\text{Ag-Ag}} = 160,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [162] und $D_{298\text{ K}}^{\text{Ag-H}} = 215,1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [163] für diatomare Moleküle bei Zimmertemperatur und setzt man voraus, daß das Verhältnis der Bindungsenergien an der Oberfläche bei 235 K in etwa $D_{298\text{ K}}^{\text{Ag-H}}/D_{298\text{ K}}^{\text{Ag-Ag}}$ entspricht, so ist auch verständlich - falls man Mehrfachanregungen vernachlässigt - daß kein Ag-Atom aus der Oberfläche extrahiert werden kann. Da die Energie für die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an die Silberoberfläche nicht ausreicht, um eine Ag-Ag-Bindung zu brechen, ist es sehr unwahrscheinlich, daß durch Mehrfachanregungen alle drei rückwärtigen Bindungen gebrochen werden, um ein Ag-Atom aus der Oberfläche zu lösen.

Wie bei NIENHAUS *et al.* [12, 11, 13, 10, 161], BERGH *et al.* [14] und GERGEN *et al.* [15] gezeigt, können Gasatome (z. B. H, D, O) und -moleküle (O_2 , NO) durch einen Ladungstransfer in den dünnen Metallfilm einer SCHOTTKY-Diode eine nicht-adiabatische Anregung eines Elektron-Loch-Paars (e-h-Paar) im Metall verursachen. Durch thermische Emission des Elektrons über die SCHOTTKY-Barriere kommt es zu einer Ladungstrennung, die als Strom zwischen Metall- und Halbleiterseite der Diode detektiert werden kann.

Bisher wurden die Experimente mit Wasserstoff und Deuterium in mehrfach differentiell gepumpten Strahlkammern durchgeführt. Die atomaren Spezies wurden in Plasma-Generatoren erzeugt und dann durch einen Strahlmodulator moduliert. Die Signale wurden mittels phasensensitiver Verstärkung aufgezeichnet. Dies ist nötig, da dort der Teilchenfluß mit ca. $10^{12}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ sehr klein ist. Bei einer Diodenfläche von ca. 1 cm^2 ergibt sich ein maximaler (entsprechend der Generation von einem Elektron pro Wasserstoffatom) Strom von 100 nA. Real

beobachtet wird allerdings nur ca. ein Promille dieses Werts, also 100 pA. Der typische Fluß der in dieser Arbeit verwendeten thermischen atomaren Wasserstoffquelle liegt bei ca. $10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, so daß in Analogie zu den Ergebnissen der „Lock-In-Technik“ mit einem Strom von ca. 10 – 100 nA zu rechnen ist. Daher konnte der Strom unmittelbar mit Hilfe eines Elektrometers bestimmt werden.

In Abbildung 4.40 sind die Ergebnisse der Wasserstoff-Exposition einer nominell $42 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ dicken Ag-Schicht auf einem H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat dargestellt. (c) zeigt die Temperatur, die am Kupferblock der Probenkühlung detektiert wurde. Der leichte Anstieg der Temperatur erklärt sich dadurch, daß die Wolfram-Kapillare der Quelle bei ca. 2100 K betrieben wird und durch Wärmestrahlung die Probe und den Halter heizt. In (a) ist der zeitliche Verlauf des Stroms zwischen Vorder- und Rückseite der Diode dargestellt. Der hohe Untergrund von ca. $165 \mu\text{A}$ ergibt sich aus dem Photostrom, der vom Licht der Quelle hervorgerufen wird. Der schwache Anstieg dieses Hintergrundstroms erklärt sich aus der geringfügigen Erwärmung der Diode. Dieser Anteil ist in (a) durch die gestrichelte Linie angedeutet. Das eigentliche Chemostromsignal I_K wurde durch Abzug dieses Anteils vom Gesamtsignal gewonnen und ist in (b) dargestellt. Das Banddiagramm (d) [10] in Abbildung 4.40 zeigt schematisch den 3-Stufen-Prozeß der Chemostromgeneration.

- 1. Ladungsträgergeneration:** Das Wasserstoffatom nähert sich der Oberfläche und transferiert dabei während der Adsorption Energie (für Details vgl. z. B. NIENHAUS *et al.* [11, 12]) in das Metall. Dies kann entweder zu einer adiabatischen Anregung des phononischen Systems oder zu einem nicht-adiabatischen Übertrag von Energie in das elektronische System des Metalls (z. B. eine e-h-Paar-Generation) führen.
- 2. Transport durch das Metall:** Das so generierte Elektron kann dann ballistisch durch das Metall transportiert werden, sofern die mittlere freie Weglänge größer ist als die Schichtdicke.
- 3. Transport über die SCHOTTKY-Barriere:** Falls das Elektron thermisch über die Barriere emittiert wird, kann es durch eine Strommessung zwischen Metall und Halbleiter detektiert werden.

Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ wurde das Ventil (Absperrventil 3 in Abbildung 3.4) zwischen Dosierbehälter und Wasserstoffquelle geöffnet und bei $t = 160 \text{ s}$ wieder geschlossen. Der Vordruck im Dosiergefäß betrug 10^{-2} hPa und der Druck im Rezipienten stieg von $2 \cdot 10^{-9} \text{ hPa}$ auf $1 \cdot 10^{-7} \text{ hPa}$ an. Deutlich ist ein steiles Anwachsen des Stromsignals unmittelbar nach dem Öffnen des Zwischenventils zu beobachten. Dieser verläuft mit fortschreitender Zeit zunehmend flacher. Dies erklärt sich - im Rahmen des Chemostrommodells - dadurch, daß die Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze zunimmt und somit die Anzahl der zur Verfügung stehenden

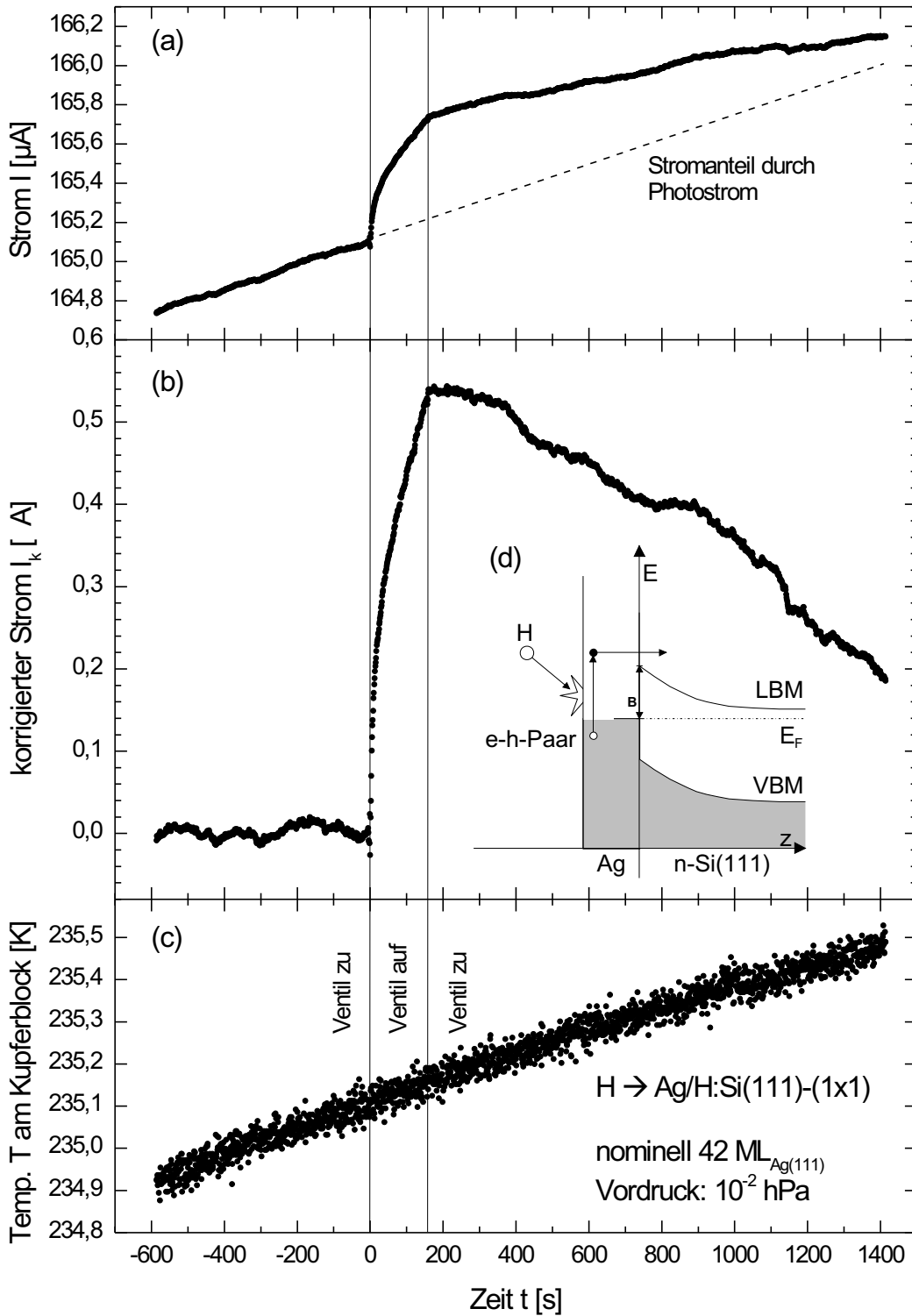


ABBILDUNG 4.40: Zeitliche Entwicklung des Gesamtstroms (a), der von einer Ag/H:Si(111)-(1 × 1)-SCHOTTKY-Diode während der Exposition mit atomarem Wasserstoff, generiert wird. Die Hintergrundsignalintensität wird durch den Photostrom verursacht, den die Lichtemission der Wasserstoffquelle hervorruft. Dieser linear approximierter Anteil ist in (b) von Gesamtstrom abgezogen. Diagramm (c) gibt den zeitlichen Verlauf der Temperatur am Kupferblock des Kühlsystems wieder. Der schematische Bandverlauf (d) illustriert eine mögliche Erklärung für den beobachteten Anstieg des Stroms bei geöffnetem Ventil und wird im Text näher erläutert.

freien Adsorptionsplätze abnimmt. Jedoch erklärt dieses Modell nicht, wieso die Kurve nach dem Schließen des Ventils *nicht* wieder instantan auf den ursprünglichen Kurvenverlauf zurückspringt. Dies könnte daran liegen, daß zunächst noch Wasserstoff in der Zuleitung der Quelle vorhanden ist, der beim Durchströmen der Kapillare dissoziiert wird und daher einen Beitrag zum Gesamtstrom liefern kann. Diese Erklärung ist jedoch eher unwahrscheinlich, da die beobachtete Zeitkonstante für das geringe Volumen der Zuleitung zu groß erscheint.

Daher soll hier noch eine andere Interpretation gegeben werden, die wahrscheinlicher erscheint. Der Photostrom ist proportional zu $(1 - R)$, wobei R das Reflexionsvermögen der Oberfläche ist [164]. Das Wasserstoffadsorbat könnte zu einer Absenkung des Reflexionsvermögens und somit zu einem erhöhten Gesamtstrom führen. Nach dem Schließen des Ventils, könnte eine ggf. vorhandene Desorption des Wasserstoff wieder einen reversiblen Anstieg des Reflexionsanteils hervorrufen. Daher würde der korrigierte Strom mit abnehmender Bedeckung wieder langsam auf 0 zurückgehen.

Sicherlich handelt es sich bei den Ergebnissen des hier beschriebenen Experiments nur um Indizien für die Existenz eines Chemostroms. Neben der bereits diskutierten Änderung des Reflexionsvermögens, könnten auch noch weitere Beiträge zum beschriebenen Strom existieren. So könnte z. B. das Gas in der Quelle zu einer Veränderung des photonischen Emissionsverhalten der Kapillare führen. Metastabile, angeregte oder gar ionisierte Wasserstoffatome sind nicht zu erwarten, da die thermische Energie von ca. 180 meV wesentlich kleiner ist als die Anregungsenergie von 10,2 eV, die nötig wäre, um ein Elektron vom 1s- in das 2s-Orbital anzuregen. Den Einfluß von in der Quelle generierten Elektronen kann ausgeschlossen werden, da in der Nähe der Quelle eine Metallplatte angebracht wurde, die auf ein Potential von +1000 V relativ zur Probe und Quelle gelegt wurde, um diese ggf. entstehenden Elektronen abzulenken. Möglich wäre auch eine lokale Erwärmung der Probe durch „schnelle thermische“ Wasserstoffatome oder vibronisch angeregte Wasserstoff- oder Restgasmoleküle. Um diese Effekte ausschließen zu können, sind weitere systematische Untersuchungen, besonders mit einer „dunklen“, d. h. nicht Photonen emittierenden, Wasserstoffquelle nötig.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die morphologischen, strukturellen, elektronischen, chemischen und vibronischen Eigenschaften von ultradünnen Silberfilmen auf Si(111)-Oberflächen bestimmt werden. Zusätzlich war es möglich, das elektronische Transportverhalten senkrecht zur Grenzfläche zu charakterisieren und die Wechselwirkung der Schichtsysteme mit atomarem Wasserstoff und Deuterium zu studieren. Systematisch wurde der Einfluß von Oberflächenrekonstruktion und Depositionstemperatur auf die Charakteristik der Filme untersucht.

Wie aus den Ergebnissen der Rastersonden- und AES-Untersuchungen ersichtlich, zeigen die Silberfilme, unabhängig von der Substrattemperatur bei der Deposition und von der Rekonstruktion der Substratoberfläche, ein STRANSKI-KRASTANOV-Wachstumsverhalten. Die Filme zeigen bei Zimmertemperatur-Deposition für $\theta < 20 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ sowohl auf $\text{H}:(1 \times 1)$ - als auch auf (7×7) -rekonstruierten Substratoberflächen gleichermaßen keine langreichweitige Oberflächenordnung, wie die insgesamt fehlenden Reflexe in den LEED-Bilder zeigen.

Diese bei Zimmertemperatur deponierten Filme haben eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit und bilden auf der Benetzungsschicht ein vermutlich nicht perkolierendes Netzwerk von lateral anisotropen Inseln. Zwischen diesen Inseln scheinen selbst bei hohen Bedeckungen $> 80 \text{ ML}_{\text{Ag}(111)}$ noch Bereiche zu existieren, die entweder gar nicht bedeckt sind oder nur mit einigen Monolagen des Metalls.

Hingegen führt die Deposition der Silberfilme auf wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen bei ca. 210 K und darauffolgendes Anlassen zu Zimmertemperatur hin zu wesentlich glatteren Filmen. Die Inseln weisen keine ausgeprägte laterale Formanisotropie mehr auf und zeigen bei einer Bedeckung von ca. 20–30 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ Koaleszenz, wie aus den Rastersonden-Aufnahmen und dem Ver-

schwinden der Si-Linie aus den AUGER-Spektren ersichtlich ist. Mit abnehmender Depositionstemperatur bildenden sich Ag(111)-orientierte Kristallite aus wie die LEED-Untersuchungen belegen. Silber wächst mit gleicher azimuthaler Orientierung wie das Substrat, mit einem Verhältnis der Gitterkonstanten von ca. 3:4, auf. Die bogenförmige Verbreiterung der Reflexe um ca. $\pm 3,75^\circ$ deutet darauf hin, daß die einzelnen Kristallite um maximal diesen Winkel azimuthal gegen die Substratorientierung verdreht sind. Für das Wachstum bei Zimmertemperatur auf der (7×7) -rekonstruierten Oberfläche konnte aus den AES-Ergebnissen auf die Dicke der Benetzungsschicht von ca. 3,7 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ geschlossen werden.

Sowohl die AES- als auch die HREELS-Untersuchungen zeigen, daß die dünnen Filme nahezu verunreinigungsfrei auf dem Substrat aufwachsen. Ggf. an der Substratoberfläche vorhandene Kontaminationen wie z. B. Kohlenwasserstoffe werden entweder desorbiert oder an der Grenzfläche „vergraben“. Aus der Effusionszelle werden nach längerem Betrieb im Ultrahochvakuum keine nennenswerten Kontaminationen nachgeliefert, die sich an der Oberfläche des Silberfilms anlagern könnten. Die Frage, ob der Wasserstoff weiterhin an der Grenzfläche verbleibt, konnte nicht endgültig geklärt werden, jedoch deuten sowohl die Messungen der vibronischen Eigenschaften mittels HREELS als auch der Transporteigenschaften mittels I/V darauf hin, daß der Wasserstoff von der Grenzfläche verschwindet und nur in Bereichen zwischen den Inseln auf dem Substrat angelagert bleibt.

Anhand der UP-Spektren konnte qualitativ die bekannte Valenzbandstruktur von wasserstoffterminierten Si(111)-Substraten bestätigt werden. Sowohl die Austrittsarbeit der Oberflächen als auch die Lage der Silber-Emissionsstrukturen in den UP-Spektren deuten auf eine (111)-Orientierung des sich ausbildenden Silber-Films hin.

Durch HREELS konnten die kollektiven elektronischen Anregungen der Silberfilme studiert werden. Es wurde, wie schon aus anderen Untersuchungen bekannt, bestätigt, daß nur das Oberflächenplasmon, nicht aber das Volumenplasmon zu beobachten ist. Eine zusätzliche Verluststruktur konnte zwischen 0 und 10 $\text{ML}_{\text{Ag}(111)}$ beobachtet werden, die sich vom Oberflächenplasmon abspaltet und sich mit steigender Schichtdicke vom ultravioletten in den infraroten Spektralbereich verschiebt. Die genaue physikalische Ursache dieses Verlustes ist noch unklar. Eine mögliche Interpretation ist, daß es sich um eine MIE-artige Resonanz des elektronischen Systems innerhalb der (nahezu) hemisphärischen Inseln handelt, wie die reziproke Radiusabhängigkeit, bzw. die zu $\theta^{-\frac{1}{3}}$ Bedeckungsabhängigkeit nahelegt.

Die hergestellten großflächigen SCHOTTKY-Dioden zeigen eine I/V-Charakteristik, die stark von der idealer Kontakte abweicht. Die Kennlinien weisen nur einen sehr kleinen linearen Bereich in der $(\log I \text{ vs. } V)$ -Auftragung, geringe effektive Barrierenhöhen und hohe Idealitätsfaktoren $\geq 1,4$ auf. Trotzdem ist aus der

$\Phi_B^{eff}(n)$ -Auftragung die homogene Barrierenhöhe bestimmbar, die beim wasserstoffterminierten Substrat ca. bei 0,71 eV liegt, was sich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten für dieses System deckt und darauf hindeutet, daß der Wasserstoff von der Metall/Halbleiter-Grenzfläche verschwindet. Es war möglich, sowohl die Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors n und der effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} als auch die Spannungsabhängigkeit von effektiver Φ_B^{eff} und mittlerer Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$ und der Standardabweichung σ_s der GAUSS-förmig angenommenen Abweichung von $\bar{\Phi}_B$ zu bestimmen.

Aus den Wasserstoff- bzw. Deuteriumangeboten und den darauffolgenden HREELS-Studien konnte geschlossen werden, daß der Wasserstoff trotz Zimmertemperatur zum Teil an das Metall gebunden bleibt und nicht desorbiert. Diese zu bisher gemachten Untersuchungen widersprüchliche Beobachtung kann durch die Existenz von Defekten an der Silberoberfläche erklärt werden, an denen es lokal zu einer stärkeren Bindung des Wasserstoffs an das Silber kommt. Die Adsorption von Wasserstoff führte zu keiner merklichen Änderung der morphologischen, chemischen, elektronischen und Transporteigenschaften des Systems. Eine Abstraktionsreaktion $D \rightarrow H : Ag$ konnte nicht beobachtet werden.

Zusätzlich konnten erste Chemostrom-Messungen durchgeführt werden, bei denen die Detektion nicht wie bei allen anderen bekannten bisher durchgeführten Experimenten, mittels phasensensitiver Detektion stattfand, sondern durch direkte DC-Strommessung. Es wurde ein Stromanstieg beobachtet, der als Chemostrom gedeutet werden kann. Der Wasserstoff könnte aber auch zu einer reversiblen Änderung des Reflexionsvermögens der Oberfläche führen und daher eine Stromänderung hervorrufen. Eine sichere Zuordnung ist allerdings erst nach weitergehenden Experimenten möglich.

5.2 Ausblick

Neben zahlreichen Ergebnissen wirft diese Arbeit aber auch einige Fragestellungen auf, die in Zukunft näher untersucht werden sollten.

- Mittels eines verbesserten Kühlsystems wäre es möglich, den Temperaturbereich bei der Deposition weiter zu tieferen Temperaturen auszudehnen. Der Einbau eines bereits vorhandenen He-Kryostaten in die Präparationskammer würde es erlauben, Depositionen bis hin zu 20 K durchzuführen. Somit könnte die Extrapolation der o. g. Temperaturabhängigkeiten entweder bestätigt oder widerlegt werden. Zusätzlich wäre eine kombinierte Kühlung, sowohl in der Präparations- als auch in der Analyse-Kammer von Vorteil [165], um zu prüfen, ob das Zusammenfließen der Inseln schon während der Deposition oder erst während des thermischen Anlassens stattfindet.

- Wünschenswert ist auch eine Ausdehnung der Untersuchungen auf weitere Substratoberflächen wie z. B. die Ag:Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- oder die Si(100)-Oberfläche. Weiterhin wäre eine Variation des verwendeten Metalls möglich. Hierbei könnte der generelle Unterschied zwischen ultradünnen Filmen, die keine Silizidbildung (z. B. Ag) und Filmen, die Silizidbildung zeigen (z. B. Au) studiert werden.
- Informationen über kinetische Hemmnisse der Filmnukleation könnten z. B. aus der Variation der Aufdampftrate und des Fehlorientierungswinkels des Substrats, also dem Winkel unter dem die Normale der Oberfläche von der nominell angegebenen Substratrichtung abweicht, gewonnen werden.
- Für eine genauere Charakterisierung der MIE-artigen Anregung sind sicherlich weitere experimentelle Daten nötig. Die Abhängigkeit der Energie dieser Resonanz von Oberflächenrekonstruktion und Depositionstemperatur sollte systematisch studiert und mit Ergebnissen der Rasterkraftmikroskopie verglichen werden. So wäre es ggf. möglich, eine Korrelation zwischen Inselgröße bzw. -form und Frequenz der Anregung zu beobachten [166, 138, 144, 143, 167].
- Der Ursprung der I/V-Kennlinienänderung bei ca. 270 K ist noch nicht abschließend geklärt. Hierzu wären genauere Untersuchungen des Temperaturverhaltens der Schicht, z. B. mittels BEEM, nötig.
- Da die Temperatur der Probe nur bis auf ca. ± 5 K bekannt ist, ist die Bestimmung der Barrierenhöhe problematisch. Nur die Ergebnisse der Zimmertemperaturmessungen können als wirklich verlässlich gewertet werden. Daher wird zur Zeit eine monochromatische Lichtquelle variabler Frequenz aufgebaut, mit der es möglich ist, die Barrierenhöhe photoelektrisch [168] zu bestimmen. Bei diesem Verfahren wirken sich Fehler in der Temperaturbestimmung wesentlich weniger aus.
- Die Chemostrom-Messungen befinden sich noch im Anfangsstadium und bieten ein großes Betätigungsfeld. Aus den Messungen können in Zukunft ggf. Anregungsenergien und Wirkungsquerschnitte für Reaktionen der Oberfläche mit Teilchen aus der Gasphase gewonnen werden [15]. Auch die Entwicklung speziesspezifischer aktiver Gassensoren scheint möglich. Um die Frage klären zu können, ob der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Stromanstieg tatsächlich durch eine chemische Oberflächenreaktion verursacht wurde, ist die Abkopplung von anderen physikalischen Einflußfaktoren wie z. B. Temperatur und Photonenfluß sinnvoll. Dies könnte mittels eines sog. „Lichtblockers“ [169] geschehen.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Braun, Pogg. Ann. **152** (1874) 556.
- [2] W. Schottky, Physik. Z. **41** (1940) 570.
- [3] N. F. Mott, Proc. Camb. Philos. Soc. **34** (1938) 568.
- [4] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, 3. Auflage (*Springer Series in Surface Science*, Band 26, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001).
- [5] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, 1. Auflage (Richard D. Irwin, Burr Ridge, Boston, Sydney, 1992).
- [6] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Auflage (John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1981).
- [7] R. Paul, *Elektronische Halbleiterbauelemente*, 3. Auflage (B. G. Teubner, Stuttgart, 1992).
- [8] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, 2. Auflage (B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999).
- [9] R. Williams, *Modern GaAs Processing Methods*, 2. Auflage (Artech House, Boston, London, 1990).
- [10] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, J. Vac. Sci. Technol. A **17**(4) (1999) 1683.
- [11] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, Phys. Rev. Lett. **82**(2) (1999) 446.
- [12] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, Surf. Sci. **445** (2000) 335.
- [13] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, Appl. Phys. Lett. **74**(26) (1999) 4046.

- [14] H. S. Bergh, B. Gergen, H. Nienhaus, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, *Rev. Sci. Instrum.* **70**(4) (1999) 2087.
- [15] B. Gergen, S. J. Weyers, H. Nienhaus, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, *Surf. Sci.* **488** (2001) 123.
- [16] P. Wissmann, Hrsg., *Thin Metall Films and Gas Chemisorption*, 1. Auflage (*Studies in Surface Science and Catalysis*, Band 32, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987).
- [17] R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen und W. Mönch, *Surf. Sci.* **324** (1995) 249.
- [18] R. E. Schlier und H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 917.
- [19] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 120.
- [20] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**(3) (1985) 1502.
- [21] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164** (1985) 367.
- [22] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. 2. Auflage (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, 1985).
- [23] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998).
- [24] O. Janzen, *Untersuchungen zur Wechselwirkung von Buckminsterfullerenen mit Siliziumoberflächen und zur Grenzflächendotierung von Metall-Silizium-Kontakten mit Buckminsterfullerenen*, Dissertation (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, Dezember 1999).
- [25] F. C. Frank und J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **198** (1949) 216.
- [26] M. Volmer und A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926) 277.
- [27] I. N. Stranski und L. von Krastanov, *Akad. Wiss. Lit. Mainz. Math.-Natur. Kl. IIb* **146** (1939) 797.
- [28] M. A. Herman und H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, 2. Auflage (*Springer Series in Materials Science*, Band 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996).

- [29] G. Dumpich, *Physik der Nanostrukturen 1&2*, Vorlesung (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, 1999).
- [30] H. W. Li und T. H. Wang, *Physica B* **301**(3) (2001) 174.
- [31] H. Linke, W. D. Sheng, A. Svensson, A. Löfgren, L. Christensson, H. Q. Xu, P. Omling und P. E. Lindelof, *Phys. Rev. B* **61**(23) (2000) 15914.
- [32] R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld und P. M. Petroff, *Nature* **405** (2000) 926.
- [33] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia und P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **85**(8) (2000) 1694.
- [34] L. Jacak, P. Hawrylak und A. Wójs, *Quantum Dots*, 1. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998).
- [35] M. Siegert und M. Plischke, *Phys. Rev. E.* **50**(2) (1994) 917.
- [36] G. Dumpich, S. Friedrichowski und P. Maass, *Europhys. Lett.* **24**(7) (1993) 569.
- [37] J. Schnakenberg, *Algorithmen in der Quantentheorie und Statistischen Physik*, 1. Auflage (Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1995).
- [38] J. A. Venables, *Phys. Rev. B* **36**(8) (1987) 4153.
- [39] W. Mönch, *Advances in Solid State Physics* **26** (1986) 67.
- [40] W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**(4) (1999) 1867.
- [41] M. Y. Chou, M. L. Cohen und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **32**(12) (1985) 7979.
- [42] T. U. Kampen und W. Mönch, *Surf. Sci.* **331 – 333** (1995) 490.
- [43] E. H. Rhoderick und R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2. Auflage (*Monographs in Electrical and Electronic Engineering*, Band 19, Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [44] W. Mönch, *Advances in Solid State Physics* **39** (1999) 13.
- [45] R. T. Tung, *Phys. Rev. B* **45**(23) (1992) 13509.
- [46] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto und W. R. Graham, *J. Appl. Phys.* **70**(12) (1991) 7403.
- [47] R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen und W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**(4) (1997) 1221.

- [48] R. F. Schmitsdorf, *Untersuchungen zur Barrierenhöhe und deren Inhomogenität an Sn- und Pb/Si(111)-Schottky-Kontakten*, Dissertation (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, Dezember 1997).
- [49] S. Glaß, mündliche Mitteilung (2001).
- [50] H. Nienhaus und W. Mönch, Phys. Rev. B **50**(16) (1994) 11750.
- [51] H. Nienhaus, *Messungen der Dispersion von GaAs(110)-und InP(110)-Oberflächenphononen und Untersuchungen zur Wechselwirkung von XeF₂ mit GaAs(110)-Oberflächen*, Dissertation (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, November 1994).
- [52] G. Angenendt, *Leitfähigkeit in Oberflächenzuständen der Si(111)-7 × 7-Oberfläche*, Diplomarbeit (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, Februar 1998).
- [53] J. Pankratz, *Untersuchungen zur Adsorption von molekularem Chlor auf GaAs(110)-Spaltflächen mit Hilfe der hochauflösenden Energieverlustspektroskopie niederenergetischer Elektronen (HREELS)*, Diplomarbeit (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, September 1993).
- [54] H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectrometers*, 1. Auflage (*Springer Series in Optical Science*, Band 63, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991).
- [55] H. Ibach, Hrsg., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, 1. Auflage (*Topics in Current Physics*, Band 4, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977).
- [56] H. Ibach und D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, 1. Auflage (Academic Press, New York, London, Paris, 1982).
- [57] H. Ibach, *Doppelspektrometer EELS-90*, Forschungszentrum Jülich (Februar 1991).
- [58] H.-U. Baier, *Untersuchungen zur Adsorption von Sauerstoff auf Indiumarsenid-Spaltflächen*, Diplomarbeit (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, Februar 1986).
- [59] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, 4. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995).
- [60] S. P. Grabowski, H. Nienhaus und W. Mönch, Surf. Sci. **352** – **354** (1996) 310.

- [61] S. P. Grabowski, H. Nienhaus und W. Mönch, Surf. Sci. **454** – **456** (2000) 498.
- [62] S. P. Grabowski, H. Nienhaus und W. Mönch, Eur. Phys. J. B **16** (2000) 3.
- [63] K. G. Tschersich und V. von Bonin, J. Appl. Phys. **84**(8) (1998) 4065.
- [64] K. G. Tschersich, J. Appl. Phys. **87**(5) (2000) 2565.
- [65] K. G. Tschersich und J. Fleischauer, *Vorrichtung zur Erzeugung eines Strahls von Atomen oder Radikalen*, Patentschrift DE 198 06 692 C 2 (März 2000).
- [66] T. Jarolímek, J. Mysliveček, P. Sobotík und I. Ošťádal, Surf. Sci. **482** – **485** (2001) 386.
- [67] E. G. McRae und R. A. Malic, Surf. Sci. **161** (1985) 25.
- [68] P. Dumas und Y. L. Chabal, Chem. Phys. Lett. **181**(6) (1991) 537.
- [69] Y. L. Chabal, P. Dumas, P. Guyot-Sionnest und G. S. Higashi, Surf. Sci. **242** (1991) 524.
- [70] S. Y. Bulavenko, P. V. Melnik und M. G. Nakhodkin, Surf. Sci. **469** (2000) 127.
- [71] S. Vandr , A. Santoni, A. Goldoni, V. R. Dhanak, und M. Sancrotti, Surf. Sci. **377** – **379** (1997) 283.
- [72] P. Dumas und Y. J. Chabal, J. Vac. Sci. Technol. A **10**(4) (1992) 2160.
- [73] C. Stuhlmann, G. Bogd nyi und H. Ibach, Phys. Rev. B **45**(12) (1992) 6786.
- [74] P. Dumas, Y. J. Chabal und P. Jakob, Surf. Sci. **269/270** (1992) 867.
- [75] B. Sandfort, A. Mazur und J. Pollmann, Phys. Rev. B **51**(11) (1995) 7139.
- [76] H. Froitzheim, U. K hler und H. Lammering, Surf. Sci. **149** (1985) 537.
- [77] S. P. Grabowski, T. U. Kampen, H. Nienhaus und W. Mönch, Appl. Surf. Sci. **123** / **124** (1998) 33.
- [78] S. Ye, T. Saito, S. Nihonyanagi, K. Uosaki, P. B. Miranda, K. Doseok und Y.-R. Shen, Surf. Sci. **476** (2001) 121.
- [79] P. Jakob, P. Dumas und Y. J. Chabal, Appl. Phys. Lett. **59**(23) (1991) 2968.

- [80] C. Stuhlmann, *Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie an ultradünnen Eisenfilmen und der wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche*, Berichte des Forschungszentrum Jülichs 2555.
- [81] M. Buongiorno Nardelli, F. Finocchi, M. Palummo, R. di Felice, C. M. Bertoni, F. Bernardini und S. Ossicini, *Surf. Sci.* **267/270** (1992) 879.
- [82] K. J. Ross und B. Sonntag, *Rev. Sci. Instrum.* **66**(9) (1995) 4409.
- [83] J. Emsley, *Die Elemente*, 2. Auflage (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994).
- [84] C. L. Hedberg, Hrsg., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 3. Auflage (Physical Electronics Inc., Minnesota, 1995).
- [85] B. Gergen, H. Nienhaus, W. H. Weinberg und E. M. McFarland, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(5) (2000) 2401.
- [86] M. J. Butcher, F. H. Jones und P. H. Beton, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(1) (2000) 13.
- [87] M. Sakurai, C. Thirstrup und M. Aono, *Phys. Rev. B* **62**(23) (2000) 16167.
- [88] K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura und I. Katayama, *Phys. Rev. Lett.* **66**(9) (1991) 1193.
- [89] K. Fukutani, H. Iwai, Y. Murata und H. Yamashita, *Phys. Rev. B* **59**(20) (1999) 13020.
- [90] X. B. Zhang, A. L. Vasilev, G. van Tendeloo, Y. He, L.-M. Yu und P. A. Thiery, *Surf. Sci.* **340** (1995) 317.
- [91] C. de Giorgi, P. Aihemaiti, F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, R. Ferrando und U. Valbusa, *Surf. Sci.* **487** (2001) 49.
- [92] R. Naik, C. Kota, B. U. M. Rao und G. W. Auner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**(4) (1994) 1832.
- [93] Y. Ohba, I. Katayama, T. Numata, H. Ohnishi, M. Watamori und K. Oura, *Appl. Surf. Sci.* **121 / 122** (1997) 191.
- [94] M. Naitoh, F. Shoji und K. Oura, *Surf. Sci.* **242** (1991) 152.
- [95] M. Naitoh, A. Watanabe und S. Nishigaki, *Surf. Sci.* **357 – 358** (1996) 140.
- [96] K. Spiegel, *Surf. Sci.* **7** (1967) 125.

- [97] F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt und M. Henzler, Surf. Sci. **463** (2000) 22.
- [98] R. F. Schmitsdorf, Diplomarbeit (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg).
- [99] P. Sobotík, I. Ošťádal, J. Mysliveček und T. Jarolímek, Surf. Sci. **454** – **456** (2000) 847.
- [100] G. Meyer und K. H. Rieder, Surf. Sci. **331** – **333** (1995) 600.
- [101] E. J. van Loenen, M. Iwami, R. M. Tromp und J. F. van der Veen, Surf. Sci. **137** (1984) 1 .
- [102] G. le Lay, Surf. Sci. **132** (1983) 169.
- [103] J. A. Venables, J. Derrien und A. P. Janssen, Surf. Sci. **95** (1980) 411.
- [104] L. Gavioli, K. R. Kimberlin, M. C. Tringides, J. F. Wendelkern und Z. Zhang, Phys. Rev. Lett. **82**(1) (1999) 129.
- [105] H. Graoui, S. Giorgio und C. R. Henry, Surf. Sci. **417** (1998) 350.
- [106] A.-C. Shi, Phys. Rev. B **36**(17) (1987) 9068.
- [107] Y. Horio und A. Ichimiya, Surf. Sci. **133** (1983) 393.
- [108] K. Horioka, H. Iwasaki, S. Maruno, S.-T. Li und S. Nakamura, Surf. Sci. **136** (1984) 121.
- [109] D. R. Lide et al., Hrsg, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77. Studentenaufgabe (CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1996).
- [110] L. Ley, J. Ristein, J. Schäfer und S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol. B **14**(4) (1996) 3008.
- [111] G. V. Hansson, R. Z. Bachrach und R. S. Bauer, J. Vac. Sci. Technol. **18**(2) (1981) 550.
- [112] F. Wehking, H. Beckermann und R. Niedermayer, Thin Solid Films **36** (1976) 265.
- [113] G. M. Guichar, F. Houzay, R. Pinchaux und Y. Pétróff, Solid State Comm. **38** (1981) 809.
- [114] F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux, P. Thiry, Y. Petroff und D. Dagneaux, Surf. Sci. **99** (1980) 28.
- [115] D. E. Eastman und W. D. Grobman, Phys. Rev. Lett. **28**(21) (1972) 1378.

- [116] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **14**(2) (1976) 588.
- [117] J. E. Rowe und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **32**(8) (1974) 421.
- [118] G. Neuhold und K. Horn, Phys. Rev. Lett. **78**(7) (1997) 1327.
- [119] H. F. Roloff und H. Neddermeyer, Solid State Comm. **21** (1977) 561.
- [120] C. Benndorf, M. Franck und F. Thieme, Surf. Sci. **128** (1983) 417.
- [121] X. Bao, U. Wild, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl und G. Ertl, Surf. Sci. **425** (1999) 224.
- [122] R. W. Joyner und M. W. Roberts, Chem. Phys. Lett. **60**(3) (1979) 459.
- [123] K. Pedersen, T. B. Kristensen, T. G. Pedersen, P. Morgen, Z. Li und S. V. Hoffmann, Surf. Sci. **482** – **485** (2001) 735.
- [124] L. Aballe, C. Rogero, S. Gokhale, S. Kulkarni und K. Horn, Surf. Sci. **482** – **485** (2001) 488.
- [125] M. Levinshtein, S. Rumyanstev und M. Shur, Hrsg., *Semiconductor Parameters Band 1*, 1. Auflage (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 2000).
- [126] D. G. Cahill und R. J. Hamers, Phys. Rev. B **44**(3) (1991) 1387.
- [127] R. Kaplan, Surf. Sci. **93** (1980) 145.
- [128] R. Courths, V. Bachelier und S. Hüfner, Solid State Comm. **38** (1981) 887.
- [129] M. Schlüter und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **17**(2) (1978) 716.
- [130] M. Rocca, Surf. Sci. Rep. **22** (1995) 1.
- [131] M. Rocca, L. Yibing, F. Buatier de Mongeot und U. Valbusa, Phys. Rev. B **52**(20) (1995) 14947.
- [132] R. Contini und J. M. Layet, Solid State Comm. **64**(8) (1987) 1179.
- [133] J. M. Layet, R. Contini, J. Derrien und H. Lüth, Surf. Sci. **168** (1986) 142.
- [134] C.-M. Grimaud, L. Šiller, M. Andersson und R. E. Palmer, Phys. Rev. B **59** (15) (1999) 9874.
- [135] F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt und M. Henzler, Phys. Rev. Lett. **83**(11) (1999) 2238.

- [136] C. Weißmantel und C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, 4. Auflage (Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, 1995).
- [137] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1. Auflage (Saunders College Publishing, Fort Worth, Philadelphia, San Diego, 1976).
- [138] T. Yamaguchi, M. Ogawa, H. Takahashi und N. Saito, *Surf. Sci.* **129** (1983) 232.
- [139] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**(5) (1957) 874.
- [140] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger und U. Kreibig, *Phys. Rev. B* **48**(24) (1993) 18178.
- [141] G. Mie, *Ann. Phys.* **25** (1908) 377.
- [142] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger und M. Gartz, *Phys. Stat. Sol. A* **175** (1999) 351.
- [143] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz und F. Träger, *Surf. Sci.* **432** (1999) 257.
- [144] T. Brandt, W. Hoheisel, A. Iline, F. Stietz und F. Träger, *Appl. Phys. B* **65** (1997) 793.
- [145] L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry und T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **86**(6) (2001) 1114.
- [146] L. Salomon, F. Grillot, A. V. Zayats und F. de Fornel, *Phys. Rev. Lett.* **86**(6) (2001) 1110.
- [147] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio und P. A. Wolff, *Nature* **391** (1998) 667.
- [148] N. Bunjes, N. S. Luo, P. Ruggerone, J. P. Toennies und G. Witte, *Phys. Rev. B* **50**(12) (1994) 8897.
- [149] R. B. Doak, U. Harten und J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **51**(7) (1983) 578.
- [150] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen Band 2*, 1. Auflage (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1986).
- [151] G. Lee und E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **51**(11) (1995) 7250.
- [152] T. U. Kampen, R. F. Schmitsdorf und W. Mönch, *Appl. Phys. A* **60** (1995) 391.

- [153] A. Nishiyama, G. ter Horst, P. M. Zagwijn, G. N. van der Hoven, J. W. M. Frenken, F. Garten, A. R. Schlatmann und J. Vrijmoeth, *Surf. Sci.* **350** (1996) 229.
- [154] M. Prietsch, *Phys. Rep.* **253** (1995) 163.
- [155] W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(4) (1996) 2985.
- [156] J. H. Werner und H. H. Güttler, *J. Appl. Phys.* **69**(3) (1991) 1522.
- [157] K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane und F. Shoji, *Surf. Sci. Lett.* **230** (1990) L151.
- [158] H. Ohnishi, Y. Yamamoto, K. Oura, I. Katayama und Y. Ohba, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3) (1995) 1438.
- [159] P. T. Sprunger und E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **48**(19) (1993) 14436.
- [160] X.-L. Zhou, J. M. White und B. E. Koel, *Surf. Sci.* **218** (1989) 201.
- [161] H. Nienhaus, *Electronic Excitations by Chemical Reactions on Metal Surfaces*, Habilitationsschrift (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, 1999).
- [162] Q. Ran, R. W. Schmude, K. A. Gingerlich, D. W. Wilhite und J. E. Kincade, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8535.
- [163] A. Kant und K. A. Moon, *High Temp. Sci.* **11** (1979) 55.
- [164] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, 1. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001).
- [165] S. Weyers, *Untersuchungen zu Schottky-Kontakten auf Si(111)- und In_{0,52}Al_{0,48}As(100)-Oberflächen*, Dissertation (Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, November 1999).
- [166] T. Yamaguchi, S. Yoshida und A. Kinbara, *Thin Solid Films* **21** (1974) 173.
- [167] J. Bosbach, F. Stietz und F. Träger, *Phys. Bl.* **57**(3) (2001) 59.
- [168] J. de Sousa Pires, D. Donoval und P. A. Tove, *Solid State Electronics* **25**(10) (1982) 989.
- [169] H. Nienhaus, B. Gergen, H. S. Bergh, M. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**(2) (1999) 670.
- [170] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 16. Auflage (Fachbuchverlag, Leipzig, Köln, 1999).

- [171] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, 1. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998).
- [172] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions*, 1. Auflage (Cornell University Press, Ithaca, London, 1981).
- [173] R. Memeo, F. Ciccacci, C. Mariani und S. Ossicini, *Thin Solid Films* **109** (1983) 159.
- [174] S. Mroczkowski und D. Lichtman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**(4) (1985) 1860.

Anhang A

Tabellen

TABELLE A.1: In dieser Arbeit verwendete Naturkonstanten und Energieäquivalente.

Symbol	Bezeichnung	Wert	Quelle
e	Elementarladung	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	[109]
m_e	Masse des freien Elektrons	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	[109]
ε_0	Elektrische Feldkonstante	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	[109]
\hbar	PLANCK-Konstante	$1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	[109]
k_B	BOLTZMANN-Konstante	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	[109]
eV	Elektronenvolt	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	[170]
cm^{-1}	Wellenzahl	$0,124 \text{ eV} = 1,987 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[171]

TABELLE A.2: Akronyme und Abkürzungen für Meßmethoden, die in dieser Arbeit häufig verwendet werden.

AES	AUGER <i>electron spectroscopy</i> AUGER-Eletronenspektroskopie
AFM	<i>atomic force microscopy</i> Rasterkraftmikroskopie
HREELS	<i>high-resolution electron energy loss spectroscopy</i> hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie
I/V	<i>current/voltage spectroscopy</i> Strom/Spannungs-Spektroskopie
LEED	<i>low-energy electron diffraction</i> Beugung niederenergetischer Elektronen
LEELS	<i>low-energy electron energy loss spectroscopy</i> Energieverlustspektroskopie mit niederenergetischen Elektronen
RHEED	<i>reflection high-energy electron diffraction</i> Beugung hochenergetischer Elektronen unter nahezu streifendem Einfall
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> Raster-Sekundärelektronenmikroskopie
SIMS	<i>secondary ion mass spectroscopy</i> Sekundärionenmassenspektroskopie
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> Rastertunnelmikroskopie
TDS	<i>thermal desorption spectroscopy</i> thermische Desorptionsspektroskopie
TED	<i>transmission electron diffraction</i> Transmissionselektronenbeugung
TEM	<i>transmission electron microscopy</i> Transmissionselektronenmikroskopie
UPS	<i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletter Licht
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> Photoelektronenspektroskopie mit RÖNTGEN-Licht
XRD	<i>X-ray diffraction</i> RÖNTGEN-Beugung

TABELLE A.3: Andere Akronyme und Abkürzungen, die in dieser Arbeit häufig verwendet werden.

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
CMA	<i>cylindrical mirror analyzer</i> zylindrischer Spiegelanalysator
CNL	<i>charge neutrality level</i> Ladungsneutralitätsniveau
d. h.	das heißt
e-h-Paar	Elektron-Loch-Paar
et al.	et altera
FvdM	FRANK-VAN-DER-MERWE-(Wachstum)
ggf.	gegebenenfalls
insg.	insgesamt
kfz	kubisch flächenzentriert
LBM	Leitungsbandminimum
LBP	<i>low barrier patch</i> lateral Bereich erniedrigter Barrierenhöhe
MIGS	<i>metal induced gap states</i> metallinduzierte Oberflächenzustände
ML	Monolage
ML _{Si(111)}	ML von (111)-orientiertem Silizium in Diamant-Struktur
ML _{Ag(111)}	ML von (111)-orientiertem Silber in kfz-Struktur
o. g.	oben genannt
sog.	sogenannt
SK	STRANSKI-KRASTANOV-(Wachstum)
u. a.	unter anderem
u. g.	unten genannt
UHV	<i>ultra high vacuum</i> Ultrahochvakuum
VBM	Valenzbandmaximum
vgl.	vergleiche
VW	VOLMER-WEBER-(Wachstum)
V _{SS}	Spannungswert vom Minimum bis zum Maximum der Periode in Volt
z. B.	zum Beispiel
z.g.	zugehörig

TABELLE A.4: Kovalente Radien von Einfachbindungen r_c [83] und Elektronegativitäten nach PAULING X_P und MIEDEMA X_M [4] für ausgewählte Elemente.

Element	r_c [pm]	X_P	X_M
Ag	134	1,93	4,45
Al	125	1,61	4,20
C	77	2,55	6,20
O	66	3,44	
Si	117	1,90	4,70

TABELLE A.5: Für diese Arbeit relevante AUGER-Linien, normalisierte Sensitivitätsfaktoren σ^{-1} [84], Halbwertslängen für AUGER-Elektronen λ (für Si aus [4], alle anderen aus [172]) und Dämpfungskonstanten ξ nach Gleichung (B.3) mit $\lambda_P = 4,2$ nm für 3 keV-Primär-Elektronen.

Element	kinetische Energie [eV]	Typ	σ^{-1}	λ [nm]	ξ [nm ⁻¹]
Ag	378	MNN	3,7251	1,00	1,61
Al	70	LMM	1,1792	0,45	3,31
C	275	KLL	0,6143	0,75	2,07
F	659	KLL	1,8599	1,30	1,30
N	389	KLL	1,2184	1,00	1,61
O	510	KLL	1,2571	1,10	1,49
Si	96	LMM	1,5419	0,45	3,31

Anhang B

Lagenmodell

Aus den AES-Meßwerten kann mittels eines analytisch lösbaren Lagenmodells auf den Verunreinigungsgrad des Substrats geschlossen werden.

Die im folgenden abgeleiteten Bedeckungsgrade θ sind jeweils als Quotient aus Anzahldichte von Adsorbatatomen und Anzahldichte der nicht gesättigten Bindungen einer nicht rekonstruierten, reinen Si(111)-Oberfläche ($7,54 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [66]) zu verstehen. Ähnliche Modelle finden sich auch bei MEMEO *et al.* [173] und den Dissertationen von NIENHAUS [51] und JANZEN [24]. Dieses Modell setzt folgende Annahmen für seine strenge Gültigkeit voraus:

- Der Bedeckungsgrad θ der Oberfläche muß ≤ 1 ML sein.
- Der Primärstrahl wird durch das Adsorbat nicht geschwächt. Dies kann damit gerechtfertigt werden, daß die Adsorbatschicht maximal eine Monolage hoch ist und die mittlere freie Weglänge für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 3 keV um ca. eine Größenordnung oberhalb der mittleren freien Weglänge von Elektronen des 92 eV LMM-Übergangs von Si liegt.
- Es befindet sich jeweils nur eine Sorte von Verunreinigungen an der Oberfläche.
- Durch ein Adsorbatatom wird jeweils genau ein Substratatom „verdeckt“.
- Die Halbwertslängen von Elektronen im Substrat und Adsorbat sind bei gleicher Energie der Elektronen identisch.
- Nur Elektronen der Primärenergie E_P lösen AUGER-Prozesse aus. Dies bedeutet, daß weder AUGER- noch Sekundärelektronen weitere AUGER-Prozesse hervorrufen.

- Um den Akzeptanzwinkel β des zylindrischen Spiegelanalysators(CMA) von $43,6^\circ$ [51] zu berücksichtigen, wird mit einer effektiven Schwächungslänge von $\lambda_i \cdot \cos 43,6^\circ$ gerechnet.
- Der Bindungsabstand des Adsorbats wird als Summe der kovalenten Bindungsradien von Substrat- und Adsorbatatom angenommen.
- Rekonstruktionen oder Relaxationen der Oberfläche werden nicht berücksichtigt.

Diese Ergebnisse sind nur als Abschätzung zu werten, da viele Annahmen des Modells nur näherungsweise erfüllt sind. So sind im allgemeinen mehrere verschiedene Elemente als Verunreinigung an der Oberfläche gleichzeitig vorhanden. Ferner werden auch Oberflächenrekonstruktionen betrachtet und die Bindungslänge entspricht - besonders im Falle der Si-O-Bindung mit einer PAULING Elektronegativitätsdifferenz von 1,54 (vgl. Tabelle A.4 in Anhang A) - sicherlich nicht der Summe der kovalenten Radien.

Die AUGER-Sensitivitäts-Faktoren sind kritische Parameter des Modells. Verwendet man z. B. als Referenz die AUGER-Sensitivitäts-Faktoren aus MROCZKOWSKI *et al.* [174], anstatt der in Tabelle A.5 aus Anhang A dargestellten, so liegt der Bedeckungsgrad - besonders bei den Angaben zur Sauerstoffkontamination - um ca. einen Faktor 3 niedriger. Hier wurde daher eine eher „konservative“ Abschätzung mit den Faktoren aus [84] vorgenommen, da die Werte von MROCZKOWSKI *et al.* nicht für kinetische Energien unterhalb von 200 eV verwendet werden sollen. Die relevante Si-Linie liegt aber mit 92 eV eindeutig in diesem Bereich.

Die Intensität des Adsorbatsignals I_A ist proportional zur Intensität des Primärstrahls I_P , zum Bedeckungsgrad und zum relativen Sensitivitätsfaktor des Adsorbats σ_A .

$$I_A = \sigma_A I_P \theta \quad (\text{B.1})$$

Bei der Intensität der emittierten AUGER-Elektronen muß auch noch die Schwächung der Primärstrahlintensität durch das Substrat und die Schwächung der Intensität der emittierten AUGER-Elektronen durch Substrat und Adsorbat berücksichtigt werden.

Da Si in der Diamantstruktur kristallisiert, und hier eine (111)-Orientierung betrachtet wird, müssen für die Summation der Schwächungsbeiträge der einzelnen Lagen grundsätzlich zwei Klassen von Netzebenen berücksichtigt werden. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung B.1 dargestellt.

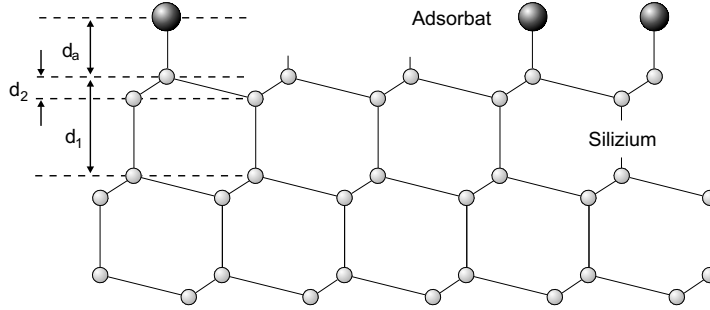


ABBILDUNG B.1: Seitenansicht einer (111)-orientierten, unrekonstruierten und nicht relaxierten Siliziumoberfläche. Hierbei gibt d_1 den Abstand zweier Doppelschichten, d_2 den Abstand der beiden Schichten innerhalb einer Doppelschicht und d_a den Adsorbatabstand an [24].

In der Zeichnung gibt d_1 den Abstand zweier äquivalenter Doppelschichten und d_2 den Abstand zweier Einzelschichten innerhalb eines „Doppelschichtpakets“ an. Die Zahlenwerte für d_1 und d_2 sind in Tabelle B.1 angegeben.

TABELLE B.1: Abstände der in Abbildung B.1 dargestellten Schichtklassen. Die Gitterkonstante a von 0,543 nm ist aus [125] entnommen.

	Abstand
d_1	$\frac{a}{\sqrt{3}} = 0,314 \text{ nm}$
d_2	$\frac{a}{4\sqrt{3}} = 0,078 \text{ nm}$

Da die Dämpfung der Intensität der AUGER-Elektronen vom BEERSchen Gesetz beschrieben wird, ergibt sich für die Intensität des Substratsignals I_S somit der Ansatz:

$$\begin{aligned}
 I_S = I_p \sigma_S & \left[(1 - \theta) \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nd_1 \xi_S) + \dots \right. \right. \\
 & \left. \dots + \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(nd_1 + d_2) \xi_S) \right] + \dots \\
 & \left. \dots + \theta \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(nd_1 + d_a) \xi_S) + \dots \right. \right. \\
 & \left. \left. \dots + \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(nd_1 + d_2 + d_a) \xi_S) \right] \right] .
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

Der zu $(1 - \theta)$ proportionale Summand stellt den Anteil der Elektronen da, die nicht durch das Adsorbat geschwächt werden und der zu θ proportionale Term den

Anteil der Elektronen, die auf dem Weg zum Analysator die Adsorbatschicht passieren müssen und dort zusätzlich gestreut werden können. ξ_S ist die kombinierte Dämpfungskonstante für senkrecht zur Oberfläche einfallende Primärelektronen und unter dem Akzeptanzwinkel des CMAs ausfallende AUGER-Elektronen. Sie ist nur von der Halbwertslänge der Primärelektronen λ_P , der Halbwertslänge der AUGER-Elektronen λ_A und dem Akzeptanzwinkel β abhängig. Es gilt:

$$\xi_S = \frac{1}{\lambda_P} + \frac{1}{\lambda_A \cdot \cos \beta}. \quad (\text{B.3})$$

Gleichsetzen von (B.1) und (B.2) über I_P , Anwendung der Grenzwertformel für die geometrische Reihe und Auflösen nach θ liefert:

$$\theta = \left[\frac{(1 - \exp(-d_1 \xi_S))}{(1 + \exp(-d_2 \xi_S))} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_S} \cdot \frac{I_S}{I_A} + (1 - \exp(-d_a \xi_S)) \right]^{-1}. \quad (\text{B.4})$$

Mit den Abkürzungen

$$m = \frac{(1 - \exp(-d_1 \xi_S))}{(1 + \exp(-d_2 \xi_S))} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_S} \quad \text{und} \quad (\text{B.5})$$

$$b = (1 - \exp(-d_a \xi_S)) \quad (\text{B.6})$$

ergibt sich somit für den Bedeckungsgrad θ :

$$\theta = \left[m \cdot \frac{I_S}{I_A} + b \right]^{-1}. \quad (\text{B.7})$$

Mit den Werten aus Tabelle A.5 lassen sich dann für Kohlenstoff und Sauerstoff die in Tabelle B.2 zusammengefaßten Parameter m und b ermitteln.

TABELLE B.2: Modellparameter für das Lagenmodell.

Element	m	b
C	0,915	0,473
O	0,447	0,454

Anhang C

Rasterkraftmikroskopische Auswertungen

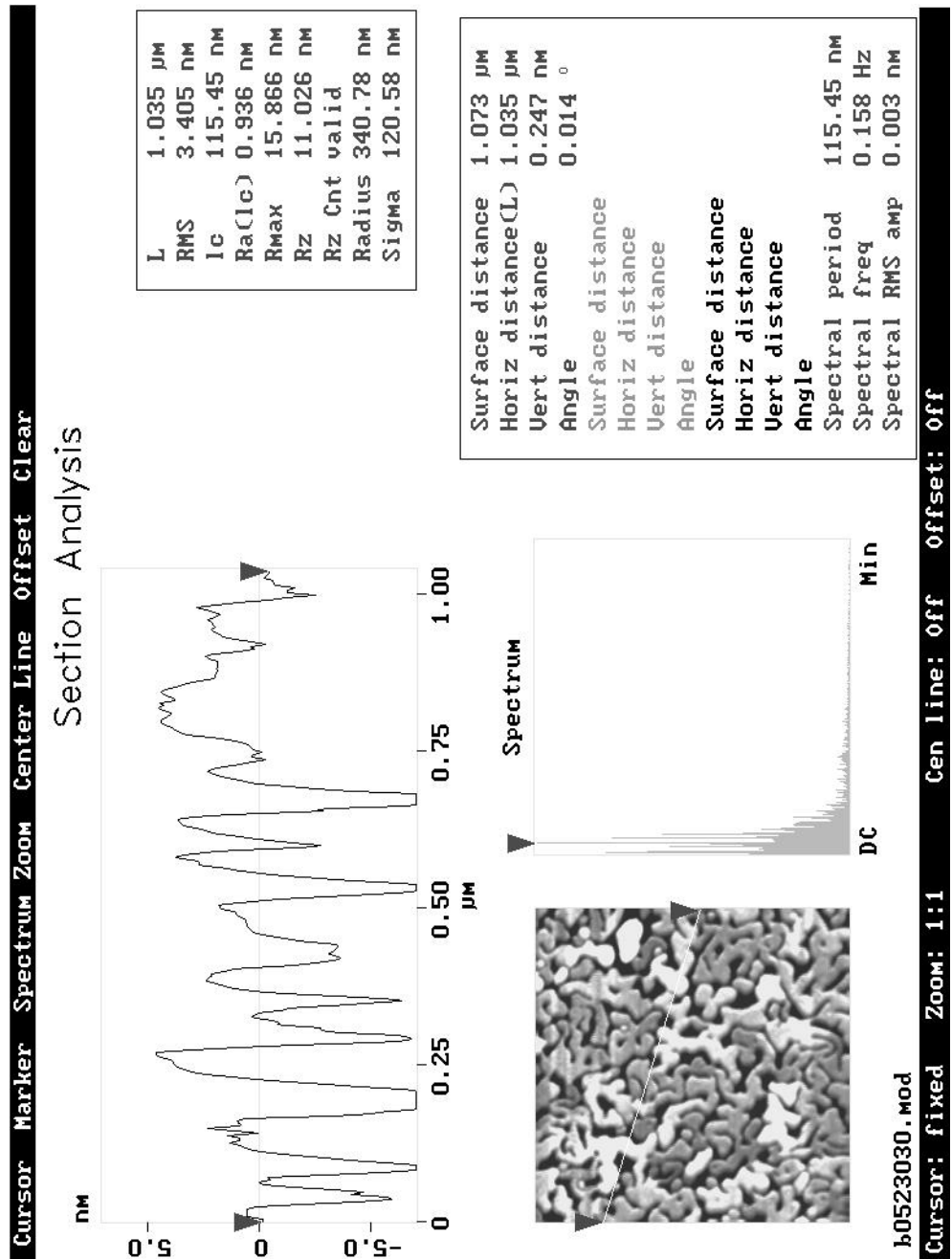


ABBILDUNG C.1: Vollständige Bildschirmkopie zu Abbildung 4.14 (a). Dargestellt ist eine 34 ML_{Ag(111)} dicke Silberschicht, die bei Zimmertemperatur auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat deponiert wurde.

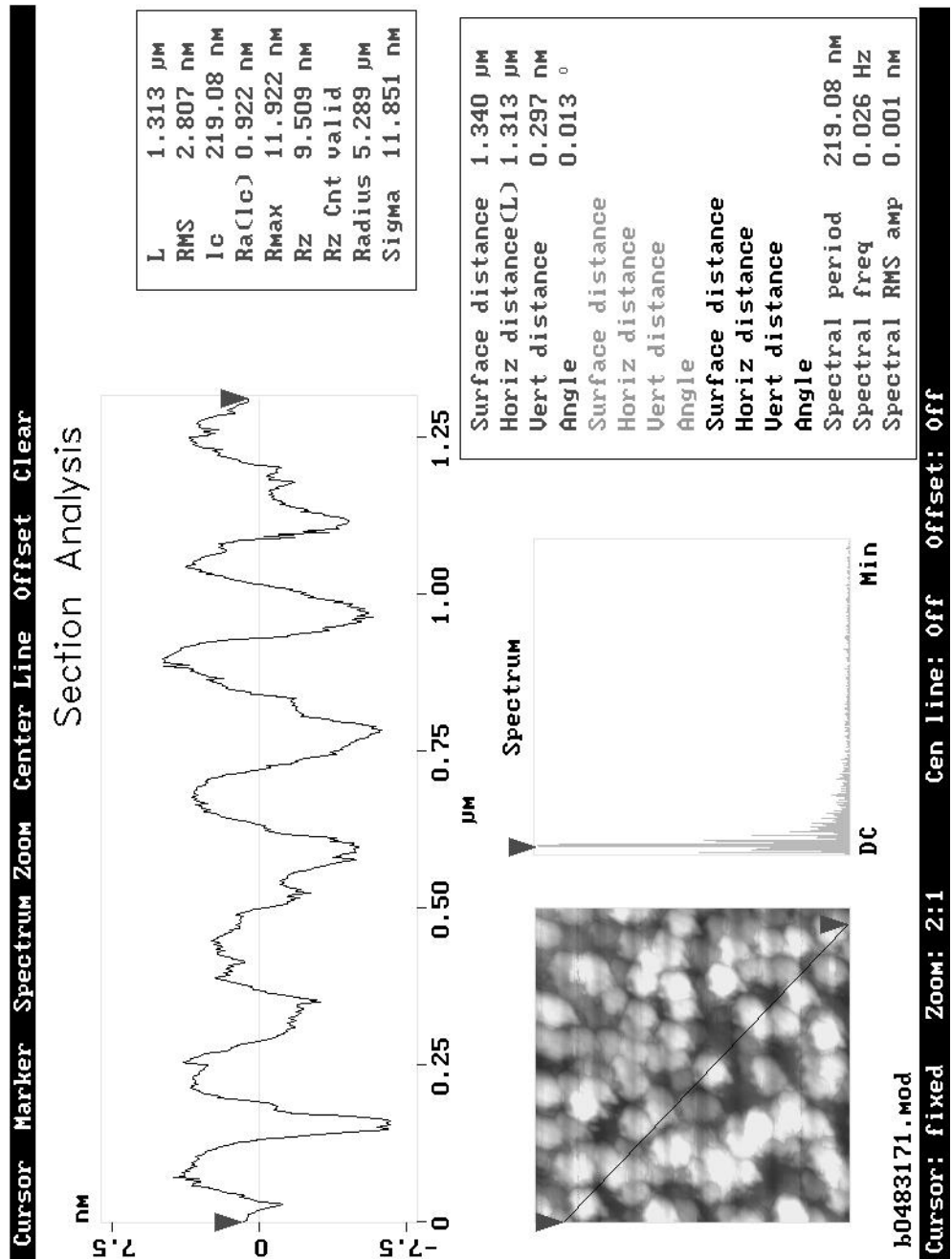


ABBILDUNG C.2: Vollständige Bildschirmkopie zu Abbildung 4.14 (b). Dargestellt ist eine 30 ML_{Ag(111)} dicke Silberschicht, die bei 215K auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat deponiert wurde und bei Zimmertemperatur angelassen wurde.

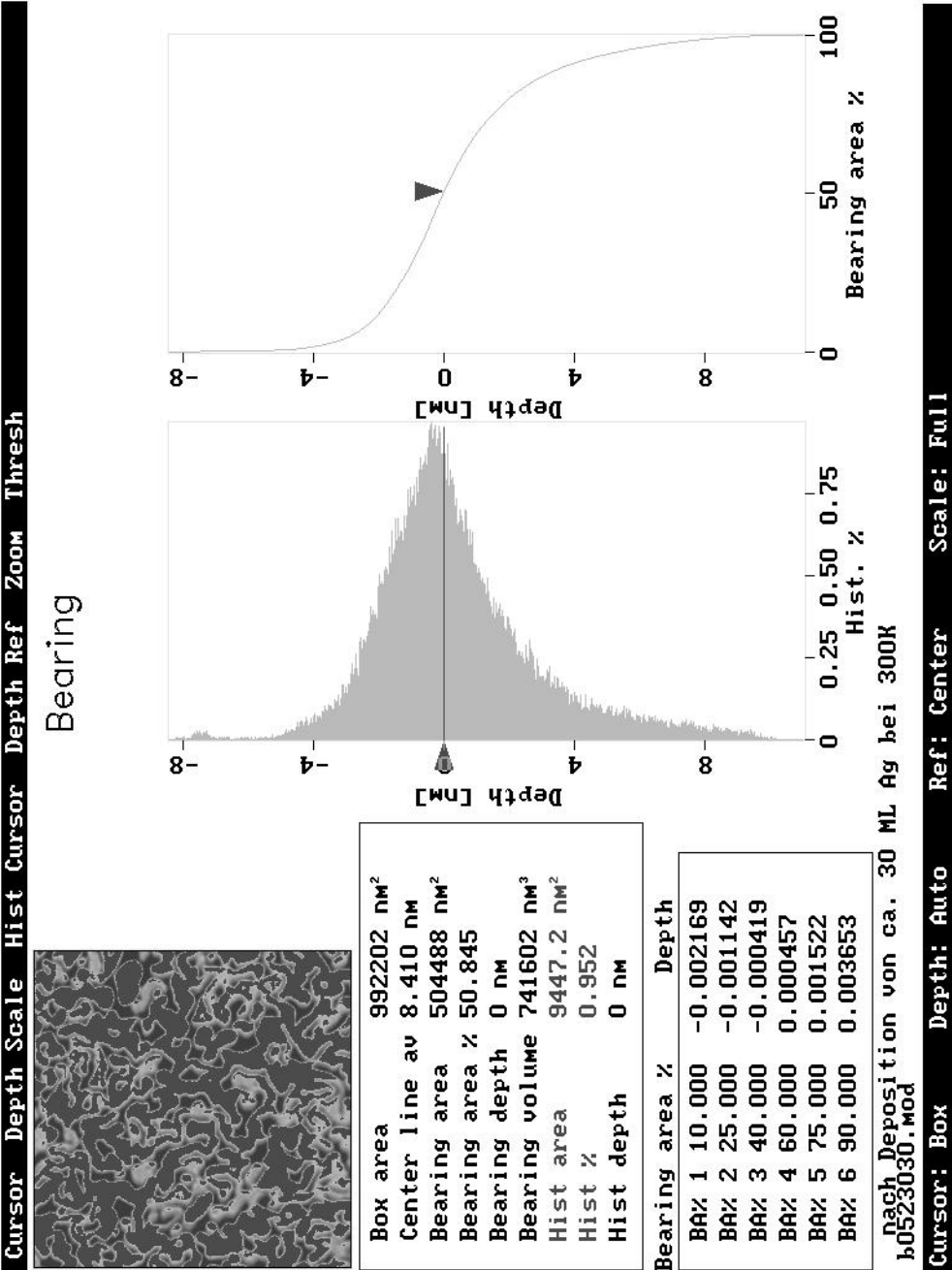


ABBILDUNG C.3: Vollständige Bildschirmkopie zu Abbildung 4.15 (a). Dargestellt ist eine 34 ML_{Ag(111)} dicke Silberschicht, die bei Zimmertemperatur auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat deponiert wurde.

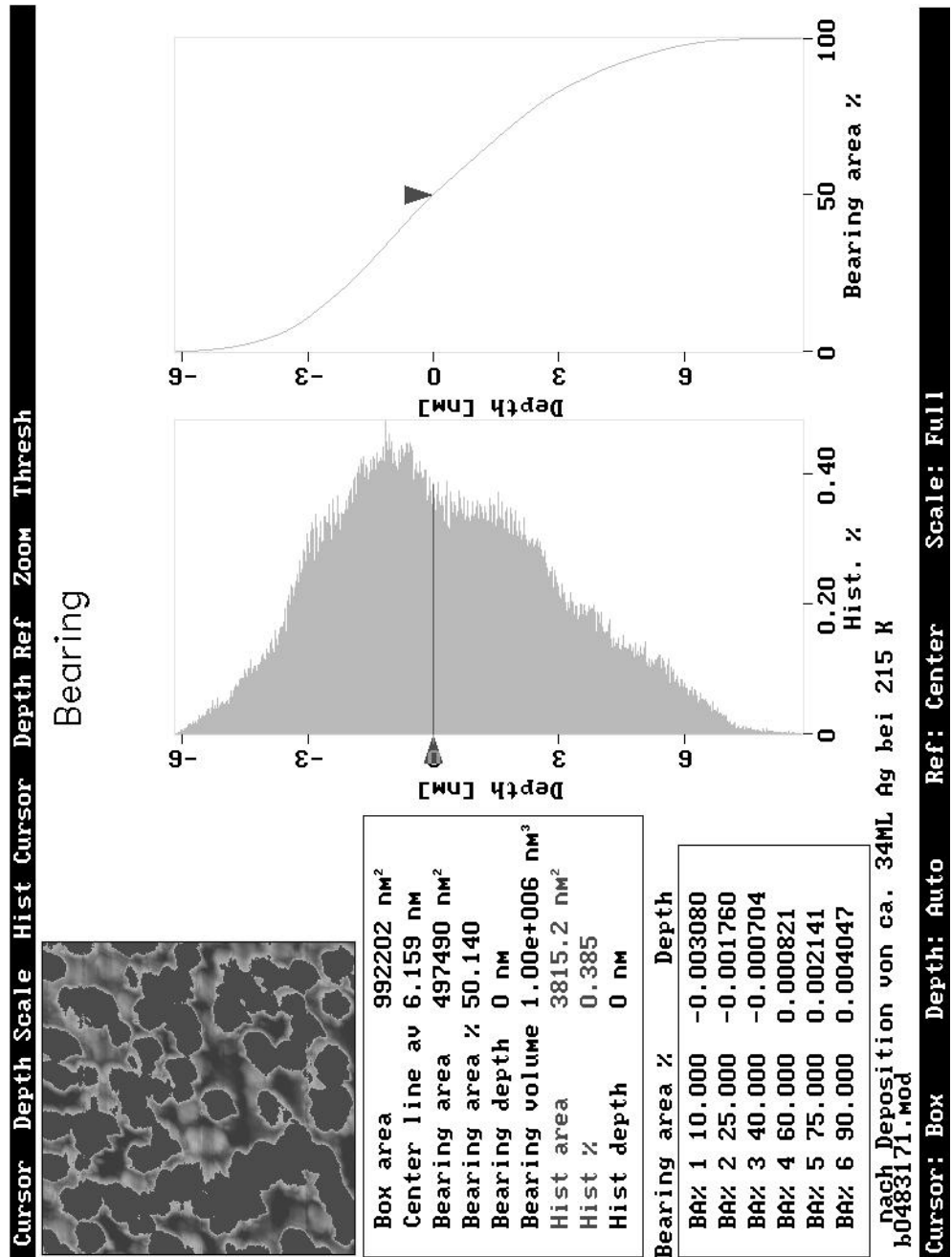


ABBILDUNG C.4: Vollständige Bildschirmkopie zu Abbildung 4.15 (b). Dargestellt ist eine 30 ML_{Ag(111)} dicke Silberschicht, die bei 215K auf H:Si(111)-(1 × 1)-Substrat deponiert wurde und bei Zimmertemperatur angelassen wurde.

Dank

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Hermann Nienhaus, der diese Arbeit mit besonderem Engagement betreut hat. Er stand mir immer bei Fragen und Problemen zur Verfügung und hat mit seinen konstruktiven Anregungen sicherlich sehr zum Erfolg dieser Diplomarbeit beigetragen. Trotzdem ließ er mir immer alle wissenschaftlichen Freiheiten und förderte alle meine Ideen für weitergehende Experimente. Ich denke, daß diese gelungene Mischung sehr dazu beigetragen hat, mir einen Einstieg in das selbständige wissenschaftliche Arbeiten zu ermöglichen. Ich hoffe, daß auch nach Beendigung dieser Diplomarbeit der Kontakt nicht abreißt und wünsche ihm für seine private und berufliche Zukunft alles Gute.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Diplomanden und Doktoranden des Laboratorium für Festkörperphysik für das gute Arbeitsklima. Besonders zu erwähnen sind hier Frau Dipl.-Phys. Alida Würtz, die mir immer mit Rat und Tat zur Verfügung stand und diese Arbeit korrekturgelesen hat und Herrn Dipl.-Phys. Stefan Glaß, der sich zusammen mit mir das Büro geteilt hat. Er gab mir die ersten Einblicke in die UHV-Technik und war immer für Diskussionen offen.

Herrn Prof. Dr. Axel Lorke gebührt mein Dank dafür, daß er es mir ermöglicht hat, meine Arbeit an diesem Projekt auch nach dem Wechsel der Institutsleitung weiterzuführen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch noch einmal bei meinen Eltern bedanken. Ohne ihre finanzielle und ideelle Förderung wäre dieses Studium sicherlich nicht so erfolgreich und schnell möglich gewesen.

Herrn Burkhard Stahlmecke, Herrn Wolfgang Kunze und Herrn PD Dr. Günter Dumpich danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der SEM-Bilder der dünnen Filme. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn Thai Quoc Do und Herrn Dr. Hans-Jörg Clemens für die Anfertigung der AFM - Bilder meinen Dank aussprechen. Diese Bilder belegen sehr anschaulich, daß die Filme bei tiefen Wachstumstemperaturen wesentlich glatter aufwachsen.

Ich danke allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die schnelle und präzise Anfertigung der benötigten Teile.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die finanzielle und ideelle Unterstützung im Rahmen des mir gewährten Stipendiums.

Diese Möglichkeit möchte ich auch nutzen, um meinen Freunden für die gemeinsam verbrachte Zeit zu danken, die sicherlich ein „Gegengewicht“ zu meiner professionellen Tätigkeit war.

Hiermit versichere ich, daß ich die Arbeit selbständig verfaßt, Zitate kenntlich gemacht und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Duisburg, 26. September 2001