

Charakterisierung der Photonen-stimulierten Desorption von halogenierten Siliziumoberflächen mit stehenden Röntgenwellenfeldern

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

Jan Ingo Flege

aus Hamburg

**Hamburg
2003**

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. R. L. Johnson
Prof. Dr. J. Falta

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. R. L. Johnson
Prof. Dr. G. Materlik

Datum der Disputation: 07.01.2004

Vorsitzender
des Prüfungsausschusses: Dr. K. Petermann

Vorsitzender
des Promotionsausschusses: Prof. Dr. R. Wiesendanger

Dekan
des Fachbereichs Physik: Prof. Dr. G. Huber

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Systeme Cl/Si(001), Cl/Si(113) und Cl/Si(111) sowohl in struktureller Hinsicht, als auch zur eingehenden Charakterisierung des Röntgenphotodesorptionsprozesses von desorbierenden Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen untersucht. Den Schwerpunkt der Strukturbestimmung auf atomarer Skala bilden die Messungen mit der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW), welche durch Experimente mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie theoretischen *ab initio*-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie komplettiert worden sind. Zusätzlich liefern die durchgeführten STM-Untersuchungen Aufschluß über die Oberflächentopographie und damit den experimentellen Zugang zu Aufrauungs- und Ätzprozessen.

Für das System Cl/Si(001)-(2×1) konnten das bekannte symmetrische Dimermodell für die Majoritätsadsorptionsplätze bestätigt und verschiedene Defektplätze, darunter auch Dichloridspezies, mit DFT berechnet werden, die mit den XSW- und XPS-Daten verträglich sind. Die Kombination von XSW mit der Photonen-stimulierten Desorption (PSD) zeigt, daß direkte und indirekte Desorptionsprozesse für Cl^+ -Ionen etwa im Verhältnis von 2 : 1 auftreten.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse für das erstmalig untersuchte System Cl/Si(113) führen zur Aufstellung eines atomaren Strukturmodells aus Dimer-, Adatom- und *on top*-Plätzen (DAO-Modell), in dessen Rahmen die mit STM beobachteten (2×n)-Rekonstruktionen und die XSW-Daten erklärt werden können. Anhand der XPS-Daten konnte nur die Existenz von Monochloriden konstatiert werden. Die PSD-Resultate belegen die Cl^+ - und Cl^{2+} -Desorption von den Majoritätsplätzen der Oberfläche, mit einem Anteil direkter Prozesse von ca. zwei Drittel. Die STM-Aufnahmen zeigen eindeutig die anisotropen Umordnungsprozesse bei einer Adsorptionstemperatur von 600°C mit präferentieller Stufenkantenausrichtung parallel zur [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung.

Bei Cl/Si(111)-(1×1) tritt eine stark bevorzugte stimulierte Desorption von Minoritätsplätzen auf, die durch die kombinierten XSW/PSD-Experimente und XSW-Simulationen mit DFT-Strukturmodellen als Trichloridspezies (SiCl_3) identifiziert werden konnten. Ihr Anteil an der gesamten Chlorbedeckung beträgt etwa 3%, und die platzspezifischen Desorptionsquerschnitte bei Cl-K-Schalen-Anregung konnten zu 430 barn und 73 barn für Cl^+ - bzw. Cl^{2+} -Ionen bestimmt werden; diese sind 60 – 80 mal höher als die entsprechende Werte für die Photodesorption vom *on top*-Platz. Die STM-Bilder für bei Raumtemperatur chlorierte und nachträglich ausgeheilte Proben illustrieren die Formierung von dreizähligen, doppelagentiefen Fehlstelleninseln mit Stufenkantennormalen in den $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ -Richtungen bei gleichzeitiger, analoger Ausrichtung der intrinsischen Stufen. Für Cl_2 -Adsorption bei 600°C wurde die Bildung von $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ -orientierten, atomar glatten Stufenkanten mit Längen im Sub-Mikrometerbereich beobachtet.

Abstract

The structure of the adsorbate systems Cl/Si(001), Cl/Si(113) and Cl/Si(111) have been studied using x-ray standing waves (XSW), scanning tunneling microscopy (STM) and x-ray photoemission (XPS). In addition the x-ray induced photodesorption of Cl⁺ and Cl²⁺ ions from Si surfaces has been investigated in detail. Ab initio total energy calculations using density functional theory were also performed. The STM measurements revealed the surface morphology of the samples and provided information about surface roughening and etching.

The symmetrical dimer model for the Cl/Si(001)-(2×1) system was confirmed for majority adsorption sites. In addition various defect sites including dichloride species were calculated using DFT and were found to be consistent with the XSW and XPS results. The combination of XSW with photodesorption detection revealed that direct and indirect desorption processes for Cl⁺ ions occur in a 2 : 1 ratio.

For the Cl/Si(113) adsorbate system the experimental and theoretical results revealed a model comprised of dimers, adatoms and on-top sites (DAO-Model). The model explains the (2×n)-reconstruction found by STM and is consistent with the XSW results. The XPS data showed that only monochloride species were present. The PSD measurements revealed predominantly direct desorption of Cl⁺ and Cl²⁺ ions from majority sites. For an adsorption temperature of 600°C anisotropic surface reorganization with step edges aligned along the [1 $\bar{1}$ 0]-direction was observed in STM.

For the Cl/Si(111)-(1×1) surface preferential stimulated desorption of Cl⁺ and Cl²⁺ species from SiCl₃ minority sites was identified from the XSW/PSD experimental data combined with an XSW simulation based on structural models from the DFT studies. The minority sites contributed about 3% to the total Cl-coverage. The site specific desorption cross sections for excitation at the Cl K-edge were 430 barn for Cl⁺ ions and 73 barn for Cl²⁺ ions which are 60 – 80 times higher than the corresponding values for photodesorption from the on-top site. For chlorine adsorption at RT followed by annealing the STM images revealed the formation of etch pits with a depth of two atomic layers and three-fold symmetry with step edges perpendicular to $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ -directions. In contrast for chlorine adsorption at 600°C atomically smooth step edges extending over several hundred nm perpendicular to $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ -directions were observed.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	9
2	Grundlagen der experimentellen Methoden	13
2.1	Grundbegriffe der Kristallographie	13
2.1.1	Symmetrie und Kristallstrukturen	13
2.1.2	Bragg-Reflexion	14
2.2	Dynamische Röntgenbeugung	16
2.3	Stehende Röntgenwellenfelder	20
2.4	Stimulierte Desorption	23
2.4.1	Das MGR-Modell	23
2.4.2	Auger-stimulierte Desorption	25
2.5	Desorption und Strukturanalyse mit XSW	28
2.6	Rastertunnelmikroskopie	30
2.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	32
3	Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	35
3.1	Dichtefunktionaltheorie	35
3.1.1	Quantenmechanische Beschreibung von Strukturen	36
3.1.2	Elektron-Elektron-Wechselwirkung	36
3.1.3	Elektron-Ion-Wechselwirkung	41
3.1.4	Die Kohn-Sham-Gleichungen im Fourierraum	43
3.1.5	Berechnung der Kristallenergie und atomaren Kräfte	45
3.1.6	Effektive Summation über die Brillouin-Zone	46
3.2	Details zu den DFT-Rechnungen	47
3.2.1	Modellierung von Oberflächen durch Super-Einheitszellen	47
3.2.2	Allgemeines Konzept und Parameterwahl	49
3.2.3	Das Programmpaket PWscf	50

4	Experimentelle Details	53
4.1	Der XSW/UHV-Meßplatz am Strahl BW1	53
4.1.1	Die Strahlführung BW1	54
4.1.2	Dispersivität bei XSW-Messungen	55
4.1.3	Bestimmung des Photonenflusses	56
4.1.4	UHV-Kammern und Detektoren	56
4.1.5	Der Flugzeitdetektor	58
4.2	Der Meßplatz E1 (FLIPPER II)	61
4.3	Rastertunnelmikroskopie	63
4.4	Probenpräparation der Siliziumsubstrate	64
4.4.1	Verwendete Proben	64
4.4.2	RCA-Verfahren	65
4.5	Die Cl ₂ -Quelle	66
4.5.1	Funktionsprinzip	67
4.5.2	Bestimmung der Cl ₂ -Dosis und Bedeckung	67
5	Cl/Si(001)	69
5.1	Die Si(001)-Oberfläche	69
5.2	Gegenwärtiger Wissensstand zu Cl/Si(001)	71
5.3	Untersuchungsziele	73
5.4	Präparation	74
5.5	XSW mit Photoelektronen	75
5.6	Vergleich mit der Theorie	78
5.6.1	Symmetrisches Dimermodell	78
5.6.2	Stufenkanten	81
5.6.3	Rotationsdomänen	83
5.6.4	Defektdimere mit Cl-Fehlstellen	84
5.6.5	Lokaler Cl-Überschuß	85
5.7	Photoelektronenspektroskopie	89
5.8	Photonen-stimulierte Desorption	90
5.9	XSW mit Ionen	91
5.10	Fazit	94
6	Cl/Si(113)	95
6.1	Die Si(113)-Oberfläche	96
6.2	Präparation und Vorgehensweise	97
6.3	Rastertunnelmikroskopie	99
6.4	Photonenstimulierte Desorption	104
6.5	XSW mit Photoelektronen und Ionen	105
6.5.1	Adsorption bei 600°C	106
6.5.2	Adsorption bei Raumtemperatur	110
6.5.3	Klassifizierung der Desorptionsprozesse	110
6.6	DFT-Modelle	111

6.7	Photoelektronenspektroskopie	119
6.8	Fazit	120
7	Cl/Si(111)	123
7.1	Kenntnisstand & Untersuchungsziele	123
7.2	STM und Ätzprozesse	129
7.3	PSD an vizinalen Oberflächen	135
7.4	DFT-Rechnungen zu Stufenkanten	137
7.5	XSW	138
	7.5.1 Bedampfen bei Raumtemperatur und Ausheilen	138
	7.5.2 Bedampfen bei 600°C	140
7.6	XPS	141
7.7	DFT-Rechnungen für Terrassendefekte	143
7.8	Erweiterung auf Br/Si(111)	150
7.9	Fazit	154
8	Vergleichende Diskussion	157
8.1	Resultate	157
8.2	Desorptionsquerschnitte und -wahrscheinlichkeiten	158
8.3	Platzspezifische Desorptionsprozesse	161
8.4	Trichlorid vs. Adatomplatz	161
8.5	Elektronische Effekte im Trichloridmodell	162
8.6	Kantenhübe und Desorptionsmechanismen	164
9	Zusammenfassung und Ausblick	169
A	Ergänzungen	173
A.1	Beweis des ersten DFT-Theorems	173
A.2	Allgemeines zu Desorptionsquerschnitten	174
B	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	177
B.1	Abkürzungen	177
B.2	Häufig verwendete Symbole	178
	B.2.1 Skalare Größen	178
	B.2.2 Vektorielle Größen	180
	Literaturverzeichnis	180

KAPITEL 1

Einleitung

Das Studium der relevanten physikalischen und chemischen Prozesse bei der Wechselwirkung von Halogenadsorbaten und Siliziumsubstraten gehört zu einem der am intensivsten beforschten Gebiete der Oberflächenphysik. Eine der treibenden Kräfte hierfür ist der Wunsch nach Optimierung der in der modernen Halbleiterindustrie eingesetzten Verfahren zur Herstellung miniaturisierter Schaltkreise für schnellere und effizientere Mikroprozessoren oder Speicherelemente. Eine Voraussetzung dazu ist das Verständnis der heute vornehmlich verwendeten naßchemischen Ätzprozesse [1] auf atomarer Skala sowie die Entwicklung selektiver Trockenätzverfahren (*selective dry etching*) [2] zur Strukturierung von Halbleiteroberflächen. Diese gezielte Modifikation der Substratopographie könnte neue Möglichkeiten für die Präparation epitaktischer Schichtsysteme auf der einen Seite und für die Herstellung niederdimensionaler Quantensysteme auf der anderen Seite eröffnen. Ihrer technologischen Relevanz entsprechend wurden auch die untersuchten Substratorientierungen ausgewählt.

Standardmäßig wird in der Halbleiterindustrie die [001]-orientierte Siliziumoberfläche eingesetzt, für die die gegenwärtig angewendeten Herstellungs- und Fertigungsprozesse ausgelegt sind. Daher weist die Untersuchung des Systems Cl/Si(001) und der vorherrschenden atomaren Vorgänge bei der Adsorption von Chlor auf Silizium einen direkten Bezug zu einer anwendungsbezogenen Weiterentwicklung der derzeitigen Halbleitertechnologie auf.

Ein Nachteil der üblichen [001]-Orientierung ist jedoch die im Vergleich zur Si(111)-Oberfläche mindere Qualität epitaktisch gewachsener Germanium-Filme, welche aufgrund der höheren Ladungsträgermobilität zu einer deutlichen Leistungssteigerung moderner Prozessoren führen könnten. Insbesondere die Untersuchungen zur Surfactant-modifizierten Ge-Epitaxie auf Si(111) zeigen, daß qualitativ hochwertige Ge-Filme gewachsen werden können (s. beispielsweise [3]). Wegen dieser Erfolgsaussichten sind auch für das System Cl/Si(111) bzw. Br/Si(111) bereits eine beträchtliche Anzahl an Experimenten durchgeführt worden, welche die Erklärung der atomaren

Adsorptionsprozesse und der ätzbedingten Änderung der Oberflächenmorphologie zum Ziel haben.

Eine leichte Trübung der Zukunftsperspektiven der (111)-Oberfläche resultiert dennoch aus der vergleichsweise geringeren Qualität der Siliziumdioxid-Schichten, welche zum Bau von Feldeffekttransistoren (MOSFETs) notwendig sind und deren Güte der technisch möglichen Miniaturisierung Grenzen setzt. Interessanterweise bietet möglicherweise die Si(113)-Fläche eine Alternative, da auf ihr qualitativ hochwertige SiO₂-Schichten herstellbar sind [4]. Die (113)-Oberfläche ist zusätzlich wegen ihrer nicht vorhandenen Rotationssymmetrie ein potentiell geeigneter Kandidat für die Ge-Heteroepitaxie, weil eine geringere Defektdichte der gewachsenen Filme erwartet wird. Die starke Anisotropie der Oberfläche kann auch zur Fabrikation von eindimensionalen Quantensystemen, sogenannten „Nanodrähten“, ausgenutzt werden [5], welche vielversprechende optische Eigenschaften aufweisen [6]. Vor dem Hintergrund dieser möglichen industriellen Anwendungen ist eine Untersuchung der Wechselwirkung von Halogenen mit der Si(113)-Oberfläche dringend erforderlich, um ein Verständnis der in eventuellen Prozeßschritten auftretenden Reaktionen zu gewinnen.

Auch auf der fundamentalen, weniger anwendungsorientierten Ebene wird der Untersuchung halogenierter Siliziumoberflächen eine gewisse Bedeutung zugesprochen, da diese Adsorbatsysteme aufgrund der relativ einfachen atomaren Strukturen Modellcharakter für die Analyse der Eigenschaften starker chemischer Bindungen besitzen. Aufgrund der daraus resultierenden Fülle an experimentellen Daten für die Systeme Cl/Si(001) und Cl/Si(111) eignen sie sich sowohl als Maßstab in der Überprüfung neuer theoretischer Ansätze zur Beschreibung oberflächenphysikalischer Phänomene als auch zur methodischen Weiterentwicklung.

Eines der zentralen Anliegen dieser Arbeit war die Untersuchung der Photonenstimulierten Desorption für die Systeme Cl/Si(001), Cl/Si(113) und Cl/Si(111) nach Anregung im Röntgenbereich, also die Charakterisierung derjenigen Prozesse, die zur Emission von positiven Chlorionen infolge der Strahlungseinwirkung führen. Zentraler Bestandteil der entwickelten Modelle für die Desorptionsmechanismen sind elektronische Übergänge – daher die in der Literatur weit verbreitete Bezeichnung als *desorption induced by electronic transitions*, wobei dieser Sammelbegriff sowohl die Anregung durch Photonen als auch Elektronen umfaßt. In der Vergangenheit wurden diese Methoden hauptsächlich im niederenergetischen Spektralbereich mit Streuung bzw. Absorption im Valenzband zur Untersuchung der Bindungseigenschaften von Materialien und dynamischer Oberflächenprozesse eingesetzt [7]; die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente beschäftigen sich mit der Desorptionswirksamkeit der Anregung tiefer Rumpfniveaus und der Verknüpfung der teilweise gefundenen Platzselektivität der Desorptionsprozesse mit der geometrischen Adsorbatstruktur.

Insbesondere der letztere Aspekt kann nur im Rahmen einer eingehenden Charakterisierung der Proben geschehen, die durch den Einsatz verschiedener komplementärer Meßmethoden gelingt. Der experimentellen Technik der stehenden Röntgenwellenfelder kommt dabei die Schlüsselrolle zu, da sie für Substrate hoher kri-

stalliner Qualität *direkte* und räumlich präzise Informationen über die Adsorbatstruktur relativ zu den Volumenpositionen der Siliziumatome liefert. Die ebenfalls erwünschte Bestimmung der Silizium-Umgebung der Adsorbatatome kann diese als XSW bekannte Technik nicht leisten, während die Dichtefunktionaltheorie bei dieser Aufgabe gewinnbringend eingesetzt werden kann. Diese *ab initio*-Rechnungen haben im letzten Jahrzehnt erheblich an Einfluß gewonnen, was wohl nicht zuletzt an der steigenden Leistungsfähigkeit moderner Computer liegt, welche inzwischen aufwendige Strukturberechnungen von 100 und mehr Atomen ermöglichen. Desweiteren ist die DFT in ihrer ursprünglichen Form und gerade in ihrer Anwendung mit Pseudopotentialen, welche als eleganter Rechentrick zur Modellierung realer atomarer Potentiale angesehen werden können, auf die Bestimmung von Grundzustandskonfigurationen ausgelegt und spezialisiert. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen wurde entweder ein aus den XSW-Daten extrahiertes Modell als Startmodell der Relaxationsrechnung verwendet und auf strukturelle Stabilität überprüft, oder es wurden physikalisch plausible Testgeometrien entwickelt und in der Rechnung energetisch optimiert. In allen Fällen definieren jedoch die experimentell mit XSW gewonnenen direkten Strukturinformationen das entscheidende Kriterium für die Relevanz einer durch DFT erhaltenen Grundzustandskonfiguration, nur wenn die relaxierte Struktur in der XSW-Simulation eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Meßwerten aufweist, kommt sie als Modell für die Adsorbatgeometrie in Frage.

Die Rastertunnelmikroskopie eröffnet wiederum einen komplementären experimentellen Zugang und erlaubt Aussagen über die Oberflächenstruktur auf mittlerer bzw. atomarer Längenskala. Im Gegensatz zu der auf Röntgenbeugung basierenden XSW-Technik findet die Strukturanalyse hierbei nicht im reziproken Raum statt und enthält damit nicht die Mittelung über die beleuchtete Probenoberfläche, so daß Erkenntnisse über die *lokale* Ordnung gewonnen werden können. Zusätzlich gestattet diese Methode den unmittelbarsten Zugang zur Oberflächentopographie und damit zu Aufrauungs- und Ätzprozessen.

Eine Analyse der chemischen Zustände des Adsorbatsystems erlaubt schließlich der Einsatz der Photoelektronenspektroskopie, welche die Veränderung der Bindungsenergie der Rumpfelektronen in Abhängigkeit der Bindungspartner erfaßt. Die Auswertung von oberflächensensitiven Silizium-Rumpfniveauspektren gewährt deutliche Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der chlorierten Si-Oberflächen aus Mono- bzw. Polychloriden. Diese Methode liefert damit Hinweise für die zu berücksichtigenden chemischen Komponenten in den im Rahmen der DFT-Rechnungen bzw. XSW-Simulationen analysierten Strukturmodellen.

Insgesamt ergibt sich im soeben charakterisierten Zusammenspiel der Untersuchungsmethoden ein vielschichtiges Bild der betrachteten Adsorbatsysteme, zu dem jedes experimentelle bzw. theoretische Werkzeug seiner individuellen Stärke entsprechend beiträgt. Insbesondere ist dadurch die Interpretation der XSW-Messungen mit desorbierenden Ionen als Sekundärsignal möglich, welche einen neuartigen Zugang zur Identifikation der dominierenden Desorptionsmechanismen darstellen [8]. In einem geringeren Umfang sind diese Untersuchungen bereits im Rahmen einer Diplom-

arbeit [9] für Cl/Si(111) begonnen worden, in der erstmalig die Platzselektivität der Röntgenphotodesorption festgestellt wurde [10]. In der vorliegenden Studie werden diese Experimente auf verschiedene Systeme ausgeweitet und ergänzt sowie durch theoretische Untersuchungen komplettiert.

Der Aufbau der gesamten Arbeit gliedert sich im wesentlichen in drei Teile: Die Darstellung beginnt zunächst mit einer Einführung in die Grundlagen und praktischen Details der experimentellen und theoretischen Untersuchungsmethoden (Kap. 2 bis 4). Anschließend folgt ein Präsentation der systemspezifischen experimentellen Ergebnisse zu Cl/Si(001), Cl/Si(113) und Cl/Si(111) (Kap. 5 bis 7), bevor schließlich in einer systemübergreifenden Diskussion der stimulierten Desorption die besonderen Charakteristika der platzspezifischen Desorptionsquerschnitte analysiert werden (Kap. 8). Die Abhandlung endet in einer Zusammenfassung der gewonnenen Resultate und einer Erläuterung möglicher Ansatzpunkte für eine Fortsetzung der wissenschaftlichen Arbeit.

KAPITEL 2

Grundlagen der experimentellen Methoden

2.1 Grundbegriffe der Kristallographie

Für das Verständnis der verwendeten Untersuchungsmethoden ist ein kurzes Repetitorium der wichtigsten Grundbegriffe unerlässlich, daher werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Definitionen kurz wiedergegeben. Ausführlichere und einführende Darstellungen finden sich in der Literatur, z. B. in [11, 12].

2.1.1 Symmetrie und Kristallstrukturen

Eine *Kristallstruktur* entsteht, wenn man eine Gruppe von Atomen, die sogenannte *Basis*, in exakt gleicher Weise auf einem mathematischen *Punktgitter* anordnet. Eine kleinstmögliche periodische Volumeneinheit dieser Anordnung heißt *primitive Elementarzelle* und ihre Atome lassen sich durch eine Menge Ortsvektoren $\{\vec{r}_j\}$ beschreiben. Das Punktgitter wird durch Translationsoperationen \mathcal{T} , die sich aus den fundamentalen Translationsvektoren des Gitters \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 zusammensetzen, definiert:

$$\mathcal{T} : \vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad \text{mit} \quad u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

Die Translationssymmetrie der perfekten kristallinen Ordnung impliziert, daß Orte \vec{r} und \vec{r}' , die sich nur durch eine Translationsoperation

$$\mathcal{T} : \vec{r} \mapsto \vec{r}' := \vec{T} + \vec{r} \quad (2.2)$$

unterscheiden, in physikalischer Hinsicht vollkommen äquivalent sind. Eine spezielle primitive Einheitszelle des realen Gitters kann geometrisch konstruiert werden, indem

von einem gewählten Gitterpunkt aus Verbindungen zu den umliegenden Gitterpunkten gezeichnet und auf halber Strecke Ebenen senkrecht dazu eingefügt werden. Das von diesen Ebenen eingeschlossene, zusammenhängende Volumen heißt *Wigner-Seitz-Zelle*.

Das zum realen Gitter zugehörige *reziproke Gitter*, welches allgemein ebenfalls mit Translationsvektoren \vec{G} analog zu Gl. (2.1) definiert wird, ergibt sich aus der Forderung $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) \equiv 1$. Für seine fundamentalen Translationsvektoren folgt dann

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}, \quad (2.3)$$

wobei (i, j, k) zyklisch vertauscht werden. Die primitive Einheitszelle des reziproken Gitters, die der Wigner-Seitz-Zelle des realen Gitters entspricht, heißt *Brillouin-Zone*.

Die Brillouin-Zone (BZ) besitzt dieselben Punktsymmetrieeigenschaften wie das reziproke und damit auch das direkte Gitter [13]. Daher ist es für eine Funktion $f(\vec{k})$, die in der BZ definiert ist, nur notwendig, sie in einem bestimmten Segment der BZ, ihrem sogenannten *irreduziblen Anteil*, zu kennen, da die restlichen Werte durch Symmetrieeoperationen der entsprechenden Punktgruppe bereits festgelegt sind [13, 14].

Das in dieser Arbeit verwendete Substratmaterial Silizium kristallisiert aufgrund der bevorzugten sp^3 -Hybridisierung in der sogenannten *Diamantstruktur* mit Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ [15], die aus einem mathematischen *fcc*-Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis konstruiert werden kann, wie in Abb. 2.1 illustriert ist.

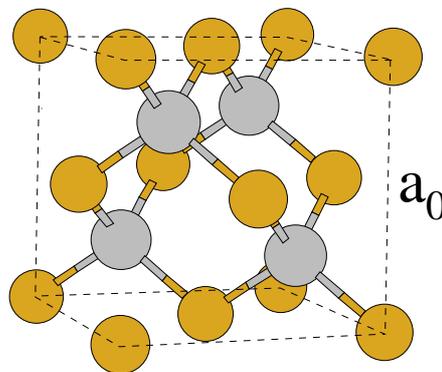


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Silizium mit Gitterparameter $a_0 = 5.431 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur. Die unterschiedlich Farbgebung für die Atome weist auf die Möglichkeit der Zerlegung in zwei ineinandergeschobene *fcc*-Bravaisgitter hin. Deutlich erkennbar ist die Ausbildung von Tetraedern aufgrund der sp^3 -Hybridisierung.

2.1.2 Bragg-Reflexion

Aus der *kinematischen Theorie* der Röntgenbeugung ist bekannt, daß das Phänomen der *Bragg-Reflexion* auftritt, sofern der Streuvektor $\vec{H} = (h, k, l)$, der der Differenz

des einfallenden und des gestreuten Wellenvektors \vec{k}_0 bzw. \vec{k}_H entspricht, gleich einem reziproken Gittervektor $\vec{G}/(2\pi)$ ist (*Laue-Gleichung*):

$$\vec{H} := \frac{1}{2\pi}(\vec{k}_H - \vec{k}_0) = \frac{1}{2\pi}\vec{G} \quad (2.4)$$

Eine alternative Formulierung ist die *Braggsche Bedingung*

$$2d_{hkl} \sin \Theta_B = n\lambda \quad (2.5)$$

mit Netzebenenabstand der Streuer d_{hkl} , dem Bragg-Winkel Θ_B , der Wellenlänge λ der einfallenden Röntgenstrahlung und der Ordnung n des Reflexes. Übliche Veranschaulichungen dieser Bedingungen sind die *Ewald-Konstruktion*, wie in Abb. 2.2(a) gezeigt, bzw. die idealisierte Reflexion an den Netzebenen in Abb. 2.2(b).

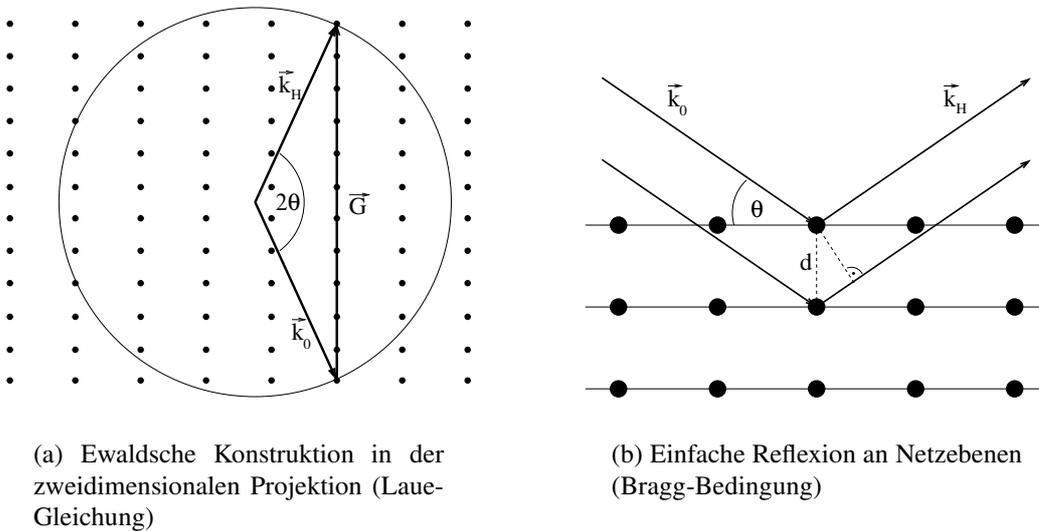


Abbildung 2.2: Darstellung der Bedingungen für Bragg-Reflexion in der kinematischen Theorie

Die Intensität $I(\vec{H})$ der beobachteten Reflexe ergibt sich dabei aus dem *Strukturfaktor* (auch als Strukturamplitude bezeichnet¹) $F(\vec{H})$ für den jeweiligen Reflex,

$$I(\vec{H}) \propto |F(\vec{H})|^2, \quad (2.6)$$

wobei gilt

$$F(\vec{H}) := \sum_j f_j(\vec{H}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.7)$$

¹In der Literatur sind beide Bezeichnungen verbreitet, wobei im Sinne der letzteren Nomenklatur der Begriff "Strukturfaktor" für das Betragsquadrat der Strukturamplitude verwendet wird, so daß in diesem Fall die Intensität proportional zum Strukturfaktor ist.

und die Summe sich über alle Atome j der Elementarzelle mit den Gleichgewichtslagen \vec{r}_j erstreckt. Der *Atomformfaktor* (auch Atomformamplitude)

$$f_j(\vec{H}, \lambda) = \tilde{f}_j(\vec{H}, \lambda) e^{-f(m_j, H, T)} \quad (2.8)$$

ergibt sich aus dem Produkt des komplexen Atomformfaktors \tilde{f}_j inklusive der Resonanz- und Absorptionskorrekturen (Hönl-Korrekturen) mit dem *Debye-Waller-Faktor*, welcher durch die Atommasse m_j , den gewählten Reflex H und die Temperatur T bestimmt wird und in der hier gewählten Darstellung nur isotrope thermische Schwingungen um \vec{r}_j berücksichtigt.

2.2 Dynamische Röntgenbeugung

In diesem Abschnitt wird die *dynamische Theorie der Röntgenbeugung* skizziert, welche die Basis für das Verständnis der Meßmethodik der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) bildet. Ihre Ursprünge reichen bis in die Anfänge des 20. Jahrhunderts zurück, ausführliche Darstellungen werden z. B. in [16, 17] sowie [11] gegeben.

Bei einer allgemeinen und einheitlichen elektrodynamischen Beschreibung der Wellenausbreitung in Kristallen, die nicht — wie etwa die kinematische Theorie der Röntgenbeugung — besondere Anforderungen an die experimentellen Umstände stellt, sind die *Maxwell-Gleichungen* für ein nichtmagnetisches und nichtleitendes Medium mit einer periodischen, komplexen Dielektrizitätskonstante² κ zu lösen:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.9)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \kappa \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.10)$$

Hierbei stehen \vec{E} und \vec{H} für die elektrischen bzw. magnetischen Feldamplituden und ϵ_0 und μ_0 bezeichnen die Permittivität bzw. Permeabilität im Vakuum. Aufgrund der Translationsinvarianz der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und unter Annahme einer erzwungenen harmonischen Schwingung der Elektronen mit der Kreisfrequenz ω lässt sich die Dielektrizitätskonstante wie folgt entwickeln:

$$\kappa = 1 - r_e(\lambda^2/\pi)\rho(\vec{r}) = 1 - \Gamma \sum_{\vec{H}} F_{\vec{H}} \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}). \quad (2.11)$$

²Der Einfachheit halber wird in dieser Ableitung ein linearer und skalarer Zusammenhang zwischen der dielektrischen Verschiebung \vec{D} und dem anregenden Feld \vec{E} angenommen, so daß κ ein skalarer Faktor ist. In der Tat ist die Dielektrizitätskonstante aufgrund der Gitterschwingungen zeitabhängig, ihre zeitlichen Ableitungen werden jedoch im folgenden vernachlässigt, wodurch sich im weiteren Verlauf auch ein zeitunabhängiger Strukturfaktor ergibt.

Die dimensionslose Größe $\Gamma := r_e \lambda^2 / (\pi V_{elem})$ liegt für Röntgenstrahlen in der Größenordnung von 10^{-7} oder 10^{-8} , wobei $r_e := e^2 / (4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ der klassische Elektronenradius ist.

Nach dem Bloch-Theorem [12] ist jede beliebige Feldamplitude, die die Wellengleichung im Kristall erfüllt, eine Blochwelle, und es kann unter Ausnutzung der Laue-Gleichung (2.4) der Bloch-Ansatz genutzt werden (hier für das elektrische Feld wiedergegeben):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \exp(-2\pi i \vec{K}_0 \cdot \vec{r}) \exp(i\omega t) \sum_{\vec{H}} \vec{E}_{\vec{H}} \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}). \quad (2.12)$$

Die gesamte Feldamplitude $\vec{E}(\vec{r}, t)$ setzt sich damit als (unendliche) Summe aus dem einfallenden Strahl, der durch den Term mit \vec{K}_0 als alleinigem reduzierten Wellenvektor repräsentiert wird, und den Beiträgen der gebeugten Strahlen mit reduzierten Wellenvektoren $\vec{K}_{\vec{H}} = \vec{K}_0 + \vec{H}$, die mit ihren jeweiligen Fourierkoeffizienten $\vec{E}_{\vec{H}}$ gewichtet werden, zusammen.

Einsetzen von (2.12) und ihrem Analogon für $\vec{\mathcal{H}}(\vec{r}, t)$ und (2.11) in das System partieller Differentialgleichungen (2.9) und (2.10) führt auf ein homogenes System algebraischer Gleichungen für die Fourierkoeffizienten $\vec{E}_{\vec{H}}$, welches im allgemeinen n -Strahl-Fall unendlich-dimensional ist. Bei Beschränkung auf den *Zweistrahlfall*, der der einfachen Bragg-Reflexion (vgl. Abschn. 2.1.2) mit einem einfallenden und einem reflektierten Strahl entspricht, führt dies auf das zweidimensionale Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0) & -k^2 \Gamma F_{\vec{H}} \\ -k^2 \Gamma F_H & k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0,\sigma} \\ E_{H,\sigma} \end{pmatrix} = 0, \quad (2.13)$$

wobei hier der Spezialfall der σ -Polarisation gewählt wurde, in der die elektrische Feldamplitude senkrecht auf der durch \vec{K}_0 und \vec{K}_H aufgespannten *Streuebene* steht. Der reduzierte Vakuumwellenvektor ist gegeben durch $k := \omega / (2\pi c)$, desweiteren sind und werden im folgenden die Vektorpfeile an den Indizes weggelassen. Für die Existenz einer nichttrivialen Lösung ist es notwendig, daß die Determinante der Koeffizientenmatrix in Gl. (2.13) verschwindet, dies führt auf die Hyperbel-Gleichung

$$\xi_0 \xi_H = \frac{1}{4} k^2 \Gamma^2 F_H F_{\vec{H}}. \quad (2.14)$$

Die Parameter ξ_0 und ξ_H mit

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \frac{1}{2k} [\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0 - k^2(1 - \Gamma F_0)] \approx |\vec{K}_0| - k(1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0), \\ \xi_H &= \frac{1}{2k} [\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H - k^2(1 - \Gamma F_0)] \approx |\vec{K}_H| - k(1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0) \end{aligned} \quad (2.15)$$

entsprechen dabei näherungsweise den Abweichungen der Beträge der Wellenvektoren \vec{K}_0 und \vec{K}_H im Kristall vom Betrag des Vakuumwellenvektors, der um den mittleren Brechungsindex \bar{n} mit

$$\bar{n} := \sqrt{k_0} = \sqrt{1 - \Gamma F_0} \approx 1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0 \quad (2.16)$$

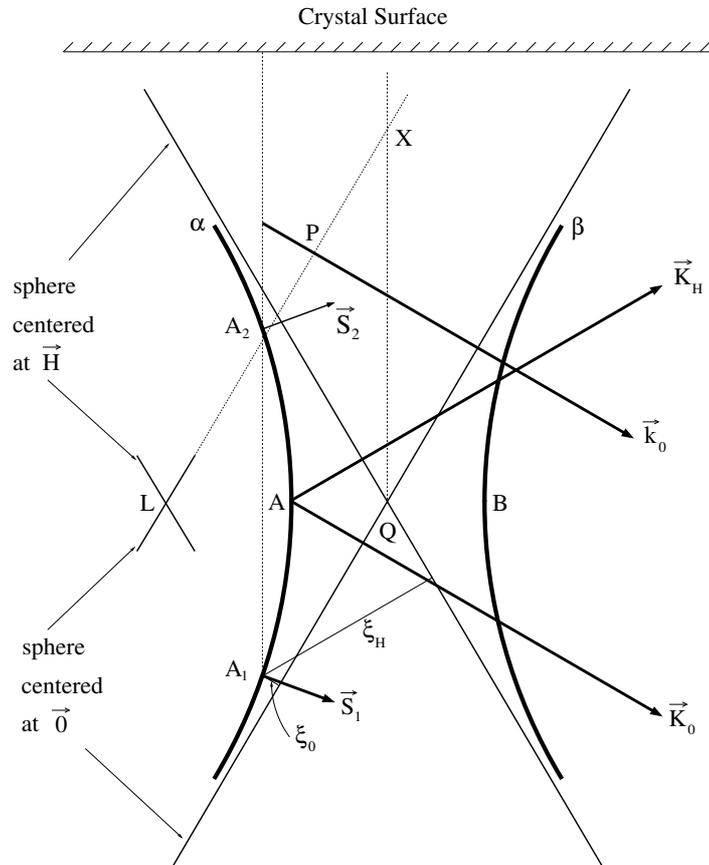


Abbildung 2.3: Modifizierte Ewald-Konstruktion mit hyperbolischen Dispersionsflächen bei symmetrischer Bragg-Reflexion. Zur Bestimmung der Anregungspunkte: Aufgrund der Stetigkeit der Tangentialkomponente des Vakuumwellenvektors $\vec{k} = \vec{P}\vec{O}$ an der Grenzfläche zwischen dem Vakuum und dem Kristall ergeben sich die jeweiligen Anregungspunkte auf den Dispersionsflächen als Schnittpunkte der Oberflächennormalen durch P mit den Dispersionsflächen, in diesem Beispiel A_1 und A_2 , von denen jedoch nur A_2 eine physikalisch sinnvolle Lösung darstellt (siehe Text).

nach Taylor-Entwicklung korrigiert ist.

Eine graphische Veranschaulichung der Gln. (2.14) und (2.15) liefert Abb. 2.3, in der die durch Gl. (2.14) definierten *Dispersionsflächen* sich als Hyperbeln an die Ewald-Kugeln um die Punkte $\vec{0}$ und \vec{H} mit Radius $k\bar{n}$ asymptotisch anschmiegen. Diese Ewaldkugeln³ schneiden sich in Q , dem „dynamischen“ Zentrum der Bragg-Reflexion, während die ursprünglichen der kinematischen Theorie sich im Laue-Punkt L treffen. Erlaubte Anregungspunkte für Wellen im Kristall müssen sich auf diesen Hyperbel-Ästen befinden, wobei der linke, dem Laue-Punkt nähere als α -Zweig und der rechte als β -Zweig bekannt ist; die Abstände eines beliebigen Anregungspunktes zu den Asymptoten sind gerade durch ξ_0 und ξ_H gegeben. Da der Poynting-Vektor \vec{S}

³Aufgrund der sehr starken Vergrößerung des abgebildeten Ausschnittes aus dem reziproken Raum und den vergleichsweise riesigen Radien der Kugeln erscheinen die Kreise hier als Geraden.

immer senkrecht auf den Dispersionsflächen steht (für eine Herleitung s. [16]) und aus Gründen der Energieerhaltung in den Kristall hineinzeigen bzw. parallel zur Oberfläche liegen muß, sind nur der untere Teil des α -Zweigs und der obere des β -Zweigs physikalisch sinnvoll. Die Auswahl des jeweiligen Anregungspunktes auf der Dispersionsfläche für einen bestimmten Einfallswinkel der Strahlung auf die Oberfläche geschieht unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingung für die Tangentialkomponente \vec{k}_{\parallel} (s. Abb. 2.3). In den Fällen, in denen der Anregungspunkt gerade zwischen den beiden Hyperbeln liegen müßte, kommt es unter Vernachlässigung von Absorptionseffekten zur Totalreflexion der einfallenden Strahlung und der Poyntingvektor steht parallel zur Oberfläche.

Das Amplitudenverhältnis der reflektierten zur einfallenden Strahlung ergibt sich aus (2.13) und (2.15) zu

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{2\xi_0}{k\Gamma F_{\bar{H}}} = -\frac{k\Gamma F_H}{2\xi_H}. \quad (2.17)$$

Mit der verallgemeinerten Winkelvariablen η mit

$$\eta := \frac{b\Delta\Theta \sin(2\Theta_B) + \frac{1}{2}\Gamma F_0(1-b)}{\Gamma \sqrt{|b|} \sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}, \quad (2.18)$$

der Abweichung vom kinematischen Bragg-Winkel $\Delta\Theta := \Theta - \Theta_B$ und dem Asymmetriefaktor b , der aus den Einfallswinkel ψ_i bzw. ψ_f mit der Oberfläche definitionsgemäß durch $b := -\sin \psi_i / \sin \psi_f$ berechnet wird, folgt schließlich

$$\xi_0 = \frac{1}{2}k\Gamma \sqrt{|b|} \sqrt{F_H F_{\bar{H}}} (\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1}), \quad (2.19)$$

$$\xi_H = \frac{1}{2}k\Gamma \frac{1}{\sqrt{|b|}} \sqrt{F_H F_{\bar{H}}} (\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1})^{-1}. \quad (2.20)$$

Die Reflektivität des Kristalls $R := |E_H/E_0|^2$ kann nun nach Umformung der Gl. (2.17) aus

$$\frac{E_H}{E_0} = -\sqrt{|b|} \sqrt{\frac{F_H}{F_{\bar{H}}}} (\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1}) \quad (2.21)$$

bzw. der für zentrosymmetrische Kristalle und symmetrischer Bragg-Reflexion gültigen Form

$$\frac{E_H}{E_0} = -\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1} \quad (2.22)$$

erhalten werden, wobei auf dem α -Zweig das negative und dem β -Zweig das positive Vorzeichen zu wählen ist.

2.3 Stehende Röntgenwellenfelder

Die Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) beruht auf dem Phänomen, daß im Bereich der Bragg-Reflexion durch kohärente Interferenz des einfallenden und des reflektierten Röntgenstrahls ein stehendes Wellenfeld der Amplitude \mathcal{E} in der Überlappregion generiert wird, dessen Periodizität durch die zugrundeliegenden *Beugungsebenen* gegeben ist. Aufgrund der winkelabhängigen Phasenverschiebung $\exp(iv)$ der reflektierten zur einfallenden Welle, in der v auch als Phase des stehenden Wellenfeldes bezeichnet wird, ändert sich die Lage der Maxima und Minima des Wellenfeldes relativ zu den Beugungsebenen und damit zu den streuenden Atomen des Kristalls, wodurch eine verminderte oder verstärkte Absorption der elektromagnetischen Feldenergie bewirkt wird. Durch die genaue Kenntnis der Phase des stehenden Wellenfeldes und damit seiner Intensität an einem beliebigen Ort \vec{r} kann durch den Nachweis der Änderung eines zur atomaren Absorption proportionalen *Sekundärsignals* als Funktion des Einfallswinkels *direkte Strukturinformation* über die absorbierende Spezies erhalten werden. Die Referenz für die Ortsinformation sind dabei die Beugungsebenen im Substratkristall, der die Bragg-Reflexion erzeugt.

Mathematisch erhält man die normierte Intensität des stehenden Wellenfeldes aus der kohärenten Überlagerung der einlaufenden und der reflektierten ebenen Welle unter Berücksichtigung der Laue-Gleichung (2.4) [18] und bei geeigneter Wahl des Nullpunktes mit

$$I(\vec{r}) := \frac{|\mathcal{E}(\vec{r})|^2}{|E_0|^2} = 1 + R + 2\sqrt{R}\cos(v - 2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}). \quad (2.23)$$

Diese Beziehung gilt in dieser einfachen Form nur in oberflächennahen Regionen, in denen Absorptions- und Extinktionseffekte durch den Substratkristall keine Rolle spielen. Desweiteren ist ersichtlich, daß die Intensität des Wellenfeldes auf Ebenen senkrecht zum Streuvektor räumlich konstant ist und unter Annahme eines einzelnen absorbierenden Atoms nur der vertikale Abstand in Richtung des Streuvektors \vec{H} mit $H = 1/d_{hkl}$ für die Absorption von Bedeutung ist:

$$\vec{H} \cdot \vec{r} = \frac{r_{\perp}}{d_{hkl}} =: \Phi_c^{\text{atom}} + z \quad \text{mit } z \in \mathbb{Z} \quad (2.24)$$

Die *kohärente Position* $\Phi_c^{\text{atom}} \in [0, 1[$ erhält damit die Bedeutung einer reduzierten, periodischen Koordinate relativ zu den Beugungsebenen. Liegt ein Atom auf einer Beugungsebene, so ist $\Phi_c^{\text{atom}} = 0$, befindet es sich genau in der Mitte zwischen zweien, so gilt $\Phi_c^{\text{atom}} = 0.5$.

Für ein Ensemble aus N gleichen Atomen ergibt sich die Intensität des Absorptionssignals Y als Summe der Einzelabsorptionen, die proportional zur Intensität des Wellenfeldes sind:

$$Y = \sum_j Y_j \propto \sum_j I(\vec{r}_j) = 1 + R + 2\sqrt{R}\frac{1}{N} \sum_j \cos(v - 2\pi\Phi_{c,j}) =: Y_N. \quad (2.25)$$

Mit Einführung der *kohärenten Fraktion* f_c kann die normierte Ausbeute des Sekundärsignals Y_N wie folgt parametrisiert werden:

$$Y_N = 1 + R + 2\sqrt{R}f_c \cos(\nu - 2\pi\Phi_c). \quad (2.26)$$

Die kohärente Position Φ_c in Gl. (2.26) ist als mittlere Position der Atome des Ensembles zu betrachten, während die kohärente Fraktion f_c sich als Produkt dreier Faktoren darstellen läßt:

$$f_c = Ca_H D_H \quad (2.27)$$

D_H bezeichnet den Debye-Waller-Faktor in harmonischer Näherung und a_H ist ein rein geometrischer Faktor, der sich aus der phasentreuen Addition der Beiträge der einzelnen Atome zum Gesamtsekundärsignal ergibt, diesem Faktor kommt in der Strukturanalyse die größte Bedeutung in der Interpretation von f_c zu. Die Größe C schließlich ist ein in der Praxis nützlicher Faktor und spielt in denjenigen Fällen eine Rolle, in denen z. B. ein Atom-Ensemble in einen perfekt geordneten Anteil, der a_H bestimmt, und einen ungeordneten, statistisch verteilten Anteil C aufgespalten werden kann, der *inkohärenter Anteil* genannt wird. Die anschließende Diskussion beschränkt sich bei solchen Gegebenheiten größtenteils auf die Analyse der Größe a_H .

Eine weitere, eher mathematische Interpretation von f_c und Φ_c ergibt sich, wenn man die Fourierzerlegung einer atomaren Verteilungsfunktion $a(\vec{r})$, in der die Atome der Einfachheit halber als punktförmig angenommen und daher durch Delta-Distributionen darstellbar sind, betrachtet:

$$a(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) = \sum_H A_H \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (2.28)$$

Da für die Fourierkoeffizienten A_H

$$A_H = \frac{1}{N} \sum_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(2\pi i \Phi_{c,j}^{\text{atom}}) = f_c \exp(2\pi i \Phi_c) \quad (2.29)$$

gilt, folgt das Ergebnis, daß die kohärente Fraktion und Position gerade identisch mit dem Betrag und der Phase der H -ten Fourierkomponente der atomaren Verteilungsfunktion sind.

Zur Illustration der Sensitivität der Modulation des Sekundärsignals beim Durchstimmen der Energie oder des Bragg-Winkels durch die Bragg-Bedingung sind in Abb. 2.4 theoretisch berechnete Kurvenverläufe dargestellt.

Typische, konventionelle XSW-Sekundärsignale sind die Intensität von charakteristischer Fluoreszenz, Photoelektronen und Augerelektronen, bei denen elektronische Rumpfniveaus beteiligt sind, da diese im Rahmen der Dipolnäherung im zentralen Bereich des Atoms lokalisiert sind. In solchen Fällen, bei denen zweifelsfrei die Intensität des Sekundärsignals proportional zur Intensität des stehenden Wellenfeldes am Ort des emittierenden Atoms ist, spricht man von *primären Emissionskanälen*. Wenn das inelastische Signal zwar eine wellenfeldabhängige Modulation erfährt, jedoch nicht nur

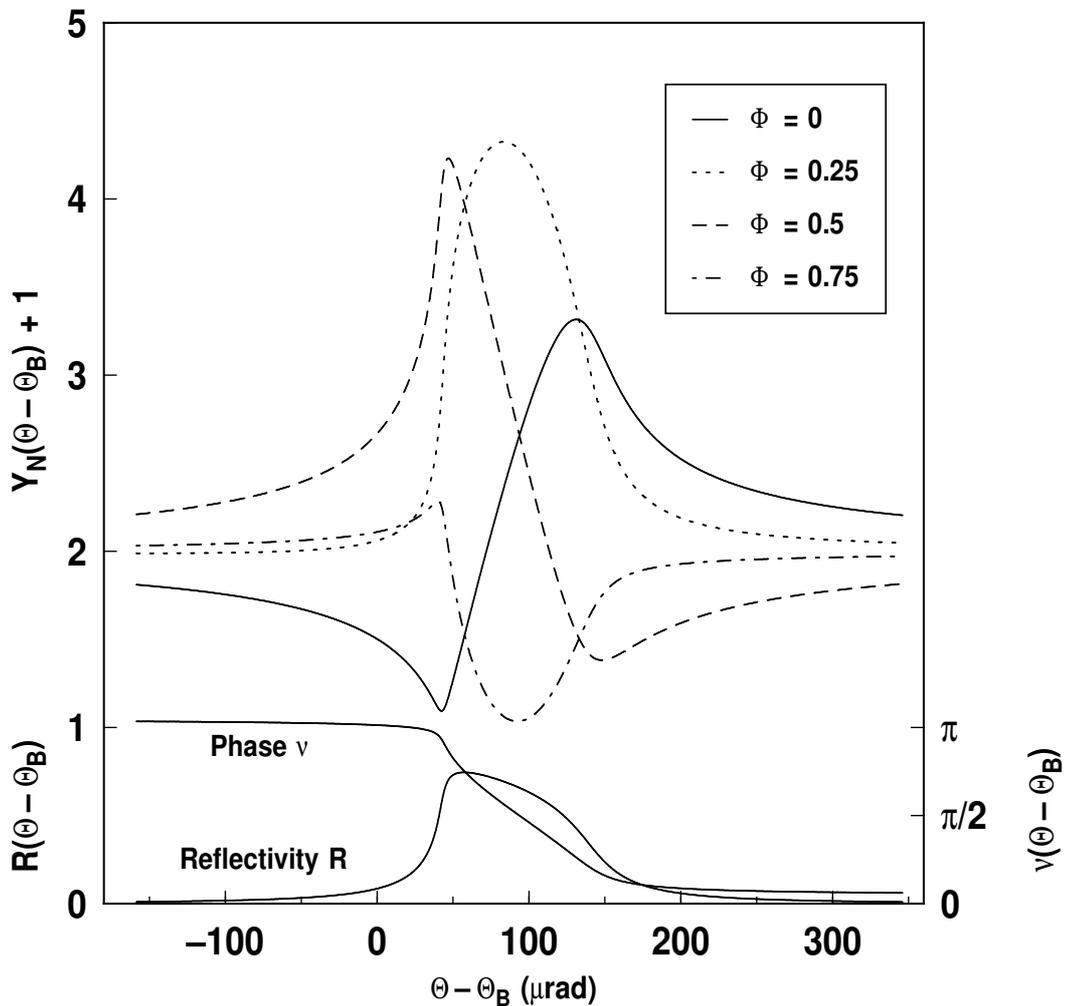


Abbildung 2.4: Reflektivität R , Phasenverlauf ν und normierte Ausbeute Y_N (um eine Einheit verschoben) für Si(111)- Braggreflexion bei einer Energie $E = 3350$ eV, berechnet nach der dynamischen Theorie.

durch Photoabsorption am Ort des jeweiligen Atoms angeregt werden kann, so läßt sich dieses Signal den *sekundären* Emissionskanälen zuordnen. Bei der XSW-Analyse derartiger Signalausbeuten sind also zur strukturellen Interpretation immer externe Informationen über den Ursprung des Signals notwendig. Ein Beispiel, welches für die vorliegende Arbeit von zentraler Bedeutung ist, stellen photodesorbierte Ionen dar, weil diese durch sehr unterschiedliche Prozesse aus dem Kristallverbund herausgelöst werden können (s. Abschn. 2.4).

2.4 Stimulierte Desorption

Im Gegensatz zur thermischen Desorption von Teilchen auf einer Oberfläche durch einen Wärmeübertrag auf das Teilchen, der zum Aufbrechen der Bindung führt, ist bei der *stimulierten Desorption* eine elektronische Anregung die Ursache des Desorptionsprozesses. Diese kann durch Wechselwirkung mit Photonen (PSD) oder Elektronen (ESD) vermittelt werden, für den eigentlichen Desorptionsmechanismus jedoch spielt die genaue Art und Weise der ursprünglichen Anregung keine Rolle.

Seit den ersten Untersuchungen zur Desorption durch elektronische Übergänge (*desorption induced by electronic transitions*, DIET) in den 1960er Jahren bis heute wurden für die unterschiedlichsten Adsorbatsysteme Modelle für Desorptionsmechanismen entwickelt, die in einer mehr oder minder allgemeinen Form die beobachteten Phänomene der Desorption von positiven und negativen Ionen bzw. Neutralteilchen erklären, für eine ausführliche Darstellung [19, 20] oder interessante historische Abrisse [21, 22] sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen. Dabei hat sich herauskristallisiert, daß zwar jeweils systemspezifische Modifikationen und Besonderheiten auftreten, die fundamentalen physikalischen Prinzipien und Modelle aber weitestgehend die gleichen sind [23]. Zielsetzung der Experimente ist das Studium der Koppelungseigenschaften zwischen Adsorbat und Substrat und damit die Physik der Relaxationsprozesse, wobei dem Ladungstransfer und der Korrelation der Anregungszustände Schlüsselpositionen zukommen.

In den folgenden kurzen Abschnitten werden einige Modelle zur stimulierten Desorption vorgestellt, wobei der Fokus hier im wesentlichen auf zwei Mechanismen liegt, die eine gewisse Komplementarität bezüglich der auftretenden Prozesse als auch ihrer Gültigkeitsbereiche aufweisen, nämlich auf dem MGR-Modell und dem ASD-Mechanismus.

2.4.1 Das MGR-Modell

Das folgende Modell wurde quasi zeitgleich von *Menzel* und *Gomer* [24, 25] bzw. *Redhead* [26, 27] unabhängig voneinander entwickelt, wobei durch größtenteils komplementäre Meßmethoden und Herangehensweisen die gemeinsamen Charakteristika zu einem konsistenten Modell vereinigt werden konnten.

Die grundlegende Struktur des Desorptionsmechanismus ist ein ursprünglich semi-klassischer 2-Stufen-Prozeß, in dem auf die anfängliche Anregung zumeist im Valenzband nach dem Franck-Condon-Prinzip eine Relaxation des angeregten Systemzustandes im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung resultiert, wobei allgemein Adsorbat (A) und Substrat (S) als gekoppeltes System betrachtet werden. Die übliche Beschreibung der zweiten Stufe geschieht durch Übergänge zwischen den Potentialverläufen für die diversen (S+A)-Gesamtzustände gegen eine generalisierte Reaktionskoordinate z (s. Abb. 2.5), die in vielen Fällen als Abstand des Adsorbatteilchens zum Substrat interpretiert wird und quasi einer Bindungslänge entspricht.

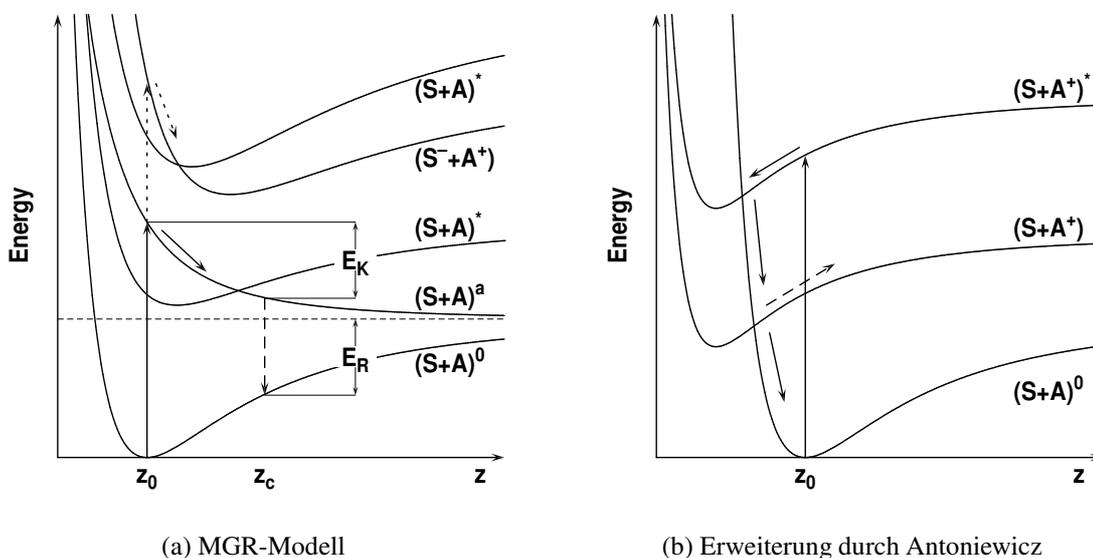


Abbildung 2.5: Qualitative Potentialverläufe gegen eine Reaktionskoordinate für die Zustände und deren Übergänge im SA-System im ursprünglichen MGR-Modell (links) und in der Erweiterung durch Antoniewicz (rechts). In den oberen Indizes bezeichnen Sterne (*) und ein a angeregte bzw. antibindende Zustände, während die Zeichen (+, 0, -) die Ladungszustände der Teilchen bzw. des (S+A)-Systems anzeigen. Die zur Zeit $t = 0$ stattfindenden Anregungen bei dem Gleichgewichtsabstand z_0 sind im Einklang mit dem Franck-Condon-Prinzip senkrecht eingezeichnet. E_K steht für die kinetische Energie, die das Teilchen nach der Relaxation in den elektronischen Grundzustand gewonnen hat und E_R für die Energiebarriere, die von ihm überwunden werden muß, um zu desorbieren (Abbildung aus [28]).

Die Übergänge zwischen den einzelnen Potentialkurven und damit den jeweiligen (S + A)-Zuständen können resonante Tunnel- oder Augerprozesse sein, wenn sich die Kurven schneiden; jedoch sind auch nicht-resonante Reneutralisationsprozesse in einen neutralen Ladungszustand möglich, wodurch im MGR-Modell in gleicher Weise wie die Ionen-Emission auch die Desorption von Neutralteilchen erklärt werden kann. In der Erweiterung durch Antoniewicz erfolgt die Anregung zunächst in einen angeregten ionischen (S + A⁺)*-Zustand, der zu einer Bindungslängenverkürzung führt, die nach Reneutralisation zu einer verstärkten repulsiven Pauli-Wechselwirkung Anlaß gibt und damit die Desorption von Neutralteilchen bewirkt [29]. In Abb. 2.5(b) ist eine alternative Variante für die Desorption von Ionen dargestellt: Hier wird das Szenario für die Neutralteilchen-Emission durch die Möglichkeit ergänzt, daß im Bereich der starken Pauli-Abstoßung ein resonanter Übergang in einen ionischen Endzustand geschehen kann.

Inwiefern es zur Desorption kommt, hängt im MGR-Modell — wie auch bei der im folgenden vorgestellten Auger-stimulierten Desorption — von den relevanten Zeitskalen ab, auf denen die jeweiligen Relaxationsprozesse und die zeitliche Änderung der Reaktionskoordinate ablaufen. In der originären Form des MGR-Mechanismus wird die Relaxation als die Bewegung eines Teilchens der Masse m und der Geschwindig-

keit v am Ort z in einem repulsiven Potential V_a beschrieben, wodurch sich für die kinetische Energie ergibt:

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = V_a(z_0) - V_a(z) \quad (2.30)$$

Reicht diese Energie aus, um die in Abb. 2.5(a) angedeutete Energiebarriere E_R zu überwinden, so ergibt sich für den gesamten Desorptionsquerschnitt σ_{tot} mit dem Anregungsquerschnitt σ_0 für die auslösende Anregung bei $t = 0$

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_0 P_e(m, R(z), V_a(z, z_0)) \propto \exp(-\sqrt{m} \text{const}(R, V_a)), \quad (2.31)$$

wobei $R(z)$ die Rekombinationsrate bezeichnet. Ein wesentliches Kennzeichen für die Anwendbarkeit des MGR-Modells ist also die Existenz eines *Isotopeneffektes*, nach dem schwerere Teilchen aufgrund der langsameren Bewegung und der daraus resultierenden längeren Zeitspanne im Wechselwirkungsbereich mit dem Substrat eine geringere Desorptionsrate aufweisen sollten. Die Gültigkeit der Voraussagen des MGR-Modells wurde für chemisorbierte Gasmoleküle auf Metallen nachgewiesen, so z. B. für die Systeme CO/W [24, 25, 30] und Sauerstoff auf Wolfram-Oberflächen [31]; in seiner Erweiterung durch Antoniewicz ist es bei der Beschreibung der Desorption von Edelgasen auf Metalloberflächen [32, 33] erfolgreich.

Einer der prominentesten Kritikpunkte am MGR-Modell war die Mischung aus klassischer und quantenmechanischer Betrachtungsweise der beteiligten Prozesse. Im Falle von Metalladsorbaten ist die Kopplung des Adsorbats mit dem Substrat gerade für Anregungen im Valenzband so groß, daß eine (willkürliche) Trennung in einen zweistufigen Mechanismus illegitim erscheint. Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung der Evolution des angeregten Zustandes hat jedoch die Gültigkeit der grundlegenden MGR-Formeln und des Isotopeneffekts bestätigt [23, 34, 35].

Eine Schwäche des vorgestellten MGR-Modells ist, daß das Auftreten von Schwellwertenergien bei Rumpfniveauanregungen des Substrats und insbesondere deren z. T. unterschiedlichen Werte für die Desorption von Ionen und Neutralteilchen nicht erklärt werden können. Dies leistet wiederum das Modell der *Auger-stimulierten Desorption*, dessen Geburtsstunde das zunächst präsentierte Modell von *Knotek* und *Feibelman* war.

2.4.2 Auger-stimulierte Desorption

In den folgenden Abschnitten wird zunächst das Knotek-Feibelman-Modell (KF-Modell) vorgestellt, bevor seine Verallgemeinerung zur Auger-stimulierten Desorption (ASD) vorgenommen wird und anschließend noch auf weiterführende Aspekte zur Strukturbestimmung mit Hilfe der stimulierten Desorption Bezug genommen wird.

Das ursprüngliche KF-Modell

Mit der Veröffentlichung des Knotek-Feibelman-Modells im Jahre 1978 [36, 37] präsentierten seine Urheber einen Desorptionsmechanismus, der für die maximalionische

Verbindung TiO_2 die Anregung des $\text{Ti}3p$ -Niveaus ursächlich mit der Desorption von positiven Sauerstoffionen O^+ verknüpfte, sofern hinreichende Anregungsenergien für ESD oder PSD [38] zur Verfügung standen. Zentrales Merkmal dieses Modells ist das Auftreten eines *interatomaren* Augerprozesses, wie er in Abb. 2.6 für Anregung mit Photonen skizziert ist.

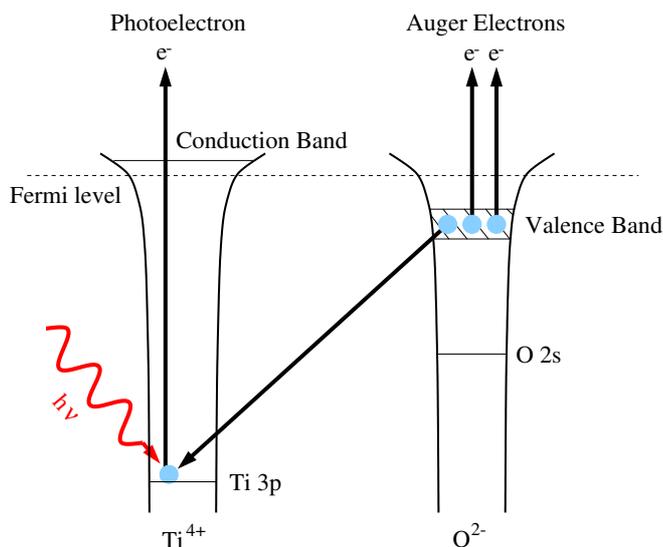


Abbildung 2.6: Illustration des ursprünglichen Knotek-Feibelman-Modells für die Desorption von positiven Sauerstoffionen von dem maximalvalenten System TiO_2 .

Nach Erzeugung eines Lochzustands im $\text{Ti}3p$ -Niveau, welches in dieser Verbindung der höchste besetzte Energiezustand beim Titanatom ist, kommt es zu einem Augerprozeß, bei dem aus dem beim Sauerstoff-Bindungspartner lokalisierten Valenzbereich Elektronen beteiligt sind. Im Falle eines einfachen Augerprozesses führt dieser Vorgang zu einem neutralen Sauerstoffatom aus einem ehemals zweifach negativen Ion. In ca. 10% der Fälle [7] kommt es jedoch zur Emission eines weiteren Augerelektrons, so daß nun ein O^+ -Ion in einer positiven Koordination vorliegt. Dieses starke, repulsive Madelungpotential führt zu einem Phänomen, das in Analogie zum „Zerplatzen“ hochangeregter Cluster in der Gasphase als „Coulomb-Explosion“ bekannt ist.

Erweiterung zur Auger-stimulierten Desorption

Im Rahmen dieses Modells sind also die Existenz und Lage von Schwellenergien und die großen Ladungstransfers verständlich — zumindest für eine Reihe von maximal-ionischen Verbindungen wie TiO_2 , V_2O_5 und WO_3 . Im Jahre 1979 wurden jedoch am System $\text{O}/\text{W}(100)$ [39] und $\text{CO}/\text{W}(100)$ [40] Anstiege der Desorptionsraten von O^+ - und CO^+ -Ionen nach Anregung der $\text{Cl}s$ - und $\text{O}1s$ -Rumpfniveaus beobachtet, also nach Anregung von Rumpfniveaus des *Adsorbats*. Diese experimentellen Befunde, die nur wenig später durch Untersuchungen an den Systemen $\text{O}/\text{Mo}(100)$ [41] und $\text{H}/\text{Si}(100)$ [42], die Anstiege der Desorptionsraten bei Anregung von Rumpfniveaus

des *Substrats* zeigten, ergänzt wurden, ließen eine Erweiterung des KF-Mechanismus auf *kovalente* und *metallische* Systeme notwendig werden. Zentraler Bestandteil aller Erklärungsversuche waren intra- oder interatomare Augerprozesse bzw. -kaskaden, die schließlich nach Aufbrechen der Bindung zur Desorption des Ions führen sollten. Gerade bei metallischen Substraten widersprach dieses Szenario der physikalischen Erwartungshaltung, da allgemein angenommen wurde, daß die Delokalisierungswahrscheinlichkeit von angeregten Zuständen in Metallen bzw. metallischen Substraten sehr hoch sein sollte. Zumindest beim System H/Si(100) [42] mit einem halbleitenden Substratmaterial konnte eine effektive Lokalisierung von Mehrlochzuständen als Ursache für die H^+ -Desorption bestätigt werden.

In den folgenden Jahren wurden verschiedene theoretische Ansätze zur Berechnung der Lebensdauern der Mehrlochzustände verfolgt, wobei u. a. Konfigurationswechselwirkungstheorien um bis zu zwei Größenordnungen längere Lebensdauern⁴ vorhersagten (siehe z. B. [20, 43] und Referenzen darin). Ein wesentliches Merkmal dieser theoretischen Modelle, die auf dem Franck-Condon-Prinzip bzw. der Born-Oppenheimer-Näherung basieren, ist die *Korrelation* zweier Löcher, als Zwei-Loch-Zustand $|2h\rangle$ bezeichnet, die im Energiebild genau dann gegeben ist, wenn ihre effektive Coulombwechselwirkungsenergie U wesentlich größer ist als die Bandbreite W der entsprechenden Einteilchen-Zustände ($|1h\rangle$), d. h. $U \gg W$ [44, 45]. Die Zustandsdichte dieser $|2h\rangle$ -Zustände weist gebundene, "atom-artige" Niveaus auf, die für die sich aus der Autokorrelation der Einteilchenzustandsdichten resultierenden Zustandsdichte nicht existieren. Die Heisenbergsche Unschärferelation erlaubt eine simple Übertragung ins Zeitbild, woraus wegen der Schärfe des Energiezustandes eine lange Lebensdauer abgeleitet wird.

Eine anschauliche Erklärung für die Korrelation ist die unvollständige Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung gerade an der Oberfläche von Halbleitern und Isolatoren, da hier sowohl eine geringere Koordination, als auch eine geringere Anzahl an freien Ladungsträgern im Grundzustand zu Verfügung steht. Eine einfache Abschätzung [46] für die Sprungraten (*hopping rates*) R_1 und R_2 für $|1h\rangle$ - bzw. $|2h\rangle$ -Zustände liefert die Beziehungen

$$R_1 \sim W \quad \text{und} \quad R_2 \sim \frac{W}{U} R_1. \quad (2.32)$$

Ein unterstützender atomarer Effekt ist die Schrumpfung der atomaren Orbitale (*orbital shrinking*) bei der Erzeugung eines $|2h\rangle$ -Zustandes, da die Kernladung weniger gut abgeschirmt werden kann. Dadurch verringert sich der Überlapp mit benachbarten Orbitalen, so daß die Wahrscheinlichkeit für eine Delokalisierung verringert ist. Aufgrund der geringeren Koordination an der Oberfläche ist hier wiederum eine Verstärkung dieses Effektes für Adsorbatsysteme zu erwarten.

Der allgemeinste Ansatz für die Beschreibung der stimulierten Desorption muß all diejenigen Prozesse, die nach der initialen elektronischen Anregung geschehen, in al-

⁴Die typische Zeit für die Delokalisation von angeregten Einteilchen-Zuständen liegt bei ca. 10^{-16} s, während lokalisierte, korrelierte Zwei-Loch-Zustände Lebensdauern von bis zu 10^{-14} s aufweisen.

len relevanten Koordinaten bis zur finalen, möglichen Dissoziation bzw. Desorption berücksichtigen. Diese umfassen alle elektronischen Relaxationsvorgänge und Bewegungen der Atomrümpfe sowie deren gegenseitige Kopplung, wobei konzeptionell eine Unterscheidung zwischen internen Koordinaten für Moleküle in der Gasphase und die zusätzlichen, externen Koordinaten bei Bindung des Moleküls an ein Substrat eingeführt wird [22]. Welche Prozesse am wahrscheinlichsten sind, wird von den jeweiligen Zeitskalen der Prozesse bzw. Lebensdauern der (instabilen) Zwischenzustände maßgeblich bestimmt.

In der Tat gestaltet sich jedoch eine angemessene, streng quantenmechanische Beschreibung der Desorptionsvorgänge gerade bei Anregung von tiefliegenden Rumpfniveaus als äußerst schwierig, da hierbei auch so vertraute Fundamente wie das Franck-Condon-Prinzip und die Born-Oppenheimer-Näherung aufgegeben werden müssen, weil die nuklearen und elektronischen Relaxationsvorgänge auf vergleichbaren, konkurrierenden Zeitskalen stattfinden und sich gegenseitig beeinflussen [47–49]. Eine konsistente, gesamtheitliche Beschreibung der Prozesse durch räumlich lokalisierte elektronische Wellenpakete unter dem Einfluß der nuklearen Bewegung in der Zeit-Domäne⁵ ist damit eines der erklärten, ambitionierten Ziele und wurde für ausgewählte Systeme auch bereits in Angriff genommen [47,48]. In der Tat gibt es auch experimentelle Hinweise auf eine enge Verknüpfung der elektronischen und nuklearen Koordinaten auf ähnlichen Zeitskalen, wobei dieses Phänomen für die H⁺-Desorption von kondensierten Gasen wie Ammoniak (NH₃) und Methan (CH₄) unter dem Namen der „ultra-schnellen Dissoziation“ (*ultrafast dissociation*) Eingang in die Literatur gefunden hat (siehe z. B. [22] und Referenzen darin). Hierbei kommt es nach Anregung eines N $1s$ - bzw. C $1s$ -Rumpfniveaus mit einer spezifischen, vibronischen Komponente, welche den Zerfall des Rumpflochs übersteht, zur präferentiellen Desorption von H⁺-Ionen.

2.5 Desorption und Strukturanalyse mit XSW

Das Potential der Messungen der Desorptionsausbeuten an den Absorptionskanten zur Strukturanalyse wurde schon frühzeitig mit der Vorstellung der ersten Ergebnisse zur ASD erkannt [38,40]. Die Autoren schlugen in diesem Zusammenhang eine Anwendung der Daten für die Desorptionsratenmessungen an Absorptionskanten aus der Perspektive der Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse und deren verschiedenen Spielarten (EXAFS, SEXAFS, XANES) vor, auch unter dem Gesichtspunkt der Polarisationsabhängigkeit (XANES) und der Winkelabhängigkeit (ESDIAD bzw. PSDIAD) des Desorptionssignals. Ziel aller Vorschläge war es, genauere strukturelle Informationen über die lokale atomare Umgebung der Desorptionsprodukte zu gewinnen. Eine wichtige Erkenntnis war hierbei die Entdeckung einer Selektivität der Desorptionsrate in

⁵Die üblichen Beschreibungen in der Festkörperphysik finden im \vec{k} -Raum und damit im Energiebild statt. Dies ist gleichbedeutend mit einer räumlichen Delokalisierung, die der Natur des Phänomens der DIET nicht entgegen kommt.

bezug auf den Adsorptionsplatz, d. h. es wurde eine Abhängigkeit des Photodesorptionsquerschnittes von präparativen Parametern, die die Rauigkeit und die Defektdichte der Oberfläche beeinflussen, gefunden [41, 50]. In einer neueren Untersuchung beispielsweise wurde die Abhängigkeit des Desorptionsquerschnittes von der Stufendichte für die Ionendesorption von KBr(100) auf schöne Weise nachgewiesen und dazu benutzt, um die streng lagenweise Abtragung des Oberflächenmaterials unter Elektronenbeschuß zu belegen, weil die beobachteten Oszillationen im ESD-Signal und in der RHEED-Intensität eine starke Komplementarität zeigten [51].

Die Kombination der Methoden der Photonen-stimulierten Desorption und der stehenden Röntgenwellenfelder wurde 1989 erstmalig im Rahmen einer Diplomarbeit [52] zur Analyse der H⁺-Desorption von Pd(111) eingesetzt (s. auch [53]). In anschließenden Doktorarbeiten [28, 54, 55] fand diese Kombination zur Untersuchung der Systeme K/Ge(001), Si(111)-(7×7), H/Si(111)-(1×1), CsCl/Si(111) und Ge/H/Si(111) ebenfalls Anwendung und wurde durch die Verbindung mit der PSD-Messung an Absorptionskanten des Adsorbats weiterentwickelt, bis sie schließlich als neue Untersuchungsmethode zur Untersuchung des Phänomens der stimulierten Desorption im Röntgenbereich vorgestellt wurde [8]. Die erste Arbeit mit eindeutigem Fokus auf der verknüpften XSW/PSD-Analyse war die Diplomarbeit zur Desorption von Chlorionen von Cl/Si(111) [9], deren Ergebnisse letztlich den Anstoß zu der vorliegenden, breiter angelegten Untersuchung gaben.

Entscheidend für die Anwendung des Ionendesorptionssignals insbesondere als Sekundärsignal für Untersuchungen mit stehenden Röntgenwellenfeldern (s. dazu Abschn. 2.3) ist eine genaue Kenntnis der ursprünglichen desorptionswirksamen Anregung. Allgemein lassen sich für Anregungen in einem Energiebereich, in dem Rumpfniveaus zugänglich sind, drei unterschiedliche Typen von Desorptionsmechanismen unterscheiden: Zum einen gibt es die *direkten* Desorptionsprozesse, bei denen die ursprüngliche Anregung an Ort und Stelle des desorbierenden Ions erfolgt und prinzipiell auf *intra-atomare* oder stark lokalisierte Relaxationsprozesse hinweist. Zum anderen gibt es die *indirekten* Prozesse, die in grundsätzlich zwei unterschiedlichen Spielarten auftreten können: Einerseits kann die desorptionswirksame Anregung durch Erzeugung von Lochzuständen im Bindungspartner des später emittierten Ions geschehen, woraufhin durch *inter-atomare* Prozesse Energie und Ladung auf das Ion übertragen wird (im folgenden NN-PSD genannt). Andererseits muß auch die Erzeugung von langsamen Sekundärelektronen durch Anregung von Photoelektronen, die bei der Diffusion zur Oberfläche inelastisch gestreut werden, berücksichtigt werden, da diese langsamen Elektronen hohe Wechselwirkungsquerschnitte mit dem Adsorbat haben und ihrerseits ESD-Phänomene bewirken können. Dieser Mechanismus wird in der Literatur mit XESD (*x-ray induced ESD*) bezeichnet.

Die Unterscheidung dieser grundsätzlichen Charakteristika der Desorptionsmechanismen kann durch die Kombination der XSW-Methode mit der photonenstimulierten Desorption elegant vorgenommen werden, da XSW eine Identifikation desjenigen Ortes liefert, der die größte Desorptionswirksamkeit aufweist. Angewendet auf die obigen Möglichkeiten bedeutet dies, daß im Falle der direkten Prozesse die gemessene

kohärente Position derjenigen des Adsorbats entspricht, für NN-PSD derjenigen der Bindungspartner und schließlich bei Vorliegen von XESD der Volumenposition der Substratotope, idealerweise also $\Phi_c = 0$ gemessen wird⁶. Bei einer bekannten Struktur kann damit eine Klassifikation des Desorptionsmechanismus erfolgen [8], im Falle einer unbekannt Struktur kann in Verbindung mit XSW-Messungen mit konventionellen Sekundärsignalen und PSD-Messungen an Absorptionskanten des Adsorbats eine Strukturbestimmung und Identifikation der Desorptionsmechanismen erfolgen; vornehmlich der zweite Weg wird in der vorliegenden Arbeit beschritten.

2.6 Rastertunnelmikroskopie

Aus der modernen Oberflächenphysik ist die Rastertunnelmikroskopie (STM) kaum mehr wegzudenken, ermöglicht sie doch die Untersuchung der Oberflächenstrukturen auf atomarer Skala im Realraum. Damit ist sie hervorragend als komplementäre Ergänzung zu den Röntgenbeugungsmethoden, zu denen auch XSW gehört, geeignet, da diese naturgemäß im reziproken Raum angesiedelt sind⁷ und Aufschluß über eine im allgemeinen sehr große Anzahl von streuenden bzw. emittierenden Atomen liefern, auch wenn hierbei im Zuge der Entwicklung von Experimentierplätzen mit Mikrofokussierung des Röntgenstrahls an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation Fortschritte zu erwarten sind. Im folgenden Abschnitt werden Auszüge der ersten und einfachsten STM-Theorie von *Tersoff* und *Hamann* [56, 57] wiedergegeben, welche sich als erste mit der theoretischen Beschreibung von STM-Bildern beschäftigt und z. B. auch beim Programmpaket PWscf [58] in leicht modifizierter Form zur Simulation eingesetzt wird.

Allgemein ist der Tunnelstrom nach Störungstheorie erster Ordnung gegeben durch

$$I_{\text{tunnel}} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU_{\text{tunnel}})] |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu - eU_{\text{tunnel}}), \quad (2.33)$$

wobei $f(E)$ die Fermi-Verteilungsfunktion, U_{tunnel} die Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und Spitze, ψ_μ und ψ_ν Zustände der Spitze bzw. Oberfläche und E_μ die Energie des Zustandes ψ_μ ist. Für das Tunnelmatrixelement $M_{\mu,\nu}$ zwischen Zuständen

⁶Natürlich können in der Realität auch verschiedene Prozesse quantitativ zum gemessenen Signal beitragen, so daß in diesen Fällen eine gemittelte kohärente Position gemessen wird, die sich aus der nach ihren jeweiligen prozeßspezifischen Desorptionsquerschnitten gewichteten Überlagerung der Einzelpositionen darstellen läßt [9, 10].

⁷Die XSW-Methode nimmt in diesem Zusammenhang eine gewisse Sonderstellung ein, da zwar die Fourierkomponente der Verteilungsfunktion direkt gemessen wird, wodurch diese Methode dem reziproken Raum zugeordnet werden kann, aber zumindest im Prinzip auch die direkte Bestimmung der Position eines einzelnen Atoms relativ zu einer kristallinen Referenz möglich ist. In diesem Fall ergibt sich aus der Messung unmittelbar eine periodische, reduzierte Ortskoordinate des Atoms, wodurch grundsätzlich auch eine enge Verbindung zum Realraum besteht.

ψ_μ und ψ_ν ist nach *Bardeen* [59] gegeben durch

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \iint_A (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \cdot d\vec{S}. \quad (2.34)$$

Das Integral erstreckt sich hierbei über eine Fläche, die gänzlich innerhalb der Vakuumregion zwischen Probe und Oberfläche liegt und auf diese Weise die beiden Seiten trennt, und der Integrand ist die quantenmechanische Stromdichte⁸.

Im Idealfall⁹, nämlich unter der Annahme beliebig hoher Lokalisation der Wellenfunktionen der Spitze („punktförmige“ Tunnelspitze) am Ort \vec{r}_0 sowie kleiner Tunnelspannung und Temperatur, ist das Matrixelement proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte des Zustandes ψ_ν am Ort \vec{r}_0 , somit zeigt der Tunnelstrom den qualitativen Verlauf

$$I_{\text{tunnel}} \propto \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \equiv \varrho(\vec{r}_0, E_F). \quad (2.35)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist identisch mit der lokalen Zustandsdichte (LDOS) der Oberfläche $\varrho(\vec{r}_0, E_F)$, also der Ladungsdichteverteilung bei der Fermi-Energie E_F . Daraus folgt unmittelbar, daß ein STM-Bild ein Höhenprofil der lokalen Oberflächenzustandsdichte bei konstanter Energie darstellt.

Obwohl eine rein topographische Interpretation der STM-Daten besonders verlockend erscheinen mag, ist diese jedoch im allgemeinen nicht zutreffend, insbesondere beim Vorhandensein verschiedenartiger Atome auf der Oberfläche, da diese dann aufgrund ihrer unterschiedlichen Beiträge zur gesamten LDOS einen chemischen Kontrast bewirken können. Dieser Umstand wird später bei der Analyse der STM-Ergebnisse von entscheidender Bedeutung sein, da Chlor und Silizium einen chemischen Kontrast in Abhängigkeit von der gewählten Tunnelspannung zeigen [60, 61], so daß je nach Wahl der Tunnelbedingungen Chloratome hell oder dunkel relativ zu den Siliziumatomen erscheinen.

Ein prominentes Beispiel für eine Veränderung der LDOS, die nicht auf chemischen Kontrast oder topographische Unterschiede zurückzuführen ist, stellt die Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion im Dimer-Adatom-Stapelfehler(DAS)-Modell [62] (siehe auch Kap. 7) dar. Hierbei zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der lokalen Zustandsdichte aufgrund des Stapelfehlers in der dritten Atomlage, wenn die besetzten Zustände untersucht werden [63]. Damit ist eine zweifelsfreie Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Si(111)-Proben möglich, da der Stapelfehler die dreizählige Symmetrie der Oberfläche verdeutlicht. Dieser Umstand ist noch einmal in Abb. 2.7 illustriert.

⁸Durch den Stern (*) ist die komplexe Konjugation bezeichnet.

⁹Eine einfache Erweiterung dieses sehr simplen Ansatzes ist die Annahme einer etwa kugelförmigen Spitze mit mittlerem Krümmungsradius R . Dies führt jedoch nur zur ungefähren Bestimmung der (nicht aufgeführten) Vorfaktoren in Gl. (2.35), ändert aber die qualitative Abhängigkeit, die allein durch den s -Wellencharakter bei sphärischer Spitzengeometrie gegeben ist, nicht, so daß an dieser Stelle auf eine ausführlichere Darstellung verzichtet wird.

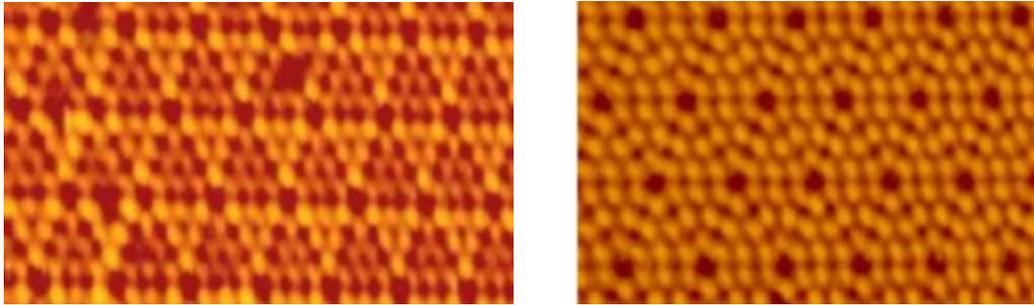
(a) besetzte Zustände ($U_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$)(b) unbesetzte Zustände ($U_{\text{sample}} = 2 \text{ V}$)

Abbildung 2.7: STM-Bilder der reinen Si(111)-(7×7)-Oberfläche zur Illustration des Einflusses der Polarität der Tunnelspannung. Diese Tatsache ermöglicht eine eindeutige Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Oberfläche (Bilder von S. Ghangopadhyay, Universität Bremen).

Essentiell für die experimentelle Realisierung ist die Ausnutzung der exponentiellen Variation des Tunnelstroms mit dem Abstand z zwischen Probe und STM-Spitze bei Anlegen einer Tunnelspannung,

$$I(z) \propto \varrho(z, E_F) \propto |\psi_v|^2 \propto \exp(-2k_{\perp}z), \quad (2.36)$$

da so eine sehr hohe Sensitivität auf Oberflächenkorrugationen auf der Subnanometerskala erreicht werden kann. Bei Operation des Rastertunnelmikroskops im Konstantstrommodus (*constant current mode*) verstärkt dieser Effekt die Regelabweichungen, wodurch bei zu starker Regelung Schwingungen der Spitze relativ zur Probenposition angefacht werden können, was unweigerlich den Verlust der atomaren Auflösung zur Folge hat.

2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine Methode zur chemischen und elementsensitiven Analyse der Zusammensetzung der Probe. Bei ihr wird ausgenutzt, daß sich die durch Beleuchtung der Probe emittierten Photoelektronen gemäß der Beziehung

$$E_{\text{kin}} = h\nu - I(E_B, \phi, E_{\text{many-body}}) \quad (2.37)$$

anhand ihrer kinetischen Energie E_{kin} indentifizieren lassen. Hierbei bezeichnet $h\nu$ die Photonenenergie des monochromatischen Röntgenstrahls und das Ionisationspotential I ist eine Funktion der elementspezifischen Bindungsenergie E_B in bezug auf das Ferminiveau, der Austrittsarbeit ϕ und weiterer Korrekturterme $E_{\text{many-body}}$, welche sich aus quantenmechanischen Vielteilcheneffekten im Anfangs- und Endzustand (*initial-state effects* bzw. *final-state effects*) zusammensetzen. Letztere beschreiben die „Antwort“ des Systems auf die Anregung eines Lochzustandes im atomaren Rumpfniveau, d. h.

die Relaxation der übrigen ($n-1$) Elektronen und die Abschirmung des Lochzustandes durch den Festkörper, während erstere gerade den Beitrag der chemischen Umgebung des herausgelösten Photoelektrons enthalten, d. h. den Einfluß der Bindungspartner des Atoms auf die gesamte Bindungsenergie des Elektrons [64, 65]. Diese sogenannten chemischen Verschiebungen (*chemical shifts*) sind gerade bei deutlichen Unterschieden in den Elektronegativitäten der beteiligten Elemente gut nachweisbar und charakteristisch für jeweilige Bindungen, so daß man auf diese Weise „Fingerabdrücke“ der chemischen Umgebung der untersuchten Atome erhält.

Eines der heutzutage prominentesten Beispiele für die Anwendung dieser Methode ist wohl die Untersuchung von Siliziumoxidfilmen auf Siliziumsubstraten $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$, ein beispielhaftes Spektrum ist in Abb. 2.8 dargestellt. Deutlich sind hier die einzelnen Oxidationszustände der Siliziumatome im Oxidfilm im Vergleich zum unveränderten Si $2p$ -Dublett des Volumenkristalls erkennbar.

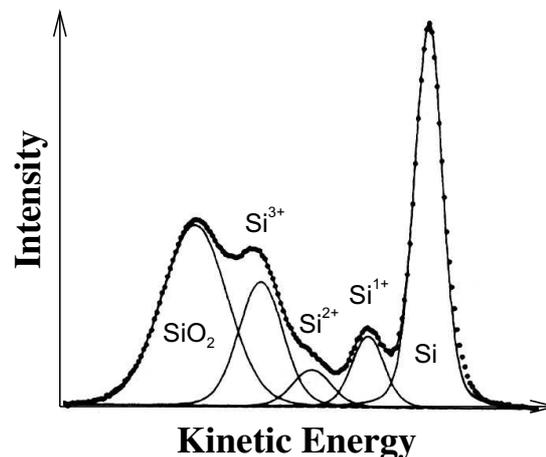


Abbildung 2.8: Verdeutlichung des Einflusses der chemischen Umgebung auf die Bindungsenergie der Photoelektronen (*chemical shift*) am Beispiel von $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ (aus [66]). Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie.

Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Halogen-Adsorbate auf Silizium sind in der Vergangenheit bereits ebenfalls deutliche chemische Verschiebungen für die Systeme $\text{Cl}/\text{Si}(111)$ [67–69] und $\text{Cl}/\text{Si}(001)$ [67, 69, 70] nachgewiesen worden und gaben Anlaß zur genaueren Analyse des Einflusses der Probenpräparation auf die chemische Zusammensetzung der Proben anhand dieser Methode.

Zur Anpassung der gemessenen XPS-Spektren und damit zur Extraktion der einzelnen Beiträge der chemischen Verschiebungen ist eine theoretische Beschreibung sowohl des Linienverlaufs (Primärspektrum), als auch des Untergrundes (Sekundärspektrum) nötig. Hierbei erweist sich eine Einteilung in Valenzbandspektren und Spektren relativ flach liegender Rumpfniveaus einerseits sowie diejenigen tiefliegender Rumpfniveaus andererseits als sinnvoll, um den jeweiligen Untergrund angemessen behandeln zu können.

Insgesamt gilt für die experimentell ermittelte Intensität $I_{\text{exp}}(E_{\text{kin}})$ als Funktion der

kinetischen Energie der detektierten Elektronen folgender Zusammenhang [71], wenn mit $\lambda_{\text{tot}}(E_{\text{kin}})$ die energieabhängige Ausdringtiefe und die differentielle Weglänge mit $\lambda(E_{\text{kin}}, E)$ bezeichnet werden:

$$I_{\text{exp}}(E_{\text{kin}}) = I(E_{\text{kin}}) + \int_{E > E_{\text{kin}}} \frac{\lambda_{\text{tot}}(E_{\text{kin}})}{\lambda(E_{\text{kin}}, E)} I(E) dE \quad (2.38)$$

Der Parameter $\lambda(E_{\text{kin}}, E)$ beschreibt die inelastische Streuung eines Elektrons der Energie E_{kin} zu einer Energie E und kann prinzipiell aus der dielektrischen Funktion berechnet werden. Im allgemeinen ist diese jedoch nicht bekannt, so daß auf relativ einfache Modelle oder empirische Näherungsformeln zurückgegriffen wird.

Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz für die Streufunktion $\lambda_{\text{tot}}(E_{\text{kin}})\lambda^{-1}(E_{\text{kin}}, E)$ bei der Anpassung von Rumpfniveauspektren stammt von *Tougaard* [72] und lautet

$$\lambda_{\text{tot}}(E_{\text{kin}})\lambda^{-1}(E_{\text{kin}}, E) = B \frac{E_{\text{kin}} - E}{(C + (E_{\text{kin}} - E)^2)^2}, \quad (2.39)$$

wobei die Konstante $C = 1643(eV)^2$ festgelegt ist und B als Fitparameter genutzt wird. Im Gegensatz dazu fällt die Behandlung des Untergrundes bei Rumpfniveauspektren mit hohem inelastischen Untergrund deutlich pragmatischer aus, hierbei wird aus dem Spektrum eine zu untersuchende Region (*region of interest*) ausgeschnitten und der verbleibende Teil durch ein Polynom niedriger Ordnung¹⁰ parametrisiert [71], so daß dieser Untergrund von den Meßwerten abgezogen werden kann und schlußendlich nur noch die eigentliche Photolinie verbleibt.

Für Halbleiter ergibt sich die Linienform E_{kin} aus der Faltung des Lorentz-Profiles des Ein-Loch-Endzustandes, in welchem die Lebensdauererweiterung durch die Lorentzbreite Γ_L erfaßt ist, und einer Gaußfunktion, deren Breite Γ_G durch die instrumentelle Auflösung und kleine chemische Verschiebungen¹¹ bestimmt wird [71, 73]:

$$I(E_{\text{kin}}) \propto \frac{1}{\Gamma_G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-E_{\text{kin}}^2)}{\frac{\Gamma_L^2}{2\Gamma_G^2} + \left(\frac{E_{\text{kin}} - E_{\text{peak}}}{\sqrt{2}\Gamma_G} - E_{\text{kin}}\right)^2} dE_{\text{kin}} \quad (2.40)$$

Dieser Linienverlauf trägt in der Literatur auch die Bezeichnung *Voigt-Profil*. Im Rahmen einer numerischen Berechnung für Gl. (2.40) und Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate und des Levenberg-Marquart-Algorithmus kann somit die Anpassung der Spektren vorgenommen werden.

¹⁰In den später gezeigten Spektren wurde jeweils ein Polynom 2. Ordnung benutzt und nach Prüfung der Qualität der Datenanpassung für hinreichend befunden.

¹¹Diese sind *nicht* die chemischen Verschiebungen durch die veränderte chemische Umgebung der emittierenden Atome aufgrund von unterschiedlichen Atomsorten als Bindungspartner, wie sie vorher diskutiert worden ist, sondern i. a. kleinere Verschiebungen, die aus der nicht-perfekten kristallinen Anordnung der beitragenden Atome resultieren. Ein schönes Beispiel für das Auftreten dieses Effekts ist die oberflächensensitive Untersuchung des Si 2p-Dubletts für die reine Si(111)-(7×7)-Oberfläche, bei der sich die Vielzahl der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, die aufgrund der Verspannung der obersten Atomlagen auftreten, in einer deutlichen Gaußverbreiterung niederschlägt.

KAPITEL 3

Grundlagen und Methodisches zur Dichtefunktionaltheorie

3.1 Dichtefunktionaltheorie

In der modernen theoretischen Physik der kondensierten Materie erfreut sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) einer immer größeren Beliebtheit bei der Berechnung von Festkörperstrukturen und -eigenschaften. Dies liegt nicht zuletzt an den großen Erfolgen dieser Methode im Vergleich mit den verfügbaren experimentellen Ergebnissen und ihrer immer besseren Einsetzbarkeit bei komplexeren Systemen aufgrund der stetigen Weiterentwicklung von effizienteren Algorithmen und leistungsfähigeren Mikroprozessoren, die den erforderlichen Zeitaufwand minimieren.

Die DFT offenbart ihre wahre Stärke bei der Bestimmung der atomaren Konfiguration im Grundzustand, was aufgrund ihrer fundamentalen Annahmen und ihrer inhärenten Modellbildung nicht verwunderlich ist, da diese auf die effiziente Berechnung der geometrischen Anordnung und der Gesamtenergie maßgeschneidert worden sind; Erweiterungen zur Behandlung angeregter Zustände, die für die präzise Vorhersage von Bandstrukturen und dergleichen zwingend nötig sind, wurden erst später in die (konventionelle) Dichtefunktionaltheorie integriert und bilden immer noch einen intensiven Forschungsschwerpunkt in der modernen theoretischen Festkörperphysik. Zur Illustration dieses Sachverhalts sei an dieser Stelle erwähnt, daß die berechneten Bandlücken in der ursprünglichen DFT für konventionelle Halbleiter wie z. B. Silizium um ca. einen Faktor zwei zu hoch sind [14, 74], obwohl die atomare Geometrie hervorragend vorausgesagt wird.

3.1.1 Quantenmechanische Beschreibung von Strukturen

Das fundamentale Problem bei der quantenmechanischen Beschreibung von Vielteilchensystemen ist das Lösen der entsprechenden stationären Schrödingergleichung (SG) mit der Vielteilchenwellenfunktion $\eta(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) := \eta(\vec{R}, \vec{r})$ eines Systems aus M Atomrümpfen (Ionen) an den Orten \vec{R}_i und N Elektronen an den Orten \vec{r}_i :

$$\mathcal{H}\eta(\vec{R}, \vec{r}) = \mathcal{E}\eta(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{Schrödingergleichung}) \quad (3.1)$$

$$\mathcal{H} = T_{\text{ion}} + V_{\text{ion-ion}} + T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-ion}} \quad (3.2)$$

Gemäß Gl. (3.2) setzt sich dabei der Eigenwert der Gesamtenergie des Systems $\mathcal{E}\eta(\vec{R}, \vec{r})$ zusammen aus den kinetischen Energien T_{ion} und T_{el} der Ionen und Elektronen, den jeweiligen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Ionen $V_{\text{ion-ion}}$ und den Elektronen $V_{\text{el-el}}$ sowie ihrer gegenseitigen attraktiven Wechselwirkung $V_{\text{el-ion}}$. An dieser Stelle sei angemerkt, daß in der folgenden Darstellung der Einfachheit halber nur auf spin-entartete Systeme eingegangen wird und relativistische Effekte vernachlässigt werden, um das Grundgerüst der Theorie nachzuzeichnen.

Ein erster Schritt zur Reduktion des Problems ist die Anwendung der adiabatischen Näherung (auch Born-Oppenheimer-Näherung):

$$\eta(\vec{R}, \vec{r}) \approx \chi(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.3)$$

Durch diesen Produktansatz gelingt die Separation der Vielteilchen-Schrödingergleichung in getrennte Gleichungen für Ionen und Elektronen mit dem ionischen Anteil an der Gesamtenergie $\mathcal{E}_{\text{ion}}(\vec{R})$ und dem elektronischen Beitrag $\mathcal{E}_{\text{el}}(\vec{R})$, die beide Funktionen der Ionenkoordinaten sind:

$$\left[T_{\text{ion}} + V_{\text{ion-ion}} + \mathcal{E}_{\text{el}}(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}) = \mathcal{E}_{\text{ion}} \chi(\vec{R}) \quad (3.4)$$

$$\left[T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-ion}} \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \mathcal{E}_{\text{el}}(\vec{R}) \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.5)$$

Die Hauptschwierigkeit liegt dabei in der Lösung der Gl. (3.5) und insbesondere bei der Beschreibung der Terme $V_{\text{el-el}}$ und $V_{\text{el-ion}}$, wobei jeweils zwei grundlegend verschiedene Ansätze skizziert werden sollen. Ein allgemeines Ziel der theoretischen Forschung ist es, sogenannte *ab initio*-Theorien zu entwickeln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit der geringstmöglichen Anzahl an Näherungen zur (prinzipiellen) Lösung des Problems auskommen.

3.1.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Zur mathematischen Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind im wesentlichen zwei verschiedene Ansätze gebräuchlich, die in der gegenwärtigen Forschung Anwendung finden: Zum einen gibt es die wellenfunktionsorientierte Herangehensweise, die zur Hartree-Fock-Darstellung und ihren Erweiterungen führt, und

zum anderen den Dichtefunktionalansatz, der die Grundlage der späteren Rechnungen bildet. Letzterer diente ursprünglich nur zur Berechnung von Eigenschaften des Grundzustands eines Systems, erst später wurden Ergänzungen in der Theorie implementiert, die Aussagen über angeregte Zustände eines Systems erlauben. Die folgenden Textabschnitte sind in ihren Grundzügen an das Lehrbuch von *Srivastava* [14] und den Übersichtsartikel von *Jones* und *Gunnarsson* [75], insbesondere in bezug auf die verwendete Nomenklatur, angelehnt.

Hartree-Fock-Darstellung

Die einfachste Darstellung der Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ eines Systems aus N ununterscheidbaren Teilchen ist der Produktansatz aus den jeweiligen Einteilchenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{r}_i)$. Hierbei werden jedoch insbesondere das Pauli-Prinzip und allgemeiner die Fermi-Statistik verletzt, so daß ein modifizierter Ansatz mit einer sogenannten *Slater-Determinante* nötig wird:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

Die Durchführung des Variationsprinzips für die Gesamtenergie führt auf die *Hartree-Fock-Gleichungen* (für eine Herleitung siehe z. B. [13]):

$$\mathcal{H}_{\text{HF}}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{\text{HF}}\psi_i(\vec{r}) \quad (3.7)$$

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-ion}} + V_{\text{H}} + V_{\text{ex}} \quad (3.8)$$

Die Terme $V_{\text{H}}(\vec{r})$ und V_{ex} bezeichnen hierbei das Hartree-Potential, welches der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung Rechnung trägt, und ein nicht-lokales Austauschpotential, in dem die Ununterscheidbarkeit der Elektronen berücksichtigt wird.

Ein gravierender Nachteil dieses Ansatzes ist jedoch die Annahme einer einzigen elektronischen Konfiguration im Grundzustand, bei der *Korrelationseffekte*, d. h. eine effektive Abschirmung der Austauschwechselwirkung, vernachlässigt werden. Diese Probleme können durch eine Erweiterung des Ansatzes für die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von Slater-Determinanten, die jeweils eine elektronische Grundzustandskonfiguration beschreiben, behoben werden, dies führt zu den *Konfigurationswechselwirkungstheorien*, die jedoch für große Systeme durch einen immensen Rechenaufwand und eine im allgemeinen geringe erzielte Genauigkeit gekennzeichnet sind. Somit ist eine alternative Herangehensweise wünschenswert, die bei Reduktion des Rechenaufwandes den fundamentalen physikalischen Prinzipien der Vielteilchensysteme Sorge trägt.

Dichtefunktionalansatz

Im Gegensatz zu der wellenfunktionsorientierten Beschreibung nach Hartree und Fock stellt hier die elektronische Teilchendichte¹ $n(\vec{r})$ mit

$$n(\vec{r}) \equiv N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (3.9)$$

die fundamentale Größe dar, aus der alle physikalisch beobachtbaren Größen abgeleitet werden können. Die Grundlage hierzu liefern zwei fundamentale Theoreme, die auf Hohenberg und Kohn zurückgehen [76] und im folgenden wiedergegeben und erläutert werden.

Den Ausgangspunkt für die Betrachtung des elektronischen Vielteilchensystems im Rahmen der DFT bildet die folgende Zerlegung des Hamiltonoperators aus Gl. (3.5):

$$H_{\text{el}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{ext}} \quad (3.10)$$

Hierbei steht das externe Potential V_{ext} für ein allgemeines Potential, in dem die Elektronen sich befinden; für uns ist später der Spezialfall $V_{\text{ext}} \equiv V_{\text{el-ion}}$, d. h. die Elektronen befinden sich in einem Potential von ortsfesten Atomrümpfen (Ionen), von Bedeutung. Da der Hamiltonoperator durch die Schrödingergleichung die Wellenfunktion Ψ bestimmt, ist damit gleichzeitig auch die Teilchendichte n festgelegt, es gilt also der unmittelbar einsichtige funktionale Zusammenhang

$$\Psi = \Psi[V_{\text{ext}}] \wedge n = n[\Psi] \implies n = n[V_{\text{ext}}]. \quad (3.11)$$

Daß im Grundzustand hierfür auch die Umkehrung gilt, ist gerade die Aussage des ersten Theorems:

Theorem 1 *Es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Teilchendichte des Grundzustandes ρ und dem externen Potential V_{ext} . Eine unmittelbare Konsequenz dessen ist, daß der Erwartungswert o jeder Observablen O im Grundzustand damit ein eindeutiges² Funktional O der exakten Teilchendichte des Grundzustands ist:*

$$o := \langle \Psi | O | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (3.12)$$

Der zugehörige Beweis durch Widerspruch für diesen auf den ersten Blick nicht intuitiven Zusammenhang kann in Anhang A.1 nachgelesen werden. In der Tat können damit alle beobachtbaren Größen als Funktional der Dichte geschrieben werden, wodurch diese gleichbedeutend mit der Gesamtwellenfunktion Ψ ist.

Einsichtiger als das erste gestaltet sich das zweite Theorem, da es die Minimalitätseigenschaft der Grundzustandsenergie bezüglich der korrekten Teilchendichte im

¹In diesem Zusammenhang werden häufig die Bezeichnungen ‘‘Ladungsdichte’’ und ‘‘Teilchendichte’’ synonym verwendet, für die späteren Betrachtungen spielt dieser Unterschied auch nur eine untergeordnete Rolle.

²bis auf eine beliebige additive Konstante

Grundzustand widerspiegelt. Eine elegante Formulierung gelingt mit Hilfe des folgenden Dichtefunktional:

$$F[n] := \langle \Psi | (T + V_{\text{el-el}}) | \Psi \rangle \quad (3.13)$$

Damit läßt sich die elektronische Gesamtenergie angeben als Funktional der Teilchendichte und des externen Potentials mit

$$E_{\text{el}}[V_{\text{ext}}, n] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 \vec{r} + F[n]. \quad (3.14)$$

Das Funktional $F[n]$ selbst ist unabhängig von dem externen Potential und universell gültig für alle Vielelektronensysteme, deren Dichten sich aus antisymmetrischen Gesamtwellenfunktionen $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ableiten lassen [75]. Mit diesen Begriffen lautet dann das zweite Theorem der DFT folgendermaßen:

Theorem 2 *Das Energiefunktional $E_{\text{el}}[V_{\text{ext}}, \varrho]$ gehorcht einem Variationsprinzip in der Teilchendichte und wird bei konstanter Teilchenzahl N sowie für $n(\vec{r}) = \varrho(\vec{r})$, d. h. wenn die zu variierende Teilchendichte n gleich der wahren Teilchendichte im Grundzustand ϱ ist, minimal.*

In seiner Struktur erinnert dieses Theorem an die klassische Mechanik, in der ebenfalls mit dem *Hamilton-Prinzip*, welches auch unter dem Begriff „Prinzip der kleinsten Wirkung“ bekannt ist, ein ökonomischer Ansatz zum Tragen kommt.

Obwohl das Funktional $F[n]$ aus Gl. (3.14) unbekannt bleibt, ist es vorteilhaft, es in verschiedene Anteile zu separieren:

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{\text{xc}}[n] \quad (3.15)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite bezeichnet hierbei die kinetische Energie, der zweite die klassische Hartree-Energie und der dritte das *Austausch-Korrelations-Energiefunktional*, in dem alle quantenmechanischen Vielteilcheneffekte zusammengefaßt sind.

Die Ausnutzung des Variationsprinzips unter der Nebenbedingung der Konstanz der Teilchenzahl im System führt auf ein Gleichungssystem von Einteilchen-Schrödingergleichungen für die Wellenfunktionen ϕ_j eines Gases aus fiktiven, nicht-wechselwirkenden Elektronen mit Eigenwerten ϵ_j , die sich in einem effektiven Kohn-Sham-Potential bewegen [77]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KS}}[\varrho] \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Diese Gleichungen tragen den Namen *Kohn-Sham-Gleichungen*. Das Kohn-Sham-Potential ist hierbei als Summe des externen Potentials, des Hartree-Potentials und des Austausch-Korrelationspotentials definiert:

$$V_{\text{KS}}[\varrho] := V_{\text{ext}} + V_{\text{H}}[\varrho] + V_{\text{xc}}[\varrho] \quad (3.17)$$

Für die Teilchendichte im Grundzustand gilt definitionsgemäß

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_j^{\text{occ}} |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad (3.18)$$

wobei sich die Summe über alle besetzten Zustände erstreckt. Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß den einzelnen Eigenwerten ϵ_j und den zugehörigen Wellenfunktionen ϕ_j keine physikalische Bedeutung zukommt, nur die Summe über alle Eigenwerte ist signifikant.

Aus den Gln. (3.16) und (3.18) ergeben sich zweierlei Umstände, die besondere Aufmerksamkeit verlangen: Zum einen folgt, daß die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent sein muß, i. a. also ein iteratives Verfahren angewendet werden muß, zur praktischen Durchführung s. Abschn. 3.2.3. Zum anderen ist das Funktional $E_{\text{xc}}[n]$ aus Gl. (3.15) immer noch unbekannt, hierfür müssen geeignete Modelle aufgestellt bzw. Annahmen getroffen werden. In der modernen Dichtefunktionaltheorie stellt dieser zweite Aspekt eine der größten Herausforderungen dar, daher existieren inzwischen eine ganze Reihe von Ansätzen, die je nach Einsatzbereich zu Lösungen unterschiedlicher Qualität führen (s. [78] für eine Übersicht über die gängigen Modelle). An dieser Stelle soll nur die *Lokale-Dichte-Näherung* (LDA) betrachtet werden, da diese trotz ihrer Einfachheit gute Resultate für die Grundzustandsgeometrien liefert und bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen fast ausschließlich verwendet worden ist.

In der LDA wird angenommen, daß sich die Teilchendichte $\varrho(\vec{r})$ räumlich so langsam ändert, daß ihre Austausch-Korrelations-Wechselwirkung am Ort \vec{r} durch diejenige eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte $\varrho(\vec{r})$ beschrieben werden kann, wobei mit $\epsilon_{\text{xc}}(\varrho)$ die Austausch-Korrelationsenergie³ pro Elektron eines homogenen Elektronengases der Dichte ϱ bezeichnet ist:

$$E_{\text{xc}}[\varrho] \sim E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\varrho] = \int \varrho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\varrho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (3.19)$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks existieren verschiedene Näherungen, von denen diejenige von *Ceperley* und *Alder* [80] als genaueste angesehen wird und deren Parametrisierung durch *Perdew* und *Zunger* [81] sie leicht handhaben läßt [14]. Das Wesen der LDA ist noch einmal in Abb. 3.1 nachgezeichnet.

Abschließend sei noch angemerkt, daß sich der letzte noch fehlende Term in Gl. (3.15) zur Berechnung der Grundzustandsenergie gemäß Gl. (3.14), nämlich die kinetische Energie des Elektronengases, auf folgende Weise ergibt:

$$T_0[\varrho] = \sum_j \langle \phi_j | \epsilon_j - V_{\text{KS}}[\varrho] | \phi_j \rangle \quad (3.20)$$

³An dieser Stelle sei betont, daß diese Energie in der Tat eine *Funktion* und kein *Funktional* der Dichte ist, da sich für ein homogenes Elektronengas — auch unter dem Begriff *jellium model* bekannt — nur der *Wert* der zugehörigen Dichte ändert, jedoch nicht ihre *Form*.

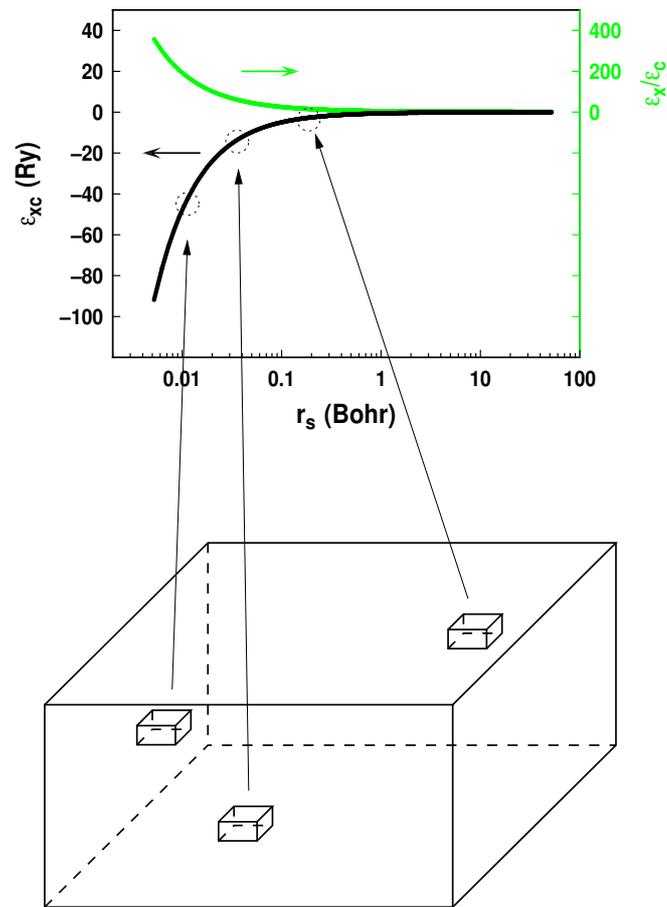


Abbildung 3.1: Veranschaulichung der Aussage der Lokale-Dichte-Näherung. Das Diagramm oben zeigt sowohl den Wert der Austausch-Korrelationsenergie, als auch ihres relativen Verhältnisses als Funktion des Parameters r_s , der als mittlerer elektronischer Abstand interpretiert werden kann und sich gemäß seiner Definition $r_s := (3/4\pi\bar{\rho})^{1/3}$ aus der mittleren Elektronendichte $\bar{\rho}$ berechnen läßt. Bei der Berechnung der Energien wurde die Parametrisierung von Perdew und Zunger verwendet. Im unteren Teil ist schematisch ein inhomogenes Elektronengas dargestellt, dessen räumlich sich ändernde Austausch-Korrelationsenergie je nach lokal unterschiedlicher Dichte durch den entsprechenden Wert für das homogene Elektronengas je Volumeneinheit approximiert wird. Die Darstellung ist an [79] angelehnt.

Damit ist nun eine (prinzipielle) Berechnung der Grundzustandsenergie eines Elektronengases in einem externen Potential gelungen.

3.1.3 Elektron-Ion-Wechselwirkung

Während im vorangegangenen Abschnitt ausschließlich ein abstraktes externes Potential betrachtet wurde, in dem sich die Elektronen bewegen, so sollen von nun an realistische Potentiale für Atomrümpfe entwickelt werden. Auch hierfür gibt es diverse Herangehensweisen zur Behandlung des atomaren Potentials, im Rahmen dieser Ar-

beit wurden jedoch nur Rechnungen mit sogenannten *Pseudopotentialen* durchgeführt, weshalb im folgenden nur auf dieses Modell näher eingegangen wird. Ausführliche Darstellungen bieten z. B. die Übersichtsartikel von *Chelikowsky* [82] und *Srivastava* [78] bzw. dessen Lehrbuch [14].

Der grundlegende Gedanke bei diesem Ansatz ist, daß die chemischen und physikalischen Grundzustandseigenschaften von Molekülen und Festkörpern im wesentlichen von den Valenzelektronen bestimmt werden. Dies ist mathematisch gleichbedeutend damit, daß sich die wirkliche Wellenfunktion $|\psi\rangle$ in zwei Anteile zerlegen läßt, nämlich einen glatten (engl. *smooth*) Anteil $|\phi\rangle$ und einen Teil, der den Ionenrumpf beschreibt und dementsprechend in Rumpfstände $|\phi_c\rangle$ entwickelt werden kann:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c b_c |\phi_c\rangle \quad (3.21)$$

Die Entwicklungskoeffizienten b_c ergeben sich aus der geforderten Orthogonalität der Rumpfstände mit der wirklichen Wellenfunktion:

$$\langle \phi_c | \psi \rangle \equiv 0 \quad \implies \quad b_c = -\langle \phi_c | \phi \rangle \quad (3.22)$$

Mit dem Hamiltonoperator h für ein einzelnes Atom

$$t_0[\varrho] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\text{nucl}} e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} + v_H[\varrho] + v_{\text{xc}}[\varrho] =: h = t_0 + v_{\text{KS}} \quad (3.23)$$

und Einsetzen aus (3.22) kann somit die Kohn-Sham-Gleichung (3.16) für ein einzelnes Atom folgendermaßen ausgedrückt werden, wobei E_c den Eigenwert des Hamiltonoperators h zu $|\phi_c\rangle$ bezeichnet:

$$h|\phi\rangle + \sum_c (\epsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle = \epsilon |\phi\rangle \quad (3.24)$$

Die Summe über c in Gl. (3.24) kann als ein repulsiver Potentialoperator v_R aufgefaßt werden, und nach Setzen von $v_{\text{PS}} := v_{\text{KS}} + v_R$ erhält man schließlich

$$(t_0[\varrho] + v_{\text{PS}}) |\phi\rangle = \epsilon |\phi\rangle. \quad (3.25)$$

Damit wurde eine Kohn-Sham-Gleichung für ein einzelnes Atom abgeleitet, in der die expliziten Beiträge der Rumpfstände nicht mehr auftauchen. Die verbleibende, glatte Wellenfunktion ϕ wird als *Pseudowellenfunktion* und der schwach attraktive [83] Potentialoperator v_{PS} als *Pseudopotential* bezeichnet. Diese Gleichung kann nun mit Hilfe von ebenen Wellen als Entwicklungsbasis und schwachen Potentialen gelöst und zur Konstruktion von geeigneten *norm-erhaltenden* Pseudopotentialen⁴ verwendet werden.

⁴Norm-erhaltend heißt, daß die Gesamtladung innerhalb des gewählten Rumpfradius zur Konstruktion des Pseudopotentials und der Pseudowellenfunktion mit der durch denselben Radius eingeschlossenen Ladung der wirklichen Wellenfunktion übereinstimmt.

In der Theorie der Pseudopotentiale haben sich verschiedene Begrifflichkeiten eingebürgert, die an dieser Stelle kurz Erwähnung finden sollen. So unterscheidet man zwischen *atomaren* und *ionischen* Pseudopotentialen, was durch folgende Separation motiviert ist:

$$V_{\text{PS}} = W_{\text{PS}} + V_H + V_{\text{xc}} \quad (3.26)$$

Der Ausdruck V_{PS} steht hierbei für das *geschirmte Kristallpotential* und kann damit als Überlagerung des *ionischen Kristallpseudopotentials* W_{PS} mit den letzten beiden Termen, die den aus der Wechselwirkung der Valenzelektronen resultierenden schirmenden Anteil repräsentieren, dargestellt werden. Das ionische Kristallpseudopotential setzt sich dabei aus der Summe der einzelnen ionischen Pseudopotentiale v_j^{ionic} zusammen:

$$W_{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_j^{\text{all atoms}} v_j^{\text{ionic}}(\vec{r}) \quad (3.27)$$

In den letzten Dekaden des 20. Jahrhunderts wurden verschiedene Ansätze [84–91] zur Generierung von *ab initio*-Pseudopotentialen entwickelt, die für verschiedene Anwendungen optimiert wurden und sich folglich durch unterschiedliche Stärken und Schwächen auszeichnen. Einige charakteristische Eigenschaften sind hierbei neben der Erhaltung der Norm (*norm-conserving*) die Glattheit (engl. *smoothness*), welche das Fehlen von Nullstellen in der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung in der Rumpffregion beschreibt, und die Weichheit (engl. *softness* oder sogar *ultra-softness* [89–91]), die durch eine geringe bzw. sehr geringe Ausdehnung im reziproken Raum gekennzeichnet sind und eine niedrigere Abschneideenergie bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen im reziproken Raum (s. den folgenden Abschnitt) ohne Genauigkeitsverlust ermöglichen. Ein letztes, wichtiges Kriterium ist schließlich die Übertragbarkeit (*transferability*), welche Aussagen über die Allgemeingültigkeit des gewählten Pseudopotentials erlaubt. Da üblicherweise aus einer besonders großen Weichheit eine geringere Übertragbarkeit resultiert, weil dieses Pseudopotential zur Erreichung dieser einer bestimmten Umgebung angepaßt worden ist, ist es also die Kunst, Pseudopotentiale zu entwickeln, die sowohl weich, als auch übertragbar sind.

3.1.4 Die Kohn-Sham-Gleichungen im Fourierraum

Im Falle eines kristallinen Festkörpers ist es vorteilhaft, die Kohn-Sham-Gleichung (3.24) in den reziproken Raum zu transformieren, wobei das Pseudopotential V_{PS} als

lokal⁵ angenommen und in eine Fourierreihe entwickelt wird:

$$(T + V_{\text{PS}})\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k},n}\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad V_{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.28)$$

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen werden i. a. die elektronischen Wellenfunktionen in einer bestimmten Basis entwickelt. Der hier dargelegte Ansatz mit ebenen Wellen, der auch in dem benutzten Programm *PWscf* [58] implementiert wurde (s. auch Abschn. 3.2.3), ist für all diejenigen Systeme legitim, in denen keine starke Lokalisierung der Elektronen — wie etwa in *3d*-Übergangsmetallen oder Isolatoren mit großer Bandlücke — vorhanden ist.

In ebenen Wellen lauten die elektronischen Wellenfunktionen folgendermaßen:

$$\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0\Omega}} \sum_{\vec{G}} A_n(\vec{k} + \vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (3.29)$$

Die Wellenvektoren \vec{k} im Energieband n liegen dabei innerhalb der ersten Brillouin-Zone, \vec{G} ist ein reziproker Gittervektor, $A_n(\vec{k} + \vec{G})$ der jeweilige Fourierkoeffizient und $N_0\Omega$ bezeichnet das Kristallvolumen, welches sich aus dem Produkt der Anzahl der Elementarzellen N_0 und dem Volumen der Elementarzelle Ω ergibt.

Die Abschneideenergie E_{cut} beschränkt die Größe der Basis und ihre geeignete Wahl spielt bei den praktischen Berechnungen hinsichtlich der Konvergenz und Genauigkeit der erzielten Resultate eine wichtige Rolle, in der Theorie selbst existiert dieser Parameter jedoch nicht.

Einsetzen von (3.29) in (3.28) liefert schließlich die Kohn-Sham-Gleichungen im reziproken Raum:

$$\sum_{\vec{G}} A_n(\vec{k} + \vec{G}) \left[\left(\frac{\hbar^2(\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_n(\vec{k}) \right) \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{\text{PS}}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.30)$$

Eine nicht-triviale Lösung für die Fourierkoeffizienten $A_{\vec{k}}(\vec{k} + \vec{G})$ existiert nur, wenn die zugehörige Koeffizientendeterminante (hier in Kurzschreibweise) verschwindet:

$$\left| \left(\frac{\hbar^2(\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_n(\vec{k}) \right) \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{\text{PS}}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (3.31)$$

⁵Ein Potential heißt *lokal*, wenn es nur von einem Ort \vec{r} abhängt, also gilt, $V_{\text{PS}} = V_{\text{PS}}(\vec{r})$, es heißt *nicht-lokal*, wenn mindestens zwei Ortskoordinaten \vec{r} und \vec{r}' involviert sind. Ein Beispiel für ein lokales Potential ist das Coulomb-Potential aller Elektronen (*all-electron potential*), das repulsive Potential v_R (s. Gl. (3.24)) hingegen ist i. a. nicht-lokal und zusätzlich energieabhängig. Unter Vernachlässigung dieser letzten Eigenschaft, die innerhalb des relevanten, schmalen Energiebereichs gerechtfertigt ist, kann dieses Potential aber u. U. in seine Drehimpulsbestandteile (Legendre-Polynome) bezüglich der Symmetrie der Rumpfniveaustände entwickelt werden. Die hierbei entstehenden Entwicklungskoeffizienten sind nun wiederum lokale Potentiale, so daß sich insgesamt ein *semi-lokales* Potential ergibt. Weitere Informationen zu den sogenannten *separablen* Potentialen, die sowohl in der Orts- als auch in der Winkelkoordinate explizit von \vec{r} und \vec{r}' abhängen, finden sich z. B. in [14].

Hiermit ist der elektronische Zustand für ein gewähltes Kristallpotential unter Berücksichtigung des Iterationsverfahrens zur Erlangung der Selbstkonsistenz vollständig bestimmt.

Gemäß Gl. (3.26) kann das Pseudopotential im reziproken Raum zerlegt werden in

$$V_{\text{PS}}(\vec{G} - \vec{G}') = W_{\text{PS}}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{\text{xc}}(\vec{G} - \vec{G}'). \quad (3.32)$$

Ebenso läßt sich das Kristallpseudopotential als Summe nicht-überlappender atomarer Pseudopotentiale im Realraum darstellen:

$$V_{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_j^{\text{all atoms}} v_j^{\text{atomic}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \sum_b v_b^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{p} - \vec{\tau}_b), \quad (3.33)$$

wobei \vec{p} ein Vektor des primitiven Translationsgitters, $\vec{\tau}_b$ ein Ortsvektor des Basisions b in der primitiven Einheitszelle und \vec{r} der Ort des Elektrons ist.

Eine Fouriertransformation des Pseudopotentials für den Kristall liefert schließlich für seine Fourierkomponente $V(\vec{G})$, wenn mit B die Anzahl der Atome in der Einheitszelle bezeichnet wird:

$$V(\vec{G}) = \frac{1}{B} \sum_b v_b^{\text{at}}(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_b} =: F(\vec{G}) \quad (3.34)$$

Die durch Gl. (3.34) definierte Größe $F(\vec{G})$ heißt *Strukturfaktor* und $v_b^{\text{at}}(\vec{G}) =: f_b(\vec{G})$ wird *Atomformfaktor* genannt.

3.1.5 Berechnung der Kristallenergie und atomaren Kräfte

In den vorherigen Abschnitten wurden die Koordinaten der Ionen \vec{R}_s als gegeben und damit das externe Potential als konstant angenommen. Im Hinblick auf die eigentliche Problemstellung, nämlich die vollständige Berechnung der atomaren Grundzustandsgeometrie der betrachteten Struktur, ist es jedoch nötig, angenommene Startmodelle gemäß des Prinzips der Minimierung der Gesamtenergie zu verfeinern. Hierzu ist eine Berechnung der atomaren Kräfte aus der Gesamtenergie notwendig, wie im folgenden dargelegt wird.

Die Gesamtenergie des Kristalls ist gleich der Summe der Gitterenergie (Ion-Ion-Wechselwirkung) und der bereits berechneten elektronischen Energie und kann in der LDA geschrieben werden als

$$E_{\text{total}} = E_{\text{ion-ion}} + E_{\text{el}}[V_{\text{ext}}, \varrho] \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} &= N_0 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum'_{\vec{p}, s, s'} \frac{z_s z_{s'}}{|\vec{p} + \vec{R}_s - \vec{R}_{s'}|} + T[\varrho] + \int \varrho(\vec{r}) V_{\text{ext}} d^3\vec{r} \\ &+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\varrho(\vec{r})\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int \varrho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\varrho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

wobei N_0 die Anzahl der Einheitszellen des Kristalls, \vec{p} einen Bravais-Gittervektor und \vec{R}_s, \vec{R}'_s die Ionenkoordinaten mit den Kernladungen z, z' bezeichnen. Der Strich beim Summenzeichen bedeutet, daß der singuläre Summand $\vec{p} + \vec{R}_s - \vec{R}'_s = 0$ weggelassen wird.

Die Gesamtkraft \vec{F}_s auf ein Ion s , die sich aus der Summe der jeweiligen Coulombwechselwirkungen der Ionen untereinander und der Wechselwirkung der Ionen mit dem quantenmechanischen Elektronengas inklusive aller Austausch- und Korrelationseffekte ergibt, ist unter dem Namen *Hellmann-Feynman-Kraft* bekannt und ist grundsätzlich definiert als

$$\vec{F}_s = \vec{F}_s^{\text{ion}} + \vec{F}_s^{\text{el}} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_s} E_{\text{total}}. \quad (3.37)$$

Unter der Voraussetzung, daß die normierte Gesamtwellenfunktion Ψ eine wahre Eigenfunktion des Kohn-Sham-Hamiltonoperators H_{KS} ist, folgt schließlich für die Kraft das *Hellmann-Feynman-Theorem* [92, 93]:

$$\vec{F}_s = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_s} \langle \Psi | H_{\text{KS}} | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \vec{\nabla}_{\vec{R}_s} H_{\text{KS}} | \Psi \rangle \quad (3.38)$$

Idealerweise ist die resultierende Kraft auf jedes Atom gleich Null, wenn die Grundzustandskonfiguration erreicht ist. In der Praxis jedoch liegt dieser Fall nicht vor, da i. a. auch sogenannte *Variationskräfte* auftreten, die eine Konsequenz der (notwendigen) Wahl einer beschränkten, unvollständigen Basis ($E_{\text{cut}} < \infty$) sind und als Maß für die Selbstkonsistenz der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen dient [78].

3.1.6 Effektive Summation über die Brillouin-Zone

Die Teilchendichte $n(\vec{r})$, die für den Grundzustand in Gl. (3.18) definiert wurde, kann für ein translationssymmetrisches System, bei dem nach dem Bloch-Theorem die Wellenfunktionen mit jeweiligen Indizes \vec{k} als Kennzeichen ihrer speziellen Symmetrie nummeriert werden können, nun als Integral über alle \vec{k} -Punkte der ersten Brillouin-Zone formuliert werden:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{1BZ}} n(\vec{k}) d^3 \vec{k} \quad \text{mit} \quad n(\vec{k}) = \sum_j |\phi_{j,\vec{k}}|^2 \quad (3.39)$$

Der für die praktische Durchführung der Berechnung interessante Teil ist das Integral über die Wellenvektoren \vec{k} in Gl. (3.39). Im Prinzip haben wir es hier mit dem überaus zeit- und rechenintensiven — und damit eigentlich schier unlösbaren — Problem zu tun, für einige Elektronen Wellenfunktionen und damit die Teilchendichte an unendlich vielen Orten innerhalb der ersten Brillouin-Zone im reziproken Raum berechnen zu müssen. Einen Ausweg aus diesem Dilemma liefert die i. a. gerechtfertigte Annahme, daß sich die physikalischen Eigenschaften innerhalb der Brillouinzone nur so langsam verändern sollten, daß die eigentliche Integration über \vec{k} durch eine Summation über einige diskrete \vec{k} -Punkte mit entsprechenden Gewichten ersetzt werden

kann. Die Ausnutzung von Symmetrien innerhalb der Brillouin-Zone führt dazu, daß diese *speziellen* \vec{k} -Punkte nur innerhalb des irreduziblen Teils der ersten Brillouin-Zone verteilt sein müssen. Somit folgt für die Teilchendichte letztlich

$$n = \sum_j^{\text{spec}} w_j n(\vec{k}_j), \quad (3.40)$$

wobei w_j den Gewichtungsfaktor des speziellen \vec{k} -Punktes \vec{k}_j bezeichnet.

Für die effiziente Wahl von speziellen \vec{k} -Punkten existieren diverse Rezepte [14, 78, 94], das in dem Programm PWscf verwendete wurde ursprünglich von *Monkhorst* und *Pack* [95, 96] entwickelt.

3.2 Details zu den DFT-Rechnungen

Der folgende Textteil befaßt sich mit der grundsätzlichen Methodik einer *ab initio*-Untersuchung von Adsorbatsystemen und einigen ausgewählten Details zu dem verwendeten Programmpaket PWscf [58], wobei insbesondere der für diese Arbeit wesentliche Schritt, nämlich die strukturelle Relaxation einer Testkonfiguration, eingehend beschrieben wird.

3.2.1 Modellierung von Oberflächen durch Super-Einheitszellen

In der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Dichtefunktionaltheorie mit ebenen Wellen als Entwicklungsbasis ist es vorteilhaft, dreidimensionale, periodische Modelle für die zu untersuchenden Strukturen zu entwickeln, da in diesem Fall die Rechnung mit ebenen Wellen und periodischen Randbedingungen gerechtfertigt ist.

Im Falle von Oberflächensystemen bzw. -rekonstruktionen mit verschiedenen Elementen, z. B. Systemen, die aus einem Substrat, dessen Volumenstruktur hinreichend bekannt ist, und einem Adsorbat bestehen, können die Modelle wie folgt aufgebaut werden (vgl. auch Abb. 3.2): Zunächst wird eine *Super-Einheitszelle* [97] konstruiert, indem einige atomare Lagen an Substratatomeneingefügt werden, wobei die Geometrie der untersten Schicht im Einklang mit der bekannten Volumenstruktur aufgebaut ist und deren Koordinaten während der Relaxation fixiert bleiben. Die Anforderungen an die Zahl der Substratlagen sind, daß Relaxationseffekte in den äußersten Atomlagen eines Kristalls berücksichtigt werden und gleichzeitig eine effektive Entkopplung der Ober- und der Unterseite der Superzelle, also der beiden entstehenden Oberflächen, gewährleistet ist. Unglücklicherweise bedeutet dies für gewöhnlich, daß sehr viele Atomlagen eingebaut werden müssen, wodurch der Rechenaufwand stark ansteigt; bei den Untersuchungen dieser Arbeit hat sich jedoch herausgestellt, daß die erforderlichen Kompromisse (s. auch Abschn. 3.2.2 zu den Details der DFT-Rechnungen) im Rahmen der experimentell überprüfaren Genauigkeit keinen signifikanten Einfluß auf die Qualität der Ergebnisse für die hier untersuchten Systeme haben.

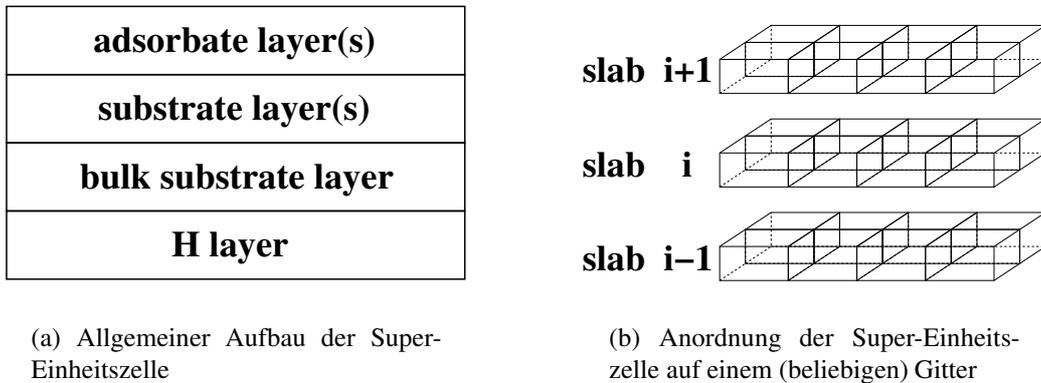


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der *repeated slab*-Geometrie aus einzelnen Super-Einheitszellen mit periodischen Randbedingungen zur Modellierung des Adsorbat-Substrat-Systems in der DFT-Rechnung.

Die obersten Atomlagen bilden gewöhnlich das Adsorbat, welches in einer Testkonfiguration angeordnet ist, die üblicherweise aus experimentellen Erkenntnissen gewonnen wurde. Desweiteren hat sich insbesondere bei Substraten auf Silizium-Basis eingebürgert, die freien Bindungen der untersten Lage an Substratatomen mit Wasserstoff (auch *Pseudowasserstoff* genannt) zu sättigen, um diese rückseitige Oberfläche des Kristalls zu passivieren.

Die soeben konstruierte Superzelle (s. Abb. 3.2(a)) bildet nun eine (relativ komplizierte) Basis und wird nun analog zur Definition einer Kristallstruktur (s. Abschn. 2.1.1) auf einem mathematischen Punktgitter angeordnet. Dieses Gitter setzt sich i. a. aus den primitiven Translationsvektoren des direkten Kristallgitters zusammen, wobei zwei Basisvektoren \hat{e}_x, \hat{e}_y so gewählt werden, daß sie die Oberflächeneinheitszelle aufspannen. Die Längen dieser Einheitsvektoren werden wie folgt bestimmt: In \hat{e}_x - und \hat{e}_y -Richtung entspricht die Größe der primitiven Einheitszelle dieses Punktgitters gerade den Abmessungen der Superzelle in denselben Richtungen, während in \hat{e}_z -Richtung⁶ eine größere Länge notwendig ist, um eine sogenannte *Vakuumregion* zu definieren, welche so dimensioniert sein muß, daß die zu untersuchende Oberfläche des Kristalls nicht mit seiner H-passivierten Rückseite in Wechselwirkung tritt. Sind also die Dicke des Substrates und die Größe der Vakuumregion hinreichend groß dimensioniert (vgl. dazu auch Abschn. 3.2.2), so ist es legitim, von zwei separaten, isolierten Oberflächensystemen zu sprechen. Insgesamt ergibt sich aus dieser Konstruktion eine periodische, dreidimensionale „Sandwich“-artige Struktur, die in Abb. 3.2(b) schematisch dargestellt und auch unter dem Begriff der *repeated slab*-Geometrie bekannt ist.

⁶Diese Richtung muß nicht notwendigerweise mit der Oberflächennormalen zusammenfallen. Bei der Berechnung der Größe der Vakuumregion aber ist der eingeschlossene Winkel mit der Normalen natürlich zu berücksichtigen.

3.2.2 Allgemeines Konzept und Parameterwahl

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse der Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wurden fast ausschließlich mit Hilfe des Programmpakets PWscf durchgeführt; Strukturen, die in Kollaboration mit Mehmet Çakmak⁷ unter Nutzung des Programms EKSETER [98] relaxiert worden sind, sind mit einem entsprechenden Hinweis versehen.

Eine sorgfältige theoretische Arbeit zu einer Klasse von Systemen beginnt zunächst mit der Auswahl der geeigneten Pseudopotentiale im Hinblick auf die eigentliche Problemstellung. Da in dieser Arbeit als Substrat ausschließlich Silizium genutzt worden ist, kann hierbei auf den bereits großen Erfahrungsschatz in der theoretischen Oberflächenforschung zurückgegriffen werden. Ein wesentliches Merkmal ist dabei die Berechnung des theoretischen Gitterparameters a_0 . Dies geschieht durch Wahl des *fcc*-Bravaisgitters für die Symmetrie und Definition einer zweiatomigen Basis in allgemeinen Gitterkoordinaten. Anschließend erfolgt die Variation des Gitterparameters, bis ein Minimum in der Gesamtenergie gefunden ist. Für das verwendete norm-erhaltende *Si*-Pseudopotential [99] in separabler *Kleinman-Bylander*-Form (s. [14] und Referenzen darin) und LDA-Näherung durch Parametrisierung nach *Perdew* und *Zunger* [81] ergibt sich der theoretische Gitterparameter zu $a_0 = 5.403\text{Å}$, dies entspricht einer äußerst geringen Abweichung vom experimentellen Wert von nur ca. 0.5%.

In den darauffolgenden Schritten werden die erforderlichen Vakuumregionen, Abschneideenergien und \vec{k} -Punkte in der Superzellegeometrie ermittelt. Hierbei werden systematisch die Größe der Schichtabstände und die Abschneideenergien variiert und dabei die entstehenden Gesamtenergien und Kräfte beobachtet. In Übereinstimmung mit [74, 100–102] wurde festgestellt, daß sich die strukturellen Unterschiede ab einer Abschneideenergie von ca. 8 Ry kaum noch änderten, allenfalls in der elektronischen Konfiguration gab es noch minimale Modifikationen. Teilweise konnten auch schon mit 6 Ry zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden, um z. B. auf effiziente Weise eine mögliche Startkonfiguration zu überprüfen, da natürlich der Rechenaufwand und die erforderliche Speicherkapazität mit größerem Radius der Kugel im \vec{k} -Raum⁸ deutlich ansteigen. Ab einer Abschneideenergie von ca. 12 Ry jedoch waren auch für das Testsystem Cl/Si(111)-(1×1) keine nennenswerten Änderungen in der Gesamtenergie feststellbar, so daß dieser Wert im folgenden, auf jeden Fall auf diese Klasse von Systemen bezogen, als ideal angesehen wird⁹. Ebenso stellte sich bei der Wahl des \vec{k} -Gitters für die schnelle Fouriertransformation (FFT) in PWscf heraus, daß 14 \vec{k} -Punkte innerhalb der Brillouinzone ausreichend sind, um sowohl eine ordentliche Konvergenz als auch eine ausreichende Genauigkeit zu erzielen¹⁰. Hierbei war auch der Vergleich

⁷gegenwärtige Adresse: Gazi Universität, Ankara, Türkei

⁸Gemäß der Gl. (3.29) läßt sich mit jeder gewählten Abschneideenergie auch ein zugehöriger Kugelradius \vec{k}_{cut} angeben, wobei dann nur noch die \vec{k} -Punkte, die innerhalb dieser Vollkugel liegen, in der Fourierzerlegung bei der Rechnung beitragen.

⁹Nur für das System Cl/Si(001) wurde noch eine Änderung der Relaxation der oberflächennahen Schichten bemerkt (s. Kap. 5).

¹⁰Hier sei zum besseren Verständnis nur am Rande notiert, daß in vielen Veröffentlichungen zu klei-

mit den experimentell bekannten Größen wie Bindungslängen und dergleichen ein entscheidendes Kriterium, zudem ließ sich das Programm damit durch den Einsatz eines Rechner-Clusters von 14 CPUs auf nahezu ideale Weise parallelisieren, wodurch die Rechnungen mit über 100 Atomen in der Supereinheitszelle erst möglich wurden.

Die Vakuumregionen wurden in den Rechnungen mit relativ wenigen Atomen deutlich über dem Minimalwert von mindestens 2 Bilagen Si(111) [100] gehalten, der kleinste benutzte Abstand war 4 Bilagen zwischen den Siliziumsubstratschichten für die großen Strukturen mit ca. 100 Atomen. Analog verhält es sich mit den benutzten Substratlagen: Während z. B. für die (1×1)-Rekonstruktion von Cl/Si(111) mit 6 Doppellagen Silizium eine relativ große Zahl von Substratlagen berücksichtigt werden konnte, so war dies für die großen Strukturen mit (4×4)-Einheitszelle nicht mehr möglich, und es wurde die Anzahl der Lagen folglich auf 2 Bilagen reduziert.

Die Pseudopotentiale für Wasserstoff [103], Brom [104] und Chlor [105] waren entweder norm-erhaltend, vom BHS-Typ und in LDA-PZ-Parametrisierung, zusätzlich wurde für Chlor in den späteren Rechnungen noch ein ultrasoftes Pseudopotential vom Vanderbilt-Typ [89, 90] eingesetzt.

3.2.3 Das Programmpaket PWscf

Das Paket PWscf [58] ist ein bereits seit vielen Jahren weiterentwickeltes Paket zur Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur von Festkörpern im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Als sogenanntes *Open Source*-Projekt ist es für jedermann frei und unentgeltlich verfügbar und kann ohne Lizenzbeschränkungen eingesetzt werden.

Algorithmus zur ionischen Relaxation

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (s. Abschn. 3.1) muß aufgrund der Selbstkonsistenzforderung iterativ geschehen. Der in dem Programm-Paket PWscf implementierte Algorithmus durchläuft die folgenden Schritte:

1. Zunächst wird ein gewählter Ansatz für die unbekanntenen Pseudowellenfunktionen $\phi_j(\vec{r})$ in ebene Wellen entwickelt.
2. Für das Kohn-Sham-Potential wird — allerdings nur innerhalb der allerersten Iteration — ein (grobe) Annahme getroffen, d. h. $V_{KS} = V_{KS}^{in}$.
3. Anschließend werden die Kohn-Sham-Gleichungen (3.16) für die Pseudowellenfunktionen $\phi_j(\vec{r})$ und deren Eigenwerte ϵ_j gelöst.

neren Einheitszellen häufig nur mit 4 speziell gewichteten \vec{k} -Punkten gerechnet wird, welche ebenfalls sehr gute Resultate ermöglichen. In früheren Untersuchungen mußte aufgrund der geringeren Leistungsfähigkeit der Computer notgedrungen nur mit dem Γ -Punkt als einzigem \vec{k} -Vektor vorliebgenommen werden — interessanterweise wird die resultierende Geometrie im Vergleich zu aufwendigeren Rechnungen erstaunlich gut reproduziert. Größere Abweichungen entstehen hingegen nur bei der Gesamtenergie und z. B. subtilen Relaxationen der oberflächennahen Substratschichten.

4. Daraufhin kann die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ mit Hilfe von Gl. (3.18) berechnet werden.
5. Mittels der Elektronendichte kann nun das ‘aktuelle’ Kohn-Sham-Potential $V_{\text{KS}}^{\text{out}}$ erhalten werden durch

$$V_{\text{KS}}[\rho] = V_{\text{PS}}^{\text{ion}}(\vec{r}) + V_H[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] =: V_{\text{KS}}^{\text{out}}. \quad (3.41)$$

6. Für den Fall, daß *keine* Selbstkonsistenz erreicht ist, d. h. $V_{\text{KS}}^{\text{in}}$ und $V_{\text{KS}}^{\text{out}}$ sich signifikant unterscheiden, werden zur Berechnung eines neuen Testpotentials $V_{\text{KS}}^{\text{new}}$ die beiden Potentiale gemäß eines vorher festgelegten Mischungsverhältnisses α überlagert (*linear mixing method*¹¹):

$$V_{\text{KS}}^{\text{new}} = \alpha V_{\text{KS}}^{\text{in}} + (1 - \alpha) V_{\text{KS}}^{\text{out}}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (3.42)$$

Anschließend wird wieder beim ersten Schritt begonnen.

7. Wenn Selbstkonsistenz erzielt worden ist, können die Gesamtenergie und die Hellmann-Feynman-Kräfte auf die aktuelle Ionenkonfiguration berechnet werden. Dies geschieht in gleicher Weise auch für eine weitere Testkonfiguration, für deren Konstruktion die Ionenrümpfe definiert in Richtung der jeweils angreifenden Kräfte verschoben werden.
8. Durch kubische Interpolation der Gesamtenergie erhält man schließlich eine dritte Ionenanordnung, die i. a. zwischen den beiden Testkonfigurationen liegt und als neuer Startwert für die Berechnung der Ladungsdichte ausgehend von Schritt eins fungiert. Abgebrochen wird dieser Zyklus, wenn im Rahmen der geforderten Genauigkeit ein Minimum in der Gesamtenergie gefunden ist bzw. die Gesamtkraft unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes liegt.

¹¹Diese Methode gilt als der einfachste Weg zum Erreichen der Selbstkonsistenz und ist daher weit verbreitet. Jedoch ist dieses Verfahren üblicherweise sehr langsam und ineffizient, so daß es nicht verwunderlich ist, daß auch geschicktere Verfahren entwickelt worden sind, siehe z. B. [14] und Referenzen darin.

KAPITEL 4

Experimentelle Details

Die Experimente mit Synchrotronstrahlung wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt, während die Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie in der Arbeitsgruppe von Prof. Jens Falta im Institut für Festkörperphysik an der Universität Bremen vorgenommen werden konnten. Die DFT-Rechnungen fanden, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf dem HASYLAB-Rechnercluster statt.

In den folgenden Abschnitten werden die jeweiligen experimentellen Aufbauten beschrieben. Die Instrumentierung der Strahlführungen BW1 und E1 ist bereits in speziellen Veröffentlichungen [106, 107] sowie anderen Dissertationen (s. z. B. [28, 55, 108]) und Diplomarbeiten (s. z. B. [9, 109–111]) dargelegt worden und wird deshalb an dieser Stelle nur kurz wiederholt, stattdessen werden die jeweiligen Meßprinzipien und Besonderheiten, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind wie z. B. der Flugzeitdetektor, hervorgehoben.

4.1 Der XSW/UHV-Meßplatz am Strahl BW1

Die Experimente zur Photonen-stimulierten Desorption und mit stehenden Röntgenwellenfeldern fanden am Meßplatz BW1 am Speicherring DORIS statt, der üblicherweise mit Positronen der Energie 4.46 GeV bei einem Strahlstrom von 55 mA bis 90 mA im 2-Bunch-Modus und 90 mA bis 140 mA im regulären 5-Bunch-Betrieb befüllt ist. Aufgrund seiner im folgenden beschriebenen Strahleigenschaften bei gleichzeitig hoher Strahlintensität sowie der vorhandenen Ultrahochvakuum-Apparatur (UHV) bietet dieser Experimentierplatz sehr gute Möglichkeiten zur XSW-Analyse *in situ* präparierter Proben mit verschiedenen Detektoren.

4.1.1 Die Strahlführung BW1

Das Herzstück der Strahlführung (*beamline*) BW1 ist ein 127-poliger Undulator mit Periode $\lambda = 3.14$ cm und variablem vertikalen Abstand (*gap*) der Magnetstrukturen, der damit im Bereich der ersten und dritten Harmonischen im Bereich von ungefähr 3 – 6 keV bzw. 9 – 15 keV intensive Röntgenstrahlung für die Experimente bereitstellt [106, 112]. Durch Absorberspalte weit vor dem Monochromator und ein Spaltsystem dahinter kann der Strahlfleck auf der Probe definiert werden. Der Monochromator funktioniert nach dem Prinzip zweimaliger Braggreflexion an zwei separat verfahrbaren Kristallen und bietet dadurch eine feste Ausgangshöhe (*fixed exit*) für die monochromatisierte Röntgenstrahlung. Gegenwärtig können zwei Kristallpaare gleichzeitig montiert sein, wobei das „aktive“ Paar durch horizontale Translation senkrecht zur Strahlrichtung ausgewählt werden kann. Die in dieser Arbeit hauptsächlich genutzte Konfiguration bestand aus einem symmetrischen Si(111)- und einem symmetrischen Si(001)-Kristall, der durch spezielle Orientierung auch als asymmetrischer Si(113)-Kristall nutzbar ist, als erste Einheit und einem asymmetrischen¹ Si(111)- und einem symmetrischen Si(111)-Kristall mit spezieller Azimuthalausrichtung als zweite Einheit. Damit kann dieser sowohl als asymmetrischer Si(113)- als auch als asymmetrischer Si(001)-Kristall² für die XSW-Messungen eingesetzt werden. Insgesamt können somit durch diese Anordnung nichtdispersive XSW-Untersuchungen an den Reflexen (111), (113) und (004) durchgeführt werden. Welche Konsequenzen eine dispersive Geometrie nach sich zieht, wird im folgenden Abschnitt kurz erläutert, für weitere Informationen siehe auch [113].

Hinter dem zweiten Spaltsystem und vor dem Beryllium-Fenster, welches das Vakuum der UHV-Apparatur (Nutzervakuum) von dem Strahlrohrvakuum trennt, befand sich noch ein dünnes Kupfernetz, dessen Photostromsignal als Monitor für die einfallende Intensität genutzt wurde. Zur Stabilisierung der Strahlbedingungen während der typischerweise einige Stunden dauernden XSW-Messungen wurde die Verkippung des ersten Monochromatorkristalls über ein Piezoelement mit Hilfe des MOSTABs (Monochromatorstabilisator) benutzt, als Stellgröße eines Regelkreises, dessen Regelgröße der vorgegebene Quotient aus dem Photostrom des Cu-Netzes und dem Positronenstrom des Speicherrings DORIS war. Dieser Wert wurde üblicherweise auf 75% der Maximalintensität eingestellt. Ein positiver Nebeneffekt hierbei ist das Unterdrücken höherer Harmonischer bei Wahl der „richtigen“ Flanke der Emittanzkurve des Monochromators [114].

¹Der Fehlschnitt betrug ca. 19°.

²Jeweilige „Fehlschnitte“: 29.5° für den (113)-Reflex und 54.74° im Falle des (004)-Reflexes.

4.1.2 Dispersivität bei XSW-Messungen

Bei XSW-Messungen mit einem nicht-dispersiven Doppelkristallmonochromator und der Probe in sogenannter (+-+)-Stellung³ sind die zur Braggreflexion beitragenden Netzebenenabstände der Monochromatorkristalle und der Probe aufeinander abgestimmt, so daß die eigentlichen Quelleigenschaften keine Rolle spielen; bei zusätzlichem Einsatz eines asymmetrischen Monochromatorkristalls wird der Strahl im direkten Raum aufgeweitet und somit aufgrund des Liouville-Theorems die Divergenz verringert. Der resultierende Bandpaß des Monochromators ist so schmal, daß die gemessene Reflektivitätskurve (*rocking curve*), die sich allgemein als Faltung der Reflektivität des Doppelkristallmonochromators mit der dynamischen Reflektivität (s. Abschn. 2.2) des Probenkristalls beschreiben läßt, im wesentlichen durch die Probe bestimmt wird, der erzielte *Phasenkontrast* also sehr hoch ist. Dies heißt, daß nur ein schmales Band an Wellenfeldern mit verschiedener Phase $\nu \in [\bar{\nu} - \Delta\nu, \bar{\nu} + \Delta\nu]$ um eine mittlere Phase $\bar{\nu}$ gleichzeitig in der Probe angeregt wird⁴.

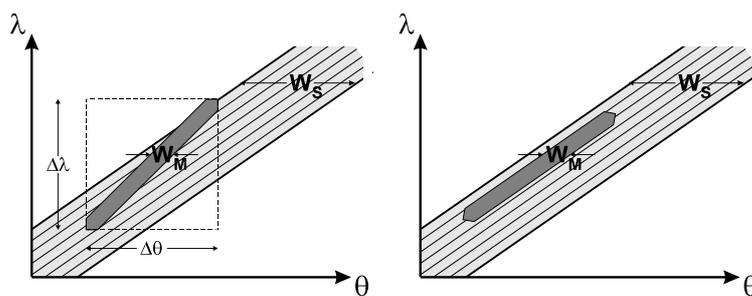


Abbildung 4.1: Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen dispersiver (links) und nichtdispersiver (rechts) Geometrie im Du Mond-Diagramm, welches durch lineare Approximation der Beziehung $\lambda(\Theta_B) = 2d_{hkl} \sin \Theta_B$ für kleine Winkeländerungen begründet ist. Im letzteren Fall liegen die Geraden parallel, d. h. die Steigungen, die durch die doppelten Netzebenenabstände gegeben sind, sind gleich, so daß bei kleinerer Monochromatoremittanz W_M und größerer Akzeptanz des Probenkristalls W_S ein guter Phasenkontrast erzielt wird. Im dispersiven Modus kommen hingegen die Quelleigenschaften ($\Delta\lambda, \Delta\theta$) voll zum Tragen und sorgen für die gleichzeitige Anregung von vielen Wellenfeldern mit unterschiedlicher Phase, die sich inkohärent überlagern und alle zum gemessenen Sekundärsignal beitragen. Abb. aus [28].

Bei einem dispersiven Aufbau jedoch schlagen die Quelleigenschaften wie Quellgröße und -divergenz in vollem Maße zu und bewirken im allgemeinen eine deutliche Verringerung des Phasenkontrasts, wodurch der Gang des Sekundärsignals beim Abtasten der Reflektivität deutlich an Hub verliert und im ungünstigsten Fall gänzlich ausgewaschen wird. Dieser Sachverhalt ist noch einmal in Abb. 4.1 illustriert, welche die beschriebenen Effekte im *Du Mond*-Diagramm veranschaulicht.

³Eine (+-)-Stellung, oder genauer (+1,-1)-Stellung, bedeutet, daß die reflektierenden Netzebenen zweier Kristalle zueinander parallel ausgerichtet sind und die gleiche Reflexordnung (Spezialfall $n = 1$ in Gl. (2.5)) gewählt wird.

⁴Zur Definition der Phase des Wellenfeldes siehe auch Abschn. 2.3

Da bisweilen auch in dispersiver Geometrie gemessen werden mußte, wurden in der späteren Datenauswertung entsprechende Analyseprogramme (1sxsx von T. Gog bzw. 1snox von Th. Schmidt) verwendet, die den jeweiligen experimentellen Aufbau berücksichtigen.

4.1.3 Bestimmung des Photonenflusses

Zur Messung absoluter Desorptionsquerschnitte für die Ionendesorption ist die Kenntnis der einfallenden Intensität der Röntgenstrahlung erforderlich. Dieser Primärfluß kann anhand der Messung des Probenstromes (*total electron yield*) bei bekannter Quantenausbeute⁵ der verwendeten Probe geschehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck Gold als Referenzmaterial genutzt, da für dieses Element eine umfangreiche Datenbank für die Quantenausbeute über einen weiten Spektralbereich vorliegt [115]. Da jedoch für dieses Experiment nur eine ungereinigte Goldprobe zur Verfügung stand und damit die Quantenausbeute teilweise reduziert ist, muß eine verminderte Genauigkeit des resultierenden Photonenflusses in Betracht gezogen werden.

In Tab. 4.1 ist der auf diese Weise gemessene Photonenfluß für einige Photonenenergien im Bereich von 2800 eV bis 4500 eV wiedergegeben, wobei für höhere Energien sowohl die asymmetrische (111)- als auch die zuvor beschriebene (113)-Geometrie im Monochromator eingesetzt worden ist. Die Monochromatorstabilisierung wurde auf einen im Experiment üblichen Wert von 75% eingestellt. Die Genauigkeit der angegebenen Werte dürfte bei einem Faktor von ungefähr 2 bis 3 anzusiedeln sein [73]. Die Messungen wurden hierbei im 5-Bunch-Modus von DORIS durchgeführt, wodurch bei einer Übertragung der gemessenen Werte auf den Photonenfluß im 2-Bunch-Modus, der im Rahmen der XSW-Experimente (Kap. 5 bis 7) genutzt worden ist, eine Abweichung durch den Einfluß der unterschiedlichen Quellgröße in Betracht gezogen werden muß.

Kristallpaar \Energie	2800 eV	3350 eV	3930 eV	4500 eV
(111) asym.	4.0×10^{10}	1.0×10^{11}	6.5×10^{10}	1.5×10^{11}
(113) asym.	—	—	9.9×10^9	2.1×10^{10}

Tabelle 4.1: Normierte Photonenflußdichte ($\text{[cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$) für verschiedene Primärenergien und Monochromatorkristallpaare an der Strahlführung BW1 unter typischen Experimentierbedingungen. Der Abstand der Undulatormagnetstrukturen wurde dabei für jede einzelne Energie optimiert. Zur Normierung wurde ein Strahlstrom von 100 mA gewählt. In der angegebenen Flußdichte ist eine Reduktion der Intensität aufgrund der Monochromatorstabilisierung berücksichtigt.

4.1.4 UHV-Kammern und Detektoren

Die UHV-Apparatur am BW1 ist in drei durch Ventile getrennte Bereiche aufgeteilt: die Präparationskammer, die Übergabekammer und die Analysekommer. Während

⁵Diese Zahl entspricht der Anzahl der emittierten Elektronen pro einfallendem Photon.

in der Präparationskammer unter anderem die nach [116] selbstgebauten Cl_2 - und Br_2 -Quellen eingebaut sind und zumindest für die erstere auch Bedampfung bei erhöhten Temperaturen möglich ist, befinden sich das zur Präparationskontrolle routinemäßig eingesetzte LEED-Gerät (niederenergetische Elektronenbeugung), die Schleuse zur Einbringung von Proben und das Probenmagazin („Karussell“) in der Übergabekammer.

In der Analysekammer befindet sich der Manipulator, der drei Translationen (x , y , z) und zwei Rotationen – nämlich den Polarwinkel θ und den Kippwinkel *tilt* (s. Abb. 4.2) – der Probe unabhängig voneinander erlaubt. Für $\theta = 0$ liegt die Drehachse des *tilt*-Winkels parallel zum Strahl. Um den Manipulator herum angeordnet sind die Detektoren für die Messungen der Reflektivität, die emittierten Elektronen und die desorbierenden positiven Ionen. Die von der Probe Bragg-reflektierte Strahlung wird dabei durch ein Edelstahlblech, welches auf einer Drehdurchführung coaxial zu θ befestigt ist, aufgefangen (sogenannter „ 2π -Detektor“). In Abb. 4.2 ist der resultierende Meßaufbau schematisch skizziert.

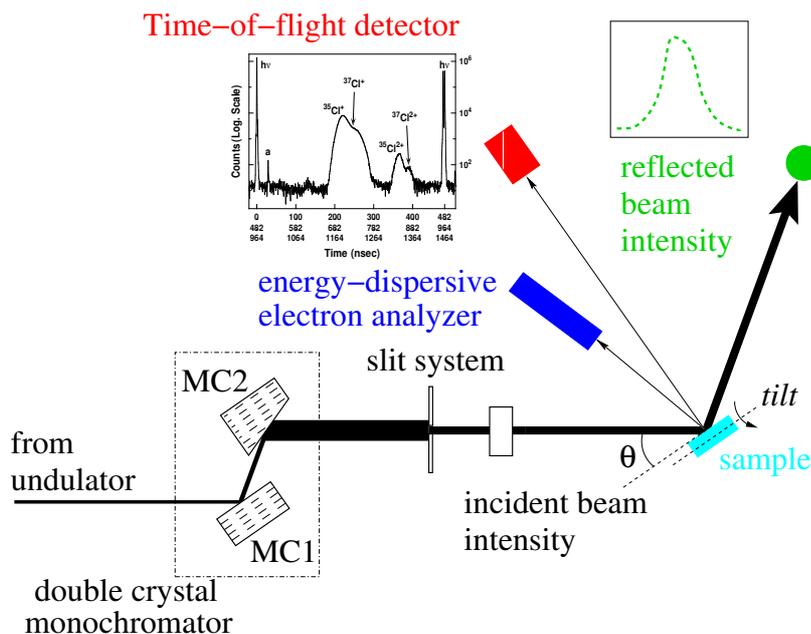


Abbildung 4.2: Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus am XSW/UHV-Meßplatz BW1.

Der energiedispersive Elektronenanalysator (CLAM 100) besteht im wesentlichen aus einer fokussierenden Optik, einem Kugelsegment konzentrisch angeordneter Ablenkplatten zur Energiediskriminierung und einem Channeltron als Elektronenvervielfacher für den Einzelelektronennachweis. Dieser wird zur Detektion von Photoelektronen oder Augerelektronen als Sekundärsignal während einer XSW-Messung verwendet, wobei er bequem von der Steuersoftware Online bzw. Spectra über ein GPIB-Interface angesprochen werden kann; eine präzise Beschreibung der Steuer- und Meßelektronik bietet [109].

Ein experimenteller Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von desorbierenden Ionen von der Oberfläche, dies wurde mit Hilfe eines sogenannten Flugzeitdetektors erreicht, welcher im folgenden Abschnitt im Detail vorgestellt wird.

4.1.5 Der Flugzeitdetektor

Ein entscheidender Vorteil des in dieser Arbeit verwendeten Detektordesigns für den Nachweis der photodesorbierten Ionen ist die Möglichkeit der Paralleldetektion, welche beispielsweise mit einem herkömmlichen Massenspektrometer nicht gegeben ist, da bei einem solchen Instrument das Massenspektrum nicht gleichzeitig, sondern nur sequentiell abgefahren werden kann. Bei dem hier verwendeten Gerät ist jedoch eine Detektion des kompletten Massenspektrums gleichzeitig möglich, wodurch sich insbesondere für die XSW-Messungen mit Ionen als Sekundärsignal erheblich verringerte Meßdauern ergeben, was gerade bei den niedrigen Zählraten diese Experimente überhaupt erst in einem vertretbaren Zeitrahmen ermöglicht.

Zum Nachweis und zur Identifikation der desorbierenden positiven Ionen von der Oberfläche wird die periodische Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung von DORIS im Zwei-Bunch-Modus (*reduced bunch*) und im regulären Fünf-Buch-Modus mit Pulsabständen von jeweils 482 ns bzw. 192 ns ausgenutzt, welche eine Anwendung der Flugzeitspektroskopie (*time-of-flight spectroscopy* (TOF)) ermöglicht⁶. In Wirklichkeit sind die Positronenpakete im 2-Bunch-Betrieb nicht vollkommen symmetrisch im Ring angeordnet, sondern weisen eine leichte Asymmetrie auf, die sich in abwechselnden Zeitfenstern von jeweils 480 ns und 484 ns äußert. Diese sind bei guter experimenteller Zeitauflösung durch scheinbare Aufspaltung eines Lichtpeaks im Flugzeitspektrum nachweisbar (vgl. dazu auch Abb. 4.3).

Bei der hier eingesetzten Flugzeitspektroskopie werden geladene Teilchen aufgrund ihrer charakteristischen Flugzeiten in einem vorgegebenen, angenähert homogenen elektrischen Feld der Stärke $E = U/s$ entsprechend ihrem m/q -Verhältnis mit m als Teilchenmasse und q als zugehörige Ladung separiert:

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\sqrt{m_1/q_1}}{\sqrt{m_2/q_2}} \quad \text{und} \quad \Delta t \propto \frac{s}{\sqrt{U}} \quad (4.1)$$

Treffen nun Teilchen auf die sensitive Fläche des TOF-Detektors (s. Abb. 4.4), so werden Ladungspulse erzeugt, deren zeitliche Korrelation mit dem Positronenumlauf durch die in Abb. 4.5 gezeigte Meßelektronik auf die jeweiligen Flugzeiten schließen läßt. Dadurch ergibt sich eine Bestimmung der Flugzeit modulo der Periodendauer der Positronenpakete, da nicht ohne weitere Untersuchungen klar ist, ob die Desorption durch das letzte Paket ausgelöst worden ist oder nicht. Einzig die stärksten Peaks im Flugzeitspektrum, die Lichtpeaks, die durch die Detektion von Fluoreszenzphotonen

⁶Der für die zeitaufgelöste Spektroskopie ideale *single bunch*-Betrieb mit Pulsabständen von 964 ns, der in der Vergangenheit für derartige Experimente angeboten wurde, stand im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung.

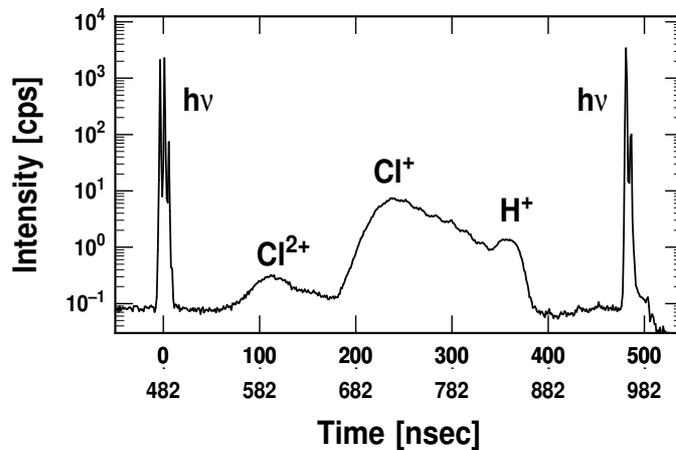


Abbildung 4.3: Typisches periodisches Flugzeitspektrum einer chlorbedeckten Si(111)-Oberfläche mit natürlicher Zeitachse (von links nach rechts), welches sich aus der Faltung des Flugzeitspektrums eines einzelnen Lichtpulses mit der periodischen Zeitstruktur von DORIS ergibt. Der kleine Lichtpeak auf der rechten Seite des Doppel- bzw. Einfachpeaks stammt aufgrund seines Abstandes höchstwahrscheinlich von einem Nebenbunch, der aus einer nicht vollkommen exakten Füllung resultieren kann. Trotz des leichten Überlapps des Cl^+ -„Dubletts“, anhand dessen die Isotopenverteilung von ^{35}Cl und ^{37}Cl illustriert wird, mit dem Wasserstoffsignal H^+ läßt sich die Auswertung der jeweiligen Intensitäten problemlos durch Überlagerung mehrerer Gaußfunktionen durchführen.

entstehen, werden quasi ohne Verzögerung registriert und definieren damit den Nullpunkt der Flugzeitskala, unabhängig von der zurückgelegten Flugstrecke s .

Bei mehreren Pulsen mit ionischem Ursprung kann die Identifikation der einzelnen m/q -Verhältnisse durch Änderung der Flugstrecke s , also durch Modifikation des Abstandes zwischen Probe und Detektor, geschehen, da hierbei die Verhältnisse der Änderungen der Flugzeiten für verschiedene Teilchen nach Durchfliegen von unterschiedlich langen Flugstrecken nach Gl. (4.1) direkt den Quotienten der m/q -Verhältnisse widerspiegeln. Prinzipiell wäre eine Änderung der elektrischen Feldstärke auch durch eine Änderung der Beschleunigungsspannung U zu erreichen, jedoch dient diese bei dem verwendeten Detektor-Design auch als Betriebsspannung für den verwendeten Dreifach-Stapel aus Vielkanalplatten (*Multi Channel Plate* (MCP)), die als Sekundärelektronenvervielfacher für den Einzelionennachweis benutzt werden.

In einer früheren Arbeit [9] wurden sogenannte *Micro Sphere Plates* (MSP) doppelter Dicke⁷ vor allem wegen ihrer deutlich höheren Verstärkung und Betriebsspannung im Vergleich zu einem einzelnen MCP verwendet, wodurch ein besonders einfacher und platzsparender Aufbau möglich war. Jedoch litten die eingesetzten MSPs unter deutlichen Alterungseffekten und gewährleisteten keinen zuverlässigen Betrieb bei gleichen Betriebsparametern, was gerade für die in dieser Studie nötigen Messungen absoluter Desorptionsraten von höchster Wichtigkeit ist. Deshalb wurde im Rah-

⁷Der Hersteller ist el-mul (Israel).

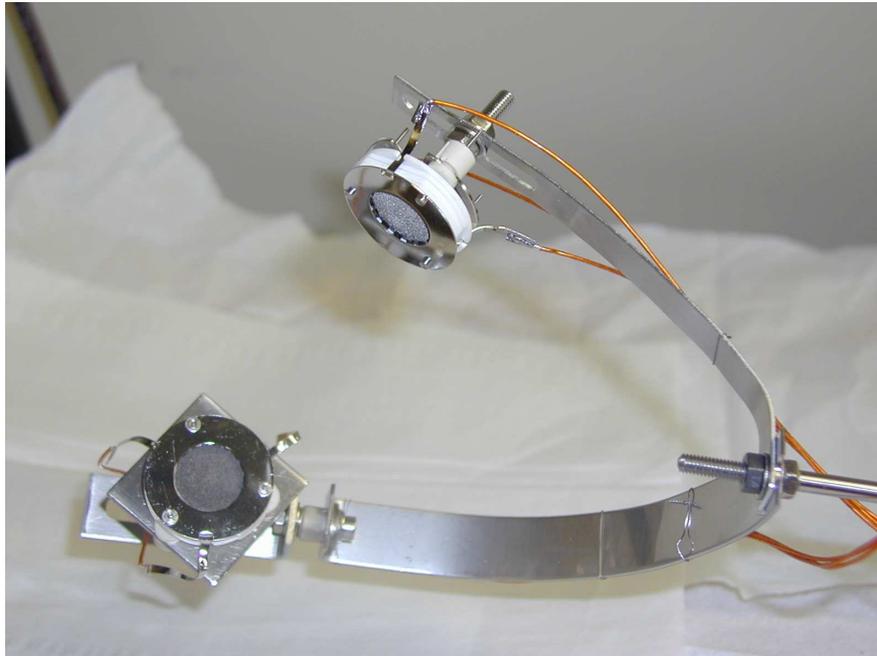


Abbildung 4.4: Foto des TOF-Tandems. Zur Messung von schiefen Reflexen wurde ein separater TOF-Detektor auf einem zweiten Arm montiert.

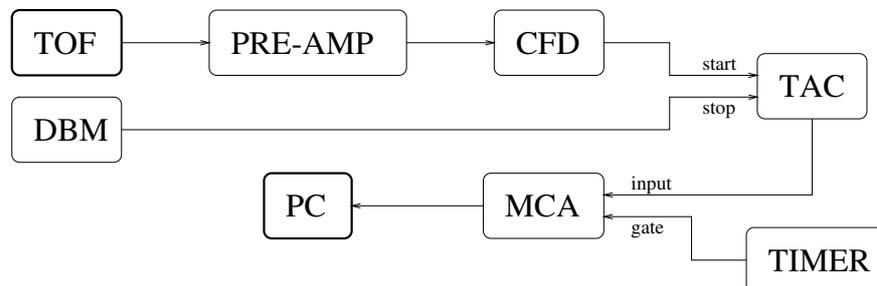


Abbildung 4.5: Schema der Meßelektronik zur Verarbeitung der TOF-Signale. Das verstärkte (PRE-AMP) und diskriminierte (CFD) TOF-Signal dient als Startsignal für den Zeit-Amplituden-Wandler (TAC), während das Stoppsignal von der DORIS-Bunch-Uhr (DBM), welche im Takt der Positronenpakete ein Signal gibt, 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.

men dieser Arbeit ein Stapel von drei MCPs⁸ konstruiert, um einen hohen und dem MSP ebenbürtigen Verstärkungsfaktor zu erzielen. Damit die Beschleunigungsspannung U an der Vorderseite der MCPs auf ca. 3 kV erhöht werden konnte, wurde die

⁸Hersteller: el-mul und BURLE

Anode auf ein Potential von bis zu 1 kV gelegt und das gepulste TOF-Signal kapazitiv ausgekoppelt⁹.

Integrale Zählraten von bis zu 30 kcps können sowohl von dem TOF-Detektor selbst, als auch von der Meßelektronik und insbesondere dem Zeit-Amplituden-Konverter (s. Abb. 4.5) zuverlässig verarbeitet werden und gewährleisten linearen Betrieb des gesamten Flugzeitspektrometers. Daher wurde der Strahlfleck auf der Probe mit Hilfe des Spaltsystems hinter dem Monochromator entsprechend eingengt, mit dem Nebeneffekt, daß die Zeitauflösung der gemessenen Spektren sich deutlich verbesserte, da nun bei nicht exakt paralleler Ausrichtung von Proben- und Detektoroberfläche die sich ergebenden Laufzeitunterschiede bedingt durch Differenzen in der Flugstrecke für dieselbe Ionenspezies verringert wurden. Ein durchschnittliches Flugzeitspektrum ist in Abb. 4.3 reproduziert, die deutlich sichtbare Zweiteilung der Chlorpeaks ist auf die natürliche Isotopenverteilung von ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis von ca. 3 : 1 zurückzuführen.

Eine weitere Modifikation des Spektrometerdesigns ist die Einführung eines zusätzlichen Translationsfreiheitsgrades in der Justage: Konnte der Detektor in früheren Messungen [9] nur um die θ -Achse der Probe rotiert werden, sind nun auch horizontale Verschiebungen senkrecht zur Strahlrichtung zur Optimierung der Detektorposition möglich. Damit kann die Probenposition beim Wechsel der Detektoren für die XSW-Messungen von Photoelektronen zu Ionen als Sekundärsignal unverändert bleiben, wodurch der erforderliche Justageaufwand minimiert wird.

4.2 Der Meßplatz E1 (FLIPPER II)

Bei diesem Meßplatz handelt sich um einen dedizierten Aufbau zur Photoelektronenspektroskopie an Metallen und Halbleitersystemen unter UHV-Bedingungen mit diversen *in situ*-Präparationsmöglichkeiten.

Ein Ablenkmagnet (*bending magnet*) mit einer kritischen Energie von 16.6 keV dient als Quelle der verwendeten Strahlung. Zur Entfernung des harten Röntgenbereichs aus dem kontinuierlichen Spektrum sind zwei planare Spiegel in den Strahlengang integriert, und die Wellenlänge wird mit Hilfe eines Gittermonochromators (*grating monochromator*) selektiert. Sein charakteristisches und wohl einzigartiges Merkmal ist die Wahlmöglichkeit zwischen 6 verschiedenen Vorspiegeln mit unterschiedlichem Einfallswinkel, so daß vom Vakuumultraviolett- bis zum weichen Röntgenspektralbereich, d. h. von ca. 15 – 150 eV, je Energieintervall ein optimierter Spiegel eingesetzt werden kann. Dieser arbeitet bei der gewünschten Energie aufgrund einer speziellen Anordnung und Strukturierung seiner beugenden Einheiten auf der Oberfläche besonders effizient (nahe der sogenannten *blaze condition* [117]). Zusätzlich wird ein Parabolspiegel zur Fokussierung des monochromatisierten Strahls

⁹Ein Betrieb des MCP-Stacks bei einer höheren Versorgungsspannung, als eigentlich erforderlich ist, hat im allgemeinen eine deutliche Verkürzung der Lebensdauer der MCPs und eine Verschlechterung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses zur Folge und ist daher nicht empfehlenswert.

auf die Probe eingesetzt, so daß mit einem kleinen Strahlfleck mit vertikaler Spaltbreite von $100\ \mu\text{m}$ vor der Probe gemessen werden kann.

Die gesamte UHV-Apparatur ist in mehrere Präparationsbereiche, eine Schleusenkammer und ein Probenmagazin sowie eine Analysechamber mit einem energiedispersiven Elektronenanalysator und einem LEED-System aufgeteilt, so daß hier die Probenpräparation mit LEED und XPS überwacht und analysiert werden kann.

Die XPS-Messungen für die Systeme Cl/Si(001), Cl/Si(113) und Cl/Si(111) wurden am Si $2p$ -Dublett (Bindungsenergie für Si $2p_{3/2}$ ca. $99.6\ \text{eV}$) bei Photonenenergien von $110\ \text{eV}$ bis $130\ \text{eV}$ durchgeführt, da die chlorinduzierten chemischen Verschiebungen hier besonders deutlich auftreten. Die hierbei mit Monochromator und zylindrischem Spiegelanalysator (CMA) erreichte experimentelle Auflösung wurde anhand der gemessenen Breite des Si $2p$ -Niveaus zu $\Gamma_G = 0.45\ \text{eV}$, dem Wert der Gaußbreite Γ_G im Voigtprofil (vgl. dazu Abschn. 2.7), bei einer Photonenenergie $h\nu$ von $108\ \text{eV}$ bestimmt (s. Abb. 4.6). Dieser Wert liegt ca. $0.15\ \text{eV}$ höher als der in [108] bei einer Photonenenergie von $h\nu = 86\ \text{eV}$ gemessene Wert. Die Abweichung ist dadurch zu erklären, daß zwar durch Verringerung der kinetischen Energie der Si $2p$ -Photoelektronen als Folge der geringeren Primärenergie eine höhere Volumensensitivität erreicht wird, die vorhandenen Oberflächendefekte durch ihre leicht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen aber immer noch Anlaß zu einer Gaußverbreiterung der gemessenen Linien geben.

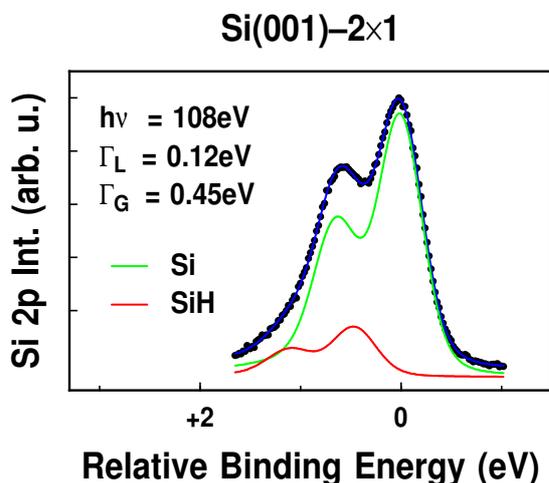


Abbildung 4.6: Bestimmung der experimentellen Auflösung bei $h\nu = 108\ \text{eV}$ am Si $2p$ -Dublett für das Testsystem Si(001)-(2×1). Dargestellt sind die Meßwerte und die theoretische Kurve mit ihren einzelnen Beiträgen zum Gesamtsignal. Die zweite Komponente SiH ist auf eine Kontamination mit Wasserstoff zurückzuführen. Die ermittelte Lorentzbreite Γ_L stimmt hervorragend mit dem Literaturwert von $0.12\ \text{eV}$ [68] überein. Für eine Diskussion der Gaußbreite Γ_G siehe Text.

4.3 Rastertunnelmikroskopie

Bei den Untersuchungen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) an den Systemen Cl/Si(111) und Cl/Si(113) wurde ein kommerzielles STM der Firma *Omicron* mit variabler Probertemperatur-Option (VT-STM) verwendet, welches prinzipiell Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen bis zu 800°C erlaubt. Die höchste im Rahmen dieser Arbeit genutzte Temperatur lag bei ca. 700°C, während eine Möglichkeit der Messung bei tiefen Temperaturen hingegen nicht bestand. Die UHV-Apparatur besteht

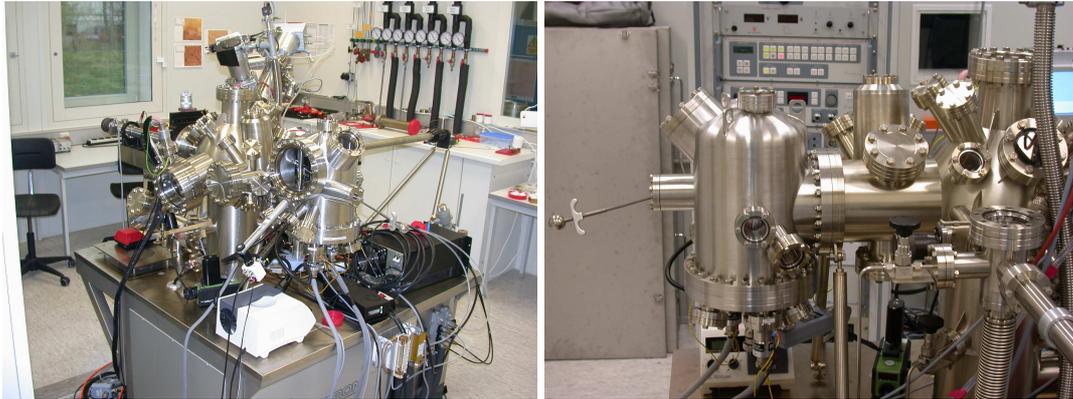


Abbildung 4.7: Fotos der UHV-STM-Kammer der Arbeitsgruppe Falta im Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen.

gegenwärtig aus einer Schleuse, einer kugelförmigen Präparationskammer, in der die Verdampfer und das LEED montiert sind, und der Analysekammer (Abb. 4.7).

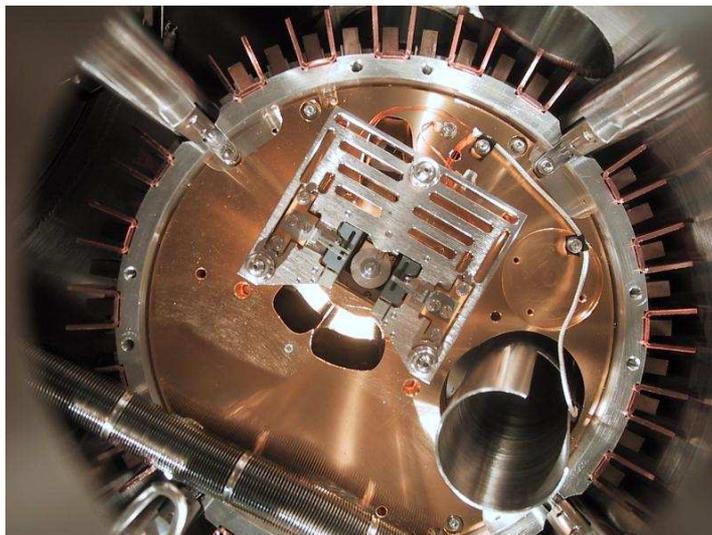


Abbildung 4.8: Foto des UHV-STM der Firma Omicron in der Aufsicht.

In dem Analysebereich befindet sich das eigentliche Rastertunnelmikroskop (s. Abb. 4.8), welches zusätzlich zur 4-Feder-Aufhängung (Resonanzfrequenz 2 Hz) mit

einer Wirbelstromdämpfung versehen ist, um eine bestmögliche Isolation von Schwingungen zu erreichen. Desweiteren sind in dieser Kammer spezielle Flansche für das Anbringen von Verdampfern, um z. B. eine „in vivo“-Untersuchung des Adsorptionsvorgangs zu ermöglichen. Diese Option wurde in Kombination mit der Wahl erhöhter Temperaturen in der Studie des Trockenätzprozesses für das System Cl/Si(111) (s. Kap. 7) genutzt. Die verwendeten Spitzen waren entweder kommerzielle Platin-Iridium- oder Wolframdrähte, die wie auch die Proben mit einem *wobble stick* gewechselt und transferiert werden können. In dessen Reichweite ist dazu das gemeinsame Proben- und Spitzenmagazin befestigt, welches insgesamt 18 Speicherplätze zur Verfügung stellt. Im Normalfall ist die Probe geerdet und die Tunnelspannung wird durch entsprechende Anpassung des Potentials der Tunnelspitze angelegt. Bei Messungen im VT-Modus bei erhöhter Temperatur muß die Probe durch direkten Stromfluß geheizt werden. Das auftretende Potential an der Meßstelle durch die Spannung an den Probenkontakten kann allerdings durch einen Kompensator ausgeglichen werden.

Für die Steuerung des STM wird anstelle der kommerziellen Softwarelösung das frei verfügbare Programm Gxsm [118] eingesetzt, welches als universelles, modular aufgebautes Steuersystem für Rastersondenverfahren konzipiert ist und bereits für Anwendungen wie STM, Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder auch SPALEED (*spot profile analysis* LEED) benutzt wird [119]. Ein zusätzlicher Vorteil zum unentgeltlichen Einsatz ist die nahtlose Integration mathematischer Analysewerkzeuge, die eine effiziente Datenverarbeitung mit demselben Programm erlaubt. Ebenso elegant können die für den einzelnen Mikroskopievorgang relevanten Parameter wie Tunnelstrom und -spannung, Scanbereich, -geschwindigkeit und Schrittweite softwareseitig definiert und mittels der PCI32-Steckkarte mit integriertem Digital-Signal-Prozessor (DSP) an die Piezosteuererelemente weitergegeben werden. Eine ausführliche Darstellung zum Aufbau des VT-STMs findet sich beispielsweise in [110].

4.4 Probenpräparation der Siliziumsubstrate

In diesem Abschnitt werden die notwendigen Arbeitsschritte zur Präparation sauberer Siliziumoberflächen dargestellt, auf orientierungsspezifische Besonderheiten wird jedoch erst in den jeweils relevanten Kapiteln eingegangen.

4.4.1 Verwendete Proben

Aufgrund der unterschiedlichen technischen Anforderungen der einzelnen Untersuchungsmethoden wurden zwei verschiedene Typen von Siliziumsubstraten eingesetzt, zum einen kommerziell hergestellte Wafer für die Photoelektronenspektroskopie und die Rastertunnelmikroskopie und zum anderen wesentlich größere Kristalle, die für die Messungen am BW1 nach besonderen Spezifikationen (s. Abb. 4.9) gefertigt worden sind. Dies erlaubte auch die Spezialanfertigung von Kristallen mit gezielten Fehl-

schnitten für die Si(111)- und Si(001)-Substrate bei den XSW-Messungen und Experimenten zur stimulierten Desorption.

Handelsübliche Wafer sind im Normalfall mit einer recht dicken nativen Oxidschicht überzogen, die eine Kontamination an Luft verhindert und bei Temperaturen von ca. 1200°C durch kurzzeitiges Erhitzen (*Flashen*) der Probe durch direkten Stromfluß (*direct heating*) entfernt werden kann. Für kleine Kristalle wie eben schmale Wafer sind solch hohe Temperaturen mit vertretbaren Stromstärken erreichbar; um ähnlich stark oxidierte BW1-Kristalle von der Schutzschicht zu befreien, sind jedoch Stromstärken vonnöten, die deutlich die Spezifikationen der eingesetzten Halterungen und Durchführungen überschreiten. Deshalb wird bei HASYLAB inzwischen standardmäßig das RCA-Verfahren¹⁰ [120, 121] (s. Abschn. 4.4.2) benutzt, um die in der eigenen Werkstatt gesägten Kristalle mit einer dünnen Oxidschicht zu bedecken. Diese ist zwar bei Normalbedingungen nicht vollkommen stabil, kann aber durch kurzzeitige Lagerung der Kristalle in Methanol bis zur endgültigen Einschleusung in die Kammer hinreichend geschützt werden und erlaubt eine deutlich geringere Flashtemperatur von 870°C bis 890°C zur vollständigen Entfernung des Oxids, wobei dieser Schritt nun auf ca. 3 bis 4 Minuten ausgedehnt werden muß.

Die sich aufdrängende Frage, warum nicht auch für die XSW-Messungen Wafer genutzt werden, ist schnell beantwortet: Da bei dünnen Wafern, die beidseitig auf dem Probenhalter befestigt sein müssen, insbesondere bei sehr hohen Temperaturen sehr leicht Verspannungen entstehen, sind die Reflexionskurven bei den Messungen i. a. stark verbreitert, so daß keine sinnvolle XSW-Analyse gerade höher indizierter Reflexe machbar ist. Diese störenden Effekte werden beim Einsatz der überaus stabilen BW1-Kristalle vermieden, obschon auch hierbei die zeitlichen Temperaturrampen beim Flashen und eventuellem Ausheilen sehr langsam gefahren werden müssen, um ähnliche Konsequenzen zu verhindern. Desweiteren hat sich auch herausgestellt, daß die dünnere Oxidschicht des RCA-Verfahrens zwingend notwendig ist, weil auch für dickere Probenkristalle bei Temperaturen oberhalb von 1000°C Verspannungen auftreten.

Vor dem eigentlichen Flashvorgang werden die Proben üblicherweise mindestens 12 Stunden im UHV bei einer Temperatur von 630°C ausgegast, dieses Vorgehen dient sowohl zur Reinigung der Probenoberfläche als auch zum Ausglühen des Probenhalters. Zur Temperaturüberwachung der Proben dient in allen Fällen ein Infrarotpyrometer, dessen Genauigkeit erfahrungsgemäß bei etwa 50°C absolut und 20°C relativ anzusiedeln sein dürfte.

4.4.2 RCA-Verfahren

Zur Präparation von reinen Siliziumoberflächen existieren mehrere alternative Prozeduren, z. B. auch die Termination mit Wasserstoff im Säurebad anstatt einer Oxida-

¹⁰Das Verfahren ist benannt nach den Laboren der *Radio Corporation of America* (RCA), in denen dieser Ätzyklus entwickelt wurde.

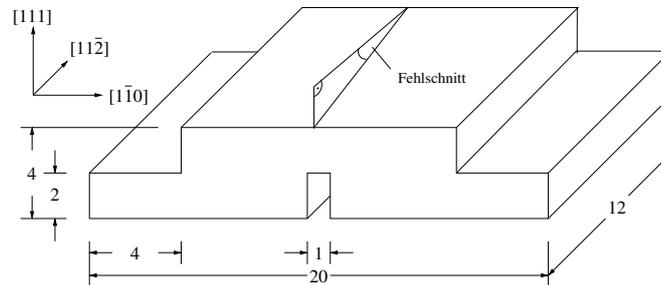


Abbildung 4.9: Skizze eines Si(111)-Probenkristalls im BW1-Format mit Abmessungen (in Millimetern). Bei einigen Spezialproben wurde zur Untersuchung vizinaler Oberflächen eine definierte Fehlneigung in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung vorgegeben.

tion. Erfahrungsgemäß sind aber die Zuverlässigkeit des im folgenden vorgestellten Kochrezepts und die überlegene Qualität der Schutzschicht beim RCA-Verfahren anderen Methoden vorzuziehen.

Nach dem Zersägen und Polieren der Silizium-Einkristalle werden diese zunächst mit Methanol entfettet, bevor sie in den eigentlichen Ätzyklus 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. 6 bis 8 Minuten lang in einer auf $80^\circ C$ erwärmten Wasserstoffperoxidlösung¹¹ oxidiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Oberfläche nach dem Ätzzvorgang im HF-Bad vollständig hydrophob geworden ist. Nach dem abschließenden Oxidations-schritt sind die Siliziumoberflächen mit einer ca. 10 \AA dicken amorphen Siliziumoxid-schicht überzogen und werden bis zur Einschleusung in die UHV-Anlage in Methanol aufbewahrt.

4.5 Die Cl_2 -Quelle

Bei der Bedampfung mit Chlorgas bzw. Halogenen im allgemeinen sind im Prinzip zwei Methoden geläufig: Zum einen kann durch gezielten Gaseinlaß in die Präparationskammer ein bestimmter Cl_2 -Partialdruck eingestellt werden, dem die Probe über eine bestimmte Zeit ausgesetzt ist. Bei diesen Präparationen werden die angebotenen Mengen an Chlorgas üblicherweise in Langmuir¹² angegeben. Zum anderen kann eine bestimmte Quellenart eingesetzt werden, bei der ein definierter Cl_2 -Strahl auf die Probe gerichtet wird; dies hat den Vorteil, daß nun nicht die gesamte Kammer dem Halogen ausgesetzt ist und der Totaldruck im Bereich von ca. 10^{-9} mbar und weniger gehalten werden kann. Diese Art der Quelle soll nun kurz vorgestellt werden.

¹¹Wasserstoffperoxid (H_2O_2 [30%]), Ammoniaklösung (NH_4OH [25%]) und deionisiertes Wasser im Mischungsverhältnis 1:1:5

¹²Ein Langmuir entspricht den Bedingungen, bei denen eine Monolage pro Sekunde angeboten wird. Dies entspricht ungefähr einem Partialdruck von 10^{-6} mbar.

4.5.1 Funktionsprinzip

Die im Rahmen dieser Arbeit gefertigten Chlorquellen funktionieren nach dem Prinzip der Feststoffelektrolyse, der Quellenaufbau wurde 1983 entwickelt [116]. Hierbei wird ein Preßling (*Pellet*) aus AgCl mit Platinnetzen als Elektroden kontaktiert und in einem Glasröhrchen gehalten, welches mit einem Filament umwickelt ist. Durch Stromfluß durch das Filament wird das Glasröhrchen und damit der Preßling erwärmt und die Ladungsträgermobilität wird um einige Größenordnungen erhöht, so daß bei Anlegen einer Gleichspannung an die Platinelektroden ein Elektrolysestrom durch den Preßling fließen kann. Die Chlor-Anionen sammeln sich dabei an der positiven Anode und reagieren dort zu Cl₂, welches durch das Platinnetz herausdampft. Der austretende Molekularstrahl wird durch das Röhrchen, welches auch als Blende fungiert, kollimiert. Auf diese Weise erhält man einen räumlich eingeschränkten Cl₂-Dampfstrahl, dessen Aufdampftrate durch Einstellung des Elektrolysestroms kontrolliert werden kann. Dabei ist allerdings ein Einsatz einer schnell regelnden Konstantstromquelle unerlässlich, da der Widerstand des Preßlings im allgemeinen nicht zeitlich konstant bleibt und zum Teil starke Fluktuationen zeigt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist gelegentliche „Blasenbildung“ im Preßling.

Die ebenfalls aufgebaute Br₂-Quelle operiert nach demselben Prinzip der Feststoffelektrolyse, hierbei wurde AgBr-Pulver für die Herstellung des Preßlings verwendet.

4.5.2 Bestimmung der Cl₂-Dosis und Bedeckung

Bei der hier genutzten Art der Bedampfung wird üblicher die angebotene Dosis in Coulomb angegeben, wobei die Gesamtladung von 1 C gerade einer Anzahl von 8×10^{18} Cl₂-Molekülen entspricht. Um aus dem bereitgestellten Cl₂-Fluß die am Ort der Probe angebotene Menge abzuschätzen, muß die relative Lage und die Entfernung von der Quelle zur Probe berücksichtigt werden. Dies geschieht durch einen Geometriefaktor, der für die in der Präparationskammer im BW1 verwendete Anordnung von Probe und Quelle mit ca. 2.5×10^{-3} abgeschätzt werden kann. Bei typischen Präparationsparametern wie einem Elektrolysestrom von 0.5 mA und einer Aufdampfdauer von 30 min resultiert daraus eine angebotene Gesamtmenge an Cl₂ von 1.8×10^{16} Molekülen.

Zur Bestimmung der Cl-Bedeckung einer Probe wurde üblicherweise bei einer Photonenenergie von 3.35 keV unter wohldefinierten Bedingungen eine Messung der Cl *1s*- und Si *1s*-Photoelektronenspektren durchgeführt, um das relative Intensitätsverhältnis der beiden Linien zueinander zu bestimmen. Anhand des gemessenen Intensitätsverhältnisses für verschiedene Proben des Systems Cl/Si(111), dessen mittlere Bedeckung nach entsprechender Präparation mit einer Monolage (7.83×10^{14} cm⁻²) angegeben wird¹³, können relativ zu diesem Referenzwert die jeweiligen Bedeckungen berechnet werden. Der relative Fehler der auf diese Weise erhaltenen Werte für die Cl-Bedeckung wird mit insgesamt $\pm 20\%$ abgeschätzt, welcher zur

¹³vgl. dazu Kap. 7

Hälfte aus dem in der Literatur angegebenen Fehler für die mittlere Bedeckung der Cl/Si(111)-Referenzprobe und zur Hälfte aus den mit XPS gefundenen Schwankungen der Bedeckung bei nominell gleichen Präparationsparametern resultiert.

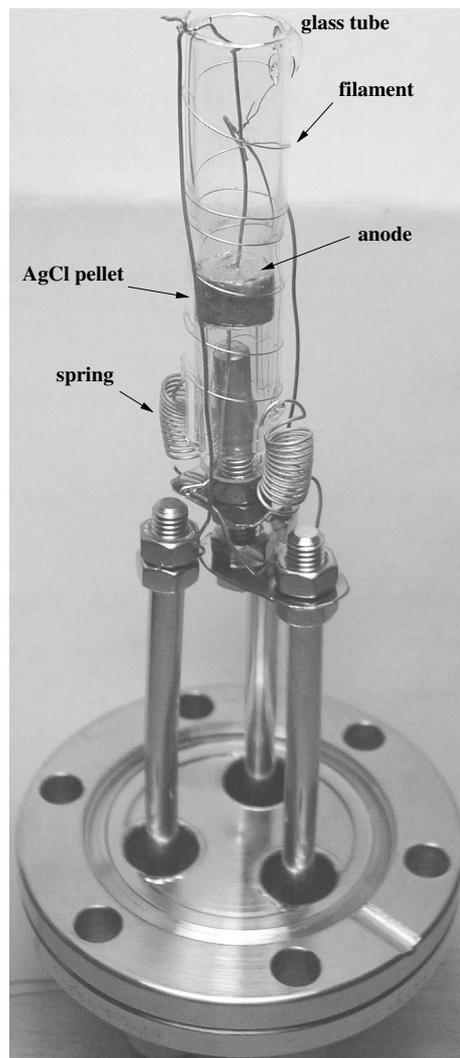


Abbildung 4.10: Foto einer Cl₂-Quelle, die analog zu [116] aufgebaut ist und nach dem Prinzip der Feststoffelektrolyse operiert. Auf gleiche Weise kann bei Einsatz eines AgBr-Preßlings eine Br₂-Quelle betrieben werden.

KAPITEL 5

Cl/Si(001)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung des Systems Cl/Si(001). Zugleich dient es auch als Einführung in die Methodik der Oberflächencharakterisierung mit verschiedenen Synchrotronstrahlungsmethoden und komplementären theoretischen Rechnungen. Dieselbe Strategie, in der die Untersuchungsmethoden ihren Stärken entsprechend zur Aufstellung und Überprüfung eines Strukturmodells und zur Erklärung der beobachteten Phänomene bei stimulierter Desorption durch Röntgenphotonen eingesetzt werden und sich gegenseitig ergänzen, wird in den nachfolgenden Kapiteln ebenfalls verfolgt und auf analoge Weise auf die übrigen Systeme angewendet. Die in diesem Kapitel vorgestellten XSW-Experimente zu Cl/Si(001) an den Reflexen (004) und (113) insbesondere mit desorbierenden Ionen sind zum ersten Mal im Rahmen der Oberflächenforschung durchgeführt worden und bilden den Schwerpunkt des folgenden Textteils; von Experimenten mit Rastertunnelmikroskopie wie in den folgenden Kapiteln zu Cl/Si(113) und Cl/Si(111) hingegen wurde aufgrund der bereits in ausreichendem Maße vorhandenen Datenmenge in der Literatur abgesehen.

5.1 Die Si(001)-Oberfläche

Die reine Si(001)-Oberfläche ist bereits Gegenstand einer nahezu unüberschaubaren Anzahl experimenteller (s. z. B. [122] und Referenzen darin) und theoretischer [123, 124] Untersuchungen gewesen. Das mittlerweile allgemein akzeptierte Bild stellt sich folgendermaßen dar: Bei Raumtemperatur beobachtet man für gewöhnlich eine (2×1)-Rekonstruktion, wie sie in Abb. 5.1 dargestellt ist. Der wesentliche Unterschied zur unrekonstruierten Oberfläche ist die Ausbildung von *Dimeren*, wodurch zumindest eine der beiden offenen Bindungen der Si-Atome in der obersten Lage auf Kosten einer leichten Verspannung gesättigt wird. In erster Näherung sind diese Dimere symmetrisch und es bilden sich sogenannte Dimerreihen aus, in der hier gewählten Darstellung verlaufen sie in $[\bar{1}10]$ -Richtung (s. Abb. 5.1(b)). Diese sind schon häufig

mit dem STM beobachtet worden. Allerdings zeigen beispielsweise schon XPS-Untersuchungen [125, 126] am Si $2p$ -Dublett, daß vor allem zwei verschiedene oberflächenchemische Verschiebungen (*surface core level shift* (SCLS)) auftreten, also eine Asymmetrie der Dimere vorliegen muß. Diese sorgt auch für den Übergang von der ursprünglich metallischen Oberfläche in den halbleitenden Zustand durch Öffnung einer Jahn-Teller-Bandlücke [123, 124, 126–128].

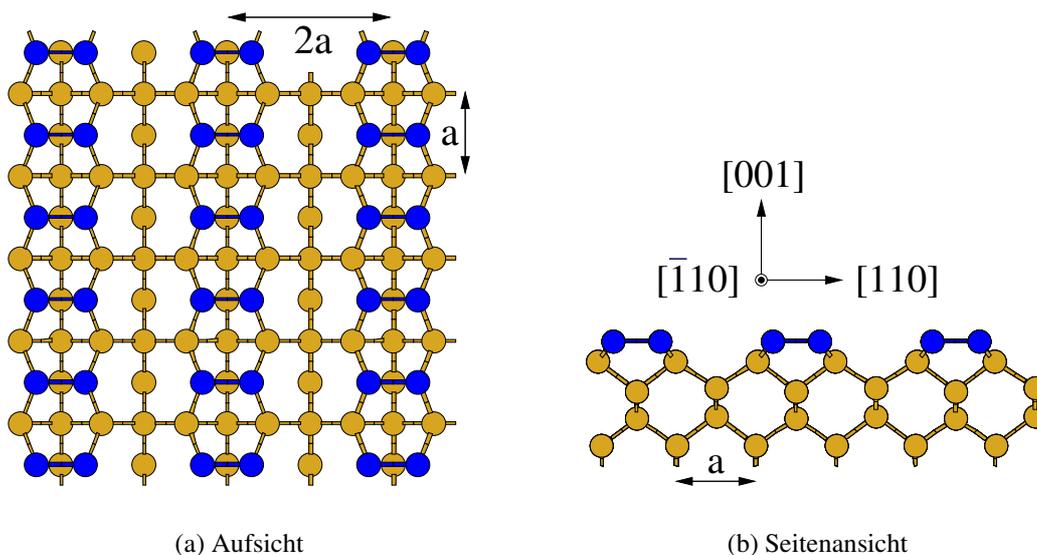


Abbildung 5.1: Modell der (2×1) -rekonstruierten Si(001)-Oberfläche. Die dunklen (blauen) Atome sind symmetrische Dimere, die durch Rekonstruktion der Siliziumatome in der obersten Lage entstehen.

Tatsächlich findet sich bei tieferen Temperaturen (etwa 100 K) eine kompliziertere Struktur mit größerer Einheitsmasche, deren Ursprung maßgeblich in der Asymmetrie der Dimere, dem sogenannten Verkippen (*buckling*), begründet liegt [129]. Durch alternierende Anordnung von verkippten Dimeren innerhalb einer Dimerreihe und spiegelsymmetrische Ausrichtung adjazenter Reihen formiert sich eine zentrierte $c(4 \times 2)$ -Struktur (s. Abb. 5.2). Eine genaue Phasenübergangstemperatur ist dabei jedoch nicht bekannt, da häufig verschiedene Phasen gleichzeitig vorliegen. Hierbei spielt möglicherweise die Reinheit der Oberfläche eine entscheidende Rolle, so wurde selbst bei Raumtemperatur bisweilen eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion beobachtet [129, 130]. Seit kurzem ist auch wieder die Frage nach der stabilsten Konfiguration bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen offen, da Evidenzen für eine $p(2 \times 2)$ -Struktur, die quasi entartet mit der $c(4 \times 2)$ -Struktur ist, gefunden worden sind. Überraschenderweise wurden zusätzlich bei Temperaturen von 5 K $p(2 \times 1)$ -rekonstruierte Bereiche mit *symmetrischen* Dimeren gefunden, die das skizzierte Bild der Oberflächenrekonstruktionen und des Phasendiagramms in Frage stellen (für eine kurze aktuelle Darstellung siehe [131] und Referenzen darin).

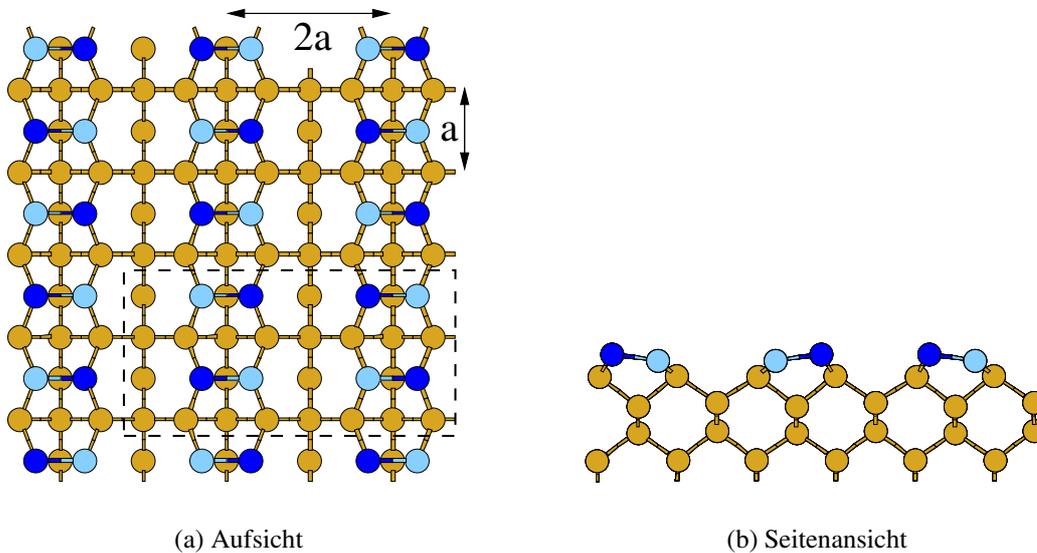


Abbildung 5.2: Si(001)-Oberfläche in $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Die Dimere innerhalb einer Reihe sind alternierend verkippt und adjazente Dimerreihen sind spiegelsymmetrisch angeordnet. Die zentrierte, nicht-primitive Einheitsmasche ist gestrichelt eingezeichnet.

Bei Existenz von monoatomaren Stufen, wie sie beispielsweise bei sehr kleinen Fehlorientierungen der (001)-Oberfläche vorliegen, sind die Dimerreihen auf adjazenten Terrassen um 90° gegeneinander verdreht, so daß insgesamt zwei verschiedene Domänentypen, hier als (2×1) und (1×2) bezeichnet, auftreten, die auf LEED-Bildern klar zu erkennen sind [130, 132]. Werden die Kristalle jedoch unter einem Winkel von ca. 4° zur (001)-Oberflächennormalen geschnitten, treten fast nur Doppellagenstufen auf und die Ausbildung von Rotationsdomänen wird deutlich unterdrückt [133, 134], wie auch das LEED-Bild einer hier präparierten Probe belegt (s. Abb. 5.3(a)). STM- und LEED-Untersuchungen zufolge liegt der Anteil der (1×2) -rekonstruierten Terrassen für 4° fehlorientierte Proben bei etwa 10% bis 20% der Gesamtfläche [135, 136].

5.2 Gegenwärtiger Wissensstand zu Cl/Si(001)

Nicht zuletzt aufgrund ihrer Bedeutung in der Halbleiterindustrie war und ist die Wechselwirkung von Chlor mit der Si(001)-Oberfläche seit über 20 Jahren ein beliebter Gegenstand der oberflächenphysikalischen Forschung in Experiment [1, 69, 70, 137–162] und Theorie [163–168]. Zusammenfassend kann folgendes Bild von der Adsorption gezeichnet werden: Nach Aufdampfen von Cl_2 bei Raumtemperatur bleibt die (2×1) -Rekonstruktion der reinen Oberfläche im wesentlichen erhalten, was strukturell auf die Cl-Terminierung der freien Bindungen der Dimere zurückgeführt wird, so daß im Idealfall keine offenen Bindungen auf der Oberfläche verbleiben. Im Gegensatz zum nicht-chlorierten System sind die Dimere nun nicht mehr verkippt [158, 163, 166],

asymmetrische Dimere werden nur noch bei Sättigung einer einzelnen offenen Bindung eines Dimers durch ein Chloratom vermutet [143]. Dieser Zustand der einseitigen Terminierung mit Chlor ist aber neueren Untersuchungen zufolge eher selten, da im allgemeinen ein sogenannter Paar-Effekt erwartet und Rechnungen [165] gemäß vorhergesagt wird. Dieser Paar-Effekt ist durch eine präferentielle Cl-Adsorption an einem Dimer, welches bereits einen Cl-Bindungspartner aufweist, charakterisiert. Genau dieser Effekt ist auch bereits für das verwandte System H/Si(001) beobachtet worden [169]. Bei Adsorption bei tieferen Temperaturen (~ 100 K) kommt es jedoch auch zur Bildung von Dichloridspezies, die in ESDIAD-Messungen aufgrund eines höheren Desorptionsquerschnitts deutlich zutage treten. Diese verschwinden aber nach Ausheilen der Oberfläche bei ungefähr 400°C [141], wie in Photoemissionsmessungen [155] festgestellt wurde. Die Frage nach der Existenz von SiCl_2 -Gruppen auf der Oberfläche scheint aber nicht endgültig geklärt, da wiederum in einer anderen XPS-Messung die Autoren zu dem Schluß kommen, daß auch bei Proben, die bei 400°C präpariert worden sind, noch Dichloride vorhanden sind [170]. Für die Sättigungsbedeckung wurden Werte im Bereich von einer Monolage Si(001) angegeben¹ [142, 144].

Gemäß STM- [161] und kombinierten STM/DFT-Studien [159, 160] sind auf der realen Oberfläche insbesondere bei Bedingungen, die Trockenätzen [2] unterstützen, also bei einer Substrattemperatur von ca. 600°C , Umlagerungsprozesse zu beobachten, die sich in einer „spontanen Aufrauhung“ (*spontaneous roughening*) der Oberfläche äußern. Ein wesentliches Charakteristikum dieses Vorgänge ist, daß sie ohne Abtragung von Material, also nicht durch Ätzen, vonstatten gehen. Im folgenden werden diese Umlagerungsprozesse in zwei Kategorien eingeteilt: Unter der *primären* Aufrauhung ist die Ausbildung von Vertiefungen (Dimer-Fehlstellen) und Inseln im genannten Temperaturregime gemeint. Bei der *sekundären* Aufrauhung kommt es zur Bildung von lokalen (3×2) -Überstrukturen durch die Umordnung der Dimervakanzen (*dimer vacancy* (DV)) in sogenannte Einzelatomvakanzen (*single-atom vacancy* (SV)), die sich bei hinreichender thermischer Energie in geordneten Reihen anordnen können (SV-Ketten). Die möglichen Ursachen hierfür sind jedoch umstritten: Einerseits wird der Aufrauhungsprozeß auf die Existenz von Fehlstellen durch diffusive Prozesse, die aus der Reaktion $2\text{SiCl} \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Si}$ entstehen, zurückgeführt [161, 165], andererseits wird unterstützt von DFT-Rechnungen eine sterische Abstoßung der adsorbierten Halogenspezies [159, 160] als Grund für die intrinsische Instabilität der Oberfläche angegeben. Letztere Autoren bringen Hinweise auf bei erhöhten Temperaturen aktivierte Prozesse, die eine Formierung von SV-Ketten aus DV-Ketten belegen, welche Anlaß zur Bildung der (3×2) -Strukturen gibt. Nach diesem Umordnungsprozeß kann die doppelte Anzahl an Cl-terminierten Bindungen in den entstehenden Raum aus SV-Ketten im Vergleich zur Situation bei alleinigem Vorliegen von DV-Bereichen relaxieren [159], wobei die berechnete Energiedifferenz für Cl/Si(001) mit 13 meV pro Einheitslänge beziffert wird [160]. Die berechneten Energieunterschiede skalieren für diese Rekonstruktion mit der Größe der untersuchten Halogene. Für Brom als Ad-

¹Eine Monolage (ML) Si(001) entspricht einer Bedeckung von $6.78 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

sorbat wird eine deutlich stärkere repulsive Wechselwirkung zwischen benachbarten Br-terminierten Dimeren beobachtet als bei Chlor. Die für Chlor ermittelte Wechselwirkung wiederum ist größer als bei Fluor, wodurch eine sterische Abstoßung aufgrund der unterschiedlichen Atomradien postuliert wird. Da bei erhöhten Temperaturen dieser Energieunterschied zwischen den DV- und SV-Strukturen leicht überwunden werden kann, hängt die Persistenz dieser aus SV-Ketten gebildeten (3×2)-Bereiche entscheidend von der Angliederung an die übrige (2×1)-Rekonstruktion ab. So wird häufiges Wechseln zwischen DV- und SV-Strukturen notiert, bis schließlich die aus SV-Ketten zusammengesetzte Struktur durch DV-Bereiche senkrecht zu den Dimerketten an ihren Rändern gestützt wird und stabil bleibt [159]. Gegenwärtig ist bei der Deutung dieser komplexen Prozesse aber noch nicht jeder Zweifel ausgeräumt und keine vollkommene Einigkeit erzielt, vgl. dazu Veröffentlichungen aus jüngster Zeit [171–173].

Hinsichtlich der stimulierten Desorption präsentiert sich ein einheitliches Muster: Nach Adsorption bei Raumtemperatur findet Cl^+ -Desorption induziert durch Beschuß mit Elektronen (ESD) fast ausschließlich von den Majoritätsplätzen [141] statt, während Cl^- -Ionendesorption von den symmetrischen Dimerplätzen sehr ineffizient ist und hauptsächlich von Defektplätzen herrührt und die Ionenausbeute in diesem Fall mit der Defektdichte skaliert [145]. Die Anregungsenergien in besagter Studie deckten den Bereich von 10 bis 400 eV ab. Als Hauptursache für die Desorption der positiven Ionen werden die Anregung des $\text{Cl } 3s$ -Niveaus und Prozesse, die durch Sekundärelektronen ausgelöst werden, angesehen, welche zur Bildung eines langlebigen repulsiven $|2h1e\rangle$ -Zustands führen [148, 149, 174]. Eine Studie zur photonenstimulierten Desorption von Cl^+ -Ionen kommt bei der Untersuchung der Si-L-Kante zu dem Schluß, daß der Hauptteil der beobachteten Cl^+ -Desorptionsrate auf indirekte XESD-Prozesse zurückzuführen ist [170]. Eine ESDIAD-Studie kommt zu dem Ergebnis, daß für ausgeheilte vizinale Oberflächen mit Doppellagenstufen die Cl^+ -Desorptionsrate durch einen Beitrag von den Stufenkanten dominiert wird, der in der Winkelverteilung als Peak von hoher Intensität zusätzlich zu den Terrassenplätzen im Spektrum sichtbar ist [147].

In der bisher einzigen Veröffentlichung zur stimulierten Desorption mit Anregung im Röntgenbereich kommen die Autoren bei der Auswertung von SEXAFS-Oszillationen im Cl^+ -Signal zu dem Schluß, daß bei Anregung des Si $1s$ -Niveaus der dominierende Beitrag zur Cl^+ -Desorption von Elektronen aus dem Volumenkristall initiiert wird (XESD), während bei Anregungsenergien oberhalb der $\text{Cl } 1s$ -Bindungsenergie direkte Desorptionsmechanismen dominieren [175].

5.3 Untersuchungsziele

Anhand der Darstellung des letzten Abschnitts wird klar, daß bei diesem System unter der Annahme der Gültigkeit eines symmetrischen Dimermodells bei einer Präparation bei 400°C im wesentlichen nur ein Adsorptionsplatz vorliegt. XSW-Untersuchungen

in (004)-Reflexion sollten aufgrund des sehr geringen Beugungsebenenabstands von $d_{004} = 1.358 \text{ \AA}$ sehr genaue Informationen über die vertikale Geometrie des Dimers liefern, d. h. aufgrund der gemessenen kohärenten Fraktion und Position sollte die Frage, ob die Dimere symmetrisch sind, beantwortet werden können. Liegen nämlich verkippte Dimere vor, so muß sich dies auch bei einer thermisch aktivierten Oszillation der Dimere, bei der sich die beiden Siliziumatome abwechselnd oben und unten befinden, in einer verringerten kohärenten Fraktion widerspiegeln. Die kohärente Position gibt in diesem Fall dann den Mittelwert der beiden Cl-Atompositionen in vertikaler Richtung zur Oberfläche an.

Zusätzliche Information bietet die Messung eines asymmetrischen Reflexes. In dieser Untersuchung werden im folgenden Ergebnisse für den (113)-Reflex gezeigt, dessen Streuvektor einen Winkel von 25.24° mit der (001)-Richtung aufweist. Aus den gemessenen kohärenten Positionen und Fraktionen für diesen Reflex läßt sich unter Annahme eines Wertes für die Si-Cl-Bindungslänge der Neigungswinkel der Si-Cl-Bindung im symmetrischen Dimermodell berechnen.

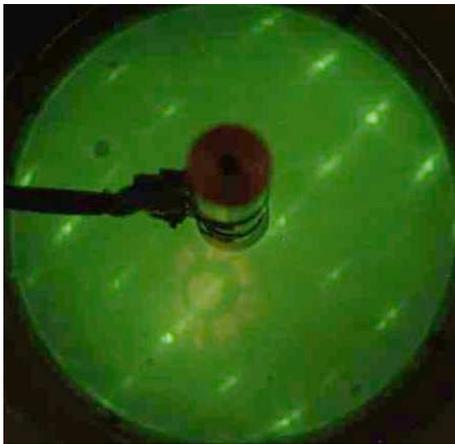
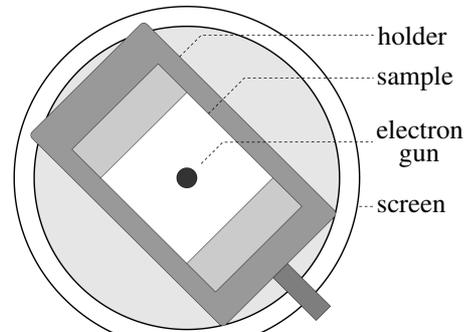
Desweiteren sollte ein Vergleich dieses „konventionellen“ XSW-Experiments mit Photoelektronen mit einem entsprechenden für die Desorption positiver Ionen Aufschluß über die Natur der Desorptionsprozesse liefern, die oberhalb der Cl-K-Kante dominieren.

5.4 Präparation

Nach Flashen der Proben bei 900°C für 4 Minuten und langsamem Abkühlen stellte sich für alle Proben eine (2×1) -Rekonstruktion ein, die mit LEED überprüft wurde. Zur Vereinfachung der XSW-Analyse wurden für die Messungen spezielle Si(001)-Kristalle mit 4° Fehlschnitt genutzt, so daß im wesentlichen eine *single-domain*-Oberfläche mit leichten Streifen im Beugungsbild vorlag (s. Abb. 5.3(a)). Die Orientierung des Fehlschnittes wurde dabei so gewählt, daß der Proben-*b*-Faktor bei den XSW-Messungen am (004)- und am (113)-Reflex unverändert gleich -1 bleibt (s. auch Abschn. 2.2). In Abb. 5.3(b) ist schematisch die Probenhalterung zur Bestimmung der Orientierung der (2×1) -Rekonstruktion im Laborsystem relativ zur Strahlrichtung wiedergegeben.

Die Bedampfung mit Cl_2 erfolgte bei Raumtemperatur oder einer Substrattemperatur von 400°C , wobei als Parameter für die Cl_2 -Quelle (s. auch Abschn. 4.5) ein Elektrolysestrom von 0.5 mA über eine Aufdampfdauer von 30 min gewählt wurde. Der daraus resultierende Cl_2 -Gesamtfluß von 0.9 C entspricht einer Anzahl von 7.2×10^{18} Cl_2 -Molekülen und damit einem Angebot von ca. $53 \text{ ML}_{\text{Si}(001)}$. Nach Abschalten der Quelle wurde die Probe noch mindestens eine weitere Minute auf der Aufdampf-temperatur gehalten. Für beide Präparationsarten blieb die (2×1) -Rekonstruktion erhalten, im LEED-Bild waren keinerlei Unterschiede feststellbar.

Anhand des Intensitätsverhältnisses der Cl *I*_s- und Si *I*_s-Photoelektronenspektren, welche unter definierten geometrischen Bedingungen für eine Photonenenergie von

(a) (2×1) -Rekonstruktion

(b) Skizze der Probenhalterung (nicht maßstabsgetreu)

Abbildung 5.3: LEED-Bild der Si(001)- (2×1) -Rekonstruktion bei 4° Fehlschnitt und einer Elektronenenergie von 83 eV und Probenhalterung zur Bestimmung der Orientierung der Oberfläche. Die längere Seite der Einheitsmasche ist im Realraum parallel zur Längsachse des Probenhalters ausgerichtet. Im wesentlichen liegt nur eine einzige Domänenorientierung vor. Die Aufspaltung der Peaks weist auf eine Verschiebung der Terrassen relativ zueinander hin und ist direkt mit dem Fehlschnitt der Probe korreliert [133]. Nach dem Transfer in die Analysekanne liegt die Längsachse des Probenhalters in der Streuebene.

3.35 keV aufgenommen wurden, kann die Cl-Bedeckung bei bekannter Referenz für die relativen Intensitäten bestimmt werden. Hierzu wurde der Erfahrungswert für das Signalverhältnis beim System Cl/Si(111) (s. Kap. 7) benutzt, welches im Rahmen dieser Arbeit am intensivsten untersucht worden ist. Mit Hilfe dieser Referenzproben wurde die Cl-Bedeckung in Übereinstimmung mit den Literaturangaben zu ca. $1.0 \pm 0.2 \text{ ML}_{\text{Si}(001)}$ bestimmt².

5.5 XSW mit Photoelektronen

In Abb. 5.4 sind die Ergebnisse der XSW-Messungen in (004)- und (113)-Reflexion mit Cl $1s$ -Photoelektronen als Sekundärsignal für eine Probe, die bei einer Substrattemperatur von 400°C bedampft worden ist, gezeigt. Auffällig ist die hohe kohärente Fraktion von $f_{\text{Cl-1s}}^{004} = 0.78$, die eine Interpretation der Daten in einem *Einpositionsmodell* anbietet. Dieser Sachverhalt ist mit dem symmetrischen Dimermodell verträglich, da in dieser Adsorptionsgeometrie sich die beiden Adsorptionsplätze nicht in der vertikalen Koordinate unterscheiden, so daß zumindest für den symmetrischen (004)-Reflex effektiv ein Einpositionsmodell im Sinne von XSW vorliegt. Der Wert

²vgl. dazu auch Abschn. 4.5

für die kohärente Fraktion in [113]-Richtung von $f_{\text{Cl-1s}}^{113} = 0.50$ legt hingegen eine Interpretation in einem Strukturmodell nahe, in dem mindestens zwei in dieser Richtung verschiedene Adsorptionsplätze zum Sekundärsignal nennenswert beitragen.

Warum in Abb. 5.4 die aus der Datenanalyse resultierenden Parameter f_c und Φ_c ohne Fehlerangabe wiedergegeben sind, soll nun erläutert werden. Im Rahmen einer rein statistischen Berechnung der Schwankungsbereiche beider Größen unter Annahme einer Poisson-Statistik für das ursprünglich detektierte Einzelereignis ergeben sich nach Fehlerfortpflanzung Standardabweichungen von typischerweise 0.001 und weniger. Dieser Wert sagt nichts über die Genauigkeit der erhaltenen Werte im Sinne einer strukturellen Interpretation der betrachteten Systeme aus, da hierbei die im Rahmen einer XSW-Messung *nicht* variierten Parameter bestimmend sind, nämlich jegliche die Probenpräparation charakterisierenden Größen wie Temperatur, Fluktuationen im Cl₂-Fluß und dergleichen. Zur rigorosen Ableitung eines diskussionsrelevanten, systemspezifischen Fehlers wäre also eine Messung einer statistisch signifikanten Anzahl an quasi identisch präparierten Proben nötig, dies ist jedoch aufgrund der Komplexität der XSW-Experimente nicht durchführbar. Daher wird von nun an für alle weiteren XSW-Messungen dieser Arbeit, sofern nicht anders angegeben, immer von Unsicherheiten von etwa $\Delta f_c \lesssim 0.03$ bzw. $\Delta \Phi_c \lesssim 0.03$ ausgegangen, wobei die Obergrenzen für höherindizierte Reflexe wie (004) oder (113) als Erfahrungswerte zu verstehen sind. Der statistische Fehler wird im folgenden nur dann explizit genannt werden, wenn er größer ist als dieser systematische Fehler des *gesamten* Experiments.

Inwieweit das reine Dimer-Adsorptionsmodell (Abschn. 5.2) den Anforderungen der gemessenen kohärenten Fraktionen und kohärenten Positionen genügen kann, nämlich Adsorptionsplätze zu enthalten, die in [004]-Richtung zwar annähernd identisch sind, aber in der [113]-Koordinate unterschiedlich sind, hängt mit der Orientierung der Dimere auf der Oberfläche zusammen, welche – wie bereits erwähnt – aus dem LEED-Bild abgeleitet werden kann. Aus Abb. 5.3 geht hervor, daß die lange Seite der Einheitsmasche im Realraum in der Streuebene liegt. Weil zur Messung des (113)-Reflexes die Probe nur im *tilt*-Winkel um die Probenlängsachse verkippt werden muß, steht die Richtung der Dimerbindung im symmetrischen Modell senkrecht zum Streuvektor $\vec{H} = (113)$, so daß in diesem Fall die Cl-Atome wiederum in einem effektiven Einpositionsmodell beschrieben werden können. Die hier beobachtete Ausrichtung der Dimere mit ihren Längsachsen parallel zu den Doppellagenstufenkanten ist die energetisch günstigste Konfiguration [176], so daß i. a. bei ausgeheilten viziösen, reinen Si(001)-Oberflächen mit Fehlschnitten in [110]- bzw. $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtungen nur diese Orientierung experimentell festgestellt werden konnte (Referenzen in [176]).

Aus den obigen Überlegungen folgt, daß die gemessenen kohärenten Fraktionen zumindest nicht auf der Basis eines rein symmetrischen Dimermodells erklärt werden können. Zur Erklärung und Interpretation der XSW-Daten wird daher folgende Strategie gewählt: Zunächst kann anhand der vorhandenen kohärenten Fraktion für den (004)-Reflex eine obere Schranke für die Verkipfung der Dimere ermittelt werden. Anschließend werden die gemessenen kohärenten Positionen der obigen Einwände zum Trotz im Rahmen des symmetrischen Dimermodells interpretiert, wobei sich ei-

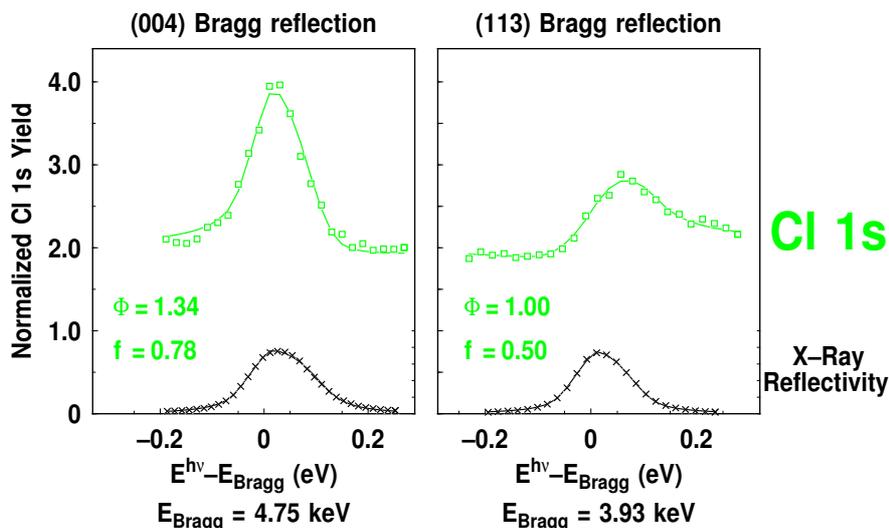


Abbildung 5.4: Reflexionskurven (\times) und Cl $1s$ -Ausbeuten (\square) für XSW-Messungen in (004)- und (113)-Reflexion für eine bei 400°C präparierte Probe. Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Ausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um eine Einheit nach oben verschoben dargestellt.

ne sehr gute Übereinstimmung mit den aus DFT-Rechnungen simulierten Positionen ergibt. Dieser Sachverhalt wird daraufhin zum Anlaß genommen, Defektstrukturen zu untersuchen, welche die kohärenten Positionen im wesentlichen konstant bleiben lassen, aber eine Verringerung der kohärenten Fraktion bewirken.

Der maximale Verkippungswinkel der Dimere kann wie folgt abgeschätzt werden: Unter Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors ergibt sich in einem Zweipositionsmodell ein Unterschied in [001]-Richtung von $\Delta z \approx 0.22 d_{004} \approx 0.29 \text{ \AA}$. Für das Dimermodell bedeutet dies im Rahmen einer einfachen geometrischen Abschätzung, daß der Dimer-Verkippungswinkel α der Dimere kleiner sein muß als

$$\alpha_{\max} = \arcsin(\Delta z / d_{\text{Dimer}}) \approx 6.9^\circ \pm 0.3^\circ,$$

sofern beide Si–Cl-Bindungslängen gleiche Werte aufweisen und die Dimer-Bindungslänge $d_{\text{Dimer}} = 2.43 \text{ \AA}$ [166] beträgt. Eine Berücksichtigung des Debye-Waller-Beitrags resultiert in einer Verminderung der maximal meßbaren kohärenten Fraktion und damit des maximalen Verkippungswinkels. Da keine experimentellen Daten für die mittlere Schwingungsamplitude für Cl/Si(001) in [001]-Richtung bei Raumtemperatur vorliegen, wird der Debye-Waller-Faktor nach [177] abgeschätzt zu 0.95, und für den Dimerwinkel ergibt sich ca. $\alpha_{\max}^{\text{DW}} \approx 6.2^\circ$, also kaum eine Veränderung zum obigen Wert.

Die kohärente Position von $\Phi_{\text{Cl-1s}}^{004} = 1.34$ wird im Vergleich zu den nun folgenden Ergebnissen der DFT-Rechnungen in Abschn. 5.6 interpretiert, da bei Si(001) eine starke vertikale Relaxation der obersten Atomlagen beobachtet wird [122], die die Position der Cl-Atome relativ zu den (004)-Beugungsebenen empfindlich beeinflusst.

sen sollte. Gleiches gilt für die gemessene kohärente Position in [113]-Richtung von $\Phi_{\text{Cl-1s}}^{113} = 1.00$.

5.6 Vergleich mit der Theorie

In diesem Abschnitt werden nun der Reihe nach verschiedene Adsorptionsgeometrien für Cl/Si(001) mit der Methode der Dichtefunktionaltheorie berechnet und im Rahmen einer XSW-Simulation mit den im vorigen Textteil präsentierten experimentellen Werten für die kohärenten Fraktionen und Positionen verglichen. Begonnen wird zunächst mit dem in der Literatur allgemein akzeptierten symmetrischen Dimermodell, bevor die Betrachtung auf verschiedene Typen von Minoritätsplätzen ausgedehnt wird.

5.6.1 Symmetrisches Dimermodell

Die DFT-Rechnungen für das Dimermodell wurden in einer (2×1)-Oberflächeneinheitsmasche und mit einer Supereinheitszelle von 26 Atomen durchgeführt, welche sich aus 2 Cl-Atomen, 10 Monolagen Silizium und 4 Pseudowasserstoffatomen zusammensetzten. Bei der strukturellen Relaxation wurden die beiden untersten Si-Lagen auf ihren Volumenpositionen fixiert, während die übrigen Atome frei beweglich waren. Die Höhe der Vakuumregion wurde auf ca. 13.5 Å, das entspricht 10 atomaren Lagen Si(001), festgelegt. Die Anzahl der \vec{k} -Punkte in der Brillouinzone betrug 14 und die Abschneideenergie wurde auf $E_{\text{cut}} = 20$ Ry festgelegt. Dieser im Vergleich zu den übrigen Rechnungen dieser Arbeit relativ hohe Wert rührt daher, daß die für kleinere Energien wie z. B. 8 Ry optimierten Geometrien immer noch leichte Bewegungen der obersten Si-Lagen aufwiesen, die sich bei einem Substrat von 10 Si-Lagen durch ihre kumulative Wirkung insbesondere in der XSW-Simulation des (004)-Reflexes bemerkbar machte, weil dieser wegen seines geringen Netzebenenabstands von $d_{004} = 1.358$ Å besonders empfindlich auf vertikale Relaxationen ist.

Die resultierende Struktur ist in Abb. 5.5 gezeigt, wobei die Pseudowasserstoffatome und 6 Substratlagen der Übersichtlichkeit halber weggelassen sind. Es ist erkennbar, daß der Dimer im Rahmen der Rechengenauigkeit symmetrisch ist und die berechnete Verkipfung von weniger als 0.05° als numerisches Artefakt anzusehen ist³. Die Dimer-Bindungslänge beträgt $d_{\text{Dimer}} = 2.40$ Å, dies deckt sich mit dem in [166] angegebenen Wert von 2.43 Å. Die Si-Cl-Bindungslänge ergibt sich zu $d_{\text{Si-Cl}} = 2.07$ Å, diese Angabe ist mit dem Resultat aus der gleichen Veröffentlichung nahezu identisch. Der Neigungswinkel der Si-Cl-Bindung relativ zur Vertikalen beträgt 19.41° , damit ist der resultierende Winkel zwischen der Dimerbindung und der Si-Cl-Bindung nahezu gleich dem Tetraederwinkel für eine ideale sp^3 -Hybridisierung. Aus der XSW-

³Vergleicht man alle vorhandenen DFT-Programme, so wird üblicherweise eine Übereinstimmung in Bindungslängen von 0.02 Å bis 0.03 Å und ca. 2° bis 3° für Bindungswinkel wie z. B. dem Cl-Si-Bindungswinkel im symmetrischen Dimermodell beobachtet [178].

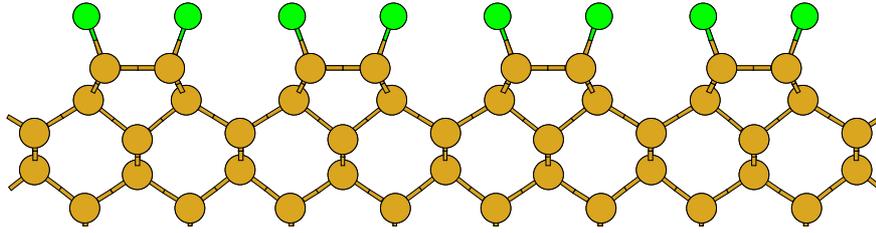


Abbildung 5.5: Ergebnis der DFT-Rechnung für das Dimer-Adsorptionsmodell für Cl/Si(001)-(2×1). Die unteren 5 Si-Lagen und die Pseudowasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Im Rahmen der Rechengenauigkeit ist der Si-Si-Dimer vollkommen symmetrisch.

Simulation ergeben sich in diesem Strukturmodell die kohärenten Positionen und berechneten Fraktionen zu $f^{004} = f^{113} = 1.00$ und $\Phi^{004} = 1.31$ bzw. $\Phi^{113} = 0.10$ (s. Tab. 5.1). Der Nullpunkt des Koordinatensystems in der Berechnung der atomaren kohärenten Positionen wurde durch die auf Volumenkoordinaten fixierten untersten Siliziumlagen definiert.

	f^{004}	Φ^{004}	f^{113}	Φ^{113}
Messung	0.78	1.34	0.50	1.00
DFT I	1.00	1.31	1.00	1.10
DFT II	1.00	1.21	1.00	1.03

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der XSW-Meßergebnisse und der Simulation aus den mit DFT berechneten Strukturmodellen für den Dimer-Adsorptionsplatz. In der XSW-Simulation wurde der Einfluß der Debye-Waller-Korrektur vernachlässigt. Die DFT-Rechnung I wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, die Rechnung II stammt von M. Çakmak unter Verwendung anderer Pseudopotentiale.

Bemerkenswert ist, daß die kohärente Position Φ^{004} mit einer Genauigkeit von 0.03 durch das Modell reproduziert wird, dies entspricht einer Abweichung im Realraum von ca. 0.04 Å, was als hervorragend zu bewerten ist, zumal wenn man hierbei eine Gesamtdistanz von ca. 15 Å vom Cl-Atom bis zur untersten Substratlage zugrunde legt. Die Differenz in [113]-Richtung beträgt dagegen $\Delta\Phi^{113} = 0.10$, also ungefähr 0.16 Å. Diese Abweichung wird in der folgenden Diskussion als noch tolerabel angenommen. Wie die im folgenden präsentierten Rechnungen zu Minoritätsplätzen zeigen werden, ist die Abweichung um +0.1 in der kohärenten (113)-Position offenbar ein systematischer Fehler der Rechnung. Dies liegt möglicherweise an der Wahl der Pseudopotentiale (insbesondere für Silizium): In einer analogen DFT-Rechnung für die Cl/Si(001)-(2×1)-Rekonstruktion mit 8 Siliziumsubstratlagen von M. Çakmak unter Verwendung von BHS-Pseudopotentialen [87] in ihrer ursprünglichen Form ergibt sich eine relaxierte Struktur mit symmetrischem Dimer, aus deren XSW-Simulation atomare kohärente Positionen von $\Phi_{\text{BHS}}^{004} = 1.21$ und $\Phi_{\text{BHS}}^{113} = 1.03$ resultieren. Insgesamt folgt daraus eine Abweichung für den (004)-Reflex von 0.13 und entsprechend für den (113)-Reflex von 0.03, wodurch sich die Differenzen in der [004]- und [113]-Koordinate zu 0.18 Å bzw. 0.05 Å berechnen lassen. Insofern kann dieses gemessen an der Anzahl der Atome einfachste Modell zugleich als Maßstab für die erreichbare

Genauigkeit in der Übereinstimmung von XSW-Daten und mit DFT berechneten und berechenbaren Strukturen dienen.

Bei der Analyse der Ergebnisse der DFT-Rechnungen fällt auf, daß die Relaxation der modellierten Substratlagen erheblich von der Wahl des Pseudopotentials für die Cl-Atome und der Abschneideenergie abhängt. Interessanterweise zeigte sich dabei ein signifikanter Trend: Je geringer die gewählte Abschneideenergie ist, desto geringer fallen die (kompressiven) Relaxationseffekte aus. Dieses Verhalten äußert sich beispielsweise in einer Änderung der kohärenten Positionen um $\Delta\Phi^{004} = -0.08$ bei Erhöhung der Abschneideenergie von 8 Ry auf 20 Ry. Der Rechenaufwand wächst bei einer solchen Anforderung an die Genauigkeit immens an, daher ist dieses Ergebnis für die Bewertung der folgenden Rechnungen auch für die anderen Substrate in den sich anschließenden Kapiteln von großer Bedeutung. Während für relativ kleine Einheitszellen wie die soeben diskutierte (2×1)-Masche diese Erhöhung der Genauigkeit der DFT-Rechnung in punkto Rechenaufwand noch tolerabel und machbar ist, muß bei wesentlich größeren Einheitszellen dieser Schritt entfallen. Dies bedeutet in bezug auf die XSW-Simulationen, daß eine etwas verminderte Genauigkeit zu erwarten ist. Allerdings sind bei so großen Einheitszellen wie der (4×4)-Einheitszelle für Cl/Si(111) (s. Kap. 7) zur Begrenzung der Anzahl der Atome die Substratlagen sowie so verringert, so daß zur Überprüfung dieses Relaxationseffekts neben der größeren „Kugel“ im \vec{k} -Raum zusätzlich noch mehr Atome berücksichtigt werden müßten. Um auch bei derartigen Einheitszellen Relaxationskorrekturen vornehmen zu können, ist es ein praktikables Verfahren, diesen Effekt für kleinere Einheitszellen zu berechnen und für eine Abschätzung der Änderung der entsprechenden kohärenten Positionen der Atome in der großen Einheitszelle zu benutzen. Nichtsdestotrotz wird aus dem Vergleich der DFT-Ergebnisse für den Dimerplatz mit den XSW-Resultaten deutlich, daß durch die Berücksichtigung von 8 Monolagen an „beweglichen“ Siliziumatomen die Relaxation in Oberflächennähe sehr gut erfaßt wird.

Nach diesem Exkurs rückt nun wieder das Ergebnis der XSW-Simulation für das Dimermodell und seine Bewertung in den Fokus. Aufgrund der Symmetrie des Modells sind die Cl-Atome im Sinne der XSW-Simulation äquivalent und es ergibt sich somit eine maximale kohärente Fraktion von $f^{113} = 1.00$ unter Voraussetzung perfekter Ordnung. Während also insgesamt betrachtet die kohärenten Positionen sehr gut wiedergegeben werden, sind die gemessenen kohärenten Fraktionen jedoch insbesondere für den (113)-Reflex niedriger als erwartet. Eine Verbesserung der Wiedergabe der experimentellen Meßdaten durch die Simulation ist im Prinzip nur auf zwei Weisen möglich: Einerseits könnte man versucht sein, das Dimermodell in seiner symmetrischen Form aufzugeben und eine asymmetrische Bindungskonfiguration für die Dimere zu postulieren oder eine vollkommen neue Adsorptionsgeometrie vorzuschlagen. Dies wäre jedoch konträr zu der inzwischen großen Fülle an Meß- und theoretischen Ergebnissen zum System Cl/Si(111)-(2×1), so daß die Richtigkeit dieses Weges sehr fraglich erscheint. Andererseits ist eine plausiblere Form zur Erweiterung der Simulation die Berücksichtigung einer *Unordnung* auf der Oberfläche, d. h. eine Inbetrachtung der Existenz von Minoritätsplätzen an lokalen Defekten oder auch

Stufenkanten, wie sie auf realen Oberflächen sehr häufig zu finden sind. Da zudem bei den vorliegenden XSW-Untersuchungen ein Substrat mit 4° Fehlschnitt verwendet wurde, sind Stufen in hoher Dichte vorhanden und es wird zunächst mit deren Struktur begonnen.

5.6.2 Stufenkanten

Abb. 5.6 zeigt zwei mögliche Modelle einer Bilagen-Stufe, wie sie auf einem derart fehlgeneigten Substrat ca. alle 10 Oberflächeneinheitenmaschen vorkommen könnte. In der Literatur sind diese Stufenkanten unter der Bezeichnung D_B für B-orientierte Doppellagenstufe bekannt, welche auf *Chadi* [176] zurückgeht⁴.

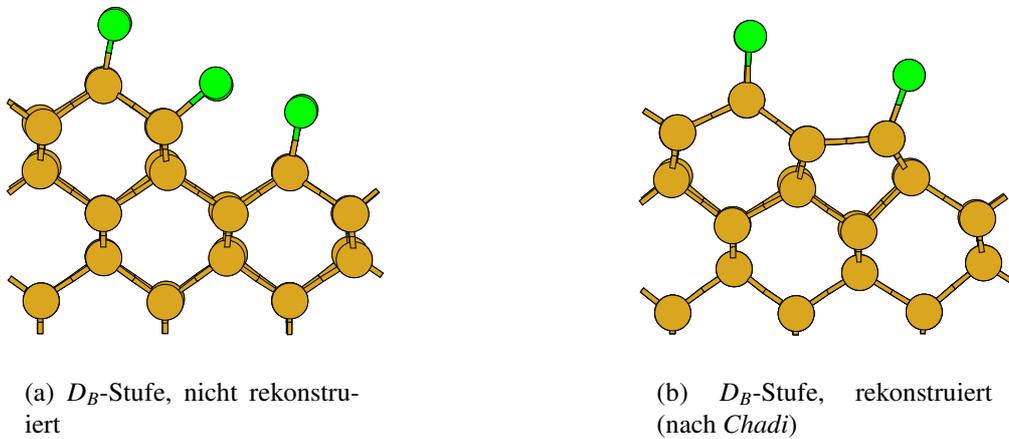


Abbildung 5.6: Mögliche Stufenkantenstrukturen für vizinale Si(001)-Oberflächen mit Doppellagenstufen in $[110]$ - oder $[1\bar{1}0]$ -Richtung. (a) Cl-Stufenplatz analog zum System Cl/Si(111). (b) rekonstruierte Stufenkante nach *Chadi* [176].

Der in Abb. 5.6(a) skizzierte Cl-Adsorptionsplatz entspricht in dieser Konfiguration dem T_1 -Platz (*on top*-Platz) des Systems Cl/Si(111) bzw. dem (111)-artigen Adsorptionsplatz für Cl/Si(113)⁵. Als Näherungswert können für die XSW-Simulation Ergebnisse einer DFT-Rechnung für die $p(2\times 1)$ -Rekonstruktion des Systems Cl/Si(113) (s. Abschn. 6.6) verwendet werden, welche die jeweiligen kohärenten Positionen $\Phi_{DB1}^{004} = 0.96$ und $\Phi_{DB1}^{113} = 1.00$ ergeben. Hierbei wurden die zuvor diskutierten Relaxationseffekte vernachlässigt. Damit resultieren aus dem Mischungsverhältnis von ca. 10 : 1 zwischen Dimerplatz und Stufenplatz simulierte kohärente Positionen und Fraktionen für den (004)- und (113)-Reflex von $\Phi_{d-step1}^{004} = 1.30$ und $f_{d-step1}^{004} = 0.86$ sowie $\Phi_{d-step1}^{113} = 0.09$ und $f_{d-step1}^{113} = 0.98$. Allgemein ist nämlich das Ergebnis der

⁴In den theoretischen Arbeiten von *Chadi* geht es allerdings nur um die Stufenkanten der reinen Si(001)-Oberfläche ohne Adsorbat.

⁵vgl. hierzu auch Abschn. 7.1 für die *on top*-Konfiguration und Abschn. 6.1 bzw. 6.6 für eine Darstellung der Si(113)-Fläche.

XSW-Analyse für ein gemessenes Signal X mathematisch darstellbar als gewichtete Überlagerung der Einzelbeiträge der beteiligten Plätze:

$$f_X^{\text{hkl}} \exp(2\pi i \Phi_X^{\text{hkl}}) = \sum_{j=1}^N \kappa_j D_j^{\text{hkl}} \exp(2\pi i \Phi_j^{\text{hkl}}) \quad \text{mit} \quad \sum_{j=1}^N \kappa_j \stackrel{!}{=} 1, \quad (5.1)$$

Hierbei liegen N Orte der Anregung mit den jeweiligen normierten Gewichtsparametern κ_j vor und, wie in Abschn. 2.3 eingeführt, bezeichnet D_j^{hkl} den adsorptionsplatzspezifischen Debye-Waller-Faktor. Diese Beziehung gilt für alle gemessenen Reflexe (hkl), so daß daraus für den (004)-Reflex und den (113)-Reflex unabhängig voneinander ein optimales Mischungsverhältnis der Beiträge vom symmetrischen Dimerplatz und von der Defektstruktur berechnet werden kann⁶. Durch eine gemeinsame Anpassung unter Nutzung eines *least-square*-Verfahrens kann das optimale Mischungstupel (κ_j) bestimmt werden.

Durch Beimischung dieses Minoritätsplatzes verringert sich also die kohärente Fraktion in [004]-Richtung bei quasi gleichbleibender Position um etwa 14%, während sich in [113]-Richtung kaum eine Veränderung zeigt. Unter der Annahme einer relativen Bedeckung der Cl-Minoritätsplätze, die mit der Stufendichte skaliert, zeigt diese Analyse damit die Existenz einer oberen Schranke für die meßbare kohärente Fraktion von $f_{\text{max}}^{004} = 0.86$. Dadurch wird auch die in Abschn. 5.5 präsentierte Abschätzung für den maximalen Dimer-Verkippungswinkel auf $\alpha_{\text{max}} \lesssim 4.4^\circ$ korrigiert.

Für die in Abb. 5.6(b) dargestellte Stufenkante kann ihrerseits eine Anleihe bei der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion für Cl/Si(113) gemacht werden, da diese Atomkonfiguration lokal gleich ist mit dem Adatomplatz⁷. Aus der dortigen DFT-Rechnung ergeben sich atomare kohärente Positionen von $\Phi_{\text{DB2}}^{004} = 0.46$ und $\Phi_{\text{DB2}}^{113} = 0.88$, ebenfalls nicht relaxationskorrigiert. Eine analoge Auswertung gemäß Gl. (5.1) zur obigen für diesen Stufenkantentyp mit dem Mischungsverhältnis⁸ von 1:9 ergeben sich die berechneten kohärenten Positionen und Fraktionen zu $\Phi_{\text{step2}}^{004} = 0.32$ und $f_{\text{step2}}^{004} = 0.96$ bzw. $\Phi_{\text{step2}}^{113} = 0.08$ und $f_{\text{step2}}^{113} = 0.92$, d. h. die kohärente Fraktion in [004]-Richtung wird nicht so stark gesenkt zuvor, dafür ist die (113)-Fraktion etwas niedrigerer als im anderen Fall. In bezug auf den Dimerverkippungswinkel resultiert aus diesen Simulationsdaten eine obere Schranke von $\alpha_{\text{max}} \lesssim 6.4^\circ$, also kaum verändert zum Ausgangswert.

Anhand der vorliegenden XSW-Daten ist keine definitive Entscheidung möglich, welche Stufenkantengeometrie präferentiell auftreten wird. Eine bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten insbesondere hinsichtlich der späteren Beimischung anderer Minoritätsplätze liefert jedoch die rekonstruierte D_B -Stufenkante aus Abb. 5.6(b). In [176] wird eine geringere Gesamtenergie für die rekonstruierte Stufen-

⁶Eine konsistente Lösung liegt aber nur dann vor, wenn beide Mischungsverhältnisse ungefähr gleich groß sind.

⁷vgl. dazu Abschn. 6.6

⁸Bei dieser Stufenkante muß berücksichtigt werden, daß im Mittel ein Oberflächendimerplatz durch den Stufenplatz an der rekonstruierten Stufenkante eingenommen wird, so nur noch 9 freie Plätze zur Verfügung stehen.

kante aus Abb. 5.6(b) für die reine Si(001)-Oberfläche angegeben, jedoch keine Aussage über die Wechselwirkung mit Adsorbaten getroffen. In einer Untersuchung zur winkelaufgelösten elektronenstimulierten Desorption (ESDIAD) leiten die Autoren aus der Cl^+ -Ionenwinkelverteilung einen Wert für den Inklinationswinkel der Si-Cl-Bindung des Stufenplatzes ab, der qualitativ mit der rekonstruierten D_B -Stufenkante verträglich ist [147]. Daher wird im folgenden bei der Beimischung weiterer Minoritätsplätze von dieser Geometrie ausgegangen.

5.6.3 Rotationsdomänen

Ein weiterer Defekt, der berücksichtigt werden muß, ist die Existenz von Dimeren, die um 90° rotiert sind. Evidenzen hierfür finden sich auch im LEED-Bild (Abb. 5.3), da in diesem zusätzlich zu den für eine 4° fehlgeschliffene Si(001)-Oberfläche erwarteten (2×1) -Reflexen auch (1×2) -artige Reflexe auftauchen, die auf Rotationsdomänen schließen lassen. Bei der ideal orientierten Si(001)-Oberfläche entstehen diese durch Terrassen, die durch Einzelstufen getrennt sind und damit um 90° zueinander gedrehte Einheitsmaschen aufweisen. Zwar ist die Ausbildung von Einfachstufen bei Fehlschnitten von 4° und höher deutlich unterdrückt, aber das LEED-Bild belegt eindeutig deren Existenz. Die Interpretation des Auftretens lokaler Einfachstufen kann auch im Rahmen der sekundären Oberflächenaufrauung (s. Abschn. 5.2) geschehen, die bei der hier verwendeten Präparation mit Bedampfung bei einer Substrattemperatur von 400°C energetisch begünstigt ist und zur Ausbildung von SV-Ketten aus Cl-terminierten Dimeren mit um 90° verdrehter Orientierung führt.

Für die Erklärung der XSW-Meßdaten bedeutet dieses Auftreten von fehlorientierten Dimeren, daß bei der Simulation deren atomare kohärente Positionen mit einem bestimmten Anteil einbezogen werden müssen. Näherungsweise kann für diese Defektdimere eine lokal identische Geometrie wie im symmetrischen Dimermodell für den Majoritätsplatz angenommen werden. Damit bleibt die kohärente Position dieser Cl-Adsorptionsplätze mit $\Phi_{90^\circ}^{004} = 1.31$ erhalten, während in $[113]$ -Richtung aus der Rotation eine Position von $\Phi_{90^\circ}^{113} = 0.84$ resultiert. Insgesamt bewirkt damit eine Beimischung dieser Defektdimere eine Verringerung der simulierten kohärenten Fraktion f_{calc}^{113} bei gleichzeitiger Verschiebung der Position Φ_{calc}^{113} in Richtung des Meßwerts von 1.00: Aus der alleinigen Anpassung der (113) -Meßwerte ergibt sich ein optimales Mischungsverhältnis von ca. 62% Dimeren ohne Fehlorientierung und 38% mit Verdrehung um 90° , welches eine simulierte Fraktion von 0.71 bei einer Position von 0.99 ergibt, wenn als Ausgangspunkt die bei der Diskussion des Beitrags der Stufenplätze berechnete kohärente Fraktion und Position zugrunde gelegt werden. Läge tatsächlich ein solches Mischungsverhältnis vor, so müßten deutlich mehr (1×2) -Reflexe im Beugungsbild erkennbar sein, wie sie für nur wenig fehlgeneigte Oberflächen beobachtet werden. Insofern bleibt festzuhalten, daß diese Defektdimere durchaus eine Rolle spielen können und ihre Berücksichtigung eine verringerte Differenz zwischen simulierten und experimentellen kohärenten Positionen bzw. Fraktionen bewirkt, ihre Präsenz allein jedoch nicht die Ergebnisse der XSW-Messung vollständig erklären können. Da-

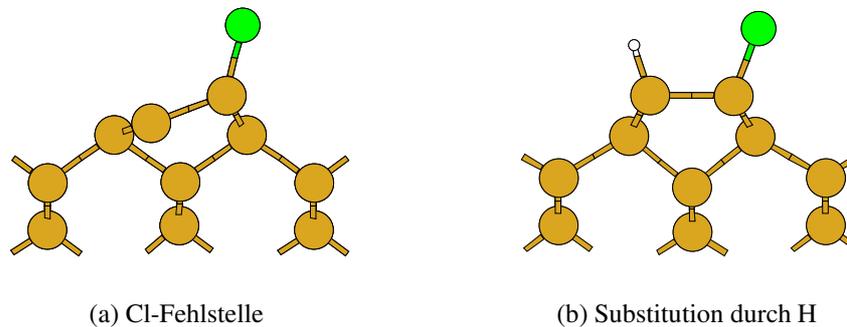


Abbildung 5.7: Mögliche Defekte bei der Adsorption von Chlor im Dimermodell für Si(001)-(2×1). Gezeigt ist jeweils die relaxierte Struktur.

her müssen noch weitere Defektplätze in die Simulation einbezogen werden.

Im Rest dieses Abschnitts werden nun zwei prinzipielle Typen von Fehlstellen mit DFT berechnet und im Rahmen der XSW-Simulation auf ihre Eignung zur Erklärung der Meßwerte überprüft. Systematisch lassen sich diese Typen von Defekten anhand der Anzahl an Cl-Atomen in der Einheitszelle gliedern.

5.6.4 Defektdimere mit Cl-Fehlstellen

Zunächst wurden die DFT-Rechnungen auf modifizierte Dimer-Adsorptionsplätze ausgeweitet. Denkbar sind hierbei zunächst Defekte am Dimer selbst, also z. B. das Fehlen eines Cl-Bindungspartners, so daß eine offene Bindung (*dangling bond*) verbleibt, oder die Substitution eines Cl-Atoms durch ein Wasserstoffatom, welches möglicherweise aus dem Restgas in der Vakuumkammer adsorbiert ist. Diese beiden Fälle sind in Abb. 5.7 visualisiert. DFT-Rechnungen zeigen, daß nur aus der in Abb. 5.7(a) gezeigten Konfiguration Cl-Plätze resultieren, die sich wesentlich von der Cl-Position im symmetrischen Dimermodell unterscheiden. Die zugehörigen atomaren kohärenten Positionen sind $\Phi_{db}^{004} = 0.55$ und $\Phi_{db}^{113} = 0.28$ und der Dimer wird deutlich asymmetrisch mit einem Verkippungswinkel von 20.4° . Die Dimer-Bindungslänge bleibt dabei im Vergleich zum asymmetrischen Dimermodell der reinen Oberfläche mit 2.31 \AA nahezu konstant. Dagegen verkürzt sich insbesondere die Bindung des Si-db-Dimeratoms zum Nachbar-Siliziumatom auf 2.21 \AA .

Damit kann auch letzteres Modell, das die Cl-Adsorption auf einem asymmetrischen Dimer beinhaltet, die verminderte Fraktion und die verschobene Position in [113]-Richtung nicht erklären. Aus der Mischung des symmetrischen Dimermodells und der einseitigen Cl-Terminierung eines asymmetrischen Dimers gemäß dem oben beschriebenen Minimierungsverfahren zur Modellierung der XSW-Meßwerte resultiert eine *negative* Beimischung⁹ des Defektplatzes, so daß dieser Platz zumindest

⁹Im verwendeten Fitprogramm werden die Parameter nicht auf den physikalisch sinnvollen Wertebereich eingeschränkt, um Randwertprobleme zu vermeiden, womit nach der Anpassung eine Plausibi-

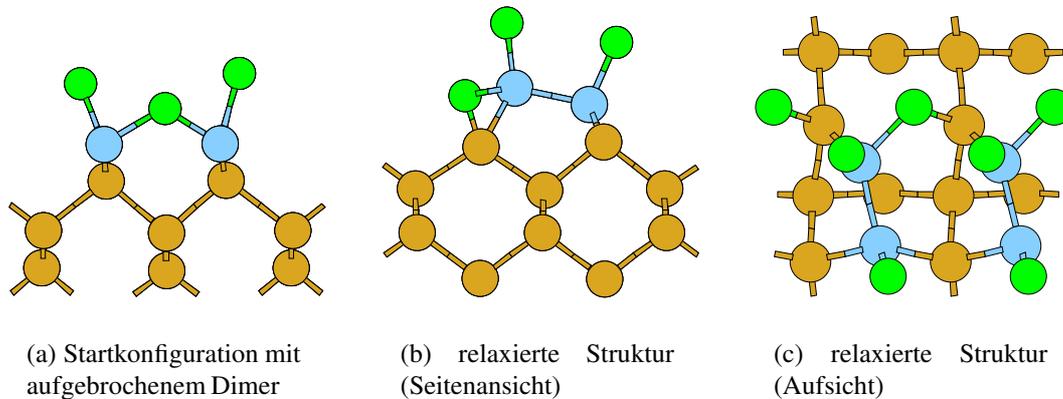


Abbildung 5.8: Start- und Endkonfigurationen für die Simulation der Adsorption eines zusätzlichen Cl-Atoms auf der lokal gesättigten Oberfläche. Als Startgeometrie wurde ein Brückenplatz wie in (a) gewählt. Aus den Geometrien in (b) und (c) folgt, daß die Startkonfiguration nicht stabil ist und stattdessen Si-Atome aus der zweiten Lage chemische Bindungen mit dem Cl-Atom eingehen. Die Si-Dimeratome sind hellblau koloriert.

bei den hier besprochenen Probenpräparationen keine Rolle spielt. Für die erzielten Bedeckungen von ca. $1 \text{ ML}_{\text{Si}(001)}$, also nahe der Sättigung, ist ohnehin die Präsenz von offenen Bindungen auf der Oberfläche sehr unwahrscheinlich, zumal energetisch eine Cl-Konfiguration wie im symmetrischen Dimermodell günstiger ist als zwei einseitig terminierte asymmetrische Dimere mit jeweils einer offenen Bindung [165].

Die andere Adsorptionsgeometrie mit Wasserstoff-Terminierung eines Si-Dimeratoms neben dem Cl-Dimerplatz (s. Abb. 5.7(b)) kann auf realen Oberflächen durchaus vorliegen, da ihre atomaren kohärenten Positionen mit $\Phi_{\text{H}}^{004} = 0.19$ bzw. $\Phi_{\text{H}}^{113} = 0.03$ gut mit den Meßdaten bzw. dem Dimermodell verträglich sind; anhand ihrer Existenz kann aber nicht die beobachtete Reduktion in beiden kohärenten Fraktionen – und insbesondere in der kohärenten Fraktion in [113]-Richtung – erklärt werden.

5.6.5 Lokaler Cl-Überschuß

Der umgekehrte Fall zu Fehlstellen – wie oben bereits diskutiert – ist die Präsenz von zusätzlichen Cl-Atomen in der Einheitsmasche, die sich in einer lokal erhöhten Cl-Dichte äußert. Eine umfangreiche Übersicht über mögliche Adsorptionsvorgänge für Cl/Si(001) findet sich in [165], hier sollen nur einige mögliche Konfigurationen herausgegriffen und überprüft werden.

Ein möglicher Ansatzpunkt ist die Berücksichtigung eines zusätzlichen Cl-Atoms, welches die Si-Si-Dimerbindung attackiert und aufbricht, so daß sich ein *Brückenplatz* (*bridge site*) herausbildet, wie er in Abb. 5.8(a) dargestellt ist. Dieser Platz könnte z. B. dann eingenommen werden, wenn ein Cl_2 -Molekül aus der Gasphase bei der Adsorption dissoziiert und dabei das freiwerdende Cl-Atom zu einem anderen Teil der Ober-

litätsüberprüfung der Fitergebnisse unerlässlich ist.

fläche diffundiert [165]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Rechnung zeigt jedoch, daß diese Konfiguration ohne das zweite Cl-Atom nicht mehr stabil ist und eine starke Relaxation der Oberfläche eintritt, bei der sich der Dimer mit einer Bindungslänge von $d_{\text{Dimer}} = 2.41 \text{ \AA}$ reformiert. Das überzählige Cl-Atom bindet hierbei an ein Si-Atom aus der zweiten Monolage *und* ein Dimeratom, wie in den Abb. 5.8(b) und 5.8(c) skizziert ist. Die entstehenden Bindungslängen der Cl-Dimeratome betragen $d_{\text{Si-Cl}(1)} = 2.10 \text{ \AA}$ und $d_{\text{Si-Cl}(2)} = 2.06 \text{ \AA}$, während das zusätzliche Cl-Atom Bindungslängen von $d_{\text{Cl-Si-Dimer}} = 2.13 \text{ \AA}$ und $d_{\text{Cl-Si-2nd-layer}} = 2.13 \text{ \AA}$ zum Si-Dimeratom bzw. zum Siliziumatom aus der zweiten Lage aufweist. Daß dies offenbar echte chemische Bindungen sind, wird durch einen Vergleich mit der Summe der empirischen kovalenten Radien [179] für Chlor (0.99 \AA) und Silizium (1.11 \AA) deutlich, die 2.10 \AA ergibt. Insgesamt bewirkt der Einbau des Cl-Atoms eine Absenkung der Gesamtenergie von ca. 2 eV und führt geometrisch zu einer Bildung eines asymmetrischen Dimers, dessen Bindungslänge im Rahmen der Rechengenauigkeit gleich bleibt. Chemisch bewirkt diese Umordnung die Bildung von SiCl_2 -Gruppen zusätzlich zu den in der Majorität vorliegenden Monochloridspezies. In der folgenden Diskussion wird diese Art von Defekten mit dem Typ I bezeichnet.

In der XSW-Simulation einer derartigen (2×1) -Einheitszelle ergibt sich in $[004]$ -Richtung eine kohärente Fraktion von $f_{\text{Typ-I}}^{004} = 0.23$ bei einer zugehörigen Position von $\Phi_{\text{Typ-I}}^{004} = 0.35$, d. h. die kohärente Position bleibt im Vergleich zum symmetrischen Dimermodell quasi unangetastet, während die Fraktion drastisch vermindert ist. Für den (113) -Reflex, dessen Analyse Werte von $f_{\text{Typ-I}}^{113} = 0.43$ und $\Phi_{\text{Typ-I}}^{113} = 0.28$ liefert, vergrößert sich die Abweichung zur experimentell ermittelten Position bei gleichzeitiger Verringerung der kohärenten Fraktion.

Führt man die Auswertung für die Beimischung der Defektstruktur vom Typ I allein unter Berücksichtigung des (004) -Reflexes durch, so ergibt sich der Mischungsanteil dieser Typ-I-Defekte zu $\kappa_{\text{Typ-I}} = 17\%$ und derjenige der symmetrischen Dimere folglich zu 83% . Unter der Annahme einer idealen Bedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(001)}$ für das symmetrische Dimermodell entspricht dies einer Bedeckungserhöhung von 8.5% , d. h. die Cl-Bedeckung ändert sich im Rahmen der bei Bedeckungsbestimmungen üblichen Genauigkeit von ungefähr $\pm 0.1 \text{ ML}_{\text{Si}(001)}$ nicht. Eine analoge Auswertung für den (113) -Reflex schlägt dagegen aufgrund der deutlich veränderten kohärenten Position fehl. Somit legt jener Umstand die Interpretation nahe, daß zur Erklärung der gemessenen kohärenten Fraktion f^{113} und Position Φ^{113} weitere Konfigurationen hinzugenommen werden müssen, falls dieser Platz Berücksichtigung finden soll. Damit kann diese Adsorptionsgeometrie nur vereinzelt auf der Oberfläche vorliegen.

In einer realistischeren Simulation für eine integrale Bedeckung von ca. einer Monolage muß berücksichtigt werden, daß die zusätzlichen SiCl_2 -Spezies relativ weit voneinander entfernt sind und ihre Wechselwirkung miteinander durch dazwischen liegende Majoritätskonfigurationen drastisch reduziert wird. Zu diesem Zweck ist in einer weiteren DFT-Rechnung eine (2×2) -Einheitsmasche mit einer im Vergleich zum vorigen Modell reduzierten mittleren Bedeckung von 1.25 Monolagen gewählt worden.

Hierbei wurde die Anzahl der \vec{k} -Punkte auf 4 und die Abschneideenergie auf 12 Ry begrenzt und ebenso die Anzahl der Substratlagen auf insgesamt 6 Monolagen, so daß daraus insgesamt eine Struktur von 37 Atomen in der (2×2)-Einheitszelle resultierte. In Abb. 5.9 ist eine solche in einer (2×2)-Einheitsmasche relaxierte Konfiguration gezeigt, die in der folgenden Diskussion als lokaler Defekt vom Typ II bezeichnet wird.

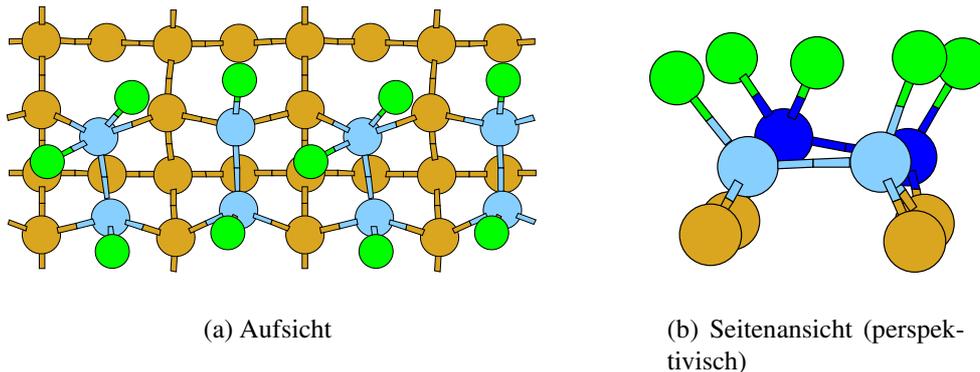


Abbildung 5.9: Relaxierte Struktur für die lokale SiCl₂-Adsorption in einer (2×2)-Einheitsmasche (Typ II). Die Dimeratome sind blau koloriert. Der Übersichtlichkeit halber sind in (a) nur die obersten 4 und in (b) nur die obersten zwei Siliziumlagen gezeigt.

Aus der Rechnung ergeben sich die folgenden Strukturparameter: Die Dimerlänge desjenigen Si-Dimers, an den nur zwei Cl-Atome gebunden sind, beträgt 2.43 Å und ist nur wenig länger als diejenige der idealen Dimerbindungslänge im symmetrischen Modell. Die Si–Cl-Bindungslängen bleiben ebenfalls mit 2.08 Å und 2.10 Å nahezu konstant. Interessanterweise werden auch die Dimerlänge und die Längen zweier Si–Cl-Bindungen bei Adsorption dreier Cl-Atome mit 2.41 Å bzw. 2.08 Å und 2.10 Å kaum beeinflusst, während eine mit 2.24 Å merklich gedehnt ist, was aber nur einer relativen Abweichung zu der Summe der kovalenten Radien von ca. 6.7% entspricht.

Ihre für die XSW-Simulation entscheidenden Eigenschaften sind in Abb. 5.9(b) qualitativ gut zu erkennen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die obersten beiden Siliziumlagen gezeigt und die Dimere sind verschiedenfarbig gekennzeichnet. Auffällig ist die leichte, entgegengesetzte Verkipfung (*buckling*) der beiden Dimere, die jedoch die mittlere [004]-Koordinate nicht wesentlich beeinflusst und nur die Fraktion reduziert. Quantitativ ergibt sich in der XSW-Simulation für eine derartige Einheitszelle eine kohärente Position von $\Phi_{\text{Typ-II}}^{004} = 0.27$ mit einer zugehörigen Fraktion von $f_{\text{Typ-II}}^{004} = 0.71$. Die (113)-Analyse hingegen resultiert aufgrund der Rotation und der Verkipfung der Atome in einer drastisch reduzierten Fraktion von $f_{\text{Typ-II}}^{113} = 0.29$ bei einer Position von $\Phi_{\text{Typ-II}}^{113} = 0.06$, welche sich kaum von derjenigen des symmetrischen Dimermodells unterscheidet. Anzumerken ist für die (113)-Simulation, daß hierbei wie schon im vorigen Modell eine Symmetrisierung durchgeführt werden muß, da diese modifizierte Einheitszelle auch in 180° verdrehter Orientierung vorliegen

kann¹⁰. Eine Berechnung des optimalen Mischungsverhältnisses zwischen der Typ-II-Defektstruktur und dem symmetrischen Dimermodell für den (004)-Reflex resultiert in einem Beitrag von 37% für die Typ-II-Konfiguration, aus dem sich eine integrale Bedeckung von ca. 1.09 $\text{ML}_{\text{Si}(001)}$ ableiten läßt. Dieser Wert liegt im Rahmen der Genauigkeit von ca. $\pm 0.2 \text{ML}_{\text{Si}(001)}$ bei der Bedeckungsbestimmung (s. Abschn. 4.5). Die berechnete Position und Fraktion beträgt $\Phi^{004} = 0.30$ bzw. $f^{004} = 0.89$. Die Simulation des (113)-Reflexes liefert unter der Annahme des gleichen Bedeckungsverhältnisses eine kohärente Position von $\Phi^{113} = 0.08$ bei einer zugehörigen Fraktion von $f^{113} = 0.73$. Das Verhältnis der relativen Bedeckungen von Dichloriden zu Monochloriden beträgt in dieser Abschätzung zirka 18%. Damit führt auch dieses Modell durch eine Beimischung zum symmetrischen Dimermodell zu einer Verringerung der kohärenten Fraktionen bei etwa gleichbleibenden Positionen. Da i. a. eine statistische Verteilung derartiger Defektstrukturen auf der Oberfläche vorliegt, bleibt auch die mittlere (2×1)-Periodizität erhalten.

Adsorptionsplatz/Struktur	f^{004}	Φ^{004}	f^{113}	Φ^{113}
symmetrischer Dimer	1.00	0.31	1.00	0.10
<i>D_B-Stufe (nicht rek.)</i>	1.00	0.96	1.00	0.00
<i>D_B-Stufe (rekonstr.)</i>	1.00	0.46	1.00	0.88
<i>symmetrischer Dimer (90°)</i>	1.00	0.31	1.00	0.84
Dimer mit Fehlstelle (db)	1.00	0.55	1.00	0.28
Dimer mit Fehlstelle (H)	1.00	0.19	1.00	0.03
SiCl ₂ Typ I (2×1)	0.23	0.35	0.43	0.28
<i>SiCl₂ Typ II (2×2)</i>	0.89	0.30	0.73	0.08

Tabelle 5.2: Übersicht über die Ergebnisse der XSW-Simulationen der mit DFT berechneten Stufenkantenstrukturen. Beim symmetrischen Dimermodell sind die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse angegeben. Die aufgrund der XSW-Analyse favorisierten Modelle für die Minoritätsplätze, welche insbesondere bei der Modellierung der gemessenen kohärenten Fraktionen eine Rolle spielen, sind kursiv hervorgehoben.

Anhand der vorgestellten Modelle für Minoritätsplätze – für eine Übersicht über die berechneten Modelle siehe Tab. 5.2 – an Defekten auf der Oberfläche wird klar, daß eine Vielzahl von Defekten eine Rolle spielen kann, die sich in einer Reduktion der kohärenten Fraktion niederschlagen, ohne die gemessenen Positionen deutlich zu verändern, so daß sie trotz dieser Beimischungen charakteristisch für das symmetrische Dimermodell bleiben. Eine präzise Angabe der jeweiligen Anteile der betrachteten Defektstrukturen ist wegen der Unterbestimmtheit des Systems nicht möglich. Eine weitere Quelle für geringere Fraktionen ist auch der bisher vernachlässigte Debye-Waller-Faktor, der gerade für höher indizierte Reflexe besonders deutlich zum Tragen kommt [177].

¹⁰Eine Inbetrachtung von um 90° rotierten Zellen mit derartigen SiCl₂-Defektstrukturen kann aufgrund des relativ geringen Anteils an Rotationsdomänen vernachlässigt werden.

Falls auf der Oberfläche, wie bis hierhin angenommen, sowohl Mono- als auch Dichloride existent sind, so ist zu erwarten, daß sich diese durch Photoelektronenspektroskopie nachweisen lassen. Diese Untersuchung wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

5.7 Photoelektronenspektroskopie

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, gibt es Grund zur Annahme, daß neben den üblichen Monochloriden im Dimermodell auch Dichloridspezies auf der Oberfläche adsorbiert sind. Liegen diese in dem im vorigen Textteil abgeschätzten Verhältnis von ungefähr 0.18 vor, so müßten diese aufgrund der dabei induzierten chemischen Verschiebung der Si $2p$ -Niveaus der Bindungspartner von ca. 0.9 eV pro Cl-Atom [69] in Photoemissionsexperimenten nachweisbar sein. Leider liegen keine XPS-Daten für eine bei 400°C präparierte Probe vor, sondern nur für Systeme, die bei Raumtemperatur bedampft und anschließend bei 400°C ausgeheilt worden sind. Welchen Einfluß dieser Unterschied in der Präparation genau auf die mögliche Verteilung von Mono-, Di- und eventuellen Trichloriden auf der Oberfläche hat, ist aus der bestehenden Literatur nicht bekannt. ESD-Untersuchungen zeigen aber, daß die meisten Minoritätsplätze, die nach Aufdampfen bei tiefen Temperaturen entstanden sind, bei der hier gewählten Ausheiltemperatur nicht mehr nachgewiesen werden konnten [141]. Insofern sollten sich die beiden Präparationen qualitativ nicht diametral unterscheiden, quantitativ hingegen können verschiedene Bedeckungsverhältnisse der SiCl_x -Spezies vorliegen.

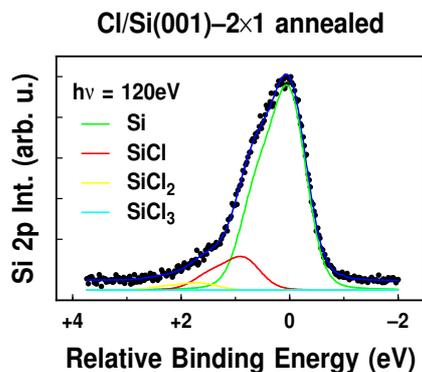


Abbildung 5.10: Si $2p$ -Spektrum einer bei Raumtemperatur bedampften und bei 400°C ausgeheilten Probe Cl/Si(001)-(2×1) nach Untergrundabzug. Neben den Datenpunkten (○) und dem Voigt-Profil sind auch die Einzelbeiträge der chemischen Komponenten zum Gesamtsignal gezeigt.

In Abb. 5.10 ist ein Rumpfniveauspektrum mit dem zugehörigen gefitteten Voigt-Profil (für eine Erklärung s. Abschn. 2.7) präsentiert, welches bei einer Photonenenergie von $h\nu = 120$ eV aufgenommen worden ist. Deutlich sichtbar tragen sowohl Mono- als auch Dichloridspezies zum Gesamtsignal bei, ihr Intensitätsverhältnis gibt dabei Aufschluß über die relative Bedeckung der Spezies [71]. Aus dem Fit ergibt sich das Verhältnis der Intensitäten zu

$$\frac{I(\text{SiCl}_2)}{I(\text{SiCl})} \approx 0.22, \quad (5.2)$$

wodurch gezeigt ist, daß die Annahme der Existenz von Dichloriden auf der bei 400°C ausgeheilten Probe begründet ist und die Existenz von dieser Spezies auch bei einer Aufdampftemperatur von 400°C nicht ausgeschlossen werden kann. Trichloride hingegen konnten auf dieser Oberfläche nicht nachgewiesen werden, wie ebenfalls aus dem XPS-Spektrum hervorgeht.

Damit stehen diese Daten im Einklang mit den Ergebnissen von [170]. Der Widerspruch zu den Ergebnissen von *Martin-Gago et al.* [155], welche nach Ausheilen bei 400°C das Fehlen der Dichloridspezies berichteten, könnte in der Unsicherheit in der Bestimmung der absoluten Temperatur begründet liegen, mit der Konsequenz, daß unterschiedliche Temperaturen bei der Präparation genutzt worden sind.

5.8 Photonen-stimulierte Desorption

Experimentell ist für das System Cl/Si(001) die stimulierte Desorption von positiven Cl^+ - und auch Cl^{2+} -Ionen nach Absorption von Röntgenstrahlung nachweisbar. Aufgrund des sehr geringen Desorptionsquerschnitts (vgl. auch Abschn. 8.2) von Cl^{2+} -Ionen im Vergleich zu Cl^+ -Ionen liegt keine ausreichende Anzahl an Meßergebnissen für eine systematische Untersuchung der Cl^{2+} -Ionendesorption bei diesem System vor, daher wird im folgenden nur auf die einfach geladene Spezies Bezug genommen. An späterer Stelle (Abb. 5.12) wird zumindest eine XSW-Messung mit Cl^{2+} -Ionen als Sekundärsignal präsentiert, aufgrund derer Rückschlüsse auf die Desorptionsprozesse, die zur Emission von Cl^{2+} -Ionen führen, getroffen werden können.

Zur Identifikation der relevanten Desorptionsmechanismen für die stimulierte Desorption von Cl^+ -Ionen oberhalb der Cl-K-Absorptionskante bei 2822.4 eV [180] wurde die Änderung der Ionenausbeute als Funktion der Photonenenergie im Bereich von 2800 eV bis 2860 eV gemessen, das Ergebnis ist in Abb. 5.11 dargestellt. Es ist klar erkennbar, daß eine Korrelation der Desorptionsrate mit der Photoabsorption im Cl *1s*-Niveau besteht, also die Anregung von Löchern in der Cl-K-Schale ein wesentliches Element in zumindest einem der relevanten Desorptionsmechanismen darstellt. Zur quantitativen Diskussion ist die Einführung des Begriffes *Kantenhub* mit Abkürzung η gemäß folgender Definition hilfreich:

$$\eta(\text{Cl}^+) := \frac{n_{\text{upper}}^{\text{Cl}^+}}{n_{\text{lower}}^{\text{Cl}^+}} = \frac{\text{Desorptionsrate oberhalb der Absorptionskante}}{\text{Desorptionsrate unterhalb der Absorptionskante}} \quad (5.3)$$

Aus Abb. 5.11 ergibt sich damit ein Kantenhub von ungefähr $\eta(\text{Cl}^+) = 2.0$, welcher darauf hindeutet, daß neben dem direkten Desorptionsprozeß, der durch K-Schalen-Absorption ausgelöst wird, auch ein indirekter Desorptionsprozeß maßgeblich zum Desorptionssignal beiträgt. Welcher Natur dieser ist, ob also NN-PSD- oder XESD-Prozesse (vgl. dazu Abschn. 2.5) zum Gesamtdesorptionssignal beitragen, kann jedoch aus diesen Daten nicht ermittelt werden. Zur Berechnung des Verhältnisses zwischen direkten Prozessen nach K-Absorption und indirekten Prozessen ist es vorteilhaft, den Kantenhub wie folgt zu schreiben:

$$\eta = \frac{n_K + n_L + n_{\text{ind}}}{n_L + n_{\text{ind}}} \quad (5.4)$$

Hierbei bezeichnen n_K , n_L und n_{ind} die (nicht direkt meßbaren) Zählraten an

desorbierten Ionen, die durch Absorption in der K-Schale, L-Schale¹¹ bzw. durch indirekte Prozesse zur Desorption angeregt worden sind. Daraus ergibt sich sofort der Anteil an Ionen, der durch K-Schalen-Absorption vermittelt wird, zu

$$\frac{n_K}{n_K + n_L + n_{\text{ind}}} = 1 - \frac{1}{\eta}. \quad (5.5)$$

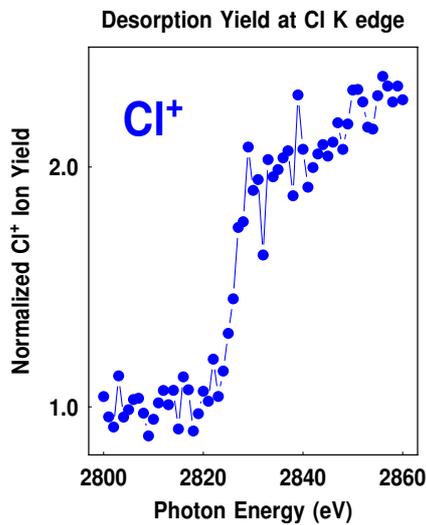


Abbildung 5.11: Messung des Cl-K-Kantenhubs der Cl^+ -Desorption von $\text{Cl}/\text{Si}(001)-(2 \times 1)$ für eine Probe, die bei 400°C präpariert worden ist.

Im vorliegenden Fall bedeutet dies einen Anteil an K-stimulierter Desorption von 50%. Eine Aufschlüsselung der Anteile n_L und n_{ind} zur Gesamtrate ist ohne weitere Informationen und Annahmen nicht möglich. Unter Ausnutzung der XSW-Daten für die Ionendesorption, die im folgenden Abschnitt vorgestellt und diskutiert werden, gelingt zumindest eine weitere Abschätzung der Einzelbeiträge.

Insgesamt folgt nach der Betrachtung der Beiträge zum Gesamtdesorptionssignal, daß die Ergebnisse für XSW-Messungen mit Ionen als Sekundärsignal immerhin zu mindestens 50% strukturelle Information über den desorptionswirksamen Cl-Adsorptionsplatz beinhalten. Dies soll im folgenden Abschnitt genauer untersucht werden.

5.9 XSW mit Ionen

In Abb. 5.12 sind die Ergebnisse der XSW-Messungen mit Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen in (004)- und (113)-Braggreflexion und zum besseren Vergleich noch einmal die entsprechenden Daten für $\text{Cl } 1s$ -Photoelektronen der gleichen Probe dargestellt. Die (004)-Daten unterscheiden sich für die beiden Sekundärsignale sowohl in Position als auch Fraktion. Die Position ist um 0.12 gegenüber derjenigen für $\text{Cl } 1s$ verschoben und die kohärente Fraktion hat sich mehr als halbiert. Für den (113)-Reflex wiederum unterscheiden sich die beiden Messungen im Rahmen der erwarteten Genauigkeit nicht. Dies gilt auch für die Ausbeute an desorbierenden Cl^{2+} -Ionen, deren quantitativer Verlauf im Rahmen der Meßgenauigkeit der gleiche ist wie bei den anderen beiden Sekundärsignalen. Ihre Desorptionswahrscheinlichkeit ist deutlich geringer als diejenige der Cl^+ -Ionen (s. Abschn. 8.2), daher gelingt dieses Experiment nur unter nahezu optimalen experimentellen Bedingungen.

Mit dem Vorwissen aus dem vorherigen Abschnitt ist klar, daß die Beschreibung der Desorptionsdaten bei XSW möglicherweise in einem effektiven *Zweipositionsmodell* geschehen muß, wobei in diesem Zusammenhang mit Position der Ort der desorp-

¹¹Dabei seien auch die höheren am Adsorbat lokalisierten Zustände eingeschlossen.

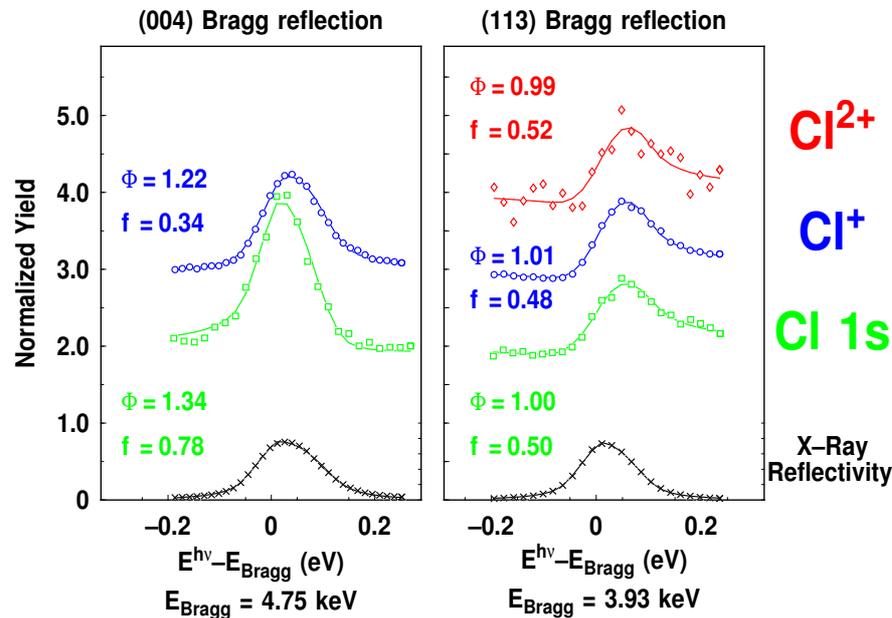


Abbildung 5.12: Reflexionskurven (\times), Cl $1s$ - (\square), Cl^+ - (\circ) und Cl^{2+} -Ionenausbeuten (\diamond) für XSW-Messungen in (004)- und (113)-Reflexion für eine bei 400°C präparierte Probe. Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Cl $1s$ -Daten sind die gleichen wie in Abb. 5.4. Die Ausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um eine, zwei bzw. drei Einheiten nach oben verschoben.

tionswirksamen Anregung gemeint ist, die nicht mit dem Ort eines Atoms – insbesondere nicht des Cl-Atoms – identisch sein muß. Im Falle der Ionendesorption, d. h. $X \equiv \text{Cl}^+$ in Gl. (5.1), werden im folgenden zwei desorptionswirksame Plätze betrachtet: zum einen der modifizierte Dimer-Adsorptionsplatz, der durch die kohärenten Positionen und Fraktionen der XSW-Messung mit Photoelektronen festgelegt ist¹², und zum anderen der Platz der indirekten Anregung, der unter Annahme von XESD als wesentlichem indirekten Desorptionsprozeß [175] bei $\Phi_{\text{ind}}^{004} = 1.0$ und $\Phi_{\text{ind}}^{113} = 1.0$ mit den jeweiligen Fraktionen $f_{\text{ind}}^{004} = 1.0$ bzw. $f_{\text{ind}}^{113} = 1/\sqrt{2}$ liegt.

Damit beläuft sich nach einer Parameteranpassung gemäß Gl. (5.1) der Anteil an direkten Prozessen auf 63% und der Anteil an XESD entsprechend auf 37%. Für dieses Verhältnis ergeben sich „simulierte“ Werte für die Cl^+ -Desorption von $f_{\text{calc}}^{004} = 0.43$ und $\Phi_{\text{calc}}^{004} = 1.21$, welche die experimentellen Werte hinreichend gut reproduzieren. Da aus dem K-Kantenhub der Anteil an stimulierter Desorption nach K-Schalen-Anregung mit ungefähr 50% abgeschätzt werden kann, folgt aus obiger Anpassung, daß ca. 13% der Cl^+ -Ionendesorption oberhalb der Cl-K-Kante über L-Schalen- bzw. Valenz-Anregungen vermittelt wird. Benutzt man zur Überprüfung die gleichen Anteile für die (113)-Messung, so ergeben sich berechnete Werte von $f_{\text{calc}}^{113}(\text{Cl}^+) = 0.58$ und $\Phi_{\text{calc}}^{113}(\text{Cl}^+) = 1.01$, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Hinsichtlich der

¹²Dieser Aussage liegt die Annahme einer gleichen Photodesorptionswahrscheinlichkeit für alle adsorbierten Cl-Atome, vollkommen unabhängig von ihrer lokalen Bindungsgeometrie, zugrunde.

Cl^{2+} -Desorption ist anzumerken, daß zwar aufgrund der nicht ausreichenden Datenmenge keine analoge Auswertung durchgeführt kann, wegen der großen Ähnlichkeit der XSW-Ausbeuten aber für beide Ionenspezies ein äquivalentes Verhalten bezüglich der vorherrschenden Desorptionsprozesse nahegelegt wird.

Die Frage, ob nun diejenigen Cl-Atome, die an symmetrische Dimere in perfekt geordneten Regionen gebunden sind, oder Chloratome aus lokal verzerrten Bereichen präferentiell desorbieren, kann aufgrund der Ergebnisse der obigen Simulationsrechnungen zumindest für die berechneten Defektstrukturen erörtert werden.

In der obigen Simulationsrechnung zur stimulierten Desorption wurde angenommen, daß die Desorption von allen Adsorptionsplätzen der Oberfläche gleichwahrscheinlich ist, so daß die Beiträge der einzelnen Bindungsplätze je nach ihrem relativen Anteil an der Gesamtbedeckung in die berechnete Fourierkomponente eingehen. Für den Fall, daß jedoch einzelne Adsorptionsgeometrien Anlaß zu einer bevorzugten stimulierten Desorption von diesen Plätzen geben, gilt diese Form der rein bedeckungsabhängigen Mischung der Beiträge nicht mehr und es muß die Beziehung $\kappa_j := \Theta_j \sigma_j$ in Gl. (5.1) eingesetzt werden. In dieser Schreibweise steht Θ_j für die Bedeckung des Platzes j und σ_j für den jeweiligen platzspezifischen, atomaren Desorptionsquerschnitt.

Im Rahmen dieses Ansatzes ist es prinzipiell möglich, die Modellierung der experimentellen Daten für die Ionendesorption zu verbessern: Bei einer angenommenen Erhöhung des atomaren Desorptionsquerschnitts für die Desorption von den SiCl_2 -Gruppen, die gemäß dem Typ-II-Defekt aufgebaut sind, verringert sich die Abweichung der simulierten kohärenten (113)-Fraktion zur experimentell bestimmten, da die DFT-Rechnung für diese Minoritätsplätze eine kohärente Position von $\Phi_{\text{SiCl}_2\text{-II}}^{113} = 0.59$ bei einer entsprechenden Fraktion von $f_{\text{SiCl}_2\text{-II}}^{113} = 0.29$ liefert. Benutzt man die zu dieser Konfiguration gehörige kohärente Position von $\Phi_{\text{SiCl}_2\text{-II}}^{004} = 0.26$ bei einer kohärenten Fraktion von $f_{\text{SiCl}_2\text{-II}}^{004} = 1.00$, so ergibt eine simultane Optimierungsrechnung für die Modellierung beider Cl^+ -Ionenausbeuten einen zusätzlichen Beitrag von ca. 5% bis 7% für diese Minoritätsplätze. Für das Verhältnis der atomaren Desorptionsquerschnitte der Mono- und Dichloride bedeutet dies, daß derjenige für die SiCl_2 -Spezies etwas mehr als anderthalb mal so groß ist wie der entsprechende Wirkungsquerschnitt für die symmetrischen Dimerplätze, falls nur Dichloride vom Typ II bei einer Defektdichte, wie sie zuvor in Abschn. 5.6.5 abgeschätzt worden ist, vorliegen.

Aus der obigen exemplarischen Betrachtung wird klar, daß durch ein derartiges Modell mit platzspezifischen Desorptionsquerschnitten die Abweichung der simulierten und der experimentell ermittelten kohärenten Positionen und Fraktionen verringert werden kann. Für eine explizite Modellierung mit entsprechenden atomaren Parametern jedoch sind die vorliegenden Daten nicht hinreichend, da eine Einführung dieser zu einer Unterbestimmung des Systems führt.

5.10 Fazit

In diesem Kapitel wurde das System Cl/Si(001)-(2×1) mit der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder, Photonen-stimulierter Desorption, Photoelektronenspektroskopie und theoretischen Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie untersucht.

Aus den XSW-Messungen in (004)- und (113)-Braggreflexion mit Photoelektronen als Sekundärsignal und DFT-Rechnungen konnte das symmetrische Dimermodell, welches in der Literatur eingehend charakterisiert worden ist, bestätigt werden. Zusätzlich wurden Rechnungen zur Struktur von Minoritätsplätzen durchgeführt, die in der XSW-Simulation die Absenkung der gemessenen kohärenten Fraktionen von ihren Idealwerten im Rahmen des Dimermodells erklären können. Im Rahmen der hier vorgestellten und mit DFT berechneten Strukturmodelle wird die Existenz von fehl-orientierten Dimeren nahegelegt, die z. B. als Ketten von Einzelatomfehlstellen (SV-Ketten) mit Bildung von lokal verdrehten Dimeren im Sinne eines Aufrauungsprozesses oder durch das Auftreten von Einfachstufen, die zur Ausbildung von Rotationsdomänen mit um 90° verdrehten Dimeren führen, vorliegen könnten. Ein weiterer Fakt ist das Auftreten von SiCl₂-Spezies, die zu einer Deformation des beteiligten Dimers führen und eine Reduktion der beobachteten kohärenten Fraktionen bewirken. Grund hierfür ist die starke repulsive Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Chloratomen, die zu einer sterischen Abstoßung unter gleichzeitiger Verzerrung der umliegenden Atomkonfigurationen in der Nachbarschaft führt. Einen deutlichen Hinweis auf die Existenz von Dichloridspezies liefern XPS-Untersuchungen, welche zeigen, daß auch bei Proben, die bei erhöhten Temperaturen von 400°C ausgeheilt sind, durchaus noch Reste von SiCl₂-Gruppen übrig sind.

Die Untersuchungen zur photonenstimulierten Desorption zeigen den folgenden Befund: An der Cl-K-Absorptionskante wird für die Cl⁺-Desorption ein Kantenhub von ungefähr 2 detektiert. Dies weist darauf hin, daß wenigstens 50% der desorbierten Ionen durch direkte Desorptionsprozesse angeregt worden sind. Für die XSW-Messungen mit Cl⁺-Ionen als Sekundärsignal bedeutet dies, daß sich die gemessenen Fraktionen und Positionen als Mischung von Beiträgen verschiedener desorptionsaktiver Plätze darstellen läßt. Basierend auf Literaturangaben zu PSD-Messungen an der Si-K-Kante wurde für die XSW-Simulation indirekter Prozesse ein XESD-Mechanismus angenommen. Die Rechnung ergibt einen Anteil von 37% für Desorptionsvorgänge, die durch Elektronen aus dem Volumenkristall angeregt worden sind. Folglich gehen ungefähr 13% der desorbierenden Ionen auf L-Schalen- bzw. Valenzband-vermittelte Prozesse zurück, welche sich zusammen mit den Ionen nach K-Schalen-Absorption zu einem Gesamtanteil direkter Prozesse von 63% addieren. Die aus der Simulation erhaltenen Werte für die kohärente Position und Fraktion reproduzieren die experimentell ermittelten gut, so daß das gezeichnete Bild der Desorption von Majoritätsplätzen konsistent ist.

KAPITEL 6

Cl/Si(113)

Im Gegensatz zum bereits vielfach untersuchten System Cl/Si(001) gibt es in der Literatur bisher noch keine einzige Veröffentlichung zu dem System Cl/Si(113). Dabei ist gerade in den letzten Jahren das Interesse an höherindizierten Oberflächen stark angestiegen, da diese möglicherweise zur gezielten Nanostrukturierung von selbstorganisierenden Systemen (*self assembly*) wie z. B. Quantendrähten [5, 6, 181] eingesetzt werden können. Auch für die Halbleiterindustrie, in der gegenwärtig Si(001) standardmäßig eingesetzt wird, ist die Si(113)-Oberfläche sehr interessant, da bereits gezeigt werden konnte, daß sehr gute dünne Siliziumoxidschichten gewachsen werden können [4]. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie der Oberfläche (C_{1v}) ist zusätzlich die Bildung von Rotationsdomänen für epitaktisch aufgewachsene Adsorbatsysteme unterdrückt. Dies führt zu einer potentiell besseren Eignung der Si(113)-Oberfläche für die Heteroepitaxie als die Si(001)-Oberfläche, z. B. für die Germanium-Epitaxie. So wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit beobachtet, daß epitaktisches Wachstum von Germanium auf Si(113) unter Einsatz von Antimon als Surfactant möglich ist [111].

Die niedrige Symmetrie äußert sich auch in einer weiteren interessanten intrinsischen Eigenschaft der Si(113)-Oberfläche, nämlich ihrer starken Anisotropie, die in Verbindung mit Chlor als Adsorbatsystem vielversprechende Anwendungen in Trockenätzverfahren (*dry etching*) suggeriert [2]. Eine Studie des Trockenätzverhaltens von Cl/Si(111) findet sich in Kapitel 7.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Si(113)-Oberfläche im Zusammenhang mit den auftretenden Rekonstruktionen eingeführt. Im Anschluß wird die Probenpräparation geschildert, um daraufhin die ermittelten Daten zu präsentieren und zu diskutieren. Bei der Vorstellung der XSW-Daten werden im Gegensatz zu dem Weg, der im vorigen Kapitel besprochen worden ist, die Ergebnisse für Photoelektronen und desorbierende Ionen als Sekundärsignal parallel diskutiert, da der Leser nun mit der Systematik der Behandlung und Interpretation von XSW/PSD-Resultaten vertraut ist.

6.1 Die Si(113)-Oberfläche

Zum besseren Verständnis der folgenden Erläuterungen zu den einzelnen Rekonstruktionen ist es sinnvoll, zunächst die unrekonstruierte Si(113)-Oberfläche zu betrachten. Wie in Abb. 6.1 dargestellt, läßt sich die oberste Siliziumdoppellage auffassen als eine Kombination aus einer Monolage (001)-artiger Atome, die durch zwei offene Bindungen gekennzeichnet sind, und einer Monolage (111)-artiger Atome, die nur eine freie Bindung aufweisen. Insofern ist es auch gestattet, die Si(113)-Oberfläche sowohl als vizinale Si(001)- als auch Si(111)-Oberfläche mit minimaler Terrassenlänge anzusehen.

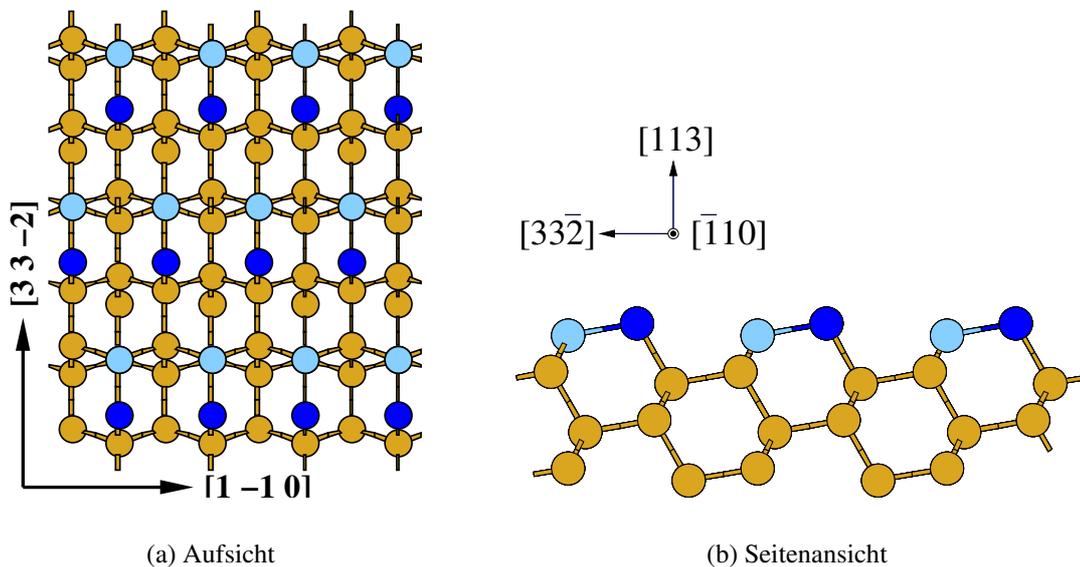


Abbildung 6.1: Modell der unrekonstruierten Si(113)-Oberfläche. Die (001)-artigen Atome sind dunkelblau und die (111)-artigen hellblau koloriert.

Diese volumenterminierte (1×1)-Struktur ist energetisch um ca. 7.3 eV ungünstiger als die günstigste (3×2)-Rekonstruktion [182], so daß sie unter Normalbedingungen nicht beobachtet wird. Stattdessen findet man mit LEED ein Beugungsmuster mit (3×1)- bzw. (3×2)-Periodizität [183] (s. auch Abb. 6.2), deren Ursprung bis in die jüngste Vergangenheit Forschungsgegenstand gewesen ist. Basierend auf den Arbeiten von *Ranke* [184] und *Knall et al.* [185] aus den Jahren 1990 und 1991 stellten *Dabrowski et al.* [186, 187] 1994 anhand von STM-Daten und -Simulationen aus DFT-Rechnungen ein Strukturmodell auf, welches im wesentlichen aus drei Strukturelementen zusammengesetzt ist: einem Adatom, einem Dimer und einem Atom auf einem Zwischengitterplatz (*Interstitial*) (s. Abb. 6.2). Dieses Modell wurde in einer unabhängigen STM/DFT-Untersuchung von *Sakama et al.* bestätigt [188].

Der Übergang von der unrekonstruierten Oberfläche unter sequentieller Einfügung dieser lokalen Konfigurationen ist in den Abb. 6.2(a) bis 6.2(d) dargestellt, wobei auch

die entsprechenden, auf die (3×2) -Einheitsmasche normierten Oberflächenenergien aufgeführt sind [182]. Eine grundlegend neue Idee war bei der Entwicklung dieser Modelle die Berücksichtigung von *sechsfach* koordinierten Zwischengitterplätzen. Sehr aufwendigen DFT-Rechnungen [182] bzw. Resultaten einer kombinierten DFT/STM-Untersuchung [186, 187] zufolge resultiert aus dieser speziellen Anordnung eine Bandlücke in der Oberflächenbandstruktur, welche mit einem Übergang von einer metallischen zu einer halbleitenden Oberfläche verbunden ist. Deren Existenz ist experimentell durch Photoemissionsmessungen bestätigt worden [183, 189, 190].

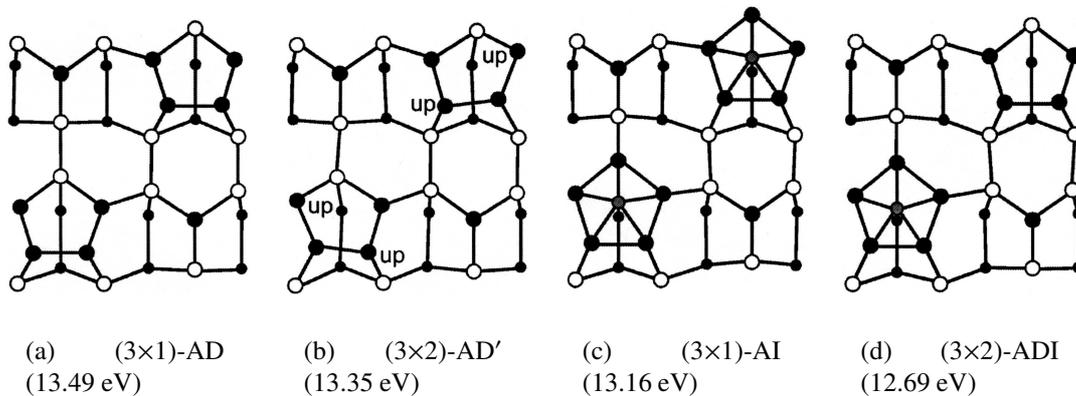


Abbildung 6.2: Mögliche Modelle der rekonstruierten Si(113)-Oberfläche in Aufsicht. Die schwarzen gefüllten (offenen) Kreise zeigen Atome der ersten (zweiten) Lage und die kleinen schwarzen Kreise Atome der dritten Lage. In den jeweiligen Bezeichnungen sind die charakteristischen Strukturelemente aufgeführt (Aatom, Dimer (': verkippt), Interstitial). Die Rekonstruktionen sind von links nach rechts nach sinkender absoluter Oberflächenenergie (auf eine (3×2) -Einheitsmasche normiert) sortiert, die in Klammern angegeben ist. *Bemerkung:* Eine leichte Modifikation der (3×1) -AI-Struktur durch Berücksichtigung einer Asymmetrie in den Pentameren bzw. den Zwischengitterplätzen führt zu einer (3×2) -AI-Rekonstruktion, die eine um 0.05 eV niedrigere Gesamtenergie als die symmetrische (3×1) -AI-Konfiguration aufweist (Abb. und Zahlenangaben aus [182]).

6.2 Präparation und Vorgehensweise

Die Substratkristalle wurden, wie bereits in Abschn. 4.4 dargelegt, im Falle von Wafern bei ca. 1200°C bzw. bei 880°C bei Proben im BW1-Format erhitzt, um die Oxidschicht zu entfernen. Das LEED-Muster wies bei jeder Probe eine (3×2) -Rekonstruktion auf, wie sie in Abb. 6.3(a) wiedergegeben ist.

Bei der Präparation der chlorbedeckten Proben wurden zwei verschiedene Wege beschritten: Einerseits wurden die Proben bei Raumtemperatur dem Chlorgas ausgesetzt und anschließend bei 600°C ausgeheilt, das entsprechende Beugungsbild ist in den Abb. 6.3(b) zu sehen. Andererseits wurde bei einer erhöhten Substrattemperatur von 600°C aufgedampft und anschließend etwa 2 Minuten bei der gleichen Temperatur ausgeheilt. Typischerweise entsprach die freigesetzte Cl_2 -Menge einem Gesamt-

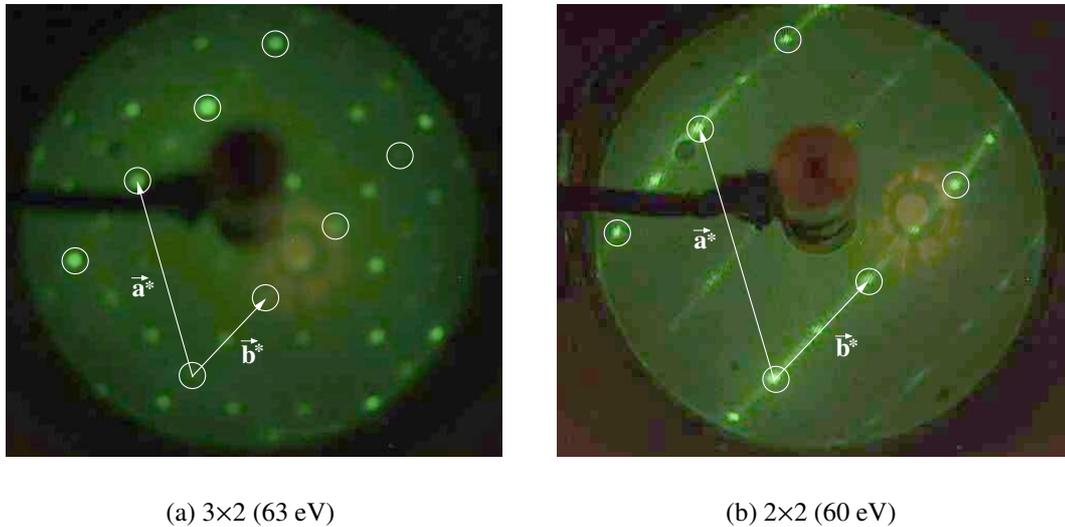


Abbildung 6.3: LEED-Bilder vor (a) und nach der Bedampfung der Si(113)-Oberfläche mit Cl_2 . Die in (b) gezeigte Struktur ist keine reine (2×2)-Rekonstruktion, sondern hat einen starken Anteil an Streifen, die durch die Existenz von (2×n)-rekonstruierten Regionen erklärbar sind. Die Hauptreflexe sind weiß umrandet und die reziproken Gittervektoren \vec{a}^* und $\vec{b}^* \parallel [33\bar{2}]$ zu den üblicherweise gewählten Basisvektoren sind eingezeichnet.

fluß von 0.9 C bis 1.8 C, um hohe Bedeckungen zu erzielen. Dies ist äquivalent zu einer Menge von bis zu 7×10^4 Monolagen Si(113)¹. Mit LEED war im Vergleich zur ersten Präparationsart kein Unterschied feststellbar, es stellte sich ebenso eine (2×2)-Rekonstruktion mit verbreiterten Reflexen bzw. Streifen ein. Diese deuten auf einen gewissen Grad an Unordnung in $[33\bar{2}]$ -Richtung hin, möglicherweise auch auf die Existenz verschiedener Rekonstruktionen, deren LEED-Bilder sich inkohärent überlagern. Dieser Anteil wird im folgenden als (2×n)-Rekonstruktion bezeichnet.

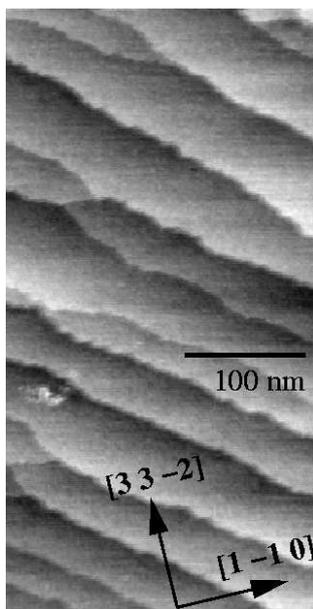
Bei der Präparation der schmalen STM-Proben wurde in einer Geometrie aufgedampft, bei der vor die Cl_2 -Quelle eine Lochblende montiert worden ist, um den Molekularstrahl auf die Probe einzuengen. Wegen des kleinen Durchmessers der Apertur wurde die Aufdampfdauer auf 60 min und der Elektrolysestrom durch den Preßling auf 3 mA erhöht (s. Abschn. 4.5). Insgesamt wurde der Probe eine Cl_2 -Dosis von $33 \text{ ML}_{\text{Si}(113)}$ angeboten.

Da zu dem System Cl/Si(113) bisher keinerlei veröffentlichte Erkenntnisse vorliegen, wurde zusätzlich zu den bereits im vorangegangenen Kapitel zu Cl/Si(001) angewandten Methoden auch die Rastertunnelmikroskopie eingesetzt. Diese soll den ersten Zugang zu dem System ermöglichen und vor allem Informationen über die laterale Ordnung und Periodizität der Oberfläche vermitteln, um im Anschluß daran die XSW-Untersuchungen, die präzise Auskunft über die atomare Adsorptionsgeometrie geben, unter Umständen leichter interpretieren zu können.

¹Eine Monolage Si(113) entspricht einer Bedeckung von $4.09 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

6.3 Rastertunnelmikroskopie

In Abb. 6.4 sind STM-Bilder der reinen Si(113)-Oberfläche gezeigt. Im linken Bild (Abb. 6.4(a)) ist ein Topogramm der Oberfläche auf größerer Längenskala gezeigt. Deutlich ist die allgemeine Orientierung der intrinsischen Stufenkanten erkennbar, deren Höhe fast ausschließlich mit ungefähr 1.6 \AA eine Bilagenhöhe Si(113) beträgt. Anhand der rechten Abb. 6.4(b) mit atomarer Auflösung ist die lokale (3×2) -Periodizität der Oberfläche ersichtlich, wobei deutlich die Existenz von zahlreichen Antiphasendomänen zutage tritt. STM-Aufnahmen mit vergleichbaren Tunnelparametern finden sich z. B. in [185, 191] und bestätigen die getroffenen Aussagen. Diese Antiphasendomänen sind wohl auch einer der Gründe für die häufig mit LEED beobachtete Schwächung der $(n\frac{1}{2})$ -Reflexe. Auch bei sehr langsamem Abkühlen der Probe nach dem Flashvorgang wurden keine großen, zusammenhängenden (3×2) -Bereiche beobachtet [185].



(a) Topographie

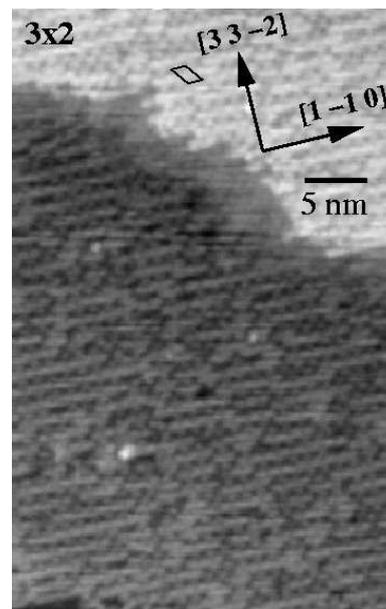
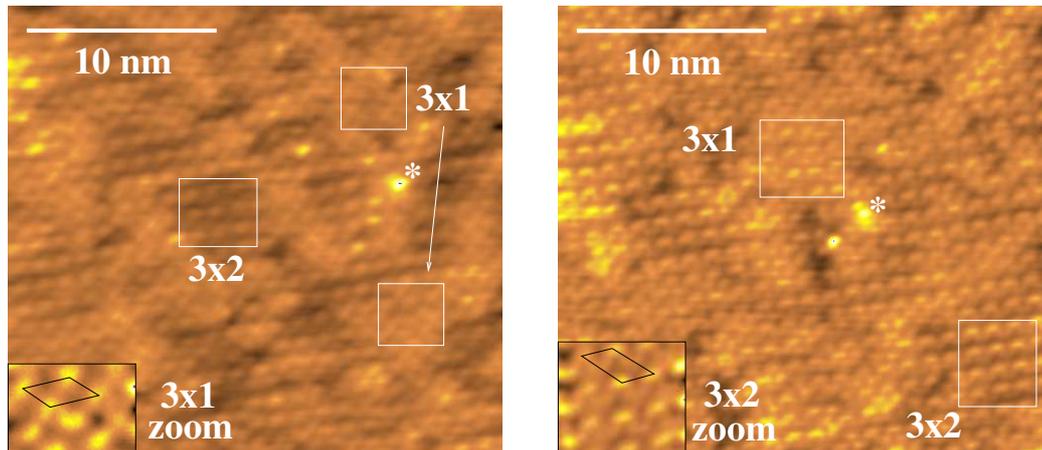
(b) (3×2) ; $U_t = 1.7 \text{ V}$ (besetzte Zustände).

Abbildung 6.4: STM-Bilder der reinen Si(113)-Oberfläche vor der Bedampfung mit Cl_2 . Im linken Übersichtsbild ist deutlich die intrinsische Stufenorientierung auf größerer Längenskala erkennbar. Im rechten Bild mit atomarer Auflösung ist die (3×2) -Periodizität der Oberfläche und das häufige Auftreten von Antiphasendomänen deutlich erkennbar ($I_t = 0.3 \text{ nA}$). Eine mögliche Oberflächeneinheitszelle ist eingezeichnet.

Allerdings findet man auch vereinzelt Bereiche, in denen eine Koexistenz aus (3×2) - und (3×1) -rekonstruierten Phasen vorliegt, wie in Abb. 6.5 anhand von hochaufgelösten STM-Bildern, die die lokalen Zustandsdichten der besetzten bzw. unbe-

setzten Zustände darstellen, gezeigt ist. In der STM-Simulation des ADI-Modells (s. Abb. 6.2(d)) lassen sich die „Längsstreifen“, die in Bild 6.5(b) besonders ausgeprägt sind, als beim Dimer lokalisierte Zustände erklären [182].



(a) $U_t = 1.3$ V (besetzte Zustände)

(b) $U_t = -1.3$ V (unbesetzte Zustände)

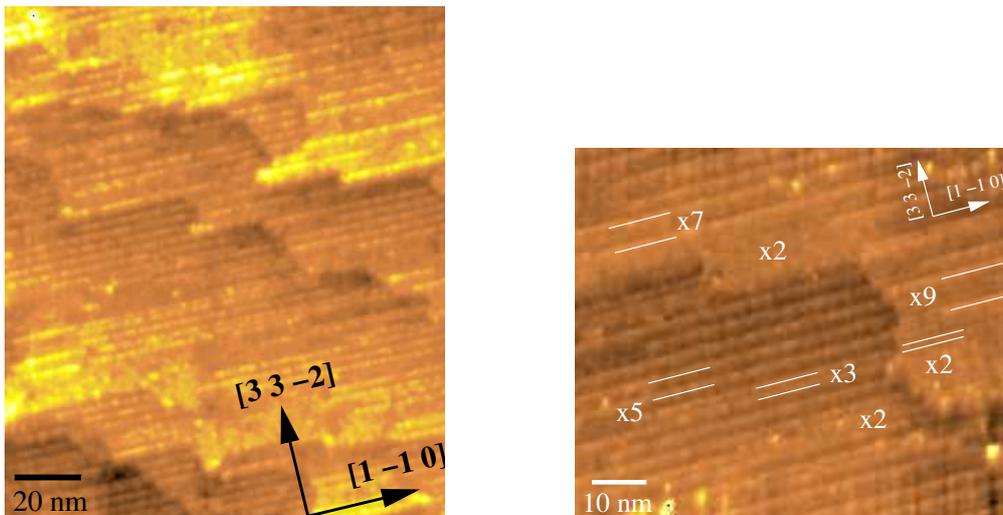
Abbildung 6.5: STM-Bilder der reinen Si(113)-Oberfläche mit atomarer Auflösung bei einem Tunnelstrom $I_t = 0.3$ nA. Vereinzelt gibt es kleine Domänen mit (3×1) -Periodizität. Im linken Bild ist eine solche (3×1) -Region vergrößert dargestellt und im rechten eine (3×2) -Region. Der Stern markiert in beiden Bildern dieselbe Stelle auf der Probe.

Ein wichtiger Aspekt für die weitere Diskussion ist der Verlauf der Stufenkanten auf atomarer Skala, der auch aus Abb. 6.4(b) abgeleitet werden kann: Trotz verminderter Auflösung in der Nähe der Kanten ist offensichtlich, daß die Stufen keine besondere Vorzugsorientierung² aufweisen, die mit einer bestimmten kristallographischen Richtung zusammenfällt, ihr Verlauf ist eher zufällig und rau.

In Abb. 6.6 sind STM-Bilder einer bei 600°C chlorierten Oberfläche auf mittlerer Längenskala gezeigt. Im linken Bild ist deutlich eine präferentielle Ausrichtung der Stufenkanten, die sämtlich eine Stufenhöhe von einer Bilage aufweisen, mit Normalen in $[\bar{3}\bar{3}2]$ -Richtung demonstriert. Die Stufenkanten in anderen Richtungen weisen zwar auch eine deutlichere Orientierung im Vergleich zur nicht-bedampften Oberfläche auf (vgl. Abb. 6.4(b)), aber ihr Verlauf ist nicht so glatt und scharf definiert wie in der $[\bar{3}\bar{3}2]$ -Richtung. Die Umordnung bzw. Veränderung der Form der Stufenkanten legt im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Aufdampfptemperatur von 600°C zumindest recht nahe an der Desorptionstemperatur von Cl/Si(111) [192] liegt – insbesondere dann, wenn man die übliche ungenaue Art der absoluten Temperaturmessung z. B. mit Hilfe von optischen Pyrometern in die Überlegung miteinbezieht

²Zur eindeutigen Festlegung der Orientierung der Stufenkante wird im allgemeinen die Richtung des äußeren Normalenvektors benutzt, d. h. desjenigen Normalenvektors, der in Richtung der unteren Terrasse zeigt.

– den Schluß nahe, daß in der Tat selektives, anisotropes Trockenätzen stattgefunden hat. Ein möglicher Grund für diese starke Anisotropie ist Abb. 6.6(b) zu entnehmen: Offensichtlich gibt es auf der Oberfläche – ganz in Übereinstimmung mit dem LEED-Bild aus Abb. 6.3(b) – eine ganze Reihe an verschiedenen ($\times n$)-Periodizitäten bzw. Rekonstruktionen (in der Abb. sind die Fälle $n = 2, 3, 5, 7, 9$ markiert), die sich in der lokalen Zustandsdichte der besetzten Zustände als geordnete Reihen mit hellem Kontrast in $[1\bar{1}0]$ -Richtung äußern, also parallel zu den Stufenkanten. In Analogie zu Cl/Si(111) [61] sollten chlorierte Bereiche im Vergleich zur nicht-terminierten Oberfläche bei der gewählten Tunnelspannung als helle Hervorhebungen erscheinen, wodurch eine Interpretation der Strukturen als Reihen mit und ohne Chlor-Terminierung nahegelegt wird. Für Domänengrenzen, welche auf natürliche Weise auch durch eine Stufenkante vorgegeben sein können, bedeutet dies, daß ihre Ausbildung längs dieser Richtung energetisch besonders günstig ist. Auf eine mögliche atomare Konfiguration der Stufenkantenengeometrie wird nach der nun beginnenden Diskussion der Adsorbatstruktur auf der atomaren Skala bei der Präsentation der DFT-Rechnungen in Abschn. 6.6 noch einmal Bezug genommen, da aufgrund der bisher diskutierten STM-Daten allein hier noch keine fundierte Diskussion möglich ist.



(a) $[\bar{3}\bar{3}2]$ -Orientierung der Stufenkanten

(b) ($\times n$)-Periodizitäten

Abbildung 6.6: STM-Bilder der bei 600°C chlorierten Si(113)-Oberfläche auf mittlerer Längenskala bei $U_t = 3\text{ V}$ (besetzte Zustände). Im linken Bild ist die Ausrichtung glatter Stufenkanten in $[\bar{3}\bar{3}2]$ -Orientierung demonstriert, während in der rechten Abb. die Koexistenz verschiedener ($\times n$)-Periodizitäten erkennbar ist.

Im folgenden wird näher auf die Struktur und Periodizität der chlorierten Reihen eingegangen. Aus einer Analyse des hochaufgelösten STM-Bildes aus Abb. 6.7(a) ist klar erkennbar, daß sich die Periodizität der chlorierten Bereiche von $(3\times)$ zu $(2\times)$

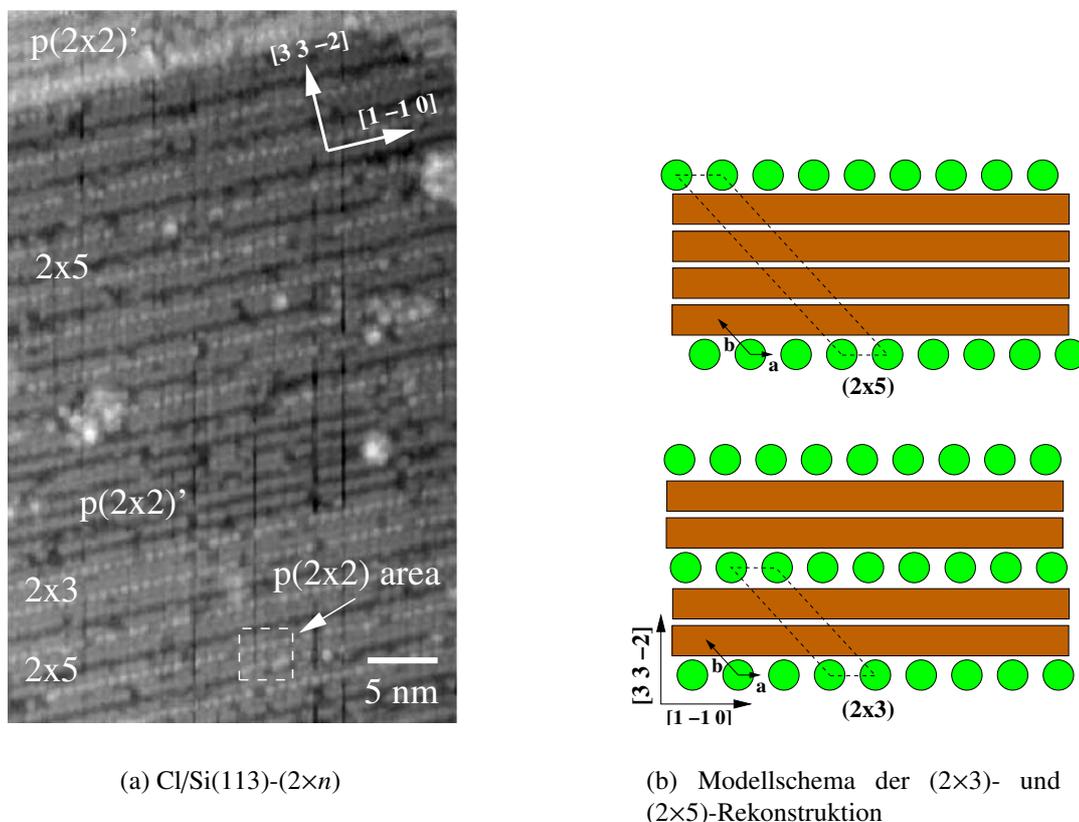
(a) Cl/Si(113)-(2 \times n)(b) Modellschema der (2 \times 3)- und (2 \times 5)-Rekonstruktion

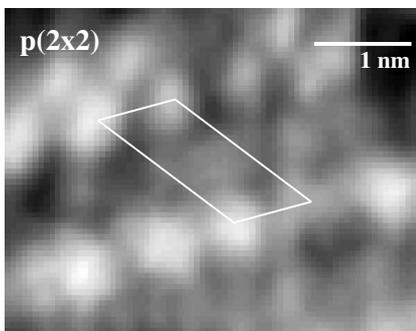
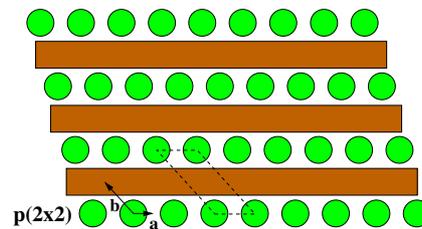
Abbildung 6.7: (a) Atomar-aufgelöstes Bild einer (2 \times n)-rekonstruierten Cl/Si(113)-Oberfläche bei $U_t = 2$ V (besetzte Zustände). Entlang der Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist deutlich die (2 \times)-Periodizität erkennbar. (b) Modellschema für (2 \times 3)- und (2 \times 5)-rekonstruierte Überstrukturen. Die grünen (hellen) Kugeln repräsentieren eine (2 \times 1)-Untereinheit und die dunklen Reihen nichtabgesättigte Siliziumreihen.

verändert hat. Der größte Teil des Bildes zeigt primitive (2 \times 2)- und (2 \times 3)-Rekonstruktionen, in geringerem Maße sind auch (2 \times 5)-geordnete Bereiche vorhanden. Die Schemaskizze in Abb. 6.7(b) verdeutlicht den Aufbau der (2 \times n)-rekonstruierten Bereiche durch eine regelmäßige Anordnung von (2 \times 1)-artigen Blöcken in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, hier durch eine Kette aus Kugeln dargestellt, und in diesem Modellvorschlag nicht-terminierten Silizium-Reihen dazwischen.

Eine genauere Betrachtung der chlorierten und nicht-chlorierten Regionen weist auf die Existenz zweier verschiedener primitiver (2 \times 2)-Rekonstruktionen hin, im folgenden mit $p(2\times 2)$ und $p(2\times 2)'$ bezeichnet. Während letztere etwas unscharf und verwischt erscheinen, sind die chlorterminierten Reihen in den ungestrichenen Überstrukturen scharf begrenzt und mit sehr deutlich sichtbarer (2 \times)-Periodizität. Diese scheinbare „Kontrasteinbuße“ ist nicht das Resultat von etwaigen Einflüssen der STM-Spitze, da sich diese Bereiche zum Teil in unmittelbarer Nachbarschaft befinden.

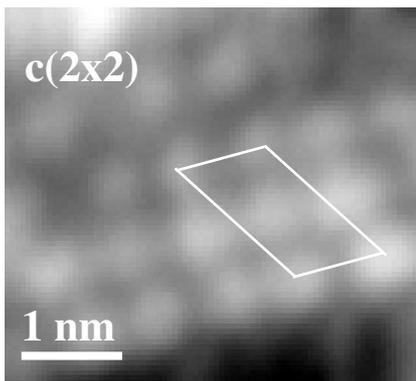
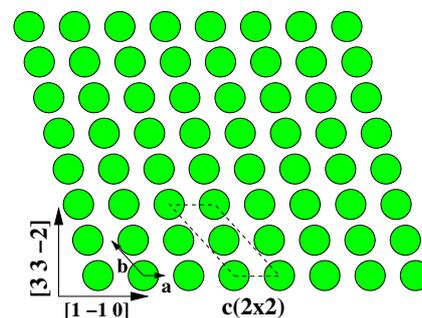
Hochaufgelöste STM-Bilder der $p(2\times 2)$ -Struktur und der zusätzlich gefundenen

$c(2\times 2)$ -Struktur sind in Abb. 6.8 bzw. 6.9 zusammen mit Modellskizzen ihrer jeweiligen Zusammensetzung aus den bereits eingeführten Strukturelementen gezeigt. Es ist evident, daß sich letztere Überstruktur aus Strukturelementen mit (2×1) -Periodizität zusammensetzt, wobei jede übernächste Reihe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung um einen Translationsvektor des Substrates verschoben ist, so daß insgesamt eine zentrierte (2×2) -Struktur entsteht. Interessanterweise beobachtet man die logische Konsequenz dieser Entwicklung, nämlich die Formation von (2×1) -periodischen Bereichen, nicht. Anzumerken ist an dieser Stelle aber, daß bei einer anderen Wahl des primitiven Translationsvektors \vec{b} diese Struktur als primitive (2×1) -Struktur beschrieben werden kann.

(a) $p(2\times 2)$ 

(b) Schemazeichnung

Abbildung 6.8: STM-Bild und Skizze der Cl/Si(113)- $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion bei $U_t = 1.7$ V (besetzte Zustände).

(a) $c(2\times 2)$ 

(b) Schemazeichnung

Abbildung 6.9: STM-Bild und Skizze der Cl/Si(113)- $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion bei $U_t = 2.0$ V (besetzte Zustände).

Zusammenfassend beobachtet man also eine ganze Reihe von koexistierenden

($2\times n$)-Rekonstruktionen, deren relative Cl-Bedeckung unter der Annahme eines chemischen Kontrastes analog zu Cl/Si(111) mit sinkendem n ansteigt, da nur jede n -te Reihe mit Chlor bedeckt ist. Ein Blick in die Literatur verrät, daß für die verwandten Systeme H/Si(113) [193] und Si(113):Si₂H₆ [191, 194], zu denen einige wenige Veröffentlichungen publiziert worden sind, ähnliche Phänomene beobachtet wurden. Gemäß den dort eingeführten Bezeichnungen werden von nun an die hier im Modell angenommenen niedrig-bedeckten Phasen mit ($2\times n$)' notiert (sogenannte *added-row reconstructions*) und die höher-bedeckten Überstrukturen mit ($2\times n$), die sich dadurch auszeichnen, daß bei ihnen jede n -te Reihe *nicht* mit Wasserstoff [194] bzw. Chlor saturiert ist (auch als *missing-row reconstructions* bekannt). In diesem Modell nimmt die Cl-Bedeckung für die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion insgesamt ihren höchsten Wert an, da sie in punkto Cl-Dichte mit einer hypothetischen $p(2\times 1)$ -Struktur gleichwertig ist.

In den folgenden Abschnitten wird nun das Studium der atomaren Adsorbatstruktur in Angriff genommen, wobei der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder und ihrer Kombination mit den DFT-Rechnungen dabei die Hauptrolle zukommt. Da bei der Analyse der XSW-Ergebnisse auch gleich die Ionendesorption mit einbezogen werden soll, wird jedoch zunächst ein Abschnitt zur photonenstimulierten Desorption an der Cl-K-Kante, die zur Identifikation der dominierenden Desorptionsmechanismen oberhalb der Cl-K-Kante dient, eingeschoben.

6.4 Photonenstimulierte Desorption

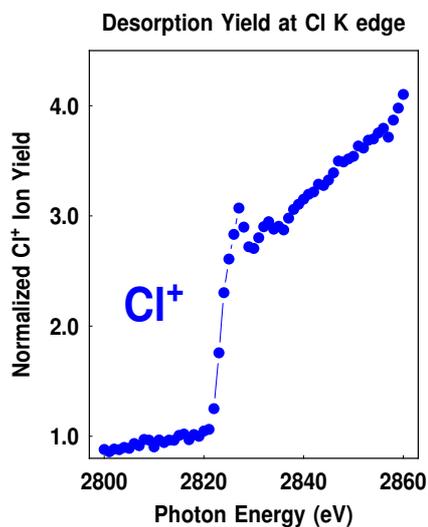


Abbildung 6.10: Cl⁺-Ionenausbeute als Funktion der Photonenenergie im Bereich der Cl-K-Kante. Deutlich ist ein Kantenhub von ungefähr drei erkennbar.

Allgemein wird auch bei dem System Cl/Si(113) die Emission von Cl⁺- und Cl²⁺-Ionen beobachtet, wenn die Probe intensiver Röntgenstrahlung ausgesetzt ist. Zur Charakterisierung dieses Phänomens wird in diesem Abschnitt die photonenstimulierte Desorption im Bereich der Cl-K-Kante untersucht. Wie auch im vorigen Kapitel zu PSD bei Cl/Si(001) dient dieses Experiment im wesentlichen dazu, den Einfluß der Photoabsorption im Cl *1s*-Niveau auf den Gesamtdesorptionsquerschnitt zu ermitteln. Mit dieser Information ist es dann möglich, die XSW-Daten mit desorbierenden Ionen zu interpretieren und zu modellieren, um Kenntnisse über die vorherrschenden Desorptionsmechanismen zu erlangen.

Die Änderung der Cl⁺-Desorptionsrate als Funktion der einfallenden Photonenenergie im Bereich der Cl-K-Kante ist in Abb. 6.10 für eine bei 600°C bedampfte Probe dargestellt. Aus dem

Kantenhub von $\eta(\text{Cl}^+) \approx 3$ läßt sich ableiten (s. Abschn. 5.8), daß direkte Desorpti-

onsprozesse oberhalb der Cl-K-Kante mindestens einen Anteil von 67% der Gesamtdesorption ausmachen. Damit sollten Cl^+ -Ionen bei Nutzung als XSW-Sekundärsignal wenigstens in demselben Maße Strukturinformation über die desorptionsaktiven Cl-Adsorptionsplätze enthalten. Inwieweit L-Schalen-vermittelte oder indirekte Desorptionsprozesse eine Rolle spielen, ist diesen Daten nicht zu entnehmen. Zur Beantwortung dieser Frage hilft nur der Vergleich zwischen XSW-Daten mit Photoelektronen und positiven Chlorionen als Sekundärsignal, um eventuell wie in Kap. 5 Modellrechnungen durchzuführen.

Wünschenswert wäre an dieser Stelle auch eine derartige Untersuchung zur Beleuchtung des Cl^{2+} -Desorptionsprozesses, da dieses Signal bei den im folgenden Abschnitt präsentierten XSW-Messungen ebenfalls als Sekundärsignal eingesetzt worden ist. Die gemessenen Zählraten für die Cl^{2+} -Desorption waren jedoch nicht ausreichend (s. Abschn. 8.2), um eine analoges Experiment an der Cl-K-Kante mit vergleichbarer Statistik durchzuführen. Die vergleichende Betrachtung der gemessenen kohärenten Fraktionen und Positionen der Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionenausbeuten als Sekundärsignale erlaubt jedoch Rückschlüsse auf die Natur des vorherrschenden Desorptionsprozesses für die Cl^{2+} -Emission.

6.5 XSW mit Photoelektronen und Ionen

Die XSW-Untersuchungen mit Photoelektronen und Ionen wurden für verschiedene Probenpräparationen durchgeführt: Zum einen wurde bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend bei 600°C ausgeheilt, zum anderen wurde gleich bei 600°C präpariert. Mit letzterer soll hier zunächst begonnen werden, da die zuvor bereits diskutierten STM-Resultate für derart angefertigte Proben erzielt worden sind und somit im direkten Zusammenhang diskutiert werden können.

Die für die aufgelisteten Proben angegebenen Bedeckungen wurden auf folgende Weise³ bestimmt: Unter definierten geometrischen Bedingungen wurde bei einer Photonenenergie von 3.35 keV das Intensitätsverhältnis der Cl *I*_s- und der Si *I*_s-Photolinien bestimmt und anhand der aus umfangreichen Meßreihen für das System Cl/Si(111) (s. Kap. 7) bekannten ungefähren Bedeckung die jeweilige Bedeckung der Probe abgeschätzt. Der relative Fehler dürfte bei den angegebenen Werten im Bereich von ungefähr 20% liegen. Dieser recht große Unsicherheitsbereich setzt sich dabei aus dem relativen Fehler von mindestens 10%, welcher in jeder Literaturangabe für die Cl-Bedeckung von Cl/Si(111) angegeben wird, und dem gefundenen systematischen Fehler für die Probenpräparation zusammen, in dem alle präparativen Einflüsse wie Temperaturungenauigkeiten, Cl₂-Flußschwankungen und dergleichen enthalten sind. Eine derartige Form der Bedeckungsanalyse stand für die mit STM untersuchten Proben nicht zur Verfügung.

³Die gleiche Methode wurde bereits in Kap. 5 angewendet.

6.5.1 Adsorption bei 600°C

Für diese Proben liegen XSW-Datensätze für drei verschiedene Bragg-Reflexe mit nichtkollinearen Streuvektoren für Cl $1s$ -Photoelektronen als Sekundärsignal vor, so daß für ein fiktives Einpositionsmodell eine direkte Triangulierung zur Strukturbestimmung des Adsorbats vorgenommen werden kann.

In Abb. 6.11 sind die Ergebnisse für XSW-Experimente in (113)-, (111)- und (022)-Braggreflexion wiedergegeben. Die Cl-Bedeckung dieser Probe wurde anhand des Intensitätsverhältnisses der Cl $1s$ - und Si $1s$ -Photolinien außerhalb der Bragg-Bedingung nach Kalibration mit einer Referenzprobe Cl/Si(111) zu ca. 1.3 $\text{ML}_{\text{Si}(113)}$ bestimmt (vgl. dazu auch Abschn. 4.5). Die maximal für die gleiche Präparationsart realisierte Cl-Bedeckung betrug etwa 2 $\text{ML}_{\text{Si}(113)}$.

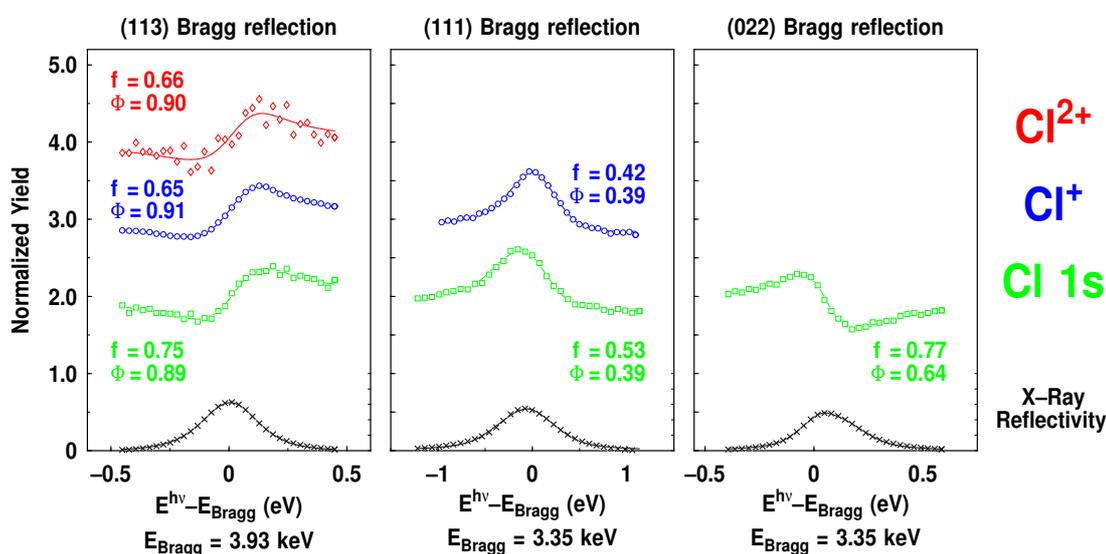


Abbildung 6.11: Reflexionskurven (\times), Cl $1s$ - (\square) und Cl^+ -Ionenausbeuten (\circ) für XSW-Messungen in (113)-, (111) und (022)-Braggreflexion für eine bei 600°C präparierte Probe. Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die XSW-Messung in (113)-Reflexion mit Cl^+ -Ionen wurde für eine äquivalent präparierte Probe durchgeführt. Die Cl $1s$ -, Cl^+ - und Cl^{2+} -Ausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um eins, zwei bzw. drei Einheiten nach oben verschoben.

Die Cl $1s$ -Ausbeute für den (113)-Reflex weist eine relativ hohe kohärente Fraktion von $f_{\text{Cl-1s}}^{113} = 0.75$ bei einer kohärenten Position $\Phi_{\text{Cl-1s}}^{113} = 0.89$ auf, welche auf eine gut geordnete Oberfläche mit nur einem oder wenigen verschiedenen Adsorptionsplätzen hinweist. Die gemessenen kohärenten Positionen für die desorbierenden Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen mit $\Phi_{\text{Cl}^+}^{113} = 0.91$ und $\Phi_{\text{Cl}^{2+}}^{113} = 0.90$ unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nur unwesentlich voneinander, nur die entsprechenden kohärenten Fraktionen $f_{\text{Cl}^+}^{113} = 0.65$ bzw. $f_{\text{Cl}^{2+}}^{113} = 0.66$ sind im Vergleich zur entsprechenden Fraktion für die Cl $1s$ -Ausbeute etwas geringer. Da sich die Cl $1s$ -Photoelektronen und Cl^+ -Ionen für die XSW-Meßdaten in (111)-Geometrie ebensowenig unterscheiden, ist es in Verbin-

dung mit dem im vorigen Abschnitt ermittelten Kantenhub für Cl^+ -Ionen wahrscheinlich, daß die stimulierte Desorption durch direkte Prozesse vermittelt wird und von den Majoritätsplätzen der Oberfläche stattfindet. Obwohl für den Cl^{2+} -Kantenhub keine Meßdaten vorliegen, ist durch die große Ähnlichkeit der XSW-Daten plausibel, ebenfalls auf die Dominanz direkter Desorptionsprozesse zu schließen, die eine Desorption von den Majoritätsplätzen der Oberfläche induzieren. Daß verschiedene Adsorptionsplätze vorliegen, wird durch die in Relation zur (113)-Messung geringere kohärente Fraktion der Photoelektronen von $f_{\text{Cl-1s}}^{111} = 0.53$ offenbart, welche nur durch Beimischungen verschiedener Plätze erklärbar ist. Die Existenz mehrerer Bindungsplätze wird auch durch die mit STM gefundenen $p(2 \times 2)$ - bzw. $c(2 \times 2)$ -Einheitsmaschen untermauert. Die in (022)-Geometrie gemessenen Daten für Cl $1s$ -Photoelektronen als Sekundärsignal weisen eine relativ hohe kohärente Fraktion von $f_{\text{Cl-1s}}^{022} = 0.77$ bei einer Position von $\Phi_{\text{Cl-1s}}^{022} = 0.64$ auf. Diese Werte bestärken das obige Bild einer komplexen, aber im wesentlichen wohlgeordneten Adsorbatstruktur.

Zur strukturellen Interpretation der Daten werden in Abschn. 6.6 DFT-Rechnungen für mögliche Adsorbatgeometrien durchgeführt und deren Relevanz anhand der vorgestellten XSW-Resultate überprüft. Für den Augenblick wird jedoch dieser Schritt zurückgestellt und zunächst der Einfluß der Cl-Bedeckung auf die Ordnung der chlorierten Bereiche untersucht. Hierzu wurde eine Probe mit etwa der halben Sättigungsbedeckung bei einer Aufdampftemperatur von 600°C präpariert, dies entspricht einer Cl-Bedeckung von ca. einer Monolage. Die Aufdampfzeit betrug hierbei nur 5 Minuten, was einem Angebot von 14 bis 15 ML entspricht. Das LEED-Bild zeigt sich im Vergleich zu den vorher diskutierten (2×2) -Mustern verändert: Zusätzlich zur ebenfalls schwach vorhandenen (2×2) -Periodizität treten deutliche (2×5) -artige Reflexe auf (ohne Bild).

Die zugehörigen XSW-Daten für eine derart angefertigte Probe sind in Abb. 6.12 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die gemessenen kohärenten Positionen und Fraktionen für Cl $1s$ -Photoelektronen und Cl^+ -Ionen im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von den jeweiligen Werten für die höherbedeckte Probe unterscheiden, allein die Fraktion für die Cl^{2+} -Desorption ist etwas erhöht, was möglicherweise durch die hohe Empfindlichkeit des Cl^{2+} -Sekundärsignals auf präparative Einflüsse erklärbar ist⁴.

Insgesamt zeigt diese strukturelle Äquivalenz der Präparationen im Sinne von XSW, daß die atomare Anordnung der Cl-Atome auf der Oberfläche identisch mit derjenigen für die höher bedeckte Probe sein muß. Dieser Befund ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in Abschn. 6.3 gezeichneten Bild, welches auf der Existenz einer chlorierten, $p(2 \times 1)$ -artigen Untereinheitsmasche beruhte, die zur Erzeugung von $(2 \times n)$ -periodischen Strukturen ähnlich der Basis einer Kristallstruktur auf einem Gitter angeordnet ist. Wie oben schon erwähnt, zeigte das LEED-Bild eine

⁴Der rein statistische Fehler aus der Anpassung gemäß der Summe der kleinsten Quadrate liegt auch bei dieser Messung deutlich unterhalb von 0.01 für f_c und Φ_c , der präparative Fehler ist jedoch entschieden höher einzuschätzen (vgl. Abschn. 5.5).

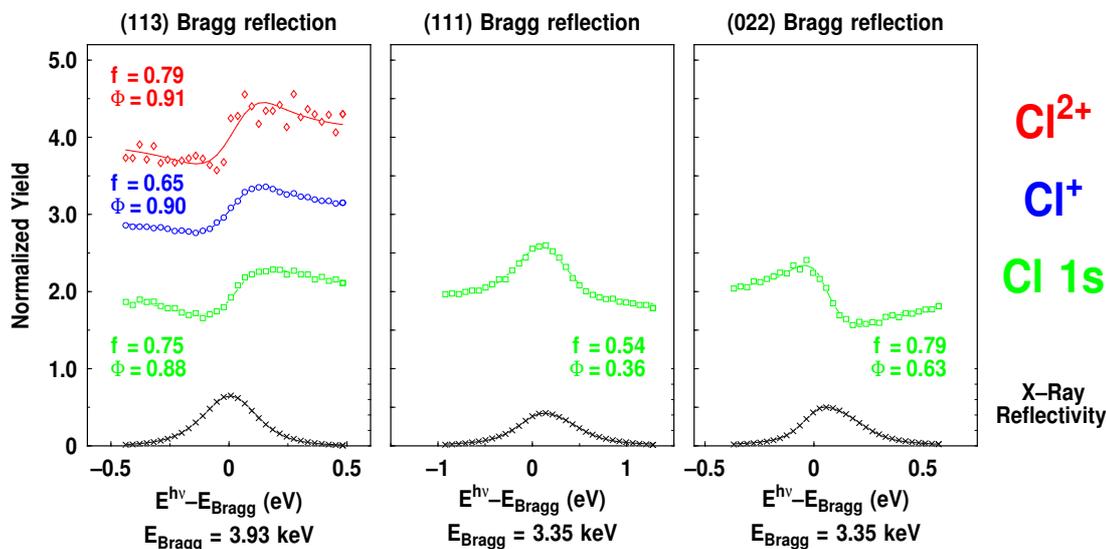


Abbildung 6.12: Reflexionskurven (\times), Cl 1s- (\square) und Ionenausbeuten (\circ , \diamond) für XSW-Messungen in (113)-, (111) und (022)-Braggreflexion für eine bei 600°C präparierte Probe mit halber Sättigungsbedeckung. Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Ausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um eine, zwei bzw. drei Einheiten nach oben verschoben.

(2 \times 5)-Periodizität; in Kombination mit den XSW-Resultaten ist offenkundig, daß die chlorierten Bereiche dieser Überstruktur identisch mit derjenigen der (2 \times 2)-Struktur sein müssen.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde die gleiche Probe nach diesen Messungen für ungefähr 150 Sekunden bei einer Temperatur von 670°C nachträglich ausgeheilt, um eine effektive Reduktion der Bedeckung zu erreichen, da die Desorptionstemperatur für Cl/Si(113) in Analogie zu Cl/Si(001) und Cl/Si(111) bei ungefähr 700°C zu erwarten ist. Anhand des wiederum gemessenen XPS-Intensitätsverhältnisses für Cl 1s und Si 1s konnte in der Tat festgestellt werden, daß die Cl-Bedeckung um eine Größenordnung reduziert worden ist. Das LEED-Bild machte diesen Sachverhalt dadurch offenkundig, daß neben Resten der (2 \times n)-Struktur schon relativ helle (3 \times 2)-Reflexe zusätzlich sichtbar waren, die für die reine Si(113)-Oberfläche charakteristisch sind.

Aufgrund der nur noch sehr geringen Intensität wurden nur XSW-Messungen für Photoelektronen und Ionen in (113)-Geometrie und für Elektronen in (111)-Geometrie durchgeführt, die entsprechenden Spektren sind in Abb. 6.13 wiedergegeben. Obwohl nur noch Spuren von Chlor mit einer Bedeckung von ca. einer Zehntel-Monolage vorhanden sind, zeigen die XSW-Daten und insbesondere die Photoelektronen das bereits bekannte Bild. Auch bei dieser Probe stimmen die gemessenen kohärenten Positionen und Fraktionen mit denjenigen der höherbedeckten Proben sehr gut überein. Dieser Fakt untermauert ebenfalls das Modell der (2 \times n)-Rekonstruktionen aus identischen Subeinheiten für alle beobachteten n . Die Fraktionen der Cl⁺- und Cl²⁺-Ionen sind et-

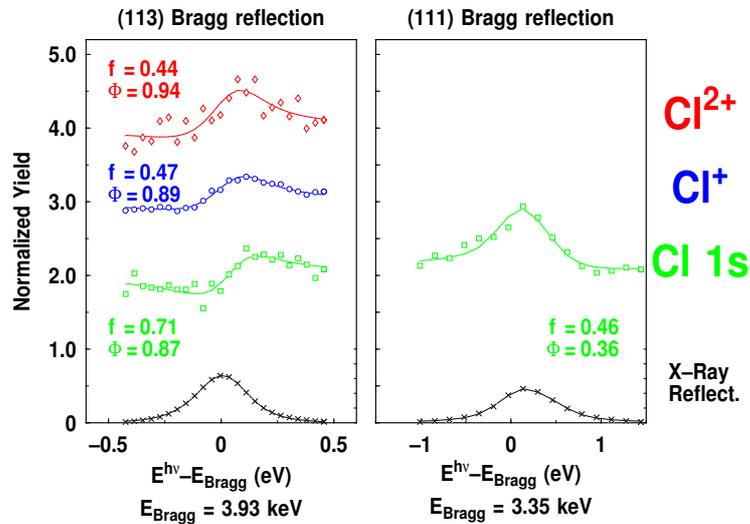


Abbildung 6.13: Reflexionskurven (\times), Cl $1s$ - (\square) und Ionenausbeuten (\circ , \diamond) für XSW-Messungen in (113)- und (111)-Braggreflexion für eine bei 600°C präparierte und nachträglich bei 670°C ausgeheilte Probe. Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Ausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um eine bzw. zwei Einheiten nach oben verschoben.

was vermindert, was möglicherweise darauf hinweist, daß neben den Majoritätsplätzen auch eine geringe Anzahl von ungeordneten Minoritätsplätzen vorliegt, die aufgrund von erhöhten atomaren Desorptionsquerschnitten in verstärktem Maße zur Desorptionsausbeute beitragen.

Nachdem durch diese systematische Variation der Bedeckung bei Proben, die bei einer Aufdampftemperatur von 600°C präpariert worden sind, das Bild einer Vielzahl von Rekonstruktionen mit identischen Basisbausteinen etabliert worden ist, wird im folgenden Abschnitt dieses Modell durch Messung an Proben, die nach Adsorption bei Raumtemperatur und durch anschließendes Ausheilen bei 600°C hergestellt worden sind, überprüft.

6.5.2 Adsorption bei Raumtemperatur

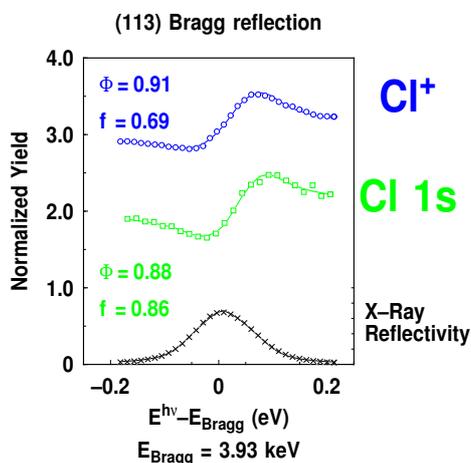


Abbildung 6.14: Reflexionskurve (×) und Cl 1s-Ausbeute (□) inklusive der theoretisch berechneten Kurvenverläufe einer XSW-Messung in (113)-Braggreflexion einer bei Raumtemperatur bedampften und bei 600°C ausgeheilten Probe.

Proben, die bei Raumtemperatur bis zur Sättigung mit Chlor bedampft und anschließend bei 600°C getempert worden sind, zeigen bei der LEED-Untersuchung ebenfalls eine (2×2)-artige Rekonstruktion mit Streifen in $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung. Auch die Ergebnisse der XSW-Messungen für den (113)-Reflex mit Photoelektronen und Cl⁺-Ionen fügen sich nahtlos in die Indizienkette ein und liefern ein bereits vertrautes Bild, wie aus Abb. 6.14 ersichtlich ist.

Die kohärenten Fraktionen sind mit $f_{\text{Cl-1s}}^{113} = 0.86$ und $f_{\text{Cl}^+}^{113} = 0.69$ etwas höher als vergleichsweise die entsprechenden Werte aus Abb. 6.11. Die kohärenten Positionen jedoch sind mit $\Phi_{\text{Cl-1s}}^{113} = 0.88$ bzw. $\Phi_{\text{Cl}^+}^{113} = 0.91$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von denjenigen für die Adsorption bei 600°C zu unterscheiden. Diese Befunde legen damit einen analogen atomaren Aufbau der rekonstruierten Oberfläche auch bei Raumtemperaturadsorption und nachfolgendem Ausheilen nahe.

6.5.3 Klassifizierung der Desorptionsprozesse

In bezug auf die photonenstimulierte Desorption von Cl⁺-Ionen zeigt sich, daß die gemessenen XSW-Daten interpretiert werden können als Mischung aus dem Elektrosignal, welches die Desorption von den Majoritätsplätzen modelliert, und einer Desorption durch indirekte XESD-Prozesse. Diese können im Rahmen der Auswertung mit der effektiven Position $\Phi_{\text{ind}}^{113} = 1.0$ des Volumenkristalls und der entsprechenden Fraktion $f_{\text{ind}}^{113} = 1/\sqrt{2}$ berücksichtigt werden. Aus den vorhandenen XSW-Daten für den (113)-Reflex ergibt sich ein Anteil an XESD-Prozessen für verschiedene Proben zwischen ca. 24% und 35%. Unter Berücksichtigung des Anteils von K-Schalen-vermittelten Desorptionsprozessen in Höhe von ungefähr 66% aus den Daten für den Cl⁺-Kantenhub folgt daraus, daß der Anteil an desorbierenden Ionen nach L-Schalen- bzw. Valenzband-Absorption durch beim Cl-Atom lokalisierte Zustände quasi vernachlässigbar ist.

Für die Cl²⁺-Desorption ist aufgrund der schwankenden gemessenen Fraktionen, welche zwischen den jeweiligen Werten für die Photoelektronen oder Cl⁺-Ionen pendeln, keine präzise Aussage möglich. Weil die gemessenen Fraktionen jedoch in allen

Fällen mindestens ebenso hoch sind wie für die Cl^+ -Ionen und die zugehörigen Positionen mit denjenigen für die Cl^- -Ionen quasi identisch sind, ist es sicher, daß der Anteil der direkten Desorptionskanäle an der Gesamtdesorptionsrate mindestens ebenso hoch ist wie bei der Cl^+ -Spezies.

6.6 DFT-Modelle

In diesem Abschnitt werden nun Strukturmodelle für die Adsorbatgeometrie von $\text{Cl}/\text{Si}(113)$ entwickelt, wobei als Startpunkt der Diskussion zunächst die volumenterminierte (1×1) -periodische Oberfläche dient. Wie bereits eingangs des Kapitels in der Einführung zur Morphologie der $\text{Si}(113)$ -Oberfläche deutlich geworden ist, kann die (113) -Oberfläche als regelmäßige Anordnung von Reihen von (001) - und (111) -artigen Atomen aufgefaßt werden. Für die Aufstellung eines ersten Strukturmodells bietet es sich daher an, das allgemein akzeptierte Literaturwissen über die Systeme $\text{Cl}/\text{Si}(001)$ und $\text{Cl}/\text{Si}(111)$ auszunutzen und die grundlegenden Merkmale zu kombinieren⁵.

Mit Hilfe dieses Ansatzes gelangt man zu einer $p(2\times 1)$ -periodischen Einheitszelle, die in den Abb. 6.15(a) und 6.16 dargestellt ist. Für die (001) -artigen Atome wurde eine Geometrie analog zum symmetrischen Dimermodell aus Kap. 5 angenommen und für die (111) -artigen Atome eine Terminierung mit Chlor, die dem wohlbekannten T_1 -Platz (*on top*-Platz) der (1×1) -Rekonstruktion von $\text{Cl}/\text{Si}(111)$ entspricht⁶. Diese Bindungsgeometrie wird im folgenden Text mit DO-Modell (Dimer & *on top*-Platz) abgekürzt.

Das Ergebnis der DFT-Rechnung ist, daß diese Struktur in der Tat stabil ist, in den genannten Abbildungen sind bereits die vollständig relaxierten Strukturen visualisiert.

Die Bindungslänge des Si–Si-Dimers beläuft sich in dieser Rekonstruktion auf $d_{\text{Dimer}} = 2.44 \text{ \AA}$ und die Bindungslängen zu den Cl-Atomen auf 2.07 \AA bzw. 2.08 \AA . Die Si–Cl-Bindungslänge für den (111) -artigen Adsorptionsplatz beträgt dagegen 2.09 \AA bzw. 2.11 \AA . Die Ergebnisse der XSW-Simulation, d. h. die kohärenten Positionen dieser beiden Adsorptionsplätze sind in Tab. 6.1 präsentiert.

Aus der DFT-Rechnung für die $p(2\times 1)$ -Struktur aus den gleichen Bindungsplätzen resultieren wie erwartet die in etwa gleichen Si–Cl-Bindungslängen wie für die $c(2\times 2)$ -Einheitsmasche, nur die Dimerlänge scheint mit 2.41 \AA leicht verkürzt. Ein Vergleich der Gesamtenergien für eine $c(2\times 2)$ - und eine $p(2\times 1)$ -rekonstruierte Oberfläche bei einer Verwendung von $4 \vec{k}$ -Punkten und einer Abschneideenergie von 12 Ry zeigt, daß die Strukturen quasi entartet sind, da die berechnete Differenz nur 3 meV zugunsten der Rekonstruktion mit zentrierter Einheitsmasche beträgt. Dieser Unterschied in der Gesamtenergie ist kleiner als die übliche Genauigkeit der DFT-Rechnungen [195].

⁵Für eine Darstellung der Grundlagen zu $\text{Cl}/\text{Si}(001)$ und $\text{Cl}/\text{Si}(111)$ mit Literaturangaben findet sich in den Kap. 5 und 7.

⁶vgl. dazu Kap. 7

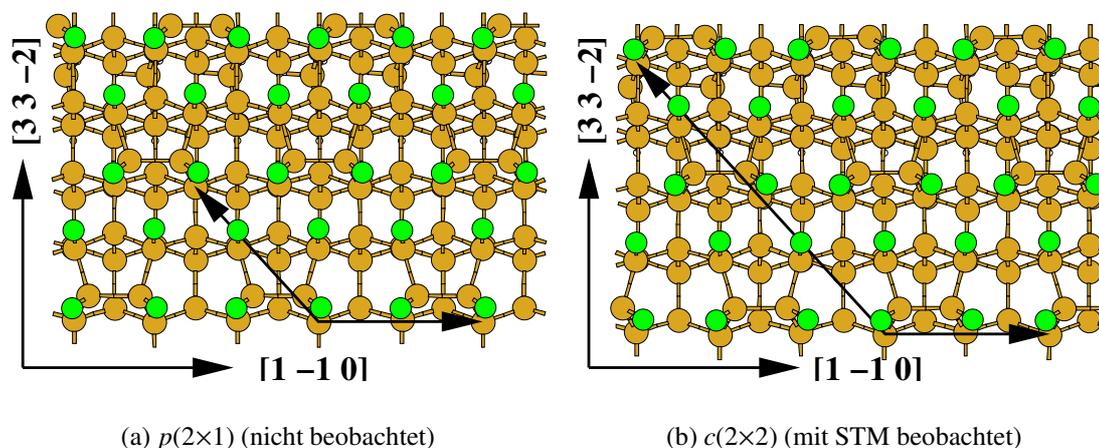


Abbildung 6.15: Mit DFT berechnete Strukturmodelle der $c(2\times 2)$ - bzw. der $p(2\times 1)$ -rekonstruierten Cl/Si(113)-Oberfläche, die nach dem in Abschn. 6.3 vorgestellten Strukturmodell mit (2×1) -Unterzelle aufgebaut sind. In dieser Untereinheit wurde eine Mischung aus (001)-artigen und (111)-artigen Cl-Adsorptionsplätzen (Dimerplätze bzw. T_1 -Plätze (*on top*)) im Verhältnis 1 : 1 angenommen (DO-Modell).

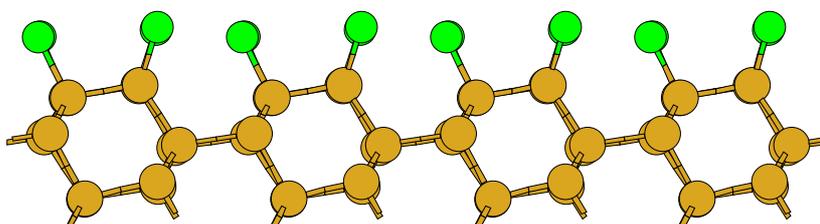


Abbildung 6.16: Relaxierte $p(2\times 1)$ - bzw. $c(2\times 2)$ -Struktur in Seitenansicht. Diese beiden Rekonstruktionen sind in ihrer lokalen Bindungsgeometrie nahezu identisch und in der Seitenansicht nicht zu unterscheiden.

Ein weiterer Ansatz für eine Testgeometrie bezieht ein Strukturelement der Si(113)-Oberfläche ein, welches in allen vorgeschlagenen Rekonstruktionen enthalten ist, nämlich die Existenz von Adatomen (s. Abschn. 6.1). Hierbei wird der un-rekonstruierten Oberfläche ein zusätzliches Si-Atom hinzugefügt, welches mit dreien seiner Valenzelektronen Bindungen mit den benachbarten (001)- bzw. (111)-artigen Si-Atomen eingeht. Damit nimmt dieses Si-Adatom einen Bindungsplatz ein, dessen $[3\bar{3}2]$ -Koordinate oberhalb der „Gräben“ der (1×1) -periodischen Oberfläche liegt (Abb. 6.17). Die verbleibende freie Bindung des Adatoms wird von einem Cl-Atom gesättigt, so daß neben den beiden bereits eingeführten Adsorptionsplätzen D und O ein weiterer hinzukommt, der mit A bezeichnet wird (Adatom). Insgesamt entsteht damit eine DAO-Struktur (s. Abb. 6.17 und 6.18). Nebenbei bemerkt ist dieser Adsorptionsplatz identisch mit dem Cl-Adsorptionsplatz für eine rekonstruierte A-Typ-

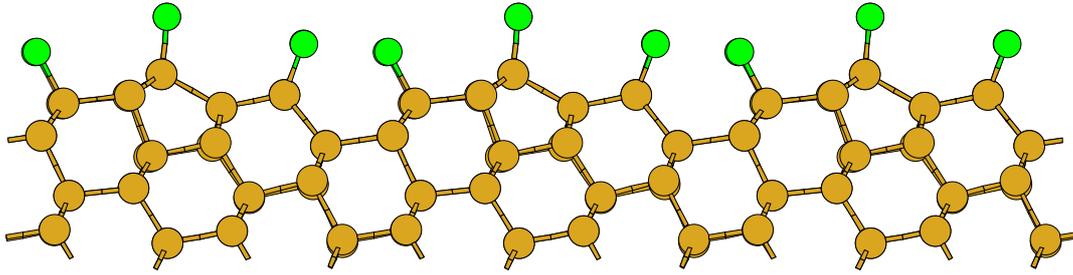


Abbildung 6.17: Relaxierte $p(2\times 2)$ -Struktur bestehend aus Dimerplatz, *on top*-Platz und Adatomplatz (DAO-Modell) in der Seitenansicht.

Stufenkante auf der Cl-terminierten Si(111)-Oberfläche⁷.

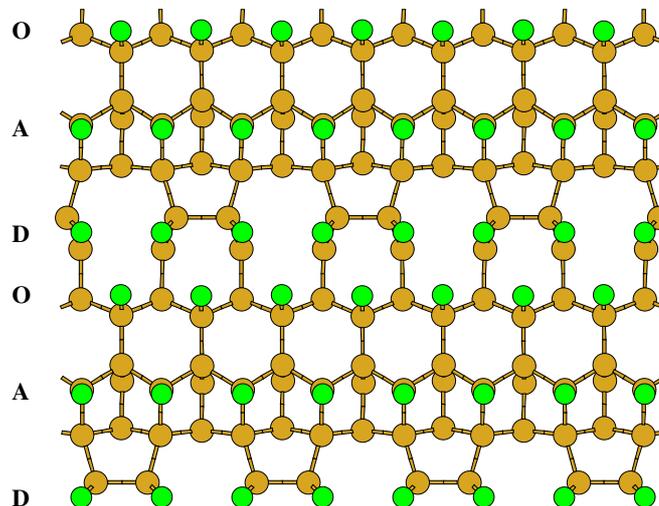


Abbildung 6.18: DAO-Modell (Dimer-Adatom-*On top*) in der Aufsicht. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die obersten 4 Substratlagen gezeigt.

Energetisch ist die so entstandene $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion nicht mit den anderen zu vergleichen, da die ideale Cl-Bedeckung hier 1.5 ML beträgt, während in dem DO-Modell eine maximale Bedeckung von 2 ML erreicht wird.

Die aus der XSW-Simulation der berechneten Strukturen ermittelten atomaren kohärenten Positionen für die gemessenen Reflexe sind in Tab. 6.1 aufgeführt, in Tab. 6.2 finden sich die simulierten kohärenten Fraktionen und Positionen für verschiedene Mischungen dieser Plätze. Bei diesen Mischungen wurde der Einfluß des Debye-Waller-Faktors vernachlässigt.

Aus Tab. 6.2 geht hervor, daß die XSW-Simulationen der $c(2\times 2)$ - und der $p(2\times 1)$ -Strukturen für die Photoelektronendaten mit den experimentellen Daten unverträglich sind. Deutlichstes Indiz hierfür ist der (111)-Reflex, für den gemäß der DFT-Rechnung

⁷vgl. dazu Abschn. 7.1

Struktur	Adsorptionsplatz	Kürzel	Φ^{113}	Φ^{111}	Φ^{022}
$c(2 \times 2)$	sym. Dimerplatz [(001)-artig]	D	0.22	0.30	0.71
	<i>on top</i> -Platz [(111)-artig]	O	0.01	0.78	0.85
$p(2 \times 1)$	sym. Dimerplatz [(001)-artig]	D	0.23	0.31	0.73
	<i>on top</i> -Platz [(111)-artig]	O	0.00	0.77	0.85
$p(2 \times 2)$	sym. Dimerplatz [(001)-artig]	D	0.27	0.34	0.77
	<i>on top</i> -Platz [(111)-artig]	O	0.10	0.80	0.92
	<i>on top</i> auf Si-Adatom	A	0.88	0.40	0.60

Tabelle 6.1: Atomare kohärente Positionen der berechneten Adsorptionsplätze für den (113)-, (111)- und (022)-Reflex. Die angegebenen Werte sind als Mittelwerte über die Atome in der Einheitszelle zu verstehen. Die DFT-Rechnungen wurden mit einer Abschneideenergie von 12 Ry und unter Rasterung der Brillouinzone mit 4 \vec{k} -Punkten durchgeführt. Eine Verdopplung auf 8 \vec{k} -Punkte für eine Teststruktur resultierte in keinerlei Modifikation der Geometrie.

Struktur	LEED	Bedeckung	f^{113}	Φ^{113}	f^{111}	Φ^{111}	f^{022}	Φ^{022}
exp.	$(2 \times 2) \& (2 \times n)$	~ 1.3 ML	0.75	0.89	0.53	0.39	0.77	0.64
exp.	$(2 \times 5) \& (2 \times n)$	~ 1 ML	0.75	0.88	0.54	0.36	0.79	0.63
DO	$c(2 \times 2)$	2.00 ML	0.78	0.12	0.09	0.54	0.89	0.78
DAO	(2×2)	1.50 ML	0.56	0.09	0.39	0.43	0.69	0.76
DAO (AV)	(2×2)	1.25 ML	0.65	0.13	0.27	0.45	0.72	0.79
DAO (AV)	(2×3)	1.00 ML	0.58	0.08	0.38	0.42	0.65	0.75
DAO (AV)	(2×5)	0.80 ML	0.55	0.01	0.53	0.41	0.64	0.69
DAO (AV)	(2×7)	0.71 ML	0.59	0.96	0.63	0.40	0.68	0.66
DAO (DV)	(2×2)	1.25 ML	0.64	1.00	0.31	0.47	0.62	0.73

Tabelle 6.2: Simulierte kohärente Positionen und Fraktionen (ohne Debye-Waller-Einfluß), Periodizitäten und ideale Bedeckungen für die einzelnen Teststrukturen, größtenteils basierend auf den in Tab. 6.1 genannten Ergebnissen. Verwendete Abkürzungen: Dimerplatz (D), *on top*-Platz (O), Adatomplatz (A), Adatom-Vakanz (AV), Dimer-Vakanz (DV). Zum besseren Vergleich sind noch einmal die experimentellen Werte für die XSW-Messung mit Photoelektronen an zwei bei 600°C bedampften Proben aufgeführt.

eine nahezu verschwindende kohärente Fraktion resultieren sollte. Dieser Sachverhalt steht in einem signifikanten Widerspruch zum experimentellen Wert von $f_{\text{Cl-1s}}^{111} = 0.53$. Die $p(2 \times 2)$ -periodische DAO-Struktur, bestehend aus Dimerplatz (D), Adatomplatz (A) und *on top*-Platz (O), liefert zwar in [113]- und [022]-Richtung nur marginal bessere kohärente Positionen, kann aber den Meßwert für die (111)-Messung sehr gut erklären. Ein Blick auf die Tab. 6.1 verrät, daß anhand des Cl-Adsorptionsplatzes auf dem Si-Adatom die drei gemessenen kohärenten Positionen hervorragend reproduziert werden. Wäre die kohärente Fraktion in [111]-Richtung in etwa von gleicher Höhe wie diejenigen Fraktionen in [113]- und [022]-Richtung, so könnte man in guter Näherung die XSW-Daten in einem Einpositionsmodell, dem Adatomplatz, simulieren. Aufgrund der Differenzen zwischen den kohärenten Fraktionen von mindestens 0.20 bis 0.25 ist diese Interpretation jedoch äußerst fragwürdig. Neben der bereits

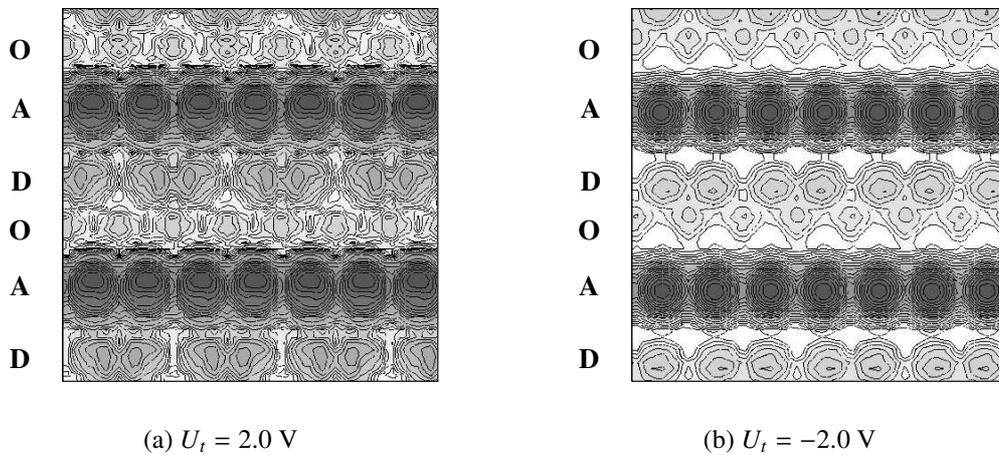


Abbildung 6.19: Simulierte STM-Bilder der relaxierten $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion im DAO-Modell. Den stärksten Kontrast liefern die Adatomplätze, gefolgt von den Dimerplätzen. Die abgebildete Größe ist $(26.5 \times 26.5) \text{ \AA}^2$.

aufgeführten Fraktion $f_{\text{Cl-Is}}^{111}$ sprechen jedoch auch noch das beobachtete LEED-Bild und das Resultat der STM-Simulation (s. Abb. 6.19) aus der DFT-Rechnung dagegen: Der größte Kontrast für alle untersuchten Tunnelspannungen zwischen -3 V und 3 V stammt vom Adatomplatz, während der Dimerplatz höchstens unter sehr guten experimentellen Bedingungen und der *on top*-Platz quasi gar nicht abgebildet werden können. Möglicherweise hängt dies mit der Korrigation der Einheitszelle zusammen, da der Adatomplatz am höchsten aus der Probe herausragt, wie aus Abb. 6.17 abgelesen werden kann. Aus den Simulationsbildern ist direkt ersichtlich, daß die Adatome zu einer Art Reihenbildung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung Anlaß geben, welche aber im Gegensatz zum LEED-Bild und zu den in Abschn. 6.3 präsentierten STM-Bildern eine Einfachperiodizität aufweisen und nicht die dort beobachtete Zweifachperiodizität. Dieses Modell paßt somit in dieser Form nicht zu den experimentellen Ergebnissen.

Da die tatsächliche Bedeckung der mit XSW vermessenen Proben i. a. unterhalb der Sättigung von ca. 2 ML liegt, müssen auch defektbehaftete Strukturen, die zu einer $(2 \times)$ -Periodizität führen, Berücksichtigung finden. In Abb. 6.20 sind drei mögliche $p(2 \times 2)$ -Strukturen mit einer Fehlstelle am Dimer-, Adatom- bzw. *on top*-Platz visualisiert.

Die DFT-Rechnungen ergeben, daß die Konfigurationen mit einer Vakanz am Dimerplatz bzw. Adatomplatz energetisch quasi entartet sind, während die *on top*-Fehlstelle mit einer Energiedifferenz von etwa 0.07 eV unvorteilhafter ist und daher bei Raumtemperatur deutlich seltener auftreten sollte. In Abb. 6.21 sind berechnete STM-Bilder für die in Abb. 6.20(b) dargestellte DAO-Struktur mit Adatom-Fehlstelle (AV) (sogenanntes DAO(AV)-Modell) für beide Polaritäten der Tunnelspannung gezeigt.

Offensichtlich kann durch eine derartige Atomkonfiguration die Existenz der im

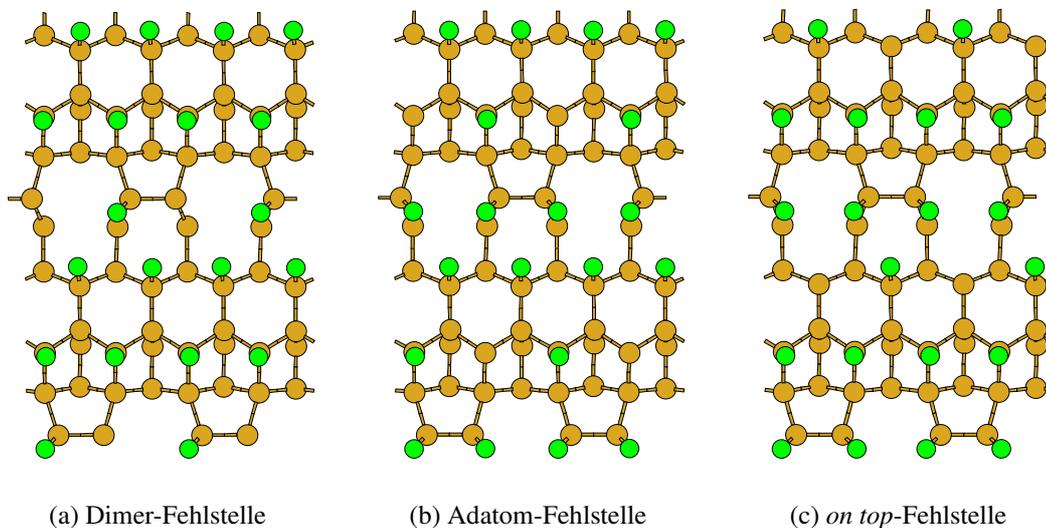


Abbildung 6.20: Relaxierte $p(2\times 2)$ -Rekonstruktionen im DAO-Modell mit Cl-Fehlstellen. Ein Vergleich der Gesamtenergien zeigt, daß die *on top*-Fehlstelle (c) ca. 60 meV ungünstiger ist als die Dimer-Fehlstelle (a) und ca. 67 meV ungünstiger ist als die Adatom-Fehlstelle (b).

Rastertunnelmikroskop erkennbaren zweifach-periodischen Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung interpretiert werden. Ein Vergleich der STM-Bilder für Tunnelspannungen von 2 V und -2 V verdeutlicht, daß in diesem Modell die Reihenstruktur bzw. der experimentell zu erwartende Kontrast für die Abbildung besetzter Zustände stärker sein sollte als für eine analoge Untersuchung der lokalen Zustandsdichte der unbesetzten Niveaus. Dies entspricht auch in etwa dem experimentellen Ergebnis, wie anhand von Abb. 6.22 konstatiert werden kann. Eine genaue Analyse der gezeigten Bilder ergibt, daß längs der klar erkennbaren Reihenstruktur vereinzelt Abstände im Bereich von 3.5 Å bis 4.0 Å auftreten, welche zumindest eine sehr lokal beschränkte Einfachperiodizität widerspiegeln. Dies ist also in sehr guter Übereinstimmung mit dem DAO(AV)-Modell, welches damit sowohl für die STM-Analyse als auch für die XSW-Auswertung die besten Ergebnisse bringt. Letzteres ist in der bereits erwähnten Tab. 6.2 dargestellt. Dort sind für verschiedene Periodizitäten im DAO(AV)-Modell die simulierten XSW-Daten aufgeführt. Für die beitragenden Plätze sind hierbei die atomaren kohärenten Positionen aus dem DAO(AV)-Modell in $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion benutzt und entsprechend ihres Bedeckungsverhältnisses gemischt worden. Die $(2\times n)$ -Einheitszellen werden dabei in $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung so aufgebaut, daß nach den beiden Dimer-Adsorptionsplätzen $(n - 1)$ Adatomreihen mit jeweils einer Fehlstelle pro Reihe eingefügt werden und die Einheitsmasche abschließend mit zwei Cl-Atomen auf *on top*-Plätzen terminiert wird. Allgemein ergibt sich damit die Bedeckung für eine perfekte $(2\times n)$ -Rekonstruktion im DAO(AV)-Modell zu $\Theta_{\text{Cl}} = (n + 3)/2n$ ML mit $n \geq 2$. Diese reihenartige Struktur ist in Abb. 6.22 für eine Oberflächenrekonstruktion, die im Mittel eine (2×5) -Periodizität aufweist, gut zu erkennen. In Übereinstimmung mit den simulierten STM-Aufnahmen

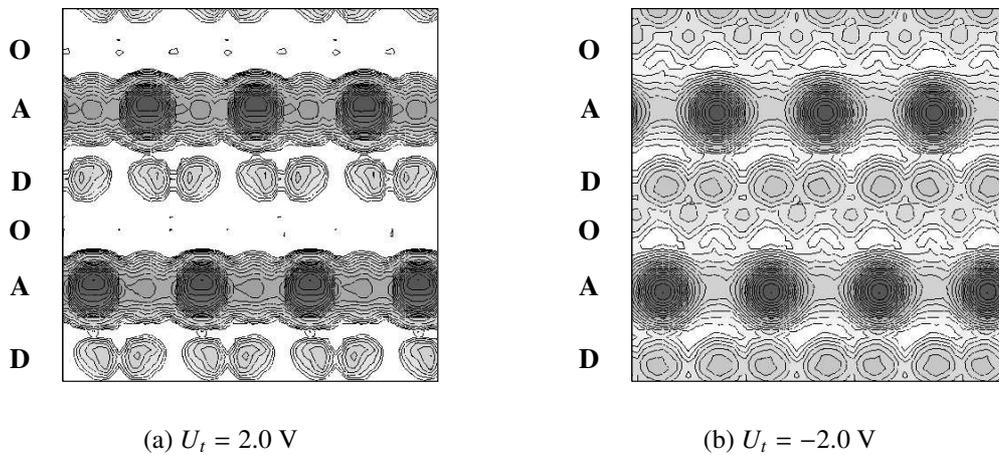


Abbildung 6.21: Simulierte STM-Bilder der relaxierten $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion im DAO(AV)-Modell mit einer CI-Fehlstelle beim Adatomplatz pro Einheitsmasche. Den stärksten Kontrast liefern die Adatomplätze, gefolgt von den Dimerplätzen. Der *on top*-Platz ist in (a) quasi unsichtbar. Die abgebildete Größe ist $(26.5 \times 26.5) \text{Å}^2$.

existieren Reihen mit unterschiedlichem Kontrast, welche demnach Reihen aus Adatomen bzw. DO-Kombinationen zugeordnet werden können. Übereinstimmend mit den berechneten Bildern ist der Kontrast der Adatomreihen für die Abbildung der lokalen Dichte der besetzten Zustände (Abb. 6.22(a)) größer als bei derjenigen der unbesetzten (Abb. 6.22(b)). Zudem ist die Art des Kontrastes in beiden Bildern dieselbe: Reihen, die in Abb. 6.22(a) hell erscheinen, treten auch in Abb. 6.22(b) mit hellem Kontrast hervor, wenn auch nicht ganz so deutlich. Dieser Umstand ist im Einklang mit den Vorhersagen der Simulation.

Prinzipiell lassen sich im DAO-Modell mit Adatom- oder Dimer-Fehlstellen auch Einheitszellen gleicher Größe mit verschiedenen CI-Bedeckungen konstruieren; die STM-Ergebnisse legen jedoch die Existenz vieler geordneter Fehlstellen in den Adatomreihen zumindest für einen ganzen Bereich von Bedeckungen nahe. Durch ein relativ ungeordnetes Arrangement von Atomen längs der Adatomreihen wäre allerdings auch die beobachtbare Abschwächung der $(2 \times)$ -Reflexe im LEED erklärbar. Für die (2×5) - bzw. (2×7) -rekonstruierte DAO(AV)-Oberfläche ergibt sich eine gute Übereinstimmung der DFT-Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten, zusätzlich stimmen die theoretische und die experimentell bestimmte CI-Bedeckung im Rahmen des Fehlerbalkens überein. Die ebenfalls simulierte DAO(DV)-Struktur liefert in ähnlicher Weise Werte, die recht gut zu den Meßergebnissen passen. Insofern liegt die Vermutung nahe, daß die Oberfläche für die bisher diskutierten Proben aus lokalen DAO-artigen Strukturen aufgebaut ist, deren wesentliches Merkmal die Adatomplätze sind. Bei höheren Bedeckungen können dann zusätzlich auch DO-Strukturen beimi-schen.

Der Adsorptionsprozeß bei Raumtemperatur könnte nun folgendermaßen vonstat-

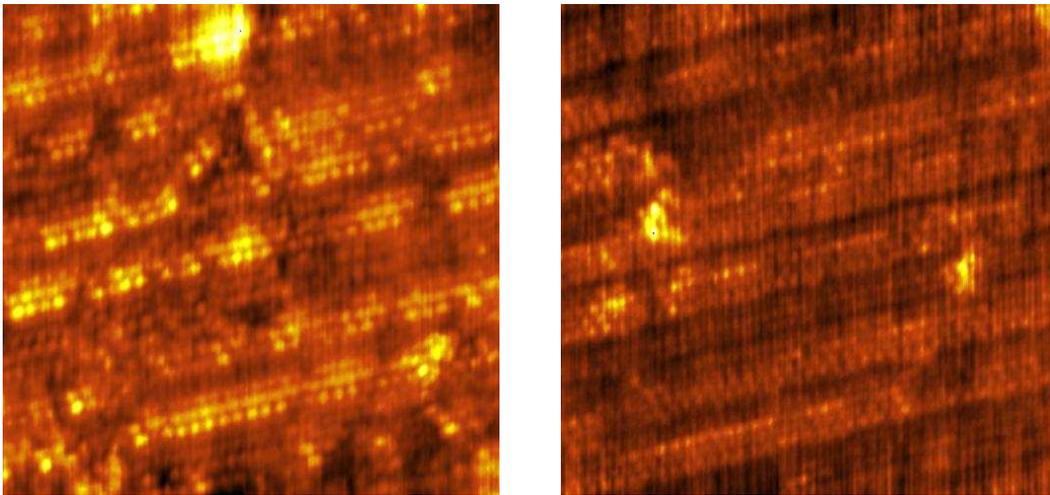
(a) $U_t = 2.0 \text{ V}$ (b) $U_t = -2.0 \text{ V}$

Abbildung 6.22: Experimentelle STM-Bilder einer bei 600°C mit Cl_2 bedampften Si(113)-Probe für verschiedene Polaritäten der Tunnelspannung. Für die lokalen Dichten der besetzten Zustände ist der Kontrast deutlich höher als bei den unbesetzten Zuständen. Vereinzelt finden sich längs der $[1\bar{1}0]$ -orientierten Reihen auch einfach-periodische Abstände. Die abgebildete Größe ist $(250 \times 250)\text{\AA}^2$. Die gezeigten Ausschnitte sind leicht gegeneinander verschoben. Ein Vergleich zeigt, daß identische Reihen in beiden Aufnahmen mit gleichem Farbkontrast erscheinen.

ten gehen: In Analogie zur simulierten H-Adsorption mit DFT-Rechnungen [187] ist zu erwarten, daß zunächst die Pentamer-Struktur aus dem ADI-Modell der (3×2) -Rekonstruktion von den Cl-Atomen attackiert wird. Bei Adsorption von 3 oder mehr H-Atomen stellten die Autoren fest, daß der Einbau der Si-Atome auf Zwischengitterplätzen (*subsurface interstitial sites*) energetisch so ungünstig wird, daß diese aus dem Pentamer herausgelöst werden. Damit entstehen an dieser Stelle offene Bindungen, die zusätzlich zu den offenen Bindungen am Dimer und dem Adatom durch Cl terminiert werden können. Bei diesem Adsorptionsprozeß ist denkbar, daß insbesondere an den Pentameren neben den Monochloriden auch andere SiCl_x -Spezies mit $x > 1$ entstehen. STM-Bilder (hier nicht gezeigt) belegen eine signifikante Unordnung der Oberfläche nach der Adsorption bei Raumtemperatur. Erst der Ausheilprozeß bei Temperaturen um 600°C sorgt im LEED-Muster für einen Übergang von der diffusen (3×2) - zur $(2 \times n)$ -Rekonstruktion. Durch die erhöhte Temperatur sind nun auch Umlagerungsprozesse von Si-Atomen von den Stufenkanten zu den Terrassen möglich, da die Cl-terminierte (2×2) -DAO-Struktur mehr Si-Atome pro Einheitszelle enthält als die (3×2) -rekonstruierte im ADI-Modell. Zur Ausbildung einer DAO-artigen $p(2 \times 2)$ -Einheitsmasche sind beispielsweise im Mittel 2.5 zusätzliche Si-Atome nötig, welche von den Stufen geliefert werden könnten. Dadurch kann der beobachtete selektive „Ätzprozeß“ an den Stufenkanten erklärt werden, weil sich diese nun unter Abgabe von überschüssigen Si-Atomen an den entstehenden Adatomreihen orientieren

können, um die energetisch vorteilhafteste Ausrichtung einzunehmen. Damit sind die Formation der Adatomreihen und die Umwandlung der (3×2) -Rekonstruktion der reinen Si-Oberfläche hin zur Cl-rekonstruierten Oberfläche die treibenden Kräfte für die Restrukturierung der Stufenkanten. Ein gleichzeitig ablaufender Trockenätzprozeß mit Materialabtrag von den Stufenkanten durch thermische Desorption von Polychloriden kann aber anhand der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden.

6.7 Photoelektronenspektroskopie

Als letzter Test wird im folgenden eine Untersuchung mit Photoelektronenspektroskopie am Si $2p$ -Rumpfniveau durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu überprüfen. Sollten das aufgestellte Strukturmodell und das vorgestellte Szenario vom Adsorptionsvorgang gültig sein, so müßten nach dem Ausheilen bei 600°C oder nach Aufdampfen bei der gleichen Temperatur im wesentlichen Monochloride auf der Oberfläche vorhanden sein, während der Anteil an Polychloriden vernachlässigbar sein sollte.

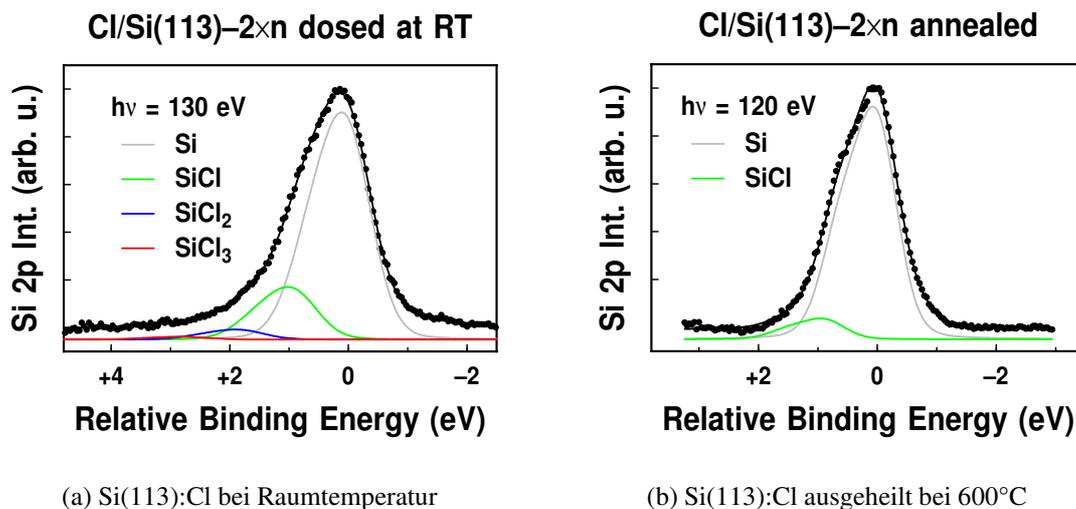


Abbildung 6.23: Photoelektronenspektren gemessen am Si $2p$ -Rumpfniveau einer bei Raumtemperatur (a) bedampften und bei 600°C (b) ausgeheilten Probe Cl/Si(113). Gezeigt sind die Meßdaten, der Gesamtfitt und die relevanten Beiträge zum Signal nach Untergrundabzug.

In Abb. 6.23 sind die Meßdaten zusammen mit den theoretischen Kurvenverläufen gezeigt. Bei der Datenanpassung wurden die Werte für die chemischen Verschiebung für die Mono-, Di- und Trichloridspezies konstant gehalten, um die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren. Die jeweiligen Bindungsenergieunterschiede wurden auf die entsprechenden Werte für Cl/Si(111) fixiert. Ein Vergleich der vorhandenen Literaturdaten zu Cl/Si(001) und Cl/Si(111) [67,68] offenbart Abweichungen in den Bindungsenergien im meV-Bereich, so daß prinzipiell eine schwache Abhängigkeit der chemi-

schen Verschiebungen als Funktion der Oberflächenorientierung zu erwarten ist. Diese ist im Rahmen der hier angestrebten Auswertung jedoch nicht von Belang, da sich auch bei leichter Variation der chemischen Verschiebungen für die SiCl_x -Spezies keine signifikanten Veränderungen der Intensitätsverhältnisse ergeben. Als weitere Parameter wurden die Lorentzbreite, die Spin-Bahn-Aufspaltung und das Intensitätsverhältnis auf die bereits bekannten Literaturwerte gesetzt und festgehalten. Damit blieben die Peakposition der $\text{Si } 2p_{3/2}$ -Linie, die jeweiligen Intensitäten der zum Gesamtsignal beitragenden Spezies und die gemeinsame Gaußverbreiterung als Fitvariablen übrig.

Aus der Bedampfung der Probe bei Raumtemperatur mit Cl_2 auf analoge Weise zu den übrigen Untersuchungen resultieren hauptsächlich Monochloride auf der Oberfläche, die Anteile an Di- und Trichloridspezies sind relativ gering im Vergleich zur Adsorption von Chlor auf Si(111) (s. Abschn. 7.6).

Nach dem Ausheilprozeß bei einer Substrattemperatur von 600°C sind nur noch SiCl -Spezies nachweisbar. Aufgrund der unterschiedlichen Photonenenergien ist kein exakter quantitativer Vergleich der Bedeckungen möglich, jedoch ist neben einer thermischen Desorption der Polychloride auch eine beginnende Depopulation der Monochloridplätze wahrscheinlich⁸.

6.8 Fazit

Mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie, stehenden Röntgenwellenfeldern mit Photoelektronen und desorbierenden Ionen als Sekundärsignal, photonenstimulierter Desorption sowie Dichtefunktionalrechnungen und Photoelektronenspektroskopie konnte eine eingehende Charakterisierung der Cl-Adsorption auf der Si(113)-Oberfläche erreicht werden. Das wesentliche Merkmal dieses Systems ist die Ausbildung einer Reihe von Oberflächenrekonstruktionen, die sich im LEED-Bild in einer $(2 \times n)$ -Rekonstruktion bemerkbar machen, wobei je nach tatsächlicher Bedeckung einigige Überstrukturreflexe für bestimmte n (z. B. $n = 3, 5$) ausgeprägter sind.

Die XSW-Daten wurden unter Berücksichtigung dreier Adsorptionsplätze, nämlich dem Dimer-Adsorptionsplatz (D) in Analogie zur (001)-Oberfläche, dem *on top*-Platz (O) ähnlich zur Si(111)-Fläche und einem Cl-Platz auf einem zusätzlichen Si-Adatom (A), unter Zuhilfenahme von DFT-Rechnungen modelliert. Dabei stellte sich nach Simulation der STM-Bilder aus den mit DFT erhaltenen Strukturen für verschiedene Tunnelspannungen heraus, daß die Adatomplätze hauptverantwortlich für die mit STM beobachtete Reihenbildung längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind. Die beobachtete Zweifachperiodizität läßt sich durch Einbau von Cl-Fehlstellen auf Adatomplätzen erklären, so daß insgesamt eine DAO(AV)-Struktur entsteht. In der XSW-Simulation des DAO(AV)-Strukturmodells für den (113)-, den (111)- und den (022)-Reflex wurde deutlich, daß der Adatomplatz die gemessenen kohärenten Positionen maßgeblich

⁸Hierbei muß aber auch berücksichtigt werden, daß in diesem Temperaturbereich bereits relativ kleine Temperaturschwankungen bzw. Fehler bei der Temperaturbestimmung einen spürbaren Einfluß auf die Bedeckung haben sollten.

bestimmt und insgesamt eine gute Gesamtübereinstimmung mit den experimentellen Daten vorliegt.

Bezüglich der photonenstimulierten Desorption konnte eine Emission von Cl^+ -Ionen und Cl^{2+} -Ionen detektiert werden. Aufgrund der starken Ähnlichkeit ihrer Ausbeute im Vergleich zu $\text{Cl } 1s$ -Photoelektronen als Sekundärsignal bei XSW-Messungen konnte eine bevorzugte Desorption von den Majoritätsplätzen gezeigt werden. Im Falle der Cl^+ -Desorption kann wegen des gemessenen K-Kantenhubs von ca. 3 der Anteil an stimulierter Desorption nach K-Schalen-Absorption zu 67% bestimmt werden. Der übrige Anteil der Cl^+ -Desorptionsrate ist im wesentlichen auf XESD-Prozesse zurückzuführen, während Desorption nach L-Schalen-Anregung nur wenige Prozent der Gesamtrate ausmacht. Ein Vergleich der XSW-Daten für die Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionendesorption zeigt, daß bei Cl^{2+} -Ionen mindestens ebenso viele direkte Desorptionsmechanismen wie bei Cl^+ -Ionen zur integralen Rate beitragen.

Die STM-Bilder auf mittlerer Längenskala offenbaren insbesondere nach Cl -Adsorption bei einer Substrattemperatur von 600°C eine Ausrichtung der Stufenkanten zu langen, geraden und glatten Verläufen mit Normalen in $[\bar{3}\bar{3}2]$ -Richtung. Im Zuge der Ausbildung der $(2\times n)$ -Rekonstruktionen mit lokalen Adatomreihen, für die zusätzliche Si-Atome benötigt werden, ordnen sich die Stufenkantenverläufe neu an und nehmen eine deutliche Vorzugsrichtung ein, die mit der Orientierung der Adatomreihen einhergeht. Dieser Sachverhalt legt eine Interpretation in einem Modell nahe, in dem Si-Stufenatome auf den Terrassen als Si-Adatome eingebaut werden, so daß der Glättungsprozeß der Stufenkanten von der Neuformierung der lokalen Atomkonfiguration auf den Terrassen getrieben wird.

KAPITEL 7

Cl/Si(111)

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der Adsorption und stimulierten Desorption von halogenierten Siliziumoberflächen auf das System Cl/Si(111) ausgeweitet. Im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel vorgestellten System Cl/Si(113), bei dessen Studie vollkommenes Neuland betreten wurde, stellt das System Cl/Si(111) wie auch Cl/Si(001) eines der am besten charakterisierten Adsorbatsysteme auf Siliziumoberflächen dar. Auch ist es bereits Gegenstand zweier Diplomarbeiten [9, 109] mit stehenden Röntgenwellenfeldern gewesen, wobei in letzterer [9] die Verknüpfung der Methoden XSW und PSD zur Identifikation der vorherrschenden Desorptionsmechanismen und Bestimmung der desorptionswirksamen Cl-Adsorptionsplätze eingesetzt wurde. Aufgrund dieser XSW/PSD-Analyse wurde ein Modell für die stimulierte Desorption entwickelt, in dem fast ausschließlich Minoritätsplätze zur gemessenen Desorptionsrate und insbesondere für das Cl^{2+} -Signal beitragen [10]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, die damals rein auf XSW/PSD-Messungen beschränkten Untersuchungen um verschiedene komplementäre Methoden zu erweitern, um das in jener Diplomarbeit aufgestellte Strukturmodell für diese Cl-Minoritätsplätze zu überprüfen und gegebenenfalls zu erweitern.

Begonnen wird zunächst mit einer kurzen Darstellung des Kenntnisstandes nach Abschluß der Diplomarbeit, um das weitere Vorgehen in experimenteller und theoretischer Hinsicht zu motivieren. In den sich anschließenden Abschnitten werden die „neuen“ Resultate vorgestellt und diskutiert.

7.1 Kenntnisstand & Untersuchungsziele

In der Literatur finden sich zahlreiche experimentelle [60, 61, 67–70, 139, 144, 192, 196–207] und theoretische [208–213] Arbeiten, die sich mit der Adsorption von Chlor auf der Si(111)-Oberfläche beschäftigen. Einer der thematischen Schwerpunkte lag hierbei in dem Versuch, die Wechselwirkung der Cl-Atome mit der (7×7) -rekonstruierten

Siliziumoberfläche zu beleuchten.

Die Aufklärung der atomaren Struktur der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion stellte längere Zeit eine der größten Herausforderungen an die oberflächenphysikalische Forschung dar; mittlerweile ist das sogenannte DAS-Modell (Dimer-Adatom-Stapelfehler) von *Takayanagi et al.* [62, 214] in zahlreichen Experimenten und auch theoretischen Rechnungen [215] überprüft und bestätigt worden. Wie in Abb. 7.1 gezeigt, zerfällt die (7×7)-Einheitszelle in zwei dreieckige Hälften, die durch Dimerreihen voneinander getrennt sind. Eine der beiden weist einen Stapelfehler in der ersten Doppellage auf, der z. B. bei STM-Untersuchungen bei Abbildung der besetzten Zustände für einen Kontrast zwischen den Hälften sorgt [63]. Innerhalb dieser Dreiecke bilden sogenannte Si-Adatome eine lokale (2×2)-Struktur aus, wodurch eine effektive Absenkung der Anzahl der freien Bindungen von ursprünglich 49 der unrekonstruierten (1×1)-Oberfläche auf 19 in der (7×7)-Rekonstruktion erreicht wird. Diese setzen sich aus den offenen Bindungen der 12 Adatome, der 6 nicht-saturierten sogenannten Restatome aus der Si-Lage unterhalb der Adatom-Lage und der einen freien Bindung des Ecklochs (*corner hole*), welches zusammen mit den Dimerketten die „Nahtstellen“ zwischen den einzelnen Einheitszellen bildet. In abstrakter Sichtweise stellt die (7×7)-Einheitszelle nur einen Spezialfall allgemeiner $(2n+1) \times (2n+1)$ -periodischer Dimer-Stapelfehler-Anordnungen für sp^3 -hybridisierte Systeme dar, welche im Falle von Silizium gerade für $n = 3$ den besten Kompromiß aus lokaler Verspannung durch Dimerisierung und Adatom-Adsorption sowie der Existenz unabgesättigter Bindungen darstellt [215]. In der Si(111)-Homoepitaxie werden fernab des thermischen Gleichgewichts jedoch z. B. auch die Fälle $n = 2$ und $n = 4$ beobachtet [216].

Bei der Adsorption von Chlor auf der Si(111)-Oberfläche werden zuerst die offenen Bindungen der Adatome durch Cl-Terminierung abgesättigt. Anschließend kommt es theoretischen Untersuchungen zufolge zur Cl-Anlagerung an die offenen Bindungen der Restatome [211]. Aktuelle Experimente zeigen jedoch, daß keine präferentielle Cl-Adsorption an den Adatomplätzen im Vergleich zu den Restatomplätzen vorliegt [217], während für Brom eine vorzugsweise Adsorption am Adatom konstatiert wird [218]. Bei hinreichendem Angebot an Chlor aus der Gasphase werden zudem die Bindungen der Adatome zur Restatomlage (*back bonds*) und andere Si–Si-Bindungen aufgebrochen [217], so daß Di- und Trichloridspezies gebildet werden [60, 67, 68, 201]. Hierzu gibt es neueste experimentelle Hinweise, die belegen, daß nach dem Aufbrechen einer Adatom-Restatom-Bindung die Absättigung der offenen Bindungen des Adatoms bzw. des freigelegten Restatoms mit Cl konkurrierende Prozesse darstellen, deren bedingte Wahrscheinlichkeiten eine Abhängigkeit von der Cl-Bedeckung aufweisen [217, 219]. Der Prozeß des Aufbrechens der *back bonds* ist insbesondere für atomares Cl besonders effektiv, so daß in diesem Fall die Sättigungsbedeckung bei Raumtemperaturadsorption im Bereich von $1.5 - 1.8 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ ¹ liegt, während bei Adsorption von molekularem Cl₂ maximal 1.4 ML erreicht werden [144]. Diese Werte sind jedoch mit einer Unsicherheit von mindestens 0.1 ML zu verstehen, da ein weiterer Parameter der

¹ $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ ist äquivalent zu einer Bedeckung von $7.83 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

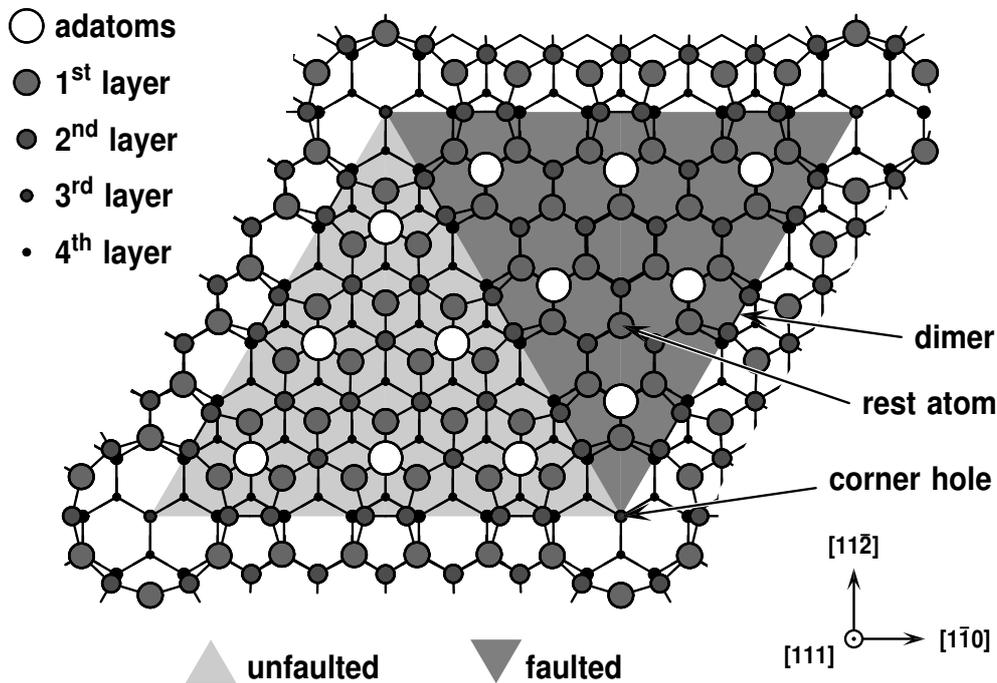
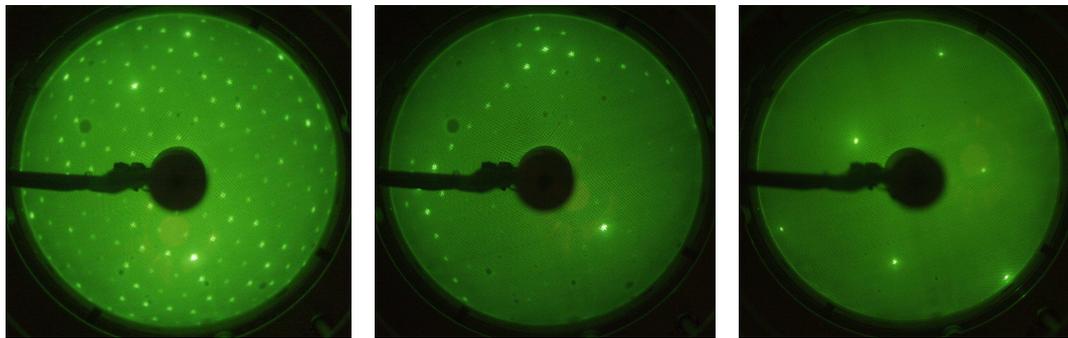


Abbildung 7.1: (7×7) -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche im DAS-Modell (aus [28]).

angebotene Cl_2 -Fluß ist. Typischerweise erreicht man eine Sättigung der Oberfläche nach einer Chlorbedampfung von ca. 40 bis 50 Langmuir [220].

Nach dem Aufdampfen zieht eine Erhöhung der Temperatur auf mindestens 400°C eine langsame Umwandlung hin zur chlorierten (1×1) -terminierten Restatomoberfläche nach sich (vgl. dazu die LEED-Muster in Abb. 7.2). Dabei werden die Si-Adatome mobil und formieren sich zu Inseln, wobei die Restatomlage freigelegt wird [60]. Im gleichen Zuge wird der Stapelfehler aufgehoben und die Dimere der (7×7) -Rekonstruktion aufgebrochen, so daß die Oberfläche eine signifikante Relaxation erfährt. Bei diesen Temperaturen um 400°C findet sich auch der erste Peak in den thermischen Desorptionsspektren (TPD), der mit der Desorption der Di- und Trichloride von der Oberfläche in Zusammenhang gebracht wurde und eine Kinetik erster Ordnung aufweist [192]. Ein weiteres Maximum des TPD-Spektrums liegt bei ca. 680°C [192], bei dem vornehmlich Dichloride mit einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung desorbieren, was auf eine Reaktion von zwei SiCl-Spezies zu einem adsorbierten Si-Atom und einem flüchtigen SiCl_2 -Produkt zurückgeführt wurde [144, 202]. Temperaturen von 700°C oder höher haben schließlich die vollkommene Desorption der Cl-Atome von der Oberfläche zur Folge, so daß sich wieder eine (7×7) -Rekonstruktion formiert. Die Reversibilität dieses Vorgangs wurde u. a. mit STM nachgewiesen [221]. Ein Bild der idealen Cl/Si(111)- (1×1) -Rekonstruktion ist in Abb. 7.3 gezeigt.

Zur Charakterisierung des Phänomens der stimulierten Desorption sind in der Vergangenheit bereits einige Studien durchgeführt worden, jedoch vornehmlich mit Primäranregungen im ultravioletten bzw. weichen Röntgenspektralbereich [69, 222–226].



(a) Si(111)-(7×7)

(b) Si(111)-(7×7):Cl bei RT

(c) Cl/Si(111)-(1×1)

Abbildung 7.2: LEED-Aufnahmen für die schrittweise Präparation einer (1×1)-rekonstruierten Cl/Si(111)-Oberfläche. Ausgehend von der reinen (7×7)-Rekonstruktion werden durch Cl-Adsorption bei Raumtemperatur freie Bindungen gesättigt und Si-Si-Bindungen aufgebrochen. Ausheilen bei 600°C führt schließlich zu einer (1×1)-Rekonstruktion.

Nur zwei Untersuchungen befassen sich mit der photonenstimulierten Desorption von Cl^+ -Ionen im Bereich der Si-K- bzw. Cl-K-Absorptionskante [175,227,228]. Ergebnis dieser SEXAFS-Untersuchungen mit desorbierenden Cl^+ -Ionen war eine Identifikation der desorptionsaktiven Plätze als Majoritätsplätze zu mehr als 75% bei direkter Anregung in Anlehnung an den Knotek-Feibelman-Mechanismus bzw. an das Modell der Auger-stimulierten Desorption, sofern Anregungsenergien größer als die Cl *1s*-Bindungsenergie vorliegen. Unterhalb dieser Schwellenergie interpretierten die Autoren die Abstände der Koordinationsschalen, die sie aus den SEXAFS-Oszillationen an der Si-K-Kante extrahieren konnten, als Fingerabdruck einer Volumenanregung, also einem Vorherrschen von XESD-Prozessen, die zur Desorption von Cl^+ -Ionen führen.

Im Rahmen der Diplomarbeit [9] konnte anhand von XSW/PSD-Experimenten gezeigt werden, daß die direkt desorbierenden Cl^+ - und insbesondere Cl^{2+} -Ionen, die zum damaligen Zeitpunkt erstmalig nachgewiesen werden konnten, oberhalb der Cl-K-Kante fast ausschließlich von Minoritätsplätzen stammen. Aufgrund der vorhandenen XSW-Daten für den (111)- und (220)-Reflex, wie in Abb. 7.4 gezeigt, wurde im Einklang mit den Literaturdaten ein Strukturmodell für die Cl-Adsorption an rekonstruierten Stufenkanten vom Typ A aufgestellt, in Anlehnung an die Resultate aus STM-Untersuchungen für H/Si(111) [229] und Br/Si(111) [230–232]. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 7.5 eine Stufenkante vom Typ A schematisch wiedergegeben.

Diese Art von Stufenkanten der Höhe einer Bilage sind dadurch charakterisiert, daß die obere Terrasse durch Atome der oberen Bilagenhälfte terminiert wird, so daß im Prinzip zwei freie Bindungen entstehen. Eine von diesen dimerisiert mit einer freien Bindung eines Si-Atoms von der unteren Terrasse, so daß nur eine offene Bindung pro Si-Stufenatom verbleibt, welche in dem besagten Strukturmodell durch Cl-Adsorption gesättigt wird. STM-Untersuchungen zeigen, daß für Br/Si(111)-(1×1) diese Stufen-

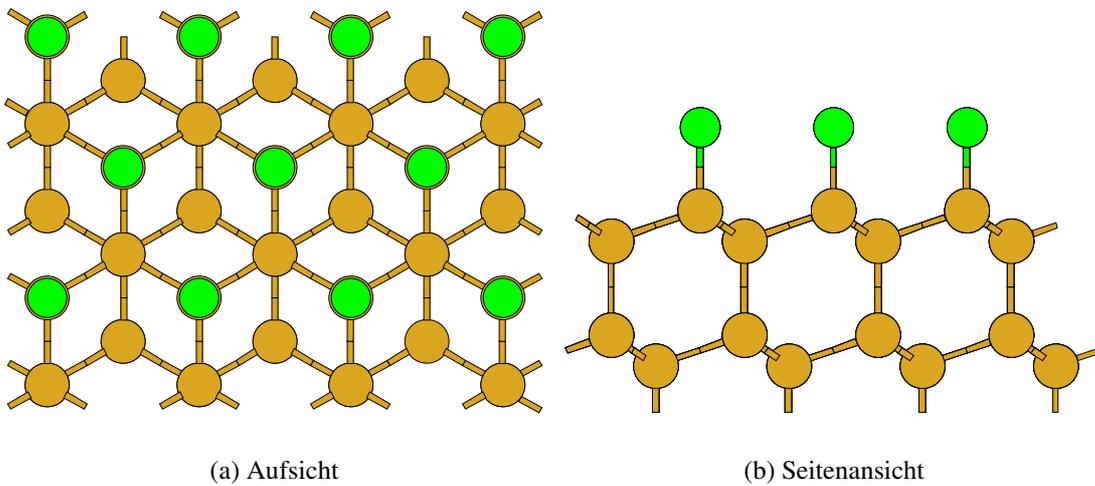


Abbildung 7.3: (1×1)-Rekonstruktion für Cl/Si(111). Chlor nimmt den sogenannten *on top*-Platz (T_1) ein. In der gewählten Darstellung beträgt die Bedeckung exakt 1 Monolage.

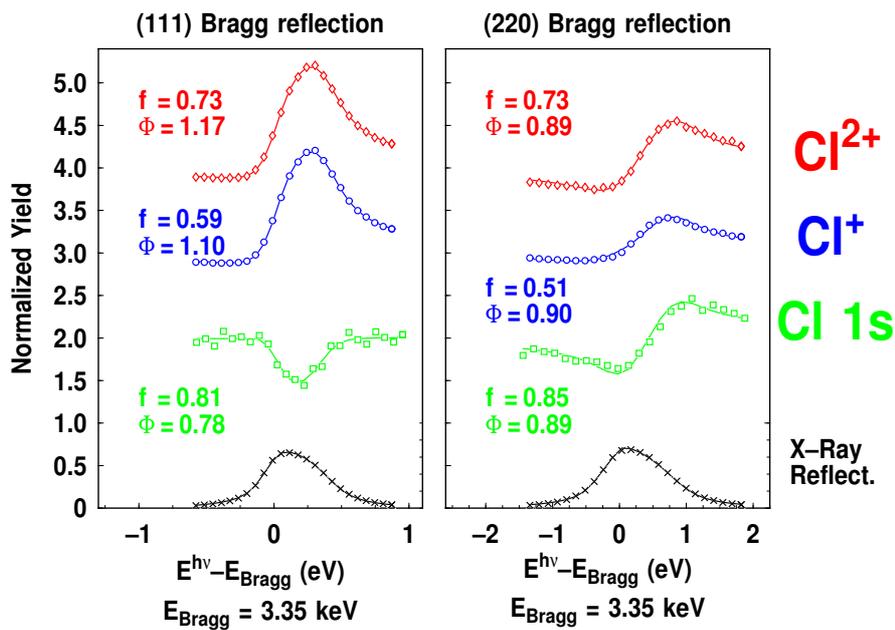


Abbildung 7.4: Reflexionskurven (\times), Cl $1s$ - (\square), Cl^+ - (\circ) und Cl^{2+} -Ionenausbeuten (\diamond) für XSW-Messungen in (111)- und (220)-Braggreflexion für eine bei Raumtemperatur bedampfte und bei 580°C ausgeheilte Probe Cl/Si(111). Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die (220)-Messung für Photoelektronen stammt von J. Bätjer [109] und die übrigen sind aus [9]. Der Übersichtlichkeit halber sind die Ausbeuten um +1 (Cl $1s$), +2 (Cl^+), bzw. +3 (Cl^{2+}) verschoben.

kanten, deren äußerer Normalenvektor $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -orientiert ist, die einzigen sind, die auf der Oberfläche stabil sind. Interessanterweise sind die Stufen mit Terminierung der

oberen Terrasse durch ein Si-Atom aus der unteren Bilagenhälfte nicht stabil. Stattdessen werden diese Stufenkanten vom Typ B, die durch eine $\langle 11\bar{2} \rangle$ -artige Orientierung gekennzeichnet sind, in entsprechende Stufen vom Typ A überführt, indem ein Stapelfehler in der oberen Terrasse eingefügt wird [230, 231].

Eine andere Spielart der XSW-Analyse wurde ebenfalls für die Ionendesorption an der Cl-K-Kante eingesetzt. Hierbei wurden XSW-Messungen unter- und oberhalb der Cl-K-Kante bei Photonenenergien von 2800 eV und 2860 eV in (111)-Braggreflexion durchgeführt, aus deren analytischer Auswertung eine *direkte* Bestimmung der periodischen [111]-Koordinate des Majoritätsplatzes und Minoritätsplatzes zu $\Phi_{\text{on-top}}^{111} = 0.77$ bzw. $\Phi_{\text{ion}}^{111} = 0.21$ folgte, für eine ausführlichere Darstellung siehe auch [10].

Die Aufstellung des Stufenkantenmodells mit Cl-Terminierung war deswegen möglich, weil die Ionendesorption aufgrund des immensen Unterschiedes in den atomaren Desorptionsquerschnitten fast ausschließlich von den Minoritätsplätzen bestimmt wird. Aufgrund der Literaturangaben [67, 192] und der Abweichung in den Fits für verschiedene Geometrien wurden nulldimensionale Defekte wie Di- oder Trichloride verworfen, während das im Rahmen einer geometrischen Konstruktion mit physikalischen Randbedingungen wie vorgegebenen Si-Si- und Si-Cl-Bindungslängen entwickelte Stufenkantenmodell die geringste Abweichung zu den Meßwerten ergab. Da die XSW-Simulation eine Beimischung des Minoritätsplatzes von nur ca. 5% zum Cl *Is*-Sekundärsignal der XSW-Messungen ergab, konnte so durch Wahl von Photoelektronen als Sekundärsignal der *on top*-Platz und durch Messung der Ionenausbeute der Stufenplatz genau bestimmt werden.

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit ist es, dieses aufgestellte Modell durch den Einsatz verschiedener experimenteller und theoretischer Methoden zu überprüfen. Die Ansatzmöglichkeiten hierzu sind vielfältig: Zum einen kann in experimenteller Hinsicht die Stufendichte auf der Oberfläche in Abhängigkeit der Präparation mit Rastertunnelmikroskopie charakterisiert werden, ebenso kann die Stufendichte durch die Untersuchung vizinaler Si(111)-Oberflächen mit definierten Fehlschnitten gezielt variiert und anhand der jeweils gemessenen Desorptionsraten direkt eine etwaige Korrelation mit der Stufendichte nachgewiesen werden. Nicht zuletzt dieses Konzept gab den Anstoß, einen Flugzeitdetektor für die desorbierenden Ionen zu konstruieren, der

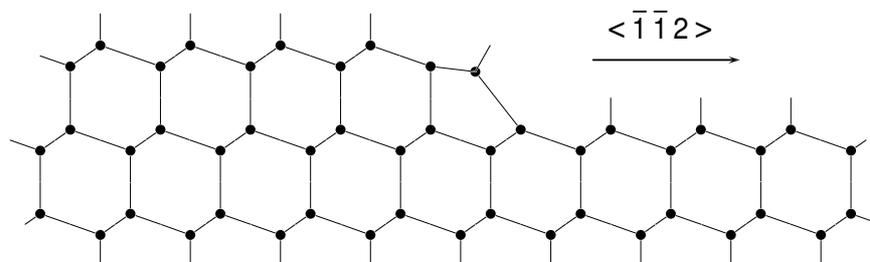


Abbildung 7.5: Illustration einer Stufenkante vom Typ A ohne Cl-Terminierung. Wesentliches Merkmal ist die Dimerisierung mit der unteren Terrasse.

absolute Zählraten zuverlässig und über einen längeren Zeitraum unverändert detektieren kann (vgl. auch Abschn. 4.1.4). Zum anderen kann auch die Stufenkantenstruktur mit Mitteln der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden, wobei in diesem Zusammenhang die XSW-Analyse einen wichtigen Startwert für diese Rechnungen liefert.

Desweiteren wird auch der Einfluß der Probenpräparation genauer diskutiert werden. Im Rahmen der Diplomarbeiten wurde das System Cl/Si(111)-(1×1) nach folgendem Schema präpariert: Zunächst wurde die Si(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur bis zur Sättigung mit Cl₂ bedampft und anschließend bei einer Temperatur von 600°C für 30 Sekunden ausgeheilt. Das LEED-Bild zeigte für diese Art der Präparation für jede Probe eine scharfe (1×1)-Periodizität [9, 109]. Vielversprechende Erweiterungen boten sich in zwei Richtungen an: Einerseits wurden auch Proben untersucht, bei denen die Cl-Adsorption unter Bedingungen, die Trockenätzprozesse fördern, stattfindet [2, 151], also bei Substrattemperaturen von etwa 400°C bis über 600°C. Diese Prozesse waren ebenfalls Gegenstand der STM-Studie, die in Abschn. 7.2 präsentiert wird. Andererseits versprach auch die Untersuchung der Proben nach Raumtemperaturadsorption ohne anschließendes Ausheilen aufschlußreiche Ergebnisse, da auf diese Weise der Einfluß der thermischen Aktivierung auf die Bildung von desorptionsaktiven Minoritätsplätzen überprüft werden kann.

7.2 STM und Ätzprozesse

In diesem Abschnitt soll nun den Fragen nachgegangen werden, ob derartige Stufen, wie sie im vorigen Textteil postuliert worden sind, auf der Oberfläche existieren und inwiefern die genaue Art der Präparation die Bildung und den Verlauf der Stufenkanten beeinflusst.

Als Substrat wurde ein Si(111)-Wafer mit sehr präziser Orientierung (Fehlschnitt kleiner als 0.02°) verwendet, um etwaige Effekte durch die intrinsischen Stufenkanten ausschließen zu können. Zu Beginn der Untersuchung wurde eine Orientierung der reinen Si(111)-(7×7)-Oberfläche durch Nachweis des Stapelfehlers bei Abtasten der besetzten Zustände durchgeführt [63]. Anschließend wurde die Probe bei Raumtemperatur bis zur Sättigung bedampft. Nach dem Transfer in das STM wurde die Probe schrittweise bei steigenden Temperaturen ausgeheilt und *in situ* mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtet, die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 7.6 wiedergegeben.

Aus dem Topogramm in Abb. 7.6(a) geht hervor, daß die chlorbedeckte Probe wie schon die reine Siliziumoberfläche auf einer Längenskala von 5000 Å nur intrinsische Stufenkanten mit der erwarteten geringen Dichte und keiner ausgeprägten kristallographischen Orientierung aufweist. Bei einer Temperatur von 475°C (s. 7.6(b)) sind jedoch schon einige sehr kleine dunkle Bereiche erkennbar, die Vertiefungen mit einem Höhenunterschied von einer Doppellage Si(111), also ungefähr 3.1 Å, darstellen. Die Relevanz dieser sogenannten Fehlstelleninseln (*vacancy islands*) ist ab einer Temperatur von 510°C deutlich zu erkennen (Abb. 7.6(c)). Es fällt auf, daß diese Vertiefungen offenbar auf der Oberfläche statistisch verteilt sind. Im Gegensatz zum System

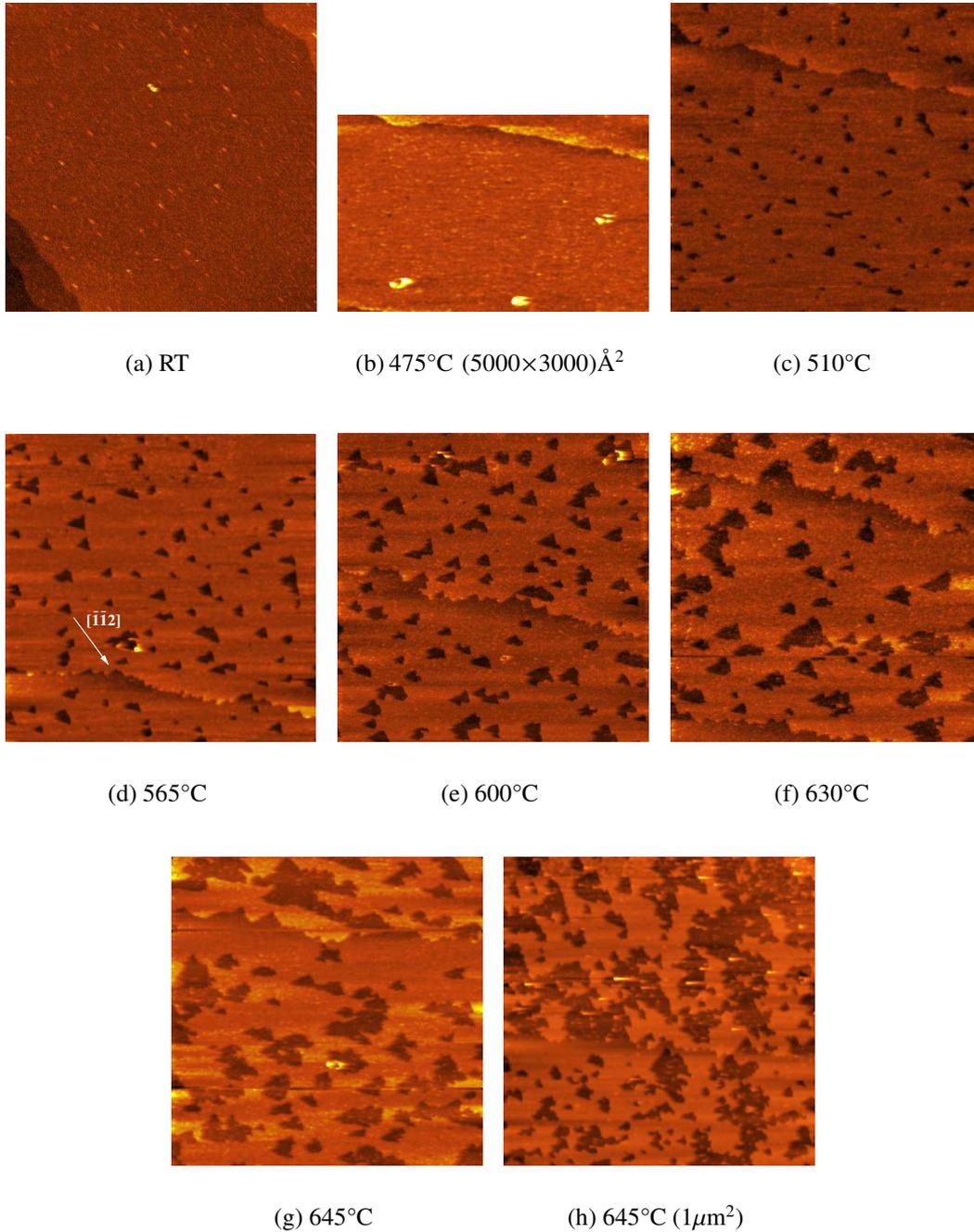


Abbildung 7.6: *In situ*-Experimente mit Rastertunnelmikroskopie zum anisotropen Ätzverhalten von Cl/Si(111) nach Adsorption bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen. Deutlich ist die Ausbildung von dreieckigen Vertiefungen mit Stufenkanten in den $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen auf der ehemals atomar glatten Oberfläche erkennbar (vgl. Abb. 7.6(d)). Die abgebildete Fläche beträgt jeweils $(5000 \text{ \AA})^2$, wenn nicht explizit angegeben.

Br/Si(111) (s. [157] und Referenzen darin) finden sich hier keine sogenannten *denuded zones*, also Bereiche, in denen diese Fehlstelleninseln deutlich seltener auftreten. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß ihr Ursprung Defekte auf den Terrassen sind und damit eine „heterogene“ Keimbildung zur Ausbildung dieser Vertiefungen führt. Die Form der Fehlstelleninseln ist anfangs noch recht unregelmäßig, bei steigender Temperatur vergrößern sich diese Vertiefungen jedoch zusehends und ihre äußere Form wird vergleichbar mit gleichseitigen Dreiecken², vgl. dazu die Abb. 7.6(d) bis 7.6(f).

Auch die intrinsische Stufenkante ist von diesem Ausrichtungsprozeß betroffen, ihr Verlauf ändert sich von einer relativ regellosen Form hin zu einer Umrandung, die klar erkennbar kristallographische Vorzugsrichtungen anzeigt. Ein Vergleich mit den Vertiefungen belegt, daß beide Arten von Stufenkanten, nämlich die intrinsischen Stufen durch den Fehlschnitt und die extrinsischen durch den Umordnungsprozeß, mit $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ die gleiche Klasse an kristallographischen Orientierungen aufweisen. Dieses Resultat untermauert die Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe von *John Boland* [230, 232] für halogen-terminierte Si(111)-Oberflächen³ und widerspricht den Aussagen der Gruppe von *John Weaver*, welche von einer präferentiellen Ausrichtung mit $\langle 11\bar{2} \rangle$ -artigen Stufennormalen berichteten (s. [157] und Referenzen darin).

Eine Erhöhung der Temperatur auf Werte oberhalb von 600°C induziert schließlich eine Koaleszenz dieser Vertiefungen (s. Abb. 7.6(f) bis 7.6(h)).

Neben einem Nachweis des Phänomens der Fehlstelleninseln ergeben sich im wesentlichen zwei Schlußfolgerungen des beschriebenen STM-Experiments: Zum einen wurde gezeigt, daß für eine Standardpräparation wie in [9] Stufenkanten in den $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -artigen Richtungen vorliegen. Ihre Anzahl jedoch reicht bei weitem nicht aus, um die Existenz eines Minoritätsplatzes mit einer relativen Bedeckung von ca. 5% zu erklären. Dieser Befund widerspricht der Aussage des Stufenkantenmodells für die desorptionsaktiven Cl-Adsorptionsplätze.

Zum anderen hat sich herausgestellt, daß ab einer Temperatur von ungefähr 450°C Aufrauungsprozesse auf der Oberfläche stattfinden. Damit erhebt sich die Frage, ob die Stufendichte und die Form der Stufenkanten durch Bedampfung bei erhöhten Temperaturen gezielt verändert werden können. Zudem ist auch unklar, ob in diesem Temperaturbereich nur zu einer Aufrauung der Oberfläche ähnlich zu Cl/Si(001) (s. Kap. 5 und Referenzen darin) oder bereits zu ätzbedingten Materialabtragungen durch thermische Desorption kommt. Diese Punkte gaben Anlaß zu den STM-Untersuchungen, die im folgenden präsentiert werden.

Zum Studium der Adsorption von Chlor bei Temperaturen von 450°C und höher wurde die Cl₂-Quelle so in der STM-Kammer montiert, daß während des Präparationsvorgangs Aufnahmen mit Rastertunnelmikroskopie möglich waren. In Abb. 7.7 ist der zeitliche Verlauf der Entwicklung von Fehlstelleninseln auf einer Zeitskala von ca. 12 Minuten dokumentiert, während dieser die Probe einem Cl-Angebot

²Die sichtbaren „Asymmetrien“, d. h. die Verzerrung der Bilder, sind Auswirkungen der thermischen Drift der Probe.

³Die in den genannten Referenzen präsentierten Bilder zeigen jedoch ausnahmslos Br/Si(111).

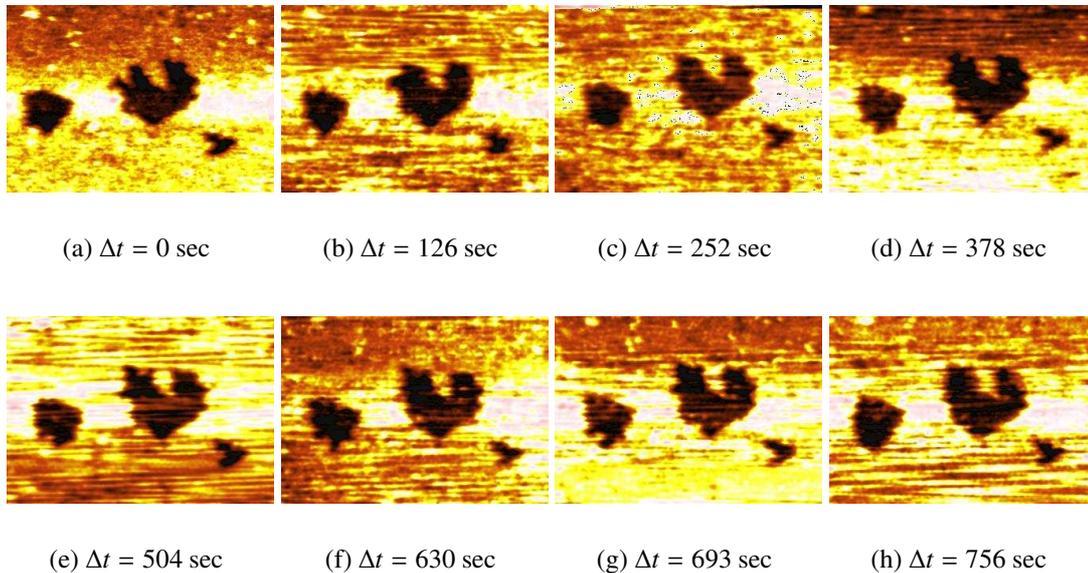


Abbildung 7.7: STM-Experiment zur *in situ*-Beobachtung des Ätzverhaltens für Cl-Adsorption auf Si(111) bei 450°C. Die Bildgröße beträgt jeweils $(700 \times 500) \text{ \AA}^2$ und die Tunnelparameter $U_t = 2.0 \text{ V}$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$. Alle Stufen sind Si(111)-Doppelstufen ($h = 3.1 \text{ \AA}$).

von ca. 3-4 ML bei einer Substrattemperatur von 450°C ausgesetzt war, also einem Cl-Fluß von ca. 0.005 ML/s. Diese Bilder belegen trotz des hohen Störpegels, der eine quantitative Auswertung der Flächenanteile verhindert, ein merkliches, aber geringfügiges „Wachstum“ der Fehlstelleninseln bei konstantem Chlorfluß mit der Beobachtungszeit.

Interessanterweise bemerkt man an anderen Stellen auf der Probe eine Formation von annähernd dreieckigen Gebieten (s. Abb. 7.8). Die gezeigten Strukturen weisen dabei eine durchschnittliche Höhe zwischen ungefähr 1.4 \AA und 1.6 \AA auf, was bei einer rein topographischen Interpretation der Daten auf eine Ansammlung von Einfachstufen hindeutet. Nur vereinzelt wurden Strukturen gefunden, deren Höhe einer Si-Doppellage entspricht. Bei höheren Temperaturen (ca. 530°C) als in diesem Experiment wurden bereits dreieckige Objekte auf der Oberfläche beobachtet, die als Cluster tituliert worden sind [233]. Deren Höhe beträgt i. a. mehrere Bilagen und diese Cluster sind zudem metastabil und verändern sich mit der Zeit. Insofern könnte die hier bei niedrigerer Temperatur beobachtete Aggregation der Beginn eines solchen Clusterformationsprozesses sein. Bei *Boland et al.* wurden ähnliche dreieckige Hervorhebungen (*protrusions*) bei Ausheilprozessen um ca. 470°C notiert, welche in diesem Zusammenhang als Si-Adatominseln aus dem Umwandlungsprozeß von der (7×7) - zur (1×1) -rekonstruierten Phase der Restatomlage interpretiert worden sind. Da die Hervorhebungen zumindest in dem in Abb. 7.8 wiedergegebenen Ausschnitt der Probe einen höheren Flächenanteil repräsentieren, als im Rahmen erwarteten Massenüberschusses des besagten Phasenübergangs von ca. 4% zu erwarten ist, liegt nahe,

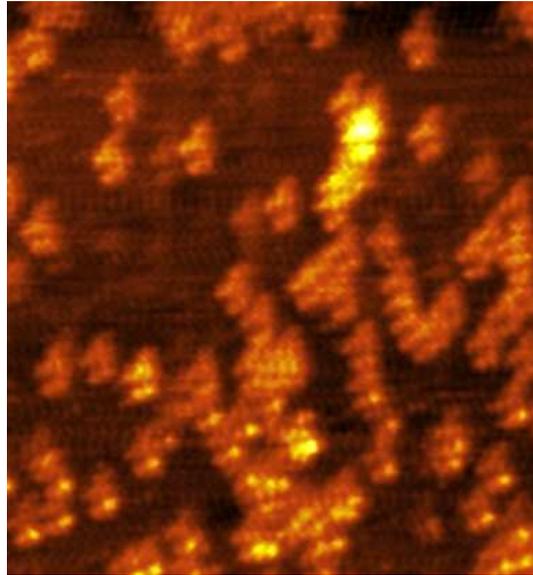
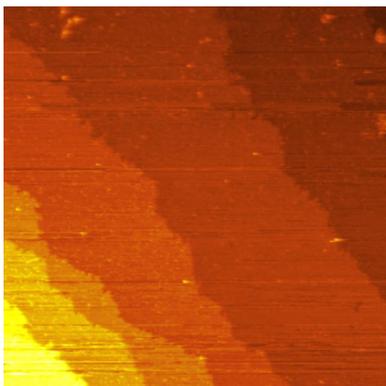
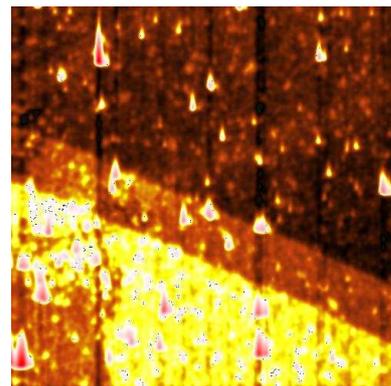


Abbildung 7.8: STM-Bild der gleichen Probe wie in Abb. 7.7, aber an einer anderen Stelle aufgenommen. Die Höhe der dreieckigen „Cluster“ ist ca. eine Monolage Si(111). Die abgebildete Fläche beträgt $(400 \text{ \AA})^2$.

daß der Rest durch diffusive Prozesse an diese Stelle gelangt, etwa von Regionen, die durch die Existenz von Fehlstelleninseln charakterisiert sind. Insgesamt ergibt sich so ein Bild von einem atomaren Umlagerungsprozeß, der in einer Aufrauung der Oberfläche resultiert, bei dem es jedoch anzunehmen ist, daß in diesem Temperaturregime keine nennenswerten Ätzprozesse mit Materialabtrag stattfinden.



(a) $T = 450^\circ\text{C}$



(b) $T = 600^\circ\text{C}$

Abbildung 7.9: Vergleich der Stufenkantenverläufe für Proben, die bei 450°C (links) bzw. 600°C (rechts) in situ bedampft worden sind. Die abgebildete Fläche beträgt $(5000 \text{ \AA})^2$. Die länglichen, hellen Flecke sind möglicherweise Kontaminationen der Oberfläche durch eine nicht vollständig ausgegaste STM-Spitze.

In Abb. 7.9(a) ist ein Übersichtsbild zur Illustration des Verlaufs der intrinsischen Stufenkanten gezeigt, welches nach Abschalten der Cl_2 -Quelle aufgenommen worden ist. Es ist klar zu erkennen, daß die Stufenkanten sich qualitativ nicht von denjenigen der reinen Si-Oberfläche unterscheiden, wie vor dem Bedampfungsprozeß wunden sie sich mäanderförmig über die dargestellte Fläche. Im völligen Kontrast hierzu steht das in Abb. 7.9(b) reproduzierte Topogramm einer gleich großen Region für eine Probe, die bei 600°C bedampft und *in situ* vermessen worden ist. Die mindere Qualität dieser Aufnahme ist hinreichend, um die qualitativ vollkommen veränderte Gestalt der Stufenkanten zu illustrieren: Deutlich sind hier zwei über eine Länge von über 5000 \AA parallele Stufenkanten zu sehen. Generell konnte in allen Aufnahmen für derart präparierte Proben eine geradlinige Ausrichtung der Stufen mit Normalen in den $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen konstatiert werden.

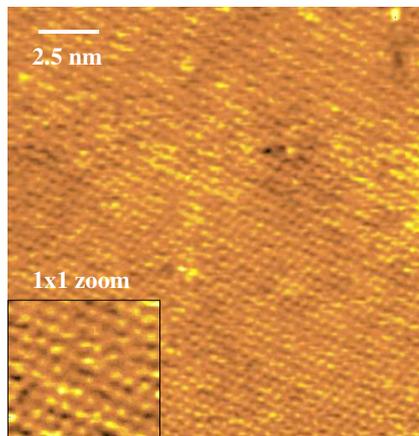


Abbildung 7.10: (1×1) -rekonstruierte Cl/Si(111)-Oberfläche nach Aufdampfen bei ca. 600°C . Gezeigt ist einer der wohlgeordneten Bereiche der Probenoberfläche. Tunnelparameter: $U_t = -1.0 \text{ V}$ (unbesetzte Zustände), $I_t = 0.4 \text{ nA}$.

widerspiegelt. Untersuchungen für vizinale Br/Si(111)-Oberflächen mit Fehlschnitten in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung haben ergeben, daß Br-Terminierung für eine Stabilisierung der Si(111)-Oberfläche für Fehlschnitte bis zu 19° sorgt und dabei nahezu ausschließlich Stufen der Höhe einer Bilage auftreten [234]. Das bedeutet, daß das von der reinen Si(111)-Oberfläche bekannte Phänomen des vermehrten Auftretens von Dreifachstufen ($h = 9.4 \text{ \AA}$) für Fehlschnitte in gleicher Richtung unterbunden und revidiert wird [235, 236].

Ergo kann durch Variation der Fehlorientierung der Probe, also durch Herstellen definierter vizinaler Oberflächen, eine definierte und leicht kalkulierbare integrale Stufendichte auf der chlorierten Oberfläche erreicht werden. Dieser Fakt bildet die Grundlage für die Untersuchungen zur photonenstimulierten Desorption von vizinalen Ober-

In der Abb. 7.10 ist schließlich ein atomar aufgelöstes STM-Bild einer bei 600°C bedampften Probe dargestellt. Eine Analyse zeigt, daß eine nahezu perfekte (1×1) -rekonstruierte Region vorliegt, in der keinerlei Reste der ehemaligen (7×7) -Struktur vorhanden sind. Dies steht im Einklang mit den LEED-Untersuchungen, die für diese Art der Präparation ausnahmslos klare und scharfe (1×1) -Periodizitäten offenbaren. Das gezeigte Bild ist jedoch nicht für alle Bereiche der Probe repräsentativ, da auch deutlich ungeordnete Gebiete gefunden wurden (ohne Bild).

Als Schlußfolgerung dessen und des Resultats über die Orientierung der Stufenkanten ist festzuhalten, daß durch Aufdampfen bei Temperaturen um 600°C breite glatte Terrassen mit nur wenigen, gerade Stufenkanten erzeugt werden. Eine Ausbildung von Ätzvertiefungen wird hingegen unterdrückt, so daß die verbleibende Stufendichte auf der Oberfläche den Fehlschnitt des Wafers

flächen zur Beantwortung der Frage, ob eine präferentielle Desorption von den Stufenkanten- oder den Terrassenplätzen vorliegt (s. Abschn. 7.3). Eine Antwort gibt der folgende Abschnitt.

7.3 PSD an vizinalen Oberflächen

Um den Einfluß der Stufendichte auf den integralen Desorptionsquerschnitt zu untersuchen, wurden Proben mit definierten Fehlschnitten bei 600°C mit Chlor bis zur Sättigung bedampft. Als Substrate wurden bei HASYLAB angefertigte Si-Kristalle mit Fehlschnitten von 2° bzw. 6° verwendet sowie ein hochpräzise orientierter Wafer mit einer Fehlneigung, die kleiner als 0.02° spezifiziert ist.

Bei einem Fehlschnitt α_i kann die mittlere Terrassenlänge $\langle l_i \rangle$ berechnet werden durch $\langle l_i \rangle = d_{111} / \tan \alpha_i$, wenn $d_{111} = 3.14 \text{ \AA}$ die Höhe einer Doppellagenstufe repräsentiert. Für kleine Winkel gilt damit, daß das Verhältnis zwischen den mittleren Terrassenlängen zweier Proben mit unterschiedlichen Fehlschnitten gerade durch das reziproke Verhältnis der Neigungswinkel wiedergegeben wird: $\langle l_i \rangle / \langle l_j \rangle = \alpha_j / \alpha_i$.

Aus der obigen Überlegung ergibt sich damit für eine Erhöhung des Fehlschnittes von 2° auf 6° eine ungefähre Verdreifachung der Desorptionsrate, wenn eine präferentielle bzw., wie im Fall von Cl^{2+} -Ionen, quasi ausschließliche Desorption von Stufenplätzen angenommen wird. Ebenso müßte in diesem Fall die Desorptionsrate von der 6° vizinalen Si(111)-Oberfläche ca. 300 mal höher sein als von dem Wafer.

Das Experiment liefert jedoch ein vollkommen anderes Ergebnis, wie in Tab. 7.1 angegeben ist. Aufgetragen sind hier die normierten Desorptionsraten für Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen, wobei die Normierung auf die Anzahl der im gleichen Zeitintervall detektierten Fluoreszenzphotonen zu verstehen ist (vgl. Abschn. 4.1.5 und insbesondere Abb. 4.3), um u. a. den Stromabfall im Speicherring DORIS zu berücksichtigen. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Probenjustage sind zwei Proben in einem zeitlichen Abstand voneinander doppelt vermessen worden, d. h. sie wurden nach der ersten Messung im Probenmagazin zwischengelagert und ihre Resultate nach Abschluß des ersten Zyklus durch wiederholtes Messen überprüft.

Ein Vergleich der angegebenen Werte für die Desorptionsraten als Funktion des Fehlschnittes zeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Reproduzierbarkeit

Adsorbatsystem mit Fehlschnitt	$\nu(\text{Cl}^+)$ norm.	$\nu(\text{Cl}^{2+})$ norm.
Cl/Si(111)-(1×1) mit $\alpha < 0.02^\circ$	0.08399	0.00244
Cl/Si(111)-(1×1) mit $\alpha < 0.02^\circ$	0.07772	0.00240
Cl/Si(111)-(1×1) mit $\alpha = 2^\circ$	0.09829	0.00257
Cl/Si(111)-(1×1) mit $\alpha = 2^\circ$	0.09659	0.00249
Cl/Si(111)-(1×1) mit $\alpha = 6^\circ$	0.10912	0.00205

Tabelle 7.1: Vergleichsmessungen für die Cl^+ - und Cl^{2+} -Desorptionsraten $\nu(\text{Cl}^+)$ und $\nu(\text{Cl}^{2+})$ bei variierender Stufendichte durch Fehlschnitt α .

der Präparation keinerlei Einfluß der Stufendichte auf den integralen Desorptionsquerschnitt der Proben festgestellt werden kann. Dieser Befund ist als deutliches Indiz dafür zu sehen, daß die desorptionsaktiven Plätze nicht an den Stufenkanten zu finden sind, also keine eindimensionalen Defektstrukturen darstellen, sondern sich auf den Terrassen befinden müssen.

Aus den gemessenen Desorptionsraten läßt sich bei bekanntem Photonenfluß J (s. dazu Abschn. 4.1.3) direkt eine Bestimmung des atomaren Desorptionsquerschnitts für die Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionendesorption bei Anregungsenergien oberhalb der Cl-K-Kante vornehmen. Als Definition für den Cl^+ -Desorptionsquerschnitt möge folgende Gleichung dienen, in der mit n_{Cl^+} die gemessene Cl^+ -Desorptionsrate, σ_{Cl^+} der atomare Cl^+ -Desorptionsquerschnitt (für den Cl^{2+} -Wirkungsquerschnitt gilt ein analoger Zusammenhang) und Θ_{Cl^+} die absolute Cl-Bedeckung pro beleuchteter Fläche bezeichnet sind:

$$n_{\text{Cl}^+} = \sigma_{\text{Cl}^+} J \varepsilon \Theta_{\text{Cl}} \quad (7.1)$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ε des TOF-Detektors für ein einzelnes positives Ion einer kinetischen Energie von ca. 3 keV wird in diesem Zusammenhang mit dem entsprechenden Wert für ein einfaches MCP von ca. 0.25 ± 0.1 abgeschätzt [237]. Aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Bedeckung und des Photonenflusses ergibt sich insgesamt für die resultierenden Wirkungsquerschnitte eine Fehlerabschätzung von etwa einer halben Größenordnung.

Damit ergeben sich die atomaren Photodesorptionsquerschnitte für Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen bei einer Anregungsenergie von 3350 eV zu⁴

$$\sigma_{\text{Cl}^+} \sim 56 \text{ barn} \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{Cl}^{2+}} \sim 1.5 \text{ barn.}$$

Aus dieser Auswertung ergibt sich somit auch eine Kalibrierungsmöglichkeit für den TOF-Detektor, da hiermit aus dem Verhältnis der Zählraten für Ionen und Photonen bei in etwa gleicher Justage der absolute Wirkungsquerschnitt berechnet werden kann. In Kap. 8 wird das obige Resultat für die Wirkungsquerschnitte im Zusammenhang mit den Ergebnissen für die gefundene Ionendesorption bei den Systemen Cl/Si(001) und Cl/Si(113) diskutiert.

Im Anschluß auf diesen Einschub zu den gemessenen Desorptionsquerschnitten wird nun die Diskussion um die Relevanz des Stufenkantenmodells für die Ionendesorption fortgesetzt. Nachdem nun schon die beiden Techniken der Rastertunnelmikroskopie und der photonenstimulierten Desorption eindeutige Hinweise gegen den Stufenadsorptionsplatz als desorptionswirksamen Ort der Anregung geliefert haben, soll im folgenden Abschnitt noch eine theoretische Rechnung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie klären, ob die aus den XSW-Daten prognostizierte Stufengeometrie eine stabile Konfiguration darstellt und die XSW-Simulation der relaxierten Struktur überhaupt in der Lage ist, die gemessenen XSW-Resultate zu modellieren.

⁴1 barn entspricht einem Wirkungsquerschnitt von $1 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$.

7.4 DFT-Rechnungen zu Stufenkanten

Aus den STM-Resultaten des vorletzten Abschnitts ist ersichtlich, daß nach Cl-Adsorption und Ausheilen die einzig stabilen Stufenkanten vom Typ A sind, während der Typ B nicht mehr auf der Oberfläche beobachtet wird. Unabhängig von diesem Resultat wurden beide Typen im Rahmen von DFT-Rechnungen mit M. Çakmak auf Stabilität überprüft, da es bisher keine theoretischen Resultate für diese Stufenkantenstrukturen gibt.

Die Rechnungen zeigen, daß beide Typen nach Terminierung mit Chlor stabile Konfigurationen bilden. Ein Vergleich der beiden Gesamtenergien zur Beantwortung der Frage, welche Rekonstruktion energetisch günstiger ist, ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da zur Modellierung unterschiedliche Anzahlen von Atomen in den Superzellen verwendet werden müssen.

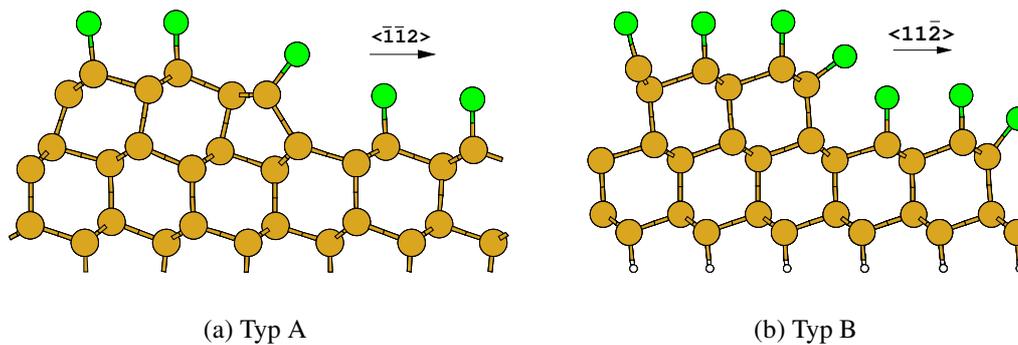


Abbildung 7.11: Relaxierte Stufenkantenstrukturen nach Cl-Adsorption aus DFT-Rechnungen zum Typ A (links) und zum Typ B (rechts). Rechnungen in Zusammenarbeit mit M. Çakmak.

Die XSW-Simulation dieser Stufenkantenstrukturen in $[111]$ -Richtung ergibt die folgenden Ergebnisse: Die Stufenkante vom Typ A weist eine kohärente Position des Stufenplatzes von $\Phi_A^{111} = 1.34$ auf, während die andere eine Position von $\Phi_B^{111} = 0.29$ liefert. Damit folgt für den A-Typ eine Abweichung im Realraum von ca. 0.4 \AA und für den B-Typ eine entsprechende von ca. 0.25 \AA , wenn die atomare kohärente Position $\Phi_{\text{ion}}^{111} = 0.21$ aus Abschn. 7.1 zugrunde gelegt wird. Für den (113) - und den (220) -Reflex lauten die simulierten Positionen $\Phi_A^{113} = 0.90$ und $\Phi_B^{113} = 1.13$ sowie $\Phi_A^{220} = 0.63$ und $\Phi_B^{220} = 0.25$, wobei diese Positionen für beide Adsorptionsplätze gemäß der dreizähligen Symmetrie der Oberfläche symmetrisiert worden sind. Diese Symmetrisierung ist durch die Tatsache notwendig, daß bei ausgeheilten Proben die Stufendichte durch die Fehlstelleninseln gegeben ist und daher alle $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen einbezogen werden müssen. Alle aufgeführten Zahlen weisen ebenfalls signifikante Abweichungen von den Meßwerten in Abschn. 7.1 bzw. 7.5 auf, so daß beide Modelle nach den Ergebnissen der DFT-Rechnungen nicht den Ursprung der stimuliert desorbierenden Ionen beschreiben.

Damit ergibt sich wie schon aus den STM-Untersuchungen und den PSD-Messungen ein signifikanter Widerspruch zum Stufenkantenmodell als Ursprung der desorbierenden Ionen, so daß es nach der Überprüfung durch drei komplementäre Methoden nun endgültig verworfen wird.

Erklärtes Ziel der weiteren Untersuchungen ist damit in erster Linie die Aufstellung eines alternativen Modells für den desorptionsaktiven Minoritätsplatz anhand von ergänzenden XSW-Experimenten, Photoelektronenspektroskopie und DFT-Rechnungen für nulldimensionale Defektstrukturen.

7.5 XSW

Nachdem in den vorherigen Abschnitten eher die Morphologie der chlorierten Oberfläche und das Ätzverhalten diskutiert worden sind, liegt in diesem Abschnitt das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der atomaren Adsorptions- und stimulierten Desorptionsprozesse. Dabei werden zwei verschiedene Präparationen, die zu einer (1×1)-rekonstruierten Oberfläche führen, getrennt mit XSW untersucht.

7.5.1 Bedampfen bei Raumtemperatur und Ausheilen

Die XSW-Daten zu einer Probe, die bei Raumtemperatur bis zur Sättigung bedampft worden ist, sind in Abb. 7.12 gezeigt. Dabei wurden für Photoelektronen als Sekundärsignal die Reflexe (111) und (220) verwendet, während für die desorbierenden Ionen in (111)- und (113)-Geometrie gemessen werden konnte.

Aus den Messungen mit der Cl *1s*-Ausbeute als Sekundärsignal ist anhand der geringen kohärenten Fraktion von $f_{\text{Cl-1s}}^{111} = 0.27$ offensichtlich, daß mehrere Adsorptionsplätze auf der Oberfläche vorliegen, wie auch nach Abschn. 7.1 nicht anders zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Auswertung der Cl⁺-Ausbeute eine deutlich höhere Fraktion von $f_{\text{Cl}^+}^{111} = 0.56$, was darauf schließen läßt, daß zu diesem Signal trotz der möglichen Vielzahl an Adsorptionsplätzen zu dieser Ausbeute nur wenige Plätze beitragen und diese desorptionswirksamen Plätze schon nach Raumtemperaturadsorption vorhanden sind. Auch die kohärente Position verhält sich stark unterschiedlich für die beiden Sekundärsignale, so daß zwingend geschlußfolgert wird, daß diejenigen Adsorptionsplätze, die die jeweilige Sekundärsignalausbeute dominieren, sich in [111]-Richtung klar unterscheiden.

Ähnlich verhält sich es mit den XSW-Ergebnissen für den (113)- und den (220)-Reflex. Obwohl die erhaltenen kohärenten Fraktionen und Positionen nicht direkt vergleichbar sind, bestätigt zumindest die kohärente Fraktion durch die Beobachtung $f_{\text{Cl}^+}^{113} > f_{\text{Cl-1s}}^{220}$ den für den (111)-Reflex erörterten Trend, daß eine geringere Anzahl von Adsorptionsplätzen zum Desorptionssignal nennenswert beiträgt.

Nach einem Ausheilvorgang bei 600°C zeigt sich ein vollkommen verändertes Bild, wie die in Abb. 7.13 wiedergegebenen XSW-Spektren demonstrieren. Für die

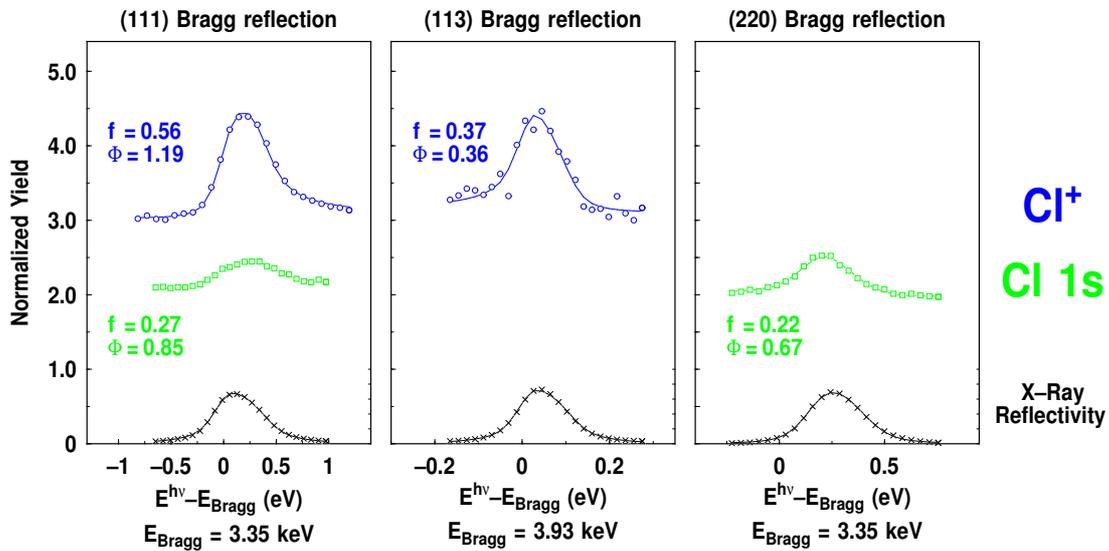


Abbildung 7.12: Reflexionskurven (\times), Cl $1s$ - (\square) und Cl⁺-Ionenausbeuten (\circ) für XSW-Messungen in (111)-, (113)- und (220)-Braggreflexion für eine bei Raumtemperatur präparierte Probe Cl/Si(111). Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Photoelektronen- und Ionenausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um +1 bzw. +2 nach oben verschoben.

Messung in (111)-Braggreflexion ist die kohärente Fraktion der Photoelektronenausbeute fast um einen Faktor drei auf $f_{\text{Cl-1s}}^{111} = 0.74$ angestiegen, während sich die kohärente Fraktion der Cl⁺-Ionen etwas verringert hat auf $f_{\text{Cl}^+}^{111} = 0.47$. Die zugehörigen kohärenten Positionen haben sich zudem etwas verschoben, was in einem effektiven *Zweipositionsmodell* inklusive Anregung indirekter PSD-Prozesse adäquat diskutiert werden kann [9].

Aus [9, 109] ist bekannt, daß die Photoelektronenausbeute für ausgeheilte Proben bis auf eine fast vernachlässigbare Reduktion der kohärenten Fraktion den in in Abschn. 7.1 vorgestellten *on top*-Platz reproduzieren. Dieser kann durch Triangulation der (111)- und (220)-Daten unter Berücksichtigung der dreizähligen Symmetrie der (111)-Oberfläche eindeutig bestimmt werden.

Der zweite Adsorptionsplatz wird im wesentlichen durch XSW-Messungen mit desorbierenden Ionen als Sekundärsignal wiedergegeben. Dieser Zusammenhang kann unter Zuhilfenahme von Ergebnissen aus [9] für die Photoelektronen auch quantitativ erfaßt werden: Bei Annahme der beiden atomaren kohärenten Positionen von $\Phi_{\text{on-top}}^{111} = 0.77$ und $\Phi_{\text{ion}}^{111} = 1.21$ für den T₁- bzw. desorptionsaktiven Platz kann das XSW-Resultat für Photoelektronen nach RT-Adsorption sehr gut durch relative Bedeckungen von $\theta_{\text{on-top}}(\text{RT}) = 0.61$ und $\theta_{\text{ion}}(\text{RT}) = 0.39$ simuliert werden. Eine analoge Berechnung für die ausgeheilte Probe ergibt stattdessen Werte von $\theta_{\text{on-top}}(\text{anneal}) = 0.87$ und $\theta_{\text{ion}}(\text{anneal}) = 0.13$. Damit liegt der desorptionsaktive Platz nach dem Ausheilvorgang wie erwartet in der Minorität vor.

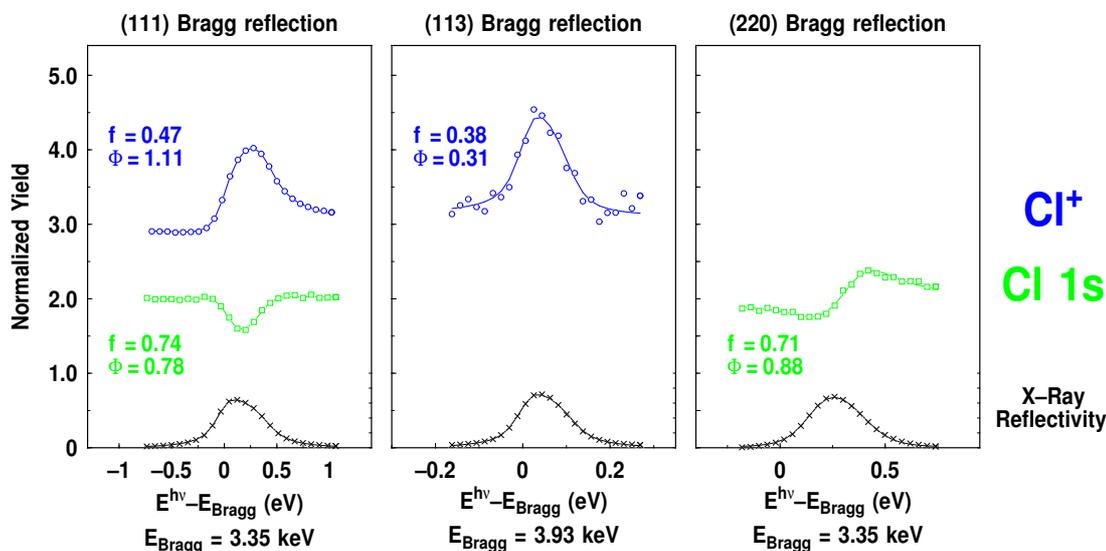


Abbildung 7.13: Reflexionskurven (\times), Cl $1s$ - (\square) und Cl^+ -Ionenausbeuten (\circ) für XSW-Messungen in (111)-, (113) und (220)-Braggreflexion für eine bei Raumtemperatur bedampfte und bei 600°C ausgeheilte Probe Cl/Si(111). Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Photoelektronen- und Ionenausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um +1 bzw. +2 nach oben verschoben.

7.5.2 Bedampfen bei 600°C

Nach den Untersuchungen der letzten Abschnitte stellt sich die Frage, ob der desorptionswirksame Platz bei einer Cl_2 -Exposition der Probe bei 600°C der gleiche ist wie bei einer Adsorption nach Raumtemperatur und nachfolgendem Ausheilen. Aufschluß bietet hier wiederum die Untersuchung mit XSW, da die gemessenen Spektren direkt mit denjenigen aus den vorherigen Experimenten verglichen werden können.

In Abb. 7.14 sind wie üblich die experimentellen Daten zusammen mit ihrer Auswertung gemäß der dynamischen Theorie gezeigt. Bemerkenswert ist die etwas erhöhte kohärente Fraktion für die Photoelektronen bei Messung in (111)-Geometrie mit $f_{\text{Cl-1s}}^{111} = 0.86$ im Vergleich zu den Ergebnissen für die getemperten Proben (s. voriger Abschn.). Diese Tatsache bezeugt die strenge Ordnung der Oberfläche und das wesentliche Vorherrschen des T_1 -Platzes. In ähnlicher Weise ist auch die kohärente Fraktion der Cl^+ -Ionen auf 64% erhöht im Vergleich zu den XSW-Daten nach Ausheilen bei 600°C (s. Abb. 7.13), wodurch eine bessere Ordnung der Oberfläche nach Bedampfen bei 600°C suggeriert und möglicherweise angezeigt wird, daß mehrere Positionen zu diesem Signal beitragen.

Die gemessenen kohärenten Positionen sind im wesentlichen mit den bereits zuvor erzielten Werten für ausgeheilte Proben identisch, so daß nun mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, daß unabhängig von der genauen Präparation immer die gleichen desorptionsaktiven Plätze auf der Oberfläche existieren.

Bevor an dieser Stelle versucht wird, basierend auf den XSW-Daten ein neu-

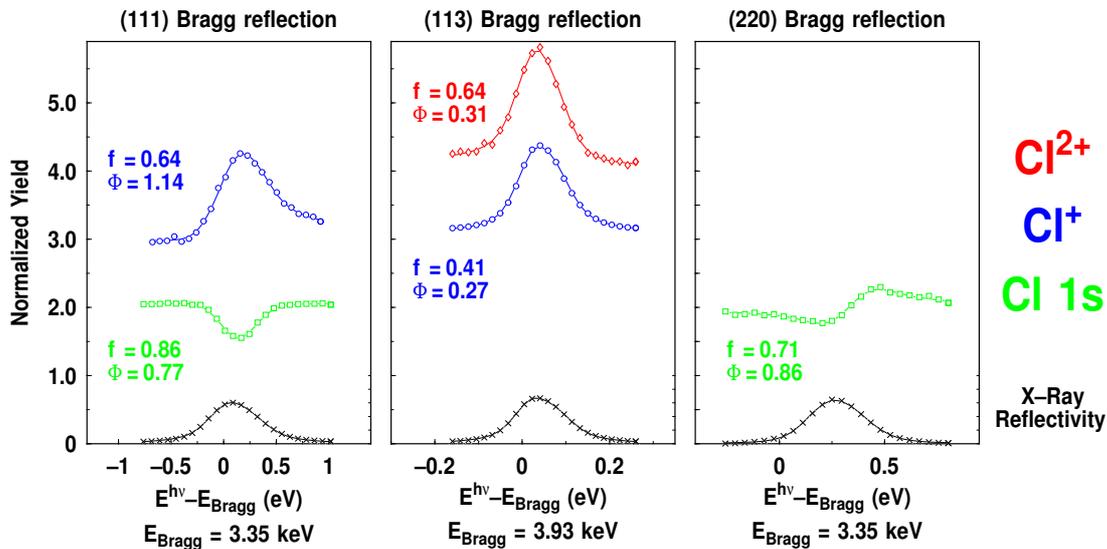


Abbildung 7.14: Reflexionskurven (\times), $\text{Cl } 1s$ - (\square), Cl^+ - (\circ) und Cl^{2+} -Ionenausbeuten (\diamond) für XSW-Messungen in (111)-, (113) und (220)-Braggreflexion für eine bei 600°C bedampfte Probe $\text{Cl}/\text{Si}(111)$. Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Die Photoelektronen- und Ionenausbeuten sind der Übersichtlichkeit halber um +1, +2 bzw. +3 nach oben verschoben.

es Strukturmodell für die desorptionsaktiven Minoritätsplätze aufzustellen, werden zunächst Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie vorgestellt, um die chemische Natur der Oberfläche zu erhellen. Konzeptionell wird also ein anderer Weg beschritten als in einer rein XSW-basierten Untersuchung: Aufgrund der XPS-Resultate soll eine Auswahl der zu betrachtenden Modelle für die DFT-Rechnungen erstellt werden, welche dann nach Optimierung der Geometrie im Rahmen der XSW-Simulation als Teststrukturen verwendet werden, um die XSW-Meßdaten zu modellieren. Insbesondere für die Ionendesorption sind somit die gemessenen kohärenten Positionen und Fraktionen die entscheidenden Kriterien für die Bewertung der Testgeometrien für die Minoritätsplätze.

7.6 XPS

Um den Bereich an möglichen Strukturmodellen abzustecken, ist es von entscheidender Wichtigkeit nachzuweisen, wie die chemische Zusammensetzung des Adsorbatsystems ist, ob also nicht nur Monochloride, sondern auch Polychloride auf der Oberfläche gebunden sind. In den vorherigen Diskussionen sowie in [9] ist davon ausgegangen worden, daß gemäß der Literaturangaben [67, 192] keine Di- und Trichloride nach einem Ausheilprozeß bei ca. 400°C auf der Oberfläche vorhanden sind. Diese Annahme soll anhand von XPS-Messungen am $\text{Si } 2p$ -Niveau für alle drei bisher diskutierten Probenpräparationen überprüft werden.

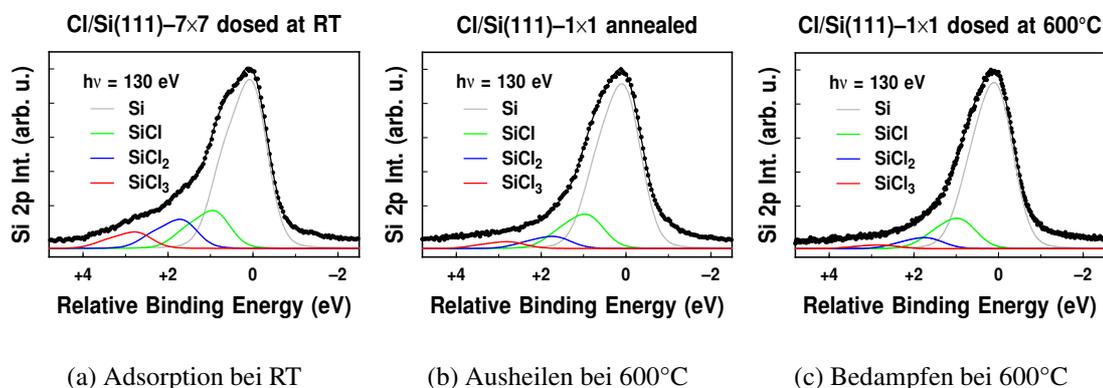


Abbildung 7.15: XPS-Spektren im Bereich des Si 2*p*-Rumpfniveaus für die verschiedenen Probenpräparationsarten. Die in (a) bei Raumtemperatur bedampfte Probe wurde nach der Messung bei 600°C ausgeheilt und erneut vermessen (b). In (c) ist eine Vergleichsmessung für eine bei 600°C chlorierte Probe dargestellt. Gezeigt sind die Daten nach Untergrundabzug und die einzelnen Komponenten (Si, SiCl, SiCl₂, SiCl₃), die zum Gesamtverlauf beitragen und anhand ihrer chemischen Verschiebung identifizierbar sind.

Die resultierenden Spektren der XPS-Messungen bei einer Photonenenergie von 130 eV sind in Abb. 7.15 wiedergegeben. Es ist auffällig, daß in allen drei Spektren neben der Volumenlinie (Si) und der auf Monochloride hinweisenden Linie (SiCl) noch weitere Peaks zum Gesamtsignal beitragen. Am deutlichsten ist dieser Effekt für die bei Raumtemperatur bedampfte und nicht ausgeheilte Probe (s. Abb. 7.15(a)) erkennbar, doch auch bei den übrigen Präparationstypen, die zu einer (1×1)-Rekonstruktion im LEED-Bild führen, ist dieser Effekt nachweisbar. Bei der quantitativen Auswertung der Daten wurden zur Reduktion der Fitparameter die bekannten Werte [67–69] der jeweiligen chemischen Verschiebungen der Mono- und Polychloride fixiert. Allerdings stellte sich bei einer nachträglichen Freigabe der chemischen Verschiebungen für die Di- und Trichloridspezies in den Fits heraus, daß das Intensitätsverhältnis kaum von den exakten Peakpositionen abhängt und damit vor allem das qualitative Ergebnis, ob nämlich überhaupt Polychloride adsorbiert sind, zuverlässig beantwortet werden kann.

Insgesamt ergibt sich aus der Betrachtung der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen SiCl_{*x*}-Spezies (Tab. 7.2), daß auch nach dem Ausheilvorgang (s. Abb. 7.15(b)) oder Bedampfen bei Temperaturen recht nahe der Desorptionstemperatur (s. Abb. 7.15(c)) noch Di- und Trichloridspezies vorhanden sind. Aufgrund der geringen Intensität der Trichloridkomponente in Relation zur reinen Si-Komponente erscheint eine quantitative Auswertung zur Abschätzung der Bedeckungsverhältnisse zweifelhaft, weshalb wegen der erwarteten immensen Fehler an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

Resümierend kann konstatiert werden, daß die durch XPS-Messungen gewonnenen Resultate den bekannten Daten aus der Literatur zu Cl/Si(111) widersprechen und auch für ausgeheilte Proben noch ein kleiner Anteil von Polychloriden auf der Oberfläche verbleibt. Selbst eine Cl₂-Adsorption bei 600°C Substrattemperatur verhindert nicht

System \ Linie	SiCl	SiCl ₂	SiCl ₃
Deposition bei RT	0.22	0.17	0.10
Ausheilen bei 600°C	0.21	0.07	0.04
Deposition bei 600°C	0.18	0.07	0.02

Tabelle 7.2: Aus den XPS-Si 2*p*-Spektren (Abb. 7.15) abgeleitete Intensitäten der verschiedenen chemischen Komponenten SiCl, SiCl₂ und SiCl₃ (auf die Intensität der Si-Linie normiert).

die Ausbildung von SiCl₂- und SiCl₃-Gruppen, daher müssen in den DFT-Rechnungen und XSW-Simulationen auch diese Plätze Berücksichtigung finden.

7.7 DFT-Rechnungen für Terrassendefekte

Zur Klärung der Frage der geometrischen Gestalt der Punktdefekte auf den Terrassen wurden im wesentlichen 3 verschiedene Adsorptionsgeometrien der Minoritätsplätze angenommen, welche sich nach den jeweiligen Oxidationszuständen der beteiligten Siliziumatome anordnen lassen:

Als Defektmonochlorid wurde ein Cl-Atom, welches an ein Si-Adatom gebunden ist, berücksichtigt (s. Abb. 7.16). Für das Si-Adatom müssen in dieser Geometrie zwei verschiedene Konfigurationen in die Rechnung einbezogen werden: Einerseits kann das Adatom auf einem sogenannten T₄-Platz wie bei der (7×7)-Rekonstruktion sitzen (s. Abb. 7.16(a)), andererseits kann es auch einen H₃-Platz (*hollow site*) einnehmen (s. Abb. 7.16(b)). Zusätzlich ist ein Chloratom auf einem *on top*-Platz als Referenz und zur Sättigung der verbleibenden freien Bindung in der (2×2)-Einheitsmasche in die DFT-Rechnung einbezogen worden.

Die DFT-Rechnungen für die beiden Strukturen ergeben, daß die Konfiguration mit Si-Adsorption auf dem T₄-Platz energetisch um ca. 0.24 eV günstiger ist als die Bindung auf einem H₃-Platz, daher wird dieser nicht weiter betrachtet. Die Si-Cl-Bindungslänge auf dem T₄-Adatomplatz beträgt 2.09 Å und ist damit im Rahmen der Rechengenauigkeit identisch mit der entsprechenden Bindungslänge für Cl-Adsorption auf einem T₁-Platz. Die Si-Si-Bindungen des Si-Adatoms zum Substrat sind jeweils 2.45 Å lang, also ca. 4% länger als die Bindung im Volumenkristall. Für die XSW-Simulation liefert die relaxierte Struktur die folgenden atomaren kohärenten Positionen: $\Phi_{T_4}^{111} = 0.27$, $\Phi_{T_4}^{220} = 0.86$ und $\Phi_{T_4}^{113} = 0.44$ (s. Tab. 7.3). Die entsprechenden Ergebnisse für den energetisch ungünstigen H₃-Platz sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt und belegen die schlechte Eignung dieses Adsorptionsplatzes für die Simulation der Ionendaten, so daß diese Adsorptionsgeometrie als Kandidat für den desorptionsaktiven Minoritätsplatz aus zweierlei Gründen ausgeschlossen werden kann.

Bevor die Diskussion der Ergebnisse für die Modellierung der XSW-Meßergebnisse für Photoelektronen und Ionen erfolgt, werden zunächst die übrigen Modelle für die in Betracht gezogenen Defektstrukturen vorgestellt.

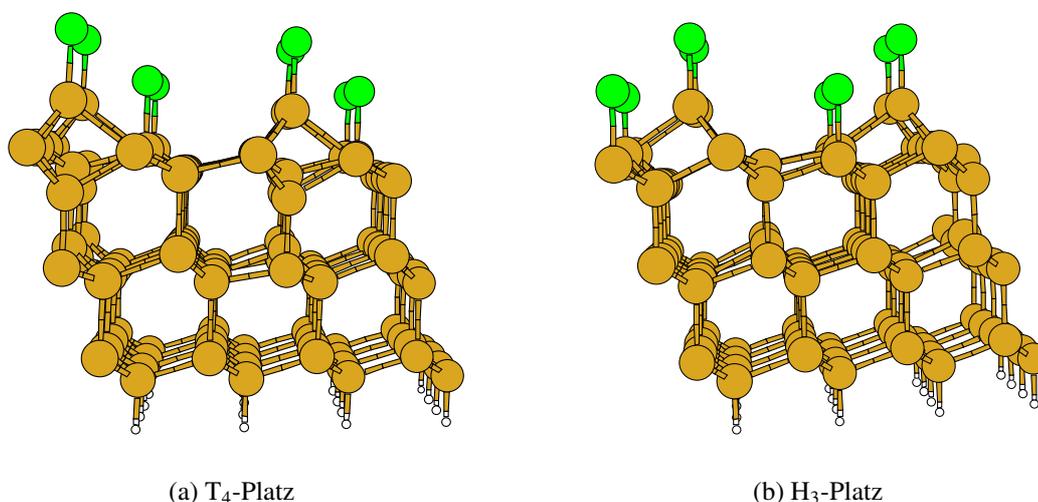


Abbildung 7.16: Relaxierte Monochlorid-Defektstrukturen in perspektivischer Seitenansicht. Gezeigt sind jeweils 4 komplette (2×2)-Superzellen. Die in (a) abgebildete Geometrie ist energetisch günstiger als die in (b) gezeigte Struktur

In Abb. 7.17 ist die relaxierte Adsorptionsgeometrie für Dichloridspezies auf der Oberfläche dargestellt, welche z. B. aus der Adatomstruktur durch Adsorption eines weiteren Cl-Atoms entstehen kann, so daß eine Si–Si-Bindung aufgebrochen wird. Die Rechnung hierzu wurde in einer größeren Einheitszelle durchgeführt, um eine mögliche Anpassung der atomaren Umgebung an die auftretende repulsive Wechselwirkung der Cl-Atome des Dichlorids mit den angrenzenden Monochloriden auf *on top*-Plätzen angemessen zu berücksichtigen. Ein Vergleich mit der analogen Rechnung mit einem Dichlorid in einer (2×2)-Einheitsmasche zeigt dabei insbesondere für die schiefen Reflexe gravierende Unterschiede in der XSW-Simulation. Insgesamt ergeben sich die atomaren kohärenten Positionen für die SiCl₂-Geometrie zu $\Phi_{\text{SiCl}_2}^{111} = 0.17$, $\Phi_{\text{SiCl}_2}^{220} = 0.74$ und $\Phi_{\text{SiCl}_2}^{113} = 0.12$ (Tab. 7.3). Die für die (220)- und (113)-Reflexe nötige Symmetrisierung gemäß der dreizähligen Symmetrie der Oberfläche liefert daraus resultierende kohärente Fraktionen von $f_{\text{SiCl}_2}^{220} = 0.11$ und $f_{\text{SiCl}_2}^{113} = 0.54$. Damit ist insbesondere die geringe kohärente Fraktion in [220]-Richtung mit dem gemessenen Wert für Cl²⁺-Ionen von $f_{\text{Cl}^{2+}}^{220} = 0.73$ unverträglich, wie auch in der späteren Simulation deutlich werden wird.

Die dritte und letzte Testkonfiguration für die Minoritätsplätze ist schließlich die SiCl₃-Geometrie, deren Formierung sich anschaulich durch Adsorption eines weiteren Cl-Atoms an ein Dichloridmolekül darstellt, so daß wiederum eine weitere Bindung des Adatoms zum Substrat aufgebrochen wird (s. Abb. 7.18). Mehr noch als bei dem SiCl₂-Modell ist hier die Rechnung in der großen Einheitszelle zwingend notwendig, da sich beim Übergang von der (2×2)- zur (4×4)-Struktur allein schon die Cl₃Si–Si-Bindungslänge zwischen dem Trichlorid und dem Substrat um 0.12 Å verkürzt. Dies wird möglich durch eine substantielle Verschiebung der sechs nächsten Cl-Nachbarn

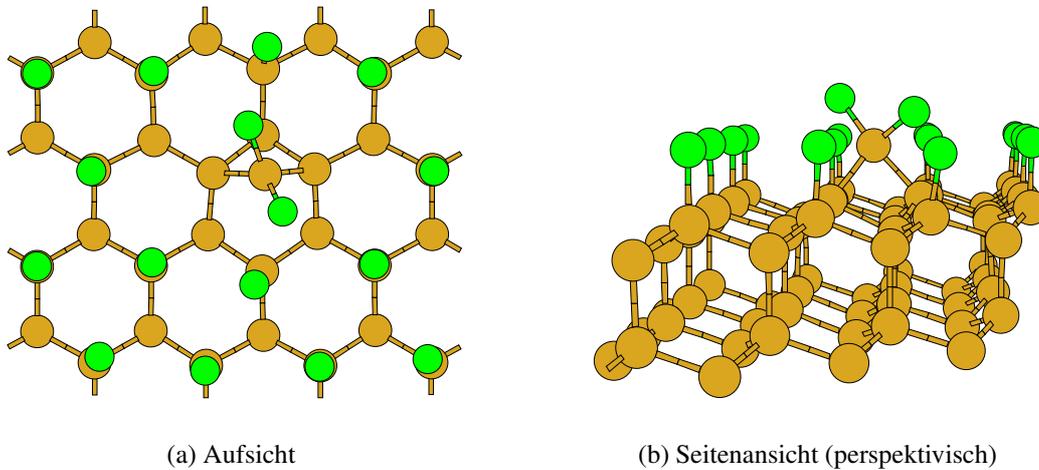


Abbildung 7.17: Ergebnis der DFT-Rechnung für $\text{SiCl}_2/\text{Si}(111)$. In der Aufsicht sind der Übersichtlichkeit halber nur die obersten beiden Si-Lagen gezeigt. Aufgrund der Rotations- und Spiegelsymmetrie der Oberfläche liegt die dargestellte Dichloridgeometrie gleichberechtigt auch in anderer Formen vor, welche bei der XSW-Simulation berücksichtigt werden müssen.

des SiCl_3 -„Moleküls“, so daß das Trichlorid näher an das Substrat relaxieren kann; dieser Effekt ist in der Aufsicht klar zu erkennen (s. Abb. 7.18(a)). Wegen der periodischen Randbedingungen der Superzellegeometrie ist eine derartige Anpassung der SiCl_3 -Umgebung bei Wahl einer (2×2) -Periodizität nicht modellierbar.

Aufgrund der einzelnen Bindung des Si-Atoms in der SiCl_3 -Spezies zum Si-Substrat ist nur der Winkel zwischen den Cl-Atomen starr, während die ganze Trichlorideinheit um die $\text{Cl}_3\text{Si-Si}$ -Bindung rotieren kann, so daß im Gegensatz zum Dichlorid bei der SiCl_3 -Gruppe nun verschiedene Orientierungen denkbar sind. In der anschließenden Diskussion wird die in Abb. 7.18 gezeigte Variante als Typ A bezeichnet. Allgemein läßt sich die Orientierung der SiCl_3 -Anordnung mit einem Drehwinkel α um die Si-Si-Bindungslänge des Trichlorids zum Substrat charakterisieren, wobei der für den A-Typ gewählte Drehwinkel gerade $\alpha_A := 0^\circ$ sei und der Wertebereich auf das halboffene Intervall $[0^\circ, 120^\circ[$ eingeschränkt ist. Anschaulich ist klar, daß von allen möglichen Drehwinkeln die Fälle $\alpha_A = 0^\circ$ und $\alpha_B = 60^\circ$ für den im folgenden genannten B-Typ die energetisch günstigsten Extremfälle bilden, da für diese beiden Konfigurationen der Abstand der Cl-Atome des Trichlorids zu den umliegenden Cl-Atomen auf den T_1 -Plätzen maximiert und damit die repulsive Wechselwirkung minimiert wird.

Zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens der verschiedenen Orientierungen wurden zunächst DFT-Rechnungen für die beiden Typen A und B durchgeführt und die resultierenden Gesamtenergien miteinander verglichen. Nur wenn diese beiden Konfigurationen energetisch quasi entartet sind, ist ein gleichzeitiges Auftreten möglicher Zwischenwinkelorientierungen überhaupt denkbar und es muß im darauffolgenden Schritt die Orientierungsverteilungsfunktion der SiCl_3 -Gruppen un-

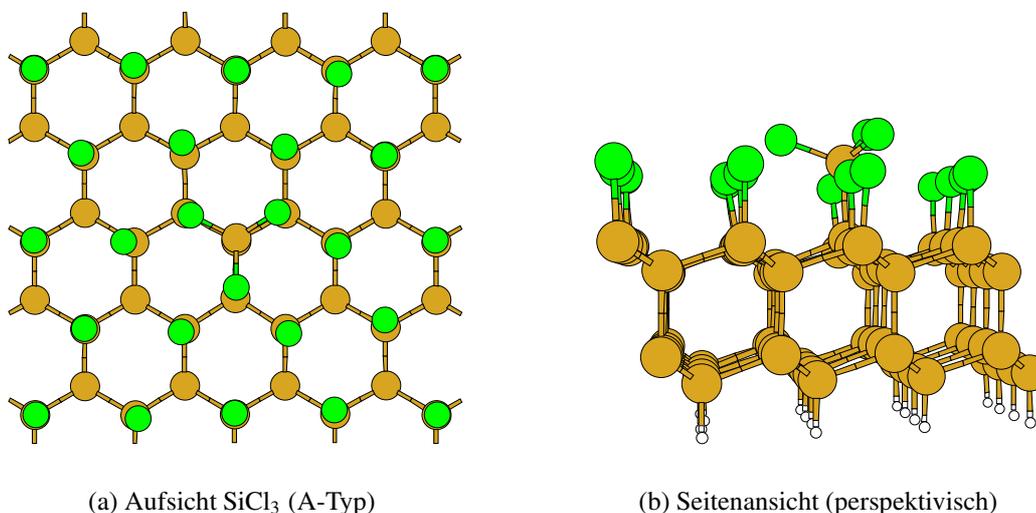


Abbildung 7.18: Relaxiertes Trichloridmodell für SiCl₃/Si(111) auf einer ideal Cl-terminierten (1×1)-Rekonstruktion. In der Aufsicht sind der Übersichtlichkeit halber nur die ersten beiden Si-Lagen gezeigt. Die hier gewählte Orientierung des Trichlorids stellt die Vorzugsorientierung der SiCl₃-Gruppen auf der Oberfläche dar und wird im Text als A-Typ bezeichnet und diskutiert.

tersucht werden. Aus den Vergleichsrechnungen für die kleinere (2×2)-Einheitszelle mit einer Abschneideenergie von 12 Ry und einer relativ hohen Anzahl von 20 \vec{k} -Punkten in der Brillouinzone für die Fourierentwicklung ergibt sich eine Energiedifferenz zugunsten des A-Typs von 74 meV pro Einheitsmasche. Damit ist dieser Wert zirka dreimal größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur, so daß gemäß der Rechnung nur die Konfiguration vom Typ A eine wesentliche Rolle spielt. Nichtsdestotrotz wurde die B-Konfiguration auch in die XSW-Simulation miteinbezogen, jedoch liefert die Simulation keine nennenswerte Bedeckung für diese Orientierung, wie aus der späteren Analyse deutlich werden wird. Für die XSW-Analyse ergeben sich die kohärenten Positionen zu $\Phi_{\text{SiCl}_3\text{-A}}^{111} = 0.23$, $\Phi_{\text{SiCl}_3\text{-A}}^{220} = 0.81$ und $\Phi_{\text{SiCl}_3\text{-A}}^{113} = 0.40$ für den A-Typ bzw. $\Phi_{\text{SiCl}_3\text{-B}}^{111} = 0.23$, $\Phi_{\text{SiCl}_3\text{-B}}^{220} = 0.14$ und $\Phi_{\text{SiCl}_3\text{-B}}^{113} = 0.05$ für den B-Typ (s. auch Tab. 7.3). Ein Vergleich mit den in Abschn. 7.5 diskutierten Meßergebnissen bestätigt, daß die B-Orientierung nicht zur Erklärung der desorptionsaktiven Minoritätsplätze in Frage kommt.

In Tab. 7.3 sind die geometrischen Eigenschaften der berücksichtigten Adsorptionsplätze aufgelistet, welche für die XSW-Simulation verwendet worden sind. Im Gegensatz zu den Simulationen, die in Kap. 5 und 6 durchgeführt worden sind, tritt für Cl/Si(111) bei der Berechnung der kohärenten Fraktion und Position der Ionenausbeuten ein adsorptionsplatzspezifischer Desorptionsquerschnitt auf, welcher für die Systeme Cl/Si(001) und Cl/Si(113) aufgrund der Ähnlichkeit der Photoelektronen- und Ionenausbeuten vernachlässigt wurde. Mit den platzspezifischen, relativen Wirkungsquerschnitten $\sigma_j^{\text{Cl}^+}$ und $\sigma_j^{\text{Cl}^{2+}}$ für die Cl⁺- bzw. Cl²⁺-Ionendesorption von dem Adsorptionsplatz j und den relativen Bedeckungen der Plätze Θ_j wird Gl. (5.1) durch Ersetzen

Adsorptionsplatz	f^{111}	Φ^{111}	f^{220}	Φ^{220}	f^{113}	Φ^{113}
T ₁	1.00	0.79	1.00	0.89	1.00	0.98
H ₃	1.00	0.29	1.00	0.21	1.00	0.14
T ₄	1.00	0.27	1.00	0.86	1.00	0.44
SiCl ₂	0.91	0.17	0.11	0.74	0.54	0.12
SiCl ₃ -A	0.98	0.23	0.86	0.81	0.84	0.40
SiCl ₃ -B	0.98	0.23	0.86	0.14	0.84	0.05

Tabelle 7.3: Gegenüberstellung der atomaren kohärenten Fraktionen und Positionen für die einzelnen Strukturmodelle für die Defektstrukturen (H₃, T₄, SiCl₂, SiCl₃-A, SiCl₃-B). Zum besseren Vergleich ist noch einmal der Majoritätsplatz (T₁) mitaufgeführt.

von $\kappa_j \rightarrow \Theta_j \sigma_j^X$ und Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors modifiziert zu

$$f_X^{\text{hkl}} \exp(2\pi i \Phi_X^{\text{hkl}}) = \frac{1}{\Gamma} \sum_{j=1}^N \Theta_j \sigma_j^X \exp(2\pi i \Phi_j^{\text{hkl}}) \quad \text{mit} \quad \Gamma := \sum_{j=1}^N \Theta_j \sigma_j^X \quad (7.2)$$

und den Normierungsbedingungen

$$\sum_{j=1}^N \Theta_j \stackrel{!}{=} 1 \quad \text{und} \quad \sum_{j=1}^N \sigma_j^X \stackrel{!}{=} 1, \quad (7.3)$$

wobei für Photoelektronen als Sekundärsignal trivialerweise $\sigma_j^{\text{Cl-1s}} \equiv 1$ gilt, so daß die Adsorptionsplätze wie erwartet gemäß ihres relativen Anteils an der Gesamtbedeckung zur (hkl)-ten Fourierkomponente beitragen.

Bei der Ionendesorption müssen auch eventuelle indirekte Prozesse einbezogen werden, was in diesem Modell durch Beimischung spezieller Plätze geschieht. Da aufgrund der Literaturbefunde [175] im wesentlichen XESD-Prozesse zusätzlich zu den direkten Prozessen eine Rolle spielen, wurden Nächst Nachbarprozesse vernachlässigt. XESD-Mechanismen können durch den Si-Volumenplatz mit den kohärenten Positionen $\Phi_{\text{ind}}^{\text{hkl}} = 1$ für alle (hkl) und den entsprechenden Fraktionen $f_{\text{ind}}^{111} = f_{\text{ind}}^{113} = 1/\sqrt{2}$ und $f_{\text{ind}}^{220} = 1$ modelliert werden. Für die Parametrisierung ist es geschickt, die Summe in Gl. (7.2) in eine Summe nur über alle Cl-Adsorptionsplätze umzuschreiben, indem die indirekten Beiträge unter Einführung eines speziellen Parameters λ^X herausgezogen werden:

$$f_X^{\text{hkl}} \exp(2\pi i \Phi_X^{\text{hkl}}) = \frac{(1-c)(1-\lambda^X)}{\Gamma} \sum_{j=1}^N \Theta_j \sigma_j^X \exp(2\pi i \Phi_j^{\text{hkl}}) + \lambda^X f_{\text{ind}}^{\text{hkl}} \quad (7.4)$$

Hierbei wurde die Identität $\exp(2\pi i \Phi_{\text{ind}}^{\text{hkl}}) = 1$ benutzt und desweiteren ein möglicher inkohärenter Anteil c zugelassen⁵. Im Falle der Photoelektronen und allgemein für alle primären Emissionskanäle gilt der Spezialfall $\lambda \equiv 0$.

⁵Dieser inkohärente Anteil ist das Resultat eines Gedankenexperiments, bei dem man sich das Ad-

In Tab. 7.4 bzw. 7.5 sind die Resultate der XSW-Simulationen der Trichloridstruktur, des Adatommodells und des Dichloridmodells für einen charakteristischen XSW-Datensatz gezeigt. Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die sich zum Teil gegenseitig stark beeinflussen, wurde wie folgt verfahren: Zunächst wurde der inkohärente Anteil c auf Null gesetzt. Im nächsten Schritt wurde allein aufgrund der Daten für die XSW-Messungen mit Photoelektronen der Bedeckungsanteil der betreffenden Minoritätsplätze bestimmt. Anschließend wurden die Ionendaten ebenfalls in der Berechnung der quadratischen Gesamtabweichung Σ des Fits berücksichtigt und die σ_j unter Fixierung der indirekten Anteile optimiert. Dieses Festhalten der Parameter λ_{Cl^+} und $\lambda_{\text{Cl}^{2+}}$ erwies sich als notwendig, da andernfalls eine starke Korrelation der Parameter beobachtet wurde. Daher wurden diesen Parametern diejenigen Werte, die sich aus den gemessenen Kantenhöhen von $\eta(\text{Cl}^+) \approx 3$ und $\eta(\text{Cl}^{2+}) \gtrsim 7$ [10] abschätzen lassen, zugewiesen.

Insgesamt ergeben sich auf diese Weise für die Teststrukturen die aufgelisteten quadratischen Abweichungen, aus welchen ersichtlich ist, daß das Trichloridmodell die beste integrale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. Insofern erscheint das Adatommodell die weniger wahrscheinliche Variante, auch wenn die Abweichung zu den Meßwerten für diesen Minoritätsplatz im Vergleich zu dem Dichloridmodell nicht besonders groß ist. Die jeweiligen Mischungsanteile zur Gesamt-

sorbatsystem als Ganzes in perfekt geordnete Adsorptionsplätze und einen Beitrag aus völlig ungeordneten Atomen unterteilt vorstellt. In der folgenden Analyse der Daten fließen in diesen Parameter neben den Unzulänglichkeiten des betrachteten Modells auch die Vernachlässigungen der (adsorptionsplatzspezifischen) Debye-Waller-Faktoren ein, deren Einflüsse auf diese Weise zumindest teilweise modelliert werden können.

	f^{111}	Φ^{111}	f^{220}	Φ^{220}	f^{113}	Φ^{113}
SiCl₃-A						
Cl I_s	0.85 (0.86)	0.79 (0.77)	0.98 (0.83)	0.88 (0.88)	0.87 (—)	0.99 (—)
Cl ⁺	0.55 (0.64)	1.16 (1.14)	0.58 (0.51)	0.82 (0.90)	0.28 (0.41)	1.29 (1.27)
Cl ²⁺	0.61 (0.73)	1.21 (1.17)	0.78 (0.73)	0.82 (0.89)	0.47 (0.64)	1.36 (1.31)
T₄						
Cl I_s	0.86 (0.86)	0.79 (0.77)	1.00 (0.83)	0.89 (0.88)	0.86 (—)	0.98 (—)
Cl ⁺	0.48 (0.64)	1.18 (1.14)	0.66 (0.51)	0.86 (0.90)	0.23 (0.41)	1.37 (1.27)
Cl ²⁺	0.53 (0.73)	1.24 (1.17)	0.90 (0.73)	0.86 (0.89)	0.47 (0.64)	1.42 (1.31)
SiCl₂						
Cl I_s	0.86 (0.86)	0.80 (0.77)	0.92 (0.83)	0.89 (0.88)	0.94 (—)	0.99 (—)
Cl ⁺	0.72 (0.64)	1.12 (1.14)	0.09 (0.51)	0.77 (0.90)	0.56 (0.41)	1.07 (1.27)
Cl ²⁺	0.77 (0.73)	1.15 (1.17)	0.13 (0.73)	0.79 (0.89)	0.55 (0.64)	1.10 (1.31)

Tabelle 7.4: XSW-Simulationen für das Trichlorid-, das T₄-Adatom- und das Dichloridmodell. Die experimentellen Werte für die kohärenten Fraktionen und Positionen, die im Fit verwendet wurden, sind in Klammern wiedergegeben und stammen nicht von derselben Probe, da nicht alle Geometrien für eine spezielle Probenorientierung auf dem Manipulator zugänglich sind. Insgesamt ist die quadratische Gesamtabweichung für das Adatommodell ca. 60% größer als für das Trichloridmodell (s. Tab. 7.5).

bedeckung liegen unterhalb von 10%, wie für einen Minoritätsplatz erwartet. Die relativen atomaren Desorptionsquerschnitte der Cl-Minoritätsplätze auf der Probe sind so hoch, daß sich automatisch die Frage nach dem Grund für diesen dramatisch erhöhten Desorptionsquerschnitt ergibt.

Für den Augenblick soll jedoch die Erörterung dieses Sachverhalts zurückgestellt werden; eine detaillierte Diskussion der beiden Konkurrenzmodelle in bezug auf die stimulierte Desorption unter Einbeziehung der Resultate für die zuvor untersuchten Systeme Cl/Si(001) und Cl/Si(113) findet sich im nächsten Kapitel.

Die Stabilität der Trichloridkonfiguration wurde durch einen Vergleich mit der Gesamtenergie für ein desorbiertes Trichlorid (Abb. 7.19) überprüft.

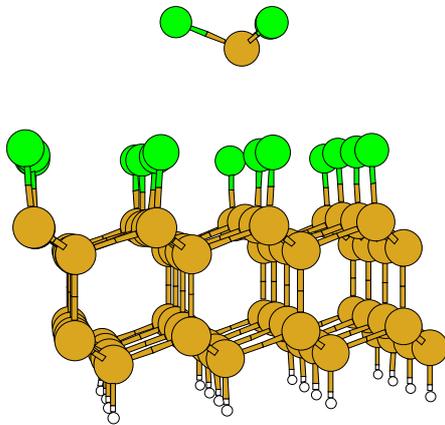


Abbildung 7.19: DFT-Rechnung zur thermischen Desorption und Stabilität des Trichlorids. Das Siliziumatom des SiCl_3 -Moleküls wurde auf einem Abstand von 5.5 \AA von der Oberfläche festgehalten. Im Vergleich zur gebundenen Konfiguration (Abb. 7.18) ergibt sich eine Gesamtenergie-differenz von ca. 2.7 eV .

Hierbei wurde das Si-Atom des Moleküls auf einem Abstand von 5.5 \AA relativ zum ehemaligen Si-Bindungspartner fixiert, während die übrigen Atome in der erneuten DFT-Rechnung vollständig relaxieren konnten. Auffällig ist, daß die durch das Trichlorid induzierte Verkipfung der Bindungswinkel der nächsten Cl-Nachbaratome revidiert wird, d. h. die Cl-Atome auf den umliegenden *on top*-Plätzen nehmen wieder ihre erwartete symmetrische Position ein. Dieser Umstand zeigt folglich, daß die gewählte Distanz zur Oberfläche hinreichend ist, um den Effekt der Desorption des SiCl_3 -Moleküls von der Oberfläche zu simulieren. Der Vergleich der Gesamtenergien für diese beiden Geometrien liefert damit direkt als Bindungsenergie der SiCl_3 -Gruppe einen Wert von ca. 2.7 eV . Diese Angabe ist signifikant größer als der in [212] angegebene Wert von 0.74 eV , welcher im Rahmen von hybriden Hartree-Fock/DFT-Studien für einen kleinen H-terminierten Si-Cluster mit 5 adsorbierten Cl-

Struktur	Θ/Θ_{T_1}	$\sigma^{\text{Cl}^+}/\sigma_{T_1}^{\text{Cl}^+}$	$\sigma^{\text{Cl}^{2+}}/\sigma_{T_1}^{\text{Cl}^{2+}}$	$\lambda(\text{Cl}^+)$	$\lambda(\text{Cl}^{2+})$	Σ
$\text{SiCl}_3\text{-A}$	0.08	~ 75	~ 63	<i>0.33</i>	<i>0.10</i>	0.22
T_4	0.08	~ 58	~ 50	<i>0.33</i>	<i>0.10</i>	0.36
SiCl_2	0.09	~ 302	~ 190	<i>0.33</i>	<i>0.10</i>	0.81

Tabelle 7.5: In der XSW-Simulation (Tab. 7.4) genutzte Parameter für das Trichlorid-, das Adatom- und das Dichloridstrukturmodell. Die Verhältnisse der Bedeckungen Θ/Θ_{T_1} und die Verhältnisse der atomaren Desorptionsquerschnitte $\sigma^{\text{Cl}^+}/\sigma_{T_1}^{\text{Cl}^+}$ bzw. $\sigma^{\text{Cl}^{2+}}/\sigma_{T_1}^{\text{Cl}^{2+}}$ für die Cl^+ - und Cl^{2+} -Desorption wurden optimiert. λ bezeichnet den Anteil an indirekten Desorptionsprozessen (hier nur XESD berücksichtigt) und Σ für die quadratische Gesamtabweichung. Die XESD-Anteile (kursiv gedruckt) sind auf die angegebenen Werte fixiert worden. Der inkohärente Anteil c wurde vernachlässigt.

Atomen und einem weiteren Si-Atom bestimmt worden ist. Ein Vergleich der Bindungslängen der Strukturen der Literaturangabe und den im Rahmen dieser Arbeit berechneten liefert Aufschluß über die Diskrepanz: In den Clusterrechnungen kommt es zu deutlichen Verzerrungen der Bindungsgeometrie der 2 beteiligten T_1 -Plätze, zusätzlich wird die Si–SiCl₃-Bindungslänge auf 2.46 Å und die Si–Cl-Bindungslänge eines der beiden T_1 -Plätze auf 2.23 Å gedehnt. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß aufgrund der zu kleinen Dimensionierung des Clusters⁶ nicht alle langreichweitigen Relaxationseffekte berücksichtigt werden konnten.

Festzuhalten bleibt also, daß diese Adsorbatgeometrie bei Raumtemperatur stabil ist und auch bei höheren Temperaturen durchaus auftreten kann. Modifikationen der diskutierten SiCl₃-Adsorptionsgeometrie können sich z. B. aus der Koadsorption von Wasserstoffatomen aus dem Restgas der Vakuumkammer auf benachbarten T_1 -Plätzen ergeben. Derartige Strukturen mit mehreren H-Fehlstellen sind ebenfalls mit DFT für Cl/Si(111) berechnet worden. Auf diese Weise entstehen verkippte Trichloridstrukturen analog zu der in Abb. 7.21 wiedergegebenen Geometrie für Br/Si(111). Auch die Ergebnisse der XSW-Simulation für diese Teststrukturen sind mit den experimentell gewonnenen Daten verträglich.

Abschließend sei noch notiert, daß die SiCl₃-A-Struktur eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zur Cl-Stufenkanten­geometrie vom Typ A aufweist, wenn zunächst allein die Cl-Position des Trichlorids relativ zum Substrat mit derjenigen des Cl-Stufenplatzes verglichen wird (s. Abb. 7.11(a)). Die Orientierungen der Si–Cl-Bindungen der Cl-Stufenkantenplätze und der Cl-Atome des Trichlorids sind in der Aufsicht (Projektion) gleich, d. h. die Cl-Atome der SiCl₃-Struktur weisen wie die Cl-Stufenatome alle in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen⁷. Damit sind den beiden Modellen auch die gleichen Symmetrieeigenschaften zu eigen, und letztlich unterscheiden sie sich nur in der tatsächlichen Bindungskonfiguration, also ihrer lokalen Umgebung, welche die XSW-Resultate jedoch in keiner Weise beeinflußt. Daher ist auch im nachhinein verständlich, warum in [9] allein basierend auf den XSW-Daten und Literaturinformationen ein Stufenkantenmodell entwickelt wurde, da zur annähernd gleichen Cl-Position im Raum eine alternative lokale Bindungsgeometrie konstruiert worden ist, welche mit den zum damaligen Zeitpunkt vorliegenden experimentellen Daten verträglich war.

7.8 Erweiterung auf Br/Si(111)

Ein interessante Frage ist nun, ob der Effekt der präferentiellen Photodesorption von Minoritätsplätzen nur für das System Cl/Si(111) beobachtbar ist, oder ob dieses Phänomen ein generelles Charakteristikum der halogenierten Si(111)-Fläche ist. Be-

⁶Der Basis-Cluster bestand in diesen Rechnungen aus 7 Silizium- und 15 Wasserstoffatomen.

⁷Genau aus diesem Grunde wurde bei der Einführung der Trichloridstrukturen diese Art der Bezeichnung für die einzelnen Typen gewählt, also direkt in Anlehnung an die bereits in der Literatur verbreitete Namensgebung für Stufenkanten.

zogen auf die tatsächliche Geometrie der desorptionsaktiven Plätze ist damit zu klären, ob es auch für verwandte Systeme zur Trihalogenidbildung kommt, da die erwarteten elektronischen Effekte (s. Kap. 8) der vorgeschlagenen Adsorptionsgeometrie auch hier zu vermuten sind.

In Analogie zur Präparation von Cl/Si(111) wurde die (7×7)-rekonstruierte Si(111)-Fläche bis zur Sättigung mit Br₂ aus einer elektrochemischen Zelle (s. Abschn. 4.5) bedampft und anschließend bei 600°C ausgeheilt. Wie zuvor wurden die einzelnen Präparationsschritte mit LEED kontrolliert. Das beobachtete Beugungsmuster auf dem LEED-Schirm war vollkommen äquivalent zu den in Abb. 7.2 präsentierten Bildern. Nach dem Ausheilschritt war für jede Probe eine klare (1×1)-Periodizität ohne zusätzliche Reflexe höherer Ordnung erkennbar.

Daß eine bevorzugte Photodesorption von Minoritätsplätzen auch für das verwandte System Br/Si(111)-(1×1) auftritt, wird anhand der in Abb. 7.20 gezeigten XSW-Spektren eindrucksvoll demonstriert.

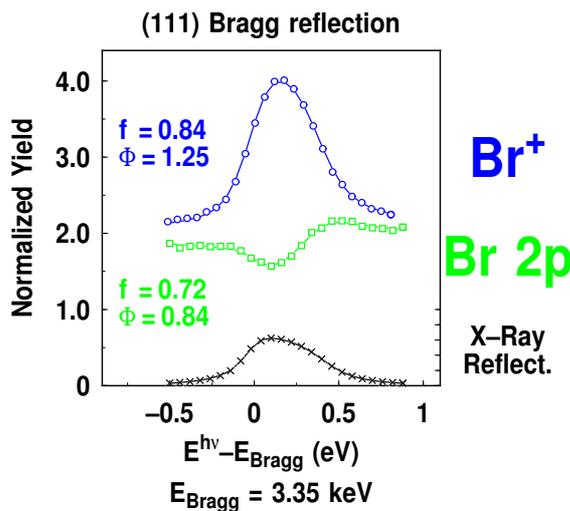


Abbildung 7.20: Reflexionskurve (×), Br 2p- (□) und Br⁺-Ionen-Ausbeute (○) für XSW-Messungen in (111)-Braggreflexion für eine bei Raumtemperatur bedampfte und bei 600°C ausgeheilte Probe Br/Si(111). Die durchgezogenen Linien geben die theoretisch berechneten Kurvenverläufe für die angegebenen Parameter f_c und Φ_c wieder. Der Übersichtlichkeit halber sind beide Ausbeuten um +1 nach oben verschoben.

energie von 12 Ry liefert eine atomare kohärente Position in [111]-Richtung von $\Phi_{\text{on-top}}^{111} = 0.84$, in perfekter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis für die XSW-Messung mit Photoelektronen als Sekundärsignal. Das Resultat für die Br-Si-Bindungslänge beläuft sich hierbei auf $d_{\text{Si-Br}} = 2.24 \text{ \AA}$, im Einklang mit der Summe

Dargestellt sind die Br 2p-Ausbeute und die Ausbeute für die desorbierenden Br⁺-Ionen als Funktion der einfallenden Photonenenergie. Qualitativ ist deutlich wie im Falle von Cl/Si(111) ein gegensätzliches Verhalten beider Sekundärsignale erkennbar. Die gemessenen kohärenten Fraktionen von $f_{\text{Br-2p}}^{111} = 0.72$ und $f_{\text{Br}^+}^{111} = 0.84$ bezeugen die Selektivität der beiden Ausbeuten in bezug auf die beitragenden Adsorptionsplätze, die sich in den entsprechenden Positionen $\Phi_{\text{Br-2p}}^{111} = 0.84$ bzw. $\Phi_{\text{Br}^+}^{111} = 1.25$ widerspiegeln. Die kohärente Position der Photoelektronen stimmt mit dem in [238, 239] angegebenen Wert von 0.82 im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Eine DFT-Rechnung für die ideale Br/Si(111)-(1×1)-Rekonstruktion mit dem *on top*-Platz als einzigem Adsorptionsplatz mit 14 \vec{k} -Punkten in der Brillouinzone und einer Abschneide-

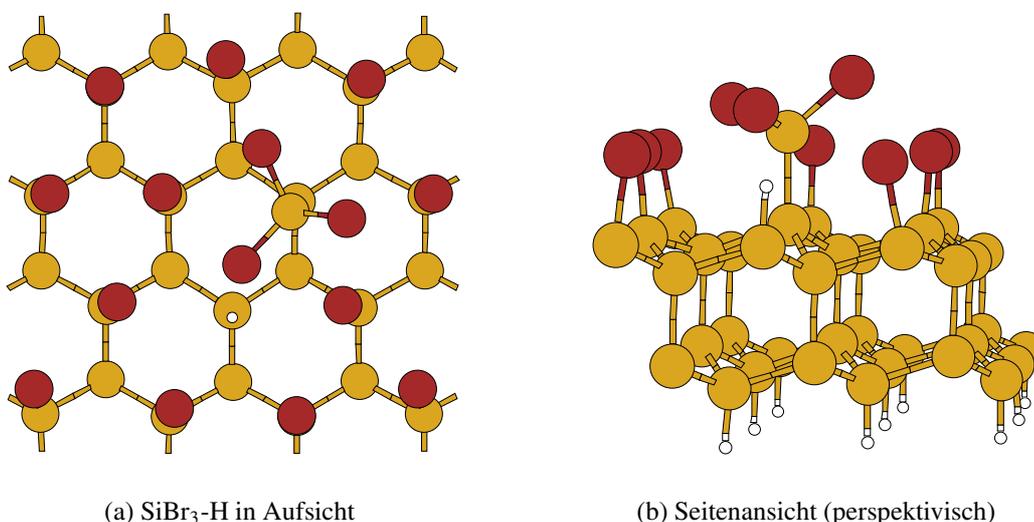


Abbildung 7.21: Relaxiertes Tribromidmodell für SiBr₃/Si(111) auf einer partiell mit Wasserstoff behafteten, Br-terminierten (1×1)-Rekonstruktion. In der Aufsicht sind der Übersichtlichkeit halber nur die ersten beiden Si-Lagen gezeigt. Aus der ursprünglichen A-Orientierung des Tribromids zu Relaxationsbeginn resultiert aus der Minimierung der repulsiven Wechselwirkung mit den adjazenten Br-Nachbaratomen eine Verdrehung und Verkippung des Tribromids.

der empirischen kovalenten Radien von 2.25 Å [179].

Zum Test des Tribromidmodells wurden auch für dieses System DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß für eine (4×4)-Superzelle mit Tribromid, die analog zur in Abb. 7.18 Einheitszelle mit Trichloridstruktur aufgebaut wurde, offenbar keine stabile Bindungskonfiguration erreicht wird. Die Si–SiBr₃-Bindung wird aufgrund der starken repulsiven Wechselwirkung mit benachbarten Br-Atomen auf T₁-Plätzen auf Werte größer als 2.60 Å gedehnt, was einer Elongation von ca. 11% relativ zur Si–Si-Volumenbindungslänge entspricht. Damit ist die Persistenz derartiger Tribromide auf vollständig gesättigten Br/Si(111)-Oberflächen insbesondere bei Ausheiltemperaturen von 600°C äußerst unwahrscheinlich.

In der Literatur ist jedoch bekannt, daß die relative Bedeckung für Br/Si(111) kleiner ist als bei Cl/Si(111). I. a. wird dieser Fakt auf anschauliche Weise dadurch erklärt, daß die sterische, repulsive Br-Br-Wechselwirkung für Br-Adsorption auf benachbarten T₁-Plätzen so groß ist, daß eine höhere T₁-artige kohärente Bedeckung als eine Drittelmonolage nicht erreichbar wurde [177], im Gegensatz zu Br/Ge(111), für das deutlich höhere kohärente Bedeckungen erzielt werden können [177].

Für das hier betrachtete System heißt dies, daß auf der bromierten Si(111)-Oberfläche eine relativ große Anzahl an freien Bindungsplätzen existiert, die möglicherweise mit Wasserstoff gesättigt sein könnten. Daher ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß in den DFT-Rechnungen diesem Umstand Rechnung getragen werden und die Umgebung der Tribromide daher entsprechend angepaßt modelliert werden muß. In Abb. 7.21 ist das Ergebnis einer DFT-Rechnung für eine SiBr₃-Gruppe un-

ter Verwendung einer Abschneideenergie von 12 Ry bei 14 \vec{k} -Punkten gezeigt, die auf einer defektbehafteten Br/Si(111)-Oberfläche adsorbiert ist. Durch die asymmetrische Nachbarschaft wegen des Wasserstoffs als Koadsorbent nimmt das Tribromid nicht mehr die A-Orientierung wie im Falle des Trichlorids ein. Durch eine Verdrehung bei gleichzeitiger Verkipfung hin zu dem Wasserstoffatom wird die repulsive Wechselwirkung mit den Br-Nachbarn auf den umliegenden T₁-Plätzen minimiert. Gleichzeitig kann die Si–SiBr₃-Bindungslänge auf 2.47 Å reduziert werden, woraus ein signifikanter Stabilitätsgewinn resultiert.

In der XSW-Simulation des Tribromids macht sich diese Verkipfung deutlich in einer verminderten kohärenten Fraktion von $f_{\text{SiBr}_3\text{-H}}^{111} = 0.77$ bei einer kohärenten Position von $\Phi_{\text{SiBr}_3\text{-H}}^{111} = 1.25$ bemerkbar. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten für die Br⁺-Ionen als Sekundärsignal bei XSW-Messung in (111)-Geometrie zeigt, daß dieses Strukturmodell mit den Meßdaten verträglich ist. Die um 0.07 geringere Fraktion kann als Folge des theoretischen und des üblichen experimentellen Fehlers interpretiert werden. Die aus der Rechnung stammende Abweichung ist dadurch erklärbar, daß bereits eine leichte Variation des Kippwinkels zu einer merklichen Veränderung der simulierten kohärenten Fraktion führt.

In dem vorgestellten Modell mit stimulierter Desorption von verkippten SiBr₃-Gruppen wurde für jeden Br-Platz des Tribromids die gleiche atomare Desorptionswahrscheinlichkeit angenommen, obwohl die drei Plätze geometrisch nicht vollkommen gleich sind. Somit mag an dieser Stelle über unterschiedliche Desorptionsquerschnitte der einzelnen Br-Atome aufgrund verschiedener Abstände zum Si-Substrat spekuliert werden, die Diskussion der platzspezifischen Desorption im folgenden Kapitel wird jedoch zeigen, daß der wesentliche Beitrag für die erhöhte Desorptionswahrscheinlichkeit vom Trihalogenidplatz auf die veränderte Charakteristik der Si–SiBr₃-Bindung zurückzuführen ist und die drei Br-Adsorptionsplätze sich daher in guter Näherung im Sinne der stimulierten Desorption gleich verhalten sollten.

Zur eindeutigen Charakterisierung der Br⁺-Desorption und der Ermittlung des Anteils der direkten Prozesse durch L-Schalenabsorption wäre wie im Falle von Chlor als Adsorbent eine Messung des relevanten Kantenhubs wünschenswert. Eine Untersuchung des L-Kantenhubs für die Br⁺-Desorption ist am BW1 jedoch nicht möglich, da die Bindungsenergie des Br 2p_{3/2}-Niveaus bei ca. 1550 eV liegt [240] und mit einem Siliziummonochromator prinzipiell nicht erreicht werden kann. Desweiteren wäre auch eine XPS-Untersuchung der chemischen Komponenten der Si 2p-Photolinie sinnvoll, um die Existenz von SiBr_x-Spezies zu verifizieren und gegebenenfalls den Tribromidanteil an der integralen Oberflächenbedeckung zu bestimmen.

7.9 Fazit

Mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie, stehenden Röntgenwellenfeldern, Photonen-stimulierter Desorption sowie Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen und Photoelektronenspektroskopie wurde eine eingehende Charakterisierung des Systems Cl/Si(111) durchgeführt. Die zentrale Frage dieses Kapitels war hierbei die Identifikation der dominierenden Desorptionsmechanismen und der desorptionsaktiven Spezies. Die Ergebnisse der XSW-Messungen mit Photoelektronen und desorbierenden Ionen als Sekundärsignal belegen eindeutig die Existenz von Minoritätsplätzen mit einer relativen Bedeckung von ca. 8% auf der Oberfläche, welche einen atomaren Desorptionsquerschnitt für direkte Desorptionsprozesse aufweisen, der um mehr als eine Größenordnung größer ist als der entsprechende Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Desorption vom Majoritätsplatz, dem wohlbekannten *on top*-Platz. Die atomaren Desorptionsquerschnitte für die Cl^+ - und Cl^{2+} -Desorption bei Anregungsenergien oberhalb der Cl-K-Kante konnten hierbei zu 56 barn bzw. 1.5 barn bestimmt werden, wobei die relative Unsicherheit jeweils etwa eine halbe Größenordnung beträgt.

Zur Modellierung dieses Minoritätsplatzes wurden zahlreiche DFT-Rechnungen zu verschiedenen Adsorptionsgeometrien durchgeführt, wobei sowohl nulldimensionale Terrassendefekte als auch eindimensionale Defektstrukturen wie Stufenkanten berücksichtigt wurden. Aufgrund der Ergebnisse der XPS-Messungen wurden bei den Punktdefekten auch Polychloridstrukturen einbezogen, da diese Spezies weder nach Ausheilen der bei Raumtemperatur bedampften Proben bei 600°C verschwanden noch deren Formierung durch Cl-Adsorption bei 600°C Substrattemperatur unterdrückt werden konnte. Die beste Übereinstimmung aller Teststrukturen mit den experimentell bestimmten kohärenten Positionen und Fraktionen für den (111)-, den (113)- und den (220)-Reflex in der XSW-Simulation leistet hierbei das Trichloridmodell. Das nächstbeste Resultat zeigt die Simulation des Adatommodells mit Cl-Bindung auf einem Si-Adatom auf einem T_4 -Platz, während andere Konfigurationen wie z. B. das Dichloridmodell nur eine schlechte Übereinstimmung mit den experimentellen Parametern bieten. Mögliche Gründe für die bevorzugte Desorption von dem Trichloridplatz werden dabei im folgenden Kapitel in der vergleichenden Betrachtung aller untersuchten Adsorbatsysteme erarbeitet.

XSW-Experimente mit dem verwandten System Br/Si(111) bestätigen eindrucksvoll, daß die hohe Selektivität der Photonen-stimulierten Desorption auch bei diesem System durch präferentielle Br^+ -Desorption von einem Minoritätsplatz offenbart wird. Ebenfalls konnte hierbei mit Hilfe von DFT-Rechnungen die XSW-Ausbeute der desorbierenden Br^+ -Ionen durch eine Adsorptionsgeometrie aus in diesem Fall verkippten Tribromiden modelliert werden.

Im Rahmen von *in situ*-STM-Experimenten bei erhöhten Temperaturen zu Cl/Si(111) wurde insbesondere die Morphologie der Oberfläche in Abhängigkeit der Präparation sowie mögliche Trockenätzprozesse untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß Tempern der bei Raumtemperatur chlorierten Oberfläche bei Temperaturen von 450°C und höher die Ausbildung von Fehlstelleninseln als Folge heterogener

Keimbildung bewirkt, während die Cl-Adsorption bei einer Substrattemperatur von 600°C zu einer Glättung der intrinsischen Stufenkanten über Längen von 5000 Å führt und die Ausbildung dieser Fehlstelleninseln verhindert. Beiden Präparationsweisen ist jedoch gemein, daß die sich ausbildenden bzw. reorganisierenden Stufenkanten senkrecht zu den $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen angeordnet sind und andere Stufenkantenorientierungen nicht nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse der Untersuchungen bei einer Substrattemperatur von 450°C legen die Interpretation nahe, daß die Formierung der Fehlstelleninseln Teil eines Aufrauungsprozesses der Oberfläche sind; für höhere Temperaturen spielt jedoch auch die einsetzende thermische Desorption der verschiedenen Cl-Spezies eine Rolle, so daß es bei ca. 600°C und konstantem Cl₂-Fluß zu selektiven, anisotropen Ätzprozessen kommt. Die Resultate lassen vermuten, daß durch gezielte Cl₂-Exposition bei 600°C je nach gewähltem Fehlschnitt des Substrats atomar glatte Siliziumoberflächen mit wohldefinierten, ausgerichteten Stufenkanten hergestellt werden können.

KAPITEL 8

Vergleichende Diskussion der Photonen-stimulierten Desorption

Nachdem in den letzten drei Kapiteln die Systeme Cl/Si(001), Cl/Si(113) und Cl/Si(111) eingehend diskutiert worden sind, soll in diesem Textteil anhand des Vergleichs der einzelnen Resultate versucht werden, die grundlegenden Charakteristika der beobachteten Phänomene zur Photon-stimulierten Desorption herauszuarbeiten. Begonnen wird zunächst mit einer kurzen Zusammenstellung der relevanten PSD-Merkmale der diskutierten Systeme.

8.1 Resultate

Ganz allgemein läßt sich konstatieren, daß von allen drei betrachteten chlorbedeckten Siliziumoberflächen die stimulierte Desorption von Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen durch Anregung mit Röntgenstrahlung beobachtbar ist. Die strukturelle Analyse der kombinierten XSW/PSD-Meßergebnisse liefert die Information, daß bei Cl/Si(001) und Cl/Si(113) die Desorptionsausbeuten von den Majoritätsplätzen dominiert werden, während bei dem System Cl/Si(111) die präferentielle Desorption von Minoritätsplätzen stattfindet. Bei allen drei Systemen lassen sich die Cl^+ -Ionenausbeuten als Mischung von direkten und indirekten Prozessen mit relativen Anteilen von ca. 2 : 1 darstellen, wobei sich die Annahme von XESD als vorherrschendem indirekten Desorptionsmechanismus als fruchtbar erweist, im Einklang mit der Literaturangabe für Cl/Si(001) und Cl/Si(111) [175].

Die Messungen mit Photoelektronenspektroskopie bringen die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ans Licht: Für das System Cl/Si(113) finden sich bei allen hier angewendeten Präparationen fast ausschließlich Monochloridspezies auf der Oberfläche, während für Cl/Si(001) auch nach dem Tempern bei 400°C noch ein erheblicher Anteil an Dichloriden auf der Oberfläche vorhanden ist. Die Si(111)-Fläche

nimmt im Rahmen der XPS-Untersuchung — wie bei der PSD-Analyse auch — eine Sonderrolle ein, weil sich hier auch nach Ausheilprozessen bei 600°C bzw. nach Aufdampfen bei einer Substrattemperatur von 600°C entgegen der weitverbreiteten Literaturmeinung immer noch Trichloridspezies auf der Oberfläche existieren. Die XSW-Simulation der mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechneten Trichloridstruktur legt die Interpretation nahe, daß die Trichloride einen Großteil der desorptionsaktiven Bindungsplätze darstellen. Die Konfiguration mit Cl-Adsorption auf einem Si-Atom auf einem T₄-Platz liefert in der Modellierung der PSD-Daten ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung, so daß es denkbar ist, daß auch dieser Platz zur stimulierten Desorption beiträgt, wenn auch weniger als der Trichloridplatz.

8.2 Atomare Desorptionsquerschnitte und Desorptionswahrscheinlichkeiten

Aufgrund der Bestimmung des Photonенflusses konnte im vorigen Kapitel der atomare Desorptionsquerschnitt für die Cl⁺- und Cl²⁺-Desorption von Cl/Si(111) bei einer Anregungsenergie von 3350 eV zu ca. 56 barn und 1.5 barn berechnet werden. Dadurch steht ein Hilfsmittel für die Detektorkalibration zur Verfügung, anhand dessen ebenfalls die entsprechenden atomaren Desorptionsquerschnitte für die Ionendesorption von den anderen Substratoberflächen relativ zu den für das System Cl/Si(111) genannten Werten erlangt werden konnten (s. Tab. 8.1).

Wie in Abschn. A.2 im Anhang im Detail nachgelesen werden kann, ist unter Ausnutzung des experimentell gemessenen Kantenhubs eine Berechnung desjenigen Anteils des atomaren Desorptionsquerschnitts möglich, der demjenigen Desorptionsprozeß zugeordnet ist, welcher durch Photoabsorption in der Cl-K-Schale induziert wird. Anhand dessen kann der atomare K-Schalen-Desorptionsquerschnitt und darauf basierend eine sogenannte Desorptionswahrscheinlichkeit nach K-Schalenanregung $p_{K, \text{desorb}}$ berechnet werden, wenn mit $\sigma_{K, \text{ph}}(E)$ der atomare, energieabhängige K-Photoabsorptionsquerschnitt bezeichnet wird (vgl. Gl. (A.7)):

$$\sigma_K(E) = \sigma_{K, \text{ph}}(E) p_{K, \text{desorb}} \quad (8.1)$$

Unter Verwendung der berechneten Werte für $\sigma_{K, \text{ph}}$ nach *Cromer* und *Lieberman* [241–243] können damit die systemspezifischen K-Desorptionswahrscheinlichkeiten $p_{K, \text{desorb}}$ ermittelt werden (Tab. 8.1). Der abgeschätzte Fehlerbereich dürfte wegen der Unsicherheiten in der Bestimmung der Desorptionsquerschnitte ebenfalls in etwa eine halbe Größenordnung betragen. Dieser recht hohe Wert rührt von dem Schwankungsbereich bei der Bestimmung des Photonенflusses (Abschn. 4.1.3) von etwa einer halben Größenordnung her, während die Unsicherheit in der Angabe der absoluten Cl-Bedeckung von etwa 20% nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aus der Auflistung geht deutlich hervor, daß für das System Cl/Si(111) der höchste atomare Desorptionsquerschnitt vorliegt, während für Cl/Si(113) der kleinste Wert

	Cl/Si(111)	Cl/Si(001)	Cl/Si(113)
σ^{Cl^+} [barn]	56	25	16
$\sigma^{\text{Cl}^{2+}}$ [barn]	1.49	0.69	0.16
Kantenhub Cl^+	~ 3	~ 2	~ 3
Kantenhub Cl^{2+}	~ 7.5	(~ 2)	(~ 3)
$\sigma_{\text{K}}^{\text{Cl}^+}$ [barn]	37	12	11
$\sigma_{\text{K}}^{\text{Cl}^{2+}}$ [barn]	1.31	(0.35)	(0.11)
$p_{\text{K, desorb}}^{\text{Cl}^+}$ [10^{-4}]	6.25	2.06	1.83
$p_{\text{K, desorb}}^{\text{Cl}^{2+}}$ [10^{-4}]	0.22	(0.058)	(0.018)

Tabelle 8.1: Gegenüberstellung der ermittelten atomaren Desorptionsquerschnitte bei einer Photonenenergie von 3350 eV $\sigma(E)$ und der anhand der gemessenen Cl^+ - bzw. Cl^{2+} -Kantenhübe abgeleiteten Desorptionswahrscheinlichkeiten nach Cl-K-Schalen-Anregung $p_{\text{K, desorb}}^{\text{Cl}^+}$ und $p_{\text{K, desorb}}^{\text{Cl}^{2+}}$. Aufgrund der fehlenden Kantenhübe für das Cl^{2+} -Signal sind hierfür als konservative Abschätzung die entsprechenden Kantenhübe für die Cl^+ -Desorption verwendet worden und die resultierenden Werte entsprechend in Klammern eingefaßt. Der Schwankungsbereich der Desorptionsquerschnitte σ und -wahrscheinlichkeiten p beträgt ungefähr eine halbe Größenordnung.

nachgewiesen wurde. Der gleiche Trend zeigt sich auch bei der Desorptionswahrscheinlichkeit nach K-Schalen-Anregung, wodurch manifestiert wird, daß der stimulierte Desorptionsprozeß für Cl/Si(111) am effektivsten abläuft.

An dieser Stelle ist eine weitere Separation für die einzelnen adsorptionsplatzspezifischen Anteile am „mittleren“ atomaren K-Desorptionquerschnitt bzw. an der mittleren K-Desorptionswahrscheinlichkeit möglich, da für dieses System aufgrund der XSW-Experimente Informationen über die relativen atomaren Wirkungsquerschnitte und relativen Bedeckungen der beiden Plätze vorhanden sind. Mit den jeweiligen Bedeckungen Θ_{T_1} und Θ_{SiCl_3} sowie den zugehörigen K-Wirkungsquerschnitten $\sigma_{\text{K, T}_1}$ und $\sigma_{\text{K, SiCl}_3}$ für beide Ionenarten besteht der Zusammenhang

$$\langle \sigma_{\text{K}} \rangle = \Theta_{\text{T}_1} \sigma_{\text{K, T}_1} + \Theta_{\text{SiCl}_3} \sigma_{\text{K, SiCl}_3}. \quad (8.2)$$

Diese Gleichung gilt unter der Annahme, daß nur der *on top*-Platz und der Trichloridplatz zur direkten Desorption nach Chlor-K-Schalenanregung beitragen. Eventuelle Beiträge des Adatomplatzes wurden hierbei vernachlässigt. Inwieweit diese Annahme gerechtfertigt ist und welche physikalischen Gründe für die präferentielle Desorption vom Trichloridplatz eine Rolle spielen können, wird in Abschn. 8.4 diskutiert.

Einsetzen der entsprechenden Verhältnisse $\Theta_{\text{SiCl}_3}/\Theta_{\text{T}_1} = 0.08$ und $\sigma_{\text{SiCl}_3}^{\text{Cl}^+}/\sigma_{\text{T}_1}^{\text{Cl}^+} = 75$ bzw. $\sigma_{\text{SiCl}_3}^{\text{Cl}^{2+}}/\sigma_{\text{T}_1}^{\text{Cl}^{2+}} = 63$ (Tab. 7.5) in Gl. (A.9) und (A.10) liefert schließlich für die platzspezifischen K-Desorptionsquerschnitte und -wahrscheinlichkeiten die in Tab. 8.2 angegebenen Werte.

Eine weitere Zerlegung des Desorptionsprozesses ergibt sich aus der Annahme, daß ein $|1h\rangle$ -Zustand in der Cl-K-Schale nicht stabil genug ist, um die stimulierte Desorption eines Chlorions zu induzieren. Aus der natürlichen Linienbreite des Cl I_s -Zustands von 0.64 eV [244] ergibt sich eine charakteristische Lebensdauer $\tau_{\text{Cl-1s}}$ gemäß

	$\sigma_K^{Cl^+}$ [barn]	$p_K^{Cl^+}$ [10^{-4}]	$p_{KLL}^{Cl^+}$ [10^{-4}]	$\sigma_K^{Cl^{2+}}$ [barn]	$p_K^{Cl^{2+}}$ [10^{-4}]	$p_{KLL}^{Cl^{2+}}$ [10^{-4}]
T ₁	5.8	0.97	1.08	0.24	0.04	0.04
SiCl ₃	430	73	81	14.8	2.5	2.8

Tabelle 8.2: Adsorptionsplatzspezifische atomare Desorptionsquerschnitte für K-Schalen-Anregung σ_K und atomare Desorptionswahrscheinlichkeiten $p_{K, \text{desorb}}$ für den T₁-Platz (*on top*-Platz) und das Trichloridmodell beim System Cl/Si(111). Die Indizes „desorb“ sind in der Tabellenbeschriftung weggelassen.

der Energie-Lebensdauer-Beziehung von $\Delta E \cdot \tau_{Cl-1s} \sim \hbar$ von etwa 1.0 fs. Diese Zeitspanne ist i. a. zu kurz, als daß das Chloratom in einem repulsiven Potential eine hinreichende kinetische Energie aufnehmen und einen entsprechenden Abstand zum ehemaligen Si-Bindungspartner einnehmen könnte, um von der Oberfläche zu entkommen.

Der wahrscheinlichste Relaxationsprozeß der Cl-K-Schalenanregung ist ein Augerzerfall, der mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 90% auftritt, während die Emission eines Fluoreszenzphotons nur in ca. 10% der Fälle geschieht [245]. Unter Verwendung dieser Angaben resultieren damit die Wirkungsquerschnitte für $K\alpha$ -Fluoreszenz und für den KLL-Augerprozeß bei einer Primärenergie von 3350 eV zu ungefähr $\sigma_{K\alpha} = 5.95 \times 10^3$ barn bzw. $\sigma_{Cl-KLL} = 5.36 \times 10^4$ barn. Nimmt man ferner an, daß der Hauptteil der gemessenen Desorptionsrate durch Cl-KLL-Augerprozesse initiiert wird, da diese auf direktem Wege zu korrelierten Mehrlochzuständen führen, so lassen sich daraus sofort die bedingten Desorptionswahrscheinlichkeiten nach dem Cl-KLL-Augerzerfall durch $p_{KLL, \text{desorb}} = p_{K, \text{desorb}}/0.9$ berechnen (Tab. 8.2). Abb. 8.1 zeigt ein Schaubild des Desorptionsprozesses mit den diskutierten Desorptionsquerschnitten und -wahrscheinlichkeiten.

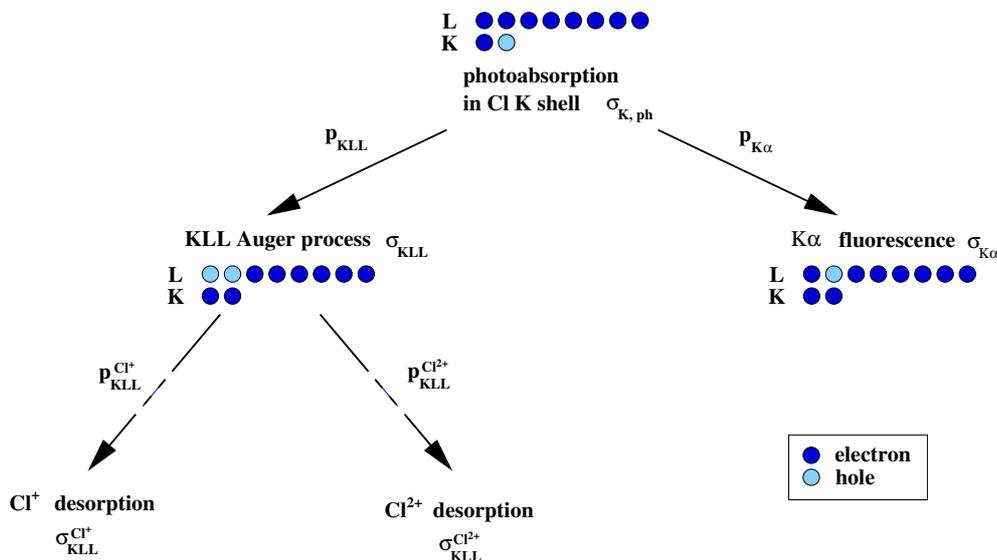


Abbildung 8.1: Vereinfachtes Schaubild des Desorptionsprozesses zur Illustration der einzelnen Definitionen der Wirkungsquerschnitte und Desorptionswahrscheinlichkeiten sowie des möglichen Ablaufs. Nicht berücksichtigt sind z. B. resonante Augerprozesse, für die keine Trennung des Photoabsorptionsvorgangs von dem anschließenden Augerzerfall vorliegt.

Der Vergleich der Desorptionsquerschnitte für den Trichloridplatz mit dem Wirkungsquerschnitt für $K\alpha$ -Fluoreszenz zeigt, daß die stimulierte Desorption nur etwas mehr als eine Größenordnung seltener vorkommt und daher durchaus einen frequentierten alternativen Relaxationskanal darstellt. Selbst die Cl^{2+} -Desorption vom Minoritätsplatz weist einen deutlich höheren atomaren Wirkungsquerschnitt auf als die Cl^+ -Desorption vom Majoritätsplatz.

Nachdem nun die atomaren, platzspezifischen Desorptionsquerschnitte und -wahrscheinlichkeiten nach Cl-K-Schalenanregung quantifiziert worden sind, drängt sich die Frage auf, wie es zu solch gravierenden Unterschieden bezüglich der stimulierten Desorption kommen kann. Zur Antwortfindung wird zunächst eine allgemeine Betrachtung über die Platzselektivität der PSD-Phänomene eingeschoben, bevor in Abschn. 8.5 schließlich versucht wird, Erklärungsansätze für den drastisch erhöhten Desorptionsquerschnitt im Trichloridmodell abzuleiten.

8.3 Platzspezifische Desorptionsprozesse

Aus der Beschreibung der allgemeinen Grundlagen zur Desorption bzw. den einzelnen vorgestellten Desorptionsmechanismen (s. Abschn. 2.4) geht hervor, daß die stimulierte Desorption maßgeblich von der elektronischen Struktur des betrachteten Systems geprägt ist. Die im letzten Kapitel dargelegte experimentelle Beobachtung von signifikant erhöhten atomaren Desorptionsquerschnitten für Minoritätsplätze verdeutlicht, daß offenbar der *lokalen* elektronischen Struktur eine entscheidende Rolle in der Erklärung der nachgewiesenen Phänomene zukommt. Im Rahmen des ASD-Modells mit seiner Erweiterung auf korrelierte Mehrlochzustände ist qualitativ einleuchtend, daß die Sprungraten für die Delokalisierung der elektronischen Anregung unmittelbar mit der lokalen elektronischen Zustandsdichte bzw. mit dem jeweiligen Überlapp der beteiligten Orbitale zusammenhängt. Diese Größen können nun für Minoritätsplätze unterschiedlich von denjenigen für die Majoritätsplätze sein.

In den beiden folgenden Abschnitten wird eine Plausibilitätsbetrachtung für die beiden konkurrierenden Adsorptionsgeometrien für den Minoritätsplatz auf der chlorierten Si(111)-Oberfläche, nämlich das Adatom- und das Trichloridmodell, bezüglich der postulierten stimulierten Desorptionscharakteristika angestellt.

8.4 Trichlorid vs. Adatomplatz

Als erstes soll der Adatomplatz auf seine Eignung zur qualitativen Erklärung der drastischen Erhöhung des atomaren Desorptionsquerschnitts im Vergleich zum *on top*-Platz überprüft werden.

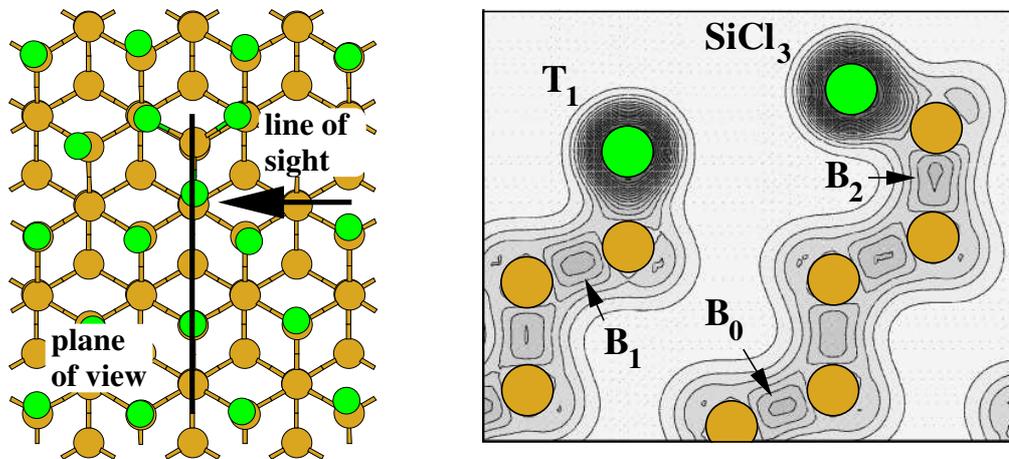
Unter der Annahme, daß der T_4 -Platz signifikant zum PSD-Signal beiträgt, ist nicht verständlich, warum dieser Effekt nicht für die stimulierte Desorption von der Si(113)-Oberfläche beobachtet wird. Der bei diesem System auftretende Adatomplatz unter-

scheidet sich von demjenigen der Si(111)-Fläche erst im Vergleich der drittnächsten Nachbarn, wodurch elektronisch nur eine relativ geringe lokale Veränderung suggeriert wird. Ergo sollte auch dieser Adatomplatz die XSW-Messungen mit desorbierenden Ionen als Sekundärsignal dominieren. Dieser Sachverhalt steht jedoch im Widerspruch zu den beobachteten kohärenten Positionen für die Cl^+ -Ionenausbeute, welche in diesem Fall eine deutliche Signatur des Adatomplatzes bei gleichzeitig sehr hohen kohärenten Fraktionen tragen sollten, zumal die Desorptionsquerschnitte für den (111)-artigen *on top*-Platz und den (001)-artigen Dimerplatz aufgrund der Resultate für die Systeme Cl/Si(111) und Cl/Si(001) vergleichsweise gering sind (s. Tab. 8.1 und 8.2). Dieses Argument wird dadurch gestärkt, daß der Adatomplatz bei der (113)-Oberfläche *nicht* als Minoritätsplatz auftritt und daher, wenn man die in Abschn. 8.2 abgeleiteten Werte für die Desorptionsquerschnitte zugrunde legt, quasi direkt den atomaren Desorptionsquerschnitt liefern dürfte. Damit wäre auch für das System Cl/Si(113) die höchste Desorptionsrate für alle drei Oberflächen zu erwarten, diese Behauptung steht jedoch im klaren Widerspruch zum Experiment (Tab. 8.1). Insofern ist die bevorzugte stimulierte Desorption vom Adatomplatz als eher unwahrscheinlich einzustufen.

8.5 Elektronische Effekte im Trichloridmodell

Im Rahmen des Trichloridmodells ist eine Veränderung der lokalen elektronischen Struktur wesentlich verständlicher, da deren Existenz nur für die Si(111)-Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Ein Vergleich der Anzahl der *back bonds* von der SiCl_3 - und der Adatom-Konfiguration liefert in einem anschaulichen Modell für die photonen-stimulierte Desorption eine Erklärung: Während beim Adatomplatz der Si-Bindungspartner insgesamt drei zum Substrat hinführende Bindungen aufweist, kommt im Trichloridmodell nur eine derartige Bindung vor. Unter der intuitiven Annahme, daß die Delokalisierungsrate für Valenzanregungen mit der Anzahl der Si-Si-Bindungen, die auch als Maß für die „Ankopplung“ an das Substrat verstanden werden könnten, korreliert ist, ließe sich aus diesem Vergleich eine höhere Lebensdauer für die angeregten Zustände beim Trichlorid ableiten. Zudem ist auch eine Veränderung der elektronischen Struktur durch die unmittelbare Nachbarschaft *dreier* Cl-Atome zu erwarten, da diese aufgrund ihrer großen Elektronegativität die Valenzelektronen effektiv zu sich heranziehen, so daß dieses Si-Atom eine größere partielle positive Ladung trägt als beispielsweise ein Si-Atom, an welches nur ein Cl-Atom gebunden ist.

In Abb. 8.2 ist die elektronische Ladungsdichteverteilung aus der DFT-Rechnung für das Trichloridmodell in der (4×4)-Einheitszelle präsentiert. Deutlich ist der qualitative Unterschied der Si-Si-Bindung und der Si-Cl-Bindung erkennbar: Während erstere einen rein kovalenten Charakter zeigt (Bindung B_0 in Abb. 8.2(b)), weist letztere einen deutlich ionischen Beitrag auf. Desweiteren erscheinen die beiden Si-Cl-Bindungen für den *on top*-Platz und den Cl-Adsorptionsplatz im Trichloridmodell fast vollkommen identisch, lediglich die Bindungslängen für die Si-Cl-Bindungen im Tri-



(a) Darstellung der Schnittebene im Trichloridmodell

(b) Ladungsdichteverteilung in der Schnittebene

Abbildung 8.2: Elektronische Ladungsdichteverteilung aus der DFT-Rechnung für das Trichloridmodell für Cl/Si(111) (s. Abschn. 7.7 für Details) in der in (a) skizzierten Schnittebene. Zur besseren Orientierung sind in (b) die Positionen der jeweiligen Atome angedeutet. Die Bindung B_0 in (b) dient für die Diskussion als Referenz für eine kovalente Si–Si-Bindung. Anhand des Vergleichs der Bindungen B_1 und B_2 läßt sich in der Ladungsdichteverteilung für den Grundzustand ein qualitativer Unterschied des T_1 - und des SiCl_3 -Platzes erkennen.

chlorid sind gegenüber der Si–Cl-Bindungslänge beim (ungestörten) T_1 -Platz um ca. 0.03 \AA leicht verkürzt. Bei genauem Hinsehen ist zudem ersichtlich, daß für die $\text{Cl}_3\text{Si-Si}$ -Bindung B_2 im Vergleich zur entsprechenden Bindungslänge B_1 für den T_1 -Platz eine geringfügige Polarität induziert wird, während die Bindung B_1 praktisch gleichwertig zur Referenzbindung B_0 ist¹. Gleichzeitig ist die Bindungslänge B_2 um etwa 2.6% gegenüber derjenigen des Volumenkristalls gedehnt.

Damit ergibt sich insgesamt ein merklicher Unterschied in der elektronischen Grundzustandskonfiguration für den T_1 -Platz und die SiCl_3 -Adsorptionsgeometrie. Anschaulich kann diese beobachtete Polarisierung dahingehend interpretiert werden, daß der elektronische Überlapp zwischen dem Si-Atom des SiCl_3 -„Moleküls“ und dem Substrat weiter reduziert wird. Dieser Effekt addiert sich zusätzlich zu der Tatsache, daß — wie oben bereits erwähnt — nur eine einzelne Bindung zum Substrat vorliegt. Insofern suggerieren diese beiden Indizien wegen des verminderten Überlapps eine reduzierte Relaxations- und Delokalisierungswahrscheinlichkeit für bei den Cl-Atomen

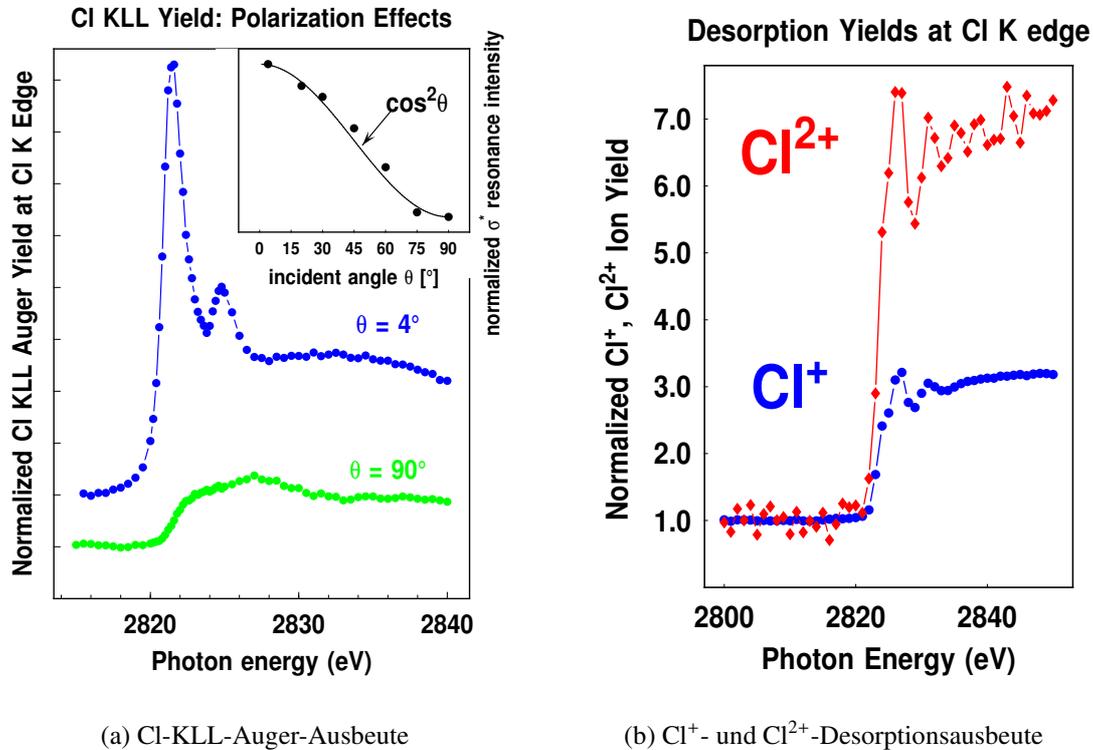
¹Das quantitative Ausmaß der Polarisierung bzw. die damit einhergehenden fraktionalen Ladungen der einzelnen Bindungspartner können prinzipiell aus der im Rahmen der DFT-Rechnung erhaltenen Ladungsverteilung berechnet werden, indem über geeignete Volumina um die jeweiligen Atome herum integriert wird. Für die hier angestrebte qualitative Diskussion der Desorptionsphänomene sind jedoch diese Zahlen ohne Bewandnis, da auch bei ihrer exakten Kenntnis nicht ohne weiteres Übergangsraten oder gar atomare Desorptionsquerschnitte abgeleitet werden können.

des Trichlorids angeregte Mehrlochzustände, so daß hieraus eine Erhöhung der Lebensdauer dieser Mehrlochzustände resultiert. Diese Erhöhung der Lebensdauer kann nun im ASD-Modell bewirken, daß die repulsive Coulombwechselwirkung zwischen dem betrachteten Cl-Atom und dem Si-Atom in Kombination mit möglichen Folgeprozessen, welche z. B. durch weitere Augerkaskaden gekennzeichnet sein können, zu einem Aufbrechen der chemischen Bindung führt und schlußendlich in der Desorption des Cl-Ions resultiert.

Die obige Interpretation basiert auf den Eigenschaften des Grundzustands und insbesondere der elektronischen Ladungsdichteverteilung, welche im Rahmen der DFT-Rechnung abgeleitet werden konnten. In einer alternativen Beschreibung zu den Überlappintegralen kann auch die effektive Bandbreite für die Anregungszustände betrachtet werden. Theoretische Arbeiten zur stimulierten Desorption nach Anregung lokalisierter Mehrlochzustände zeigen, daß die deutlichsten Evidenzen für eine derartige Veränderung der platzspezifischen Desorptionsquerschnitte in der Bandstruktur der $|2h\rangle$ -Zustände zu erkennen sein sollten [49]. Rechnungen von *Jennison* und *Emin* für kleine Silizium-Wasserstoff-Cluster zeigen, daß optimale Desorptionsbedingungen für lokale SiH_2 - und SiH_3 -Gruppen vorliegen, da für diese die Ankopplung an das nächste Siliziumatom aufgrund einer π -artigen Bindung geschwächt ist [49]. Dies macht sich in einer verringerten $|1h\rangle$ -Bandbreite im Vergleich zu derjenigen bemerkbar, welche durch die σ -artige Kopplung der Monohydride an die Si-Bindungspartner entsteht. In der LCAO-Näherung kann die $|2h\rangle$ -Bandbreite durch eine quadratische Abhängigkeit von dem Überlapp zwischen den Gruppen charakterisiert werden, so daß insgesamt die $|2h\rangle$ -Bandbreite relativ zur $|1h\rangle$ -Bandbreite um mindestens eine Größenordnung reduziert wird [49]. Bezogen auf die vorliegende Arbeit zu Cl/Si(111) ist jedoch zu bemerken, daß sich die genaue Berechnung dieser Bandbreite für Mehrlochzustände der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Form der Dichtefunktionaltheorie entzieht. In qualitativer Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen kann aber festgehalten werden, daß offenbar die in der Ladungsdichteverteilung angedeutete Veränderung in der elektronischen Konfiguration der Trichloridumgebung in dieselbe Richtung weist und grundsätzlich eine Begründung für die erhöhte Desorptionswahrscheinlichkeit von den Trichloridplätzen liefert.

8.6 Kantenhübe und Desorptionsmechanismen

In den in den Kap. 5 und 6 sowie Abb. 8.3(b) gezeigten „Kantenhubspektren“ für die Ionendesorption an der Cl-K-Kante steckt neben der Extraktion eines integralen Kantenhubs prinzipiell noch weit mehr Information, als bis hierhin diskutiert worden ist. Bei reinem Vorliegen von direkten, K-stimulierten PSD-Prozessen etwa sind die gemessenen Spektren von der Aussagekraft identisch zu den Absorptionsspektren im Rahmen einer konventionellen NEXAFS-Auswertung (*near-edge x-ray absorption fine structure*), so daß grundsätzlich Bindungslängen und -orientierungen bestimmt werden können (s. z. B. [246, 247] und Referenzen darin).



(a) Cl-KLL-Auger-Ausbeute

(b) Cl^+ - und Cl^{2+} -Desorptionsausbeute

Abbildung 8.3: NEXAFS-Spektren bzw. Kantenhübe für Cl/Si(111)-(1×1) nach Tempern bei ca. 600°C. (a) Polarisationsabhängigkeit der „weißen Linie“ für Cl-KLL-Auger-Elektronen bei verschiedenen Einfallswinkeln θ (relativ zur Oberfläche gemessen). $\theta = 4^\circ$: streifender Einfall, $\theta = 90^\circ$: senkrechter Einfall. Oben rechts: Die auf den Wert bei $\theta = 90^\circ$ normierte Intensität der weißen Linie in Abhängigkeit von θ folgt in etwa einem $\cos^2\theta$ -Gesetz (durchgezogene Linie). Diese Daten wurden im Rahmen am Meßplatz für hochenergetische Photoemission an der Strahlführung BW2 am HASYLAB aufgenommen. (b) Cl^+ - und Cl^{2+} -Kantenhübe bei einem Einfallswinkel von $\theta \approx 45^\circ$, gemessen am BW1.

In Abb. 8.3 sind NEXAFS-Spektren für die Cl-KLL-Augerelektronenausbeute und die Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionenausbeuten beim Abtasten der Cl-K-Kante für Cl/Si(111)-(1×1) wiedergegeben. Der Verlauf der Augerelektronenausbeute ähnelt in ihrem Aussehen den entsprechenden Spektren molekularer Adsorbate, deren wesentliche Feinstrukturelemente durch resonante Anregungen intramolekularer Zustände erklärbar sind. Im Sinne dieser Betrachtungsweise konnte damit auch die sogenannte „weiße Linie“, die in Abb. 8.3(a) als starke Resonanz an der Cl-K-Kante (ca. 2822.4 eV [180]) auftritt, als *pseudo-intramolekulare* σ^* -Resonanz der Si–Cl-Bindung interpretiert werden [138, 198]. Dies bedeutet also, daß das generelle Aussehen der Absorptionsspektren durch die lokale Adsorbatgeometrie definiert wird. Diese Aussage wird desweiteren noch bestärkt durch die Ergebnisse der polarisationsabhängigen NEXAFS-Spektren der Augerelektronenausbeute: Während für streifenden Einfall die σ^* -Resonanz das

Spektrum dominiert, ist diese Linie bei senkrechtem Einfall unsichtbar. Im Teilbild oben rechts in Abb. 8.3(a) ist die Intensität der weißen Linie als Funktion des Einfallswinkels θ dargestellt. Wie aus dem Vergleich mit der theoretischen Linie für eine $\cos^2 \theta$ -Abhängigkeit hervorgeht, kann die Si–Cl-Bindung, der das angeregte, antibindende σ^* -Orbital zugeordnet wird, nur senkrecht zur Oberfläche orientiert sein. Diese Aussage ist in Übereinstimmung mit dem Strukturmodell für Cl/Si(111), in welchem der T_1 -Platz die deutliche Majorität bildet.

In Abb. 8.3(a) sind die Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionenausbeuten für einen Einfallswinkel von ca. 45° zum Vergleich gegenübergestellt. Für beide Spezies ist ein nichtverschwindender Anteil der σ^* -Resonanzintensität erkennbar, wenn auch nicht so deutlich wie für streifenden Einfall. Im Vergleich zur von der $\cos^2 \theta$ -Abhängigkeit suggerierten relativen Intensität von 0.5 zum maximalen Signal der weißen Linie scheint die Stärke der Resonanz geringer zu sein. Dies ließe sich im Trichloridmodell wie folgt erklären: Berücksichtigt man in erster Näherung nur die direkten PSD-Prozesse mit Desorption von der $SiCl_3$ -Gruppe, so sollte die qualitative Polarisationsabhängigkeit der Ionenausbeuten im Bereich der Cl-K-Kante derjenigen der Cl-KLL-Augerelektronen entsprechen, quantitativ jedoch nicht, weil nur die „mittlere“ Orientierung der drei Si–Cl-Bindungen des Trichlorids senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist. Aus der inkohärenten Überlagerung der drei Orientierungen resultiert jedoch eine relative Intensität von etwa 0.25 [246], wodurch die verminderte Intensität der σ^* -Resonanz in den NEXAFS-Spektren der desorbierenden Ionen verständlich wäre. Im Adatommodell hingegen würde so eine Verringerung der Intensität nicht auftreten, da hierbei die Si–Cl-Bindung parallel zur Bindung des *on top*-Platzes ausgerichtet ist und daher auch quantitativ die gleiche Abhängigkeit zeigen müßte. Somit sind die gemessenen NEXAFS-Spektren für die Ionendesorption mit dem Trichloridmodell verträglich, während das Adatommodell Diskrepanzen aufweist.

An dieser Stelle soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß für das System Si(111)-(7×7):Cl aufgrund der Ähnlichkeit der NEXAFS-Spektren für Cl^+ -Ionen und Cl-KLL-Augerelektronen der *on top*-Platz als desorptionsbestimmender Adsorptionsplatz identifiziert worden ist [175, 227]. Hauptgründe dafür waren im wesentlichen die aus den Spektren extrahierten Si–Cl-Bindungslängen und die abgeleiteten Koordinationszahlen, welche eine Desorption vom T_1 -Platz suggerierten. Allerdings wurde in [175, 227] festgestellt, daß der dominierende Beitrag im NEXAFS-Spektrum aus der ersten Koordinationsschale stammt und daher von der Si–Cl-Bindung bestimmt wird. Desweiteren berichten die Autoren bei der Präparation der Proben, daß die LEED-Bilder vor und nach der „Sättigungsbedampfung“² bei einer Substrattemperatur von

²In beiden Veröffentlichungen sind die Augerelektronendaten, anhand derer auf die Sättigungsbedeckung geschlossen worden ist, nicht gezeigt, so daß diese Zuordnung nicht nachprüfbar ist. Jedoch räumen die gleichen Autoren in einem späteren Beitrag zu Cl/Si(001) [143] im Rahmen einer Erklärung ihrer zum symmetrischen Dimermodell abweichenden Ergebnisse ein, daß möglicherweise eine zu geringe Chlorbedeckung zu der gefundenen Diskrepanz in den atomaren Strukturmodellen führen könne – damit liegt auch der Verdacht nahe, daß schon in den früheren Untersuchungen zu Cl/Si(111) die Cl-Bedeckung zu gering gewesen sein dürfte, da die Präparationen

300°C im wesentlichen unverändert gewesen seien – eine Beobachtung, die konträr ist zu den in Kap. 7 präsentierten LEED-Bildern bei einer Bedampfung mit Cl₂ bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheilen. Den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit zufolge sollte nach einem hinreichenden Angebot von Cl₂ auch bei einer Bedampfung bei 300°C eine modifizierte (7×7)-Struktur im Beugungsbild erkennbar sein. Damit dürfte in den genannten Veröffentlichungen [175, 227] im wesentlichen eine Mischung aus Cl-Atomen, die *on top* auf den Si-Restatomen bzw. den Si-Adatomen der (7×7)-Rekonstruktion gebunden sind, mit senkrechter Si–Cl-Bindungsorientierung relativ zur Oberfläche Gegenstand der Untersuchung gewesen sein, und nicht eine nahezu vollkommen mit Chlor gesättigte Si(111)-Oberfläche wie in der vorliegenden Arbeit. Im Rahmen von NEXAFS-Untersuchungen sollten bei starker Dominanz der ersten Koordinationsschale die Adatom- und die T₁-Bindungsgeometrie quasi ununterscheidbar sein, womit die zitierte Schlußfolgerung der präferentiellen Desorption von den Majoritätsplätzen für das skizzierte System gerechtfertigt und mit den hier gewonnenen Erkenntnissen verträglich wäre.

In der verbleibenden Diskussion der Ionen-NEXAFS-Spektren wird schließlich auf die Höhe der beobachteten Kantenhübe näher eingegangen. Diese liefern Aufschluß über die vorherrschenden Desorptionsmechanismen, wie bereits in den Kapiteln zu den jeweiligen Adsorbatsystemen ausgenutzt worden ist. Inwieweit die ermittelten Höhen aus den Wirkungsquerschnitten für die Photoabsorption im Bereich der Cl-K-Kante verständlich sind und welche Folgerungen sich daraus ergeben, soll nun anhand einiger Überlegungen abgeschätzt werden: Nach *Cromer* und *Lieberman* [241–243] beträgt der relative Kantenhub in der Cl-Photoabsorption etwa 9.2 und liegt damit in ähnlicher Höhe wie der für Cl/Si(111) gemessene Kantenhub für Cl²⁺-Ionen (~ 7 – 8). Dies legt die Interpretation nahe, daß der Cl-KLL-Augerzerfall ein wesentliches Element in dem Desorptionsmechanismus darstellt. Die Differenz könnte auf die Beimischung von direkten Cl-L-Schalenprozessen sowie indirekten XESD-Anteilen zurückzuführen sein, welche auch unterhalb der K-Kante die Cl²⁺-Desorption bewirken. Wegen der starken Ionizität der Si–Cl-Bindung ist jedoch ein weiterer Prozeß in der Zerfallskaskade, z. B. ein LVV-Augerzerfall, nötig, um korrelierte, lokalisierte Mehrlochzustände beim Cl-Atom zu erzeugen, die durch Umkehr des Madlungpotentials die Cl²⁺-Emission begünstigen bzw. ermöglichen. In einer theoretischen Betrachtung der stimulierten Desorption von Cl²⁺-Ionen von der Cl/Si(001)-Oberfläche nach Anregung im VUV-Spektralbereich weisen die Autoren auf mögliche *shake-up*- bzw. *shake-off*-Prozesse [248] hin, die zur Bildung lokalisierter $|2h1e\rangle$ -Zustände führen und die Cl²⁺-Emission bewirken könnten [149].

Im Falle der Cl⁺-Desorption liegen die beobachteten Kantenhübe im Bereich von etwa 2 – 3, also deutlich unter demjenigen für Cl²⁺, aber in etwa gleicher Höhe wie der relative Anstieg der Cl-LVV-Augerelektronenausbeute von ca. 2.7 bei Anregung oberhalb der K-Kante [9]. Falls die Cl⁺-Desorption unterhalb der Cl-K-Kante hauptsächlich durch Erzeugung von Löchern in der L-Schale ausgelöst wird, so sind

an der gleichen UHV-Apparatur durchgeführt wurden.

die beobachteten Kantenhübe für das Cl^+ - und das Cl-LVV -Signal konsistent. Wie die vorherigen Auswertungen zeigen, spielen sicherlich auch XESD-Prozesse eine Rolle, jedoch kann deren quantitativer Einfluß unterhalb der Cl-K -Kante anhand der vorliegenden Daten und der bekannten Wirkungsquerschnitte nicht zuverlässig bestimmt werden. Allgemein kann nämlich die XESD-Rate angenommen werden als [249, 250]

$$n_{\text{XESD}}(h\nu) \sim \int_{E_0}^{h\nu} N(E, h\nu)\phi(E) dE, \quad (8.3)$$

wobei E_0 die ESD-Schwelle für die Desorption darstellt und mit $N(E, h\nu)$ die Energieverteilung der bei einer Photonenenergie $h\nu$ herausgelösten Sekundärelektronen der Energie E benannt wird. Problematisch ist insbesondere die Größe $\phi(E)$, welche den energieabhängigen ESD-Wirkungsquerschnitt beschreibt und im allgemeinen unbekannt ist. Insofern ist anzunehmen, daß auch bei der Cl^+ -Desorption Augerkaskaden Bestandteil des präferentiellen Desorptionsmechanismus sind, die eine Umkehr des Madelungpotentials bzw. ein Aufbrechen der Si-Cl -Bindung durch Relaxationsprozesse induzieren.

Insgesamt ergibt sich damit ein vielschichtiges Bild der stimulierten Desorption für positiven Chlorionen von chlorierten Siliziumoberflächen, wobei festzuhalten ist, daß insbesondere intra-atomare Augerprozesse integraler Bestandteil der vorherrschenden Desorptionsmechanismen sind, da diese der effektivste Weg sind, um den nötigen Ladungsübertrag vom negativ polarisierten, gebundenen Cl-Atom zum ein- bis zweifach positiv geladenen, freien Ion zu ermöglichen.

KAPITEL 9

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Adsorbatsysteme Cl/Si(001), Cl/Si(113) und Cl/Si(111) mit Hilfe verschiedener experimenteller und theoretischer Untersuchungstechniken charakterisiert. Ein wesentlicher Bestandteil war hierbei die erstmalige systematische Kombination der experimentellen Methode der stehenden Röntgenwellenfelder mit einem theoretischen Zugang zur geometrischen Struktur der behandelten Systeme durch Anwendung der Dichtefunktionaltheorie. Desweiteren wurden zusätzliche, komplementäre Informationen durch Rastertunnelmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie gewonnen, die zusammen mit den XSW-Daten und den DFT-Rechnungen eine umfassende Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Chlor auf Silizium ermöglichen und die Entwicklung von Modellen für die atomare Oberflächenstruktur erlauben.

Für das System Cl/Si(001) konnte das derzeit allgemein akzeptierte symmetrische Dimermodell bestätigt und mit hoher Genauigkeit vermessen werden. Die XSW- und XPS-Untersuchungen zeigen deutlich, daß jedoch auch Dichloride auf der Oberfläche vorhanden sind und bei der Modellierung der Struktur im Rahmen von DFT-Rechnungen zur Simulation der XSW-Daten berücksichtigt werden müssen.

Anhand der Experimente und DFT-Rechnungen zu Cl/Si(113), einem in der Literatur bisher unbekanntem System, wurde ein Strukturmodell für die atomare Adsorbatsgeometrie entwickelt, welches die mit dem STM beobachtete anisotrope Ausrichtung der Stufenkanten erklärt. Diese Ergebnisse stellen die Entwicklung geeigneter Substrate für die Formierung eindimensionaler Quantensysteme, sogenannter „Nanodrähte“, in Aussicht.

Die *in situ*-STM-Experimente auf mittlerer Längenskala für Cl/Si(111) illustrieren die anisotropen Aufrauungs- und Ätzprozesse auf der Oberfläche. Hervorzuheben ist hierbei die unterschiedliche Morphologie je nach Wahl der Präparationsparameter: Bei Bedampfen mit Cl₂ bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheilen kommt es zur heterogenen Bildung von Fehlstelleninseln von dreizähliger Symmetrie, welche

mit der Temperatur anwachsen und zusammenfließen. Eine Cl_2 -Exposition bei Substrattemperaturen von 450°C führt zu einem Aufrauungsprozeß durch Bildung von Fehlstelleninseln bei Formierung von „Clustern“, während bei Bedampfung bei 600°C atomar glatte Terrassen mit geradlinigen Stufenkanten im Mikrometerbereich nachgewiesen werden konnten.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Strukturbestimmung bildete die Untersuchung des Phänomens der Röntgenphotonen-stimulierten Desorption einen weiteren Hauptaspekt der Arbeit. Für alle betrachteten Systeme konnte die induzierte Emission von Cl^+ - und Cl^{2+} -Ionen nachgewiesen und eine Bestimmung der atomaren Photodesorptionsquerschnitte durchgeführt werden. Während im Falle von $\text{Cl}/\text{Si}(001)$ und $\text{Cl}/\text{Si}(113)$ für beide Ionenarten eine Desorption von den Majoritätsplätzen festgestellt werden konnte, wird bei der chlorbedeckten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche die Desorptionsausbeute für beide Ionenspezies oberhalb der Cl -K-Absorptionskante von Minoritätsplätzen determiniert. Durch Kombination der verschiedenen Untersuchungsmethoden konnte ein Strukturmodell für die desorptionsaktiven Minoritätsplätze entwickelt werden, dessen wesentliches Merkmal die Existenz von SiCl_3 -Gruppen ist, die aufgrund der lokal veränderten elektronischen Konfiguration die stimulierte Desorption von positiven Chlorionen begünstigt. Diese Erkenntnisse widersprechen dem in der Literatur allgemein anerkannten Modell der (1×1) -rekonstruierten $\text{Cl}/\text{Si}(111)$ -Oberfläche, in dem die Existenz von Polychloriden bislang ausgeschlossen worden ist, da sie aufgrund ihrer geringen Bedeckung und der damit verbundenen schwierigen Detektierbarkeit für herkömmliche Methoden nicht eindeutig nachweisbar waren. Evidenzen für ein Vorkommen derartiger, besonders desorptionswirksamer Adsorptionsplätze auf der $\text{Si}(001)$ - bzw. $\text{Si}(113)$ -Fläche konnten hingegen nicht gefunden werden.

Bei der Überprüfung des Trichloridmodells für die Photodesorption von der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche wären Experimente zur winkelaufgelösten Photonen- oder Elektronen-stimulierten Desorption hilfreich, da diese Aufschluß über die Adsorptionsgeometrie der desorbierenden Spezies liefern müßten. Ebenso dürfte eine systematische Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit vor allem des Cl^{2+} -Ionen-NEXAFS-Signals mit hinreichender Statistik weitere Informationen über die desorptionsaktiven Plätze bereitstellen, da diesen als Sekundärsignal in den XSW-Messungen zu $\text{Cl}/\text{Si}(111)$ eine starke Platzselektivität zu eigen ist und offenbar nur ein geringer XESD-Untergrund an der Cl -K-Kante vorliegt.

Weitere experimentelle Ergänzungen zum Verständnis der Photodesorption bieten sich in verschiedener Hinsicht an, sind jedoch sicherlich mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden: Einerseits wäre eine weitere Untersuchung der Desorptionsmechanismen durch Koinzidenzexperimente mit desorbierenden Ionen und z. B. simultaner Photoemissionsspektroskopie¹ an den Zerfallsprodukten der in-

¹Diese experimentelle Kombination erfordert u. a. eine Modifikation des bestehenden Flugzeitdetektoraufbaus, in welchem die Ionen direkt von der Probe durch ein starkes elektrisches Feld zum Detektor beschleunigt werden – denkbar wäre hier eine späte Nachbeschleunigung der desorbierenden Ionen, wodurch im Prinzip auch eine winkelaufgelöste PSD-Messung ermöglicht wird, allerdings bei entsprechend verringerter Zählrate.

itiale Anregung möglich – denkbar wären hierbei auch resonante Anregungen an der Cl-K-Kante [251] –, andererseits wird durch die Entwicklung neuartiger intensiver Lichtquellen mit Pulslängen im Femtosekundenbereich eine Tür geöffnet, welche den Zugang zur Untersuchung der PSD-Phänomene in der Zeitdomäne und auch die Studie der stimulierten Desorption hochangeregter Ionen durch Multiphotonenabsorption [252] verspricht.

Resümierend kann konstatiert werden, daß die Kombination von stehenden Röntgenwellen und Photonen-stimulierter Desorption mit der Dichtefunktionaltheorie neue Einblicke in oberflächenspezifische Phänomene erlaubt. Insbesondere die atomare Beschreibung der stimulierten Desorption komplexer Systeme stellt eine große Herausforderung für die theoretische Oberflächenphysik dar, weil nicht zuletzt durch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten und Erkenntnisse deutlich wird, daß für eine angemessene Simulation sowohl lokale Bindungseigenschaften als auch die oberflächenspezifische Bandstruktur in enger Weise miteinander zu verknüpfen sind. Somit stellen die vorliegenden Forschungsergebnisse neue experimentelle Hinweise in bezug auf eine adäquate Formulierung der Photodesorption im Zeitbild innerhalb einer umfassenden Theorie dar.

ANHANG A

Ergänzungen

A.1 Beweis des ersten DFT-Theorems

Die Beweisführung des ersten Theorems der Dichtefunktionaltheorie ist indirekt, d. h. es wird aus der negierten Aussage ein Widerspruch abgeleitet.

Angenommen, es gebe ein weiteres externes Potential V'_{ext} mit Grundzustandswellenfunktion Ψ' , welches auf dieselbe Grundzustandsdichte ϱ führt. Falls sich nun die beiden Potentiale um mehr als eine Konstante unterscheiden, müssen sich die beiden Wellenfunktionen unterscheiden, da sie unterschiedliche Schrödingergleichungen erfüllen müssen. Damit lassen sich die Hamiltonoperatoren der beiden Systeme H_{el} und H'_{el} mit den jeweiligen Grundzustandswellenfunktionen und -energien (Ψ, E) und (Ψ', E') assoziieren, und es folgt aus der Minimalitätseigenschaft des Grundzustands (die Indizes sind hier und im folgenden weggelassen):

$$E' := \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | (H + V' - V) | \Psi \rangle \quad (\text{A.1})$$

Daraus ergibt sich dann, wenn mit $v(\vec{r})$ das externe Potential zum Potentialoperator V gemeint ist,

$$E' < \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | (V' - V) | \Psi \rangle = E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (\text{A.2})$$

Da dieses Problem hinsichtlich der gestrichenen und ungestrichenen Hamiltonoperatoren vollkommen symmetrisch ist, muß diese Gleichung ebenso gelten, wenn die entsprechenden Größen ausgetauscht werden:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (\text{A.3})$$

Aus der Addition der Ungln. (A.2) und (A.3) folgt schließlich der gewünschte Widerspruch

$$E + E' < E + E'. \quad \square \quad (\text{A.4})$$

A.2 Grundlegende Definitionen und Annahmen zu Desorptionsquerschnitten

In diesem Abschnitt werden einige fundamentale Begrifflichkeiten für die stimulierte Desorption wiederholt bzw. eingeführt.

Ausgehend vom gemessenen Kantenhub η an der Cl-K-Kante für eine betrachtete desorbierende Spezies kann direkt der Anteil der direkten PSD-Prozesse oberhalb der K-Kante nach Cl-K-Schalen-Anregung α_K gemäß der Beziehung

$$\alpha_K = \frac{\eta - 1}{\eta} \quad (\text{A.5})$$

ermittelt werden. Damit läßt sich sofort aus dem gemessenen atomaren Wirkungsquerschnitt σ_{exp} der Anteil an der stimulierten Desorption nach Cl-K-Schalen-Photoabsorption gemäß der Definition

$$\sigma_K := \alpha_K \sigma_{\text{exp}} \quad (\text{A.6})$$

berechnen.

In erster Näherung kann für den atomaren, direkten Desorptionsquerschnitt nach K-Anregung σ_K nun ein Produktansatz aus dem energieabhängigen, atomaren Photoabsorptionsquerschnitt für K-Schalen-Anregung $\sigma_{K, \text{ph}}(E)$ und einer Desorptionswahrscheinlichkeit nach K-Schalenanregung $p_{K, \text{desorb}}$, welche als unabhängig von der Energie der einfallenden Photonen angenommen wird, aufgestellt werden:

$$\sigma_K(E) = \sigma_{K, \text{ph}}(E) p_{K, \text{desorb}} \quad (\text{A.7})$$

Gemäß dieser Definition ist $p_{K, \text{desorb}}$ als eine bedingte Wahrscheinlichkeit aufzufassen, welche die Wahrscheinlichkeit der tatsächlichen Ionendesorption nach dem Stattfinden des K-Schalen-Photoabsorptionsprozesses beschreibt. In dieser Größe sind somit im Rahmen der verwendeten Näherung alle systemspezifischen Besonderheiten der stimulierten Desorption zusammengefaßt. In Analogie zum 3-Stufen-Modell, welches häufig zur Veranschaulichung des Photoemissionsprozesses [71] genutzt wird, könnte dieses Desorptionsmodell als Zweistufenmodell der stimulierten Desorption tituiert werden. Im präsentierten MGR-Modell (Abschn. 2.4.1) zur stimulierten Desorption taucht ein ähnlicher Zusammenhang für den Gesamtdesorptionsquerschnitt auf (vgl. dazu Gl. (2.31)), in dem jedoch ein klassischer Ansatz zur Beschreibung des Desorptionsvorganges gewählt wird, um beispielsweise den Isotopeneffekt abzuleiten. Ebenso wird im MGR-Modell allgemein eine zur Desorption führende Anregung betrachtet, während im hier gewählten Ansatz (Gl. (A.7)) explizit nur die Photoabsorption betrachtet wird und alle anschließenden Relaxationsvorgänge in der Größe $p_{K, \text{desorb}}$ eingeschlossen sind. An dieser Stelle wäre noch eine gesonderte Betrachtung des ersten Relaxationsschrittes, welcher zu etwa 90% [245] von einem intra-atomaren Augerprozeß begleitet wird, denkbar; dennoch führt dieser Ansatz zu keiner weiteren Entschlüsselung der Beiträge zur „Gesamtdesorptionswahrscheinlichkeit“ $p_{K, \text{desorb}}$.

Bei der Existenz mehrerer Adsorptionsplätze, die unterschiedlich zur Gesamtdesorptionsausbeute und damit zum mittleren atomaren Desorptionsquerschnitt $\langle\sigma\rangle$ beitragen, ist zur Bestimmung der platzspezifischen Beiträge die Information über die relativen Anteile der betrachteten Plätze notwendig, welche beispielsweise aus den XSW-Untersuchungen mit Ionen als Sekundärsignal gewonnen werden kann (vgl. dazu Kap. 7). Im Falle zweier beitragender Plätze können unter Benutzung des relativen Bedeckungsverhältnisses α_Θ und des Verhältnisses α_σ der platzspezifischen atomaren Wirkungsquerschnitte

$$\alpha_\Theta := \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_\sigma := \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (\text{A.8})$$

die jeweiligen Einzelquerschnitte wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_1 = \frac{1 + \alpha_\Theta}{1 + \alpha_\sigma \alpha_\Theta} \langle\sigma\rangle \quad \text{und} \quad \sigma_2 = \frac{\alpha_\sigma(1 + \alpha_\Theta)}{1 + \alpha_\sigma \alpha_\Theta} \langle\sigma\rangle \quad (\text{A.9})$$

Daraus ergeben sich dann die Einzeldesorptionswahrscheinlichkeiten beiden Adsorptionsplätze nach K-Photoabsorption zu

$$p_1 = \frac{1}{\sigma_{\text{K, ph}}} \frac{1 + \alpha_\Theta}{1 + \alpha_\sigma \alpha_\Theta} \langle\sigma\rangle \quad \text{und} \quad p_2 = \frac{1}{\sigma_{\text{K, ph}}} \frac{\alpha_\sigma(1 + \alpha_\Theta)}{1 + \alpha_\sigma \alpha_\Theta} \langle\sigma\rangle. \quad (\text{A.10})$$

ANHANG B

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

B.1 Abkürzungen

ASD	Auger Stimulated Desorption
BHS	Bachelet-Hamann-Schlüter
CFD	Constant Fraction Discriminator
CLAM	Condensed Lens Analyzer Module
CVD	Chemical Vapor Deposition
DAO	Dimer Adatom On-top
DAS	Dimer Adatom Stacking fault
DBM	DORIS Bunch Marker
DFT	Density Functional Theory
DIET	Desorption Induced by Electronic Transitions
DTXD	Dynamical Theory of X-Ray Diffraction
ESD	Electron Stimulated Desorption
KF	Knotek-Feibelman
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
LEED	Low Energy Electron Diffraction
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
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
TAC	Time to Amplitude Converter
TOF	Time Of Flight
TPD	Temperature Programmed Desorption
UHV	Ultra High Vacuum
VT	Variable Temperature
XESD	X-Ray induced Electron Stimulated Desorption
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy
(X)PSD	(X-Ray) Photon Stimulated Desorption
XSW	X-Ray Standing Waves

B.2 Häufig verwendete Symbole

B.2.1 Skalare Größen

Lateinische Buchstaben

A_X	Fourierkomponente der atomaren Verteilungsfunktion (Adsorbatplatz X)
$C \equiv 1 - c$	geordneter Anteil eines Adsorbats
\mathcal{E}	Amplitude des stehenden Wellenfeldes
E_B	Bindungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
F	(i) Streuamplitude (ii) Funktional
F_H	Strukturamplitude
H, \mathcal{H}	Hamiltonoperator
I	(i) Intensität (ii) Ionisationsenergie
J	Photonenfluß
N	Anzahl der Atome im Ensemble
R	(i) Reflektivität (ii) Rekombinations-, Sprungrate
T	(i) Temperatur (ii) kinetische Energie
U	(i) Wechselwirkungsenergie (ii) Spannung
V	(i) potentielle Energie (ii) atomares Pseudopotential
W	(i) Bandbreite (ii) ionisches Pseudopotential
Y, Y_N	(normierte) Ausbeute eines Sekundärsignals (XSW)
$a(\vec{r})$	atomare Verteilungsfunktion
a_H	Geometriefaktor (XSW)

b	Asymmetriefaktor
c	(i) Vakuumlichtgeschwindigkeit (ii) ungeordneter Adsorbatanteil
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl) -Netzebenenchar
$d_{\text{Si-Cl}}$	Si-Cl-Bindungslänge
e	Elementarladung
$f(\vec{H}, \lambda)$	allgemeine Atomformamplitude
f^{hkl}	kohärente Fraktion (XSW in (hkl) -Braggreflexion)
$h, \hbar := \frac{h}{2\pi}$	Plancksches Wirkungsquantum
hkl	Miller-Indizes zur Kennzeichnung einer Netzebenenchar
k_B	Boltzmann-Konstante
m	Masse eines Teilchens
m_e	Ruhemasse des Elektrons
n	(i) Ordnung des Bragg-Reflexes (ii) Brechungsindex (iii) Elektronendichte (iv) Desorptionsrate
\bar{n}	mittlerer Brechungsindex im Kristall
p_{desorb}	Desorptionswahrscheinlichkeit
q	Ladung eines Teilchens
r_e	klassischer Elektronenradius
s	Abstand Detektor – Probenoberfläche
t	Zeit
$ 1h\rangle, 2h\rangle$	Ein-Teilchen- bzw. Zwei-Teilchen-Zustände

Griechische Buchstaben

Θ_B	Bragg-Winkel
Φ^{hkl}	kohärente Position (XSW in (hkl) -Braggreflexion)
Ψ	Vielteilchenwellenfunktion
α	Fehlschnitt des Kristalls
α_K	Verhältnis der Desorptionsraten bei K-Schalen-Anregung
α_σ	Verhältnis der atomaren Desorptionsquerschnitte
α_Θ	Bedeckungsverhältnis
ε_0	Permittivität im Vakuum
η	(i) verallgemeinerte Winkelvariable (ii) Kantenhub
θ, Θ	(i) Polarwinkel (ii) Bedeckung eines Adsorbats
κ	(i) Dielektrizitätskonstante (dielektrische Funktion)
λ	(i) Wellenlänge (ii) Anteil an stimulierter Desorption durch indirekte Prozesse
ν	(i) Phase des stehenden Wellenfeldes (ii) Frequenz
ξ_0, ξ_H	schiefwinklige Koordinaten der Dispersionsflächen (DTXD)
ϱ	(Grundzustands-)Elektronendichte im Kristall

σ	Wirkungsquerschnitt
σ_K	Wirkungsquerschnitt bei K-Schalen-Absorption
ϕ, ψ	Wellenfunktionen (DFT)

B.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{r}	Ortsvektor

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. F. Winters and J. W. Coburn. Surface science aspects of etching reactions. *Surf. Sci. Rep.*, 14:161–269, 1992. and references therein.
- [2] John J. Boland and John H. Weaver. A surface view of etching. *Phys. Today*, 51(8):34–40, August 1998.
- [3] T. Schmidt, J. Falta, G. Materlik, J. Zeysing, G. Falkenberg, and R. L. Johnson. Bi: Perfect surfactant for Ge growth on Si(111)? *Appl. Phys. Lett.*, 74(10):1391–1393, 1999.
- [4] H.-J. Müssig, J. Dąbrowski, K.-E. Ehwald, P. Gasworzewski, A. Huber, and U. Lambert. Can Si(113) wafers be an alternative to Si(001)? *Microelectronic Engineering*, 56:195–203, 2001.
- [5] H. Omi and T. Ogino. Self-assembled Ge nanowires grown on Si(113). *Appl. Phys. Lett.*, 71(15):2163–2165, 1997.
- [6] M. P. Halsall, H. Omi, and T. Ogino. Optical properties of self-assembled Ge wires on Si(113). *Appl. Phys. Lett.*, 81(13):2448–2450, 2002.
- [7] Michael L. Knotek. Stimulated desorption from surfaces. *Physics Today*, 37:24–32, September 1984.
- [8] J. Falta, A. Hille, T. Schmidt, and G. Materlik. X-ray photon-stimulated ion desorption revealed by standing waves. *Surf. Sci.*, 436:L677–L682, 1999.
- [9] Jan Ingo Flege. *Untersuchung der photonen-stimulierten Desorption an Chlor auf Silizium(111) mit stehenden Röntgenwellenfeldern*. Diploma Thesis, HASYLAB/DESY, 2000.

- [10] J. I. Flege, Th. Schmidt, J. Falta, and G. Materlik. Origin of X-ray photon stimulated desorption of Cl^+ and Cl^{2+} ions from $\text{Cl}/\text{Si}(111)$. *Surf. Sci.*, 507-510:381–388, 2002.
- [11] Max von Laue. *Röntgenstrahlinterferenzen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 3rd edition, 1960.
- [12] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., seventh edition, 1996.
- [13] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*, volume 2 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, study edition, 1996.
- [14] G. P. Srivastava. *Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces*. World Scientific, 1999.
- [15] T. Hahn, editor. *International Tables for Crystallography*, volume A: Space-Group Symmetry. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 2. revised edition, 1987.
- [16] Boris W. Batterman and Henderson Cole. Dynamical diffraction of x rays by perfect crystals. *Reviews of Modern Physics*, 36(3):681–716, 1964.
- [17] Lyle H. Schwartz and Jerome B. Cohen. *Diffraction from Materials*, chapter 8. Materials Research and Engineering. Springer-Verlag Heidelberg, 1987.
- [18] J. Zegenhagen. Surface structure determination with x-ray standing waves. *Surf. Sci. Rep.*, 18(7-8):202–271, 1993.
- [19] M. L. Knotek. Stimulated desorption. *Rep. Prog. Phys.*, 1984.
- [20] R. D. Ramsier and J. T. Yates jr. Electron-stimulated desorption: principles and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 12:243–378, 1991.
- [21] Theodore E. Madey. History of desorption induced by electronic transitions. *Surf. Sci.*, 299/300:824–836, 1994.
- [22] D. Menzel. Electronically induced dynamics in surface layers. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 76:73–83, 1995.
- [23] D. Menzel. Thirty years of MGR: How it came about, and what came of it. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 101(1-2):1–10, 1995.
- [24] D. Menzel and R. Gomer. Desorption from surfaces by slow-electron impact. *J. Chem. Phys.*, 40:1164–1165, 1964.

- [25] D. Menzel and R. Gomer. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons. *J. Chem. Phys.*, 41(11):3311–3328, 1964.
- [26] P. A. Redhead. Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen. *Can. J. Phys.*, 42(5):886–905, 1964.
- [27] P. A. Redhead. Desorption of CO and O⁺ from polycrystalline Mo surfaces by slow electron impact. *Appl. Phys. Lett.*, 4(9):166–167, 1964.
- [28] Thomas Schmidt. *Untersuchungen zur Surfactant-modifizierten Epitaxie von Germanium auf Silizium(111)*. PhD thesis, HASYLAB/DESY, 1998.
- [29] P. R. Antoniewicz. Model for electron- and photon-stimulated desorption. *Phys. Rev. B*, 21(9):3811–3815, 1980.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] E. R. Moog, J. Unguris, and M. B. Webb. Electron stimulated desorption of Xe, Kr, and Ar. *Surf. Sci.*, 134:849–864, 1983.
- [33] D. Menzel. Valence and core excitations in rare gas mono- and multilayers: Production, decay, and desorption of neutrals and ions. *Appl. Phys. A*, 51:163–171, 1990.
- [34] W. Brenig. *Z. Physik B*, 23:361, 1976.
- [35] W. Brenig. *J. Phys. soc. Japan*, 51:1815, 1982.
- [36] M. L. Knotek and Peter J. Feibelman. Ion desorption by core-hole Auger decay. *Phys. Rev. Lett.*, 40(14):964–967, 1978.
- [37] Peter J. Feibelman and M. L. Knotek. Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems. *Phys. Rev. B*, 18(12):6531–6539, 1978.
- [38] M. L. Knotek, V. O. Jones, and Victor Rehn. Photon-stimulated desorption of ions. *Phys. Rev. Lett.*, 43(4):300–303, 1979.
- [39] J. Kirschner, D. Menzel, and P. Staib. Electron stimulated desorption of O⁺ ions: energy dependence of the desorption efficiency from adsorbed oxygen on metal surfaces and its bearing on the mechanism. *Surf. Sci.*, 87(1):L267–L272, 1979.

- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] W. Brenig and D. Menzel, editors. *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET II*, volume 4 of *Springer Series in Surface Science*, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984. Springer Verlag.
- [44] M. Cini. Two hole resonances in the XVV Auger spectra of solids. *Solid State Commun.*, 24(9):681–684, 1977.
- [45] G. A. Sawatzky. Quasiatomic Auger spectra in narrow-band metals. *Phys. Rev. Lett.*, 39(8):504–507, 1977.
- [46] P. J. Feibelman. RENEUTRALIZATION BOTTLENECK IN AUGER INITIATED DESORPTION. *Surf. Sci.*, 102:L51–L53, 1981.
- [47] E. B. Stechel. Time dependent theory of electronic structure and nuclear dynamics in DIET. In W. Brenig and D. Menzel, editors, *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET II*, volume 4 of *Springer Series in Surface Science*, pages 32–39. Springer Verlag, 1984.
- [48] D. R. Jennison, E. B. Stechel, and J. A. Kelber. Electronic dynamics of complex DIET excitations. In W. Brenig and D. Menzel, editors, *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET II*, volume 4 of *Springer Series in Surface Science*, pages 24–31. Springer Verlag, 1984.
- [49] D. R. Jennison and David Emin. Strain-induced localization and electronically stimulated desorption and dissociation. *Phys. Rev. Lett.*, 51(15):1390–1393, 1983.
- [50] R. L. Kurtz, R. Stockbauer, and T. E. Madey. Site specificity in stimulated desorption from TiO_2 . In W. Brenig and D. Menzel, editors, *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET II*, volume 4 of *Springer Series in Surface Science*, pages 89–93. Springer Verlag, 1984.
- [51] B. Such, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, P. Struski, F. Krok, and M. Szymonski. Surface topography dependent desorption of alkali halides. *Phys. Rev. Lett.*, 85(12):2621–2624, 2000.

- [52] Alexander Lessmann. *Photonenstimulierte Ionendesorption von Pd(111)-Oberflächen bei dynamischer Röntgenbeugung*. Diploma Thesis, Universität Hamburg, 1989.
- [53] 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.
- [54] Alexander Lessmann. *Untersuchung von reinen und adsorbatbedeckten Ge(001)- und InSb(001)-Oberflächen mit XSW und ARUPS*. PhD thesis, Universität Hamburg, 1993.
- [55] Alexander Hille. *In situ Messung der Fluoreszenz-, Elektronen- und Ionenausbeute zur Bestimmung der Struktur von Alkalihalogenidadsorbaten auf Silizium*. PhD thesis, HASYLAB/DESY, 1996.
- [56] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50(25):1998–2001, 1983.
- [57] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31(2):805–813, 1985.
- [58] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi. The PWscf (plane-wave self-consistent field) package. <http://www.pwscf.org>.
- [59] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6(2):57–59, 1961.
- [60] 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.
- [61] John J. Boland and J. S. Villarrubia. Formation of Si(111)-(1×1)Cl. *Phys. Rev. B*, 41(14):9865–9870, 1990.
- [62] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi. Structural analysis of Si(111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(3):1502–1506, 1985.
- [63] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann, and B. S. Swartzentruber. Real-space observation of surface states on Si(111)7×7 with the tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 55(19):2032–2034, 1985.
- [64] Hans Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, third edition, 1998.

- [65] D. P. Woodruff and T. A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, Cambridge, second edition, 1994.
- [66] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface. *Phys. Rev. B*, 38(9):6084–6096, 1988.
- [67] 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*, 32(12):8057–8065, 1985.
- [68] 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.
- [69] 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 Cl₂ on Si(111)-7×7 and Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 316:257–266, 1994.
- [70] J. E. Rowe, G. Margaritondo, and S. B. Christman. Chlorine chemisorption on silicon and germanium surfaces: Photoemission polarization effects with synchrotron radiation. *Phys. Rev. B*, 16(4):1581–1589, 1977.
- [71] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*, volume 82 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995.
- [72] S. Tougaard. *Surface and Interface Analysis*, 11:453, 1988.
- [73] T. Eickhoff. *Photoemissionsuntersuchungen an vergrabenen Grenzschichten SiO₂/Si, SiO₂/SiC und Thiolen auf Gold mit 3,0 – 5,5 keV Röntgenstrahlung*. PhD thesis, HASYLAB/DESY, 2002.
- [74] Mehmet Çakmak. *Theoretical Studies of Structural and Electronic Properties of Overlayers on Semiconductor Surfaces*. PhD thesis, University of Exeter, 1999.
- [75] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3):689–746, 1989.
- [76] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3 B):B864–B871, 1964.
- [77] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [78] G. P. Srivastava and D. Weaire. The theory of the cohesive energies of solids. *Adv. Phys.*, 36(4):463–517, 1987.

- [79] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, 2002, ISBN 90-807215-1-4. (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [80] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, 1980.
- [81] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10):5048–5079, 1981.
- [82] J. R. Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *J. Phys. D*, 33(8):R33–R50, 2000.
- [83] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116(2):287–294, 1959.
- [84] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotential. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [85] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C*, 13:L189–L194, 1980.
- [86] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Baraff, and M. Schlüter. Structural-energy calculations based on norm-conserving pseudopotentials and localized gaussian orbitals. *Phys. Rev. B*, 24(8):4745–4752, 1981.
- [87] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26(8):4199–4228, 1982.
- [88] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [89] D. Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 32(12):8412–8415, 1985.
- [90] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, 1990.
- [91] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- [92] R. P. Feynman. Forces on molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, 1939.
- [93] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig, 1937.
- [94] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. *phys. stat. sol. (b)*, 119:9, 1983.

- [95] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [96] J. D. Pack and H. J. Monkhorst. “special points for brillouin-zone integrations”– a reply. *Phys. Rev. B*, 16(4):1748–1749, 1977.
- [97] M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1×1) and reconstructed (2×1) model structures. *Phys. Rev. B*, 12(10):4200–4214, 1975.
- [98] G. P. Srivastava *et al.*
<http://newton.ex.ac.uk/research/semiconductors/theory/gps/index.html>.
- [99] R. Car. <http://www.pwscf.org/pseudo/1.1/Si.html>.
- [100] M. Çakmak and G. P. Srivastava. Adsorption and desorption of S on and off Si(001) studied by *ab initio* density functional theory. *J. Appl. Phys.*, 84(11):6070–6075, 1998.
- [101] M. Çakmak and G. P. Srivastava. Adsorption of partially and fully dissociated H₂S molecules on the Si(001) and Ge(001) surfaces. *Phys. Rev. B*, 60(8):5497–5505, 1999.
- [102] M. Çakmak and G. P. Srivastava. Dissociative adsorption of Si₂H₆ on the Si(001) surface. *Phys. Rev. B*, 61(15):10216–10222, 2000.
- [103] <http://www.pwscf.org/pseudo/1.1/H.html>.
- [104] <http://www.pwscf.org/pseudo/1.1/Br.html>.
- [105] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler. Analysis of separable potentials. *Phys. Rev. B*, 44(16):8503–8513, 1991.
- [106] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer, and G. Materlik. X-ray undulator beamline BW1 at DORIS III. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(2), 1995.
- [107] R. L. Johnson and J. Reichardt. FLIPPER II – a new photoemission system in HASYLAB. *Nucl. Instr. and Meth.*, 208(1-3):791–796, 1983.
- [108] Thomas van Gemmeren. *Zur Wechselwirkung dünner Adsorbatfilme mit verschiedenorientierten GaSb-Oberflächen*. PhD thesis, Universität Hamburg, 1996.
- [109] Jan Bätjer. *Untersuchung der Adsorption von Fluor und Chlor auf Silizium(111) mit stehenden Röntgenwellenfeldern*. Diploma Thesis, HASYLAB/DESY, 1998.

- [110] Oliver Brunke. *Strukturelle Untersuchung von Siliziumnitridfilmen auf Si(111)-Substraten mit Synchrotronstrahlungsmethoden und Rastertunnelmikroskopie*. Diploma Thesis, Universität Bremen, 2001.
- [111] Michael Siebert. *Untersuchung der Adsorption von Sb auf Si(113) und des Wachstums von Ge auf Sb/Si(113) mit stehenden Röntgenwellenfeldern*. Diploma Thesis, HASYLAB/DESY, 2003.
- [112] Experimental stations at HASYLAB.
http://www-hasyllab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/BW1.htm.
- [113] T. Gog, A. Hille, D. Bahr, and G. Materlik. Dispersive x-ray standing waves measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(2):1522–1524, 1995.
- [114] 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.
- [115] H. Henneken, F. Scholze, M. Krumrey, and G. Ulm. Quantum efficiencies of gold and copper photocathodes in the VUV and X-ray range. *Metrologia*, 37:485–488, 2000.
- [116] 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.
- [117] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [118] P. Zahl, M. Bierkandt, S. Schröder, and A. Klust. The flexible and modern open source scanning probe microscopy software package GXSM. *Rev. Sci. Instr.*, 74(3):1222–1227, 2003.
- [119] P. Zahl and A. Klust. Gnome X Scanning Microscopy.
<http://gxsm.sourceforge.net>.
- [120] K. Kern and D.A. Poutinen. Cleaning solutions based upon hydroperoxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, 31:187–206, 1970.
- [121] W. Kern. *Semicond. Int.*, page 94, April 1984.
- [122] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz. Surface atomic geometry of Si(001)-(2×1): A low-energy electron-diffraction structure analysis. *Phys. Rev. B*, 55:4731–4736, 1997.
- [123] D. J. Chadi. Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 43(1):43–47, 1979.

- [124] D. J. Chadi. Si(100) surfaces: Atomic and electronic structures. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(5):1290–1296, 1979.
- [125] F. J. Himpsel, P. Heimann, T. C. Chiang, and D. E. Eastman. Geometry-dependent Si(2p) surface core-level excitations for Si(111) and Si(100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 45(13):1112–1115, 1980.
- [126] Erik Landemark, C. J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R. I. G. Uhrberg. Core-level spectroscopy of the clean Si(001) surface: Charge transfer within asymmetric dimers of the 2×1 and $c(4\times 2)$ reconstructions. *Phys. Rev. Lett.*, 69(10):1588–1591, 1992.
- [127] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and S. A. Flodström. Experimental studies of the dangling- and dimer-bond-related surface electron bands on Si(100)-(2×1). *Phys. Rev. B*, 24(8):4684–4691, 1981.
- [128] R. J. Hamers and U. K. Köhler. Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7(4):2854–2859, 1989.
- [129] R. A. Wolkow. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 68(17):2636–2639, 1992.
- [130] Thomas Schmidt. *Epitaxie von Silber(111) auf Silizium(001)*. Diploma Thesis, Universität Hannover, 1994.
- [131] G. Le Lay, A. Cricenti, C. Ottaviani, P. Perfetti, T. Tanikawa, I. Matsuda, and S. Hasegawa. Evidence of asymmetric dimers down to 40 K at the clean Si(100) surface. *Phys. Rev. B*, 66:153317, 2002.
- [132] M. Horn von Hoegen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie*, 214:1–75, 1999.
- [133] R. Kaplan. LEED study of the stepped surface of vicinal Si(100). *Surf. Sci.*, 93:145–158, 1980.
- [134] R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, M. A. Omstead, and R. Z. Bachrach. Surface bands for single-domain 2×1 reconstructed Si(100) and Si(100):As. photoemission results for off-axis crystals. *Phys. Rev. B*, 45(10):7447–7450, 1986.
- [135] J. J. de Miguel, C. E. Aumann, R. Kariotis, and M. G. Lagally. Evolution of vicinal Si(001) from double- to single-atomic-height steps with temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 1991.

- [136] B. S. Swartzentruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, and M. B. Webb. Behavior of steps on Si(001) as a function of vicinality. *Phys. Rev. B*, 47(20):13432–13441, 1993.
- [137] L. S. O. Johansson and R. I. G. Uhrberg. Electronic structure of si(100)2 x 1-cl studied with angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 42(15):9534–9539, 1990.
- [138] G. Thornton, P. L. Wincott, R. McGrath, I. T. McGovern, F. M. Quinn, D. Norman, and D. D. Vvedensky. Bonding sites for Cl on Si(100)2×1 and Si(111)7×7. *Surf. Sci.*, 211/212:959–968, 1989.
- [139] Nahomi Aoto, Eiji Ikawa, Takamaro Kikkawa, and Yukinori Kurogi. Chlorine/silicon surface reactions under heating. *Surf. Sci.*, 250:235–242, 1991.
- [140] C. C. Cheng, Q. Gao, W. J. Choyke, and Jr. J. T. Yates. Transformation of cl bonding structures on Si(100)-(2×1). *Phys. Rev. B*, 46(19):12810–12813, 1992.
- [141] Jr. J. T. Yates, C. C. Cheng, Q. Gao, and W. J. Choyke. Halogen surface chemistry on Si(100)-(2×1). *Surf. Sci. Rep.*, 19:79–86, 1993.
- [142] Q. Gao, C. C. Cheng, P. J. Chen, W. J. Choyke, and Jr. J. T. Yates. Chlorine bonding sites and bonding configurations on Si(100)-(2×1). *J. Chem. Phys.*, 98(10):8308–8323, 1993.
- [143] D. Purdie, N. S. Prakash, K. G. Purcell, P. L. Wincott, G. Thornton, and D. S. L. Law. Si(100)2×1-Cl structure from x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 48(4):2275–2281, 1993.
- [144] András Szabó, Paul D. Farrall, and Thomas Engel. Reactions of chlorine with Si(100) and Si(111): adsorption and desorption kinetics. *Surf. Sci.*, 312:284–300, 1994.
- [145] D. Sterratt, Q. Guo, and E. M. Williams. ESD and ion angular distributions of positive and negative chlorine ions from the silicon(100)/chlorine interface. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 101(1-2):84–87, 1995.
- [146] M. Chander, D. A. Goetsch, C. M. Aldao, and J. H. Weaver. Determination of dynamic parameters controlling atomic scale etching of Si(100)-(2×1) by Chlorine. *Phys. Rev. Lett.*, 74(11):2014–2017, 1995.
- [147] Z. Dohnálek, Q. Gao, W. J. Choyke, and Jr. J. T. Yates. Step site bonding on a vicinal Si(100) surface upon Cl₂ adsorption. *J. Chem. Phys.*, 102:2946–2950, 1995.

- [148] M. C. Refolio, J. M. López Sancho, J. Rubio, and M. P. López Sancho. Many-body study of ionic states in adsorption systems: Cl-Si(100)-(2×1). *Surf. Sci.*, 372:L279–L284, 1997.
- [149] 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.
- [150] T. Hori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, Y. Enta, H. Kato, and N. Miyamoto. In situ observation of a high-temperature Si(001) surface during SiH₂Cl₂ exposure by photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 343-344:354–360, 1999.
- [151] J. H. Weaver and C. M. Aldao. *Morphological Organizations in Epitaxial Growth and Removal*, volume 14 of *Series on Directions of Condensed Matter Physics*, chapter Spontaneous Halogen Etching of Si, pages 453–484. World Scientific, Singapore, March 1999.
- [152] Koji Nakayama, C. M. Aldao, and J. H. Weaver. Halogen etching of Si(100)-2×1: Dependence on surface concentration. *Phys. Rev. B*, 59(24):15893–15901, June 1999.
- [153] Koji Nakayama, C. M. Aldao, and J. H. Weaver. Vacancy-assisted halogen reactions on Si(100)-(2×1). *Phys. Rev. Lett.*, 82(3):568–571, January 1999.
- [154] Koji S. Nakayama and J. H. Weaver. Si(100)-(2×1) etching with fluorine: Planar removal versus three dimensional pitting. *Phys. Rev. Lett.*, 83(16):3210–3213, October 1999.
- [155] J. A. Martín-Gago, E. Román, M. C. Refolio, J. M. López-Sancho, J. Rubio, L. Hellner, and G. Comtet. Study of the electronic bonding of Cl-Si(100) by synchrotron radiation photoemission spectroscopy and many-body calculations. *Surf. Sci.*, 424:82–93, 1999.
- [156] M. Kamaratos and C. A. Papageorgopoulos. Sodium and chlorine coadsorption on Si(100). *Surf. Rev. Lett.*, 8:261–269, 2001.
- [157] C. M. Aldao and J. H. Weaver. Halogen etching of Si via atomic-scale processes. *Prog. Surf. Sci.*, 68(4-6):189–230, 2001.
- [158] T.-W. Pi, S.-F. Tsai, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, and R.-T. Wu. Adsorption of chlorine on the Si(001)-2×1 surface. *Surf. Sci.*, 488:387–392, 2001.
- [159] Dongxue Chen and John J. Boland. Spontaneous roughening and vacancy dynamics on Si(100)-2×1:Cl. *Surf. Sci.*, 518(3):L583–L587, 2002.

- [160] C. F. Herrmann, D. Chen, and J. J. Boland. Spontaneous roughening: Fundamental limits in Si(100) halogen etch processing. *Phys. Rev. Lett.*, 89(9):096102, 2002.
- [161] K. S. Nakayama, E. Graugnard, and J. H. Weaver. Surface modification without desorption: Recycling of Cl on Si(100)-(2×1). *Phys. Rev. Lett.*, 88(12):125508, 2002.
- [162] T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, L.-C. Tien, J. Hwang, C.-P. Cheng c, and G.K. Wertheim. Early nucleation on the si(001)-2×1 surface. *Surf. Sci.*, in press, 2002.
- [163] Peter Krüger and Johannes Pollmann. *Ab initio* calculations of Si, As, S, Se, and Cl adsorption on Si(001) surfaces. *Phys. Rev. B*, 47(4):1898–1910, 1993.
- [164] G. A. de Wijs, A. De Vita, and A. Selloni. Mechanism for SiCl₂ formation and desorption and the growth of pits in the etching of Si(100) with chlorine. *Phys. Rev. Lett.*, 78(25):4877–4880, 1997.
- [165] G. A. de Wijs, A. De Vita, and A. Selloni. First-principles study of chlorine adsorption and reactions on Si(100). *Phys. Rev. B*, 57(16):10021–10029, 1998.
- [166] D. Casagrande, G. P. Srivastava, and A. C. Ferraz. Theoretical calculations for Si(100)-(2×1)Cl. *Surf. Sci.*, 402-404:653–657, 1998.
- [167] Z. F. Liu and S. P. Chan. Dissociative chemisorption of molecular chlorine on Si(100) – a first principles study. *Chem. Phys. Lett.*, 318:15–21, 2000.
- [168] Stephen P. Walch. Computed energetics for etching of the Si(100) surface by F and Cl atoms. *Surf. Sci.*, 496(3):271–286, 2002.
- [169] J. J. Boland. Evidence of pairing and its role in the recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)-2×1 surface. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1539, 1991. see also *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2591 (1991) (Erratum).
- [170] D. Sterratt, C. L. Greenwood, and E. M. Williams. The interaction of chlorine with Si(100)2×1 studied using soft X-ray photoemission and photon stimulated ion desorption. *Surf. Sci.*, 307-309:269–273, 1994.
- [171] D. Chen and J. J. Boland. Steric interaction model of roughening and vacancy reorganization on halogen-terminated Si(100)-2×1 surfaces. *Phys. Rev. B*, 67:195328, 2003.
- [172] G. J. Xu, E. Graugnard, V. Petrova, Koji S. Nakayama, and J. H. Weaver. Dynamics of surface roughening of Cl-terminated Si(100)-(2×1) at 700 K. *Phys. Rev. B*, 67:125320, 2003.

- [173] G. J. Xu, Koji S. Nakayama, B. R. Trenhaile, C. M. Aldao, and J. H. Weaver. Equilibrium morphologies for Cl-roughened Si(100) at 700–750 K: Dependence on Cl concentration. *Phys. Rev. B*, 67:125321, 2003.
- [174] Q. Guo, D. Sterratt, and E. M. Williams. Valence excitation and ESD of Cl⁺ ions from the Cl/Si(100) interface. *J. Electron Spec. and Rel. Phenomena*, 72:31–36, 1995.
- [175] 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.
- [176] D. J. Chadi. Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 1987.
- [177] M. J. Bedzyk and G. Materlik. Determination of the position and vibrational amplitude of an adsorbate by means of multiple-order x-ray standing-wave measurements. *Phys. Rev. B*, 31(6):4110, 1985.
- [178] G. P. Srivastava. priv. comm.
- [179] WebElements – the periodic table on the WWW.
<http://www.webelements.com>.
- [180] J. A. Bearden and A. F. Burr. Reevaluation of x-ray atomic energy levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39(1):125–142, 1967.
- [181] Z. Zhang, K. Sumitomo, H. Omi, T. Ogino, J. Nakamura, and A. Natori. Atomic structure of the Ge/Si(113)-(2×2) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 88(25):256101, 2002.
- [182] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Adatoms, dimers, and interstitials on group-IV(113) surfaces: First-principles studies of energetical, structural, and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 67(19):195332, 2003.
- [183] U. Myler and K. Jacobi. On the electronic and geometric structure of the Si(113) surface. *Surf. Sci.*, 220(2-3):353, 1989.
- [184] W. Ranke. Atomic structure of Si and Ge surfaces: Models for (113), (115), and stepped (001) vicinal surfaces. *Phys. Rev. B*, 41:5243–5250, 1990.
- [185] J. Knall, J. B. Pethica, J. D. Todd, and J. H. Wilson. Structure of Si(113) determined by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 66(13):1733–1736, 1991.

- [186] J. Dąbrowski, H. J. Müssig, and G. Wolff. Atomic structure of clean Si(113) surfaces: Theory and experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 73(12):1660–1663, 1994.
- [187] J. Dąbrowski, H.-J. Müssig, , and G. Wolff. Microscopic picture of Si(113): A novel surface reconstruction, the origin of defects, and the process of adsorption. theoretical and experimental study. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13(4):1597–1601, 1995.
- [188] H. Sakama, D. Kunitatsu, M. Kageshima, and A. Kawazu. Reconstructions on the Si(113) surface. *Phys. Rev. B*, 53(11):6927–6930, 1996.
- [189] W. Ranke and Y. R. Xing. Surface dipole and Fermi-level position on clean, oxygen-, and water-covered cylindrical Si crystals: A photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 31(4):2246–2253, 1985.
- [190] K.S. An, C.C. Hwang, H.S. Kim, C.-Y. Park, I. Matsuda, H.W. Yeom, S. Suga g, and A. Kakizaki. Correspondence of experimental surface electronic structure of the Si(113)3×2 with structure models. *Surf. Sci.*, 478(3):123–130, 2001.
- [191] V. Dorna, Z. Wang, and U. Köhler. Gas source homoepitaxy on Si(113) – the interrelation of H-induced reconstructions and growth morphology. *Surf. Sci.*, 401:L375–L382, 1998.
- [192] P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler, and S. M. George. Desorption product yields following Cl₂ adsorption on Si(111)7×7: coverage and temperature dependence. *Surf. Sci.*, 249:92–104, 1991.
- [193] J. H. Wilson, P. D. Scott, J. B. Pethica, and J Knall. Reconstruction of Si(113) by adsorption of atomic hydrogen. *J. Phys. Condens. Matter*, 3:S133–S138, 1991.
- [194] F.-J. Meyer zu Heringdorf, H. Goldbach, H.-L. Günter, M. Horn von Hoegen, V. Dorna, U. Köhler, and M. Henzler. Hydrogen-induced domain-wall structure on Si(113). *Surf. Sci.*, 458:147–154, 2000.
- [195] A. Stekolnikov. priv. comm.
- [196] J. V. Florio and W. D. Robertson. Chlorine reactions on the Si(111) surface. *Surf. Sci.*, 18:398–427, 1969.
- [197] J. E. Rowe and P. H. Citrin. Summary abstract: Sexafs studies of surface chemistry on si and ge. *J. Vac. Sci. Technol.*, 21(2):338–339, 1982.
- [198] 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.

- [199] 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.
- [200] Nahomi Aoto, Eiji Ikawa, and Yukinori Kurogi. Low-energy electron energy loss spectroscopy of Cl adsorbed Si(111), Si(100) and Si(110) surfaces. *Surf. Sci.*, 199:408–420, 1988.
- [201] 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.
- [202] Jiro Matsuo, Feurprier Yannick, and Kazuhiro Karahashi. Reaction kinetics of chlorine on Si(111)7×7 surfaces. *Surf. Sci.*, 283:52–57, 1993.
- [203] Chun Yan, John A. Jensen, and Andrew C. Kummel. Large island formation versus single-site adsorption for Cl₂ chemisorption onto Si(111)-(7×7) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 72(25):4017–4020, 1994.
- [204] Chun Yan, John A. Jensen, and Andrew C. Kummel. Conversion of SiCl pair and island sites of SiCl single site upon annealing of Cl/Si(111)-7×7 surfaces. *J. Phys. Chem.*, 99:6084–6090, 1995.
- [205] Chun Yan, John A. Jensen, and Andrew C. Kummel. The effect of incident energy upon adsorbate structure for cl₂ chemisorption onto Si(111)-7×7 surfaces. *J. Chem. Phys.*, 102(8):3381–3390, 1995.
- [206] K. Shudo, F. Komori, K. Hattori, and Y. Murata. Light-induced monolayer modification of chlorinated silicon(111) surfaces studied with a scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 1994.
- [207] Masatoshi Tanaka, Shigeru Minami, Kenichi Shudo, and Eriko Yamakawa. Isothermal desorption process of Cl-covered Si(111) studied by surface differential reflectivity spectroscopy. *Surf. Sci.*, 527(1-3):21–29, 2003.
- [208] 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.
- [209] 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.
- [210] 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.
- [211] 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.

- [212] 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.
- [213] Alessandra Ricca and Charles B. Musgrave. Theoretical study of the Cl-passivated Si(111) surface. *Surf. Sci.*, 430:116–125, 1999.
- [214] 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.
- [215] Guo Xin 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.
- [216] U. Köhler, J. E. Demuth, and R. J. Hamers. Scanning tunneling microscopy study of low-temperature epitaxial growth of silicon on Si(111)-(7×7). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7(4):2860–2867, 1989.
- [217] K. Shudo, H. Washio, and M. Tanaka. Reactivity of restatoms and adatoms in Cl adsorption at a Si(111)-7×7 surface. *J. Chem. Phys.*, submitted.
- [218] M. Tanaka, E. Yamakawa, T. Shirao, and K. Shudo. Reactivity of halogens on a Si(111) surface studied by surface differential reflectivity. *Phys. Rev. B*, 68:165411, 2003.
- [219] M. Tanaka, T. Shirao, T. Sasaki, K. Shudo, H. Washio, and N. Kaneko. Adsorption process of chlorine on Si(111)7×7 studied by surface differential reflectivity and second harmonic generation. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20(4):1358–1364, 2002.
- [220] K. Shudo, T. Sasaki, M. Tanaka, and T. Shirao. Real-time monitoring of the desorption process of chlorine-covered Si(111)-‘1×1’ surface with second-harmonic generation. *Sol. State Commun.*, 127:203–208, 2003.
- [221] A. Feltz, U. Memmert, and R. J. Behm. STM study of the Cl induced high temperature Si(111)-(7×7) ↔ (1×1) phase transitions. *Surf. Sci.*, 307–309:216–222, 1994.
- [222] 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.
- [223] 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.

- [224] 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. Instr. and Meth. B*, 101(1-2):60–63, 1995.
- [225] M. T. Sieger, G. K. Schenter, and T. M. Orlando. Stimulated desorption by surface electron standing waves. *Phys. Rev. Lett.*, 82(16):3348–3351, 1999.
- [226] M. T. Sieger and T. M. Orlando. Incident beam diffraction in electron stimulated desorption. *Surf. Sci.*, 451:31–40, 2000.
- [227] D. Purdie, C. A. Muryn, N. S. Prakash, P. L. Wincott, and G. Thornton. Origin of the photon induced Cl^+ yield from $\text{Si}(111)7\times 7\text{-Cl}$ at the Cl and Si K-edge. *Surf. Sci.*, 251/252:546–550, 1991.
- [228] D. Purdie, C. A. Muryn, N. S. Prakash, D. R. Warburton, G. Thornton, and D. S.-L. Law. On the use of NEXAFS and PSID SEXAFS in the study of adsorbate-semiconductor coordination. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 1:SB265–SB266, 1989.
- [229] Fredrik Owman and Per Mårtensson. STM study of structural defects on in situ prepared $\text{Si}(111)1\times 1\text{-H}$ surfaces. *Surf. Sci.*, 324:211–225, 1995.
- [230] B. S. Itchkawitz, M. T. McEllistrem, and John J. Boland. Equivalent step structures along inequivalent crystallographic directions on halogen-terminated $\text{Si}(111)\text{-}(1\times 1)$ surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78(1):98–101, 1997.
- [231] Marc Fouchier and John J. Boland. Energy of $\text{Si}(111)$ dimer-stacking-fault structures. *Phys. Rev. B*, 57(15):8997–9002, 1998.
- [232] B. S. Itchkawitz, M. McEllistrem, H. Grube, and John J. Boland. Role of dimer stacking-fault structures in $\text{Si}(111)$ growth and etching. *Surf. Sci.*, 385(2–3):281–293, 1997.
- [233] K. Shudo. priv. comm.
- [234] X.-S. Wang and E. D. Williams. Step structures on Br-chemisorbed vicinal $\text{Si}(111)$. *Surf. Sci.*, 400:220–231, 1998.
- [235] R. J. Phaneuf and Ellen D. Williams. Step-height-tripling transition on vicinal $\text{Si}(111)$. *Phys. Rev. B*, 41(5):2991–3003, 1990.
- [236] X.-S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein, and Ellen D. Williams. Terrace-width distributions on vicinal $\text{Si}(111)$. *Phys. Rev. Lett.*, 65(19):2430–2433, 1990.
- [237] <http://www.burle.com/techrefs.htm>.

- [238] J. A. Golovchenko, J. R. Patel, D. R. Kaplan, P. L. Cowan, and M. J. Bedzyk M. J. Bedzyk. Solution to the surface registration problem using x-ray standing waves. *Phys. Rev. Lett.*, 49(8):560–563, 1982.
- [239] G. Materlik, A. Frahm, and M. J. Bedzyk. X-ray interferometric solution of the surface registration problem. *Phys. Rev. Lett.*, 52(6):441–444, 1984.
- [240] M. Cardona and L. Ley, editors. *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [241] D. T. Cromer and D. Liberman. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X rays. *J. Chem. Phys.*, 53(5):1891–1898, 1970.
- [242] D. T. Cromer. Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Cryst.*, 18:17–23, 1965.
- [243] D. T. Cromer and D. A. Liberman. Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge. *Acta Cryst. A*, 37:267–268, 1981.
- [244] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8(2):329–338, 1979.
- [245] M. O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8(2):307–328, 1979.
- [246] J. Stöhr and D. A. Outka. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B*, 36(15):7891–7905, 1987.
- [247] Joachim Stöhr. *NEXAFS spectroscopy*. Springer Series in Surface Science. Springer-Verlag, 1992.
- [248] 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.
- [249] R. Jaeger, J. Stöhr, and T. Kendelewicz. Ion desorption from surfaces following photon excitation of core electrons in the bulk. *Phys. Rev. B*, 28(2):1145–1147, 1983.
- [250] R. McGrath, I. T. McGovern, G. Thornton, D. R. Warburton, D. Norman, and R. Cimino. Determining the bulk-absorption component in ion-desorption surface EXAFS spectra. *Vacuum*, 38:424–425, 1988.

- [251] Y. Baba, K. Yoshii, and T. A. Sasaki. Photon-stimulated ion desorption from condensed SiCl_4 by resonant excitation at the K-edges. *Surf. Sci.*, 341:190–195, 1995.
- [252] H. Wabnitz, L. Bittner, A. R. B. de Castro, R. Döhrmann, P. Gürtler, T. Laarmann, W. Laasch, J. Schulz, A. Swiderski, K. von Haefen, T. Möller, B. Faatz, A. Fateev, J. Feldhaus, C. Gerth, U. Hahn, E. Saldin, E. Schneidmiller, K. Sytchev, K. Tiedtke, R. Treusch, and M. Yurkov. Multiple ionization of atom clusters by intense soft X-rays from a free-electron laser. *Nature*, 420:482–485, 2002.

Zu guter Letzt . . .

An dieser Stelle möchte ich mich aufrichtig für die große Hilfsbereitschaft und die breite Unterstützung bedanken, die ich im Laufe der Arbeit erfahren habe.

Zunächst möchte ich meinen „drei Doktorvätern“, Herrn Prof. Dr. Gerhard Materlik, Herrn Prof. Dr. Robert L. Johnson und Herrn Prof. Dr. Jens Falta für die Betreuung und die Übernahme der Gutachterrolle bei Dissertation bzw. Disputation danken. Insbesondere Herr Falta hat mir von der Universität Bremen aus in nimmermüdem Einsatz mit Tips und Anregungen zur Seite gestanden. Herrn Johnson gebührt dazu noch ein besonderes Dankeschön für die Mitarbeit – auch zu später Stunde – bei den Meßzeiten am FLIPPER (HASYLAB-Meßplatz E1).

Nicht nur durch seine tatkräftige Unterstützung bei den zahlreichen Meßzeiten am Meßplatz BW1 hat Herr Dr. Thomas Schmidt zum Gelingen der Arbeit beigetragen, auch bei der Diskussion hatte er stets ein offenes Ohr sowie hilfreiche Ideen und Denkanstöße parat. Seine erfrischende und innovative Art der Bewältigung experimenteller Herausforderungen wird mir immer im Gedächtnis bleiben.

Überhaupt wären die gesamten experimentellen Untersuchungen ohne die gewissenhafte Arbeit der Mitarbeiter der HASYLAB-Kristallwerkstatt nicht möglich gewesen, zu nennen sind hierbei insbesondere Frau G. I. von Appen, Manfred Spiwek und Klaudia Hagemann. Im gleichen Atemzuge müssen auch die Anstrengungen der beiden hiesigen Werkstätten vom Institut für Experimentalphysik und vom HASYLAB aufgeführt werden, an dieser Stelle sei stellvertretend ihren Leitern, Herrn Jürgen Römmert und Herrn Jens Brehling, herzlich gedankt. Ebenso bin ich den Mitarbeitern der „Vakuum-Truppe“ für den kontinuierlichen Support auch des Nachts zu Dank verpflichtet.

Apropos Nachtschichten: In diesem Zusammenhang möchte ich mit Thomas Schmidt und Michael Siebert diejenigen hervorheben, die zahlreiche Nächte mit mir am BW1 verbracht haben. Mit Fug und Recht kann ich hier von einem „Dream Team“ sprechen. Mit meinen Kollegen Martin Tolkiehn und Dr. Andreas Schley waren zudem auch immer helfende Hände da, um etwa die mühsame Montage der Flight Tube vorzunehmen.

Insgesamt hatte ich rückschauend das Glück, in einer überaus herzlichen Atmosphäre am HASYLAB meiner Arbeit nachgehen zu dürfen, zuerst seien hierbei die Mitglieder der Materlik-Gruppe genannt. Das gute Klima wurde insbesondere durch meine „Büro-Insassen“ Frau Dr. Karin Anduleit, Jan Müller, Michael Siebert und Martin Tolkiehn geprägt, aber auch durch die zwischenzeitlichen Leidensgenossen Dr. Andreas Schley, Dr. Peter Kappen und Dr. Thorsten Eickhoff. Unbedingt erwähnt werden sollten hier aber auch die Mitstreiter der GKSS Geesthacht, Dr. Felix Beckmann, Tilman Donath und Jens Fischer, und ebenso die Mitdoktoranden der Schneider-Gruppe und der Weckert-Gruppe mit Ulf Garbe, Sven Kiele, Alke Meents und Gerd Wellenreuther und Melanie Zehnder.

Mein aufrichtiger Dank gebührt an dieser Stelle auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Edgar Weckert für diverse Hilfestellungen bei Fortran-Problemen und Diskussionen über Debian Linux.

Im Zusammenhang mit den STM-Untersuchungen müssen Torben Clausen, Subhashis Gangopadhyay und Jürgen Lauckner sowie Thomas Schmidt genannt werden, die bei verschiedenen Problemen mit Hand anlegten. Susanne Müller-Schröter sorgte in Bremen auch unter erheblichem persönlichen Einsatz stets für einen reibungslosen und überaus angenehmen Verlauf meiner Bremen-Trips.

I would also like to say “THANK YOU” to Prof. Dr. Mehmet Çakmak and Prof. Dr. G. P. Srivastava for helping me bridge the gap between experimental and theoretical physics (DFT) in my work.

Dem sportlichen Ergeiz der anderen Mitglieder des TEAM HASYLAB, Dr. Karen Rickers, Dr. Edmund Welter, Martin Tolkiehn und Kapitän Jens Fischer, verdanke ich die guten konditionellen Voraussetzungen für den finalen Endspurt des Verfassens der Dissertation.

Die Aufgabe des ersten Korrekturlesens übernahm in erster Linie Thomas Schmidt, aber auch Michael Siebert, Martin Tolkiehn und Tilman Donath.

Ein Dank ganz besonderer Art geht schließlich an meine Freunde und Familie für jedwede Form der Unterstützung, die mir in dieser häufig stressigen Zeit zuteil geworden ist.

Zum Schluß möchte ich Imke für so vieles mehr als nur für ihre tatkräftige Hilfe bei nächtlichen Probenpräparationen und -transfers am BW1 von ganzem Herzen danken.