Untersuchung der Photonen-stimulierten Desorption an Chlor auf Silizium(111) mit stehenden Röntgenwellenfeldern

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik der
Universität Hamburg

vorgelegt von
Jan Ingo Flege
im September 2000

Diese Diplomarbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Materlik am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) angefertigt.

Hiermit versichere ich, diese Arbeit selbständig und unter ausschließlicher Zuhilfenahme der in der Arbeit aufgeführten Hilfsmittel erstellt zu haben.

Hamburg, den 3. September 2000

Investigation of the photon stimulated desorption of chlorine on silicon(111) by x-ray standing waves

Abstract

In this study the x-ray photon stimulated desorption (XPSD) of positive chlorine ions from a Cl/Si(111)-(1×1) surface is investigated. The desorbing ions are identified by means of time-of-flight spectroscopy making use of the periodic time structure of the storage ring DORIS III in reduced bunch mode. The combination of x-ray standing waves (XSW) and XPSD allows both the determination of the adsorbate structure and the identification of the dominant desorption mechanisms if difference spectra are taken below and above an absorption edge of the substrate and/or the adsorbate [1].

The in situ experiments were carried out under UHV conditions at the undulator beamline BW1 using a standard non-dispersive setup. After saturation exposure the chlorinated silicon samples were annealed at temperatures between 570°C and 700°C and always exhibited a sharp (1×1) LEED pattern. XSW measurements were performed by tuning the incident photon energy through the (111) and (220) Bragg reflections and simultaneously monitoring the Cl^+ and, for the first time, Cl^{2+} ion yields. In some cases Cl 1s photoelectrons were utilized as secondary signals, thus obtaining the amplitude and phase of the (*hkl*) Fourier component of the adsorbate distribution function.

The evaluation indicates the following results: The predominant desorption mechanism for Cl^+ and Cl^{2+} ions above the Cl K absorption edge is governed by an intra-atomic Auger decay following the initial excitation of a core hole. In the case of Cl^{2+} desorption, this may be accompanied by shakeup events resulting in the creation of electron-hole pairs. If the incident photon energy is not sufficient to ionize a Cl 1s electron, XESD processes or ionisation of L shell and valence levels located at the chlorine atoms are assumed to induce the desorption of Cl^+ or Cl^{2+} ions, respectively. Interestingly, the well-known on-top majority adsorption site for Cl/Si(111)-(1×1) clearly dominates the photoelectron signal while ion desorption is extremely sensitive to defect adsorption sites due to a more favorable desorption cross section. Accordingly, a model for the dimerized step edge structure of Cl/Si(111)-(1×1) is proposed, revealing the coordinates of the chlorine step atom and the silicon atom to which it is bonded.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

I Theoretische Grundlagen **3**

2 Kristallstrukturen **5**
2.1 Definition von Kristallstrukturen 5
2.2 Das reziproke Gitter 6

3 Struktur von Oberflächen **7**
3.1 Allgemeine Eigenschaften 7
3.2 Die Silizium(111)-Oberfläche 8
3.3 Reale Oberflächen und Oberflächendiffusion 10

4 Röntgenbeugung **13**
4.1 Kinematische Theorie 13
4.2 Dynamische Theorie 16
4.3 Stehende Röntgenwellenfelder 22

5 Desorption **27**
5.1 Desorption durch thermische Anregung 27
5.2 Stimulierte Desorption 28
5.2.1 Das Modell von Menzel, Gomer und Redhead 29
5.2.2 Das Knotek-Feibelman-Modell 31
5.2.3 Auger-stimulierte Desorption 32

6 Weitere oberflächensensitive Methoden **35**
6.1 Beugung langsamer Elektronen 35
6.2 Röntgenphotoemissionsspektroskopie 37

II Experiment und Auswertung **41**

7 Experimenteller Aufbau **43**

7.1 Der Meßplatz BW1 43
7.2 Die UHV-Apparatur 45
7.3 Das TOF-Tandem 47

8 Einführung zu Cl/Si(111)-(1×1) 51
8.1 Allgemeines 51
8.1.1 Struktur und Phasenübergang 51
8.1.2 Untersuchungen zur stimulierten Desorption 53
8.2 Die Probenpräparation 55
8.2.1 Abmessungen und Ätzvorgänge 55
8.2.2 Herstellung der reinen Si(111)-(7×7)-Oberfläche 55
8.2.3 Der Übergang zur (1×1)-Rekonstruktion 57

9 Meßergebnisse und Diskussion 59
9.1 Allgemeines zu XSW mit XPSD 59
9.2 Ablauf der XSW-Messungen und Gang der Auswertung 60
9.3 XSW-Messungen bei E = 3350 eV 60
9.3.1 (111)-Braggreflexion 60
9.3.2 (220)-Braggreflexion 63
9.4 Messungen an der Chlor-K-Absorptionskante 64
9.4.1 Kantenhübe 64
9.4.2 XSW 68
9.5 Das Stufenkantenmodell 77
9.5.1 Stufenkantenstrukturen für Halogene auf Si(111) 77
9.5.2 Annahmen und Voraussetzungen 78
9.5.3 Ergebnisse der Parameteranpassung 80
9.5.4 Auswirkungen der Probenpräparation 84
9.5.5 Inseln vs. intrinsische Stufenkanten 86

10 Zusammenfassung und Ausblick 91

A Auswertung der Chlor-K-Kanten-Messungen 95
A.1 Annahmen und Voraussetzungen 95
A.2 Allgemeiner Ansatz 96
A.3 Betrachtung zweier Adsorptionsplätze 96

B Rechnungen zum Stufenkantenmodell 101
B.1 Ansatz und Modellierung 101
B.1.1 XSW mit Ionen als Sekundärsignal 101
B.1.2 XSW mit Photoelektronen als Sekundärsignal 103
B.2 Die Parameteranpassung 103

C Abkürzungs- und Symbolverzeichnis **105**
C.1 Abkürzungen 105
C.2 Verwendete Symbole 106
C.2.1 Skalare Größen 106
C.2.2 Vektorielle Größen 108

Literaturverzeichnis **109**

Abbildungsverzeichnis

3.1 Oberflächenrelaxation und -rekonstruktion 8
3.2 Unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche in der Seitenansicht 9
3.3 Si(111)-7×7-Rekonstruktion im DAS-Modell 9
3.4 Schematische Darstellung einer realen Oberfläche 11
3.5 Periodisches Potential eines adsorbierten Teilchens 12

4.1 Prinzip der kinematischen Streuung 14
4.2 Ewald-Konstruktion und Braggsche Bedingung 16
4.3 Ewald-Konstruktion mit hyperbolischen Dispersionsflächen (DTXD) 20
4.4 Reflektivität, Phase und Sekundärsignalausbeute (berechnet) . . . 26

5.1 Thermische Desorptionsspektren 28
5.2 MGR-Modell und Erweiterung durch Antoniewicz 29
5.3 KF-Modell für Photonen-stimulierte Desorption 32

6.1 Übliche LEED-Apparatur 36
6.2 Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern 37
6.3 Prinzip der Photoemissionsspektroskopie 38
6.4 Ausdringtiefe für Photoelektronen in Festkörpern 39

7.1 Du Mond-Diagramm 44
7.2 Schematischer Versuchsaufbau am Meßplatz BW1 46
7.3 Foto der TOF-Tandem-Konstruktion 48
7.4 Schematischer Aufbau des TOF-Detektors 48
7.5 Schema der Meßelektronik zur Verarbeitung der TOF-Signale . . 49
7.6 Typisches Flugzeitspektrum einer Cl/Si(111)-Oberfläche 50

8.1 Einfache (1×1)-Rekonstruktion für Cl/Si(111)-(1×1) 52
8.2 Geometrie der Si(111)-Probenkristalle 55
8.3 LEED-Beugungsmuster einer reinen Si(111)-(7×7)-Oberfläche . . 56
8.4 LEED-Bild einer Cl/Si(111)-(7×7)-Probe 57
8.5 LEED-Bild einer Cl/Si(111)-(1×1)-Probe 58

9.1 XSW-Messungen in (111)-Braggreflexion bei $T_{anneal} = 575°C$ . . . 61
9.2 XSW-Messungen in [111]- und [220]-Richtung bei $T_{anneal} = 585°C$ 63

9.3 Kantenhub für Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen an der Cl-K-Absorptionskante 65
9.4 Augerelektronenspektren für Cl-LMM-Zerfälle 66
9.5 XSW-Messungen in [111]-Richtung an der Cl-K-Kante 69
9.6 Modellierung der Absorptionskantenmessungen 71
9.7 Adatomkonfiguration für die Chloradsorption auf Si(111) 76
9.8 Stufenkantenstrukturen auf Si(111) 78
9.9 Darstellung der Fitergebnisse im Stufenkantenmodell 81
9.10 Genauigkeit der Parameteranpassung im Stufenkantenmodell . . . 81
9.11 Ermittelte Stufenkantenstruktur für Cl/Si(111)-(1×1) 82
9.12 Vergleich der Minima für einzelne Fitparameter 84
9.13 XSW-Messungen für verschiedene Ausheiltemperaturen 85
9.14 Messung des Fehlschnittes 87
9.15 Veranschaulichung des geometrischen Oberflächenstrukturmodells 88
9.16 Mittlere Insellänge vs. Bedeckungsverhältnis 89

Kapitel 1

Einleitung

Wegen ihrer immensen technologischen Bedeutung erfreuen sich Halbleitermaterialien allergrößter Beliebtheit in der oberflächenphysikalischen Forschung. Silizium, von welchem Einkristalle in hervorragender Qualität und chemischer Reinheit hergestellt werden und käuflich erwerbbar sind, hat die größte Verbreitung gefunden und ist heute beispielsweise als Wafer-Material in jedem handelsüblichen Computer zu finden. Wegen der stetig ansteigenden Integrationsdichten moderner integrierter Schaltkreise und CPUs spielen Oberflächeneffekte eine zunehmend größere Rolle bei den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Materialien, daher ist ihr Verständnis von großem Interesse.

Für die Wahl, Chlor als Adsorbat auf einem Siliziumsubstrat zu untersuchen, sprechen mehrere Gründe: Zum einen finden bei selektiven Ätzprozessen die fundamentalen chemischen Reaktionen zwischen Silizium und Halogenen wie atomarem Chlor und Fluor statt; daher wäre es wünschenswert, mehr Kenntnis über die Oberflächenstrukturen und -prozesse zu erlangen. Zum anderen führen Kontaminationen von Halbleiterbauelementen häufig zu Fehlfunktionen, deshalb werden große Anstrengungen unternommen, um Ablagerungen von Staub oder gar Oberflächenreaktionen während der Fabrikation hochintegrierter Schaltkreise (VLSI) zu vermeiden. Wie in früheren Studien bereits gezeigt worden ist, eignet sich Chlor gut zum Passivieren der reinen Silizium(111)-Oberfläche, während z. B. Wasserstoff unter Lichteinwirkung von Cl_2 oder auch Br_2 oxidiert wird, so daß eine Cl/Si(111)-Oberfläche verbleibt. Schließlich kann Cl/Si(111) in diesem Zusammenhang auch als Modellsystem zur Untersuchung der Photonen-stimulierten Desorption dienen, mit der Idee, durch fokussierte Röntgenstrahlung ein Lithographiewerkzeug zur lateralen Oberflächenstrukturierung von Nanobauelementen zu entwickeln.

Abgesehen von den oben genannten technologischen, anwendungsorientierten Aspekten ist die Kombination der Methoden der stehenden Röntgenwellenfelder und der Photonen-stimulierten Desorption im Röntgenbereich, mit der das System Cl/Si(111)-(1×1) in dieser Arbeit erstmalig untersucht worden ist, äußerst reizvoll, da sie eine direkte Methode zur elementspezifischen Untersuchung der

Adsorbatgeometrie bei extrem hoher Oberflächensensitivität darstellt. Zudem ist auch die Frage nach den Desorptionsmechanismen für einfach positiv geladene Cl^+-Ionen und – erstmalig beobachtet – zweifach positive Cl^{2+}-Ionen von der reinen Si(111)-Oberfläche interessant.

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen wurden mehrere Messungen am Meßplatz BW1 am Speicherring DORIS im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Im Rahmen dieser Studie wurde zudem ein neuer Detektor mit besserer Zählrate und Auflösung entwickelt, mit dessen Hilfe positive Ionen nachgewiesen und anhand ihrer spezifischen Ladung identifiziert werden konnten.

In dem ersten Teil der Arbeit, der die Kapitel 2 – 6 umfaßt, sollen zunächst die Grundlagen für das Verständnis der eingesetzten experimentellen Meßmethoden geschaffen werden. Im folgenden zweiten Teil wird in den Kapiteln 7 und 8 der Versuchsaufbau mit seinen experimentellen Details erläutert und eine Einführung zu Cl/Si(111)-(1×1) gegeben. In Kapitel 9 werden anschließend die Meßergebnisse präsentiert und diskutiert; basierend auf diesen Ergebnissen werden Modelle für die Desorption von positiven Chlorionen von der Cl/Si(111)-Oberfläche und ein Strukturmodell für Cl/Si(111)-(1×1) vorgeschlagen. Zum Abschluß werden die Resultate noch einmal in Kapitel 10 zusammengefaßt und ein Ausblick auf offene Fragen und mögliche experimentelle Ergänzungen gegeben.

Teil I

Theoretische Grundlagen

Kapitel 2

Kristallstrukturen

Bereits im 18. Jahrhundert entdeckten Mineralogen, daß die einzelnen Flächenstücke eines natürlich gewachsenen Kristalls, welche zusammen die Oberfläche bilden, nur ganz bestimmte Winkel einschließen. Dies ließ sie auf eine periodische Anordnung identischer Teilchen im Innern schließen [2]. Diese Vermutung wurde durch eine Veröffentlichung aus dem Jahre 1912 bestätigt, in der eine Theorie der Röntgenbeugung durch eine periodische Anordnung und ihre erste experimentelle Beobachtung anhand von Kristallen präsentiert wurde (siehe dazu [3] und Referenzen darin). Die in dieser Studie verwendeten Substrate waren nahezu perfekte Silizium-Einkristalle, darum soll im folgenden Abschnitt kurz auf ihre wesentlichen Eigenschaften eingegangen werden.

2.1 Definition von Kristallstrukturen

Jede Kristallstruktur kann durch ein mathematisches Punktgitter und eine Gruppe von Atomen, die sogenannte Basis, beschrieben werden. Ordnet man die Basis an jedem Punkt des Gitters im dreidimensionalen Raum in exakt gleicher Weise an, so ergibt sich die jeweilige Kristallstruktur.

Mathematisch läßt sich ein solches Punktgitter durch Translationsoperationen $\vec{T}$ beschreiben, die dieses invariant lassen. Diese Operationen lassen sich mit den fundamentalen Translationsvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ in folgender Weise darstellen:

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad \text{mit} \quad u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}. \tag{2.1}$$

Für alle Ortsvektoren $\vec{r}$ und $\vec{r}\,'$ der Gitterpunkte bei einem beliebig gewählten Ursprung muß nun gelten:

$$\vec{r}\,' = \vec{r} + \vec{T} \qquad (\textit{Translationsinvarianz}). \tag{2.2}$$

Ebenen sind im dreidimensionalen Raum bei fester Wahl des Nullpunktes durch drei Punkte festgelegt. Sogenannte Gitter- oder Netzebenen werden in Kristallen durch die Millerschen Indizes (h, k, l) beschrieben. Diese erhält man, indem

man die Schnittpunkte der Ebene mit den drei Achsen der konventionellen Einheitszelle des Kristalls bestimmt und deren Kehrwerte auf ganzzahlige Werte im gleichen Verhältnis multipliziert. Die konventionelle Einheitszelle weist dabei im Vergleich zur primitiven Einheitszelle, die durch ihr minimales Volumen gekennzeichnet ist, eine höhere Symmetrie auf [3]. In kubischen Kristallen entspricht dieses so erhaltene Zahlentripel dem Normalenvektor der betrachteten Ebene.

2.2 Das reziproke Gitter

Um viele elektronische Eigenschaften und Beugungsphänomene von Kristallen leichter und eleganter beschreiben zu können, ist es nützlich, den Begriff des reziproken Gitters einzuführen (vgl. hierzu auch den Abschnitt 4.1 über die kinematische Theorie der Röntgenbeugung).

Jeder Kristallstruktur können zwei Gitter zugeordnet werden, das reale und das reziproke Gitter. Die fundamentalen Translationsvektoren des reziproken Gitters $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ und $\vec{b}_3$ werden durch folgende Gleichung definiert:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad \text{und zyklisch in} \quad (i,j,k). \tag{2.3}$$

Damit gilt für die Skalarprodukte zwischen realen und reziproken Gittervektoren, wenn mit δ_{ij} das Kroneckersymbol gemeint ist:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \forall\,(i,j). \tag{2.4}$$

Allgemein können alle Punkte des reziproken Gitters durch Vektoren

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3 \quad \text{mit} \quad v_1, v_2, v_3 \in \mathbb{Z} \tag{2.5}$$

dargestellt werden.

Kapitel 3

Struktur von Oberflächen

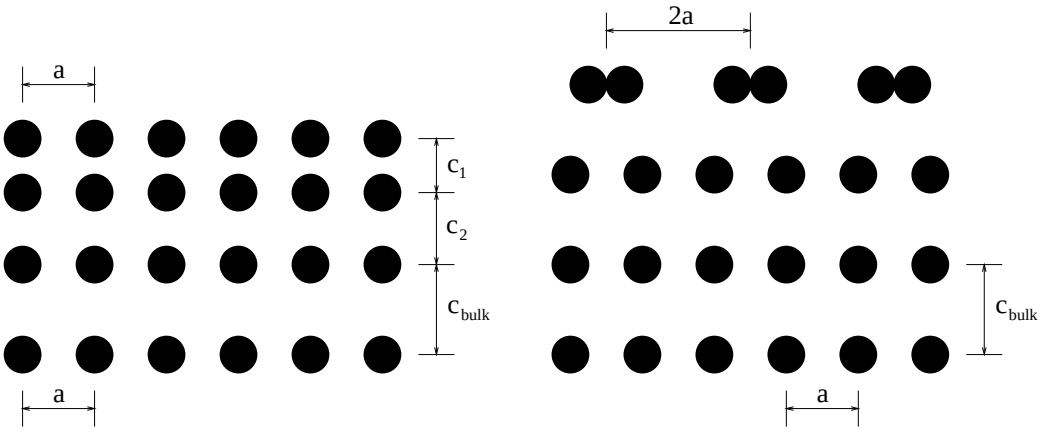
In der Oberflächenphysik kommt der Bestimmung der atomaren Struktur von Oberflächen eine zentrale Bedeutung zu, da sich aus ihrer Kenntnis viele für die Anwendung wichtige Eigenschaften ableiten lassen, so z. B. die elektronische Bandstruktur. Dies liegt nicht zuletzt an der stetig steigenden Leistungsfähigkeit moderner Computer, welche viele theoretische Rechnungen erst ermöglichen.

3.1 Allgemeine Eigenschaften

Der allgemeinste Ansatz zur makroskopischen Berechnung der Oberflächenmorphologie basiert auf der Thermodynamik. Eine Betrachtung des Übergangsbereichs zwischen fester Phase und der Gasphase liefert unter Berücksichtigung der Minimierung der freien Energie, daß der entscheidende Parameter für die Ausformung der jeweiligen Oberflächenstruktur die Oberflächenspannung ist [4]. Diese darf auch als Überschußenergie pro Flächeneinheit, die die jeweilige Oberflächenformation bei Konstanz von Volumen, Temperatur, chemischem Potential und der Anzahl von Komponenten definiert, betrachtet werden.

Allgemein gibt es drei Möglichkeiten, die Oberflächenspannung zu minimieren [5]: Zunächst einmal ist es günstig, die exponierte Fläche zu verkleinern. Darüber hinaus ist die Oberflächenspannung für die einzelnen Netzebenen je nach Atomdichte und Koordinationszahl unterschiedlich, so daß nur Netzebenen, die eine geringe Oberflächenspannung aufweisen, am Übergang (*Interface*) beteiligt sein sollten. Schließlich kann die lokale Anordnung der Atome an der Oberfläche von den korrespondierenden Plätzen in der Volumenanordnung verschieden sein, auch auf diese Weise kann die Oberflächenenergie minimiert sein. Beispiele für den letzten Punkt sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Im Falle der *Relaxation* sind nur die obersten Atomlagen komprimiert oder expandiert, die Oberflächenperiodizität ändert sich hierbei nicht. Im Gegensatz dazu ist die Größe der Oberflächeneinheitszelle im Vergleich zur projizierten Volumeneinheitszelle bei der *Rekonstruktion* im allgemeinen unterschiedlich, da häufig Verschiebungen parallel zur Ober-

fläche aufgrund von veränderter chemischer Koordinierung auftreten. Normalerweise treten diese Effekte gemeinsam auf, insbesondere dann, wenn zusätzlich auch noch ein Adsorbat vorhanden ist.



(a) Relaxation der obersten Atomlage senkrecht zur Oberflächennormalen

(b) Rekonstruktion der äußersten Atomlage unter Ausbildung einer halb so großen Periodizität

Abbildung 3.1: Änderung der lokalen Oberflächengeometrie zur Minimierung der Oberflächenenergie (nach [4])

3.2 Die Silizium(111)-Oberfläche

Die in den Experimenten verwendeten Substratkristalle waren Siliziumkristalle, die längs der (111)-Ebenen geschnitten waren. Eine so hergestellte "ideale" unrekonstruierte Siliziumoberfläche (*truncated bulk structure*) ist in Abbildung 3.2 modelliert. Zwei aufeinanderfolgende Atomlagen bilden hierbei eine Doppellage (*Bilayer*).

Diese Oberflächenstruktur ist bei Raumtemperatur in der Realität nicht auffindbar, da vor allem die nicht abgesättigten Bindungen (*dangling bonds*) der obersten Atomlage energetisch sehr ungünstig sind.

Die thermodynamisch stabilste Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche ist die (7×7)-Rekonstruktion, deren atomare Struktur über einen langen Zeitraum ungeklärt blieb, bis schließlich im Jahre 1985 Takayanagi [6] mit Hilfe von Transmissionselektronenbeugung ein befriedigendes Modell liefern konnte; dieses konnte durch theoretische Rechnungen bestätigt werden [7]. Das resultierende *Dimer–Adatom–Stapelfehler*-Modell (DAS-Modell) ist in Abbildung 3.3 veranschaulicht. Demnach besteht die Oberflächeneinheitszelle aus zwei gleichseitigen Dreiecken,

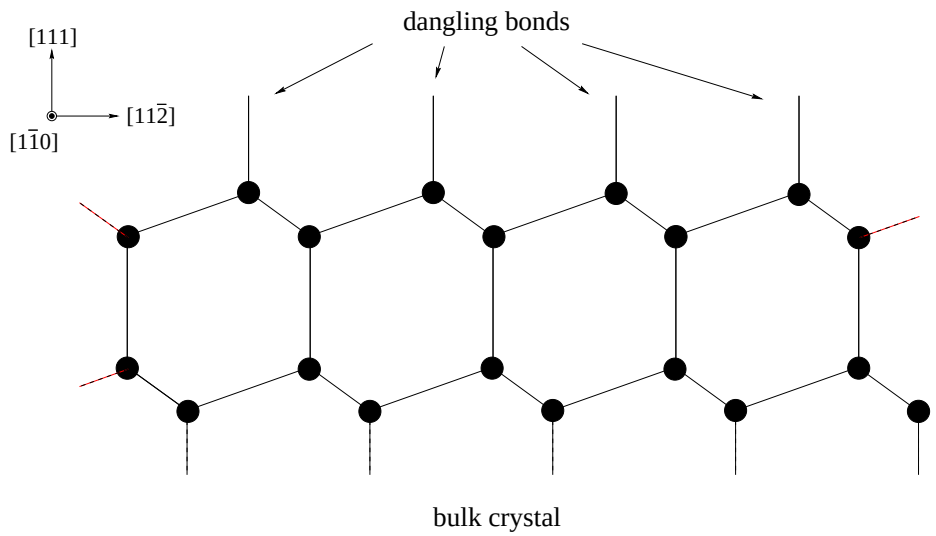


Abbildung 3.2: Unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche in der Seitenansicht

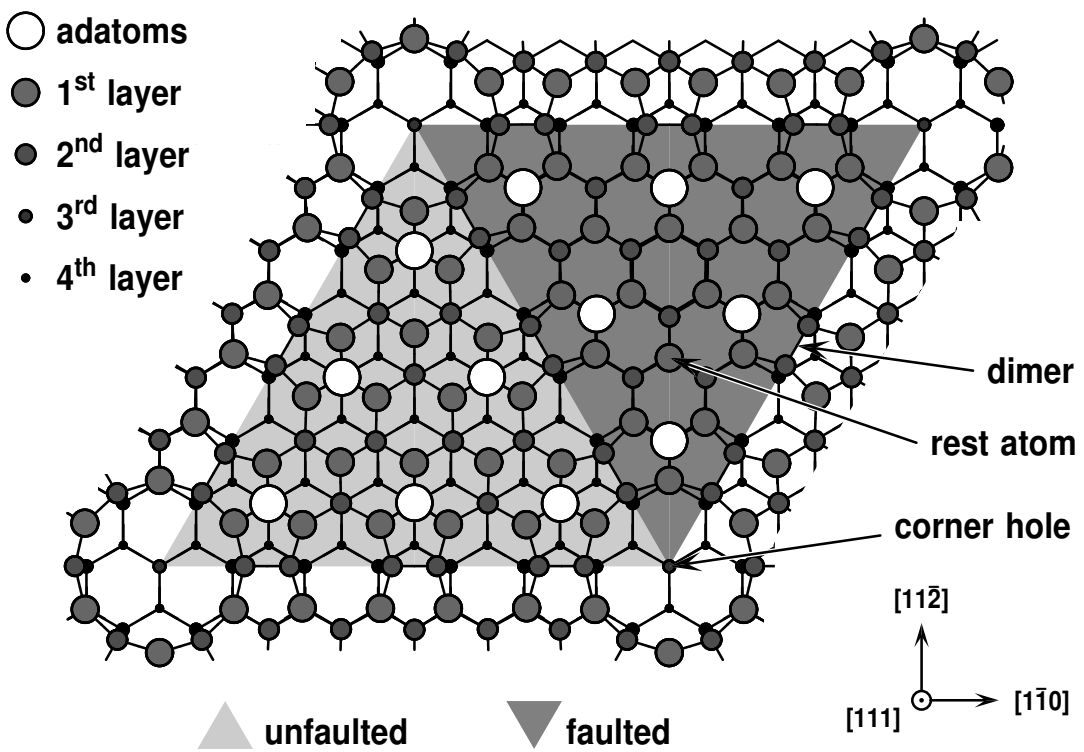


Abbildung 3.3: Si(111)-7×7-Rekonstruktion im DAS-Modell (aus [8])

von denen eines einen Stapelfehler zwischen den ersten beiden Bilayern aufweist. Begrenzt werden diese Dreiecke durch Dimer-Ketten, welche sich zur Minimie-

rung der Anzahl der dangling bonds ausbilden. Allerdings bringen diese auch eine gewisse Verspannung der Oberfläche mit sich, deshalb dimerisiert nicht jedes Siliziumatom mit einem anderen an der Oberfläche. An den Enden der Dimer-Ketten befinden sich Ecklöcher (*corner holes*), aus denen jeweils eine unabgesättigte Bindung herausragt. Die sogenannten Adatome, die in einer lokalen (2×2)-Struktur angeordnet sind, sorgen für eine weitere Reduktion der dangling bonds, so daß von den früheren 49 offenen Bindungen der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche insgesamt 19 pro Einheitszelle unabgesättigt bleiben, diese verteilen sich auf die 12 Adatome, die 6 Restatome und das eine corner hole. Theoretisch wäre noch eine weitere Absenkung der Anzahl der dangling bonds denkbar, wenn eine rein Adatom-artige Struktur angenommen wird, jedoch wären die durch die Adatome induzierten lokalen Verspannungen zu groß, so daß die Oberflächenenergie vergrößert würde. Insgesamt stellt das DAS-Modell also den besten Kompromiß zwischen der Reduktion der Anzahl offener Bindungen und der dadurch induzierten Verspannung dar.

3.3 Reale Oberflächen und Oberflächendiffusion

Ebenso wie bei der realen Kristallvolumenstruktur ist auch bei der Oberflächenstruktur aus Gründen der Entropie kaum eine vollkommene, ideale Translationssymmetrie erzielbar. Daher existieren auf realen Oberflächen i. a. immer Defekte, die nach ihrer Dimensionalität klassifiziert werden können. Beispiele für Punkt- und Liniendefekte sind in Abbildung 3.4 skizziert. Die Terrassen repräsentieren hier niedrig-indizierte Netzebenen, während null-dimensionale oder Punktdefekte Adatome, Stufenkantenatome, Eckatome und Fehlstellen umfassen. Ein wichtiger eindimensionaler Defekt sind Stufenkanten, sie weisen häufig interessante elektronische Eigenschaften auf. Bei Halbleitern mit starker kovalenter Bindung kann es hier wegen der nicht-abgesättigten Bindungen zur Veränderung der Energiebänder und -niveaus kommen [4]. Wegen der lokalen Modifikation der Bindungsenergie, Koordinationszahl und elektronischen Zustände spielt daher die Defektstruktur bei Prozessen wie Kristallwachstum, Oberflächendiffusion, Adsorption und Desorption sowie katalytischen Reaktionen eine entscheidende Rolle.

Bis jetzt wurden nur statische Atompositionen auf Oberflächen betrachtet. Doch gerade bei höheren Temperaturen, z. B. Temperaturen nur wenig unterhalb der Desorptionstemperatur, muß der Prozeß der Oberflächendiffusion einbezogen werden. In einem einfachen Modell wird eine ideale, periodische Oberfläche angenommen, auf der sich ein adsorbiertes Teilchen befindet. Dieses Teilchen kann sich nun in dem periodischen Potential (s. Abbildung 3.5) bewegen, sofern die thermische Anregung im Bereich der Aktivierungsenergie liegt: $E_A \lesssim k_B T$. Die Oberflächendiffusion erfolgt dann in Sprüngen, die mittlere Zeit zwischen diesen kann – ähnlich der Desorptionsrate in Abschnitt 5.1 – durch eine proportiona-

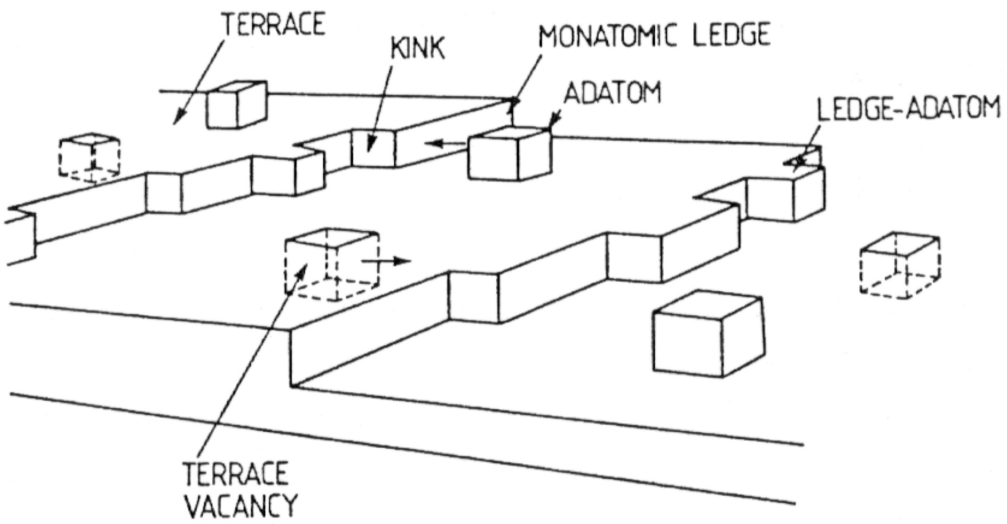


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer realen Oberfläche (aus [4])

le Abhängigkeit vom Boltzmannfaktor $\exp(-E_A/k_BT)$ beschrieben werden [9]. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen des Adsorbats vernachlässigt.

Insgesamt zeigt sich, daß die Mobilität sowohl von Adsorbatteilchen als auch Atomen des Substrats in der Oberflächenregion mit steigender Temperatur zunimmt, dadurch vergrößert sich die Sprungfrequenz und damit die Diffusionslänge, somit werden z. B. größere Umlagerungen von Atomen, die die Defektdichte beeinflussen, und auch strukturelle Phasenübergänge möglich.

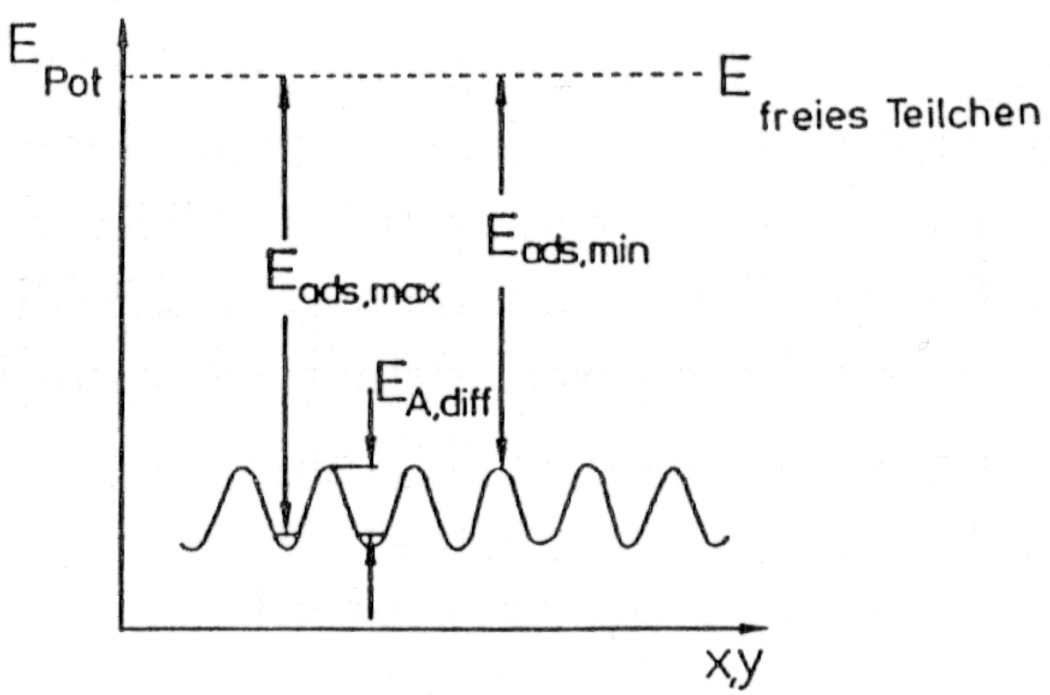


Abbildung 3.5: Periodisches Potential eines adsorbierten Teilchens auf einer idealen Oberfläche (aus [9])

Kapitel 4

Röntgenbeugung

Die in dieser Untersuchung eingesetzte Meßmethode basiert auf dem Phänomen der Bragg-Reflexion. Hierbei wird ein unter einem bestimmten Winkel, dem sogenannten Bragg-Winkel, einfallender monochromatischer Röntgenstrahl von einem Kristall reflektiert. Dieser Effekt und alle dabei auftretenden Begleiterscheinungen können vollständig mit der später vorgestellten dynamischen Theorie der Röntgenbeugung erklärt werden. Einen ersten Einblick gibt die kinematische Theorie; diese liefert – bis auf einige leichte Korrekturen – die grundsätzlichen Bedingungen, die für das Auftreten der Bragg-Reflexion erfüllt sein müssen.

4.1 Kinematische Theorie

Die kinematische Theorie der Röntgenbeugung bildet die Grundlage vieler Untersuchungsmethoden zur Struktur von Festkörpern und ist fester Bestandteil gängiger Lehrbücher der Festkörperphysik, z. B. von [3],[10]. Ihre Verwendung zur Beschreibung von Beugungsphänomenen ist zulässig, wenn folgende Annahmen gerechtfertigt sind:

1. Annahmen zur Streugeometrie
   Es gilt die Fraunhofersche Näherung, das heißt die Abstände zwischen der Quelle, dem Streuzentrum und dem Detektor sind so groß gegen das beleuchtete Probenvolumen, daß für den einfallenden und den gestreuten Strahl ebene Wellen angenommen werden können.

2. Annahmen zur Probe
   Die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Strahl wird nicht berücksichtigt. Desweiteren findet keine Mehrfachstreuung von Photonen statt, auch eine Abschwächung der einfallenden Strahlung durch partielle Abbeugung (Extinktion) oder Absorption wird vernachlässigt. Zusätzlich wird die dielektrische Funktion der Probe nicht in die Berechnung einbezogen und somit auch nicht der Brechungsindex.

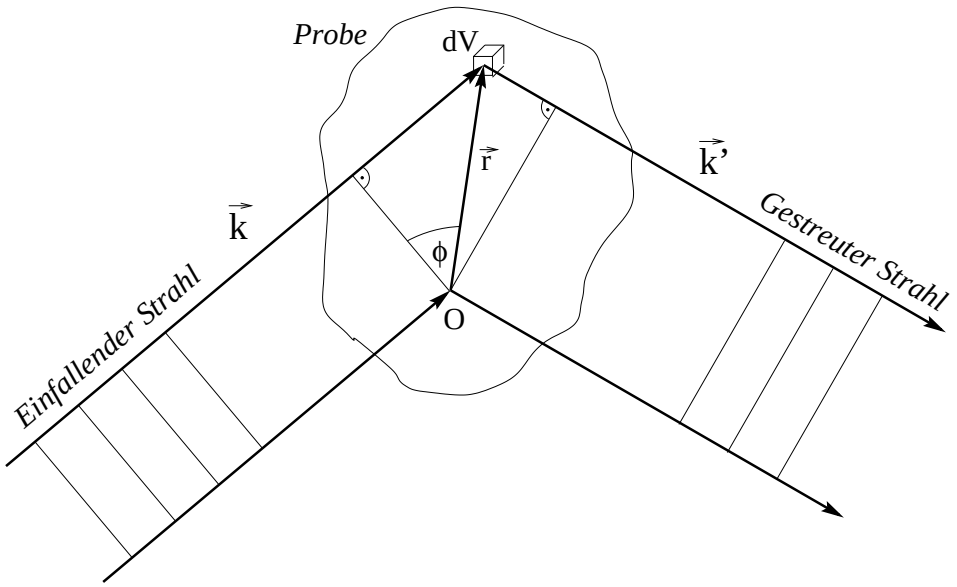


Abbildung 4.1: Prinzip der kinematischen Streuung

Die folgende Darstellung ist an [3] angelehnt. Der fundamentale Prozeß, welcher dem Phänomen der Bragg-Reflexion in seiner Erläuterung durch die kinematische Theorie zugrunde liegt, ist die Thomsonstreuung. Diese beschreibt die elastische Streuung von monochromatischer elektromagnetischer Strahlung an freien geladenen Teilchen, die sich mit nicht-relativistischen Geschwindigkeiten bewegen [11]. Demnach verhält sich die Amplitude der gestreuten Welle proportional zur lokalen Elektronenkonzentration $\varrho(\vec{r})$. In Abbildung 4.1 ist die kinematische Streuung an einer beliebig geformten Probe dargestellt. Aus ihr geht hervor, daß der Phasenunterschied zweier gestreuter ebener Wellen mit Wellenvektor $\vec{k}'$, die an Streuzentren mit relativer Entfernung $\vec{r}$ gestreut worden sind, $(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}$ beträgt, wenn die einlaufende Welle durch den Wellenvektor $\vec{k}$ beschrieben wird. Damit ist die Amplitude der elektrischen oder magnetischen Feldvektoren proportional zur folgenden Größe F, die auch als Streuamplitude bezeichnet wird:

$$F = \int dV\, \varrho(\vec{r}) \exp\left(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}\right) = \int dV\, \varrho(\vec{r}) \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) \tag{4.1}$$

Hierbei ist $\Delta k \equiv \vec{k}' - \vec{k}$ der sogenannte Streuvektor, und die Integration erstreckt sich über den gesamten Kristall bzw. das gesamte beleuchtete Probenvolumen. In Kristallen besitzt die Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ die gleiche Translationsinvarianz wie das zugrundeliegende Gitter, es muß also

$$\varrho(\vec{r} + \vec{T}) = \varrho(\vec{r}) \tag{4.2}$$

gelten. Wegen dieser Periodizität läßt sich die Elektronendichte in eine Fourierreihe mit einem geeigneten Satz von Vektoren $\vec{G}$ entwickeln, wobei mit V_{elem} das

Volumen der Elementarzelle des Kristalls bezeichnet wird:

$$\varrho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{elem}} \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \,. \tag{4.3}$$

Die Fourierkoeffizienten $F_{\vec{G}}$ werden als Strukturamplituden bezeichnet, für sie gilt folgende Beziehung:

$$F_{\vec{G}} = \int_{V_{elem}} dV \, \varrho(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \,. \tag{4.4}$$

Die Strukturamplitude läßt sich auch formal als Summe über die einzelnen Atome der Einheitszelle darstellen:

$$F_{\vec{G}} = \sum_j f_j(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad \text{mit} \quad f_j(\vec{G}) = \int dV' \varrho_j(\vec{r}\,') \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}\,') \,. \tag{4.5}$$

Hierbei steht f_j für die Atomformamplitude des j-ten Atoms der Einheitszelle mit der Elektronendichte ϱ_j, $\vec{r}_j$ für die Gleichgewichtspositionen der Atome in der Elementarzelle und $\vec{r}\,' \equiv \vec{r} - \vec{r}_j$. Die Atomformamplitude stellt ein Maß für die Streukraft der jeweiligen Atomsorte dar. Da die Elektronen im Kristall nicht frei sind und dadurch Resonanz- und Absorptionseffekte auftreten können, ergibt sich die allgemeine Atomformamplitude für Strahlung der Wellenlänge λ mit den Hönl-Korrekturen zu

$$f_j(\vec{G}, \lambda) = f_j^0(\vec{G}) + f_j'(\lambda) + i f_j''(\lambda) \,. \tag{4.6}$$

Thermische Schwingungen der Atome können dadurch berücksichtigt werden, daß f_j durch $f_j \exp(-M_j)$ ersetzt wird, wobei $\exp(-M_j)$ der Debye-Waller-Faktor ist. Aus der Translationsinvarianz (4.2) und Gleichung (4.3) ergibt sich für die Vektoren $\vec{G}$ die Forderung $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = 1$. Diese wird gerade durch die in Abschnitt 2.2 (s. Gleichung (2.5)) definierten Vektoren $\vec{G}$ des reziproken Gitters erfüllt. Deshalb heißt der reziproke Raum auch Fourier-Raum. Einsetzen von (4.3) in (4.1) liefert

$$F = \frac{1}{V_{elem}} \sum_{\vec{G}} \int dV \, F_{\vec{G}} \exp\left(i(\Delta\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}\right) . \tag{4.7}$$

Dieses Integral ergibt nur dann nicht vernachlässigbare Werte für die Streuamplitude, wenn der Streuvektor gerade einem reziproken Gittervektor entspricht:

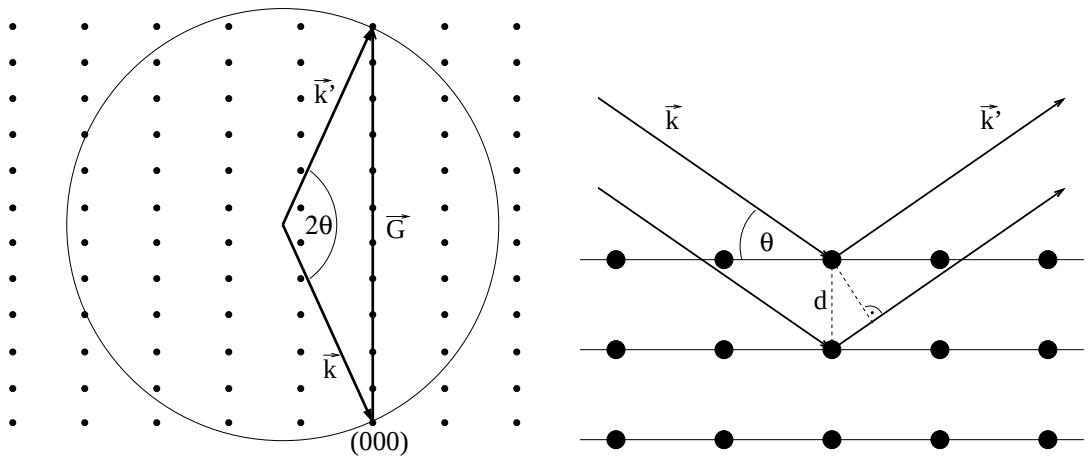
$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad \textit{(Laue-Bedingung)}. \tag{4.8}$$

Das Beugungsbild des Kristalls ist also ein Abbild des reziproken Gitters. Bei elastischer Streuung ändert sich die Energie des gestreuten Teilchens durch den Streuprozeß nicht, daher gilt für die Wellenvektoren des einfallenden und gebeugten Strahls $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Mit Hilfe der Ewald-Konstruktion (s. Abbildung 4.2(a))

läßt sich die Laue-Bedingung sehr schön im reziproken Raum darstellen. Aus (4.8) läßt sich auch die folgende anschauliche Forderung nach konstruktiver Interferenz der an den Netzebenen des Kristalls gebeugten Wellen herleiten, siehe Abbildung 4.2(b):

$$2d_{hkl}\sin(\Theta_B) = n\lambda \quad \textit{(Braggsche Bedingung)}. \tag{4.9}$$

Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge, Θ_B den Braggwinkel, unter dem es zur konstruktiven Interferenz kommt, d_{hkl} den Netzebenenabstand der (hkl)-Ebenen und die natürliche Zahl n die Ordnung des Reflexes. Damit ist Bragg-Reflexion nur möglich, wenn für die Wellenlänge $\lambda \leq 2d_{hkl}$ gilt.



(a) Ewaldsche Konstruktion in der zweidimensionalen Projektion

(b) Einfache Reflexion an Netzebenen (Bragg-Bedingung)

Abbildung 4.2: Ewald-Konstruktion und Braggsche Bedingung

4.2 Dynamische Theorie

Wird in den Experimenten ein sehr guter Einkristall verwendet, so treten zusätzlich zu dem im letzten Abschnitt erläuterten Phänomen weitere Effekte auf, die sich im Rahmen der kinematischen Theorie nicht erklären lassen. Wesentliche Punkte hierbei sind die Berücksichtigung der Wechselwirkung des einfallenden Strahls mit dem gestreuten Strahl und der in zunehmendem Maße auftretenden Mehrfachstreuung. Daher wird sich eine Modifikation des einfachen Konzeptes der dreidimensionalen Ewald-Kugel als notwendig erweisen, um z. B. den Verlauf der Reflektivität, also der Intensität des reflektierten Strahls, vorherzusagen. Die

folgende Abhandlung ist an die Darstellung der dynamischen Theorie von Batterman und Cole [12] bzw. deren Aufarbeitung durch Schwartz und Cohen [13] angelehnt.

Das grundsätzliche Problem der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung ist die Lösung der Maxwell-Gleichungen in einem für Frequenzen im Röntgenbereich nichtmagnetischen und nichtleitenden Medium mit einer periodischen, komplexen Dielektrizitätskonstante:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \tag{4.10}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \tag{4.11}$$

Hierbei bezeichnen $\vec{E}, \vec{H}$ die elektrischen bzw. magnetischen Feldamplituden und μ_0 die Permeabilität im Vakuum. Die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$ setzt sich aus dem äußeren zeitabhängigen Feld $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}) \exp(i\omega t)$, welches mit der Permittivität im Vakuum ε_0 multipliziert werden muß, und dem elektrischen Feld der dadurch induzierten Verschiebung der Ladungen im Kristall zusammen:

$$\vec{D} \equiv \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \tag{4.12}$$

Bei vereinfachter Betrachtung der Elektronen im Atomverband als unabhängige harmonische Oszillatoren mit einer Eigenfrequenz $\omega_0 \ll \omega$, die im Vergleich zu den eingeprägten Röntgenfrequenzen ω vernachlässigbar ist, ergibt sich für deren Bewegung eine erzwungene Schwingung. Da die Elektronen alle gemeinsam mit einer Phasenverschiebung von 180° zum anregenden äußeren Feld oszillieren, kann die Polarisation $\vec{P}$ des Mediums durch die ortsabhängige Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ und die gemeinsame Auslenkung der Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage $\vec{x}$ beschrieben werden:

$$\vec{P} = -e_0 \varrho \vec{x} = -e_0 \varrho \frac{e_0/m_e}{\omega^2} \vec{E}. \tag{4.13}$$

Damit ergibt sich in diesem Fall ein linearer Zusammenhang zwischen der dielektrischen Verschiebung und dem elektrischen Feld, und Gleichung (4.11) wird zu

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \kappa \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \tag{4.14}$$

Wegen der Gitterschwingungen ist die Dielektrizitätskonstante κ in der Tat zeitabhängig, ihre zeitlichen Ableitungen – und damit die zeitlichen Ableitungen der Strukturamplitude – werden aber im folgenden vernachlässigt. Mit der Fourierzerlegung für die Elektronendichte im Kristall (4.3) und dem klassischen Elektronenradius $r_e \equiv e^2/(4\pi\varepsilon_0 m_e c^2)$ ergibt sich die Dielektrizitätskonstante zu

$$\kappa = 1 - r_e(\lambda^2/\pi)\varrho(\vec{r}) = 1 - \Gamma \sum_{\vec{H}} F_{\vec{H}} \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}). \tag{4.15}$$

Die dimensionslose Größe $\Gamma \equiv r_e\lambda^2/(\pi V_{elem})$ liegt für Röntgenstrahlen in der Größenordnung von 10^{-7} oder 10^{-8}, und für den Streuvektor gilt $\vec{H} \equiv \vec{G}/(2\pi)$. Desweiteren werden von nun an die Vektorpfeile in den Indizes weggelassen, also $H = (h,k,l)$ anstelle von $\vec{H}$ verwendet.

Allgemein lassen sich die Feldamplituden $\vec{A}$ im Kristall unter Berücksichtigung der Laue-Bedingung (4.8) für die Wellenvektoren im Kristall als Blochwellen wie folgt schreiben:

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \exp(-2\pi i\vec{K}_0\cdot\vec{r})\exp(i\omega t)\sum_H \vec{A}_H \exp(-2\pi i\vec{H}\cdot\vec{r}). \tag{4.16}$$

Die reduzierten Wellenvektoren $\vec{K}_0$ und $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{H}$ bezeichnen hierbei den einfallenden bzw. den gestreuten Strahl im Kristall. Führt man diesen Blochwellenansatz für die elektrischen und magnetischen Feldamplituden im Kristall durch, so kann das System partieller Differentialgleichungen (4.10) und (4.14) in ein unendlich-dimensionales homogenes System algebraischer Gleichungen umgewandelt werden. Beschränkt man sich auf die Forderung, daß wie im Fall der Bragg-Reflexion außer dem Punkt $(0,0,0)$ nur ein reziproker Gitterpunkt nah genug an der Ewald-Kugel liegen soll, um einen nennenswerten Beitrag zum gebeugten Strahl zu liefern, so ergibt sich in diesem sogenannten Zweistrahlfall dieses lineare Gleichungssystem zu

$$\begin{pmatrix} k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_0\cdot\vec{K}_0) & -k^2P\Gamma F_{\bar{H}} \\ -k^2P\Gamma F_H & k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_H\cdot\vec{K}_H) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_H \end{pmatrix} = 0. \tag{4.17}$$

In dieser Gleichung bezeichnet $k = \omega/(2\pi c)$ den Betrag des reduzierten Wellenvektors im Vakuum, und der Parameter P hat den Wert 1 für σ-Polarisation und $\cos(2\Theta)$ für π-Polarisation. σ-Polarisation bedeutet hierbei, daß der elektrische Feldvektor *senkrecht* auf der durch die Vektoren $\vec{K}_0$ und $\vec{K}_H$ definierten Streuebene steht, im Falle der π-Polarisation liegt er in der Streuebene. Damit dieses lineare Gleichungssystem eine nicht-triviale Lösung besitzt, muß die Determinante verschwinden, diese Forderung führt auf die Bedingung

$$\xi_0\xi_h = \frac{1}{4}k^2P^2\Gamma^2F_HF_{\bar{H}}. \tag{4.18}$$

Obwohl bei dieser Rechnung nur ein reziproker Gitterpunkt H berücksichtigt wurde, taucht trotzdem auch die Strukturamplitude $F_{\bar{H}}$ in der Rechnung auf. Dieser Umstand zeigt, daß in diesem Ansatz auch Mehrfachstreuprozesse an der $\{h,k,l\}$-Ebenenschar berücksichtigt werden. Die neu eingeführten Parameter

$$\begin{array}{rcll} \xi_0 &=& \frac{1}{2k}[\vec{K}_0\cdot\vec{K}_0 - k^2(1-\Gamma F_0)] &\approx |\vec{K}_0| - k(1-\frac{1}{2}\Gamma F_0), \\ \xi_H &=& \frac{1}{2k}[\vec{K}_H\cdot\vec{K}_H - k^2(1-\Gamma F_0)] &\approx |\vec{K}_H| - k(1-\frac{1}{2}\Gamma F_0) \end{array} \tag{4.19}$$

entsprechen in einer Näherung, die bis zu Termen von der Größenordnung der Quadrate von 10^{-5} gerechtfertigt ist, der Differenz zwischen den Beträgen des

jeweiligen Wellenvektors im Kristall und des um den mittleren Brechungsindex $\bar{n}$ korrigierten Vakuumwellenvektors, wie folgende Taylor-Entwicklung zeigt:

$$n \equiv \sqrt{\kappa_0} = \sqrt{1 - \Gamma F_0} \approx 1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0. \tag{4.20}$$

κ_0 steht hier für den nullten Fourierkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten. Damit es also eine physikalisch sinnvolle Lösung des Gleichungssystems (4.17) gibt, muß der tatsächliche Brechungsindex von dem mittleren verschieden sein. Allerdings darf diese Differenz auch nur klein sein, da sonst die gestreute Feldamplitude $\vec{E}_H$ sehr klein wird, wie eine Umformung einer Gleichung von (4.17) zeigt:

$$\vec{E}_H = \frac{k^2\Gamma(F_H\vec{E}_0 - (\vec{K}_H \cdot \vec{E}_H)\vec{K}_H)}{k^2\bar{n}^2 - \vec{K}_H \cdot \vec{K}_H}. \tag{4.21}$$

An dieser Stelle und insbesondere anhand von Gleichung (4.18) zeigt sich, daß das Konzept der Ewald-Konstruktion angepaßt werden muß, wie in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Der Laue-Punkt L ist derjenige Punkt, an dem nach der kinematischen Theorie ein reziproker Gitterpunkt liegen muß, damit es zur Bragg-Reflexion kommt. Berücksichtigt man nun den mittleren Brechungsindex des Kristalls, der für Röntgenstrahlung kleiner als 1 ist, so schneiden sich die beiden Ewald-Kugeln nicht mehr in L, sondern in Q. Wegen der hier sehr vergrößerten Darstellung erscheinen die zweidimensionalen Schnitte durch die Kugeln nicht als Kreise, sondern als Geraden. Die durch Gleichung (4.18) definierten *Dispersionsflächen* erscheinen hier als Hyperbeln, die sich asymptotisch an diese Geraden anschmiegen. Dabei wird der dem Laue-Punkt nähere Hyperbelast als α- und der entferntere als β-Zweig bezeichnet.

Betrachtet man nun einen beliebigen Punkt A_1 auf der Dispersionsfläche, so werden die Abstände zu den Asymptoten gerade durch die Realteile der beiden Parameter ξ_0 und ξ_H angegeben. Aufgrund der Stetigkeit der Tangentialkomponente des Vakuumwellenvektors $\vec{k}_0 = \overrightarrow{P0}$ beim Eintritt in den Kristall ergibt sich der Anregungspunkt auf der Dispersionsfläche als Schnittpunkt der Oberflächennormalen durch P mit den Dispersionsflächen. Im Falle der Bragg-Reflexion führt dieses Verfahren zu zwei Anregungspunkten auf demselben Hyperbelast, hier im Beispiel mit A_1 und A_2 benannt. Davon ist jedoch nur A_1 physikalisch sinnvoll, da der Poynting-Vektor $\vec{S}$, der den Energiefluß angibt und immer senkrecht auf der Dispersionsfläche steht [12], im Falle einer Anregung bei A_2 aus dem Kristall herauszeigen würde, dies ist aus Gründen der Energieerhaltung nicht möglich.

Das Verhältnis der beiden Feldamplituden E_H/E_0 ergibt sich aus den Gleichungen (4.17) und (4.19) zu

$$E_H/E_0 = -\frac{2\xi_0}{kP\Gamma F_{\bar{H}}} = -\frac{kP\Gamma F_H}{2\xi_H}. \tag{4.22}$$

Eine Drehung des Kristalls oder eine Änderung der Energie des einfallenden Strahls bewirkt nun eine Verschiebung des Anregungspunktes in Richtung A, für

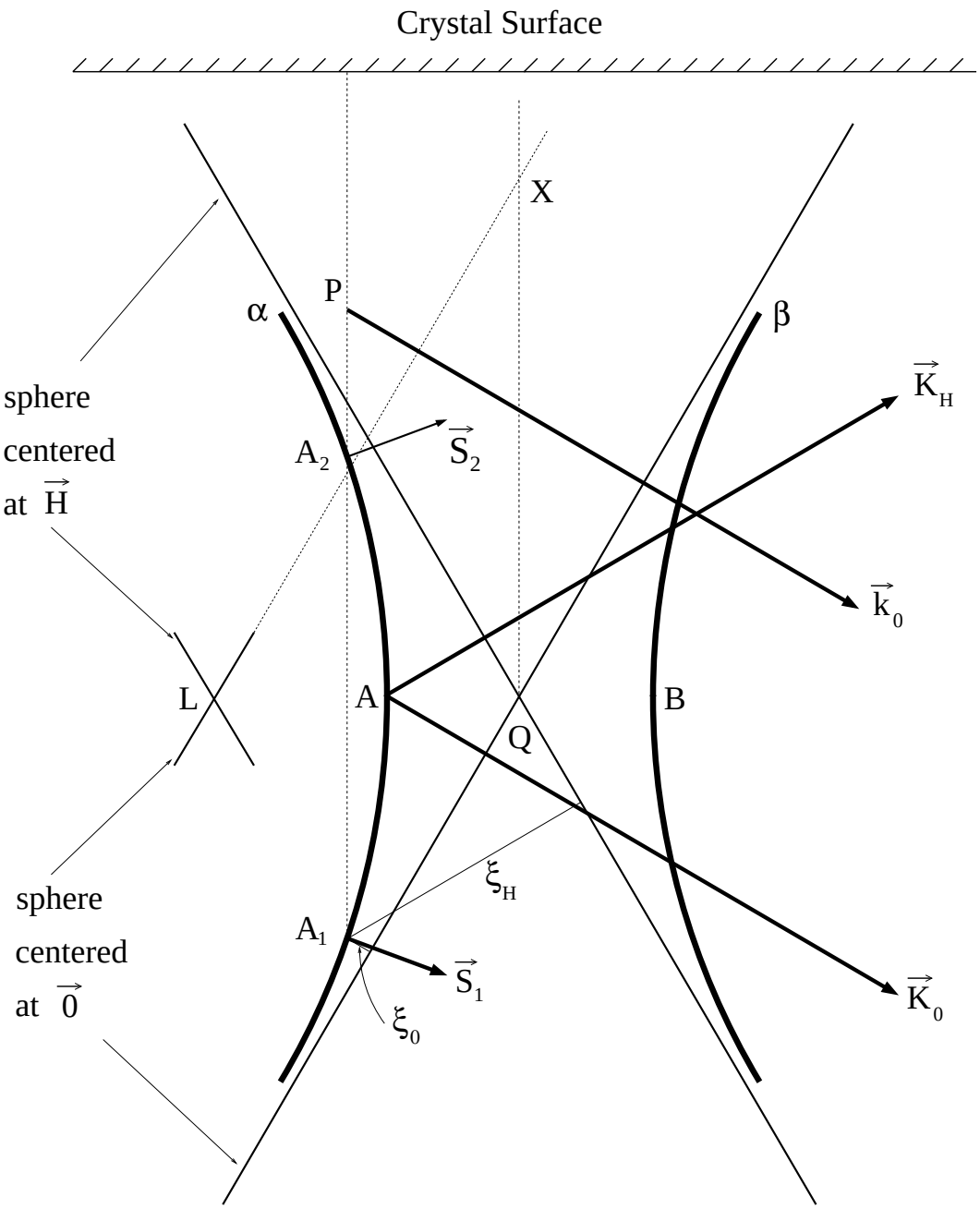


Abbildung 4.3: Modifizierte Ewald-Konstruktion mit hyperbolischen Dispersionsflächen bei symmetrischer Bragg-Reflexion

den beispielhaft die beiden reduzierten Wellenvektoren K_0 und K_H eingezeichnet sind. Setzt man dieses Verfahren fort, so zeigt sich, daß in einem gewissen Winkel- oder Energiebereich kein Anregungspunkt auf den beiden Zweigen gefunden werden kann, dieser Bereich entspricht der Strecke $\overline{AB}$. Hier kommt es

also bei Vernachlässigung von Absorption zur Totalreflexion, der Poynting-Vektor liegt parallel zur Oberfläche, das heißt, daß es keinen Energiefluß mehr ins Kristallinnere gibt. Geometrisch läßt sich sofort diese sogenannte Darwinbreite zu

$$D = k\Gamma|P||F_H|\sec\Theta_B \tag{4.23}$$

berechnen. Nach Überstreichen dieses Winkelbereiches ergeben sich Anregungspunkte auf der oberen Hälfte des β-Zweigs. Desweiteren läßt sich auch die Abweichung des Zentrums der Bragg-Reflexion vom kinematischen Bragg-Winkel bestimmen, sie entspricht der Distanz $\overline{LX}$:

$$\Delta\Theta \equiv \Theta - \Theta_B = \overline{LX}/k = \Gamma F_0'/(2\sin\Theta_B). \tag{4.24}$$

In dieser Gleichung bezeichnet F_0' den Realteil der Strukturamplitude F_0. Daraus folgt zusätzlich die später für das Experiment bedeutsame Tatsache, daß die Zentren der höheren Harmonischen einer gegebenen Wellenlänge nicht um denselben Wert verschoben werden, also entgegen der Aussage der kinematischen Theorie nicht mehr den gleichen "dynamischen" Bragg-Winkel besitzen.

Durch Einführung des Asymmetriefaktors b lassen sich auch Kristalle mit einem endlichen Winkel zwischen der Oberfläche und den Beugungsebenen bequem erfassen, wobei mit ψ_i und ψ_f der Winkel des einfallenden bzw. reflektierten Strahls mit der Oberfläche dargestellt wird:

$$b \equiv -\sin\psi_i/\sin\psi_f. \tag{4.25}$$

Allgemein gilt, daß b im Falle der Bragg-Reflexion stets negativ ist. Mit der verallgemeinerten Winkelvariablen

$$\eta \equiv \frac{b\Delta\Theta\sin(2\Theta_B) + \frac{1}{2}\Gamma F_0(1-b)}{\Gamma|P|\sqrt{|b|}\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}} \tag{4.26}$$

ergeben sich für die beiden Parameter der Dispersionsflächen folgende Beziehungen, wobei auf dem α-Zweig das negative und auf dem β-Zweig das positive Vorzeichen zu wählen ist:

$$\xi_0 = \frac{1}{2}k\Gamma|P|\sqrt{|b|}\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}\left(\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\right), \tag{4.27}$$

$$\xi_H = \frac{1}{2}k\Gamma|P|\frac{1}{\sqrt{|b|}}\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}\left(\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\right)^{-1}. \tag{4.28}$$

Somit erhält man schließlich das Verhältnis der beiden elektrischen Feldamplituden aus Gleichung (4.22):

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{|P|}{P}\sqrt{|b|}\sqrt{\frac{F_H}{F_{\bar{H}}}}\left(\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\right). \tag{4.29}$$

Für zentrosymmetrische Kristalle wie z. B. Silizium gilt $F_H = F_{\bar{H}}$, desweiteren waren die Probenkristalle symmetrisch geschnitten und daher $b = -1$. Unter der bereits erwähnten σ-Polarisation gilt $P = 1$, daher kann die Gleichung (4.29) unter diesen experimentellen Gegebenheiten zu

$$\frac{E_H}{E_0} = -\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1} \tag{4.30}$$

vereinfacht werden. Somit gilt dann für die Reflektivität

$$R = |E_H/E_0|^2 . \tag{4.31}$$

4.3 Stehende Röntgenwellenfelder

Die Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (*X-ray Standing Waves*) bildet das Herzstück der in den späteren Kapiteln vorgestellten Strukturuntersuchungen, deshalb soll sie hier im Anschluß an die dynamische Theorie, deren Effekte sie sich zunutze macht, präsentiert werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich beispielsweise in [14].

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, steht der Poynting-Vektor $\vec{S}$ im Winkelbereich der symmetrischen Bragg-Reflexion parallel zur Kristalloberfläche und zu den Beugungsebenen. In diesem Bereich der Totalreflexion wird aufgrund der Wechselwirkung des einfallenden mit dem reflektierten Strahl ein stehendes Wellenfeld im Kristall und an der Oberfläche generiert, welches mit wachsender Eindringtiefe in den Kristall eine exponentielle Dämpfung aufweist [12]. Wegen der Kohärenz der beiden Strahlen besitzen sie eine feste Phasenbeziehung ν, die auch als Phase des stehenden Wellenfeldes bezeichnet wird:

$$E_H = \sqrt{R} E_0 \exp(i\nu). \tag{4.32}$$

Damit ergibt sich die Amplitude des gesamten Wellenfeldes $\mathcal{E} = E_0 + E_H$ am Ort $\vec{r}$ unter Berücksichtigung der Beziehung $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{H}$ und geeigneter Wahl des Ursprungs zu

$$\mathcal{E}(\vec{r}) = |E_0| \exp\left(i(\omega t - 2\pi K_0 \cdot \vec{r})\right) \left(1 + \sqrt{R} \exp\left(i(\nu - 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r})\right)\right). \tag{4.33}$$

Für die normierte Intensität am Ort $\vec{r}$ erhält man schließlich

$$I(\vec{r}) \equiv \frac{|\mathcal{E}(\vec{r})|^2}{|E_0|^2} = 1 + R + 2\sqrt{R}\cos(\nu - 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}). \tag{4.34}$$

Bei dieser Herleitung wurden Absorptions- und Extinktionseffekte vernachlässigt, da diese für die durchgeführten Untersuchungen an einem Adsorbatsystem keine Rolle spielen.

Aus (4.34) ist ersichtlich, daß die Lage des stehenden Wellenfeldes zeitunabhängig ist. Jedoch erfährt es eine räumliche Modulation, die in Richtung des Streuvektors $\vec{H}$ maximal und senkrecht zu ihm null ist; es bilden sich also Flächen gleicher Phase parallel zu den Beugungsebenen und mit der gleichen Periodizität aus. Für die Phase ν gilt nach (4.32)

$$\nu = \arctan\left(\frac{\mathrm{Im}(E_H/E_0)}{\mathrm{Re}(E_H/E_0)}\right) + \begin{cases} \pi & \text{für} \quad \mathrm{Re}(E_H/E_0) < 0 \\ 0 & \text{für} \quad \mathrm{Re}(E_H/E_0) > 0 \end{cases} \tag{4.35}$$

sie ändert sich beim Durchlaufen der Bragg-Reflexion von π nach null. Damit verschiebt sich die Lage der Maxima und Minima längs der Richtung des Streuvektors $\vec{H}$ um einen halben Beugungsebenenabstand. Für $\nu = \pi$ liegen die Maxima des stehenden Wellenfeldes genau zwischen den Beugungsebenen, während sie für $\nu = 0$ genau auf den Beugungsebenen plaziert sind. Dieser Umstand führt dazu, daß je nach Lage der Maxima des Wellenfeldes vermindert oder verstärkt Sekundärsignale, deren Ausbeuten proportional zur Intensität des Wellenfeldes $I(\vec{r})$ am Ort seiner Anregung sind, auftreten. Hierbei ist es notwendig, zwischen primären und sekundären Emissionskanälen zu unterscheiden. Bei primären Emissionskanälen ist die Ausbeute des Sekundärsignals proportional zur Intensität des Wellenfeldes am Ort des Atoms, in welchem der jeweilige inelastische Prozeß angeregt wird. Dieser Sorte von Sekundärsignalen lassen sich im Rahmen der Dipolnäherung, bei der Einflüsse der Radialverteilung der Elektronenwolke eines Atoms vernachlässigt werden, beispielsweise die Emissionen von Fluoreszenzphotonen oder Photoelektronen zuordnen. Sekundäre Emissionskanäle können auch an Orten, die nicht mit dem Zentrum des Atoms identisch sind, angeregt werden. Zu dieser zweiten Sorte können unter anderem Atome und Ionen, die von der Oberfläche des Kristalls desorbieren, gehören. Dieser Sachverhalt ist für die Analyse der späteren XSW-Messungen mit desorbierenden Ionen als Sekundärsignal von ganz zentraler Bedeutung.

Für ein Ensemble aus N gleichen Atomen ergibt sich die gesamte Ausbeute eines gewählten Sekundärsignals zu

$$Y = \sum_j Y_j \propto \sum_j I(\vec{r}_j) = 1 + R + 2\sqrt{R}\frac{1}{N}\sum_j \cos(\nu - 2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j) \equiv Y_N. \tag{4.36}$$

Die normierte Ausbeute Y_N kann mit Hilfe der beiden Parameter f_c und Φ_c, die als *kohärente Fraktion* bzw. *kohärente Position* bezeichnet werden, folgendermaßen geschrieben werden:

$$Y_N = 1 + R + 2\sqrt{R} f_c \cos(\nu - 2\pi\Phi_c). \tag{4.37}$$

Für punktförmige Atome kann die atomare Verteilungsfunktion $a(\vec{r})$ als Summe von Delta-Distributionen angenommen werden, d. h.

$$a(\vec{r}) = \frac{1}{N}\sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j). \tag{4.38}$$

Damit lassen sich die beiden Größen f_c und Φ_c als Betrag und Phase der $\vec{H}$-ten Fourierkomponente der atomaren Verteilungsfunktion interpretieren:

$$a(\vec{r}) = \sum_H A_H \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad \text{mit} \tag{4.39}$$

$$A_H = \frac{1}{N} \sum_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) = f_c \exp(2\pi i \Phi_c). \tag{4.40}$$

Sie können also bei gegebenen Atomkoordinaten folgendermaßen berechnet werden:

$$f_c = \frac{1}{N} \left| \sum_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \right| \quad \text{und} \quad \Phi_c = \frac{1}{2\pi} \arg \left(\sum_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \right). \tag{4.41}$$

Anschaulich läßt sich die kohärente Position als eine periodische Koordinate längs der Richtung des Streuvektors $\vec{H}$ deuten. Der Nullpunkt dieser Koordinate liegt genau auf den Beugungsebenen, die im allgemeinen aufgrund von Absorptionseffekten nicht mit den Netzebenen des Gitters identisch sind [15]. Diese Korrektur spielt jedoch im Rahmen dieser Untersuchungen wegen der großen Energiedifferenz zwischen der gewählten Photonenenergie des einfallenden Strahls und den Silizium-Absorptionskanten keine Rolle, deshalb können im folgenden die kohärenten Positionen als Abstände relativ zu den Netzebenen aufgefaßt werden. Damit liegt der Nullpunkt für Φ_c bei der Bragg-Reflexion an den (111)-Beugungsebenen von Silizium genau auf der Hälfte zwischen den beiden Lagen eines Bilayers (vgl. dazu Abschnitt 3.2), und der Abstand zu einer der Netzebenen in $\vec{H}$-Richtung beträgt $d = \Phi_c \cdot d_H$ mit dem Netzebenenabstand $d_H = 1/|\vec{H}|$.

Liegt nur eine Atomsorte mit einem einzigen Bindungsplatz vor, d. h. alle Summanden in Gleichung (4.41) sind gleich, so ist bei Vernachlässigung von thermischen Schwingungen $f_c = 1$. Bei zusätzlich vorhandener statistischer Unordnung gibt die kohärente Fraktion den Anteil der Atome an, die sich in diesem Einpositionsmodell an der durch Φ_c gegebenen Position befinden. Für kompliziertere Strukturmodelle gilt dies jedoch nicht. Allgemein läßt sich nämlich die kohärente Fraktion als Produkt aus drei Faktoren darstellen:

$$f_c = C a_H D_H. \tag{4.42}$$

Dabei steht C für den geordneten (*kohärenten*) Anteil der Atome, D_H bezeichnet den Debye-Waller-Faktor, wobei implizit die harmonische Näherung für die Gitterschwingungen angenommen wird, und a_H ist ein Geometriefaktor, dessen Bedeutung bei zwei oder mehreren inäquivalenten Bindungsplätzen zum Tragen kommt, wie im folgenden erläutert werden soll. So ergibt sich z. B. aus (4.41) für die Volumenatome eines Siliziumkristalls $f_c^{111} = 1/\sqrt{2}$ und $\Phi_c^{111} = 0$. Die kohärente Fraktion ist also deutlich kleiner als 1, obwohl ein ideal geordneter Kristall

zugrunde gelegt wurde. Da der Debye-Waller-Faktor für Silizium bei Raumtemperatur nicht wesentlich kleiner als 1 ist, liegt die Ursache für den obigen Wert bei der geometrischen Lage der Atome, die sich in a_H niederschlägt. Anschaulich ist dies auch unmittelbar einsichtig, da keines der betrachteten Atome exakt auf den Beugungsebenen liegt, ihre "mittlere" Position befindet sich jedoch auf der Beugungsebene, d. h. bei $\Phi_c = 0$.

In Abbildung 4.4 sind die Reflektivität $R(\Delta\theta)$, der Phasenverlauf des stehenden Wellenfeldes $\nu(\Delta\theta)$ und normierte Sekundärsignalausbeuten $Y_N(\Delta\theta)$ für einige exemplarische kohärente Positionen bei konstant gehaltener Fraktion gegen die Abweichung des Einfallswinkels zum Bragg-Winkel aufgetragen.[1] Die Asymmetrie in der Reflektivität ist eine direkte Auswirkung der verstärkten Absorption auf den Netzebenen des Kristalls. Desweiteren ist sehr schön erkennbar, daß der Kurvenverlauf bei Variation der kohärenten Position stark moduliert wird, das Sekundärsignal also eine hohe Sensitivität auf den Ort der Anregung aufweist. Die kohärente Fraktion hingegen gibt im wesentlichen die Amplitude dieser Modulation wieder, im Grenzfall $f_c = 0$ erhält man schließlich eine Kurve, die mit einer um eine Einheit nach oben verschobenen Reflexionskurve identisch ist (s. Gl. 4.37).

[1] berechnet mit einem Computerprogramm von Thomas Schmidt gemäß der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung

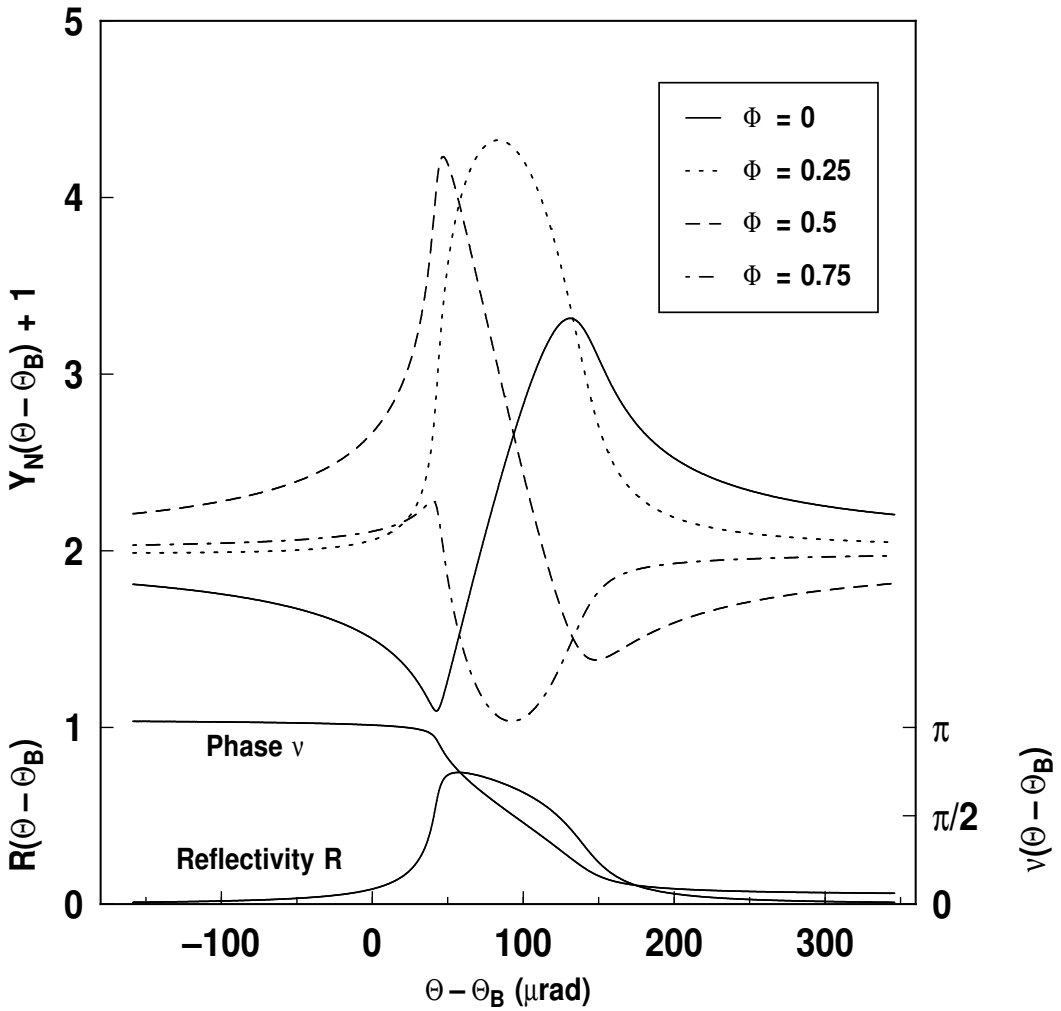


Abbildung 4.4: Reflektivität R, Phasenverlauf ν und normierte Ausbeute Y_N (um eine Einheit verschoben) für Si(111)- Braggreflexion bei einer Energie $E = 3350\,\mathrm{eV}$, berechnet nach der dynamischen Theorie.

Kapitel 5

Desorption

5.1 Desorption durch thermische Anregung

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS oder auch TPD) ist eine einfache Methode, um nützliche Informationen insbesondere über einfache Adsorbatsysteme zu gewinnen. Dabei wird das Desorptionsprodukt massenspektrometrisch identifiziert und die Desorptionsrate, oder bei bekanntem Desorptionsprodukt die Druckerhöhung in der Ultrahochvakuum-Apparatur, gegen die Probentemperatur gemessen. Daraus erhält man z. B. Informationen über die Bindungsenergie der jeweiligen atomaren oder molekularen Spezies. Nach [4] kann bei sehr hohen Pumpleistungen, die im allgemeinen in modernen UHV-Anlagen gegeben sind, die Desorptionsrate v als proportional zum momentanen Druck in der Kammer angenommen werden:

$$v \equiv -\frac{d\theta}{dt} \propto p. \tag{5.1}$$

Hierbei bezeichnet θ die absolute Oberflächenbedeckung mit dem Adsorbat. Damit läßt sich dann die Desorptionsrate im wesentlichen durch eine Proportionalität zum Boltzmann-Faktor beschreiben:

$$v = \bar{\sigma}(\theta)\bar{f}(\theta)\exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right). \tag{5.2}$$

Durch die beiden Vorfaktoren $\bar{\sigma}(\theta)$ und $\bar{f}(\theta)$ werden dabei die momentane Bedeckung bzw. die sterische Anordnung und die Mobilität der betrachteten Spezies berücksichtigt. Im einfachsten Fall eines einzelnen Bindungsplatzes für ein Atom gilt $\bar{f}(\theta) = \theta$, allgemein wird ein kinetischer Prozeß n-ter Ordnung angenommen: $\bar{f}(\theta) = \theta^n$. Für die Desorptionsenergie gilt $E_{des} = E_B + E_{act}$; sie stellt die Energiebarriere dar, die ein Teilchen mit der Bindungsenergie E_B überwinden muß, um zu desorbieren. Die Temperatur T_p, bei der im thermischen Desorptionsspektrum das Maximum der Signalintensität liegt, ist nur für monomolekulare Prozesse invariant gegenüber der absoluten Bedeckung in der Anfangsphase, bei einer

Desorptionskinetik höherer Ordnung verschiebt sich diese zu größeren Werten. Desweiteren ergeben sich auch unterschiedliche Pulsformen für unterschiedliche Ordnungen, wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist.

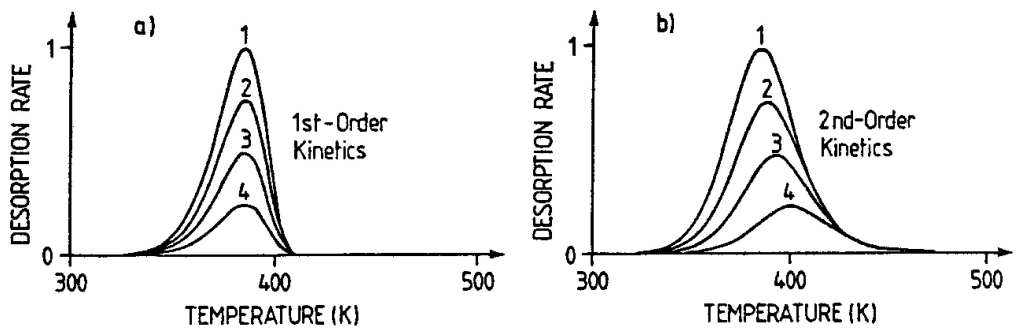


Abbildung 5.1: Thermische Desorptionsspektren für verschiedene relative Oberflächenbedeckungen (1–4) und Kinetiken (aus [4])

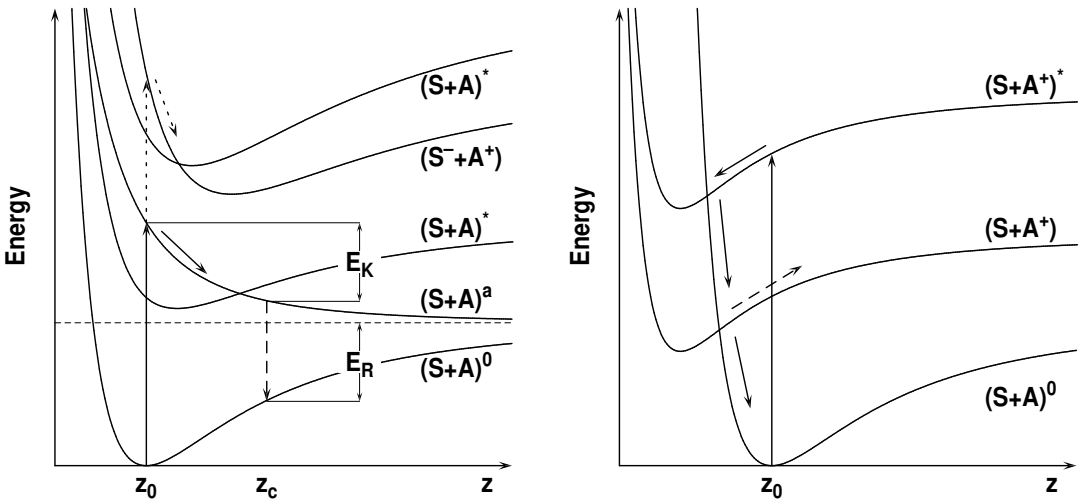
5.2 Stimulierte Desorption

Neben der thermischen Anregung von Teilchen besteht auch die Möglichkeit, deren Desorption durch Beschuß mit Elektronen (*Electron Stimulated Desorption*) oder auch Photonen (*Photon Stimulated Desorption*) auszulösen. Ursache für den Desorptionsvorgang sind hierbei die im System induzierten elektronischen Übergänge, so daß diesen Methoden viele Eigenschaften gemeinsam sind, weshalb sich auch der Überbegriff DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions) eingebürgert hat, einen historischen Überblick bietet hierzu [16]. Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Modelle können daher prinzipiell auf beide Mechanismen angewandt werden, eine ausführliche Darstellung findet sich in [17]. Eine Desorption durch elastische Stoßprozesse, wie sie beispielsweise in der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) Anwendung findet, kann bei Elektronenenergien in der Größenordnung Kiloelektronenvolt ausgeschlossen werden, da der Energieübertrag mit dem Verhältnis der Massen von Projektil und Target skaliert.

Die grundlegende Annahme aller Modelle ist, daß die desorptionswirksame Wechselwirkung zwischen dem Photon bzw. Elektron und dem System ein isolierter Prozeß ist, weil selbst für hohe Photonenflußdichten im Bereich von 10^{11} Photonen/(cm^2·s) die Wahrscheinlichkeit bei einer typischen Oberflächenbedekkung in der Größenordnung von 10^{15} Teilchen/cm^2 nur sehr gering ist, daß zwei Primärteilchen gleichzeitig an der Wechselwirkung mit einem Atom beteiligt sind.

5.2.1 Das Modell von Menzel, Gomer und Redhead

Das MGR-Modell ist einer der ersten und allgemeinsten Versuche, um die stimulierte Desorption von Oberflächen zu erklären, es wurde zeitgleich von Menzel und Gomer [18, 19] sowie Redhead [20, 21] im Jahre 1964 vorgeschlagen. Es basiert auf der Born-Oppenheimer-Näherung (adiabatische Näherung) und einer semiklassischen Beschreibung möglicher Anregungen eines Adsorbat(A)-Substrat(S)-Systems. Die qualitativen Potentialverläufe verschiedener Anregungsarten gegen eine Reaktionskoordinate z, die häufig als Abstand zur Oberfläche interpretiert wird, sind in Abbildung 5.2(a) visualisiert. Anfangs befindet sich das AS-System



(a) MGR-Modell **(b)** Modell von Antoniewicz

Abbildung 5.2: Qualitative Potentialverläufe für ein Adsorbat-Substrat-System im MGR-Modell und dessen Erweiterung durch Antoniewicz (aus [8])

im Grundzustand $(S+A)^0$ mit dem Gleichgewichtsabstand z_0. Die Wechselwirkung mit einem Primärteilchen resultiert nun in einem Übergang in einen angeregten Zustand, der antibindend $(S+A)^a$, metastabil $(S+A)^*$ oder auch ionisch (S^-+A^+) sein kann. Dieser Übergang kann im Einklang mit dem Franck-Condon-Prinzip im Diagramm senkrecht eingezeichnet werden. Eine Rechtfertigung ergibt sich aus der Betrachtung des Verhältnisses zwischen der Anregungsdauer, die im Bereich von 10^{-15} s geschieht, und der Zeitskala für Kernbewegungen, die in der Größenordnung von 10^{-13} s liegt. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die elektronischen und nuklearen Bewegungen als entkoppelt betrachtet werden können.

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung, die auf denselben physikalischen Annahmen wie das Franck-Condon-Prinzip basiert, relaxiert nun das System im

repulsiven Potential, indem potentielle in kinetische Energie umgewandelt wird; dieser Umstand äußert sich in der Änderung der Reaktionskoordinate z. Der elektronische Zustand des Systems ändert sich bei der Relaxation nicht, jedoch können an den Schnittpunkten zwischen den jeweiligen Potentialkurven resonante Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen stattfinden, diese Übergänge können Auger- oder Tunnelprozesse mit dem Substrat sein. Desweiteren können auch fernab von diesen Schnittpunkten nicht-resonante Reneutralisationsprozesse stattfinden, in der Abbildung gestrichelt eingezeichnet, so daß auch die Desorption von Neutralteilchen von diesem Modell erfaßt wird. Ob es nun zur Desorption kommt, hängt von der Lebensdauer des angeregten Zustands ab: Relaxiert das System vor Erreichen des kritischen Abstandes z_c von der Oberfläche in den Grundzustand, so reicht die kinetische Energie des jeweiligen Teilchens nicht aus, um die Barriere für den Wiedereinfang E_R zu überwinden. Erfolgt die Rekombination jedoch erst nach einer Zeit $t \geq t_c$, wobei t_c die der kritischen Distanz z_c entsprechende Lebensdauer bezeichnet, so kann das Teilchen die Oberfläche verlassen.

In diesem semiklassischen Modell wird der Desorptionsvorgang als ein zweistufiger Prozeß aufgefaßt, damit läßt sich der totale Wirkungsquerschnitt σ_{tot} für stimulierte Desorption schreiben als

$$\sigma_{tot} = \sigma_0 \, P_e, \tag{5.3}$$

wobei σ_0 die Anregungswahrscheinlichkeit für den Franck-Condon-Übergang und P_e die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen die kritische Distanz überwindet, bezeichnet. Aus der klassischen Energieerhaltung folgt für ein Teilchen der Masse m am Ort z im repulsiven Potential V_a

$$\frac{1}{2} m v^2 = V_a(z_0) - V_a(z). \tag{5.4}$$

Die Rekombinationsrate $R(z)$ ist eine Funktion des Abstands z von der Oberfläche; da wiederum die "Entkomm-Wahrscheinlichkeit" P_e von der Rekombinationsrate und der kinetischen Energie des Teilchens abhängt, ergeben sich also folgende Abhängigkeiten:

$$\sigma_{tot} \propto P_e(m, R(z), V_a(z, z_0)) = \exp\left(-\sqrt{m}\ \mathrm{const}(R, V_a)\right). \tag{5.5}$$

Ein deutlicher Hinweis darauf, ob das MGR-Modell einen Ansatz zur Erklärung von experimentell gemessenen Desorptionsphänomenen liefern kann, ist also das Vorhandensein eines *Isotopeneffekts*, der eine geringere Desorptionsrate für schwerere Teilchen voraussagt. Anschaulich ist dieser Effekt sofort verständlich, da ein schwereres Teilchen eine größere Zeitspanne benötigt, um sich weit genug von der Oberfläche zu entfernen, so daß es nicht wieder eingefangen werden kann. Beispiel-Systeme für das Zutreffen des MGR-Modells finden sich in der Literatur, z. B. CO/W(110) [22, 23].

Während im MGR-Modell die Desorption von Neutralteilchen und Ionen in gleicher Weise behandelt wird, schlug im Jahre 1980 [24] Antoniewicz eine Erweiterung vor, die eine erfolgreiche Anwendung auf die Beschreibung von ESD-Prozessen bei physisorbierten Adsorbatlagen wie z. B. Edelgasen auf Metalloberflächen findet [25]. Dabei wird zunächst ein $(S + A^+)$-Zustand angeregt. Das positive Ion erfährt nun ein attraktives abgeschirmtes Spiegelladungspotential, welches für eine Verringerung des Abstands zur Oberfläche sorgt, zumal die Pauli-Abstoßung wegen des kleineren ionischen Radius vermindert ist. Durch die geringere Distanz erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Reneutralisationsprozesse, so daß bei Elektroneneinfang nur noch die verstärkte repulsive Pauli-Wechselwirkung übrig bleibt. So kommt es schließlich zur Desorption von Neutralteilchen, obwohl zu Beginn des Desorptionsvorganges ein ionischer Zustand besetzt wurde. Der kompliziertere 2-Elektronen-Prozeß zur Desorption von positiven Ionen ist in Abbildung 5.2(b) dargestellt: Nach Übergang in einen angeregten ionischen Zustand $(S + A^+)^*$ und weiterem Verlauf wie zur Desorption von Neutralteilchen wird nun der Umstand berücksichtigt, daß es in der Phase der starken Pauli-Abstoßung an dem Kreuzungspunkt der Potentialkurven noch zur Reionisierung durch resonante Tunnelprozesse vom Teilchen zum Substrat kommen kann und somit positive Ionen die Oberflächenregion verlassen.

Ein zentraler Punkt dieses allgemeinen Modells im Hinblick auf die im Anschluß präsentierten Modelle ist die Bedeutung der Lebensdauer angeregter Zustände, diese werden je nach System sehr unterschiedlich sein und dadurch im Einzelfall ein unterschiedliches Verhalten hervorrufen.

5.2.2 Das Knotek-Feibelman-Modell

Ein anderer Mechanismus, der eine weitverbreitete Anwendung zur Erklärung von Phänomenen stimulierter Desorption erlangt hat, wurde 1978 von Knotek und Feibelman vorgeschlagen [26, 27]. Bei ESD-Messungen und späteren PSD-Messungen [28] stießen sie auf experimentelle Befunde, die sich im Rahmen des MGR-Modells nicht erklären lassen: Für die Desorption von *positiven* Sauerstoffionen O^+ von TiO_2, einer maximalionischen Verbindung, stellte sich heraus, daß der vorherrschende Schwellwert für die Anregungsenergie bei der Ionisationsenergie für das $3p$-Niveau des Titanatomes liegt. Desweiteren konnten verschiedene Schwellwertenergien für die Desorption von neutralem und einfach positivem Sauerstoff nachgewiesen werden, die im MGR-Modell nicht verständlich sind.

Das Knotek-Feibelman-Modell für Photonen-stimulierte Desorption ist in Abbildung 5.3 am Beispiel von TiO_2 illustriert, der einfachen Darstellung halber werden die Sauerstoffionen als zweifach negativ koordiniert angenommen. Ein einfallendes Photon erzeugt ein Loch in dem $3p$-Niveau des vierfach positiven Titanatoms. Da keine höheren elektronischen Zustände im Titanatom besetzt sind, gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das Loch in einem *inter*-atomaren Augerzerfall mit einem Valenzelektron des Sauerstoffatoms rekombiniert, wobei

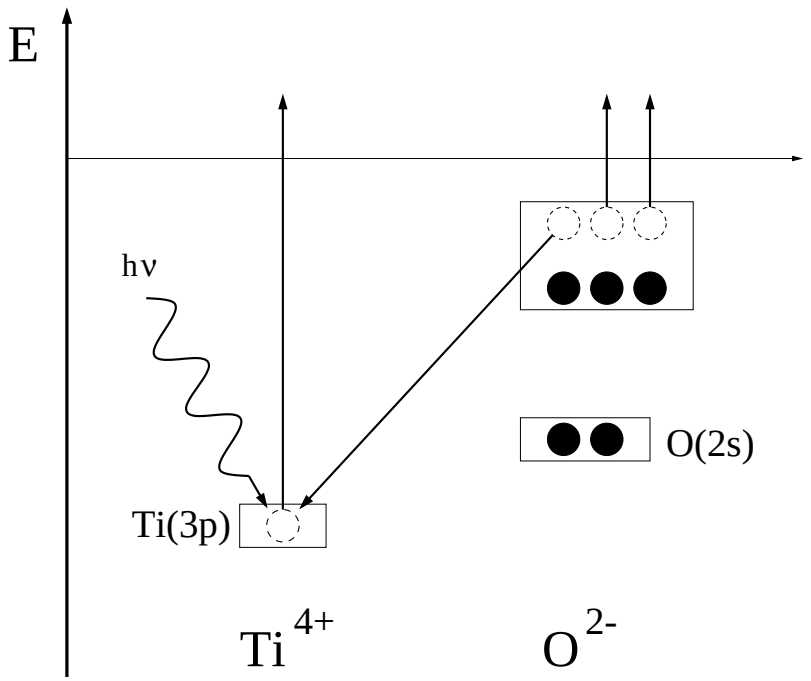


Abbildung 5.3: Inter-atomarer Augerprozeß im Modell von Knotek und Feibelman für TiO_2 bei Photonen-stimulierter Desorption

ein Augerelektron emittiert wird. In ca. 10% der Fälle führt dies sogar zu einer Emission eines zweiten Augerelektrons [29], so daß schließlich ein positives Sauerstoffion vorliegt. Dieses Ion erfährt nun eine starke Abstoßung durch ein repulsives Madelungpotential und wird ähnlich einer "Coulomb-Explosion"– einem aus der Gasphase bekannten Phänomen– emittiert. Damit kann das Modell den großen Ladungstransfer von mehr als zwei Elektronen und die Größe der Schwellwertenergie erklären.

5.2.3 Auger-stimulierte Desorption

Obwohl das im vorigen Abschnitt vorgestellte KF-Modell zunächst nur für maximalionische Verbindungen wie TiO_2, V_2O_5 oder WO_3 entwickelt worden war, zeigte sich, daß die grundlegende Idee des Auger-Zerfalls eines Lochzustandes im Atomrumpf auch auf *kovalente* Systeme verallgemeinert werden konnte. So beobachteten Franchy und Menzel bei der Untersuchung des Adsorbatsystems CO/W(100) im Jahre 1979 die stimulierte Desorption von positiven Kohlenmonooxid- und Sauerstoffionen bei Anregung von Lochzuständen in den Rumpfniveaus des Adsorbats (C-1s bzw. O-1s) [30]. Dies konnte ebenso z. B. für O/Mo(100) [31] und H/Si(100) [32] bestätigt werden, wobei in diesen Fällen auch ein Anstieg der Desorptionsrate bei Anregung von Rumpfniveaus des Substrats gemessen wurde.

In allen Fällen wurde ein mehrfacher Auger-Zerfall als zentraler Bestandteil des Desorptionsmechanismus vorgeschlagen, der schließlich zu einem Aufbrechen der Bindung und der Emission eines Ions führt. Unklar war jedoch zunächst, warum der so entstandene Mehrloch-Zustand eine vergrößerte Lebensdauer aufweisen sollte, da gerade in metallischen Systemen und kovalenten Bindungen Löcher sehr effektiv und schnell delokalisieren können. Diese lokalisierten Mehrlochzustände, die Ursache für die stimulierte H^+-Desorption von H/Si(100) sind, konnten jedoch nachgewiesen werden [32].

Eine Begründung für die um bis zu zwei Größenordnungen verlängerte Lebensdauer lokalisierter Zwei-Loch-Zustände – größer als 10^{-14}s statt der für Delokalisation typischen Zeit von 10^{-16}s – liefern Konfigurationswechselwirkungstheorien (für eine Übersicht s. [17] sowie Referenzen darin), nach denen die beiden Löcher korreliert sind, wenn ihre Wechselwirkungsenergie U (effektive Coulomb-Abstoßung) wesentlich größer als die Bandbreite W für Ein-Teilchen-Zustände ist. Der so ausgebildete $|2h\rangle$-Zustand weist atom-artige, wohldefinierte Energieniveaus auf, und die beiden Löcher bewegen sich gemeinsam, ähnlich einem Frenkelschen Exziton, durch den Kristall. Die Schärfe der Energie dieses $|2h\rangle$-Zustands bewirkt nach der Heisenbergschen Unschärferelation eine relativ große Lebensdauer dieses Zustands. Die Energiedifferenz zwischen korrelierten Zwei-Teilchen-Zuständen und zwei unabhängigen $|1h\rangle$-Zuständen kommt durch die unvollständige Abschirmung der Coulomb-Abstoßung zustande, die an der Oberfläche wegen der geringeren Koordinationszahl nicht so effektiv wie im Volumen-Kristall geschieht; auch ist die Abschirmung durch die geringere Anzahl an freien Ladungsträgern bei anfänglich gefüllten Valenzbändern, wie dies bei Isolatoren und Halbleitern der Fall ist, schwächer. Nach Feibelman [33] kann die Sprungrate (*hopping rate*) für $|1h\rangle$-Zustände R_1 und $|2h\rangle$-Zustände R_2 abgeschätzt werden zu

$$R_1 \sim W \quad \text{und} \quad R_2 \sim \frac{W}{U} R_1. \tag{5.6}$$

Im Falle von $U \gg W$ kann also der Zwei-Loch-Zustand lange genug lokalisiert sein, um die Wahrscheinlichkeit für einen stimulierten Desorptionsvorgang zu erhöhen. Bei der Erzeugung eines $|2h\rangle$-Zustands verkleinert sich zusätzlich der Überlapp mit Zuständen, deren Wellenfunktionen Maxima an benachbarten Plätzen besitzen, da der Atomkern nicht mehr so gut abgeschirmt werden kann und damit eine Schrumpfung der Orbitale eintritt (*orbital shrinking*). Dieser Umstand vermindert zusätzlich die Sprungrate und damit die Delokalisierungswahrscheinlichkeit, wobei dieser Effekt insbesondere an der Oberfläche aufgrund der geringeren Koordinationszahl zu Tage tritt.

Insgesamt ergibt sich so ein komplexes Modell zur Erklärung stimulierter Desorptionsphänome, dessen grundlegende Prozesse intra-atomare Auger-Zerfälle im Adsorbat oder interatomare Auger-Zerfälle zwischen Adsorbat und Substrat sind. Zur Beschreibung von PSD oder ESD bei verschiedenen Systemen können je nach untersuchtem Energiebereich verschiedene Modelle Anwendung finden.

Kapitel 6

Weitere oberflächensensitive Methoden

Zur Charakterisierung der Probenoberflächen und zur Kontrolle der Präparation wurden in dieser Arbeit verschiedene experimentelle Methoden eingesetzt, deren physikalische Grundlagen kurz erörtert werden sollen. Ausführlichere Darstellungen finden sich in vielen einführenden Werken zur Oberflächenphysik, z. B. [4, 9].

6.1 Beugung langsamer Elektronen

Die elastische Streuung von langsamen Elektronen (*Low Energy Electron Diffraction*) ist eine Standardmethode und wird in der Regel zu allererst durchgeführt, um Informationen über die Symmetrie und geometrische Struktur der Oberfläche zu erhalten, insbesondere für den Fall, daß neben reinen Oberflächen auch Adsorbatsysteme untersucht werden, welche die Translationssymmetrie auf der Oberfläche ganz wesentlich beeinflussen können. Diese strukturellen Eigenschaften können im allgemeinen leicht aus dem Beugungsbild ermittelt werden. Die Bestimmung der tatsächlichen Atomkoordinaten in der Oberflächeneinheitszelle erfordert zusätzlichen Aufwand (IV-LEED).

Ein üblicher LEED-Meßaufbau ist in Abbildung 6.1 skizziert, er besteht im wesentlichen aus einer Elektronenkanone, die einen kollimierten Strahl mit Primärenergien im Bereich von 20–500 eV liefert, und einem Leuchtschirm, auf dem das Beugungsmuster der Probenoberfläche abgebildet wird. Die üblichen Stromstärken bei Elektronenkanonen liegen in der Größenordnung von einem Mikroampère. Das innerste Gitter liegt auf Erdpotential, damit das Beugungsmuster nicht durch die nachfolgenden Gitter verzerrt wird. Zum Leuchtschirm hin folgt ein Gitter, welches gegenüber der geerdeten Probe auf negativem Potential liegt (Suppressor), so daß inelastisch gestreute Elektronen nur wenig zum LEED-Bild beitragen. Ein letztes Gitter auf positivem Potential sorgt schließlich dafür, daß die verbleibenden Elektronen beschleunigt auf den Leuchtschirm auftreffen. Nach

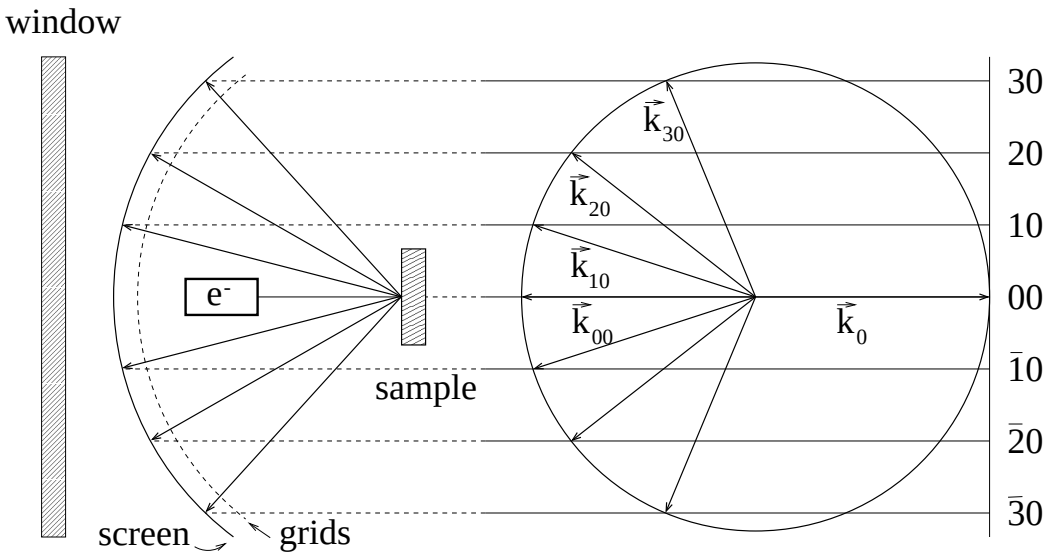


Abbildung 6.1: Übliche LEED-Apparatur mit Veranschaulichung der zweidimensionalen Laue-Bedingung in der Ewald-Konstruktion

der de Broglie-Relation ergibt sich die resultierende Wellenlänge der Primärelektronen bei einer Beschleunigungsspannung U zu

$$\lambda \cong \sqrt{150.4/U[\mathrm{V}]}\ [\mathrm{\AA}]. \tag{6.1}$$

Damit liegt die Wellenlänge, wie zur Strukturuntersuchung erforderlich, im Bereich der interatomaren Abstände im Festkörper. Bei der vereinfachten Betrachtung einer zweidimensionalen periodischen Anordnung der Oberflächenatome ergeben sich im reziproken Raum Stangen, deren Schnittpunkte mit der Ewaldkugel diejenigen Reflexe bestimmen, für die es zur konstruktiven Interferenz kommt.

Die Eindringtiefe für niederenergetische Elektronen ist nahezu unabhängig vom verwendeten Probenmaterial, da der dominierende inelastische Prozeß die Anregung von Plasmonen ist, deren Energie wiederum eine Funktion der Elektronendichte im Festkörper ist [4]. In Abbildung 6.2 ist die mittlere freie Weglänge der einfallenden Elektronen gegen ihre kinetische Energie aufgetragen; es zeigt sich, daß hieraus für Elektronenenergien im Bereich von 30–100 eV eine sehr hohe Oberflächensensitivität des Streusignals resultiert, das Beugungsbild also Informationen über die oberflächennahen Schichten enthält. Da der einfallende Strahl eine Winkeldivergenz aufweist und zudem nicht vollständig monoenergetisch ist, können nicht alle Punkte der Oberfläche als Streuzentrum einer idealen ebenen Welle betrachtet werden. Es existiert somit eine sogenannte Kohärenzlänge, die typischerweise in der Größenordnung von 100 Å liegt. Streuwellen von Atomen, die mehr als eine Kohärenzlänge auf der Oberfläche voneinander entfernt liegen, werden sich im allgemeinen nicht mehr kohärent überlagern, stattdessen addieren sich am betrachteten Ort ihre Einzelintensitäten zur Gesamtintensität. Daher

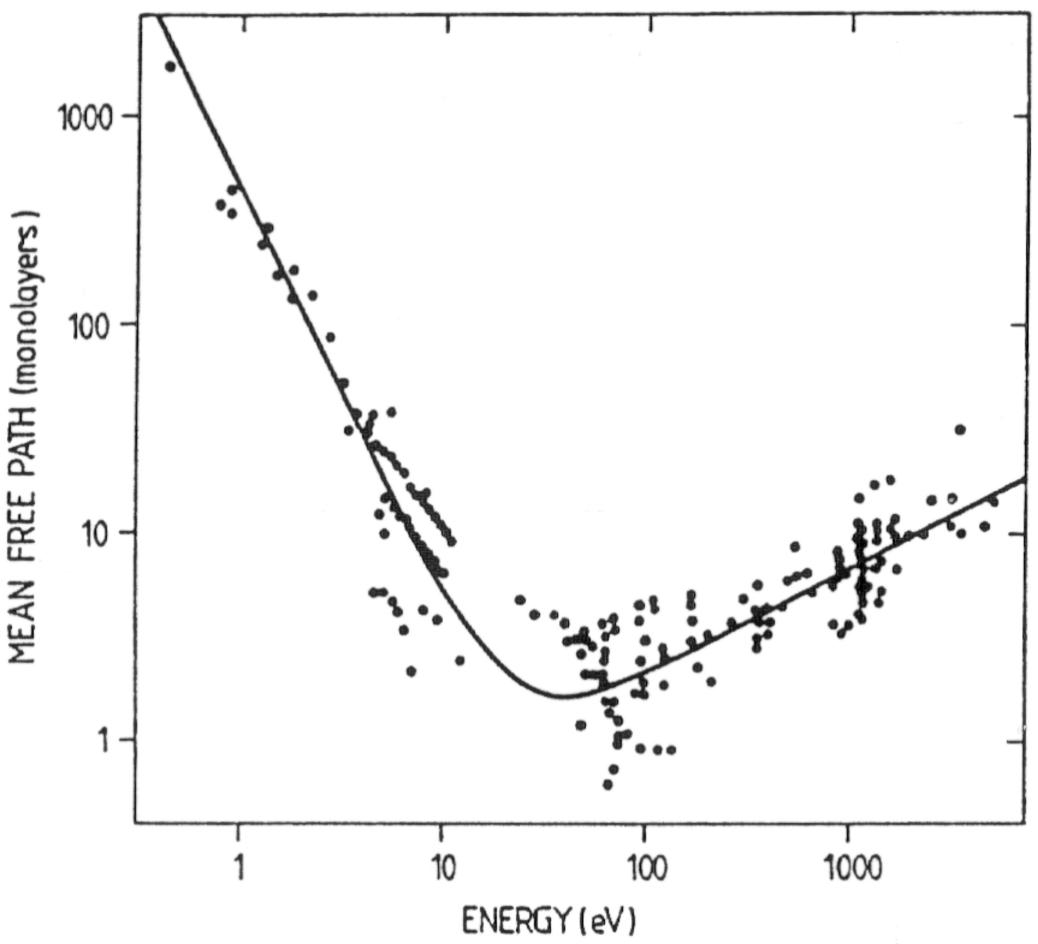


Abbildung 6.2: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit ihrer Primärenergie (*universal curve*) (aus [4])

liefert das LEED-Bild nur Informationen über die langreichweitige Ordnung der Oberflächenatome innerhalb der Kohärenzlänge bzw. des Kohärenzradius.

Existieren auf der Oberfläche auch ungeordnete atomare Spezies oder Defekte, so tragen diese nur zum diffusen Anteil des Beugungsbildes bei. Eine Analyse der Profilform dieses diffusen Anteils mit einer hochauflösenden Apparatur (SPA-LEED) erlaubt Aussagen über die Korrelation solcher Defekte, z. B. Inselabstandsverteilungen.

6.2 Röntgenphotoemissionsspektroskopie

Um Aufschluß über die besetzten elektronischen Oberflächenzustände zu gewinnen, wird häufig die Photoemissionsspektroskopie (PES) eingesetzt. Hierbei wird

die Probenoberfläche mit einem monochromatischen Photonenstrahl beleuchtet, und die durch Photoeffekt emittierten Elektronen werden mit einem energieauflösenden Elektronendetektor nachgewiesen (s. Abb. 6.3). Wählt man die ein-

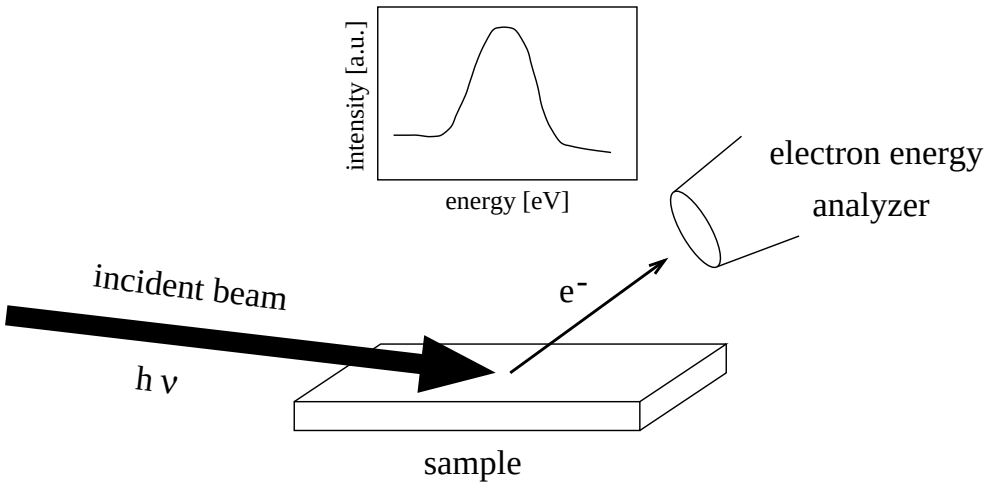


Abbildung 6.3: Prinzip der Photoemissionsspektroskopie

fallenden Photonenenergien im Röntgenbereich (XPS), so können auch Elektronen aus Rumpfniveaus (*core level*) zur Ionisation angeregt werden. Die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen ergibt sich zu

$$E_{kin} = h\nu - I, \tag{6.2}$$

wobei hier mit I die Ionisations- oder auch Photoschwellwertenergie bezeichnet wird. Diese setzt sich im allgemeinen aus der Bindungsenergie des jeweiligen Elektrons in bezug auf das Ferminiveau und zusätzlichen Termen wie der Austrittsarbeit und weiteren Korrekturtermen zur Berücksichtigung von Vielteilchenaspekten zusammen [4, 34]. So weisen die Rumpfniveaus je nach chemischer Umgebung eine elementspezifische energetische Verschiebung (*core level shift*) auf, die als "Fingerabdruck" für einen speziellen Bindungsplatz gedeutet werden kann; deshalb hat sich auch der Name ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) eingebürgert. Insbesondere werden solche Effekte durch ein Adsorbat auf einem Substrat verursacht.

Wie bei LEED rührt auch hier die Oberflächensensitivität von der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen, die in Abbildung 6.4 für einige Halbleitermaterialien aufgetragen ist, her. Diese ist offensichtlich stark mit der mittleren freien Weglänge für Elektronen (s. Abb. 6.2) korreliert. Dieser Sachverhalt ist im *3-Stufen-Modell* der Photoemission [4, 34] verständlich. Nach dieser Vorstellung kann der quantenmechanische Prozeß der Anregung eines gebundenen Elektrons in einen Zustand außerhalb des Festkörpers in guter Näherung als Abfolge dreier unabhängiger Einzelprozesse aufgefaßt werden, nämlich der Photoabsorption

mit anschließender Elektronenanregung in einen unbesetzten Zustand innerhalb des Festkörpers, dem anschließenden ballistischen Transport des Elektrons zur Oberfläche und der abschließenden Transmission durch die Oberflächenschicht ins Vakuum.

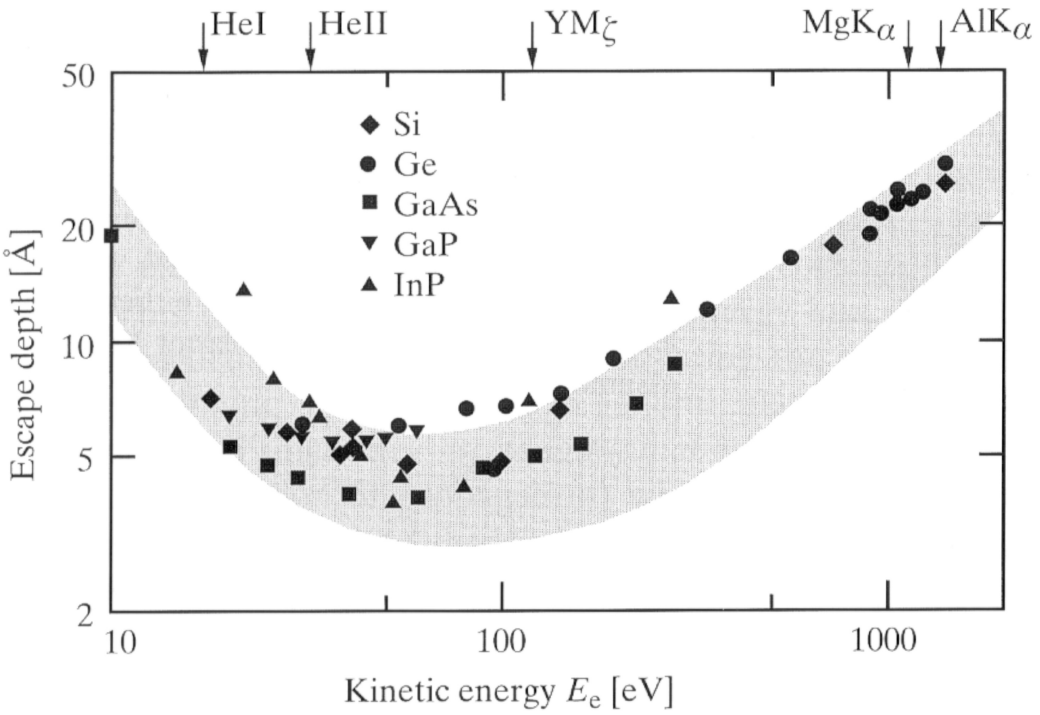


Abbildung 6.4: Ausdringtiefe für Photoelektronen in Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie (*universal curve*) (aus [34])

Teil II

Experiment und Auswertung

Kapitel 7

Experimenteller Aufbau

Für Oberflächenstrukturuntersuchungen ist aufgrund des relativ geringen Streuquerschnitts für Photonen (im Vergleich zu Elektronen um einen Faktor von ungefähr 10^{-4} kleiner) eine Röntgenstrahlungsquelle mit hoher Intensität unerläßlich, deshalb wurden die im folgenden beschriebenen Experimente im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Zusätzlich ist ein sehr gutes Vakuum nötig, damit die Reinheit der Oberfläche während der Experimente gewährleistet ist. In den nächsten Abschnitten sollen nun der Meßplatz BW1 am Speicherring DORIS und die dort befindliche Ultrahochvakuum-Apparatur (UHV), welche eine *in situ*-Präparation ermöglichte, vorgestellt werden.

7.1 Der Meßplatz BW1

Das Herzstück der Strahlführung (*beamline*) BW1 ist ein Undulator, der aus einer periodischen Anordnung von Magneten besteht. Diese sorgen für eine kontrollierte sinusförmige "Schlingerbewegung" der Positronen, welche zu einer Emission von linear polarisierten elektromagnetischen Wellen führt [11], deren Abstrahlungscharakteristik im Falle relativistischer Teilchenenergien durch einen schmalen Kegel in Vorwärtsrichtung beschrieben werden kann. Im Falle eines Undulators überlagern sich die abgestrahlten Wellen kohärent, so daß die abgestrahlte Intensität quadratisch mit der Anzahl der Magnetpaare wächst. Das emittierte Wellenlängenspektrum reicht prinzipiell vom infraroten bis zum harten Röntgenspektralbereich, wobei die Quellgröße und die Möglichkeit der Variation des Magnetfeldes (durch Verfahren des Abstandes (*gap*) der Magnetstrukturen) die das Wellenlängenspektrum limitierenden Parameter darstellen; für weitere Informationen zur Strahlführung BW1 und dem Undulatorspektrum siehe [35].

Um den für die Experimente nötigen monochromatischen Strahl zu erzeugen und die gewünschte Photonenenergie zu selektieren, wurde ein Doppelkristallmonochromator eingesetzt. Dessen Funktionsweise basiert auf der zweimaligen

Bragg-Reflexion an zwei gleichorientierten Einkristallen, wobei der erste Kristall leicht gegen den zweiten verkippt wird, um Einflüsse der höheren Harmonischen, deren Zentren der Bragg-Reflexion leicht gegenüber demjenigen der Grundwelle verschoben sind und eine geringere Reflexbreite aufweisen (s. Abschn. 4.2 und [36]), zu minimieren. Da der "weiße" Strahl eine große Wärmelast für den ersten Monochromatorkristall darstellt, wird dieser direkt durch Wasserzufuhr gekühlt. Durch Einsatz eines asymmetrisch geschnittenen zweiten Monochromatorkristalls ist es möglich, die Divergenz bei gleichzeitiger räumlicher Aufweitung des Photonenstrahls zu vermindern.

Desweiteren konnte nicht-dispersiv gemessen werden, da für die Messungen in (111)-Braggreflexion auch Si(111)-Monochromatorkristalle eingesetzt werden konnten. Gleiches galt für die Messung der (220)-Braggreflexion, bei der auch ein Si(220)-Kristallpaar zum Einsatz kam, wobei wiederum der zweite Kristall einen Anschnitt aufwies. Ein Zeitgewinn wurde dadurch erreicht, daß zwischen beiden Kristallpaaren durch einfache Translation in horizontaler Richtung gewechselt werden konnte, für den Wechsel des Kristallpaares der Monochromatortank also nicht belüftet werden mußte.

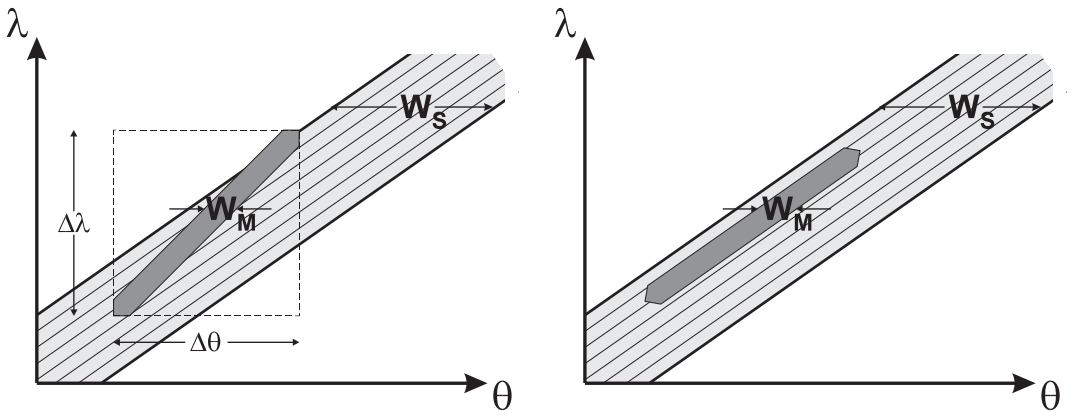


Abbildung 7.1: Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen dispersiven (links) und nichtdispersiven (rechts) Messungen im Du Mond-Diagramm

Welche Probleme ein dispersiver Meßaufbau [37] mit sich bringt, soll kurz anhand von Abbildung 7.1, dem Du Mond-Diagramm, erläutert werden. Dargestellt ist jeweils ein Ausschnitt aus der Braggschen Bedingung 4.9, diese lautet: $\lambda(\Theta_B) = 2d_{hkl} \sin \Theta_B$. In diesem Ausschnitt kann für kleine Variationen der Wellenlänge $\Delta\lambda$ bzw. des Bragg-Winkels $\Delta\Theta_B$, die den Eigenschaften der Quelle bzw. dem ersten Monochromatorkristall zugeordnet werden können, obige Beziehung linearisiert werden. Die Emittanz des monochromatisierten Strahls, die der Einfachheit halber als nur vom zweiten, asymmetrischen Monochromatorkristall abhängig angenommen wird und damit sehr schmal ist, ist dunkel eingezeichnet und mit W_M bezeichnet. Da die Probe symmetrisch geschnitten ist, weist

sie in diesem Falle eine größere Akzeptanz und Emittanz auf, die gleich groß sind und mit W_S benannt sind. Links ist nun der Fall eingezeichnet, daß nicht die gleichen Kristallsorten und die gleichen Braggreflexe für den Monochromator und die Probe eingesetzt werden. Hier liegen die Linien gleicher Phase nicht parallel zueinander, und es werden je nach den Quelleigenschaften verschiedene Phasen gleichzeitig angeregt, was zu einer Verschmierung des gemessenen Signals führt. Im rechten Bild, unter nicht-dispersiven Bedingungen, das heißt gleichem Netzebenenabstand, sind die Steigungen im Du Mond-Diagramm gleich groß, und diese Linien gleicher Phase liegen nun parallel zueinander; die Ausschmierung des Meßsignals ist somit allein durch die intrinsische Breite W_M gegeben und hängt – im Rahmen dieser Beschreibung – nicht von den Quelleigenschaften ab. Im allgemeinen spiegelt also die gemessene *rocking curve* die Faltung der Monochromatorfunktion mit der Reflektivität der Probe wider, dieser Umstand wurde bei der Auswertung gemäß der dynamischen Theorie berücksichtigt. Die Eigenschaften der Quelle hingegen können im Vergleich dazu im nicht-dispersiven Fall vernachlässigt werden.

Hinter dem Monochromator befindet sich ein Spaltsystem (siehe auch Abb. 7.2), mit dem der aufgeweitete Strahl auf die Probe begrenzt werden kann, um einen zusätzlichen Untergrund in den detektierten Signalen zu vermeiden, der beispielsweise vom Probenhalter herrühren könnte.

Zur Kontrolle der Intensität des einfallenden Strahls befand sich ein dünnes Kupfernetz (siehe auch Abb. 7.2), dessen Transmission im Bereich von 90% liegt, im Strahlengang. Da die DORIS-Strahlstromstärke jederzeit als Meßgröße zur Verfügung steht, kann so auf den Quotienten aus gemessener Absorption im Kupfernetz und der Stärke des Positronenstroms geregelt werden, dazu diente dieses Verhältnis als Regelgröße für den MOSTAB (Monochromatorstabilisator). Stellgröße dieses Regelkreises war eine Hochspannung zwischen null und einem Kilovolt an einem Piezokristall, durch den der erste Monochromatorkristall leicht verkippt werden konnte.

Ein 400 μm dickes Beryllium-"Fenster" bildet schließlich den Abschluß des "statischen" Beamline-Aufbaus. Dieses metallische Beryllium-Plättchen trennt das Strahlrohrvakuum (DORIS, Monochromatortank), welches üblicherweise im Bereich zwischen 10^{-8} und 10^{-9} mbar liegt, von dem "Nutzervakuum". Über eine dünne Röhre (*flight tube*) kann so die im folgenden Abschnitt vorgestellte UHV-Apparatur direkt an das Strahlrohr angeschlossen werden. Jedoch begrenzt das Be-Fenster auch den verfügbaren Energiebereich, da unterhalb von ungefähr 2.5 keV das Beryllium die Strahlung in stärkerem Maße absorbiert.

7.2 Die UHV-Apparatur

Die Ultrahochvakuum-Anlage am BW1 – mit den üblichen UHV-Pumpsystemen wie Titan-Sublimationspumpen, Turbomolekularpumpen, Ionen-Getter-Pumpen

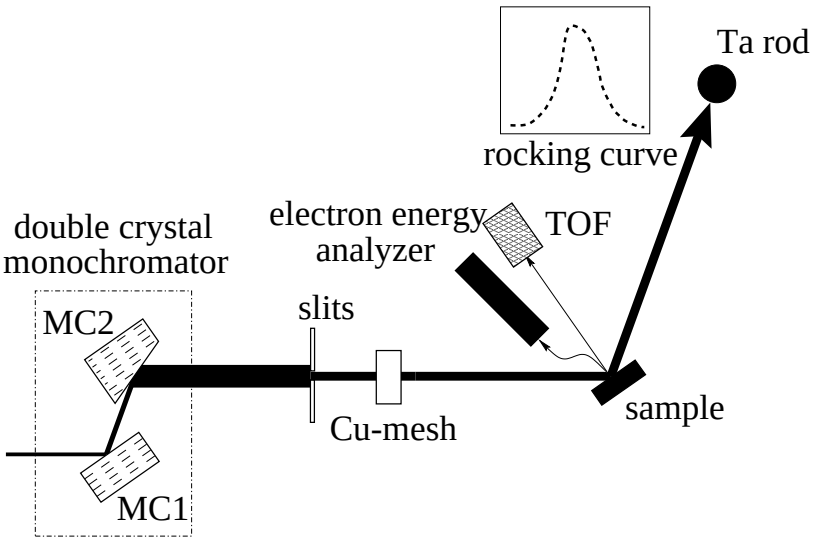


Abbildung 7.2: Schematischer Versuchsaufbau am Meßplatz BW1 am Speicherring DORIS

und diversen Vorpumpen ausgestattet – besteht im wesentlichen aus drei durch Ventile trennbaren Bereichen: der Präparationskammer, der Übergabekammer und der Analysekammer. In der Präparationskammer ist unter anderem die Chlorquelle, die auf dem Prinzip der Feststoffelektrolyse von Silberchlorid (AgCl) beruht und deren Aufbau und Funktionsweise in [38, 39, 40] beschrieben sind, eingebaut. Durch ein Transfersystem können die Proben in die Übergabekammer transportiert werden, in der sich das LEED-System (s. dazu auch Abschn. 6.1) befindet. In dieser Kammer befindet sich auch ein Karussell, in dem bis zu vier Proben gleichzeitig gespeichert werden können. Zusätzlich existiert in diesem Bereich noch eine Schleusenvorrichtung, durch die Proben nachträglich in die UHV-Anlage eingeführt werden können, ohne daß die Anlage belüftet werden muß.

Zentraler Bestandteil der Analysekammer ist der Manipulator, auf dem die Probe während der Messungen arretiert ist. Dieser Manipulator bietet insgesamt fünf Freiheitsgrade zur Probenjustierung: drei Translationen und zwei Rotationen. Die Probe ist dabei von verschiedenen Detektoren umgeben, die nun vorgestellt werden sollen.

Ein Tantalröhrchen (siehe auch Abb. 7.2) dient zum Messen der *rocking curve*, also der Intensität des Bragg-reflektierten Strahls. Seine Funktionsweise ist einfach, es basiert auf dem durch die Photonen erzeugten Photostrom, der nach Vorschalten eines Keithley-Stromverstärkers leicht gemessen werden kann.

Der energieauflösende Elektronendetektor (CLAM 100) besteht grundsätzlich aus einer Elektronenstrahloptik zur Fokussierung der nachzuweisenden Elektronen, einem konzentrischen Halbkugelschalenanalysator zur Diskriminierung der

einzelnen Energien und einem Channeltron, welches als Elektronenvervielfacher wirkt, so daß diese Elektronenlawinen als Ladungspulse nachgewiesen werden können. Eine präzise Beschreibung der Steuer- und Meßelektronik gibt [40].

Zum Überblick ist der Meßaufbau in Abbildung 7.2 illustriert; auf den eingezeichneten Ionendetektor soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

7.3 Das TOF-Tandem

Um desorbierende positive Ionen nachweisen zu können, wurde ein Flugzeitdetektor (*time of flight*(TOF)-Detektor) konstruiert, dessen empfindliche Fläche zur Verbesserung der Auflösung und der Zählrate parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet werden konnte. Dies wurde erreicht, indem der TOF-Detektor auf einer motorgesteuerten Drehdurchführung befestigt wurde, deren Drehachse senkrecht zum einfallenden Strahl in der Waagerechten liegt. Durch diesen Rotationsfreiheitsgrad konnte somit zu jedem gewählten Einfallswinkel der Detektor parallel zur Probenoberfläche mit einem Abstand von ca. 5–6 cm zwischen der Probenoberfläche und der empfindlichen Fläche des Detektors justiert werden.

Um eine ähnliche Geometrie auch bei den Messungen am (220)-Reflex bereitzustellen, wurde auf einem zweiten Detektorarm ein zusätzlicher TOF-Detektor montiert, wie in Abbildung 7.3 zu sehen ist; zudem zeigte sich, daß für die (220)-Geometrie keine nennenswerte Zählrate auf dem (111)-TOF erreicht werden konnte. Durch eine separate Befestigung und Anpassung der Krümmung des Detektorarms jedoch konnte die Verkippung (*tilt*) der Probe von 35.26° (Winkel zwischen den (111)- und (220)-Netzebenen) in der (220)-Geometrie ausgeglichen werden.

Der Aufbau und das Funktionsprinzip des TOF-Detektors sollen nun erläutert werden. Hauptbestandteil des Detektors ist ein sogenanntes Micro Sphere Plate (MSP)[1] (s. Abb. 7.4), welches mit einer Betriebsspannung von drei bis dreieinhalb Kilovolt versorgt werden muß, damit es als Sekundärelektronenvervielfacher wirken kann. Wird die Probe beleuchtet, so entstehen neben einer großen Anzahl von Fluoreszenzphotonen auch positive desorbierende Ionen. Da die Probe geerdet ist und die Vorderseite des MSPs auf -3.5 kV liegt, werden die Ionen zum Detektor hin beschleunigt und können nun einen Ladungspuls verursachen, der von der Meßelektronik, wie in Abbildung 7.5 dargestellt, verarbeitet werden kann.

Ein typisches TOF-Spektrum ist in Abbildung 7.6 wiedergegeben. Die beiden mit $h\nu$ bezeichneten scharfen Peaks rühren beide vom Fluoreszenz- und Streulicht der Probe her, sie definieren durch ihren gegenseitigen Abstand die Zeitskala für die Flugzeiten der Ionen. Da die Messungen im sogenannten *double bunch*

[1] hergestellt von der israelischen Firma El-Mul und von der deutschen Firma tectra Gmbh vetrieben. Der Nachfolger des Multi Channel Plate (MCP) weist einen höheren Verstärkungsfaktor bei gleichzeitig verminderter lateraler Auflösung auf. Dieser Nachteil ist jedoch für die in diesen Experimenten benötigten integralen (nicht-winkelaufgelösten) Ionenausbeuten nicht von Bedeutung.

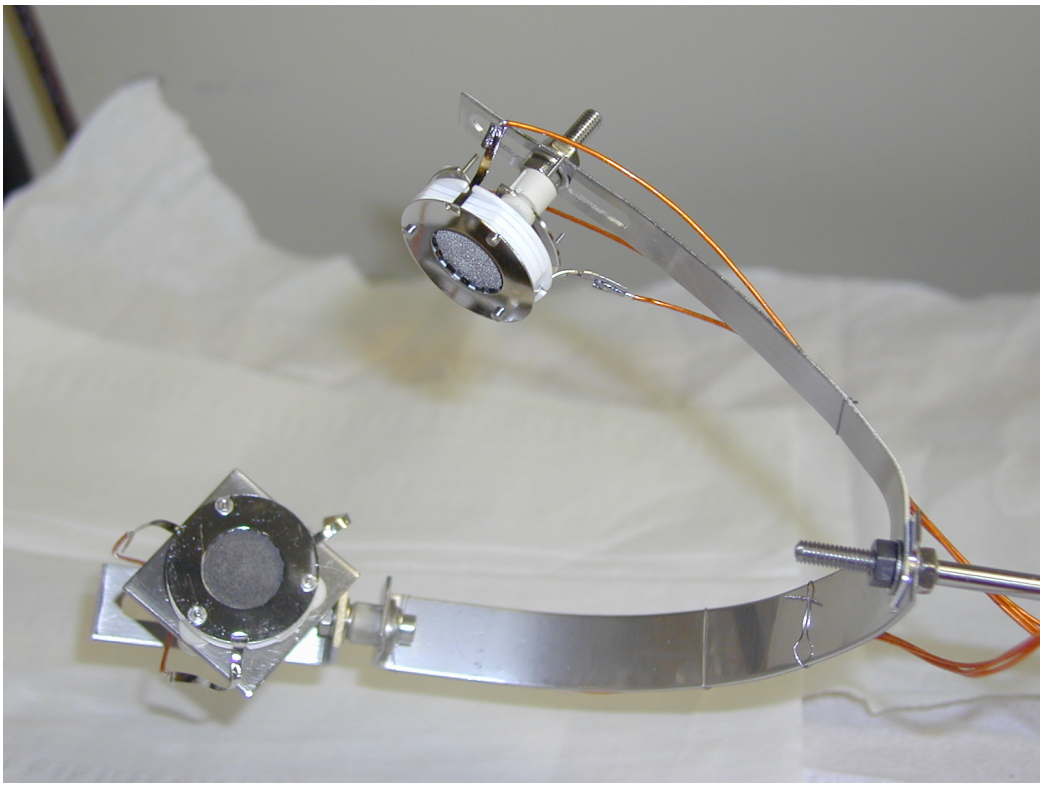


Abbildung 7.3: Foto der TOF-Tandem-Konstruktion

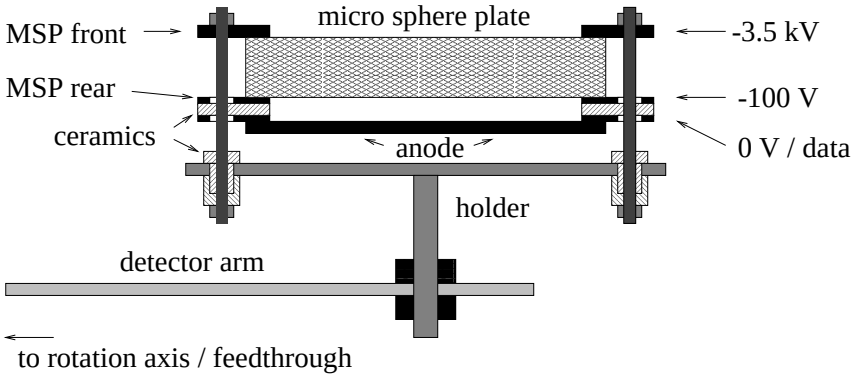


Abbildung 7.4: Schematischer Aufbau des TOF-Detektors. Zwischen der Vorderseite und der Rückseite des MSP muß eine Spannung von 3–3.5 kV anliegen. Zum Nachweis des Ladungspulses genügt zwischen der MSP-Rückseite und der Anode, von der die Datenleitung zum Vorverstärker führt, eine Potentialdifferenz von 50–100 V.

mode durchgeführt worden sind, also der Speicherring DORIS nur mit zwei Paketen gefüllt war, beträgt der mittlere Abstand zwischen den beiden Lichtpulsen

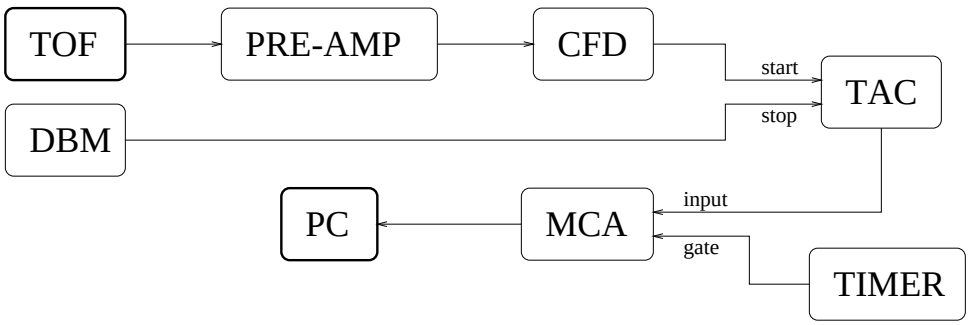


Abbildung 7.5: Schema der Meßelektronik zur Verarbeitung der TOF-Signale. Das verstärkte (PRE-AMP) und diskriminierte (CFD) TOF-Signal dient als Startsignal für den Zeit-Amplituden-Wandler (TAC), während das Stoppsignal von der DORIS-Bunch-Uhr (DBM), welche im Takt der Positronenpakete ein Signal gibt, geliefert wird. Der TAC sorgt also für einen Spannungspuls mit Flugzeit-abhängiger Amplitude, dieser wird im Vielkanalanalysator (MCA), dessen Eingang mit einem externen Signal (TIMER) aktiviert wird, gespeichert. An dieser Stelle werden die Pulse in Abhängigkeit von ihrer Pulshöhe in verschiedene Kanäle einsortiert, damit dieses Spektrum dann schließlich vom Meßrechner (PC) eingelesen und verarbeitet werden kann. Das resultierende TOF-Spektrum muß bei dieser Meßmethode von rechts (Lichtpuls) nach links (Ionen) gelesen und interpretiert werden. Im folgenden Text sind die Spektren jedoch mit einer "natürlichen" Zeitachse versehen.

482 nsec. Zugleich definiert der linke Peak den Nullpunkt der Zeitskala, da die Photonen praktisch instantan auf den TOF treffen. Zur Identifikation der einzelnen Pulse geht man wie folgt vor: Unter der Annahme, daß das elektrische Feld zwischen der Probenoberfläche und dem Detektor mit Abstand s annähernd homogen ist, gilt:

$$s = \frac{1}{2}a(\Delta t)^2 \quad \text{mit} \quad a = \frac{q}{m}E. \tag{7.1}$$

Mit der Beziehung $E = U/s$ für das elektrische Feld ergibt sich schließlich für das Verhältnis der Flugzeiten Δt_1 und Δt_2:

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\sqrt{m_1/q_1}}{\sqrt{m_2/q_2}}. \tag{7.2}$$

Durch Bilden dieser Verhältnisse für die einzelnen Peaks (auch für verschiedene Abstände zwischen Probe und Detektor) können letztlich die Pulse bestimmten Ionensorten zugeordnet werden. Berücksichtigt werden muß jedoch die Tatsache, daß das Flugzeitspektrum mehrdeutig sein kann, da die Zeitskala periodisch ist. So sind in dem gezeigten Spektrum die Cl^+-Ionen nicht schneller als die zweiwertigen Chlor-Ionen, sondern sie brauchen einen Umlauf mehr. Allgemein gilt

also für die Flugzeiten, die aus dem Spektrum abgelesen werden können, bei n Durchläufen:

$$\Delta t_{real} = \Delta t + n \cdot 482\,\mathrm{nsec}\,. \tag{7.3}$$

Bei dieser Betrachtung wurde die anfängliche Verteilung der kinetischen Energie der Ionen vernachlässigt. Da diese hauptsächlich im Bereich von 1 bis 10 eV liegen [17, 41], sorgt diese Startenergie nur für eine Verbreiterung der Pulse im Spektrum. Eine Verbreiterung resultiert jedoch auch aus den unterschiedlichen Startpunkten der Ionen von der Probenoberfläche und der Halbwertsbreite der Lichtpulse. Insgesamt werden die Peaks also um so breiter, je größer ihr m/q-Verhältnis ist, da dieses proportional zum Quadrat der Flugzeit ist und somit die anfängliche Geschwindigkeitsverteilung für schwerere Ionen gleicher Ladung noch mehr gestreckt wird.

Im TOF-Spektrum weisen beide Chlorpulse eine "Schulter" oder, im Falle des Cl^{2+}, sogar eine Zweiteilung auf. Diese rührt nicht etwa von einer systematischen Meßungenauigkeit her, sondern gibt nur die natürliche Isotopenverteilung für Chlor, welches etwa zu 75.78% als ^{35}Cl und zu 24.22% als ^{37}Cl vorliegt (siehe [42] und weiterführende Referenzen), wieder. Dies zeugt von der guten experimentellen Auflösung, die im Rahmen dieser Untersuchung erreicht werden konnte.

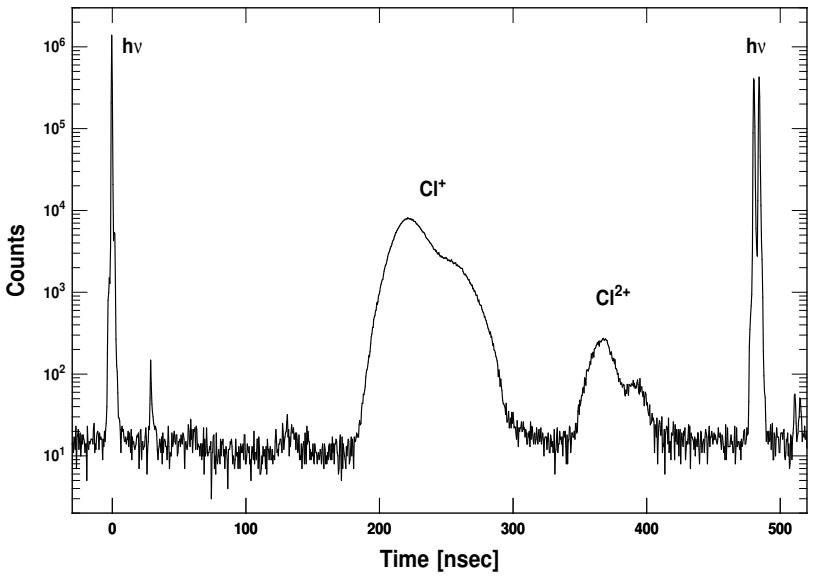


Abbildung 7.6: Typisches Flugzeitspektrum einer Si(111)-Oberfläche, auf der 1 Monolage Chlor adsorbiert ist, bei einer Photonenenergie $h\nu = 3350$ eV. Der Einfallswinkel $\theta = \theta_B - 1°$ lag ein Grad unterhalb des Bragg-Reflexes, um dynamische Effekte des stehenden Wellenfeldes auszuschließen. Die Zählzeit betrug 3200 sec. Es ist zu beachten, daß die Zeitachse gemäß Gleichung (7.3) mehrdeutig ist. In diesem Schaubild beträgt $n(Cl^{+}) = 2$ und $n(Cl^{2+}) = 1$.

Kapitel 8

Einführung zu Cl/Si(111)-(1×1)

In diesem Kapitel sollen zunächst die Eigenschaften des Systems Cl/Si(111) vorgestellt und dann auf die Präparation der Proben eingegangen werden.

8.1 Allgemeines

Das System Cl/Si(111)-(1×1) ist in der Vergangenheit bereits mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Methoden untersucht worden, so z. B. mit LEED und AES schon im Jahre 1969 [43]. Später folgten Experimente mit SEXAFS [44, 45], ARPES [46], LEELS [47], STM [48, 49, 50] sowie TPD/LITD [51, 52] und MBS [53]. Erste theoretische Rechnungen zur Struktur des Systems reichen in das Jahr 1983 zurück [54, 55, 56].

8.1.1 Struktur und Phasenübergang

Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, daß der bevorzugte Bindungsplatz für Chlor der sogenannte *on top*-Platz ist, wie in Abbildung 8.1 bei einer Sättigungsbedeckung von 1 ML[1] Chlor dargestellt ist. Hierbei ist die Oberfläche vollständig passiviert, das heißt alle offenen Bindungen (*dangling bonds*) des Substrats und Adsorbats sind abgesättigt. Dieser Bindungsplatz wurde in einer XSW-Untersuchung mit Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal [40] bestätigt und die Si–Cl-Bindungslänge zu $d_{Si-Cl} = 2.05 \pm 0.03\,\text{Å}$ bestimmt, in Übereinstimmung mit den Literaturwerten aus SEXAFS-Messungen [44, 57].

Bei der anfänglichen Bedampfung einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche mit Cl_2-Gas bei Raumtemperatur werden zunächst die offenen Bindungen der Adatome sowie die restlichen *dangling bonds* der (7×7)-Rekonstruktion durch einzelne Chloratome abgesättigt. Anschließend werden die Silizium-Adatombindungen (*backbonds*) zur sogenannten Restatomlage (*rest atom layer*) angegriffen. Durch sequentielles Aufbrechen dieser verspannten Bindungen zu den Restatomen entstehen lokale

[1] 1 ML (Monolage) $= 7.83 \times 10^{14}\,\text{cm}^{-2}$

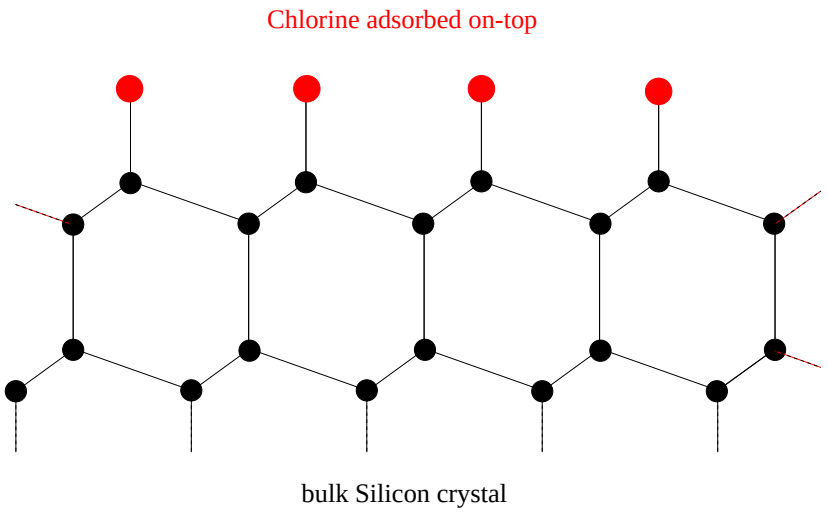


Abbildung 8.1: Einfache (1×1)-Rekonstruktion für eine Monolage Chlor auf Si(111)

$SiCl_2$- und $SiCl_3$-Komplexe; dieser Ablauf konnte mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtet werden [48, 50], ebenso konnten diese verschiedenen Spezies mit SXPS [46] bzw. TPD [51] nachgewiesen werden. Neuere theoretische Rechnungen mit sowohl semiempirischen Molekülorbitalmodellen [58] als auch *ab initio*-Untersuchungen (Hartree-Fock/Dichtefunktionaltheorie) [59, 60] bestätigen diese experimentellen Befunde; sie sagen für ein Silizium-Adatom den Übergang von dem üblichen T_4-Platz bei einem adsorbierten Chloratom über einen Zwischenzustand, in dem es einen angrenzenden Brückenplatz (*bridge site*) bei zwei gebundenen Chloratomen einnimmt, zu einem benachbarten *on top*-Platz mit drei chemisorbierten Chloratomen (Siliziumtrichlorid) voraus. Desweiteren werden auch noch andere Siliziumbindungen aufgebrochen und durch Chemisorption mit Chlor gesättigt [61].

Insgesamt resultieren auf diese Weise für Cl/Si(111) bei Raumtemperatur Sättigungsbedeckungen, die je nach verwendeter Chlor-Quelle quantitativ leicht unterschiedlich sind. Bei Aufdampfen von molekularem Chlorgas (Cl_2) erhält man eine Sättigungsbedeckung θ_S von 1.4 ± 0.1 ML, während man bei Einsatz von Quellen, die atomares Chlor oder Chlorionen liefern, auch Sättigungsbedeckungen von $\theta_S \gtrsim 1.5$ ML erhält, da aufgrund ihrer höheren Reaktivität noch mehr Si–Si-Bindungen aufgebrochen werden können [62].

Desweiteren ist auch die Größe der einfallenden Translationsenergie der Cl_2-Moleküle für die Adsorbatstruktur und den dominanten Adsorptionsmechanismus entscheidend [63, 64, 65]: Für Energien kleiner als 0.11 eV herrscht ein Prozeß vor, der als *precursor mediated chemisorption* bezeichnet wird. Hierbei physisorbiert zunächst das Cl_2-Molekül an der Oberfläche und geht anschließend – nach Migration zu einem Bindungsplatz mit einer geringeren Energiebarriere für Chemi-

sorption, z. B. Inseln oder Stufenkanten, oder durch Überwindung dieser Barriere durch Aufnahme thermischer Energie von der Oberfläche – eine chemische Bindung ein. Wegen der großen Beweglichkeit der Cl_2-Moleküle im physisorbierten Zustand ist dieser Adsorptionsmechanismus ein heterogener Nukleationsprozeß und führt zu einer verstärkten Inselbildung des Adsorbats. Ein anderer Fall liegt für Translationsenergien $E_{trans} \geq 0.44\,\mathrm{eV}$ vor, in diesem Energiebereich überwiegt die direkte chemische Bindung (*direct activated chemisorption*) an einzelnen, auf der Oberfläche nahezu uniform verteilten Bindungsplätzen.

Der Übergang für Cl/Si(111) von der (7×7)- zur (1×1)-Struktur kann durch Ausheilen (*annealing*) der Oberfläche bei einer Temperatur oberhalb von ca. 400°C erreicht werden. Der Phasenübergang ist dabei mit einem großen Massentransport verbunden, da insbesondere die Dimerketten und der teilweise Stapelfehler der (7×7)-Einheitszelle sukzessive aufgebrochen werden müssen (vgl. dazu Abschn. 3.2). Dieser Vorgang läuft schrittweise über diverse Zwischenstrukturen ab, so z. B. über Ausbildung von lokalen (5×5)- und (3×3)-Rekonstruktionen, bis schließlich die (1×1)-Überstruktur erreicht ist [49]. TPD/LITD-Untersuchungen [52] zeigen, daß für Cl-Bedeckungen $\theta > 0.6\,\mathrm{ML}$ unterhalb einer Ausheiltemperatur von ungefähr 400°C Mono-, Di- und Trichloride existieren, die im TPD-Spektrum zu einem dominanten $SiCl_2$- und einem weniger intensiven $SiCl_4$-Peak bei 420°C führen. Nach diesem Ausheilprozeß und dem Übergang zur (1×1)-Struktur liegt die Sättigungsbedeckung bei $1.0 \pm 0.1\,\mathrm{ML}$. Daraus folgt, daß nicht alle Di- und Trichlorid-Spezies desorbiert sind, sondern teilweise auch dissoziiert sein müssen, um die freien Oberflächenzustände zu besetzen [62]. Der Hauptpuls im TPD-Spektrum rührt von $SiCl_2$ als einzigem Desorptionsprodukt her und liegt bei 680°C [52]. Die Desorptionskinetik (vgl. dazu Abschn. 5.1) ist hierbei im Gegensatz zu den Peaks bei niedrigerer Temperatur, die eine Kinetik 1. Ordnung aufweisen, von 2. Ordnung; dieser Umstand wird auf folgende Reaktion zurückgeführt [53, 62] (*ads* steht für adsorbiert, *gas* für die Gasphase):

$$2\mathrm{SiCl}(ads) \longleftrightarrow \mathrm{Si}(ads) + \mathrm{SiCl_2}(ads) \tag{8.1}$$

$$\longrightarrow \mathrm{Si}(ads) + \mathrm{SiCl_2}(gas) \tag{8.2}$$

Dabei wird eine zufällige Verteilung – also keine räumliche Korrelation, die eine Desorptionskinetik 1. Ordnung bewirken würde – der SiCl-Spezies auf der Oberfläche angenommen.

Ein langsames Aufheizen der Probe auf Temperaturen von 850°C [40] oder kurzzeitiges Erhitzen (*flashing*) auf 1050°C für einige Sekunden [49] führt zur vollständigen Desorption vom restlichen Chlor, so daß eine saubere Silizium-Oberfläche verbleibt.

8.1.2 Untersuchungen zur stimulierten Desorption

Die Photonen/Elektronen-stimulierte Desorption für Cl^+-Ionen ist bereits Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen, allerdings vornehmlich im ultravio-

letten Spektralbereich bzw. weichen Röntgenbereich [66, 67, 61, 68]. Ergebnis dieser Studien war, daß bei Anregung des Cl-3s- bzw. Cl-2p-Niveaus Desorptionsmechanismen analog zum Knotek-Feibelman-Modell induziert werden, während bei Anregung des Si-2p-Niveaus keine direkte Chlordesorption beobachtet werden konnte. Die desorptionsauslösende, relevante Anregung wurde aufgrund der Schärfe der kinetischen Energieverteilung der Ionen als ein Übergang zu einem – im Falle der Cl-3s-Anregung einzelnen – antibindenden Zustand im Valenzband identifiziert [61]. Eine neuere ESD-Untersuchung [69, 70] hingegen schließt diesen Übergang in einen antibindenden Zustand bei Anregung des Cl-3s-Niveaus aus und schlägt stattdessen einen *shakeup* oder *shakeoff event*[2] vor, an welchem am Siliziumatom lokalisierte Valenzzustände beteiligt sind. Nach Transfer von ein oder zwei Lochzuständen zum benachbarten Chloratom werde dieses schließlich durch die Umkehr des Madelungpotentials abgestoßen und hinaus in das Vakuum katapultiert.

Im Rahmen von EXAFS/SEXAFS-Messungen [57, 72] konnten die stimulierte Desorption von Cl^+-Ionen für Cl/Si(111)-(7×7) an der Silizium-K-Kante (1839 eV) und an der Chlor-K-Kante (2823 eV) untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, daß der dominierende Prozeß an der Substrat-K-Kante ein nichtlokaler Desorptionsmechanismus mit Anregungspunkt im Volumenkristall ist. Aus den Ergebnissen der Analysen der EXAFS-Oszillationen an der Kante und dem Vergleich zwischen den Kantenhüben für Ionen und Fluoreszenzphotonen wurde ein XESD-Mechanismus vorgeschlagen. An der K-Kante des Adsorbats hingegen wiesen die gemessenen Spektren sowie die Augerelektronenausbeute auf einen direkten Desorptionsmechanismus gemäß dem Knotek-Feibelman-Modell mit Ursprung am *on top*-Majoritätsplatz (> 75% auf Cl/Si(111)-(7×7) [44]) hin, ebenso konnten Mehrfachanregungen und XESD-Prozesse durch benachbarte Chloratome ausgeschlossen werden.

Bei allen präsentierten Untersuchungen konnte allein die Cl^+-Desorption nachgewiesen werden, es finden sich jedoch in der gesamten Literatur keinerlei Hinweise auf die Desorption von Cl^{2+}-Ionen, die damit in dieser Arbeit erstmalig detektiert und analysiert werden konnte[3].

[2] Photoabsorptionsprozeß, bei dem das emittierte Photoelektron beim Verlassen des Atomverbandes inelastisch gestreut wird und dadurch elektronische Übergänge ins Valenzband (*shakeup*) oder die Emission eines weiteren Elektrons ins Vakuum (*shakeoff*) bewirken kann [71].

[3] Für das System Cl/Si(100)-(2×1) ist die Desorption von Cl^{2+}-Ionen – allerdings nur im VUV-Bereich – bereits theoretisch vorhergesagt worden [73].

8.2 Die Probenpräparation

8.2.1 Abmessungen und Ätzvorgänge

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Herstellung der verwendeten Proben eingegangen werden. Nach dem Zersägen und Polieren der Silizium-Einkristalle (s. Abb. 8.2) wurden diese nach dem RCA-Verfahren [74] im Chemielabor präpariert. Bei diesem Vorgang werden die Kristalle zunächst mit Methanol entfettet, bevor sie in den eigentlichen Ätzzyklus gegeben werden. In diesem Kreislauf werden die Proben für 10–30 Sekunden verdünnter Flußsäure (HF [ca. 5%]) ausgesetzt und nach kurzem Eintauchen in deionisiertes Wasser (H_2O) ca. 10 Minuten lang in einer auf 80°C erwärmten Wasserstoffperoxidlösung[4] oxidiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Oberfläche nach dem Ätzvorgang im HF-Bad vollständig hydrophob geworden ist. Nach dem abschließenden Oxidationsschritt sind die Siliziumoberflächen mit einer ca. 10 Å dicken amorphen Siliziumoxidschicht überzogen und werden bis zur Einschleusung in die UHV-Anlage in Methanol aufbewahrt.

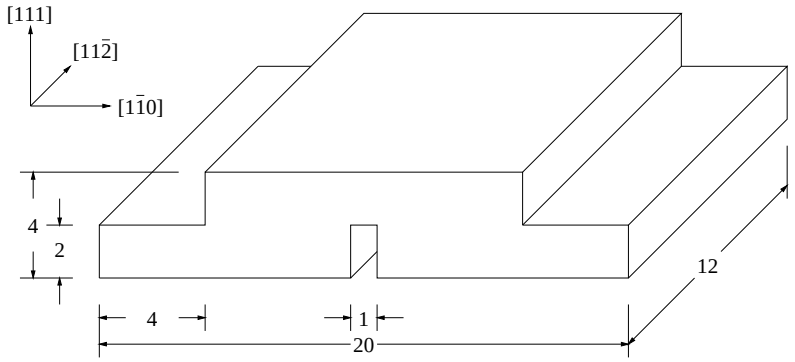


Abbildung 8.2: Geometrie der Si(111)-Probenkristalle. Die Längenangaben sind in der Einheit Millimeter.

8.2.2 Herstellung der reinen Si(111)-(7×7)-Oberfläche

Nach dem Transfer in die UHV-Apparatur müssen die Proben zunächst 24 Stunden bei einer Temperatur von ca. 600°C in der Präparationskammer ausgegast werden. Bei diesem wie auch allen anderen Heizvorgängen, die durch direkten Stromdurchfluß durchgeführt worden sind, ist es von entscheidender Bedeutung, daß die Erwärmung und Abkühlung der Probenkristalle nur sehr langsam ($\lesssim 1\,\mathrm{K/s}$) geschieht, da thermische Verspannungen die kristalline Perfektion und

[4] Wasserstoffperoxid (H_2O_2 [30%]), Ammoniaklösung (NH_4OH [25%]) und deionisiertes Wasser im Mischungsverhältnis 1:1:5

damit die XSW-Messungen, die ein sehr hohes Maß an kristalliner Ordnung des Substratkristalls erfordern, stark beeinträchtigen. Die Probentemperaturen wurden jeweils mit einem Infrarotpyrometer, dessen Meßgenauigkeit im Bereich von $\pm 50\,\mathrm{K}$ absolut und ungefähr $\pm 20\,\mathrm{K}$ relativ liegen sollte, kontrolliert.

Um eine reine Si(111)-(7×7)-Oberfläche herzustellen, wird die Probe anschließend auf ca. 870°C für ca. 5–10 Minuten erhitzt. Der Druck in der Präparationskammer stieg dabei stets von einem Basisdruck $p_{base}^{prep} = 2 \times 10^{-10}\,\mathrm{mbar}$ auf ca. $2 \times 10^{-9}\,\mathrm{mbar}$ an. Nach dem Abkühlen erhält man eine reine (7×7)-Rekonstruktion, welche jedesmal anhand des LEED-Bildes überprüft wurde. Dieses wies ausnahmslos ein scharfes (7×7)-Muster auf (s. Abb. 8.3).

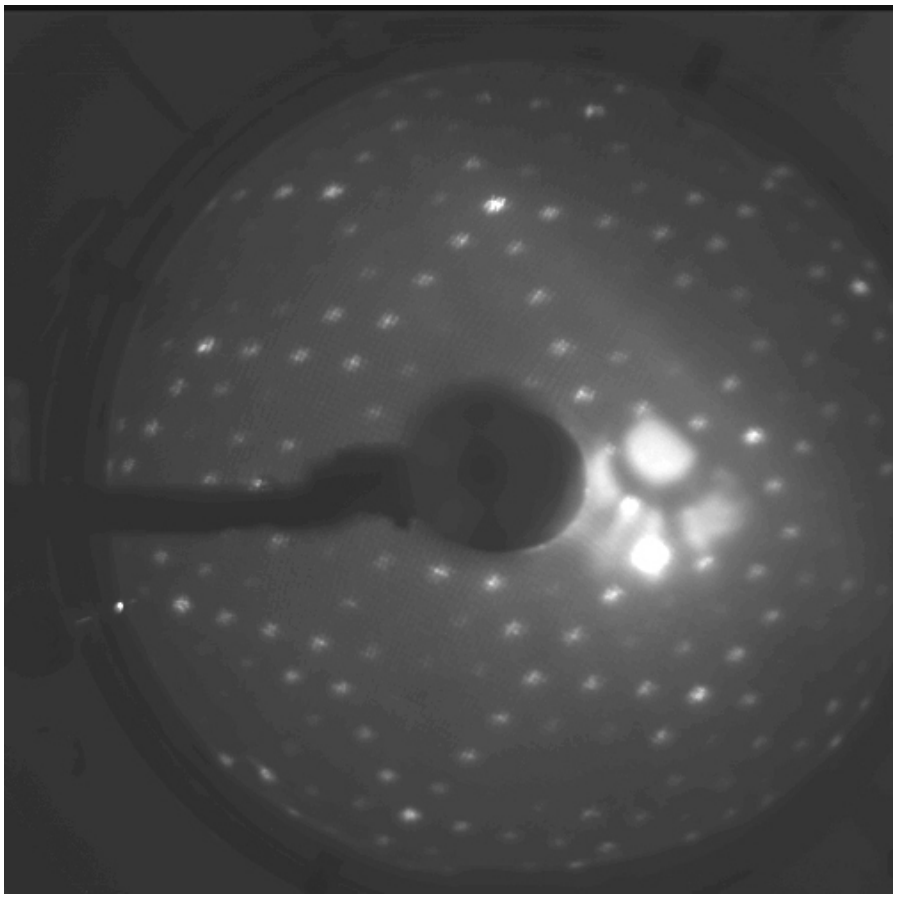


Abbildung 8.3: Typisches LEED-Beugungsmuster einer reinen Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei einer Beschleunigungsspannung $U_{LEED} = 78\,\mathrm{V}$. Der breite, helle Fleck ist eine optische Reflexion der Elektronenkanone.

8.2.3 Der Übergang zur (1×1)-Rekonstruktion

Vor dem Betrieb mußte die Chlorquelle etwa 10 Minuten aufgeheizt werden, da sonst keine hinreichende Stabilität der Aufdampfrate gewährleistet war [39]. Anschließend erfolgte die eigentliche Bedampfung mit Chlorgas, welches von der elektrochemischen Quelle molekular (Cl_2) geliefert wird [38]. Dabei hat sich gezeigt, daß bei einem Abstand der Probe zur Quelle von ca. 15 cm und bei einem Elektrolysestrom von 1 mA eine Aufdampfdauer von 5 Minuten ausreicht, um eine Cl-Sättigungsbedeckung zu erzielen [40]. Der Druck stieg während der Bedampfung nicht über $1-2\times10^{-8}$ mbar an. Ein LEED-Bild einer so behandelten Probe findet sich in Abbildung 8.4.

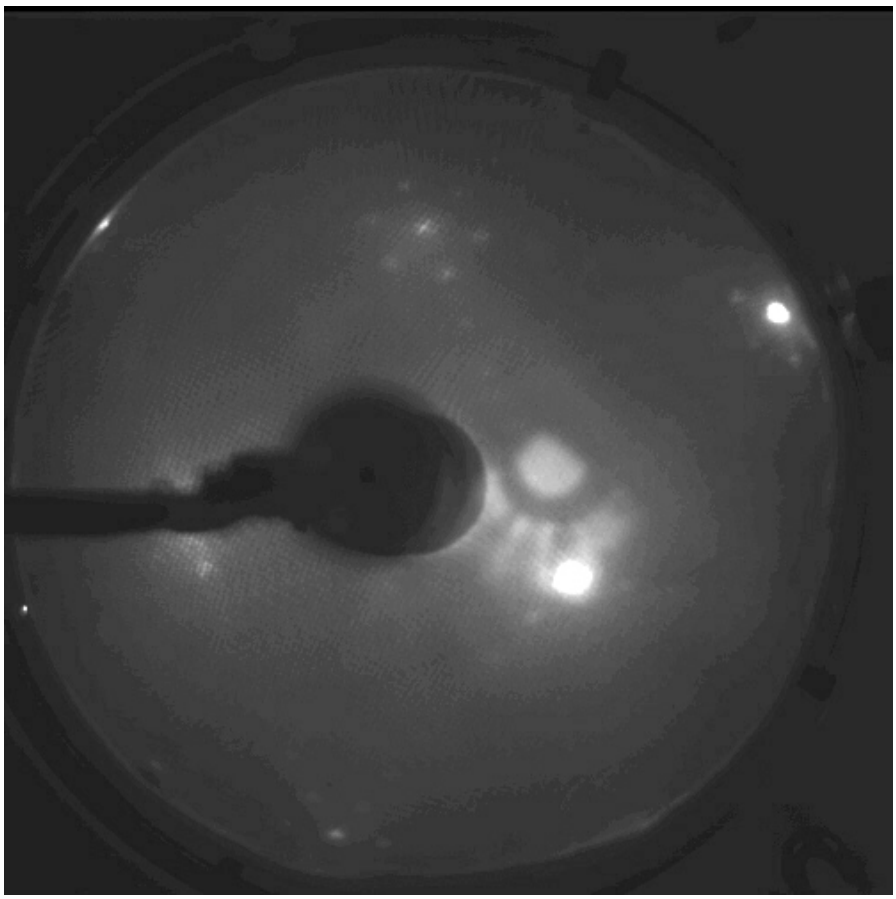


Abbildung 8.4: LEED-Bild einer Cl/Si(111)-(7×7)-Probe nach einer Sättigungsbedampfung bei Raumtemperatur. Von den Überstruktur-Reflexen der (7×7)-Rekonstruktion (vgl. dazu Abb. 8.3) sind nur noch die $\frac{1}{7}$-Reflexe (und einige $\frac{n}{7}$-Reflexe höherer Ordnung, jedoch auf dem Foto kaum zu erkennen) zu sehen. Die Beschleunigungsspannung betrug hier $U_{LEED} = 81$ V.

Um den Übergang zur (1×1)-Rekonstruktion zu induzieren, wurde die Probe

auf ca. 580°C über eine Zeitdauer von 30 Sekunden ausgeheilt. In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen [43, 40] zeigte sich im LEED-Bild jedesmal eine scharfe (1×1)-Struktur, wie in Abbildung 8.5 zu sehen ist.

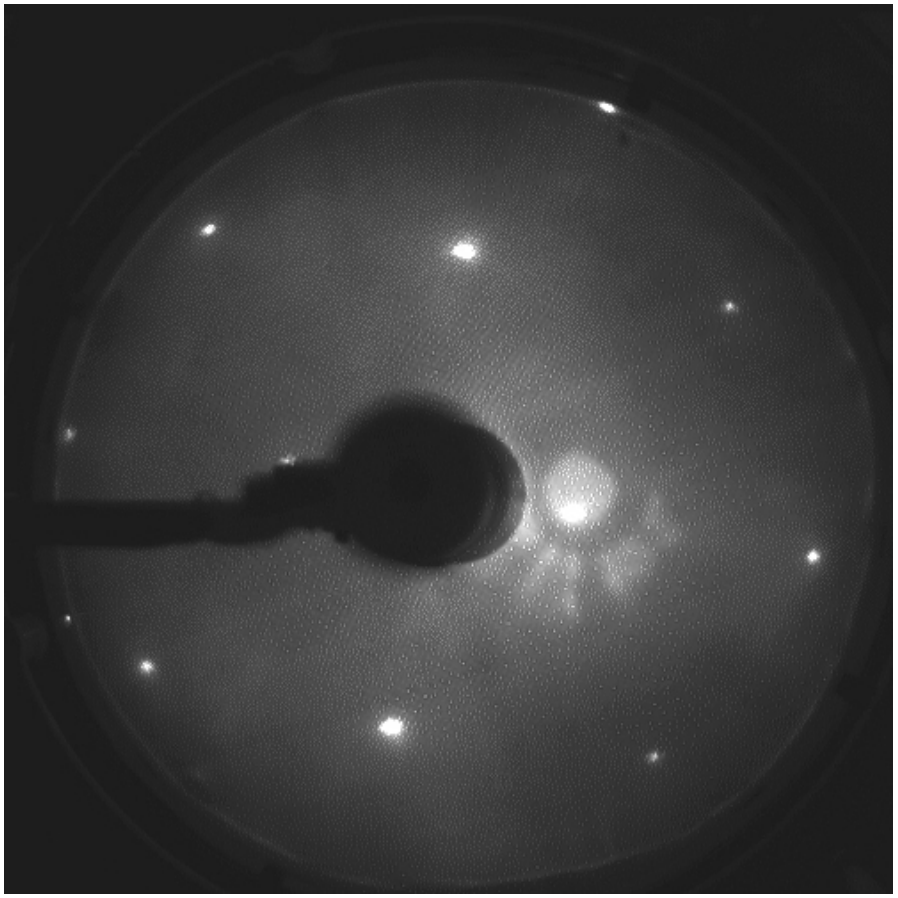


Abbildung 8.5: (1×1)-LEED-Bild einer Cl/Si(111)-Probe nach einer Sättigungsbedampfung bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheilen bei $T_{anneal} = 640°C$. Die Beschleunigungsspannung betrug $U_{LEED} = 145\,V$.

Kapitel 9

Meßergebnisse und Diskussion

9.1 Allgemeines zu XSW mit XPSD

Die folgenden Messungen basieren im wesentlichen auf der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder, wobei als Sekundärsignale Photoelektronen und, in den meisten Fällen, desorbierende Ionen eingesetzt worden sind. Diese Kombination aus XSW mit XPSD kann sowohl zur strukturellen Analyse des Adsorbatsystems, als auch zur Identifikation der vorherrschenden stimulierten Desorptionsprozesse verwendet werden, wie in der Vergangenheit bereits geschehen [1, 8, 39, 75].

Schwierigkeiten ergeben sich bei dieser Kombination daraus, daß der Ort der desorptionswirksamen Anregung zunächst unbekannt ist. Im Gegensatz zu Cl-1s-Photoelektronen, die nur durch Photoabsorption an der Position eines Chloratoms entstehen und mit Hilfe eines energieauflösenden Elektronendetektors eindeutig identifiziert werden können, sind verschiedene Prozesse denkbar, die schließlich zur Desorption von positiven Chlorionen führen könnten. Bei diesen Prozessen liegt der Ort der desorptionsauslösenden Anregung entweder direkt beim betrachteten Chloratom (*intra*-atomarer Augerprozeß), bei einem Silizium-Nachbaratom (*inter*-atomarer Augerprozeß) oder im Volumenkristall (XESD).

In der Realität können mehrere Mechanismen meßbare Beiträge zum Gesamtdesorptionswirkungsquerschnitt liefern, so daß die Ergebnisse einer einzelnen XSW-Messung nur eine Überlagerung der Einzelprozesse repräsentieren. Diese Beiträge zum Gesamtsekundärsignal lassen sich jedoch separieren, in dem Differenzspektren sowohl an den Adsorbat- als auch Substratabsorptionskanten aufgenommen werden [1]. In einem schmalen Energiebereich von einigen 10 eV z. B. um die Adsorbat-Absorptionskante können die indirekten Beiträge als konstant angesehen werden, somit liefert der Vergleich der XSW-Messungen unter- und oberhalb der betrachteten Absorptionskante Aufschluß über den Anteil des Desorptionskanals, der durch die Photoabsorption an dieser speziellen Kante ermöglicht wird. Für den Fall, daß jedoch entweder die Oberflächenstruktur oder die vorherrschenden Desorptionsmechanismen bekannt sind, können die XSW-Messungen

ohne solche Schwierigkeiten interpretiert werden.

Für die oben erwähnten Probleme bei der Datenauswertung erhält man jedoch die Gewißheit, ein Sekundärsignal zu messen, welches eine extrem hohe Oberflächensensitivität aufweist. Bei Strukturuntersuchungen kann man sich also wegen der nur sehr kleinen Ausdringtiefe der Ionen für die meisten Systeme sicher sein, wirklich Informationen über die oberflächennächste Schicht zu erlangen, jedoch gibt es davon auch Ausnahmen [41].

9.2 Ablauf der XSW-Messungen und Gang der Auswertung

In diesem Abschnitt soll kurz auf den tatsächlichen Ablauf der XSW-Messungen und ihre Auswertung eingegangen werden. Zunächst wird eine *rocking curve* durch Verfahren der Photonenenergie aufgenommen, dies stellt nach Abschnitt 4.2 eine zur Winkeldrehung äquivalente Möglichkeit dar. Diese Reflexionskurve wird nun in mehreren Zyklen an 24 Punkten abgerastert und dabei das gewünschte Sekundärsignal (Photoelektronen oder desorbierende Ionen) registriert, bis schließlich eine hinreichende Zählstatistik erreicht ist. Die so gewonnenen Rohdaten werden anschließend mit dem Computerprogramm "swan" ((X)SW-analysis)[1] weiterverarbeitet. Nach Abziehen des jeweiligen Untergrundes des Sekundärsignals (Ionen: konstanter Untergrund durch Rauschen, Photoelektronen: konstanter und linearer Anteil durch Rauschen bzw. Sekundärelektronen und inelastisch gestreute Elektronen) können für die gemessenen Peaks Gaußverteilungen angenommen werden und deren integrale Intensitäten bestimmt werden. Somit läßt sich jedem Punkt auf der *rocking curve* eine Sekundärsignalintensität zuordnen. In den beiden letzten Auswertungsschritten werden dann die Reflektivitätskurve und die Sekundärsignalausbeute mit Hilfe des Fitprogramms "lsxsw"[2] gemäß der dynamischen Theorie an theoretische Kurvenverläufe angepaßt. Als Ergebnis erhält man letztlich die kohärente Fraktion f_c und die zugehörige kohärente Position Φ_c des Sekundärsignals (s. auch Abschn. 4.3).

9.3 XSW-Messungen bei E = 3350 eV

9.3.1 (111)-Braggreflexion

Die ersten XSW-Messungen wurden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 3350\,\mathrm{eV}$ mit Cl-1s-Photoelektronen und positiven Chlorionen als Sekundärsignal durchgeführt. Wegen des starken elektrischen Feldes, das in der Analysekammer vor allem durch den TOF-Detektor entsteht, können diese Messungen mit unterschied-

[1] Autor: Thorsten Kracht
[2] Autor: Thomas Gog

lichen Sekundärsignalen nur hintereinander, und nicht gleichzeitig, geschehen. Der Basisdruck in der Analysekammer lag dabei ungefähr bei 1×10^{-10} mbar, so daß Verunreinigungen der Proben während der Messungen ausgeschlossen werden können.

In Abbildung 9.1 sind die Reflektivität und die Sekundärsignalausbeuten für Cl-1s-Photoelektronen, Cl^+-Ionen, und – erstmalig beobachtet – Cl^{2+}-Ionen mit den angepaßten theoretischen Kurvenverläufen dargestellt. Die kohärente Fraktion $f^{111}_{Cl\text{-}1s} = 0.81$ und die kohärente Position $\Phi^{111}_{Cl\text{-}1s} = 0.78$ der Elektronenausbeute bestätigen dabei den erwarteten *on top*-Platz für Cl/Si(111)-(1×1) und damit die Ergebnisse der früheren XSW-Untersuchung [40], wodurch auf eine ordnungsgemäße Probenpräparation geschlossen werden kann (vgl. dazu Kap. 8 und Abb. 8.1). Die Ergebnisse der Ionenmessungen ($f_{Cl^+} = 0.59$, $\Phi_{Cl^+} = 1.16$, $f_{Cl^{2+}} = 0.86$, $\Phi_{Cl^{2+}} = 1.20$) scheinen dagegen im totalen Widerspruch zur Elektronenmessung zu stehen. Insbesondere der hohe Wert der kohärenten Fraktion für Cl^{2+}-Ionen von 86% weist auf einen einzelnen, stark dominierenden Anregungsplatz bei einer Position hin, die mit dem *on top*-Platz vollkommen unverträglich ist, wenn eine Anregung direkt am Ort des Chloratoms angenommen wird.[3]

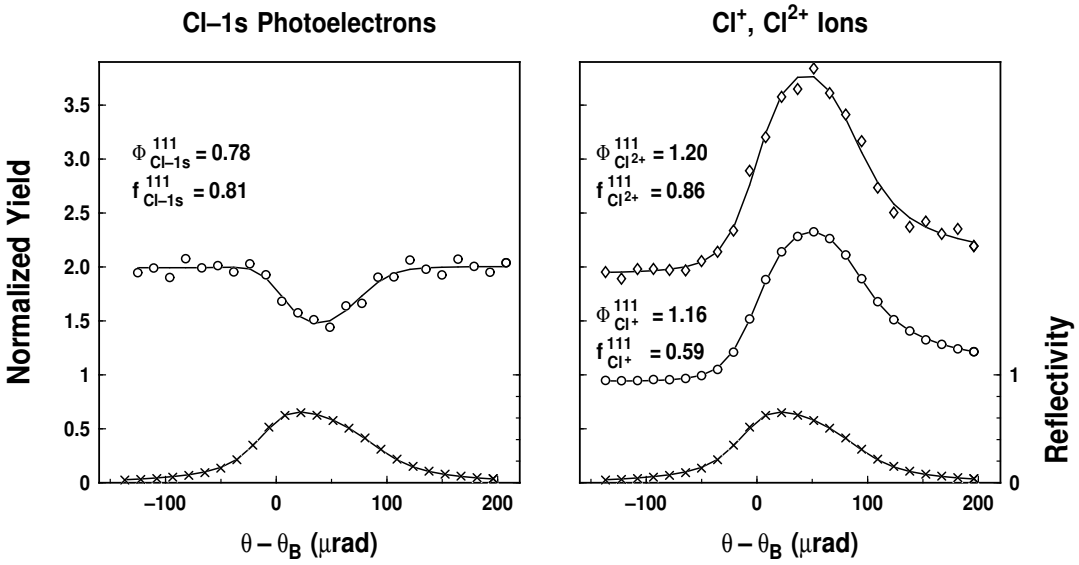


Abbildung 9.1: Reflexionskurve (×) und Sekundärsignalausbeuten in (111)-Braggreflexion bei einer Probenausheiltemperatur $T_{anneal} = 575°C$. Links sind die Cl-1s-Photoelektronenausbeute (○) und rechts zum Vergleich die Ausbeuten an Cl^+-Ionen (○) und Cl^{2+}-Ionen (◇), welche der Übersichtlichkeit halber um eine Einheit nach oben verschoben ist, dargestellt.

[3]Bei Photonenenergien, die oberhalb der Ionisationsenergie für die Elektronen der K-Schale liegen, ist die Wahrscheinlichkeit für Photoabsorption im Valenzband (z. B. im Bindungsorbital) vernachlässigbar klein.

Im folgenden soll nun erläutert werden, warum die angepaßten Parameter ohne Fehlerangaben wiedergegeben sind. Wie schon mit dem bloßen Auge erkennbar ist, ist die Übereinstimmung der Meßwerte mit den theoretisch angepaßten Kurvenverläufen hervorragend, die aus der Poisson-Statistik und der Methode der geringsten quadratischen Abweichung folgenden statistischen Fehler liegen z. B. bei ± 0.001 sowie ± 0.0003 für die kohärente Fraktion bzw. Position der Cl^+-Ionenausbeute. Bei dieser Interpretation der Daten wird jedoch die Tatsache nicht berücksichtigt, daß das untersuchte System, d. h. die vorliegende Oberflächenstruktur, gar nicht mit dieser hohen Genauigkeit definiert ist. Etwaigen systematischen Fehlern bei der Herstellung dieser Oberflächen wird also nicht Rechnung getragen, da in der vorliegenden Messung und in der gewählten Zählzeit nur derjenige Teil des Parameterraumes, der während der Messung zum Tragen kommt, wie z. B. der stochastische Prozeß der Photoabsorption oder der Streuung, variiert und daraus die für diese Prozesse geltenden statistischen Fehler bestimmt wurden. Für angemessene Fehlerangaben müßte jedoch erst an einer hinreichend großen Anzahl an Proben die gleiche Messung wiederholt werden, um über die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter, die bei der Präparation eine Rolle spielen, wie z. B. die Schwankung der Ausheiltemperatur und -dauer, mitteln zu können. In Abschnitt 9.5.4 wird auf den Einfluß der Präparation näher eingegangen, bis dahin kann die Abschätzung der unter günstigen Bedingungen erzielbaren Genauigkeit [8] von $\Delta\Phi_c \approx 0.01 d_{hkl}$ als Anhaltspunkt zur erreichten experimentellen Ortsauflösung dienen.

Zur direkten Interpretation der Ionendaten muß zunächst die Frage nach den vorherrschenden Desorptionsmechanismen geklärt werden, da nur mit dieser Kenntnis Aussagen über die atomare Struktur der Oberfläche gemacht werden können. Dazu bieten sich Messungen an der Chlor-K-Absorptionskante (2823 eV) an, welche in diesem experimentellen Aufbau zugänglich ist. Die Substratkante von Silizium (1839 eV) liegt jedoch außerhalb des zur Verfügung stehenden Energiebereichs, da sowohl das eingebaute Berylliumfenster (vgl. Kap. 7) als auch der Silizium-Doppelkristallmonochromator[4] dies verhindern. Desweiteren sind auch Messungen in einer linear unabhängigen Richtung (z. B. am [220]-Braggreflex) nötig, um eine weitere Koordinate zu erhalten und unter Umständen und Ausnutzung der Symmetrie der Oberfläche eine Triangulation durchzuführen. In jedem Fall soll zunächst von einem sogenannten *Einpositionsmodell*, d. h. nur einem einzigen vorhandenen Adsorptionsplatz, ausgegangen werden, später wird dann diese Hypothese eingehend diskutiert werden.

[4]Die niedrigste mit einem solchen Monochromator erreichbare Energie liegt für $\Theta_B \to 90°$ bei 1977 eV

9.3.2 (220)-Braggreflexion

In Abbildung 9.2 sind die XSW-Meßergebnisse für eine Probe gezeigt, die bei 585°C für 30 sec ausgeheilt worden ist. Neben den Resultaten aus der (111)-Messung, die im wesentlichen die im vorigen Abschnitt präsentierten Ergebnisse widerspiegeln, zeigt die (220)-Messung ein interessantes Bild: Demnach sind die kohärenten Positionen für beide Ionenarten mit $\Phi^{220}_{Cl^+} = 0.90$ bzw. $\Phi^{220}_{Cl^{2+}} = 0.89$ im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit dem Literaturwert [40] von $\Phi^{220}_{Cl\text{-}1s} = 0.88 \pm 0.01$ für Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal, jedoch ist insbesondere die kohärente Fraktion $f^{220}_{Cl^+} = 0.51$ für Cl^+-Ionen deutlich geringer als der vergleichbare Literaturwert von $f^{220}_{Cl\text{-}1s} = 0.83 \pm 0.02$. Die kohärenten Fraktionen der positiven Ionen bei Messung in [220]-Richtung weisen im Vergleich die gleiche Charakteristik wie diejenigen im Falle der [111]-Richtung auf, auch hier ist die kohärente Fraktion für zweifach positive Ionen deutlich höher als die für einfach positive. Daher sollten insgesamt gesehen die XSW-Messungen mit Cl^{2+}-Ionen als Sekundärsignal ein deutlicherer Indikator für den unbekannten Anregungsplatz sein.

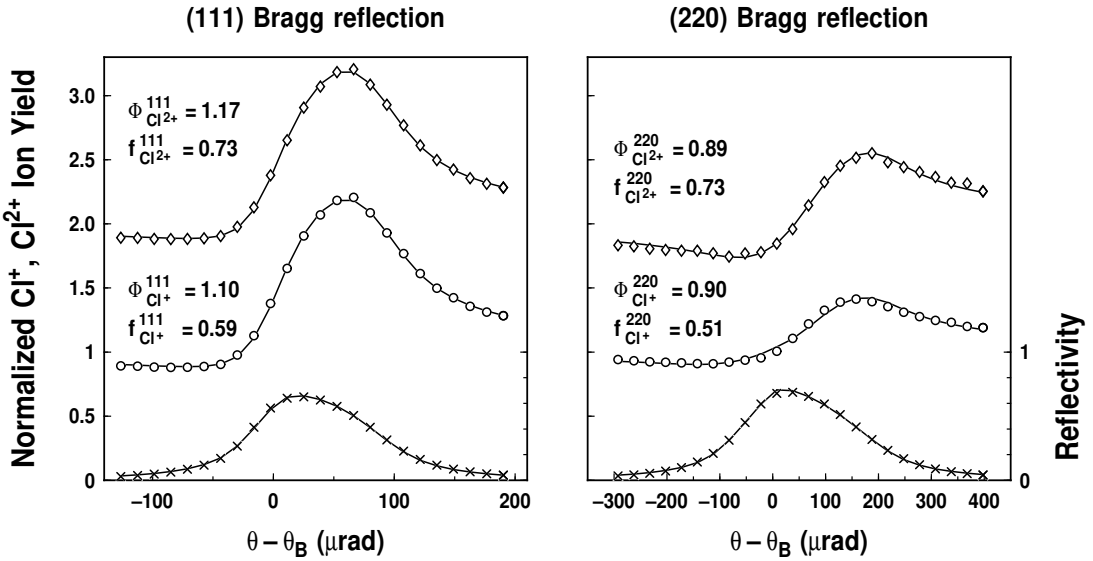


Abbildung 9.2: Reflexionskurven (×) und Sekundärsignalausbeuten für XSW-Messungen in [111]- und [220]-Richtung bei einer Ausheiltemperatur $T_{anneal} = 585°C$. Die Ausbeute an Cl^{2+}-Ionen (◇) ist der Übersichtlichkeit halber um eine Einheit gegenüber der Cl^+-Ionenausbeute (○) nach oben verschoben.

9.4 Messungen an der Chlor-K-Absorptionskante

Im folgenden werden nun die Messungen im Bereich der Chlor-1s-Kante vorgestellt. XSW-Messungen sind hierbei leider nur in (111)-Braggreflexion möglich[5].

9.4.1 Kantenhübe

Um herauszufinden, welchen Einfluß die Absorption in der Cl-1s-Schale auf die Desorptionsrate von positiven Chlorionen hat, wurden Messungen im Bereich von 2800 eV, also deutlich unterhalb der Kante (2823 eV), und 2850 eV in Schritten von jeweils einem Elektronenvolt durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 9.3 zu sehen. Daraus geht hervor, daß der Anstieg der Desorptionsraten für beide Spezies beträchtlich ist und der oberhalb der Cl-K-Kante dominierende Desorptionsmechanismus über Photoabsorption in der Cl-1s-Schale ausgelöst wird. Um quantitative Aussagen machen zu können, wird im folgenden der sogenannte Kantenhub mit η bezeichnet, er sei auf folgende Weise definiert:

$$\eta(\mathrm{Cl}^{x+}) = \frac{\nu_{upper}^{Cl^{x+}}}{\nu_{lower}^{Cl^{x+}}} \qquad \text{mit} \qquad x = \{1, 2\}. \tag{9.1}$$

Hierbei sind mit $\nu_{upper}^{Cl^{x+}}$ bzw. $\nu_{lower}^{Cl^{x+}}$ die gemittelten Desorptionsraten (Zählraten) ober- bzw. unterhalb der Absorptionskante benannt. Problematisch ist die Berechnung des Kantenhubs nach dieser Definition insofern, als die Spektren im Bereich der Kante (N)EXAFS-Oszillationen[6] aufweisen, die in diesem Zusammenhang eher störend wirken und die Abschätzung der mittleren Desorptionsraten erschweren. Um trotzdem brauchbare und konsistente Werte für die späteren Rechnungen zu erhalten, werden im folgenden Mittelwerte über die Plateaus von 2800–2815 eV bzw. 2845–2850 eV (oder 2860 eV, je nach Datensatz) verwendet. Damit erhält man aus Gleichung (9.1) folgende Werte:

$$\eta(\mathrm{Cl}^{+}) = 3.2 \pm 0.1 \qquad \text{und} \qquad \eta(\mathrm{Cl}^{2+}) = 7.1 \pm 0.5\,. \tag{9.2}$$

Die Fehlerangaben resultieren dabei aus dem Vergleich verschiedener Datensätze für die Kantenhübe. Für die Verhältnisse der Zählraten für die beiden Ionenarten erhält man unter- und oberhalb der Absorptionskante folgende Werte:

$$\frac{\nu_{lower}^{Cl^{+}}}{\nu_{lower}^{Cl^{2+}}} \approx 147.8 \qquad \text{und} \qquad \frac{\nu_{upper}^{Cl^{+}}}{\nu_{upper}^{Cl^{2+}}} \approx 65.8\,. \tag{9.3}$$

Insbesondere zeigen also die zweifach positiven Chlorionen einen starken Anstieg, daher sollten die XSW-Ergebnisse mit Cl^{2+}-Ionen als Sekundärsignal deutliche und direkte Informationen über den Chlor-Adsorptionsplatz liefern.

[5] In (220)-Braggreflexion beträgt die "Abschneideenergie" für $\Theta_B \to 90°$ ca. 3229 eV

[6] Auf ihre Bedeutung hinsichtlich der Adsorbatstruktur wird in Abschnitt 9.5.3 auf Seite 82 näher eingegangen.

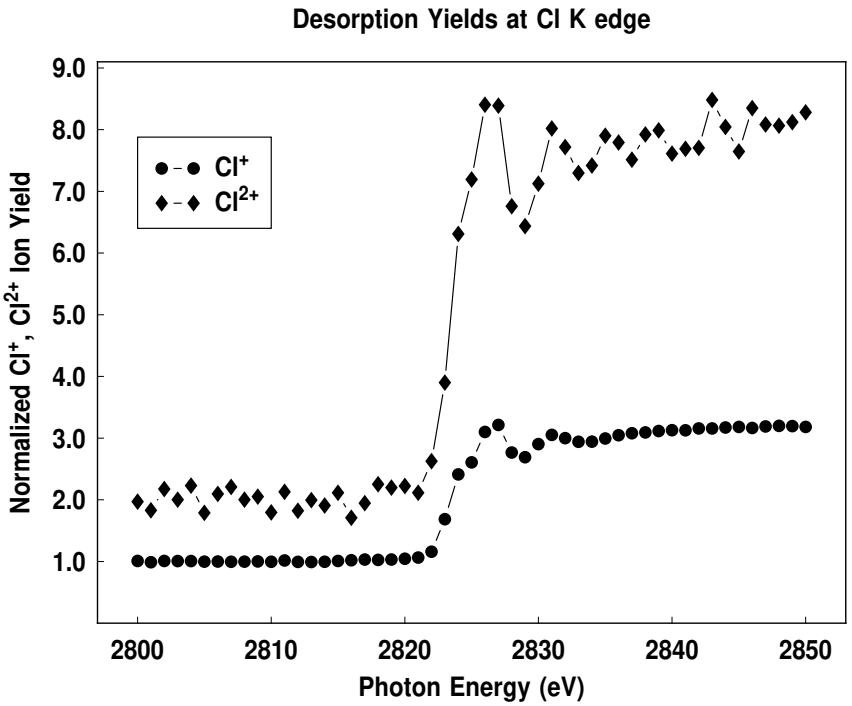


Abbildung 9.3: Ausbeute an Cl^+-Ionen (○) und Cl^{2+}-Ionen (◇) als Funktion der Photonenenergie beim Überfahren der Chlor-K-Absorptionskante. Die Spektren sind auf einen Wert von Eins unterhalb der Kante normiert. Der Übersichtlichkeit halber ist die Cl^{2+}-Ausbeute um eine Einheit nach oben verschoben. Die Probe wurde zuvor bei $T_{anneal} = 585°C$ ausgeheilt.

Um die atomaren Desorptionsquerschnitte für beide Spezies zu bestimmen, wird zunächst der Zusammenhang zwischen der Zählrate $\nu^{Cl^{x+}}$ und dem atomaren Desorptionsquerschnitt $\sigma_{Cl^{x+}}$ wiedergegeben (vgl. dazu auch Gleichung (A.2)):

$$\nu^{Cl^{x+}} = \sigma_{Cl^{x+}} \, \|\vec{j}\| \, S \, \Theta^{Cl} \tag{9.4}$$

Hier bezeichnet $\vec{j}$ die Flußdichte (i. a. vektoriell) der einfallenden Photonen, $S = 1\,\mathrm{cm}^2$ die beleuchtete Fläche (Probenoberfläche) und Θ^{Cl} die Chlor-Bedeckung (Anzahl der Chloratome pro Fläche). Diese Gleichung kann auch als Definition des atomaren Desorptionsquerschnitts interpretiert werden.

Da die Photonenflußdichte $\vec{j}$ unter den experimentellen Gegebenheiten nicht bestimmt werden konnte, wurde eine theoretische Abschätzung für den aktuellen Aufbau der Strahlführung BW1 (s. dazu auch [76]) durchgeführt. Daraus ergibt sich unter idealen Bedingungen bei einer Photonenenergie von 3.35 keV eine Flußdichte von $\|\vec{j}\| \approx 2 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$. Unter realen Bedingungen, wie z. B. nicht perfekten Monochromatorkristallen, ist jedoch eher eine Photonenflußdichte in der Größenordnung von $\|\vec{j}\| \sim 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ zu erwarten. Aus diesen Überlegun-

gen ergibt sich eine Abschätzung des zugehörigen Fehlers zu etwa einer halben Größenordnung.

Setzt man für die Bedeckung den Wert von $\Theta^{Cl} = 7.83 \times 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$ ein, so ergeben sich aus Gleichung (9.4) unter Annahme einer realen Flußdichte $\|\vec{j}\| \sim 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ nun die folgenden Desorptionsquerschnitte, die mit Unsicherheiten von jeweils etwa einer halben Größenordnung behaftet sind:

$$\sigma_{Cl^+} \sim 2.3 \times 10^{-21}\,\mathrm{cm}^2 \quad \text{und} \quad \sigma_{Cl^{2+}} \sim 3.5 \times 10^{-23}\,\mathrm{cm}^2. \tag{9.5}$$

Damit stimmt der ermittelte Wert für den atomaren Desorptionsquerschnitt von Cl^+-Ionen σ_{Cl^+} mit demjenigen für die Cl^+-Desorption von dem System 0.2 ML CsCl/Si(111)-(7×7), welcher in [1] mit $3 \times 10^{-21}\,\mathrm{cm}^2$ beziffert wird, überein[7].

Das Fazit der obigen Auswertung der Kantenhübe ist demnach, daß beim Überfahren der Chlor-K-Absorptionskante ein weiterer Desorptionskanal geöffnet wird, der eindeutig durch Photoabsorption im Chlor-1s-Niveau ausgelöst wird. Zudem ist dieser so dominierend, daß die Desorptionsraten für beide Spezies sprunghaft ansteigen (Cl^+: Faktor $\sim$ 3, Cl^{2+}: Faktor $\sim$ 7). Wie der zugehörige Desorptionsmechanismus genau abläuft, d. h. welche weiteren elektronischen Übergänge und Niveaus daran im einzelnen beteiligt sind, kann jedoch aus diesen Daten nicht ermittelt werden.

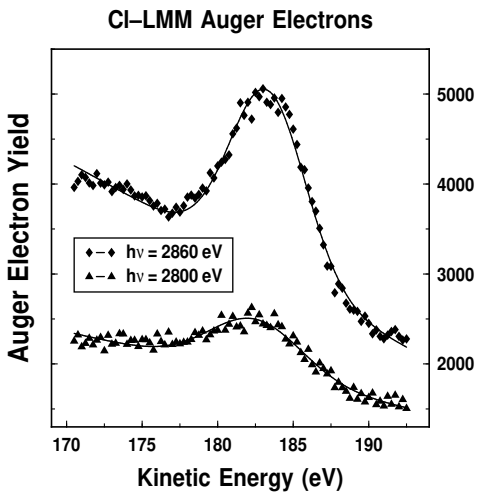


Abbildung 9.4: Augerelektronenspektren (Meßdaten und Anpassung) für Cl-LMM-Zerfälle (rechts) bei einfallenden Photonenenergien von 2800 bzw. 2860 eV.

Um dennoch weitere Kenntnisse über den dominierenden Desorptionsprozeß zu erlangen, wurden unter- und oberhalb der Chlor-K-Kante auch die Zählraten für Cl-LMM-Augerelektronen aufgenommen, die entsprechenden XPS-Spektren sind in Abbildung 9.4 wiedergegeben. Die energetische Lage der Augerlinien stimmt überein mit den früheren Untersuchungen am gleichen System, in welcher die Verschiebung der Linie von ca. 181 eV (Literaturwert [77]) zu ca. 183 eV auf die höhere Elektronegativität von Chlor im Vergleich zu Silizium zurückgeführt wird [40]. Die quantitative Auswertung liefert einen Kantenhub für Cl-LMM-Augerelektronen $\eta(Cl\text{-}LMM)$ von

$$\eta(Cl\text{-}LMM) \equiv \frac{\nu_{upper}^{Cl\text{-}LMM}}{\nu_{lower}^{Cl\text{-}LMM}} \approx 2.7\,. \tag{9.6}$$

Damit liegen die Zahlenwerte für die Kantenhübe $\eta(Cl^+)$ und $\eta(Cl\text{-}LMM)$ dicht beieinander. Die Ähnlichkeit dieser Kantenhübe legt damit die Vermutung nahe, daß Auger-Kaskaden im Elektronenverband des angeregten Chloratoms

[7] Für die Cl^{2+}-Desorption existieren, wie oben schon erwähnt, in der Literatur keine Vergleichswerte. Allerdings liegt der hier ermittelte Wirkungsquerschnitt deutlich höher als derjenige für die H^+-Desorption von dem System Ge/Si(111):H ($1 \times 10^{-24}\,\mathrm{cm}^2$), welches ebenfalls mit der Kombination aus XSW und XPSD untersucht werden konnte [8].

einen wesentlichen Teil des vorherrschenden Desorptionsmechanismus darstellen: Geht man davon aus, daß die Cl^+-Desorption unterhalb der Cl-K-Kante fast ausschließlich[8] durch Erzeugung von Löchern in der Cl-L-Schale – hierfür ist die LMM-Auger-Ausbeute ein Maß – bewirkt wird, so reicht der beobachtete Anstieg der L-Loch-Erzeugung beim Überfahren der Cl-K-Kante, der hauptsächlich durch KLL-Augerzerfälle vonstatten geht, aus, um den beobachteten Cl^+-Ionen-Kantenhub zu erklären. Solche Augerkaskaden können auch den notwendigen Ladungstransfer und damit die Tatsache erklären, daß letztlich positive Chlorionen als Desorptionsprodukte beobachtet werden können.

An dieser Stelle gibt es genügend Freiraum für Überlegungen, wie denn nun mögliche Desorptionsprozesse für Cl^+-Ionen und Cl^{2+}-Ionen[9] ablaufen könnten: In der Mehrzahl der Fälle erfolgt zunächst eine Anregung eines $|1h\rangle$-Zustandes im 1s-Niveau. Dieser Lochzustand kann nun durch einen KLL-Augerprozeß zerfallen und damit zu einer Entstehung eines korrelierten $|2h\rangle$-Zustandes führen. Unter Umständen ist nun die Lebensdauer dieses korrelierten Zustandes soweit erhöht, daß Desorptionsvorgänge initiiert werden können. Da die Si–Cl-Bindung sowohl einen kovalenten Anteil, als auch aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten einen ionischen Anteil aufweist, könnte dieser Doppellochzustand nun je nach Betrachtungsweise in einer Desorption von Cl^+- oder Cl^{2+}-Ionen gemäß dem KF-Modell resultieren. Nimmt man eine vollkommen ionische Bindung an, so wäre zur Emission von Cl^{2+}-Ionen noch ein weiterer Augerzerfall nötig. Dieser eben beschriebene Vorgang ist jedoch nur ein mögliches Szenario, da z. B. auch elektronische Übergänge mit Emission von Fluoreszenzstrahlung auftreten können, welche im Gegensatz zu Augerzerfällen ohne Ladungstransfer stattfinden. Jedoch sind diese Strahlungsübergänge im Vergleich zu den konkurrierenden Augerzerfällen bei Chlor um ca. eine Größenordnung unwahrscheinlicher [78].

Desweiteren sind ebenfalls Mechanismen denkbar, die nicht auf der Umkehrung des Madelungpotentials, wie im vorigen Absatz in Analogie zum KF-Modell angenommen wurde, basieren. So ist es z. B. im Falle einer kovalenten Si–Cl-Bindung denkbar, daß verschiedene Augerprozesse stattfinden, die von möglichen Rekombinationen einiger Lochzustände mit Elektronen aus dem Valenzband begleitet werden. Bei diesen Rekombinationen kann es nun auch dazu kommen, daß die Bindungselektronen an diesen Relaxationsvorgängen teilnehmen und somit die kovalente Bindung aufgebrochen wird. Das resultierende repulsive Potential zwischen dem Chlorion und dem benachbarten Siliziumatom kann daraufhin die Desorption von Cl^+- oder auch Cl^{2+}-Ionen begünstigen bzw. ermöglichen.

Im Falle der Cl^{2+}-Desorption ist jedoch die alleinige Zunahme der Erzeugung von Lochzuständen in der L-Schale nicht ausreichend, um den beobachteten Kan-

[8] Über den quantitativen Anteil an XESD-Prozessen unterhalb der Cl-K-Kante kann an dieser Stelle keine verläßliche Aussage getroffen werden.

[9] Zwar bezog sich die vorherige Argumentation im wesentlichen auf Cl^+-Ionen, jedoch tragen etwaige Mechanismen, die ohne Auger-Kaskaden in der Emission von zweifach positiv geladenen Ionen resultieren, im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zum gemessenen Signal bei.

tenhub von ungefähr 7 zu erklären, auf diese Weise ließe sich nur ein Anstieg der Desorptionsrate von Cl^{2+}-Ionen in ähnlichem Umfang wie für Cl^{+}-Ionen begründen. Daher müssen noch zusätzliche Effekte eine Rolle spielen, die nur bei Erzeugung von Lochzuständen in der K-Schale auftreten können. Dies könnten *shakeup events* mit einer starken Anregung von lokalisierten, Exzitonen-artigen Elektron-Loch-Paaren sein, die eine hinreichend große Lebensdauer aufweisen, um die Cl^{2+}-Desorption zu induzieren [73].

Welche Elemente der hier beispielhaft angedeuteten Mechanismen nun eine wirkliche und wichtige Rolle spielen, müßte sich durch theoretische Berechnungen der jeweiligen Übergangsmatrixelemente zeigen lassen. Diese sind jedoch nur schwer zugänglich, da man es mit einem ausgesprochen schwierigen Vielteilchenproblem zu tun hat, welches bis heute noch nicht hinreichend gelöst worden ist.

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß sich hinter dem dominierenden Desorptionsmechanismus für Cl^{+}-Ionen oberhalb der Chlor-K-Absorptionskante höchstwahrscheinlich ein Auger-stimulierter Prozeß verbirgt, der durch einen *intra*-atomaren Augerzerfall im Chloratom nach Photoabsorption in der Cl-1s-Schale induziert wird. Dieses Resultat ist konsistent mit den Ergebnissen von McGrath et al. [72] (vgl. Abschn. 8.1.2). Unterhalb der Chlor-K-Kante schlugen Purdie et al. [57] als Resultat von Messungen an der Substrat-Absorptionskante einen XESD-Prozeß als dominanten Desorptionsmechanismus vor. Für XSW-Messungen mit Ionen als Sekundärsignal würde das bedeuten, daß man kohärente Positionen nahe bei $\Phi_c^{bulk\text{-}Si} = 1.0$ und kohärente Fraktionen in der Nähe von $f_c^{bulk\text{-}Si} = 1/\sqrt{2}$ erwarten würde. Da die Meßergebnisse für die kohärente Fraktion und Position direkt oberhalb der Chlor-K-Kante bei $h\nu = 2860\,\mathrm{eV}$ sehr ähnlich denen der XSW-Messungen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 3350\,\mathrm{eV}$ sein sollten, müßte demnach beim Vergleich der XSW-Spektren unter- und oberhalb der Chlor-K-Kante eine Verschiebung in der kohärenten Position zu beobachten sein; dies soll im nächsten Abschnitt untersucht werden.

9.4.2 XSW

Zur quantitativen Analyse der im vorigen Abschnitt aufgestellten Überlegungen wurden auch XSW-Messungen, deren Ergebnisse in Abbildung 9.5 visualisiert sind, an der Adsorbat-Absorptionskante durchgeführt. Tatsächlich zeigt ein Vergleich der zugehörigen kohärenten Positionen unter- und oberhalb der Kante, daß für beide Spezies eine signifikante Verschiebung von $\Delta\Phi_c = 0.13$ erkennbar ist. Unterschiedliche Resultate liefert die Gegenüberstellung der kohärenten Fraktionen: Während sich diese im Rahmen der Meßgenauigkeit für Cl^{+}-Ionen kaum ändert, gilt dies für die zweifach positiven Ionen nicht; hier ist ein Unterschied von $\Delta f_c = 0.30$ zu verzeichnen, und die kohärente Fraktion springt auf einen Wert von $f_{Cl^{2+}} = 0.81$. Damit muß der für Cl^{2+}-Ionen vorherrschende Desorptionsmechanismus unterhalb der Absorptionskante ein anderer sein als oberhalb der Kante.

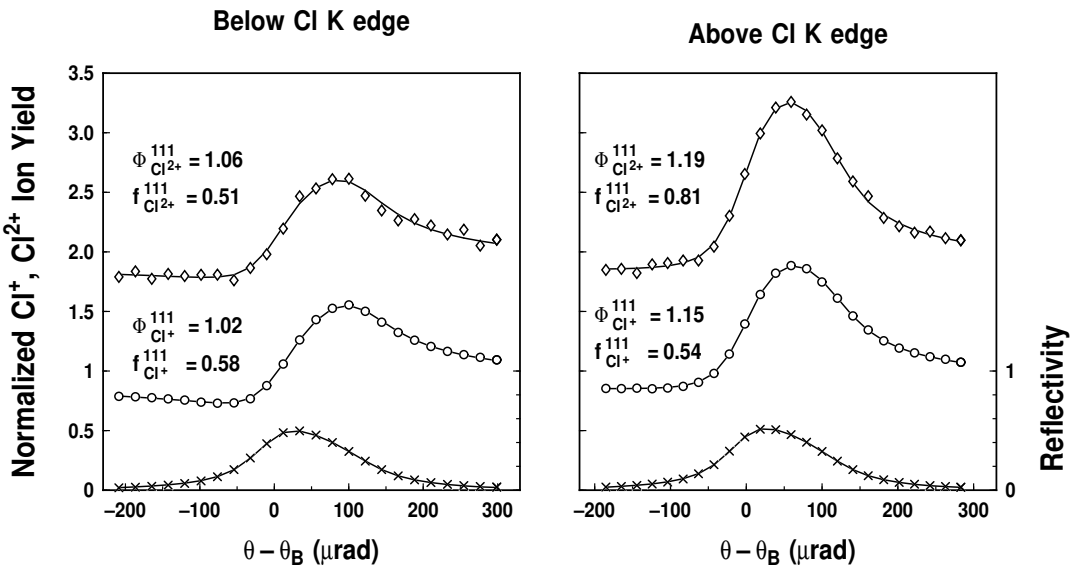


Abbildung 9.5: Reflexionskurven ($\times$) und Sekundärsignalausbeuten für XSW-Messungen in [111]-Richtung unter- und oberhalb der Cl-K-Kante (2800 eV bzw. 2860 eV). Die Ausheiltemperatur betrug $T_{anneal} = 575°C$. Die Ausbeute an Cl^{2+}-Ionen ($\diamondsuit$) ist der Übersichtlichkeit halber um eine Einheit gegenüber der Cl^{+}-Ionenausbeute ($\circ$) nach oben verschoben.

Eine bislang offene Frage war, wie die XSW-Ergebnisse mit positiven Chlorionen als Sekundärsignal mit dem bisher angenommenen Strukturmodell für Cl/-Si(111)-(1×1) zu vereinbaren sind. Die obigen Untersuchungen zeigen deutlich, daß durch die Möglichkeit der Absorption in der Cl-1s-Schale ein zusätzlicher, sogar dominierender Desorptionskanal geöffnet wird; diese Aussage wird durch den großen Kantenhub insbesondere für Cl^{2+}-Ionen untermauert. Der starke Kantenhub zeigt, daß der Ort der desorptionswirksamen Anregung direkt beim Chloratom liegt. Da dieser Ort aufgrund der XSW-Messungen nicht mit dem *on top*-Platz übereinstimmen kann, muß in den *XSW-Messungen mit Ionen als Sekundärsignal* noch zusätzliche bzw. *komplementäre strukturelle Information* im Vergleich zu den Messungen mit Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal enthalten sein. Dieser Sachverhalt ist zwar in einem Einpositionsmodell unmöglich, wohl aber in einem Zwei- oder allgemeiner *Mehrpositionsmodell*, wie im folgenden dargelegt werden soll.

Unter der Annahme zweier nicht-äquivalenter Adsorptionsplätze (*Zweipositionsmodell*), die mit A und B bezeichnet werden sollen, ist die gemessene Fourierkomponente A_{exp} das gewichtete Mittel der beiden Fourierkomponenten der beiden Adsorptionsplätze:

$$A_{exp} \equiv f_{exp} \exp(2\pi i \Phi_{exp}) = \gamma f_A \exp(2\pi i \Phi_A) + (1-\gamma) f_B \exp(2\pi i \Phi_B), \qquad (9.7)$$

wobei durch den allgemeinen Parameter $\gamma \in [0,1]$ die Gewichtung berücksichtigt wird, so würde z. B. ein Wert von $\gamma = 0.5$ bedeuten, daß beide Adsorptionsplätze gleich stark zum gemessenen Sekundärsignal beitragen.

Im Falle von Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal wird in wohl sehr guter Näherung davon ausgegangen, daß sowohl die atomare Photoabsorptionswahrscheinlichkeit, als auch die Detektionswahrscheinlichkeit für beide Bindungsplätze gleich sind[10]. Demnach würde unter diesen Umständen γ den Anteil des Adsorptionsplatzes A an der gesamten Chlorbedeckung widerspiegeln und folglich $1-\gamma$ den verbleibenden Anteil des zweiten Adsorptionsplatzes B. Mit der Substitution $\delta \equiv \gamma/(1-\gamma)$ mit dem Wertebereich $\delta \in [0,\infty[$ läßt sich Gleichung (9.7) auch folgendermaßen schreiben:

$$A_{exp} = \frac{1}{1+\delta}\left(\delta f_A \exp(2\pi i \Phi_A) + f_B \exp(2\pi i \Phi_B)\right). \tag{9.8}$$

Diese Parametrisierung hat den Vorteil, daß δ nun das Verhältnis $(A:B)$ der einzelnen Beiträge zum Gesamtsignal ausdrückt. Im Falle der Photoelektronen entspricht also dieser Gewichtungsparameter dem Bedeckungsverhältnis α_Θ der Plätze A und B, d. h. für δ wird nun $\alpha_\Theta \equiv \Theta_A/\Theta_B$ eingesetzt.

Bei der Wahl von Chlorionen als Sekundärsignal muß die Gewichtung nicht nur nach den unterschiedlichen Bedeckungen, sondern auch den unter Umständen unterschiedlichen adsorptionsplatzspezifischen Desorptionsquerschnitten geschehen. Somit geht bei ausschließlicher Berücksichtigung der stimulierten Desorption durch Photoabsorption in der K-Schale dieser Gewichtungsparameter in das Verhältnis α_K der Desorptionsraten, die von den einzelnen Adsorptionsplätzen herrühren, über, d. h. δ wird ersetzt durch

$$\alpha_K \equiv \frac{\nu_K^A}{\nu_K^B} = \alpha_\Theta\, \alpha_\sigma. \tag{9.9}$$

Der rechte Teil der obigen Gleichung stellt den Zusammenhang mit dem Verhältnis der atomaren Desorptionsquerschnitte $\alpha_\sigma \equiv \sigma_K^A/\sigma_K^B$ bei K-stimulierter Desorption her (vgl. dazu Gl. (9.4) sowie die Gln. (A.9) bzw. (A.10)).

Analog zu den bisherigen Überlegungen kann der obige Ansatz noch um die Berücksichtigung der direkten Desorptionsprozesse durch Photoabsorption in der L- bzw. M-Schale erweitert werden. Zusätzlich darf – insbesondere bei der späteren Modellierung der Cl^+-Ionendesorption – neben dem Beitrag durch direkte PSD am Chlorplatz auch eine Beimischung von indirekten Desorptionsmechanismen (Nächstnachbar-PSD, XESD) nicht außer acht gelassen werden, so daß das

[10] Dies gilt i. a. jedoch nicht, wenn der eine Bindungsplatz in der äußersten Schicht angesiedelt ist und der andere einen *subsurface site* einnimmt oder sogar in einer tieferen Schicht liegt. Experimentelle Evidenzen für derartige Plätze gibt es für Cl/Si(111) in der Literatur jedoch nicht, da Chlor im Gegensatz zu Fluor, dem Halogen mit dem kleinsten Atomradius, wegen seiner Größe eine hohe Energiebarriere von ca. 13 eV überwinden müßte, um durch das äußerste Silizium-Bilayer in den Kristall eindringen zu können [54].

gemessene Desorptionssignal als Überlagerung dieser einzelnen Beiträge dargestellt wird.

Aus dieser Argumentation ist klar ersichtlich, daß die XSW-Messungen mit Chlorionen als Sekundärsignal vollkommen unterschiedliche gemessene kohärente Fraktionen f_{exp} und Positionen Φ_{exp} liefern können, sofern es neben dem Majoritätsplatz (*on top*-Platz), der bei Wahl der Photoelektronen deutlich zum Vorschein kommt, einen weiteren Adsorptionsplatz gibt, der aufgrund eines viel größeren Desorptionsquerschnitts und trotz des wesentlich geringeren Anteils an der Gesamtbedeckung das Desorptionssignal dominieren kann. In solch einem Fall stellen die Daten aus den XSW-Messungen mit den unterschiedlichen Sekundärsignalen tatsächlich komplementäre strukturelle Informationen über das Adsorbatsystem dar.

Im Anschluß soll nun versucht werden, aus diesen Kantenmessungen quantitative Informationen über den zusätzlichen Adsorptionsplatz und die vorliegenden stimulierten Desorptionsprozesse zu gewinnen. Dabei können aus diesen Messungen an der Absorptionskante in struktureller Hinsicht Kenntnisse über die z-Koordinaten[11] der Adsorptionsplätze und ihr Bedeckungsverhältnis erhalten werden, desweiteren wird die genaue Analyse auch Auskunft über die Anteile der einzelnen Desorptionskanäle am Gesamtdesorptionsquerschnitt für Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen geben.

Im folgenden Modell, welches etwas ausführlicher in Anhang A beschrieben ist, werden folgende Meßgrößen berücksichtigt: die Fourierkomponenten der Adsorbatverteilungsfunktion aus den XSW-Messungen mit Ionen unter- und oberhalb der Kante in [111]-Richtung (A_{lower} bzw. A_{upper}), die Kantenhübe für Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen und die entsprechende Fourierkomponente aus der XSW-Messung in [111]-Richtung mit Photoelektronen als Sekundärsignal ($A_{Cl\text{-}1s}$). Das Modell basiert auf folgenden fundamentalen physikalischen Annahmen: Es gebe genau zwei in [111]-Richtung nichtäquivalente Adsorptionsplätze, also zwei verschiedene kohärente Positionen für Cl/Si(111), welche beide gemäß Gleichung (9.8) durch eine entsprechende Gewichtung, die im folgenden quantitativ bestimmt werden soll, zum jeweiligen gemessenen Sekundärsignal beitragen. Beiträge durch die Atomschwingungen, die durch den Debye-Waller-Faktor in der kohärenten Fraktion enthalten

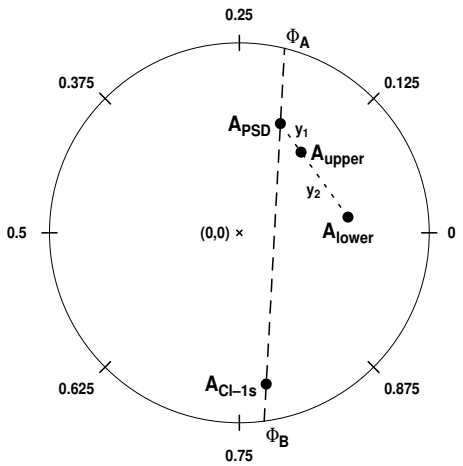


Abbildung 9.6: Visualisierung der Zusammenhänge für die Kantenmessungen mit Cl^+-Ionen im Einheitskreis (Spezialfall: $c = 0$) in der Gaußschen Zahlenebene (f_c und Φ_c entsprechen der Polardarstellung einer Fourierkomponente $A = f_c \exp(2\pi i \Phi_c)$.) Weitere Erläuterungen zum Modell siehe Text.

[11] Festlegung des Koordinatensystems: $\hat{x} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$, $\hat{y} \parallel [\bar{1}10]$ und $\hat{z} \parallel [111]$

sind, werden vernachlässigt. Allerdings wird ein möglicher inkohärenter, d. h. ungeordneter, Anteil an Chloratomen durch einen freien Parameter c berücksichtigt. Dieser kann aus den verwendeten Daten weder berechnet noch durch Anpassungsverfahren ermittelt werden (s. weiter unten bzw. Anhang A). Jedoch können zu einer geeigneten Wahl von c die entsprechenden übrigen berechenbaren Parameter des Modells analytisch bestimmt werden. Eine Einbeziehung der [220]-Daten ist in diesem Zusammenhang leider nicht möglich, da in dieser Richtung, wie bereits erwähnt, keine Differenzspektren an der Chlor-K-Absorptionskante aufgenommen werden können. Bei der Interpretation der sich aus dem Desorptionsmodell ergebenden Folgerungen für die Struktur werden die XSW-Messungen in (220)-Braggreflexion jedoch eine wesentliche Rolle spielen.

In der obigen Abbildung 9.6 ist ein wesentlicher Teil der relevanten Gleichungen, die in Anhang A hergeleitet werden, anschaulich dargestellt. Die Punkte A_{upper}, A_{lower} und $A_{Cl\text{-}1s}$ sind die gemessenen Werte, während A_{PSD} diejenige Fourierkomponente bezeichnet, die man bei alleinigem Auftreten von direkten Desorptionsmechanismen oberhalb der Chlor-K-Kante bei gleichem Bedeckungsverhältnis der beiden Adsorptionsplätze messen würde (vgl. dazu Gl. (A.6)). Das Verhältnis der Längen y_1 und y_2 auf der gepunkteten Linie gibt dabei den Kantenhub an (vgl. dazu Gl. (A.11)):

$$\eta = \frac{y_1 + y_2}{y_1} = \frac{|A_{lower} - A_{PSD}|}{|A_{upper} - A_{PSD}|}. \tag{9.10}$$

Die gestrichelte Linie wird durch die beiden Punkte A_{PSD} und $A_{Cl\text{-}1s}$ definiert, auf ihr müssen alle möglichen Mischungen der einzelnen Fourierkomponenten der beiden Adsorptionsplätze liegen. Damit visualisiert diese Linie nur den allgemeinen Zusammenhang aus Gleichung (9.7) bzw. (9.8) bei beliebigem γ bzw. δ. Somit stellen ihre Schnittpunkte mit dem Einheitskreis die beiden Extremfälle dar, daß nur einer der beiden Adsorptionsplätze zum gemessenen Sekundärsignal beiträgt, daher sind durch eben diese Schnittpunkte die gesuchten kohärenten Positionen gegeben. Im Falle eines nicht-verschwindenden inkohärenten Anteils $0 \leq c \leq 1 - f_c^{max}$ "schrumpft" dieser Einheitskreis auf einen Radius von $1 - c$. Somit taucht der inkohärente Anteil als zusätzliche Bedingung bzw. Einschränkung auf; weil jedoch zu jedem (physikalisch sinnvollen) c ein optimales Lösungstupel aus den übrigen Parametern existiert, kann der ungeordnete Anteil nicht angepaßt oder berechnet werden. Eine analytische Berechnung dieser Schnittpunkte findet sich ebenfalls in Anhang A. Ähnlich zum Kantenhub lassen sich so auch die folgenden Längenverhältnisse interpretieren (vgl. dazu Gl. (A.8)):

$$\alpha_\Theta = \frac{|\exp(2\pi i \Phi_B) - A_{Cl\text{-}1s}|}{|\exp(2\pi i \Phi_A) - A_{Cl\text{-}1s}|}. \tag{9.11}$$

Ebenso ergibt sich auf diese Weise das Verhältnis der Desorptionsraten bei K-

Schalen-Anregung (vgl. dazu Gl. (A.9)):

$$\alpha_K = \frac{|\exp(2\pi i \Phi_B) - A_{PSD}|}{|\exp(2\pi i \Phi_A) - A_{PSD}|}. \tag{9.12}$$

Der Anteil an K-stimulierter Desorption λ_K läßt sich ebenfalls aus der Abbildung ablesen (vgl. dazu Gl. (A.12)):

$$\lambda_K = \frac{y_2}{y_1 + y_2} = \frac{|A_{lower} - A_{upper}|}{|A_{lower} - A_{PSD}|}. \tag{9.13}$$

Diese Beziehung ist mit der obigen geometrischen Interpretation des Kantenhubes konsistent: Für den Spezialfall $A_{upper} = A_{PSD}$ folgt daraus sofort $\lambda_K = 1$ und $\eta \to \infty$.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 9.1 für zwei verschiedene Proben gezeigt. In dieser Auflistung bezeichnet der Index A den "neuen" Adsorptionsplatz und B den bekannten *on top*-Platz. Die Anteile an K(L)-Schalen-stimulierter Desorption und der indirekten Prozesse sind λ_K (λ_L) bzw. λ_{ind}, wobei eventuelle direkte PSD-Prozesse durch M-Schalen-Anregung ebenfalls in λ_L enthalten sind. Es muß jedoch betont werden, daß λ_L und λ_{ind} nur unter weiteren physikalischen Annahmen berechenbar sind.

Eine wesentliche Annahme hierbei ist, daß die Verhältnisse aus den K- bzw. L-Schalen-Desorptionsquerschnitten α_K bzw. α_L als gleich groß angenommen werden, d. h. $\alpha_K = \alpha_L$; eine mögliche Rechtfertigung findet sich in Anhang A. Der

Spezies	c[%]	Φ_A^{111}	Φ_B^{111}	α_K	α_σ	α_Θ	λ_K[%]	λ_L[%]	λ_{ind}[%]
Cl^+ (#1)	0	0.21	0.77	3.96	35.91	0.11	69.4	6.1 (?)	24.5 (?)
Cl^+ (#2)	0	0.23	0.77	4.72	43.65	0.11	69.4	6.5 (?)	24.1 (?)
Cl^{2+} (#1)	0	0.21	0.77	15.06	135.8	0.11	86.7	3.7 (?)	9.6 (?)
Cl^{2+} (#2)	0	0.22	0.77	45.87	421.9	0.11	86.7	4.6 (?)	8.7 (?)
Cl^+ (#1)	5	0.21	0.77	4.39	52.36	0.08			
Cl^{2+} (#1)	5	0.21	0.77	25.16	298.3	0.08			
Cl^+ (#1)	10	0.21	0.77	4.98	89.21	0.06			
Cl^{2+} (#1)	10	0.20	0.77	87.18	1551	0.06			
Cl^+ (#1)	15	0.21	0.78	5.82	223.8	0.03			
Cl^{2+} (#1)	15	0.20	0.77	—	—	0.03			

Tabelle 9.1: Ergebnisse der quantitativen Analyse der Kantenmessungen. Für den Fall totaler Ordnung der beiden Adsorptionsplätze ($c = 0$) ist ein Vergleich zwischen zwei Proben (#1 und #2) präsentiert, die bei $T_{anneal} = 575$°C (1. Probe) bzw. 570°C ausgeheilt worden sind. Desweiteren sind noch die entsprechenden Resultate für inkohärente Anteile von 5%, 10% und 15% angegeben, wobei jedoch die Anteile der jeweiligen Desorptionsmechanismen konstant bleiben und daher nicht wiederholt aufgeführt sind. Zu den Bezeichnungen und zur Interpretation siehe Text.

zweite grundlegende Punkt ist die Behandlung der möglichen indirekten Prozesse. Basierend auf oben erwähnten Ergebnissen von Purdie et al. wird zumindest im Falle der Cl^+-Desorption ein unterhalb der Chlor-K-Kante dominierender XESD-Mechanismus zugrunde gelegt, daher werden die Werte einer Volumen-Silizium-Anregung für die kohärente Position und Fraktion benutzt: $f_{ind}^{111} = 1/\sqrt{2}$ und $\Phi_{ind}^{111} = 1$. Für Cl^{2+}-Desorption stellt dies allerdings nur eine Arbeitshypothese, die später noch genauer hinterfragt werden muß, dar, weil es für diese Messungen keine vergleichbaren Literaturwerte gibt.

Zunächst fällt auf, daß die PSD-Messungen mit beiden Spezies konsistente Ergebnisse bezüglich der kohärenten Position des Adsorptionsplatzes A liefern, sie beträgt ungefähr $\Phi_A^{111} \approx 0.21$. Ebenso wird der *on top*-Platz, dessen Koordinaten nicht als Eingabegröße in der Rechnung verwendet worden sind, sehr gut reproduziert. Das Bedeckungsverhältnis wurde bei beiden Proben unter Vernachlässigung eines inkohärenten Anteils zu $\alpha_\Theta = \Theta_A : \Theta_B \approx 1 : 9$ bestimmt; bei Berücksichtigung eines inkohärenten Anteils, der in Schritten von jeweils 5% variiert wurde, verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des *on top*-Platzes. Die kohärenten Positionen bleiben jedoch im Rahmen der erzielbaren Genauigkeit konstant.

Bei den tabellierten Werten für die Verhältnisse der platzspezifischen Zählraten bei K-Schalenanregung α_K und für die Verhältnisse der atomaren K-Schalendesorptionsquerschnitte α_σ zeigt sich sowohl eine Variation bei Betrachtung der beiden verschiedenen Proben als auch bei verschiedenen inkohärenten Anteilen. Insbesondere zeigt sich, daß mit einem postulierten inkohärenten Anteil von $c = 15\%$ die Auswertung für Cl^{2+}-Ionen unphysikalische Ergebnisse liefert und eine entsprechende Gewichtung der einzelnen Beiträge nicht vorgenommen werden kann. Dies liegt hauptsächlich an der hohen kohärenten Fraktion $f_{Cl^{2+}}^{111} = 0.81$ für Cl^{2+}-Ionen, welche auf jeden Fall zu einer Obergrenze für c von $c_{max} = 0.19$ führt. Doch läßt sich offensichtlich schon bei noch etwas geringeren inkohärenten Anteilen kein physikalisch sinnvolles Parametertupel finden. Damit ergibt sich die Obergrenze für den inkohärenten Anteil zu $10\% \lesssim c_{max} \lesssim 15\%$, diese ist auch aufgrund der Ungenauigkeit der Eingangsgrößen, d. h. der kohärenten Fraktionen und Positionen und insbesondere der Kantenhübe, nicht genauer bestimmbar.

Ein weiteres Resultat ist, daß für verschiedene Werte von c die Ergebnisse für α_K und α_σ nur für Cl^+ gut übereinstimmen, insgesamt ergibt sich ein Wert von $\alpha_K^{Cl^+} \approx 4-5$, welcher in einem Zahlenwert von $\alpha_\sigma^{Cl^+} \approx 40-90$ resultiert. Für Cl^{2+} zeigt sich hier ein anderes Bild, hier liefert die Auswertung für verschiedene Werte für c zwar für $\alpha_K^{Cl^{2+}}$ die gleiche Größenordnung, jedoch können diese sich um einen Faktor von 4 unterscheiden: $\alpha_K^{Cl^{2+}} \approx 20-80$. Daraus erhält man entsprechend ein Verhältnis der Desorptionsquerschnitte von $\alpha_\sigma^{Cl^{2+}} \approx 150-1500$, welches sogar um eine Größenordnung schwanken kann. Die Tatsache, daß in den meisten Fällen $\alpha_K^{Cl^{2+}} \gg \alpha_K^{Cl^+}$ und damit $\alpha_\sigma^{Cl^{2+}} \gg \alpha_\sigma^{Cl^+}$ gilt, bestätigt die bereits oben getätigte Aussage, daß das Cl^{2+}-Signal noch wesentlich sensitiver auf den Minoritätsplatz ist als das Cl^+-Signal.

Der Anteil an K-stimulierter Desorption für Cl^+-Ionen läßt sich bei beiden Proben zu $\lambda_K^{Cl^+} \approx 69\%$ errechnen. Im Rahmen der oben aufgeführten Näherungen führt dies auf einen L-Schalen-stimulierten Anteil von $\lambda_L^{Cl^+} \approx 6-7\%$ und einen Anteil von $\lambda_{ind}^{Cl^+} \approx 24-25\%$ an indirekten Desorptionsprozessen. Im Falle der Cl^{2+}-Desorption lauten diese Parameter $\lambda_K^{Cl^{2+}} \approx 87\%$, $\lambda_L^{Cl^{2+}} \approx 4\%$ und $\lambda_{ind}^{Cl^{2+}} \approx 9\%$. Diese Resultate für Cl^+ und Cl^{2+} sind mit Ausnahme von $\lambda_K^{Cl^+}$ und $\lambda_K^{Cl^{2+}}$ jedoch sehr fragwürdig, da sie signifikante Imaginärteile aufweisen[12].

Die Resultate für α_Θ sind mit den Untersuchungen von Citrin et al. [44] konsistent, die eine Untergrenze für die Bedeckung zugunsten des *on top*-Platzes mit 75% angeben. Jedoch stehen die oben präsentierten Ergebnisse im Widerspruch zur Aussage von McGrath et al. [72], die den Majoritätsplatz (*on top*) als Ursprung der positiven Chlorionen identifiziert hatten. Die vorliegende Untersuchung hingegen weist deutlich auf die Existenz von Minoritätsplätzen hin, die aufgrund eines wesentlich höheren Desorptionsquerschnitts das Ionensignal dominieren. Dieser Punkt soll später in Abschnitt 9.5.3 wieder aufgegriffen und diskutiert werden.

Nun erhebt sich die Frage, von welcher Natur diese Minoritätsplätze sind. Da das LEED-Bild eine scharfe (1×1)-Struktur zeigt, kann es sich um keinen periodisch angeordneten Adsorptionsplatz handeln, da dieser die Periodizität des LEED-Beugungsmusters beeinflussen würde, es sei denn, dieser Bindungsplatz würde ebenfalls eine (1×1)-Periodizität aufweisen. In dem anderen Fall bleiben ausschließlich Punktdefekte und Stufenkanten übrig, die nur zum diffusen Teil des LEED-Bildes beitragen (s. Abschn. 6.1).

Um weitere Aussagen über die vermuteten Defektstrukturen treffen zu können, soll nun in den folgenden Abschnitten die bisher verfolgte Strategie gewechselt werden. Während im vorigen Textteil der Schwerpunkt auf der *direkten* Bestimmung der kohärenten Position des zusätzlichen Adsorptionsplatzes und der dominierenden Desorptionsmechanismen lag, wird nun ein anderer Weg beschritten: Jetzt werden gezielt Strukturmodelle aufgestellt und ihre Konsistenz mit den Meßdaten in [111]- und [220]-Richtung geprüft. In diesen Überlegungen zur Auflösung der Strukturinformationen spielen die oben untersuchten Desorptionsquerschnitte nur noch eine untergeordnete Rolle. Durch die andere Herangehensweise, daß nämlich nun Größen wie Bedeckungsverhältnis und Anteile der einzelnen Adsorptionsplätze an der Gesamtdesorptionsrate als Fitparameter behandelt werden, unterscheiden sich diese Modelle auch bezüglich ihrer Aussagekraft: Während im vorigen Modell ein analytischer Weg mit relativ wenig Annahmen beschritten wurde und damit eine höhere Genauigkeit erreichbar ist, wobei gezwungenermaßen die Lösung des Strukturproblems hinten ansteht, werden nun verschiedene Strukturmodelle als Ansatz für die Anpassungsroutinen gewählt und

[12] In dem in Anhang A erläuterten Modell wird der Wertebereich der Zahlen nicht eingeschränkt, d. h. Parameter, die in physikalischer Hinsicht reell sein müssen, können auch komplexe Werte annehmen. In solchen Fällen weist dies auf Meßfehler oder Unzulänglichkeiten des Modells bzw. der entsprechenden Annahmen und Postulate hin.

ihre Ergebnisse anschließend einer Plausibilitätsprüfung ausgesetzt. Im Falle der Desorptionsquerschnitte und Bedeckungen können die aus der Anpassung resultierenden Parameter einer Konsistenzprüfung mit den obigen Ergebnissen unterzogen werden. Eine weitere Herausforderung für die folgenden Untersuchungen wird sein, strukturelle Ursachen für die bereits ermittelten Verhältnisse der atomaren Desorptionsquerschnitte der beiden Adsorptionsplätze A und B aufzudecken.

Ein erster denkbarer Ansatz wäre z. B. die Adsorption von Chlor auf Adatomen (s. Abb. 9.7), die bei der Umwandlung der (7×7)- zur (1×1)-Rekonstruktion durch den Massenüberschuß von ca. 4% an Siliziumatomen entstehen könnten. Die vorausgesagte kohärente Position für diesen Adsorptionsplatz bei Annahme einer Si–Cl-Bindungslänge analog zum *on top*-Platz lautet $\Phi^{111}_{adatom} = 1.18$, damit ergibt sich eine sehr gute Konsistenz mit der errechneten Position von $\Phi^{111}_{A} = 1.21$ aus den Kantenmessungen. Jedoch sprechen gegen diesen Platz mehrere Gründe: Zum einen die in Abschnitt 8.1.1 aufgeführten experimentellen Befunde, die bei einer Sättigungsbedampfung mit Chlorgas auf ein Aufbrechen der Adatomstruktur hindeuten, und zum anderen die Tatsache, daß keine zufriedenstellende Anpassung der Parameter, wie sie in Analogie zu dem im folgenden Textteil präsentierten Modell durchgeführt wurde, erzielt werden kann. So ergeben sich für die Anteile an indirekten Desorptionsprozessen Werte von $\lambda^{Cl^+}_{ind} = 0.54$ bzw. $\lambda^{Cl^{2+}}_{ind} = 0.46$, welche den experimentell ermittelten Kantenhüben $\eta^{Cl^+} \approx 3$ bzw. $\eta^{Cl^{2+}} \approx 7$ eindeutig widersprechen, auch ist die erzielte Anpassung um einen Faktor von etwa 2.3 schlechter. Infolgedessen muß dieser Ansatz verworfen werden.

Ein weiterer Ansatz wäre das Vorhandensein von Trichloridspezies auf der Siliziumoberfläche, deren Existenz nach einer Sättigungsbedampfung der Si(111)-(7×7)-Oberfläche mit Cl_2 nachgewiesen wurde (vgl. dazu Abschn. 8.1.1). Doch

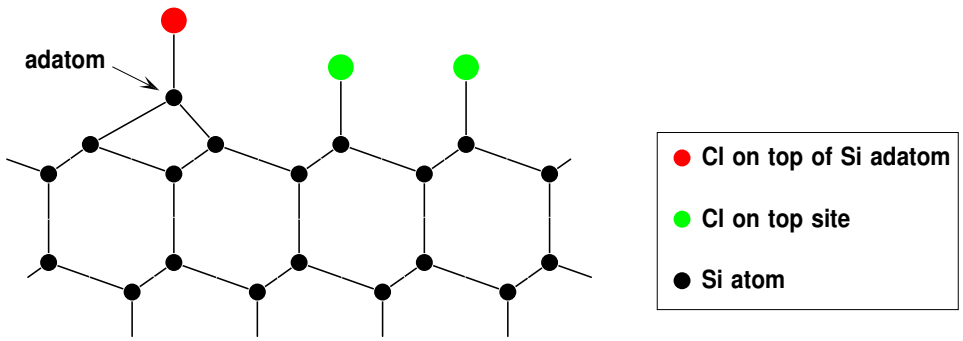


Abbildung 9.7: Denkbare Adatomkonfiguration für die Chloradsorption auf Si(111). Das Chloratom nimmt hier einen sogenannten T_4-Platz ein. Die Si–Cl-Bindungslänge wurde in Analogie mit dem *on top*-Platz zu $d_{Si-Cl} = 2.05\,\text{Å}$ gewählt. Die Koordinaten des Adatoms stammen von den Daten der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion [7].

auch hier ist keine zufriedenstellende Anpassung der jeweiligen Parameter erreichbar. Zudem zeigen TPD-Untersuchungen (s. wiederum Abschn. 8.1.1), daß bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten die Ausheiltemperaturen so hoch waren, daß die nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur entstandenen Trichloride vollständig desorbiert sein sollten.

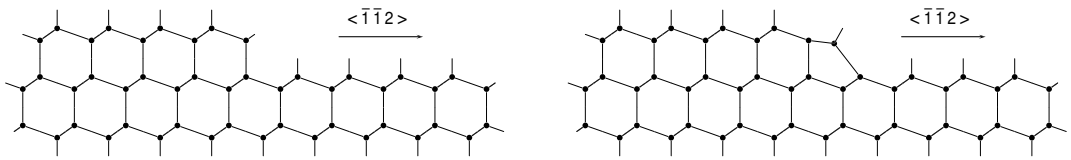
Nachdem diese Versuche zur Auffindung von Punktdefektstrukturen, welche die gestellten Anforderungen, die sich aus der Extraktion der Strukturinformationen aus den Meßdaten ergeben, erfüllen, fehlgeschlagen sind, sollen nun Stufenkantenstrukturen als möglicher Ursprung der Minoritätsplätze untersucht werden. Diese Überlegungen werden sich als wesentlich fruchtbarer erweisen, wie im folgenden Textteil gezeigt wird.

9.5 Das Stufenkantenmodell

Im folgenden Abschnitt soll nun ein Strukturmodell für Cl/Si(111)-(1×1) entwickelt werden. Wesentlicher Bestandteil ist die spezielle Struktur der Stufenkanten, deren grundlegende Eigenschaften auf die meisten Halogenidadsorbate auf Silizium(111)-Oberflächen übertragbar sind.

9.5.1 Stufenkantenstrukturen für Halogene auf Si(111)

Wie schon in Kapitel 3 erläutert, existieren auf jeder realen Oberfläche Stufen, die z. B. auf dem Präparationsweg oder beim Zersägen der Kristalle entstanden sein können, da jenes möglicherweise nicht exakt senkrecht zur [111]-Richtung erfolgt ist und somit ein Fehlschnitt (*miscut*) erzeugt wurde. Diese werden im folgenden als *intrinsische* Stufenkanten bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu sollen als *extrinsische* Stufenkanten jene bezeichnet werden, welche z. B. durch die lokalen Verläufe der Phasenübergänge zwischen den (7×7)- und den (1×1)-Rekonstruktionen, d. h. durch Inselbildung, generiert werden können. Grundlegend gilt die Feststellung, daß die Doppellagenstruktur von Silizium(111) nicht aufgebrochen wird; damit ist die Stufenhöhe auf mindestens einen Doppellagen-Abstand festgelegt. Da eine Doppellage sowohl Atome unterhalb und oberhalb der (111)-Netzebenen aufweist, sind nun prinzipiell zwei verschiedene Strukturen denkbar: Einerseits kann es zur Terminierung der Stufen an dem unteren Bilayer-Atom, wie in Abbildung 9.8(a) gezeigt, oder am oberen Atom, wie in Abbildung 9.8(b) dargestellt, kommen, wobei in diesem Fall eine Dimerisierung mit einem Atom aus der unteren Doppellage notwendig ist. Diese Konfiguration weist an der Stufe ebenfalls eine nicht-abgesättigte Bindung auf, jedoch ist sie mit einer relativ starken Verspannung (*strain*) verbunden, so daß für die reine, unrekonstruierte Siliziumoberfläche die Struktur aus Abbildung 9.8(a) wahrscheinlicher ist. Zusätzlich kann diese noch entlang der Stufenkante dimerisiert sein [79].



(a) Terminierung der Stufe am unteren Bilayer-Atom

(b) Terminierung der Stufe am oberen Bilayer-Atom mit Dimerisierung

Abbildung 9.8: Stufenkantenstrukturen auf Si(111). Mögliche Relaxationen an den Stufenkanten sind in der Zeichnung nicht berücksichtigt.

Um so erstaunlicher sind die Ergebnisse von STM-Untersuchungen der letzten Jahre, die gerade die alleinige Existenz der dimerisierten Struktur nach Abbildung 9.8(b) nachweisen konnten, wenn eine Sättigungsbedeckung eines Halogens (Chlor, Brom, Iod) adsorbiert ist [80]. Eine ähnliche Struktur ist bereits früher für H/Si(111)-(1×1) vorgeschlagen worden [81]. Die beobachteten Inseln waren in vielen Fällen von dreieckiger Form, was auf die dreizählige Symmetrie der Si(111)-Oberfläche zurückzuführen ist. Bemerkenswerterweise finden sich die oben erläuterten Stufenkantenstrukturen auch an Stufen, deren Normalenvektoren einen Winkel von 60° mit einem Normalenvektor der Stufen der $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$-Klasse einschließen, z.B. $\langle 11\bar{2}\rangle$. Dies ist nur möglich, wenn in diesem Teil der Insel ein Stapelfehler implementiert wird, der mit dem Rastertunnelmikroskop direkt beobachtbar ist [80]. Allerdings bildet diese Art von Stufenkanten die Ausnahme, im allgemeinen sind die Stufenkanten der $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$-Klasse aus energetischen Gründen wesentlich häufiger anzutreffen, daher ist die dreizählige Symmetrie der Stufenkanten der Normalfall. Bei Untersuchungen des CVD-Wachstums von Silizium auf Si(111) bildeten sich ebenfalls ausschließlich dreieckförmige Inseln, die von $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$-Stufenkanten umrandet werden [82]. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß Dimer-Strukturen eine grundlegende Eigenschaft Adsorbatstabilisierter Terrassen des Diamantgitters darstellen, da beispielsweise für das System Br/Ge(111)-(1×1) ähnliche adatomartige Strukturen gefunden wurden [83]. Diese ausgedehnten Dimer-Strukturen repräsentieren also bei Bedeckung mit einem einwertigen Adsorbat den energetisch günstigsten Zustand; die stabilsten Dimer-Strukturen mit Stapelfehler sollten dabei eine Länge von 10- oder 12-mal der Gitterkonstanten der Oberflächeneinheitszelle aufweisen [84], während für nicht-stapelfehlerbehaftete Stufen wesentlich größere Längen möglich sind.

9.5.2 Annahmen und Voraussetzungen

Nach diesen Vorbetrachtungen soll nun das Stufenkantenmodell, in welchem die Parameter angepaßt werden, spezifiziert werden. In Anhang B befinden sich die

nötigen Herleitungen, hier sollen nur die wesentlichen Ideen und Gleichungen wiedergegeben werden.

Zunächst wird davon ausgegangen, daß es zwei grundsätzlich verschiedene Adsorptionsplätze für Cl/Si(111)-(1×1) gibt, von denen der eine, der *on top*-Platz, genau bekannt sei. Bei diesem Adsorptionsplatz wird hierbei für die Si–Cl-Bindungslänge der Wert $d_{Si-Cl}^{on\ top} = 2.054\,\text{Å}$ aus den XSW-Messungen mit Cl-1s-Photoelektronen [40] verwendet. Der andere Bindungsplatz soll nun gemäß der im wesentlichen dreizähligen Symmetrie der Stufenkanten gefunden werden. Daher stehen hier nur noch die x-Koordinate ($\hat{x} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$) und die z-Koordinate ($\hat{z} \parallel [111]$) zur freien Anpassung zur Verfügung (vgl. Abb. 9.9). Ebenso wie im vorherigen Abschnitt 9.4.2 wird ein gewisser Anteil c an inkohärent adsorbierten Chloratomen berücksichtigt.

Die Desorptionsmechanismen werden zunächst in direkte und indirekte Prozesse aufgeteilt, wobei als einziger indirekter Prozeß XESD berücksichtigt wird; der Anteil wird in Konsistenz mit der vorher eingeführten Nomenklatur mit λ_{ind} bezeichnet. Die desorptionswirksamen Anregungen der übrigen Desorptionsprozesse sollen direkt am Zentrum des Chloratoms lokalisiert sein. Hierbei soll das Verhältnis der beiden Desorptionsraten der jeweiligen Spezies parametrisiert werden:

$$\kappa \equiv \frac{\textit{Zählrate (unbekannter Adsorptionsplatz)}}{\textit{Zählrate (}\text{on top-}\textit{Adsorptionsplatz)}}. \tag{9.14}$$

Damit gilt folgender Bezug zu den vorher ermittelten Parametern: $\kappa \approx \alpha_K$, wenn die Zählraten aus L-Schalen- und M-Schalen-Prozessen bzw. direkten Anregungen im Valenzband wesentlich geringer sind als diejenige aus K-Schalen-Prozessen. Der letzte Fitparameter ist schließlich das Bedeckungsverhältnis α_Θ, welches analog zu Abschnitt 9.4.2 definiert sei.

Zusammenfassend ergibt sich damit folgende Gleichung für die XSW-Messung mit positiven Chlorionen als Sekundärsignal:

$$A_{calc}^{hkl} = (1-\lambda_{ind})\frac{1-c}{1+\kappa}(A_{top}^{hkl} + \kappa A_{step}^{hkl}) + \lambda_{ind} A_{ind} \qquad \textit{(Chlorionen)}. \tag{9.15}$$

In diesem Zusammenhang steht *hkl* für den jeweiligen Bragg-Reflex und A_{top}^{hkl} bzw. A_{step}^{hkl} für die zugehörige Fourierkomponente des *on top* -Platzes bzw. Stufenplatzes, deren Berechnung in Anhang B nachgeschlagen werden kann. Im Falle der (220)-Messungen muß dabei zusätzlich eine *Symmetrisierung* durchgeführt werden, da es wegen der dreizähligen Symmetrie der Si(111)-Oberfläche drei Möglichkeiten der (220)-Ebenen-Anordnung gibt. Für Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal ergibt sich auf analoge Weise:

$$A_{calc}^{hkl} = \frac{1-c}{1+\alpha_\Theta}(A_{top}^{hkl} + \alpha_\Theta A_{step}^{hkl}) \qquad \textit{(Cl-1s-Photoelektronen)}. \tag{9.16}$$

Die Parameter wurden nun in der Weise angepaßt, daß die Summe der Beträge der Differenzen zwischen berechneten Fourierkomponenten A_{calc}^{hkl} und gemessenen Fourierkomponenten A_{exp}^{hkl} minimiert wird.

9.5.3 Ergebnisse der Parameteranpassung

Die Anpassung der obigen Parameter erfolgte mit dem Programm "lsfit"[13] unter Benutzung der Fit-Algorithmen AMOFIT[14] und LSQFIT[15], die Resultate für einen kompletten Datensatz (XSW-Messungen mit Cl-1s-Photoelektronen, Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen, Messungen in (111)- und (220)-Bragg-Reflexion) sind in Tabelle 9.2 wiedergegeben. Zunächst sollen nun die Ergebnisse für die Atomkoordinaten mit ihren Auswirkungen auf die Struktur von Cl/Si(111)-(1×1) diskutiert werden, bevor auf die Folgerungen für die Desorptionsmechanismen aus diesen Parameteranpassungen eingegangen wird.

Die x-Koordinate des Adsorptionsplatzes liegt mit Ausnahme des ersten Wertes, der bei alleiniger Berücksichtigung der XSW-Daten mit Cl^+-Ionen als Sekundärsignal ermittelt wurde, in der Nähe von $2.5\,\text{Å} - 2.7\,\text{Å}$, diese Zahl gibt den Abstand zu einem Siliziumatom der unteren Doppellagenhälfte in $[\bar{1}\bar{1}2]$-Richtung an. Die z-Koordinate entspricht der Höhe des Chloratoms über einem Siliziumatom der unteren Doppellagenhälfte (vgl. dazu Abb. 9.9), diese Werte liegen für alle Datensätze bei $z = 0.90\,\text{Å} \pm 0.04\,\text{Å}$, dies entspricht einer Abweichung in der kohärenten Position von ungefähr $\Delta\Phi_c^{111} \approx 0.01$ und liegt damit im Rahmen der bei XSW-Messungen erzielbaren Genauigkeit. Daß die Präzision der z-Koordinatenbestimmung größer ist als die in x-Richtung, ist nicht verwunderlich, da die XSW-Messungen am (111)-Braggreflex allein Aufschluß über die Höhe der

[13] Autor: Oliver H. Seeck

[14] Fitalgorithmus nach der Simplex-Methode (*downhill simplex method*) [85]

[15] Gradientenverfahren nach dem Levenberg-Marquart-Algorithmus

Datensätze	x [Å]	z [Å]	κ^{Cl^+}	$\lambda_{ind}^{Cl^+}$	$\kappa^{Cl^{2+}}$	$\lambda_{ind}^{Cl^{2+}}$	α_Θ	c
Cl^+	2.330	0.947	3.545	0.282	—	—	—	—
Cl^{2+}	2.625	0.947	—	—	5.364	-0.000	—	—
Cl^+/Cl-1s	2.543	0.848	4.593	0.116	—	—	0.047	0.170
Cl^{2+}/Cl-1s	2.708	0.912	—	—	7.810	-0.000	0.095	0.104
Cl^+/Cl^{2+}	2.598	0.934	2.930	0.045	5.952	-0.000	—	-0.000
Cl^+/Cl^{2+}/Cl-1s	2.717	0.868	4.038	-0.000	17.27	-0.000	0.048	0.174

Tabelle 9.2: Fit-Resultate für alle Datensätze einer Probe, die bei $T_{anneal} = 585°C$ ausgeheilt worden ist. Ein Wert von -0.000 bedeutet, daß der angepaßte Wert kleiner als Null und damit außerhalb des physikalisch sinnvollen Bereiches war. Daher wurde er auf Null gesetzt und bei der folgenden Anpassung der übrigen Parameter festgehalten.

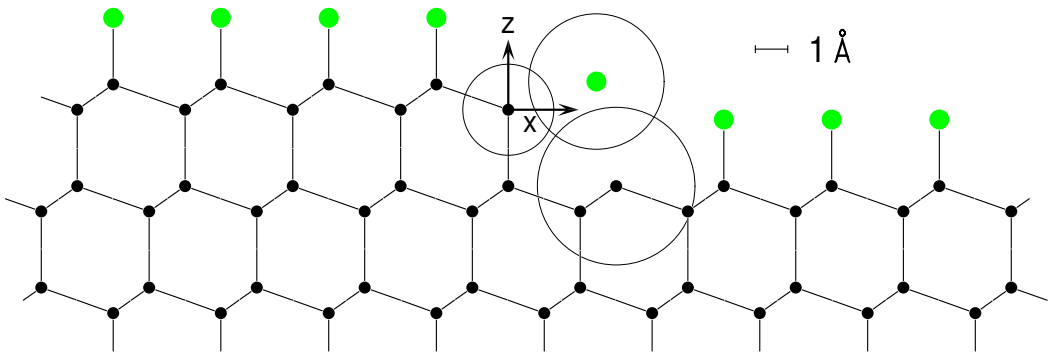


Abbildung 9.9: Darstellung der Fitergebnisse für $T_{anneal} = 585°C$ unter Berücksichtigung aller Ionen- und Elektronendaten (s. letzte Zeile in obiger Tabelle 9.2).

Chloratome liefern und die Messungen in (220)-Reflexion ein Gemisch aus vertikalen und lateralen Ortsangaben darstellen. Somit ist die Menge an Informationen über die z-Koordinate wesentlich größer.

Das Ergebnis für die gemeinsame Anpassung der Elektronen- und Ionendaten ist in Abbildung 9.9 visualisiert, einen Eindruck über die Genauigkeit der Parameteranpassung bietet Abbildung 9.10. Neben dem üblichen *on top*-Platz ist in Abbildung 9.9 auch die aus der obigen Datenanpassung erhaltene Position eingetragen. Die eingezeichneten Kreise weisen Radien auf, die möglichen Bindungslängen zu einem Siliziumatom entsprechen. Die Werte für die Si–Si- bzw. Si–Cl-Bindungslängen sind einer Studie entnommen, in der für einen kleinen Cluster aus Cl/Si(111) mit lokal ähnlicher Struktur semiempirische Molekülorbitalrechnungen durchgeführt wurden [79]; die errechneten Bindungslängen sind hier mit $d^{step}_{Si-Cl} = 2.09\,\text{Å}$ und $d^{step}_{Si-Si} = 2.43\,\text{Å}$ angegeben, also etwas größer als die bekannten Bindungslängen für den *on top*-Platz bzw. den Silizium-Volumenkristall. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Kreise in nahezu einem Punkt schneiden. Dieser "gemeinsame" Schnittpunkt liefert damit die Position des nicht eingezeichneten Silizium-Stufenatoms, an welches das Chlor-Stufenatom gebunden sein sollte. Bei diesen Messungen besteht nämlich

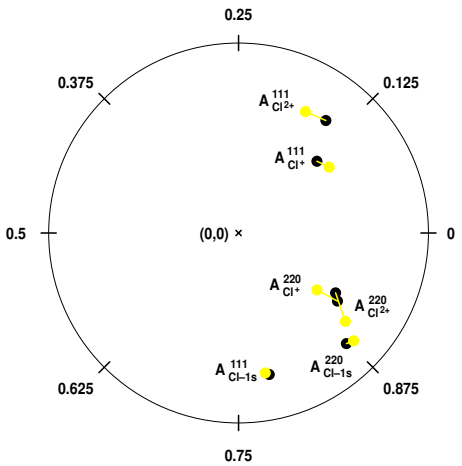


Abbildung 9.10: Veranschaulichung der Genauigkeit der Parameteranpassung für alle Sekundärsignale (vgl. Tab. 9.2, letzte Zeile). Die schattierten Punkte sind die gemessenen und die ausgefüllten Punkte die berechneten Fourierkomponenten. Schattierte Linien deuten die Zusammengehörigkeiten an.

keine Möglichkeit, diesen Stufenplatz des Siliziumatoms direkt, also ohne zusätzliche Annahmen, zu bestimmen, weil das Sekundärsignal auf diesen Platz nicht sensitiv ist, daher bleibt nur diese indirekte Methode der Lokalisierung übrig. Somit ergibt sich insgesamt eine Stufenkantenstruktur (s. Abb. 9.11), die entsprechend derjenigen aus dem vorigen Abschnitt 9.5.1 aufgebaut ist.

Aus Abbildung 9.11 ist ersichtlich, daß die lokale Umgebung der Chlor-Stufenatome sehr ähnlich derjenigen der auf *on top*-Plätzen adsorbierten Atome ist. Obwohl die Siliziumatome in Stufennähe verspannt sind, ändern sich dennoch die Abstände vom Chlor-Stufenatom zu den nächsten und zweitnächsten Nachbarn kaum. Dies könnte das konträre Ergebnis der SEXAFS-Messung von McGrath et al., welche den *on top*-Platz als Majoritätsplatz für die Cl^+-Desorption verantwortlich machen, erklären, da i. a. aus SEXAFS-Messungen vornehmlich interatomare Abstände ermittelt werden [4]. In der besagten SEXAFS-Messung [72] wurde zudem die Rückstreuung an der ersten Koordinationsschale aus Siliziumatomen (nächste Nachbarn des Chloratoms) als dominierende Ursache der SEXAFS-Oszillationen identifiziert, so daß Korrekturen durch höhere Koordinationsschalen nur sehr geringe Abweichungen verursachen können. Ein weiteres Argument gegen die Existenz von Minoritätsplätzen lautete in jener Studie, daß die (N)EXAFS-Spektren für Cl-KLL-Augerelektronen und für Cl^+-Ionen äquivalent seien, da beide Spektren unter niedrigem Einfallswinkel z. B. auch die gleiche *white line* und somit auch die gleiche Polarisationsabhängigkeit aufwiesen. Unter der Annahme (ihre Validität wird im folgenden Abschnitt 9.5.4 geprüft), daß die desorptionswirksamen Minoritätsplätze (Stufenplätze) die dreizählige Symmetrie der Si(111)-Oberfläche repräsentieren und damit alle drei Richtungen gleichgewichtet sind, ergibt die Überlagerung ihrer Einzelbeiträge bei einer NEXAFS-Messung die gleiche Polarisationsabhängigkeit wie für den Majoritätsplatz (*on top*-Platz). Somit ist auch bei bevorzugter Desorption von derartigen Minoritätsplätzen durch Polarisationseffekte kein Unterschied in den NEXAFS-Spektren von Augerelek-

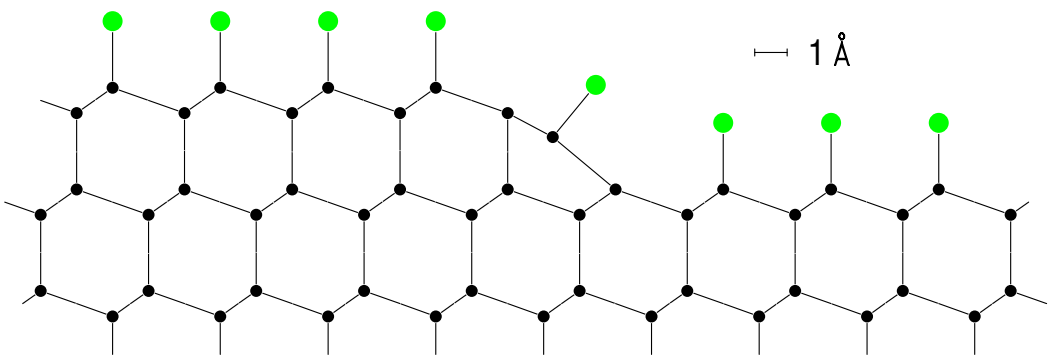


Abbildung 9.11: Ermittelte Struktur für Cl/Si(111)-(1×1) aus den XSW-Messungen mit Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen sowie Cl-1s-Photoelektronen.

tronen und positiven Ionen zu erwarten. Beim qualitativen Vergleich der gemessenen (N)EXAFS-Daten für Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen mit den Literaturangaben zeigen sich denn auch keine signifikanten Unterschiede.

Interessant ist nun die Frage, warum die stimulierte Desorption nun vorzugsweise am Stufenplatz auftritt. Eine mögliche Erklärung ist, daß aufgrund der starken Verspannung der Silizium-Stufenatome und ihrer Umgebung (deutliche Abweichung von der tetraedrisch koordinierten sp^3-Hybridisierung) der effektive bindende Überlapp der Wellenfunktionen mit dem Chloratom vermindert ist. Dies geht mit einem Ladungstransfer zum Chloratom einher, welcher in der bereits erwähnten Studie [79] mit -0.17 Elementarladungen beziffert wird, während der Bindungspartner (Si-Stufenatom) ungefähr 0.16 Elementarladungen zusätzlich erhält. Für die Ge–Br-Bindung wurde bereits spekuliert, daß bei solchen Verspannungen die Energieaufspaltung der $\sigma - \sigma^*$-Übergänge vermindert ist [83]. Insgesamt könnten also mehrere Effekte die größere Desorptionswahrscheinlichkeit für die Chloratome an den Stufenkanten bewirken: Zum einen der geringere Überlapp der Orbitale, wodurch eine wesentlich geringere Rekombinationsrate insbesondere für $|2h\rangle$-Zustände und damit eine erhebliche Verlängerung ihrer Lebensdauer im Sinne des ASD-Modells denkbar wäre, und zum anderen eine größere Ionizität der Si–Cl-Bindung, aus welcher im Rahmen des Knotek-Feibelman-Modells eine größere Coulombabstoßung resultieren würde.

Bisher sind die Ergebnisse für die Fitparameter, die Aufschluß über die Anteile der verschiedenen Desorptionsmechanismen liefern sollten, noch nicht diskutiert worden, was nun nachgeholt wird. Bei der Analyse der Fitergebnisse hat sich herausgestellt, daß zwischen einigen Parametern eine starke Korrelation besteht, so daß die lokalen Minima, in denen sich die Parameter bewegen, relativ flach sind. Dies trifft nur für die κ- und λ-Werte zu, daher sind aus den Resultaten der Anpassung dieser Parameter auch nur vage Aussagen möglich. Im Gegensatz dazu hat sich aber gezeigt, daß die oben diskutierten Koordinaten x und z wesentlich genauer bestimmt sind und die entsprechenden Minima wesentlich steiler sind (vgl. dazu Abb. 9.12).

Die Werte für κ^{Cl^+} sind für alle verwendeten Datensatzkombinationen in einem Bereich von $2.9 - 4.6$ angesiedelt, damit ist dieser Wert mit dem aus den XSW-Messungen an der Absorptionskante ermittelten Wert für $\alpha_K^{Cl^+}$ vergleichbar. Für $\kappa^{Cl^{2+}} \approx 5 - 17$ unterscheiden sich die Fitergebnisse maximal um einen Faktor drei, somit ist die Situation ähnlich zu derjenigen für $\alpha_K^{Cl^{2+}}$, welches auch nur größenordnungsweise bestimmbar war. Dies ist auch nicht zuletzt eine Auswirkung der starken Korrelation mit dem ungeordneten Anteil c.

Auffällig sind die Werte für die indirekten Anteile an Photonen-stimulierter Desorption $\lambda_{ind}^{Cl^+}$ bzw. $\lambda_{ind}^{Cl^{2+}}$. Wird als einziger Datensatz die XSW-Messung mit Cl^+-Ionen verwendet, so folgt aus der Parameteranpassung ein Wert von $\lambda_{ind}^{Cl^+} = 0.28$, der bemerkenswert gut mit dem entsprechenden Ergebnis aus den Kantenmessungen übereinstimmt. Bei Betrachtung mehrerer Sekundärsignaldaten entfernt sich dieser Zahlenwert jedoch rasch von diesem Wert. Wie bereits erwähnt,

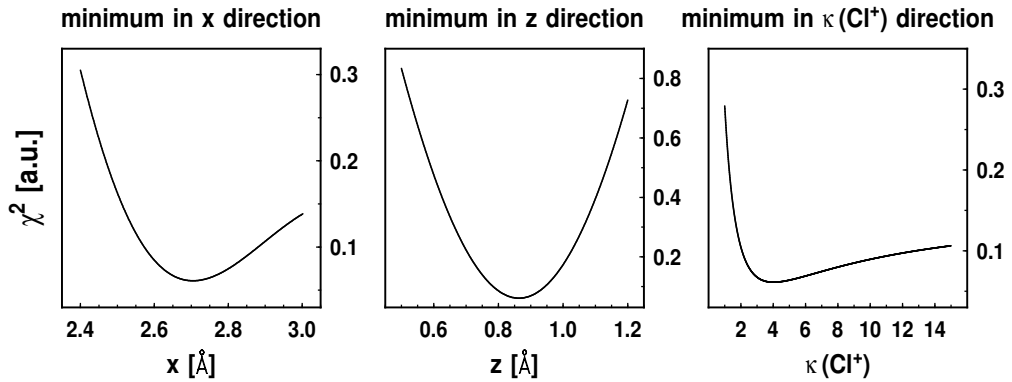


Abbildung 9.12: Schnitte durch den Lösungsraum für die Fitparameter bei variabler Ortskoordinate (links: $\chi^2 = \chi^2(x)$, Mitte: $\chi^2 = \chi^2(z)$). Es ist deutlich zu erkennen, daß das Minimum für die z-Koordinate schärfer ist als für die x-Koordinate, dies entspricht der Erwartung (s. S. 81). Zum Vergleich ist rechts als Beispiel für ein flaches Minimum ein Schnitt in Abhängigkeit vom platzspezifischen Verhältnis der Cl^+-Desorptionsraten aufgetragen ($\chi^2 = \chi^2(\kappa^{Cl^+})$). Man beachte die unterschiedlichen Skalen für die Ordinate.

ist diese Änderung in physikalischer Hinsicht nicht sehr aussagekräftig, da die Parameteränderung zum Beispiel von 0.1 nach 0.0 nur eine marginale Optimierung der Datenanpassung bewirkt ($\Delta\chi^2 = 8\%$). Bei $\lambda_{ind}^{Cl^{2+}}$ zieht eine Änderung von 0.0 nach 0.1 für die letzte Zeile in Tabelle 9.2 eine Verschlechterung des χ^2-Wertes von 28% nach sich, dies ist schon eher als signifikant zu bewerten. Da zudem bei jeder Sekundärsignalkombination eine Anpassung von $\lambda_{ind}^{Cl^{2+}} \rightarrow 0$ resultiert, legt dieses Ergebnis den Schluß nahe, daß der Anteil an XESD-Prozessen für die Cl^{2+}-Desorption vernachlässigbar klein ist und folglich L- und M-Schalenanregungen bzw. Valenzbandanregungen, die beim Chloratom lokalisiert sind, unterhalb der Chlor-K-Absorptionskante dominieren sollten.

Die Fitergebnisse für α_Θ und c liegen im Bereich der vorherigen Resultate aus den Kantenmessungen, wobei auch hier Abweichungen in Höhe von einem Faktor 2 möglich sind.

9.5.4 Auswirkungen der Probenpräparation auf die Meßergebnisse

Nachdem im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, daß der Ursprung des Desorptionssignals an den Stufenkanten auf der Probenoberfläche liegt, stellt sich automatisch die Frage, inwieweit die Probenpräparation Auswirkungen auf die Stufendichte auf der Probenoberfläche haben kann. Insbesondere könnten hier die Höhe der Ausheiltemperatur und die Ausheildauer einen entscheidenden Einfluß haben.

Um diese Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur bei konstant gehaltener Ausheildauer ($\Delta t \approx 30\,\mathrm{sec}$ bei T_{anneal}) zu ermitteln, wurde zunächst die untere Temperaturgrenze für T_{anneal} untersucht. Hier zeigte sich bei LEED-Unter-

suchungen, daß für $T_{anneal} \lesssim 550°C$ noch die $\frac{1}{7}$-Reflexe der (7×7)-Struktur sichtbar sind. In dem Temperaturbereich von $570 - 700°C$ wiesen die untersuchten Proben ausnahmslos ein scharfes (1×1)-Muster auf, während bei Ausheiltemperaturen oberhalb von 700°C anhand der PSD- und XPS-Spektren kein Chlor mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte.

Bei der Betrachtung der XSW-Daten für zwei unterschiedliche Ausheiltemperaturen an derselben Probe werden jedoch deutliche Unterschiede sichtbar; in Abbildung 9.13 sind zwei solche Messungen einander gegenübergestellt. Es ist deutlich erkennbar, daß die kohärenten Positionen $\Phi^{111}_{Cl^+}$ und $\Phi^{111}_{Cl^{2+}}$ eine signifikante Verschiebung erfahren haben, zusätzlich verringert sich die kohärente Fraktion für Cl^{2+}-Ionen um $\Delta f_c \approx 0.3$. Desweiteren ist auch ein Rückgang in der Zählrate zu verzeichnen, da bei $T = 680°C$ der Hauptpeak im TPD-Spektrum liegt (vgl. dazu Abschn. 8.1.1). Die XSW-Ergebnisse bei Wahl von Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal, die hier nicht graphisch wiedergegeben sind, lauten $f^{111}_{Cl\text{-}1s} = 0.66$ und $\Phi^{111}_{Cl\text{-}1s} = 0.78$. Demnach ist nur eine Verminderung in der kohärenten Fraktion zu bemerken, während die kohärente Position unverändert bleibt. Dies könnte auf eine größere Unordnung des Adsorbats auf der Oberfläche durch die einsetzenden Desorptionsprozesse zweiter Ordnung (vgl. ebenfalls Abschn. 8.1.1) zurückzuführen sein und sollte sich direkt im Parameter c widerspiegeln.

Da keine Meßdaten in (220)-Braggreflexion für $T_{anneal} = 680°C$ aufgenommen wurden, kann für diese Temperatur eine uneingeschränkte Parameteranpas-

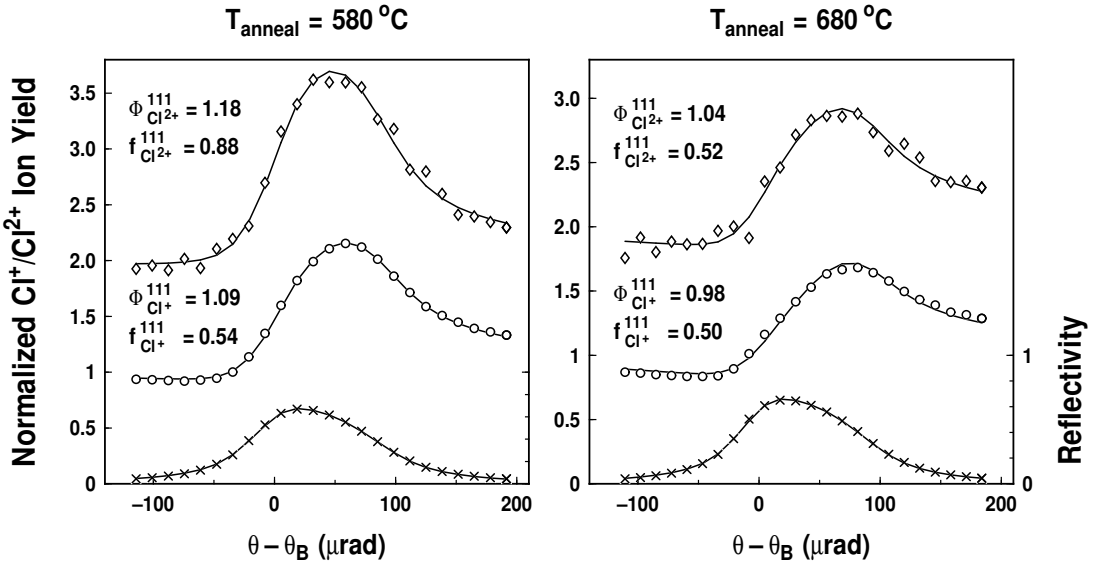


Abbildung 9.13: Reflexionskurve (×) und Sekundärsignalausbeuten (Cl^+: ○, Cl^{2+}: ◇) bei einer XSW-Messung in (111)-Braggreflexion. Die Photonenenergie betrug in beiden Fällen $h\nu = 3350\,eV$. Im linken Diagramm ist die Probe bei $T_{anneal} = 580°C$ ausgeheilt worden, im rechten die gleiche Probe bei 680°C.

sung gemäß dem Stufenkantenmodell nicht durchgeführt werden. Bei Fixierung der Koordinaten auf $x \equiv 2.72\,\text{Å}$ und $z \equiv 0.87\,\text{Å}$ gemäß der Datenauswertung bei $T_{anneal} = 585°\text{C}$ ergibt sich schließlich folgendes Parametertupel, welches die Meßwerte sehr gut (inklusive der zweiten Nachkommastelle) beschreiben kann: $\kappa^{Cl^+} = 0.73$, $\lambda_{ind} = 0.56$, $\alpha_\Theta = 0.01$ und $c = 0.32$. Daraus läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß sich das Bedeckungsverhältnis zwischen dem *on top*-Platz und dem Stufenkantenplatz zugunsten des ersteren verschoben hat, wodurch der Rückgang in dem Zählratenverhältnis κ^{Cl^+} und der relativen Bedeckung α_Θ um etwa den gleichen Faktor erklärt werden kann. Zudem ist ein erhöhter Beitrag an indirekten Prozessen zu verzeichnen; dies deutet darauf hin, daß das Desorptionssignal bei der um 100°C niedrigeren Temperatur insbesondere für Cl^{2+}-Ionen durch direkte Prozesse vom Minoritätsplatz herrührt. Diese Befunde sind mit den Aussagen des Stufenkantenmodells konsistent: Im allgemeinen bewirkt ein Ausheilen einer Oberfläche, daß sich eine "Glättung" einstellt [9], die *extrinsische* Stufendichte also durch das Zusammenlaufen der einzelnen Terrassen bzw. Inseln geringer wird, wobei die gesamte Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze an den Stufen vermindert wird. Alternativ wäre hier auch eine geringere Bindungsenergie des Stufenkantenplatzes denkbar, jedoch weisen zumindest die TPD-Spektren keinen zusätzlichen Peak auf, der diese Ansicht bestätigen könnte. Somit erscheint das Stufenkantenbild mit dem Ausheilen der Defektstruktur plausibler. Im nächsten Abschnitt soll nun der Ursprung dieser Stufenkanten ergründet werden.

9.5.5 Inseln vs. intrinsische Stufenkanten

Um die aufgefundenen Stufenkanten gemäß dem in Abschnitt 9.5.1 gezeichneten Bild der intrinsischen und extrinsischen Stufenkanten klassifizieren zu können und die beim Stufenkantenmodell getroffenen Annahmen (s. Abschn. 9.5.2) zu überprüfen, wurden zusätzlich noch Messungen zur Bestimmung des Fehlschnitts durchgeführt. Zwar wurde nur von einer Probe der Fehlschnitt bestimmt, jedoch sollten alle verwendeten Proben nahezu denselben *miscut* aufweisen, da sie alle unter identischen Bedingungen aus dem gleichen Kristall gesägt worden sind.

Zunächst wurde die Probenoberflächennormale mit einem Justierlaser vertikal ausgerichtet, dies wurde anschließend durch Reflektivitätsmessungen für diverse Azimuthalwinkel zwischen 0° und 180° kontrolliert, wobei die Abweichungen des kritischen Winkels höchstens 0.01° waren. Daraufhin wurden zu Azimuthalwinkeln zwischen 0° und 180° Reflexkurven aufgenommen, hierbei zeigte sich jedoch eine recht deutliche Abweichung von dem erwarteten Braggwinkel von $\Theta_B = 10.732°$ bei einer Photonenenergie von $h\nu = 10.619\,\text{keV}$, wie in Abbildung 9.14 dargestellt.

Die Auswertung ergibt schließlich einen Fehlschnitt von $\varepsilon = 0.165°$ in $[1\bar{1}0]$-Richtung, so daß längs dieser Vorzugsrichtung Terrassen von im Mittel ca. 1100 Å Länge entstehen. Um zu verstehen, welchen Einfluß eine solche intrinsische Stu-

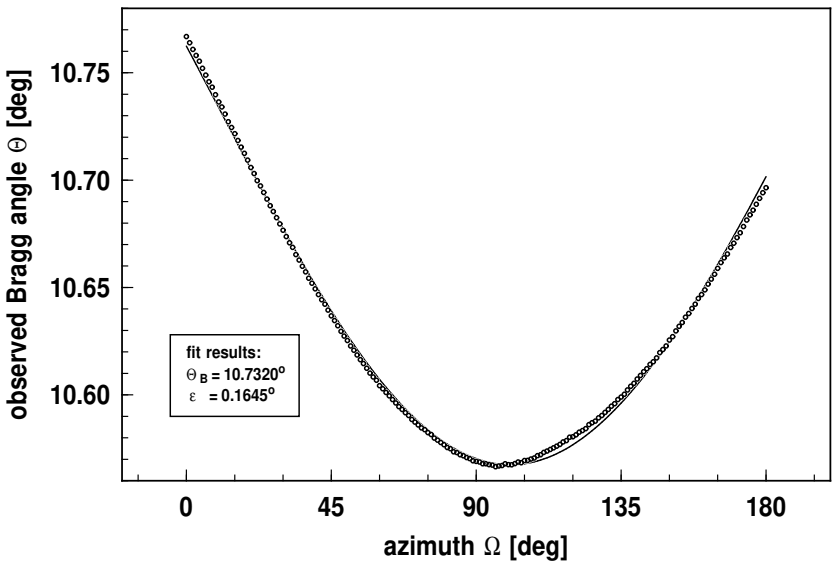


Abbildung 9.14: Polarwinkel $\Theta = \Theta(\Omega)$, bei dem es bei fester Photonenenergie zur Bragg-Reflexion kommt, als Funktion des Azimuthalwinkels Ω. Die durchgezogene Linie gibt den theoretischen Verlauf an.

fendichte hat, wird im folgenden ein einfaches geometrisches Modell für die Inseln und Stufenkanten aufgestellt.

Der Einfachheit halber wird eine statistische Verteilung von dreieckigen Inseln mit Kantenrichtungen der $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$-Klasse auf einzelnen Terrassen angenommen, welche durch intrinsische Stufenkanten in $[1\bar{1}0]$-Richtung getrennt sind. Da sowohl die intrinsischen als auch die extrinsischen Stufenkanten die lokal gleiche Struktur und damit die gleiche Dimerisierung aufweisen sollten, ergibt sich bei Annahme einer unendlich scharfen Inselgrößenverteilung folgendes Bild, welches in Abbildung 9.5.5 für eine bestimmte mittlere Inselgröße graphisch dargestellt ist. Die Länge einer Inselstufenkante wird im folgenden mit l und der Füllgrad, welcher als das Verhältnis zwischen der durch Inseln eingenommenen Fläche und der Gesamtfläche definiert wird, mit μ bezeichnet.

Unter diesen Voraussetzungen zeigt sich, daß das Bedeckungsverhältnis α_Θ bei alleiniger Cl-Adsorption an intrinsischen Stufenkanten und an *on top*-Plätzen auf Terrassen ca. 4×10^{-3} beträgt, somit ist diese intrinsische Stufendichte sehr klein und kann daher nicht für die oben ermittelten Bedeckungsverhältnisse ($0.05 \lesssim \alpha_\Theta \lesssim 0.10$) verantwortlich sein. Aus dieser Argumentation folgt dann, daß auf den Terrassen Inseln existieren müssen, an deren (extrinsischen) Stufenkanten Chloratome adsorbiert sein müssen.

Aus diesem geometrischen Modell läßt sich nun auch die mittlere Inselkantenlänge $\bar{l}$ bei Annahme eines bestimmten Füllgrades μ abschätzen. In Abbildung 9.16 sind für die Füllgrade $\mu = 0.05, 0.10$ und 0.15 die entsprechenden mittleren

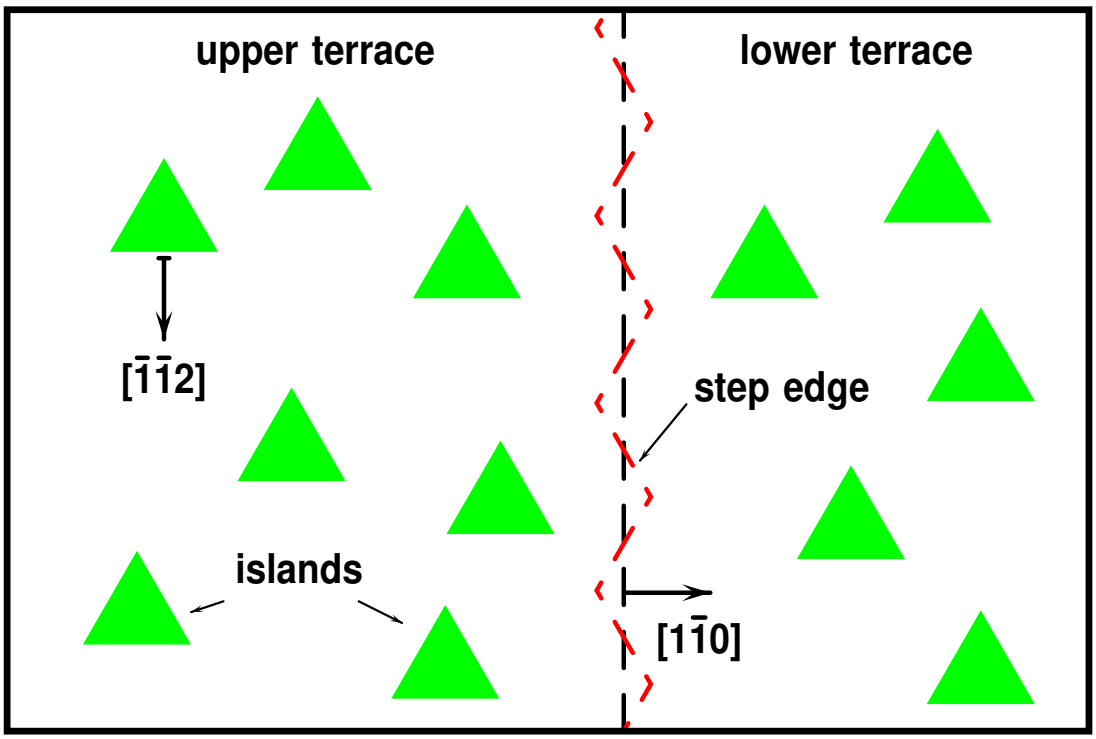


Abbildung 9.15: Veranschaulichung des geometrischen Modells für eine gewählte Inselgröße und Verteilung. Alle Inseln weisen dieselbe Orientierung auf. Die intrinsische Stufenkante ist wegen ihrer lokal ähnlichen Struktur mäanderförmig angenommen.

Inselkantenlängen $\bar{l} = \bar{l}(\alpha_\Theta)$ in Abhängigkeit vom Bedeckungsverhältnis α_Θ angegeben. Zwar gibt es in der Literatur keine Daten über die zu erwartende Inseldichte und damit den Füllgrad μ für Cl/Si(111)-(1×1) – insbesondere für die hier vorgestellte Art der Präparation – jedoch liefert ein Vergleich mit Literaturangaben für das verwandte System H/Si(111)-(1×1) mit gleicher Stufenkantenstruktur bei optimaler Probenpräparation[16] Werte von $4\% - 7\%$ [81]. Daher sollten die hier vorliegenden Inseldichten nicht wesentlich von diesen Beobachtungen abweichen.

Unter Annahme eines Bedeckungsverhältnisses von $\alpha_\Theta = 0.05$ gemäß den Ergebnissen aus Abschnitt 9.5.3 und einem Füllgrad von $\mu = 5\%$ ergibt sich die mittlere Inselkantenlänge damit zu ungefähr $\bar{l} \sim 23\,\text{Å}$. Dieser Wert deckt sich mit den Dimensionen von Inseln, die bei STM-Untersuchungen von Owman et al. [81] bei H/Si(111)-(1×1) gefunden sowie von Boland et al. [49] für Cl/Si(111)-(1×1) gezeigt wurden und deren Kantenlängen im Bereich von $25 - 30\,\text{Å}$ liegen.

Das oben dargestellte Modell kann jedoch nur eine grobe Abschätzung der wirklichen Verhältnisse sein, da im allgemeinen eine Inselgrößenverteilung mit

[16] im Sinne der (1×1)-Rekonstruktion, d. h. bei möglichst vollständiger *bulk*-Terminierung der mit Wasserstoff gesättigten Oberfläche

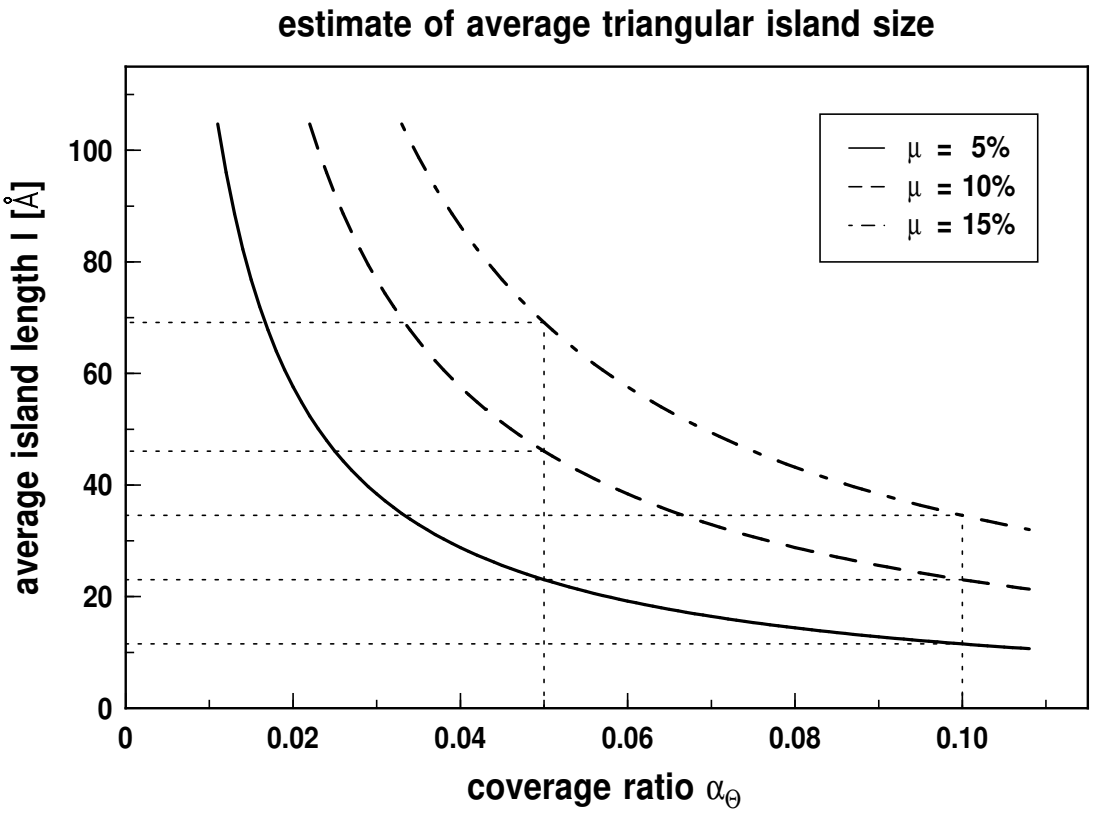


Abbildung 9.16: Mittlere Länge $\bar{l}$ der Inseln mit dreizähliger Symmetrie als Funktion des Bedeckungsverhältnisses α_Θ bei verschiedenen Füllgraden μ in einem einfachen geometrischen Modell. Die gestrichelten Linien für die Bedeckungsverhältnisse $\alpha_\Theta = 0.05$ bzw. $\alpha_\Theta = 0.1$, welche ungefähr den Wertebereich für das Bedeckungsverhältnis markieren, sind als Hilfslinien zu verstehen.

endlicher Breite angenommen werden muß.

Insgesamt gesehen zeigen also diese Untersuchungen des Fehlschnitts der Probe, daß keine der im wesentlichen drei Stufenkantenrichtungen ausgezeichnet ist, da die erforderliche Anzahl an Stufenplätzen nur an Inseln erreichbar ist. Damit ist die Gleichgewichtung der drei Stufenkantenrichtungen bei der Anpassung der Parameter an die Meßdaten in Abschnitt 9.5.3 gerechtfertigt.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das System Cl/Si(111)-(1×1) mit der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) in Kombination mit Röntgenphotonen-stimulierter Desorption (XPSD) sowie Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) untersucht. Als Sekundärsignale für die XSW-Messungen konnten Cl-1s-Photoelektronen sowie desorbierende positive Chlorionen eingesetzt werden, die durch Flugzeitspektroskopie (TOF) identifiziert wurden. Hierbei gelang der erstmalige Nachweis der Desorption von Cl^{2+}-Ionen; dieser Umstand wird unter anderem auf die verbesserte Detektorkonstruktion zurückgeführt, welche sich durch eine hohe experimentelle Auflösung bezüglich der spezifischen Ladung der Desorptionsprodukte bei hoher Zählrate auszeichnet. Damit konnten oberhalb der Cl-K-Kante (2823 eV) die atomaren Desorptionsquerschnitte für positive Chlorionen zu $\sigma_{Cl^+} \sim 2.3 \times 10^{-21}\,\mathrm{cm}^2$ und $\sigma_{Cl^{2+}} \sim 3.5 \times 10^{-23}\,\mathrm{cm}^2$, wobei beide Werte mit einer Unsicherheit von jeweils einer halben Größenordnung behaftet sind, bestimmt werden.

Die Cl^+-Ionen und insbesondere Cl^{2+}-Ionen weisen als XSW-Sekundärsignal sehr interessante Eigenschaften auf; typische Resultate bei XSW-Messung in (111)-Braggreflexion sind kohärente Fraktionen und Positionen von $f^{111}_{Cl^+} = 0.59$ und $\Phi^{111}_{Cl^+} = 1.16$ bzw. $f^{111}_{Cl^{2+}} = 0.86$ und $\Phi^{111}_{Cl^{2+}} = 1.20$. Diese Ergebnisse bilden einen starken Kontrast zu den XSW-Ergebnissen mit Cl-1s-Photoelektronen als Sekundärsignal; in diesen Messungen ergaben sich in Konsistenz mit früheren Untersuchungen [40] folgende repräsentative Werte: $f^{111}_{Cl\text{-}1s} = 0.81$ und $\Phi^{111}_{Cl\text{-}1s} = 0.78$. Gerade die Cl^{2+}-Daten weisen auf einen einzelnen Ort der desorptionswirksamen Anregung hin, welcher jedoch mit dem durch die Cl-1s-Daten bestätigten *on top*-Platz für Cl/Si(111) eindeutig unverträglich ist.

Zur Klärung dieses Widerspruches wurden XPSD- und XSW-Messungen sowohl unter- als auch oberhalb der Chlor-K-Absorptionskante durchgeführt. Die Kantenhübe für Cl^+- und Cl^{2+}-Ionen $\eta(Cl^+) = 3.2 \pm 0.1$ bzw. $\eta(Cl^{2+}) = 7.1 \pm 0.5$ zeigen deutlich, daß der dominierende Desorptionsmechanismus oberhalb der Absorptionskante für beide Spezies durch Photoabsorption im Cl-1s-Niveau induziert wird. Ein Vergleich mit dem Kantenhub für Cl-LMM-Augerelektronen von

$\eta(\mathrm{Cl}-LMM) \approx 2.7$ deutet darauf hin, daß Augerkaskaden im Desorptionsprozeß die Hauptrolle spielen könnten, wodurch auch der erforderliche Ladungstransfer erklärbar wäre. Die Ähnlichkeit der Kantenhübe $\eta(Cl^+)$ und $\eta(\mathrm{Cl}-LMM)$ gibt Anlaß zur Vermutung, daß eine vermehrte Erzeugung von Lochzuständen in der Chlor-L-Schale durch K-Schalen-Anregung und anschließenden Cl-KLL-Augerzerfall Ursache für den beobachteten Cl^+-Kantenhub sein könnte. Damit wäre der vorherrschende Desorptionsprozeß unterhalb der Cl-K-Kante ebenfalls ein direkter Desorptionsmechanismus, der durch Ionisation der Chlor-L-Schale eingeleitet wird. Zur Erklärung des Kantenhubes für Cl^{2+}-Ionen ist dieser Umstand aber nicht ausreichend, hier müssen noch andere Effekte eine Rolle spielen; dies könnten durch K-Schalen-Absorption verursachte *shakeup events* sein, die zu langlebigen Mehrlochzuständen beim Chloratom führen und die Desorption von Cl^{2+}-Ionen ermöglichen.

Zur Erklärung der XSW-Messungen an der Absorptionskante wurde ein Modell aufgestellt, in dem *zwei nicht-äquivalente Adsorptionsplätze* in [111]-Richtung für Chlor auf Si(111) berücksichtigt werden. Die Auswertung reproduziert einerseits den bereits bekannten *on top*-Platz ($\Phi_B = 0.77$), der in den XSW-Messungen mit Photoelektronen zu Tage tritt, andererseits liefert das Modell eine Vorhersage für die kohärente Position des unbekannten Minoritätsplatzes ($\Phi_A^{111} = 0.21$). Zusätzlich wurden für eine Ausheiltemperatur von 585°C das Bedeckungsverhältnis[1] der Adsorptionsplätze zu $\alpha_\Theta \approx 5\%-10\%$ und die Obergrenze für den inkohärenten, ungeordneten Anteil an Chloratomen auf der Oberfläche zu $c_{max} \lesssim 15\%$ bestimmt. Die Anteile an K-stimulierter Desorption werden für Cl^+-Ionen mit $\lambda_K^{Cl^+} \approx 69\%$ und für Cl^{2+}-Ionen mit $\lambda_K^{Cl^{2+}} \approx 87\%$ beziffert. Für die platzspezifischen Verhältnisse der Desorptionsraten bei K-Schalen-Anregung folgt $\alpha_K^{Cl^+} \approx 4-5$ bzw. $\alpha_K^{Cl^{2+}} \approx 20-80$, so daß die Verhältnisse der atomaren Desorptionsquerschnitte zu $\alpha_\sigma^{Cl^+} \approx 40-90$ bzw. $\alpha_\sigma^{Cl^{2+}} \approx 150-1500$ zumindest in der Größenordnung bestimmbar sind. Damit beläuft sich der Anteil des Stufenplatzes an direkten Desorptionsprozessen nach K-Schalen-Anregung, welche gemäß der obigen Werte für λ_K den Großteil der Gesamtdesorptionsrate für beide Ionenarten ausmacht, auf über 80% (Cl^+) bzw. über 95% (Cl^{2+}). Diese Zahlen zeigen eindrucksvoll, daß aufgrund des sehr viel höheren atomaren Desorptionsquerschnitts der Minoritätsplatz das Ionen-Sekundärsignal – insbesondere im Falle der Cl^{2+}-Desorption! – nahezu allein determiniert.

Um für Cl/Si(111)-(1×1) ein Strukturmodell entwickeln zu können, wurden zusätzlich XSW-Messungen in (220)-Braggreflexion durchgeführt, typische Werte sind hier $f_{Cl^+}^{220} = 0.51$ und $\Phi_{Cl^+}^{220} = 0.90$ sowie $f_{Cl^{2+}}^{220} = 0.73$ und $\Phi_{Cl^{2+}}^{220} = 0.89$. Anhand der experimentellen Daten können hierbei denkbare Strukturen durch Chlor-Adsorption auf Adatomen sowie mögliche Trichloridbildungen ausgeschlossen werden. Erfolgreich war dagegen die Simulation von Chloradsorption auf *on top*-Plätzen und an Stufenkanten von Inseln, die beim Phasenübergang von der

[1] Die adsorptionsplatzspezifischen Verhältnisse werden im folgenden mit A:B angegeben.

(7×7)- zur (1×1)-Rekonstruktion entstehen. Die Stufenkantenstruktur zeichnet sich dabei durch Dimerisierungen von Siliziumstufenatomen mit Siliziumatomen der unteren Terrasse aus, wodurch eine stark verspannte Struktur erzeugt wird. STM-Untersuchungen der vergangenen Jahre lieferten das Ergebnis, daß derartige Stufenkantenstrukturen eine universelle Eigenschaft Halogenid-stabilisierter Si(111)-Oberflächen sind. Für diese Struktur konnten erstmalig sowohl die Koordinaten des Chlor-Stufenplatzatoms (Höhe über einem Siliziumatom der unteren Bilayer-Hälfte: $z = 0.90\,\text{Å} \pm 0.04\,\text{Å}$, Abstand in $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$-Richtung: $x \approx 2.5\,\text{Å} - 2.7\,\text{Å}$) bestimmt als auch Aussagen über die Koordinaten des Silizium-Bindungspartners getroffen werden. Aus diesem Modell folgt zudem die Vermutung, daß unterhalb der Chlor-K-Absorptionskante vornehmlich L-Schalen-Anregungen die Cl^{2+}-Desorption verursachen. Ebenso könnte dieses Modell den Grund für die gewaltigen Unterschiede in den atomaren Desorptionsquerschnitten liefern: Durch die lokal starke Verspannung liegt dort eine veränderte elektronische Struktur vor, welche einen entscheidenden Einfluß auf die vergrößerten Desorptionswahrscheinlichkeiten für positive Chlorionen haben könnte.

Abschließende Variationen der Ausheiltemperatur bei der Probenpräparation ergaben XSW-Meßdaten, die sich im Rahmen des Stufenkantenmodells durch unterschiedliche Bedeckungsverhältnisse der beiden Adsorptionsplätze bei verschiedenen Ausheiltemperaturen erklären lassen. Anschaulich kann dies so interpretiert werden, daß bei höheren Temperaturen die einzelnen Terrassen bzw. Inseln miteinander verschmelzen und dadurch das Verhältnis von *on top*-Plätzen zu Stufenplätzen für die Chloradsorption erhöht wird.

Ergänzende Untersuchungen bieten sich in verschiedenen Aspekten an: Zum einen hat sich herausgestellt, daß die Präparation einen entscheidenden Einfluß auf das Desorptionssignal ausübt; daher wäre eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von den wichtigsten Präparationsparametern, nämlich Ausheiltemperatur und -dauer, interessant. Somit sind ergänzende Untersuchungen der Rauhigkeit der Oberfläche, z. B. mit Reflektometrie, *crystal truncation rods* (CTR) oder SPA-LEED, wobei mit letzterer Methode auch ergänzende Untersuchungen zu den diskutierten Inselabstandsverteilungen möglich wären, denkbar.

Vom methodischen Standpunkt betrachtet, kristallisiert sich in diesem Zusammenhang die Kombination von XSW-Untersuchungen verschiedener Sekundärsignale mit "Realraummethoden" wie STM oder AFM als ideal heraus, da sie komplementäre Einsichten in die Oberflächenstruktur geben: Mit herkömmlichen XSW-Sekundärsignalen wie Fluoreszenzphotonen oder Photoelektronen erhält man direkte Informationen über die langreichweitige Ordnung des Adsorbats, während z. B. STM-Bilder Aussagen über die lokale Struktur ermöglichen. Zumindest für Cl/Si(111)-(1×1) erweist sich die Kombination von XSW mit XPSD als Bindeglied zwischen diesen sich diametral unterscheidenden Untersuchungsmethoden, da bei entsprechend erhöhten Desorptionsquerschnitten mit XPSD eine starke Sensitivität auf Minoritätsplätze erreicht wird, so daß eine strukturel-

le Untersuchung von wohldefinierten Defekten mit der für XSW typischen, sehr hohen Auflösung möglich ist.

Eine andere interessante Fragestellung wäre, die Möglichkeiten der Strukturierung von Oberflächen durch XPSD in Verbindung mit Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation (z. B. ESRF in Grenoble) oder gar einem Freie-Elektronen-Laser, der im Röntgenbereich operiert (X-FEL), auszuloten. Bei Fokussierung der Strahlung auf einen Fleck im Nanometerbereich wäre so eine alternative Methode zur optischen und Elektronenstrahllithographie mit höherer Auflösung denkbar. Eine besondere Herausforderung im Falle des X-FEL wäre sicherlich, die Schädigung des Substrats durch die mit der enorm hohen Intensität verbundenen Wärmelast zu vermeiden.

Anhang A

Detaillierte Auswertung der Messungen an der Chlor-K-Kante

A.1 Annahmen und Voraussetzungen

- Betrachtete mögliche desorptionswirksame Prozesse:

  1. XESD durch bulk-Silizium-Anregung
  2. PSD(Nächstnachbar-Anregung)
  3. PSD(K-Kante)
  4. PSD(L- oder höhere Schalen)

  Die indirekten Prozesse (1. und 2.) können für die spätere Rechnung zusammengefaßt werden.

- Zu dem Anregungsplatz X gehört die Fourierkomponente der atomaren Verteilungsfunktion

$$\boxed{A_X = f_X \exp(i\,2\pi\Phi_X)}. \tag{A.1}$$

- Experimentell gewonnene Daten:

  1. Fourierkomponente der XSW-Messung mit Cl^+- bzw. Cl^{2+}-Ionen oberhalb der Chlor-K-Kante: A_{upper}
  2. Fourierkomponente der XSW-Messung mit Cl^+- bzw. Cl^{2+}-Ionen unterhalb der Chlor-K-Kante: A_{lower}
  3. Fourierkomponente der XSW-Messung mit Cl-1s-Elektronen: $\overline{A_{Cl}^{el}}$
  4. Kantenhub an der Cl-K-Kante (aus PSD-Messung): η

- Die Zählraten, die die einzelnen Prozesse für den Adsorptionsplatz X verursachen, seien ν_{ind}^X, ν_K^X und ν_L^X für indirekte Prozesse, K-Anregung bzw. L-Anregung. Diese Raten hängen direkt mit den atomaren Desorptionsquerschnitten σ_Y^X zusammen:

$$\boxed{\nu_Y^X = \sigma_Y^X \, \|\vec{j}\| \, S \, \Theta^X} \tag{A.2}$$

Hierbei steht $\vec{j}\,[\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}]$ für die Flußdichte der einfallenden Photonen (allgemein ein Vektor), $S\,[\mathrm{cm}^2]$ für die beleuchtete Fläche (Probenoberfläche), und $\Theta^X\,[\mathrm{cm}^{-2}]$ bezeichnet die absolute Bedeckung des Adsorptionsplatzes X.

A.2 Allgemeiner Ansatz

Für $j = 1, ..., n$ Adsorptionsplätze X_j gilt für die Meßwerte unter- bzw. oberhalb der Chlor-K-Kante:

$$A_{upper} = \frac{\sum_{j=1}^{n} (\nu_K^{X_j} + \nu_L^{X_j}) A_{Cl}^{X_j} + \nu_{ind}^{X_j} A_{ind}^{X_j}}{\sum_{j=1}^{n} (\nu_K^{X_j} + \nu_L^{X_j} + \nu_{ind}^{X_j})} \tag{A.3}$$

$$A_{lower} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \nu_L^{X_j} A_{Cl}^{X_j} + \nu_{ind}^{X_j} A_{ind}^{X_j}}{\sum_{j=1}^{n} (\nu_L^{X_j} + \nu_{ind}^{X_j})} \tag{A.4}$$

Der beobachtete Kantenhub η über die Chlor-K-Kante beträgt

$$\eta = \frac{\sum_{j=1}^{n} (\nu_K^{X_j} + \nu_L^{X_j} + \nu_{ind}^{X_j})}{\sum_{j=1}^{n} (\nu_L^{X_j} + \nu_{ind}^{X_j})}. \tag{A.5}$$

A.3 Betrachtung zweier Adsorptionsplätze

Im folgenden wird der Fall genau *zweier Adsorptionsplätze* diskutiert, diese beiden werden mit "A" bzw. "B" bezeichnet. Sei nun das Verhältnis der Desorptionsraten α_K definiert durch $\alpha_K \equiv \nu_K^A / \nu_K^B$, so ergibt sich aus (A.5), (A.3) und (A.4)

$$\frac{\eta A_{upper} - A_{lower}}{\eta - 1} = \frac{\alpha_K A_{Cl}^A + A_{Cl}^B}{1 + \alpha_K} \equiv \overline{A_{Cl}^{PSD}}. \tag{A.6}$$

Eine Interpretation dieser Zahlen ergibt sich im Zeigerdiagramm in der Gaußschen Zahlenebene: Für die kohärenten Fraktionen der beiden Adsorptionsplätze

gilt unter Vernachlässigung der Debye-Waller-Korrekturen $f_{Cl}^A = f_{Cl}^B = 1$; damit liegen die beiden gesuchten komplexen Zahlen A_{Cl}^A und A_{Cl}^B, aus deren Argumenten sich die kohärenten Positionen Φ_{Cl}^A und Φ_{Cl}^B berechnen lassen, auf dem Einheitskreis. Die linke Seite von Geichung (A.6) stellt eine komplexe Zahl auf der Geraden, die durch A_{upper} und A_{lower} definiert ist, dar. Desweiteren repräsentiert der mittlere Ausdruck in derselben Gleichung eine Zahl auf dem Streckenstück $A_{Cl}^A A_{Cl}^B$ und läßt sich als gewichtetes Mittel der beiden Positionen interpretieren. Da selbiges auch für das Ergebnis der Messung mit Cl-1s-Elektronen $\overline{A_{Cl}^{el}}$ gilt, sind die beiden gesuchten kohärenten Positionen durch die Schnittpunkte der Geraden, die durch die Punkte $\overline{A_{Cl}^{el}}$ und $\overline{A_{Cl}^{PSD}}$ definiert ist, mit dem Einheitskreis gegeben[1]. Damit erhält man die beiden kohärenten Positionen Φ_{Cl}^A und Φ_{Cl}^B, woraus dann per definitionem (A.1) die Fourierkomponenten A_{Cl}^A und A_{Cl}^B folgen.

Unter der (sicherlich zulässigen) Annahme, daß die beiden Chlorpositionen "A" und "B" denselben Wirkungsquerschnitt für Photoelektronenemission aufweisen, läßt sich aus der Messung mit dem Elektronensignal das Verhältnis der Bedeckungen ermitteln. Seien nun mit Θ_A bzw. Θ_B die beiden Bedeckungsgrade bezeichnet und mit $\alpha_\Theta \equiv \Theta_A/\Theta_B$ das Bedeckungsverhältnis der beiden Positionen gegeben, so gilt:

$$\overline{A_{Cl}^{el}} = \frac{\Theta_A A_{Cl}^A + \Theta_B A_{Cl}^B}{\Theta_A + \Theta_B} = \frac{\alpha_\Theta A_{Cl}^A + A_{Cl}^B}{1 + \alpha_\Theta}. \tag{A.7}$$

Mit Gleichung (A.7) erhält man schließlich das Bedeckungsverhältnis, welches durch

$$\boxed{\alpha_\Theta = \frac{\overline{A_{Cl}^{el}} - A_{Cl}^B}{A_{Cl}^A - \overline{A_{Cl}^{el}}}} \tag{A.8}$$

gegeben ist. Hat man auf diese Weise nun die beiden Schnittpunkte A_{Cl}^A und A_{Cl}^B sowie das Bedeckungsverhältnis α_Θ bestimmt, so folgt für das Verhältnis der

[1] Analytisch läßt sich die Gerade g durch $\overline{A_{Cl}^{el}}$ und $\overline{A_{Cl}^{PSD}}$ in folgender Weise beschreiben:

$$g = \{z \in \mathbb{C} : z = \overline{A_{Cl}^{el}} + x(\overline{A_{Cl}^{PSD}} - \overline{A_{Cl}^{el}}), x \in \mathbb{R}\}$$

Aus der Forderung $|z|^2 = 1$ (oder allgemeiner $|z|^2 = (1-c)^2$ mit dem inkohärenten Anteil $0 \le c \le 1$ der Chloratome) erhält man dann sofort die quadratische Gleichung

$$x^2 + \frac{\overline{A_{Cl}^{PSD}}\,\overline{A_{Cl}^{el}}^* + \overline{A_{Cl}^{PSD}}^*\overline{A_{Cl}^{el}} - 2\left|\overline{A_{Cl}^{el}}\right|^2}{\left|\overline{A_{Cl}^{PSD}} - \overline{A_{Cl}^{el}}\right|^2} x + \frac{\left|\overline{A_{Cl}^{el}}\right|^2 - (1-c)^2}{\left|\overline{A_{Cl}^{PSD}} - \overline{A_{Cl}^{el}}\right|^2} = 0,$$

aus deren Lösungen – eingesetzt in die obige Definition der Geradengleichung – die beiden Positionen folgen.

Desorptionsraten unter Verwendung der Gleichungen (A.2) und (A.6)

$$\alpha_K = \frac{\overline{A_{Cl}^{PSD}} - A_{Cl}^{B}}{A_{Cl}^{A} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}} = \frac{\sigma_K^A}{\sigma_K^B} \cdot \alpha_\Theta . \tag{A.9}$$

Daraus folgt dann unmittelbar mit Gleichung (A.9) das Verhältnis α_σ der atomaren Desorptionsquerschnitte für K-Schalen-Anregung:

$$\boxed{\alpha_\sigma \equiv \frac{\sigma_K^A}{\sigma_K^B} = \frac{\alpha_K}{\alpha_\Theta}} . \tag{A.10}$$

Gleichung (A.6) gestattet übrigens auch eine zur Definition alternative Formulierung des Kantenhubs η:

$$\eta = \frac{A_{lower} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}}{A_{upper} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}} \tag{A.11}$$

Unter Benutzung der Beziehungen (A.5) und (A.11) läßt sich nun auch der Anteil an "K-stimulierter" Desorption λ_K von der Gesamtdesorptionsrate bestimmen:

$$\boxed{\lambda_K \equiv \frac{\nu_K^A + \nu_K^B}{\sum\limits_{X=A,B} (\nu_K^X + \nu_L^X + \nu_{ind}^X)} = \frac{A_{lower} - A_{upper}}{A_{lower} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}}} \tag{A.12}$$

Die einzelnen Anteile am Gesamtdesorptionsquerschnitt λ_L und λ_{ind} unter- und oberhalb der Chlor-K-Kante können aus den Gleichungen (A.3) und (A.4) ohne weitere Annahmen nicht berechnet werden. Um diese genau formulieren zu können, wird zunächst einmal der atomare Desorptionsquerschnitt in einzelne, in erster Näherung unabhängige, Faktoren zerlegt:

$$\sigma_{Y,atomar}^{X} \equiv \sigma_{Y,photoabsorption}^{Cl} \cdot p_{Y,desorb}^{X} \tag{A.13}$$

In dieser Definition steht X für den Adsorptionsplatz, $\sigma_{Y,photoabsorption}^{Cl}$ für den atomaren Photoabsorptionsquerschnitt von Chlor bei Absorption in der Y-Schale und $p_{Y,desorb}^{X}$ für die Wahrscheinlichkeit, daß ein auf einem X-Platz befindliches Chloratom nach einer bereits geschehenen Anregung eines Lochzustandes in der Y-Schale auch wirklich desorbiert und detektiert wird.

Annahme 1. *Die Wahrscheinlichkeit $p_{Y,desorb}^{X}$ hängt zwar vom jeweiligen Bindungsplatz, jedoch* **nicht** *von der Art der Anregung ab. Damit folgt:*

$$p_{K,desorb}^{X} \simeq p_{L,desorb}^{X} \equiv p_{KL,\ desorb}^{X} \tag{A.14}$$

Physikalisch besagt diese Näherung, daß der Effekt einer K-Schalen-Anregung der ist, ein oder mehrere Löcher in der L-Schale zu produzieren, die dann ihrerseits als möglicherweise korrelierte Lochzustände mit erhöhter Lebensdauer die Desorption des Chlorions auslösen. Aus dieser Näherung folgt dann sofort $\alpha_K = \alpha_L \equiv \alpha_{KL}$.

Annahme 2. *Der dominante indirekte Desorptionsprozeß unter- und oberhalb der Chlor-K-Absorptionskante für beide Adsorptionsplätze sei XESD. Prozesse, in denen die desorptionswirksame Anregung bei den nächsten Nachbarn geschieht, werden im folgenden vernachlässigt. Damit folgt für die Fourierkomponente der überlagerten indirekten Anregungen*

$$\overline{\nu_{ind}}\overline{A_{ind}} \equiv \nu_{ind}^{A} A_{ind}^{A} + \nu_{ind}^{B} A_{ind}^{B} \simeq \overline{\nu_{ind}} A_{Si} \tag{A.15}$$

Mit $\overline{\nu_{ind}} = \nu_{ind}^{A} + \nu_{ind}^{B}$ läßt sich Gleichung (A.3) folgendermaßen umformulieren:

$$A_{upper} = (1 - \lambda_{ind})\overline{A_{Cl}^{PSD}} + \lambda_{ind}\overline{A_{Si}}, \tag{A.16}$$

wobei λ_{ind} analog zu λ_K definiert wurde (vgl. dazu Gleichung (A.12)). Mit einer analogen Rechnung für den Anteil an indirekten Desorptionsprozessen unterhalb der Kante folgt schließlich aus dem Ansatz (A.4):

$$\boxed{\lambda_{ind}^{upper} = \frac{A_{upper} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}}{A_{Si} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}}} \quad \text{und} \quad \boxed{\lambda_{ind}^{lower} = \frac{A_{lower} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}}{A_{Si} - \overline{A_{Cl}^{PSD}}}}. \tag{A.17}$$

Damit lassen sich dann auch die Anteile an stimulierter Desorption durch Absorption in der L- oder M-Schale berechnen, sie ergeben sich zu

$$\boxed{\lambda_{L}^{upper} = 1 - \lambda_K - \lambda_{ind}^{upper}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\lambda_{L}^{lower} = 1 - \lambda_{ind}^{lower}}. \tag{A.18}$$

Anhang B

Details und Rechnungen zum Stufenkantenmodell

In diesem Kapitel sollen die Rechnungen zum Stufenkantenmodell erläutert werden. Grundsätzlich basiert die Anpassung mit Hilfe des Fitprogramms "lsfit" (s. Abschn. 9.5.3) auf einem Vergleich der gemessenen Fourierkomponenten A^{111}_{exp} und A^{220}_{exp} für das jeweilige Sekundärsignal (Cl^+- oder Cl^{2+}-Ionen bzw. Cl-1s-Photoelektronen) mit den entsprechenden berechneten Fourierkomponenten A^{111}_{calc} und A^{220}_{calc}, wobei bis zu 8 Parameter variiert werden müssen.

B.1 Ansatz und Modellierung

B.1.1 XSW mit Ionen als Sekundärsignal

Die grundlegende Annahme ist, daß sich die berechneten Fourierkomponenten im Falle der XSW-Ionenmessungen am (hkl)-Reflex als gewichtete Mittelwerte darstellen lassen:

$$A^{hkl}_{calc} = (1-c)(1-\lambda_{ind})A^{hkl}_{PSD} + \lambda_{ind}A_{ind}. \tag{B.1}$$

Hier werden mit c der inkohärente Anteil der Chloratome auf der Oberfläche und mit λ_{ind} der Anteil an indirekter desorptionswirksamer Anregung, deren Ort durch A_{ind} beschrieben wird, bezeichnet. Im folgenden sollen für diesen Ort die kohärente Position und Fraktion des Si-Volumenkristalls ($\Phi^{111}_{Si} = \Phi^{220}_{Si} = 1$, $f^{111}_{Si} = 1/\sqrt{2}$ bzw. $f^{111}_{Si} = 1$) verwendet werden. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die indirekten Desorptionsmechanismen im wesentlichen XESD-Prozesse sind.

Die Fourierkomponente des direkten PSD-Signals A_{PSD} kann wiederum als gewichtetes Mittel der einzelnen Adsorptionsplätze interpretiert werden:

$$A^{hkl}_{PSD} = \frac{1}{1+\kappa}(A^{hkl}_{top} + \kappa A^{hkl}_{step}). \tag{B.2}$$

A_{top} ist hierbei die als bekannt vorausgesetzte Fourierkomponente des *on top*-Platzes:

$$A_{top}^{hkl} = f_{top}^{hkl} \exp(2\pi i \Phi_{top}^{hkl}). \tag{B.3}$$

Mit der Bindungslänge $d_{Si-Cl}^{on\ top} = 2.054\,\text{Å}$ kann sie mit folgenden Werten für die kohärenten Fraktionen und Positionen berechnet werden, wenn $d_{BL} = \frac{1}{4} d_{111}$ die Höhe eines Bilayers und $d_{Si-Si} = 2.352\,\text{Å}$ die Bindungslänge des Silizium-Volumenkristalls wiedergibt:

$$f_{top}^{111} = 1 \qquad \text{und} \qquad \Phi_{top}^{111} = \frac{d_{Si-Cl}^{on\ top} + \frac{1}{2} d_{BL}}{d_{111}} \tag{B.4}$$

$$f_{top}^{220} = 1 \qquad \text{und} \qquad \Phi_{top}^{220} = \frac{d_{Si-Cl}^{on\ top}}{d_{Si-Si}}. \tag{B.5}$$

Allgemein kann die Fourierkomponente A_{step}^{hkl} auch ein gewichtetes Mittel der einzelnen Stufenplätze sein. Hier wird jedoch die weitere Annahme getroffen, daß im Falle der XSW-Messung in [111]-Richtung alle derartigen Plätze äquivalent sind. Daher ist nur ihre Höhe, die im folgenden mit z bezeichnet wird, variabel gehalten:

$$f_{step}^{111} = 1 \quad \text{und} \quad \Phi_{step}^{111} = \frac{z - \frac{1}{2} d_{BL}}{d_{111}}. \tag{B.6}$$

Der Ursprung des Koordinatensystems wird damit so gewählt, daß er am Ort eines Siliziumatoms liegt, welches zur unteren Bilayerhälfte gehört. In [220]-Richtung wird ferner angenommen, daß der Platz eine dreizählige Symmetrie aufweist. Dies bedeutet, daß nur noch die x- und die z-Koordinate für diesen Platz als freie Parameter zur Verfügung stehen; desweiteren muß beachtet werden, daß bei Festlegung auf eine der drei möglichen {220}-Ebenenscharen zwei nicht-äquivalente Adsorptionsplätze entstehen, die im Verhältnis 1 : 2 gewichtet werden müssen (*Symmetrisierung*):

$$f_{step}^{220}(1) = 1 \qquad \text{und} \qquad \Phi_{step}^{220}(1) = \frac{1}{d_{220}}(-x \sin\beta + z \cos\beta) \tag{B.7}$$

$$f_{step}^{220}(2) = 1 \qquad \text{und} \qquad \Phi_{step}^{220}(2) = \frac{1}{d_{220}} \left(\frac{1}{2} x \sin\beta + z \cos\beta \right) \tag{B.8}$$

$$\Longrightarrow A_{step}^{220} \quad = \quad \frac{1}{3} A_{step}(1) + \frac{2}{3} A_{step}(2). \tag{B.9}$$

Hierbei ist mit $\beta = 35.26°$ der Winkel zwischen den (111)- und (220)-Netzebenen bezeichnet worden.

B.1.2 XSW mit Photoelektronen als Sekundärsignal

Die Behandlung der Photoelektronenmessungen ist einfacher als die der entsprechenden Ionenmessungen, da hier keine platzspezifischen Anregungsquerschnitte berücksichtigt werden müssen, da die Wahrscheinlichkeit für Photoionisation der Rumpfniveaus vom Adsorptionsplatz unabhängig angenommen werden darf. Damit ist das Ergebnis der Elektronenmessung im wesentlichen von dem Bedeckungsverhältnis $\alpha_\Theta \equiv \Theta_{step}/\Theta_{on\ top}$ der Adsorptionsplätze determiniert, welches noch um den inkohärenten Anteil korrigiert werden muß:

$$A^{hkl}_{calc} = \frac{1-c}{1+\alpha_\Theta}(A^{hkl}_{top} + \alpha_\Theta A^{hkl}_{step}). \tag{B.10}$$

B.2 Die Parameteranpassung

Insgesamt erhält man also folgende Fitparameter für einen vollständigen Datensatz einer Probe: x, z, κ^{Cl^+}, $\kappa^{Cl^{2+}}$, $\lambda^{Cl^+}_{ind}$, $\lambda^{Cl^{2+}}_{ind}$, α_Θ und c. Der Vergleich der errechneten Fourierkomponenten der Adsorbatverteilungsfunktion mit den experimentellen Daten erfolgt nun im Zeigerdiagramm in der Gaußschen Zahlenebene. Hierbei werden die Abstände aufsummiert und minimiert:

$$\sum_i |A^i_{exp} - A^i_{calc}| \longrightarrow \text{min.} \tag{B.11}$$

Dieser Schritt erfolgt schließlich mit einem geeigneten Fitalgorithmus.

Anhang C

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

C.1 Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
ARPES	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy
ASD	Auger Stimulated Desorption
CFD	Constant Fraction Discriminator
CLAM	Condensed Lens Analyzer Module
CTR	Crystal Truncation Rods
CVD	Chemical Vapor Deposition
DAS	Dimer Adatom Stacking fault
DBM	DORIS Bunch Marker
DIET	Desorption Induced by Electronic Transitions
DTXD	Dynamical Theory of X-Ray Diffraction
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESD	Electron Stimulated Desorption
IV-LEED	Intensity-Voltage Low Energy Electron Diffraction
KF	Knotek-Feibelman
LEED	Low Energy Electron Diffraction
(L)EELS	(Low) Energy Electron Loss Spectroscopy
LITD	Laser Induced Thermal Desorption
MBS	Molecular Beam Spectroscopy
MCA	Multi Channel Analyzer
MCP	Multi Channel Plate
MGR	Menzel-Gomer-Redhead
ML	Monolayer
MOSTAB	Monochromator Stabilisator
MSP	Micro Sphere Plate

NEXAFS	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
PES	Photoemission Spectroscopy
PRE-AMP	Pre-Amplifier
PSDIAD	Photon Stimulated Desorption Ion Angular Distribution
(S)EXAFS	(Surface) Enhanced X-Ray Absorption Fine Structure
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SPA-LEED	Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction
STM	Scanning Tunneling Microscopy
SXRD	Surface X-Ray Diffraction
TAC	Time to Amplitude Converter
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
TOF	Time Of Flight
TPD	Temperature Programmed Desorption
UHV	Ultra High Vacuum
XESD	X-Ray induced Electron Stimulated Desorption
X-FEL	X-Ray Free Electron Laser
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy
(X)PSD	(X-Ray) Photon Stimulated Desorption
XSW	X-Ray Standing Waves

C.2 Verwendete Symbole

C.2.1 Skalare Größen

Lateinische Buchstaben

A_X	Fourierkomponente der atomaren Verteilungsfunktion (Adsorbat X)
$C \equiv 1 - c$	geordneter Anteil eines Adsorbats
D	Darwin-Breite
D_H	Debye-Waller-Faktor für Streuvektor $\vec{H}$
$\mathcal{E}$	Amplitude des stehenden Wellenfeldes
E_{des}	Desorptionsenergie
E_A	Aktivierungsenergie
E_B	Bindungsenergie
F	Streuamplitude
F_H	Strukturamplitude
I	(i) Intensität (ii) Ionisationsenergie
N	Anzahl der Atome im Ensemble
P	Polarisationsfaktor in DTXD
R	(i) Reflektivität (ii) Rekombinations-, Sprungrate
S	Probenoberfläche
T	Temperatur

U	(i) Wechselwirkungsenergie (ii) Spannung
V	Volumen
V_{elem}	Volumen der Elementarzelle des Kristalls
W	Bandbreite
Y, Y_N	(normierte) Ausbeute eines Sekundärsignals (XSW)
a	Beschleunigung
$a(\vec{r})$	atomare Verteilungsfunktion
a_H	Geometriefaktor (XSW)
b	Asymmetriefaktor
c	(i) Vakuumlichtgeschwindigkeit
	(ii) ungeordneter Adsorbatanteil
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Netzebenenschar
d_{Si-Si}, d_{Si-Cl}	Si–Si-Bindungslänge bzw. Si–Cl-Bindungslänge
e_0	Elementarladung
f', f''	Hönl-Korrekturen
$f(\vec{G}, \lambda)$	allgemeine Atomformamplitude
f_c^{hkl}	kohärente Fraktion (XSW in (hkl)-Braggreflexion)
h	Plancksches Wirkungsquantum
hkl	Miller-Indizes zur Kennzeichnung einer Netzebenenschar
k_B	Boltzmann-Konstante
$\bar{l}$	mittlere Inselllänge
m	Masse eines Teilchens
m_e	Ruhemasse des Elektrons
n	(i) Ordnung des Bragg-Reflexes (ii) Brechungsindex
$\bar{n}$	mittlerer Brechungsindex im Kristall
p	Druck
q	Ladung eines Teilchens
r_e	klassischer Elektronenradius
s	Abstand Detektor – Probenoberfläche
t	Zeit
v	Desorptionsrate
x, z	Ortskoordinaten des Chlor-Stufenplatzatoms
$\|1h\rangle, \|2h\rangle$	Ein-Teilchen- bzw. Zwei-Teilchen-Zustände

Griechische Buchstaben

Γ	dimensionsloser Parameter in DTXD
Θ_B	Bragg-Winkel
Φ_c^{hkl}	kohärente Position (XSW in (hkl)-Braggreflexion)
Ω	Azimuthalwinkel
α_K	Verhältnis der Desorptionsraten bei K-Schalen-Anregung

α_σ	Verhältnis der atomaren Desorptionsquerschnitte
α_Θ	Bedeckungsverhältnis
γ, δ	Gewichtungsparameter
ε	Fehlschnitt des Kristalls
ε_0	Permittivität im Vakuum
η	(i) verallgemeinerte Winkelvariable (ii) Kantenhub
θ, Θ	(i) Polarwinkel (ii) Bedeckung eines Adsorbats
κ	(i) Dielektrizitätskonstante (dielektrische Funktion) (ii) Verhältnis der Desorptionsraten
λ	Wellenlänge
λ_{ind}	Anteil an stimulierter Desorption durch indirekte Prozesse
λ_K	Anteil an stimulierter Desorption durch K-Schalen-Anregung beim Chloratom
λ_L	Anteil an stimulierte Desorption durch Photoabsorption in der L- und M-Schale
μ	Füllgrad
ν	(i) Phase des stehenden Wellenfeldes (ii) Frequenz (iii) Zählrate
ξ_0, ξ_H	schiefwinklige Koordinaten der Dispersionsflächen (DTXD)
ϱ	Elektronendichte im Kristall
σ	Wirkungsquerschnitt
χ^2	quadratische Abweichung
ω	Kreisfrequenz

C.2.2 Vektorielle Größen

$\vec{A}$	allgemeiner Feldvektor
$\vec{D}$	Dielektrische Verschiebung
$\vec{E}$	Elektrischer Feldvektor
$\vec{G}$	Translationsvektor des reziproken Gitters
$\vec{H}$	(i) Magnetischer Feldvektor (ii) reduzierter Streuvektor
$\vec{K} = \frac{1}{\lambda}\hat{K}$	reduzierter Wellenvektor im Kristall
$\vec{P}$	Polarisationsvektor
$\vec{S}$	Poynting-Vektor
$\vec{T}$	Translationsvektor des direkten Gitters
$\vec{a}$	Basisvektor des direkten Gitters
$\vec{b}$	Basisvektor des reziproken Gitters
$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{k}$	Wellenvektor im Vakuum
$\vec{j}$	Photonenflußdichte
$\vec{r}$	Ortsvektor
$\vec{x}$	Auslenkung

Literaturverzeichnis

[1] J. Falta, A. Hille, T. Schmidt, and G. Materlik. X-ray photon-stimulated ion desorption revealed by standing waves. *Surf. Sci. Lett.*, 436:L677–L682, 1999.

[2] R. J. Haüy. Essai d'une theorie sur la structure des cristaux. In *Traité de cristallographie*. Paris, 1801.

[3] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., seventh edition, 1996.

[4] Hans Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, third edition, 1998.

[5] Roger Nix. An introduction to surface chemistry. http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/, 1999.

[6] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surf. Sci.*, 164:367–392, 1985.

[7] G.-X. Qian and D. J. Chadi. Si(111)-7×7 surface: Energy-minimization calculation for the dimer–adatom–stacking-fault model. *Phys. Rev. B*, 35(3):1288–1293, 1987.

[8] Thomas Schmidt. *Untersuchungen zur Surfactant-modifizierten Epitaxie von Germanium auf Silizium(111)*. PhD thesis, HASYLAB/DESY, 1998.

[9] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.

[10] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

[11] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*, chapter 14.8. John Wiley & Sons, Inc., third edition, 1999.

[12] Boris W. Batterman and Henderson Cole. Dynamical diffraction of x rays by perfect crystals. *Reviews of Modern Physics*, 36(3):681–716, 1964.

[13] Lyle H. Schwartz and Jerome B. Cohen. *Diffraction from Materials*, chapter 8. Materials Research and Engineering. Springer-Verlag Heidelberg, 1987.

[14] J. Zegenhagen. Surface structure determination with x-ray standing waves. *Surface Science Reports*, 18:199–271, 1993.

[15] M. J. Bedzyk and G. Materlik. Two-beam dynamical diffraction solution of the phase problem: A determination with x-ray standing waves. *Phys. Rev. B*, 32(10):6456–6463, 1985.

[16] Theodore E. Madey. History of desorption induced by electronic transitions. *Surface Science*, 299/300:824–836, 1994.

[17] R. D. Ramsier and J. T. Yates jr. Electron-stimulated desorption: principles and applications. *Surface Science Reports*, 12:243–378, 1991.

[18] D. Menzel and R. Gomer. Desorption from surfaces by slow-electron impact. *J. Chem. Phys.*, 40:1164–1165, 1964.

[19] D. Menzel and R. Gomer. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons. *J. Chem. Phys.*, 41(11):3311–3328, 1964.

[20] P. A. Redhead. *Can. J. Phys.*, 42:886, 1964.

[21] P. A. Redhead. *Appl. Phys. Lett.*, 4:166, 1964.

[22] J. E. Houston and T. E. Madey. Core-level processes in the electron-stimulated desorption of CO from the W(110)-surface. *Phys. Rev. B*, 26(2):554–566, 1982.

[23] T. E. Madey, J. T. Yates jr., D. A. King, and C. J. Uhlaner. Isotope effect in electron stimulated desorption: Oxygen chemisorbed on tungsten. *J. Chem. Phys.*, 52(10):5215–5220, 1970.

[24] P. R. Antoniewicz. Model for electron- and photon-stimulated desorption. *Phys. Rev. B*, 21(9):3811–3815, 1980.

[25] E. R. Moog, J. Unguris, and M. B. Webb. Electron stimulated desorption of Xe, Kr, and Ar. *Surf. Sci.*, 134:849–864, 1983.

[26] M. L. Knotek and Peter J. Feibelman. Ion desorption by core-hole Auger decay. *Phys. Rev. Lett.*, 40(14):964–967, 1978.

[27] Peter J. Feibelman and M. L. Knotek. Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems. *Phys. Rev. B*, 18(12):6531–6539, 1978.

[28] M. L. Knotek, V. O. Jones, and Victor Rehn. Photon-stimulated desorption of ions. *Phys. Rev. Lett.*, 43(4):300–303, 1979.

[29] Michael L. Knotek. Stimulated desorption from surfaces. *Physics Today*, 37:24–32, September 1984.

[30] R. Franchy and D. Menzel. Adsorbate core ionization as primary process in electron- and photon-stimulated desorption from metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 43(12):865–867, 1979.

[31] R. Jaeger, J. Stöhr, J. Feldhaus, S. Brennan, and D. Menzel. Photon-stimulated desorption following deep core-level excitation: O on Mo(100). *Phys. Rev. B*, 23(5):2102–2110, 1981.

[32] H. H. Madden, D. R. Jennison, M. M. Traum, G. Margaritondo, and N. G. Stoffel. Correlation of stimulated H^+-desorption threshold with localized state observed in Auger line shape–Si(100):H. *Phys. Rev. B*, 26(2):896–902, 1982.

[33] P. J. Feibelman. Reneutralization bottleneck in auger initiated desorption. *Surf. Sci.*, 102:L51–L53, 1981.

[34] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, second edition, 1999.

[35] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer, and G. Materlik. X-ray undulator beamline BW1 at DORIS III. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(2), 1995.

[36] G. Materlik and V. O. Kostroun. Monolithic crystal monochromators for synchrotron radiation with order sorting and polarizing properties. *Rev. Sci. Instrum.*, 51(1):86–94, 1980.

[37] T. Gog, A. Hille, D. Bahr, and G. Materlik. Dispersive x-ray standing waves measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(2):1522–1524, 1995.

[38] N. D. Spencer, P. J. Goddard, P. W. Davies, M. Kitson, and R. M. Lambert. A simple, controllable source for dosing molecular halogens in UHV. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1(3):1554–1555, 1983.

[39] Alexander Hille. *In situ Messung der Fluoreszenz-, Elektronen- und Ionenausbeute zur Bestimmung der Struktur von Alkalihalogenidadsorbaten auf Silizium*. PhD thesis, HASYLAB/DESY, 1996.

[40] Jan Bätjer. *Untersuchung der Adsorption von Fluor und Chlor auf Silizium(111) mit stehenden Röntgenwellenfeldern.* Diploma Thesis, HASYLAB/DESY, 1998.

[41] Mustafa Akbulut, Norbert J. Sack, and Theodore E. Madey. Elastic and inelastic processes in the interaction of 1–10 eV ions with solids: ion transport through surface layers. *Surf. Sci. Rep.*, 28:177–245, 1997.

[42] WebElements – the periodic table on the WWW. http://www.webelements.com.

[43] J. V. Florio and W. D. Robertson. Chlorine reactions on the Si(111) surface. *Surf. Sci.*, 18:398–427, 1969.

[44] P. H. Citrin, J. E. Rowe, and P. Eisenberger. Direct structural study of Cl on Si{111} and Ge{111} surfaces: New conclusions. *Phys. Rev. B*, 28(4):2299–2301, 1983.

[45] P. H. Citrin and J. E. Rowe. Local structure of adsorbates on semiconductor surfaces using SEXAFS: A brief summary. *Surf. Sci.*, 132:205–211, 1983.

[46] R. D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen, F. J. Himpsel, K. Wandelt, and W. Steinmann. Electronic properties and bonding sites for chlorine chemisorption on Si(111)-(7×7). *Phys. Rev. B*, 1985.

[47] Nahomi Aoto, Eiji Ikawa, and Yukinori Kurogi. Low-energy electron energy losss spectroscopy of Cl adsorbed Si(111), Si(100) and Si(110) surfaces. *Surf. Sci.*, 199:408–420, 1988.

[48] J. S. Villarrubia and John. J. Boland. Scanning-tunneling-microscopy study of the Si(111)-7×7 rest-atom layer following adatom removal by reaction with Cl. *Phys. Rev. Lett.*, 63(3):306–309, 1989.

[49] John J. Boland and J. S. Villarrubia. Formation of Si(111)-(1×1)Cl. *Phys. Rev. B*, 1990.

[50] John J. Boland and J. S. Villarrubia. Identification of the products from the reaction of chlorine with the silicon(111)-(7×7) surface. *Science*, 248:838–840, 1990.

[51] L. J. Whitman, S. A. Joyce, J. A. Yarmoff, F. R. McFeely, and L. J. Terminello. The chemisorption of chlorosilanes and chlorine on Si(111)7×7. *Surf. Sci.*, 232:297–306, 1990.

[52] P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler, and S. M. George. Desorption product yiels following Cl_2 adsorption on Si(111)7×7: coverage and temperature dependence. *Surf. Sci.*, 249:92–104, 1991.

[53] Jiro Matsuo, Feurprier Yannick, and Kazuhiro Karahashi. Reaction kinetics of chlorine on Si(111)7×7 surfaces. *Surf. Sci.*, 283:52–57, 1993.

[54] M. Seel and P. S. Bagus. Ab initio cluster study of the interaction of fluorine and chlorine with the Si(111) surface. *Phys. Rev. B*, 28(4):2023–2038, 1983.

[55] G. B. Bachelet and M. Schlüter. Structural determination of Cl chemisorption on Si{111} and Ge{111} by total-energy minimization. *Phys. Rev. B*, 28(4):2302–2304, 1983.

[56] G. B. Bachelet and M. Schlüter. Bonding geometries of Cl on Si{111} and Ge{111}. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1(3):726–728, 1983.

[57] D. Purdie, C. A. Muryn, N. S. Prakash, P. L. Wincott, and G. Thornton. Origin of the photon induced Cl^+ yield from Si(111)7×7–Cl at the Cl and Si K-edge. *Surf. Sci.*, 251/252:546–550, 1991.

[58] P. V. Smith and P.-L. Cao. Semiempirical calculations of the chemisorption of chlorine on the Si(111)7×7 surface. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 7:7125–7139, 1995.

[59] M. W. Radny, P. V. Smith, and P. L. Cao. An ab initio Hartree-Fock/density functional study of the simulated Si(111)7×7:Cl adsorption system. *Surf. Sci.*, 365:15–28, 1996.

[60] Alessandra Ricca and Charles B. Musgrave. Theoretical study of the Cl-passivated Si(111) surface. *Surf. Sci.*, 430:116–125, 1999.

[61] T. D. Durbin, W. C. Simpson, V. Chakarian, D. K. Shuh, P. R. Varekamp, C. W. Lo, and J. A. Yarmoff. Stimulated desorption of Cl^+ and the chemisorption of Cl_2 on Si(111)-7×7 and Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 1994.

[62] András Szabó, Paul D. Farrall, and Thomas Engel. Reactions of chlorine with Si(100) and Si(111): adsorption and desorption kinetics. *Surf. Sci.*, 1994.

[63] Chun Yan, John A. Jensen, and Andrew C. Kummel. Large island formation versus single-site adsorption for Cl_2 chemisorption onto Si(111)-(7×7) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 72(25):4017–4020, 1994.

[64] Chun Yan, John A. Jensen, and Andrew C. Kummel. Conversion of SiCl pair and island sites ot SiCl single site upon annealing of Cl/Si(111)-7×7 surfaces. *J. Phys. Chem.*, 99:6084–6090, 1995.

[65] Chun Yan, John A. Jensen, and Andrew C. Kummel. The effect of incident energy upon adsorbate structure for cl_2 chemisorption onto Si(111)-7×7 surfaces. *J. Chem. Phys.*, 102(8):3381–3390, 1995.

[66] T. Yonezawa, H. Daimon, K. Nakatsuji, K. Sakamoto, and S. Suga. Adsorption and desorption processes of Cl on a Si(111)7×7 surface. *Appl. Surf. Sci.*, 79/80:95–99, 1994.

[67] T. Yonezawa, H. Daimon, K. Nakatsuji, K. Sakamoto, S. Suga, H. Namba, and T. Ohta. Photon-stimulated desorption mechanism of Cl^+ ions from the Cl/Si(111) surface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(4B):2248–2251, 1994.

[68] J. A. Yarmoff, V. Chakarian, T. D. Durbin, C. W. Lo, D. K. Shuh, W. C. Simpson, and P. R. Varekamp. Photon-stimulated desorption of halogens. *Nucl. Instrum. Methods B*, 101:60–63, 1995.

[69] M. T. Sieger, G. K. Schenter, and T. M. Orlando. Stimulated desorption by surface electron standing waves. *Phys. Rev. Lett.*, 1999.

[70] M. T. Sieger and T. M. Orlando. Incident beam diffraction in electron stimulated desorption. *Surf. Sci.*, 451:31–40, 2000.

[71] G. K. Wertheim. Core level spectroscopy of metals, alloys and intermediate-valence compounds. In *Proceedings of the international school of physics* Enrico Fermi, Course CVIII Varenna, pages 237–257, July 1988.

[72] R. McGrath, I. T. McGovern, D. R. Warburton, D. Purdie, C. A. Muryn, N. S. Prakash, P. L. Wincott, G. Thornton, D. S.-L. Law, and D. Norman. Origin of the x-ray-absorption fine structure in photon-stimulated ion desorption from Si-adsorbate systems. *Phys. Rev. B*, 45(16):9327–9338, 1992.

[73] M. C. Refolio, J. M. López Sancho, M. P. López Sancho, and J. Rubio. Long-lived core-hole excited states and high-energy thresholds in stimulated desorption processes: Cl/Si(100)-(2×1). *Appl. Surf. Sci.*, 123/124:61–65, 1998.

[74] W. Kern. *Semicond. Int.*, page 94, April 1984.

[75] W. Drube, A. Lessmann, and G. Materlik. X-ray standing waves and x-ray photoemission measurements in the energy range $2.7 - 7$ kev. *Rev. Sci. Instrum.*, 63(1):1138–1141, 1992.

[76] Experimental stations at HASYLAB. http://www-hasylab.desy.de.

[77] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Raich, and R. E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy.* Physical Electronics Industries, Inc., 1976.

[78] M. O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 1979.

[79] R. J. Pechman, T. Moriwaki, J. H. Weaver, and G. S. Khoo. Formation of Br-terminated Si_6 rings during etching of Si(111)-7×7). *Surf. Sci. Lett.*, 341:L1085–L1090, 1995.

[80] B. S. Itchkawitz, M. T. McEllistrem, and John J. Boland. Equivalent step structures along inequivalent crystallographic directions on halogen-terminated Si(111)-(1×1) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78(1):98–101, 1997.

[81] Fredrik Owman and Per Mårtensson. STM study of structural defects on in situ prepared Si(111)1×1-H surfaces. *Surf. Sci.*, 324:211–225, 1995.

[82] B. S. Itchkawitz, M. McEllistrem, H. Grube, and John J. Boland. Role of dimer stacking-fault structures in Si(111) growth and etching. *Surf. Sci.*, 385(2–3):281–293, 1997.

[83] Marc Fouchier, Marcus T. McEllistrem, and John J. Boland. Novel adatom-terminated step structure on the Ge(111)-(1×1):Br surface. *Surf. Sci. Lett.*, 385:L905–L910, 1997.

[84] Marc Fouchier and John J. Boland. Energy of Si(111) dimer-stacking-fault structures. *Phys. Rev. B*, 57(15):8997–9002, 1998.

[85] William H. Press, Saul A. Teukolsky, and William T. Vetterling. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing.* Cambridge University Press, 1992.

Danksagung

Im folgenden möchte ich allen, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

An erster Stelle seien hier die Herren Prof. Dr. G. Materlik (HASYLAB) und Prof. Dr. J. Falta (Universität Bremen) genannt, denen ich eine interessante und abwechslungsreiche Aufgabenstellung für die Diplomarbeit verdanke, desweiteren Herr Prof. Dr. R. L. Johnson, der die Erstellung des Zweitgutachtens übernahm.

Einen ganz wesentlichen Teil zu dieser Arbeit hat Herr Dr. Th. Schmidt (Universität Bremen) beigetragen, der mir stets mit Anregungen und Tips zur Seite stand und keine Diskussion scheute.

Ein wohl einmaliges Erlebnis war für mich die kollegiale und einfach herzliche Atmosphäre, zu welcher insbesondere sowohl die Mitglieder der Arbeitsgruppe von Herrn Materlik als auch die übrige "HASYLAB-Crew" beitrugen und mir dabei so manche Hilfe zuteil werden ließen.

Ebenso bin ich dem Personal der mechanischen (stellvertretend Hrn. J. Brehling) und der feinmechanischen Werkstatt (stellvertretend Hrn. J. Weber) für ihre Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen zu Dank verpflichtet, ein nicht minderer Dank gebührt Fr. G. I. von Appen für die Anfertigung der Probenkristalle.

Ein Dank ganz besonderer Art geht schließlich an meine Freunde, insbesondere Michael und Niko, die Familie Bodendiek sowie natürlich an meine Eltern und meine Familie und, *last but not least*, Imke.