

Günther

**DIE ADSORPTION VON WASSERSTOFF
AUF REINEN SILIZIUM-SPALTFLÄCHEN**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Universität Hannover

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Günther Schulze

geboren am 04.06.1948 in Herzberg / Harz

Institut B für Experimentalphysik

1980

Referent: Prof. Dr. M. Henzler

Korreferent: Prof. Dr. W. Göpel

Tag der mündlichen Prüfung: 7. 7. 1980

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung (Abstract)	1
1. Einleitung	2
2. Theoretische Grundlagen der Meßmethoden	4
2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	4
2.2 Oberflächenleitfähigkeit	8
2.3 Feldeffektbeweglichkeit	14
2.4 Beugung langsamer Elektronen (LEED)	16
3. Experimentelle Grundlagen	18
3.1 Vakuumapparatur	18
3.2 Digitale Meßwerterfassung bei der TDS	20
3.3 Lineare Aufheizung	24
3.4 Oberflächenleitfähigkeitsanordnung	29
3.5 Feldeffektanordnung	32
3.6 Probenpräparation für TDS-Messungen	38
3.7 Probenpräparation für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen	43
4. Eich- und Kontrollmessungen zur Adsorption	46
4.1 Anordnung zur Eichung des Ionisationsmanometers (IM)	46
4.2 Kalibrierung eines Eichlecks	50
4.3 Bestimmung der effektiven Saugleistung bzw. Leckrate L_2	54
4.4 Errechnung der Zahl desorbierter Teilchen	57
4.5 Ermittlung der Dosis von atomarem Wasserstoff	60
4.6 Restgasadsorption	65
5. Meßergebnisse	67
5.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	67
5.1.1 Messungen zur Desorptionskinetik	67
5.1.2 Anfangshafthoeffizient und Sättigungsbedeckung	75
5.2 LEED	78
5.3 Oberflächenleitfähigkeit	83
5.4 Feldeffektbeweglichkeit	87

6.	Auswertung und Diskussion	91
6.1	Thermische Desorptionsspektroskopie	91
6.2	LEED	101
6.3	Oberflächenleitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit	104
6.4	Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren	108
7.	Schluß und Ausblick	112
8.	Literaturverzeichnis	113
9.	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	117
10.	Anhang	119
A.	Endliche Drahtlänge bei der Wasserstoffdissoziation	119
B.	Rechnersimulierte TDS für bedeckungsabhängige kinetische Parameter	127

A b s t r a c t

SCHULZE, GÜNTHER

DIE ADSORPTION VON WASSERSTOFF AUF REINEN SILIZIUM-SPALTFLÄCHEN

Zur Beschreibung einer Adsorption müssen viele Größen bestimmt werden, z.B. das Angebot des Adsorbates, die adsorbierte Menge, die Anordnung der Atome und die elektronischen Zustände.

Wasserstoff auf reinen Silizium(111)-Flächen hat wissenschaftliches Interesse als einfaches Atom auf der am besten bekannten Halbleiteroberfläche und technisches Interesse wegen der Anwendung der Halbleiter für Bauelemente und Katalyse.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Absoluteichung des für die Adsorption verfügbaren atomaren Wasserstoffs und der thermisch desorbierten Menge der Anfangshafteffizient sowie die Sättigungsbedeckung in verschiedenen Bindungszuständen ermittelt.

Schon eine halbe Monoschicht hebt die (2x1)-Überstruktur der frischen Spaltfläche auf, während eine Monoschicht die (7x7)-Struktur der geglähten Fläche nicht ganz beseitigt. Bei stärkerer Bedeckung tritt eine Aufrauung der Oberfläche auf, die als Ätzung der Oberfläche über Desorption von SiH_x -Komplexen ($x = 3$ oder 4) gedeutet wird.

Messungen der Oberflächenleitfähigkeit und des Feldeffektes bestätigen den p-Typ der (2x1)-Struktur und liefern den n-Typ der (7x7)-Struktur. Die Adsorption von Wasserstoff ergibt nicht einfach eine Absättigung der freien Valenzen, sondern erzeugt donatorartige Zustände, die eine n-leitende Oberfläche bewirken. Bei der Aufrauung ist eine besonders starke Bandverbiegung zu beobachten.

Es zeigt sich, daß erst die Kombination der verschiedenen Meßmethoden die Korrelation der verschiedenen Bindungszustände mit bestimmten Positionen (über bzw. zwischen Siliziumoberflächenatomen), mit Veränderungen der Oberflächenstruktur (Überstruktur und Ätzen) sowie mit den elektrischen Eigenschaften ermöglicht.

Einleitung

Bei der Wechselwirkung von Gasen mit Festkörperoberflächen spielt sowohl die Anordnung der Atome als auch der Bindungscharakter eine große Rolle. Die elektronische Wechselwirkung mit der Oberfläche ist nur bei der Adsorption auf Halbleitern durch Leitfähigkeits- und Feldeffektmessungen gut zugänglich (1-5).

Für grundlegende Untersuchungen wird ein möglichst einfaches System benötigt, bei dem die Eigenschaften des Adsorbats und der Unterlage gut bekannt sind. Daher bietet sich als Oberfläche die Si(111)-Spaltfläche an. Sie ist die am besten untersuchte Halbleiteroberfläche, da sehr gute Einkristalle erhältlich sind und die Spaltfläche im Ultrahochvakuum genau reproduzierbar hergestellt werden kann. Unter den möglichen Adsorbaten zeichnet sich der Wasserstoff dadurch aus, daß er das einfachste Atom darstellt.

Aus diesen Gründen gibt es ein starkes Interesse von Seiten der Theorie an diesem Adsorptionssystem. Das äußert sich in der großen Zahl der in den letzten Jahren erschienenen theoretischen Arbeiten, die zum größten Teil auf UPS-Messungen basieren (6-15).

Dem stehen nur wenige experimentelle Arbeiten gegenüber, die das System mit anderen Meßmethoden, wie TDS, Leitfähigkeit und Feldeffekt beleuchten (16-22). Jedoch wurden diese Arbeiten größtenteils auf kristallographisch oder vom Reinheitsgrad her nicht gut definierten Si-Oberflächen durchgeführt. Insbesondere fehlen geeignete Experimente, die gleichzeitig wohldefiniert und quantitativ die Bestimmung von Bedeckung, Bindungsenergie und elektronischen Eigenschaften gestatten.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Kombination folgender Meßmethoden angewandt:

Die Dosis wird aus der Geometrie der Anordnung über eine Absoluteichung bestimmt.

Die Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff in den verschiedenen Bindungszuständen sowie deren Bindungsenergie ergibt sich aus der thermischen Desorption. Die Kombination beider Verfahren liefert den Haftkoeffizienten und die Adsorptionskinetik. Mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen (LEED) kann die Veränderung der Oberflächenstruktur, insbesondere eine Aufrauung bei hoher Dosis, beobachtet werden. Durch Messung von Oberflächenleitfähigkeit und Feldeffekt werden die durch den Wasserstoff erzeugten Oberflächenzustände nachgewiesen. Erst die Kombination von mehreren Methoden erlaubt die Aufstellung eines Modells, das die vielseitigen Wirkungen des Wasserstoffs auf strukturelle und elektronische Eigenschaften des Siliziums wiedergibt.

2. Theoretische Grundlagen der Meßmethoden

2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mit Hilfe der TDS lassen sich unter bestimmten Annahmen und experimentellen Voraussetzungen folgende Größen eines Adsorptionssystems bestimmen:

- Die Anzahl und relative Besetzung der Adsorptionszustände,
- die Reaktionsordnung der Desorption,
- die Aktivierungsenergie, die zur Desorption führt,
- der präexponentielle Frequenzfaktor und
- die Absolutbestimmung der Zahl der desorbierten Teilchen.

Insbesondere zur Bestimmung des prozentualen Bedeckungsgrades einer Oberfläche mit Adsorbat über die desorbierte Teilchenzahl wird die TDS gern herangezogen, da sie als sehr direkt wirkende Methode in der Lage ist, indirekt ansprechende Untersuchungsmethoden, wie z.B. Austritts- arbeits- oder Oberflächenleitfähigkeitsmessungen zu eichen.

Ausgehend vom Polanyi-Wigner Ansatz (23, 24)

$$\frac{d\theta}{dt} = \nu^{(m)} \theta^m \exp(-E_d/kT) \quad (2.1.1)$$

ist die Desorptionsrate $\frac{d\theta}{dt}$ im einfachen Fall proportional der jeweiligen Bedeckung θ und der Desorptionswahrscheinlichkeit, die von einem Frequenzfaktor $\nu^{(m)}$, einer Desorptionsschwellenenergie E_d und der Temperatur der Probe abhängt. Die Desorptionsrate läßt sich experimentell auf zwei Arten der Temperaturerhöhung steuern:

a) die reziproke Temperatur linear mit der Zeit

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \alpha t \quad \text{und} \quad (2.1.2)$$

b) die Temperatur direkt linear mit der Zeit

$$T = T_0 + \beta t$$

mit T_0 = Anfangstemperatur des Substrats und α (2.1.3)
bzw. β = Aufheizrate.

Mathematisch einfacher ist der Fall a) zu behandeln, experimentell jedoch wird die lineare Temperaturerhöhung bevorzugt, da sie leichter zu handhaben ist. Sie soll deshalb im folgenden weiter diskutiert werden.

Der andere Fall (a) wird z.B. bei Redhead (24) abgehandelt.

Spricht man von einer Desorptionskinetik 1. Ordnung, so ist der Exponent $m = 1$ zu setzen. Die Maximum-Temperatur T_m des Desorptionsspektrums bleibt konstant, unabhängig von der Anfangsbedeckung vor der Desorption θ_0 .

Die Kurvenform weist als charakteristisches Merkmal eine Unsymmetrie auf mit steilem Abfall der Kurve bei höherer Temperatur.

Für die Kinetik 2. Ordnung ist die Desorptionsrate proportional zu θ^2 , also mit $m = 2$. Die Maximum-Temperatur T_m verschiebt sich mit wachsender Anfangsbedeckung zu niedrigeren Temperaturen hin, während die Kurvenform im Gegensatz zur Kinetik 1. Ordnung symmetrisch ist.

Bei der Auswertung der Spektren muß berücksichtigt werden, daß die Messung der Desorptionsrate $\frac{d\theta}{dt}$ i.A. über den Druckanstieg in der Vakuumapparatur erfolgt. Es müssen deshalb das endliche Volumen V der Vakuumapparatur, der Enddruck p_0 , die Pumpgeschwindigkeit S und die Aufheizrate β berücksichtigt werden.

Der Druckanstieg hängt über die Pumpengleichung

$$-p \dot{V} = S (p - p_0) \quad (2.1.4)$$

wie folgt mit der Desorptionsrate zusammen.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dN}{dt} \frac{A}{V} T_{\text{gas}} K - \frac{S}{V} (p - p_0) \quad (2.1.5)$$

Die absolute Teilchenzahl N ergibt sich durch einfache Integration zu

$$N = \frac{V}{AKT} (p(t_2) - p(t_1)) + \frac{S}{V} \int_{t_1}^{t_2} (p(t) - p_0) dt \quad (2.1.6)$$

- p = Druck
- N = absolute Teilchenzahl
- A = desorbierende Oberfläche
- V = Volumen der Vakuumapparatur
- K = Gasketische Konstante
- S = Pumpgeschwindigkeit
- p_0 = Enddruck der Apparatur
- p_1 = vor,
- p_2 = nach Desorption

Je nach Größe der Pumpgeschwindigkeit lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. $\tau = \frac{V}{S} \rightarrow 0$, d.h. große Pumpgeschwindigkeit im Verhältnis zum Volumen:

$$\frac{dN}{dt} \sim \frac{1}{\tau} p(t) \quad (2.1.7)$$

$$N \sim \frac{1}{\tau} \int_{t_1}^{t_2} (p(t) - p_0) dt \quad (2.1.7a)$$

d.h., die Desorptionsrate ist proportional dem Druck und die desorbierte Teilchenzahl ergibt sich aus dem zeitlichen Integral über die Druck-Kurve.

2. $\tau \rightarrow \infty$, d.h. Pumpgeschwindigkeit $S = 0$ oder Rezipientenvolumen V sehr groß:

$$\frac{dN}{dt} \sim \frac{dp}{dt} \quad (2.1.8)$$

$$N \sim p(t_2) - p(t_1) \quad (2.1.8a)$$

d.h., die Desorptionsrate ist proportional der Druckänderung und die Teilchenzahl hängt von der Druckdifferenz vor und nach der Desorption ab. Beide Grenzfälle lassen sich experimentell annähernd verwirklichen, so daß die Teilchenzahl leicht errechenbar ist.

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie ist die Kurvenform und die Maximum-Temperatur wichtig. Um nicht die $p(t)$ -Kurve differenzieren zu müssen, wie im Grenzfall 2, ist der Grenzfall 1: $\tau \rightarrow 0$ anzustreben. Bei endlich kleinem τ hängen Kurvenform und Maximum-Temperatur aber noch von der Aufheizgeschwindigkeit β ab in der Weise, daß wachsendes β zu größeren Maximum-Temperaturen T_m und größeren Halbwertsbreiten führt (24,25,26).

Nach Redhead (24) läßt sich dieser Effekt ausnutzen, um die Aktivierungsenergie zu bekommen. Durch Auftragen von $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ gegen $\frac{1}{T_m}$

bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten, aber derselben Ausgangsbedeckung, erhält man aus der Steigung die Aktivierungsenergie E_d , während zur Bestimmung des Frequenzfaktors $\nu^{(m)}$ die Variationsbreite von β i.A. nicht ausreicht. Deshalb haben Chan und Weinberg (25, 26) den Weg beschritten, allein aus der Halbwertsbreite und der Maximum-Temperatur T_m sowohl die Desorptionsenergie E_d als auch den Frequenzfaktor zu errechnen. Dann ist nur eine Aufheizgeschwindigkeit notwendig. Die Rechnungen von Chan und Weinberg sind ohne Korrekturen aber nur dann hinreichend genau, wenn bei endlich kleiner Pumpen-Zeitkonstante $\tau = \frac{V}{S} \neq 0$ eine geeignete Aufheizgeschwindigkeit β gewählt wird, so daß $\Omega = \frac{1}{\beta \tau} > 0,5$ ist (25, 26).

Dies sollte schon bei der Durchführung des Experiments berücksichtigt werden.

2.2 Oberflächenleitfähigkeit

Ausgehend von dem Energieschema der Oberfläche eines p-leitenden Silizium-Kristalls (Bild 1) sollen einige Begriffe erläutert werden, die zur Auswertung der experimentellen Daten notwendig sind.

Im thermischen Gleichgewicht verläuft das Fermi-Niveau E_F waagrecht durch Volumen (Index b) und Oberfläche (Index s).

Es liegt im Falle der p-Dotierung zwischen dem Eigenleitungsniveau E_i und dem Valenzband mit dem (dimensionslosen) Abstand

$$u_b = \frac{E_F - E_{ib}}{kT} \quad (2.2.1)$$

vom Eigenleitungsniveau E_i , das näherungsweise in der Bandmitte liegt. Die Bandverbiegung wird beschrieben durch die ebenfalls dimensionslose Größe v_s

$$v_s = \frac{E_{ib} - E_{is}}{kT} \quad (2.2.2)$$

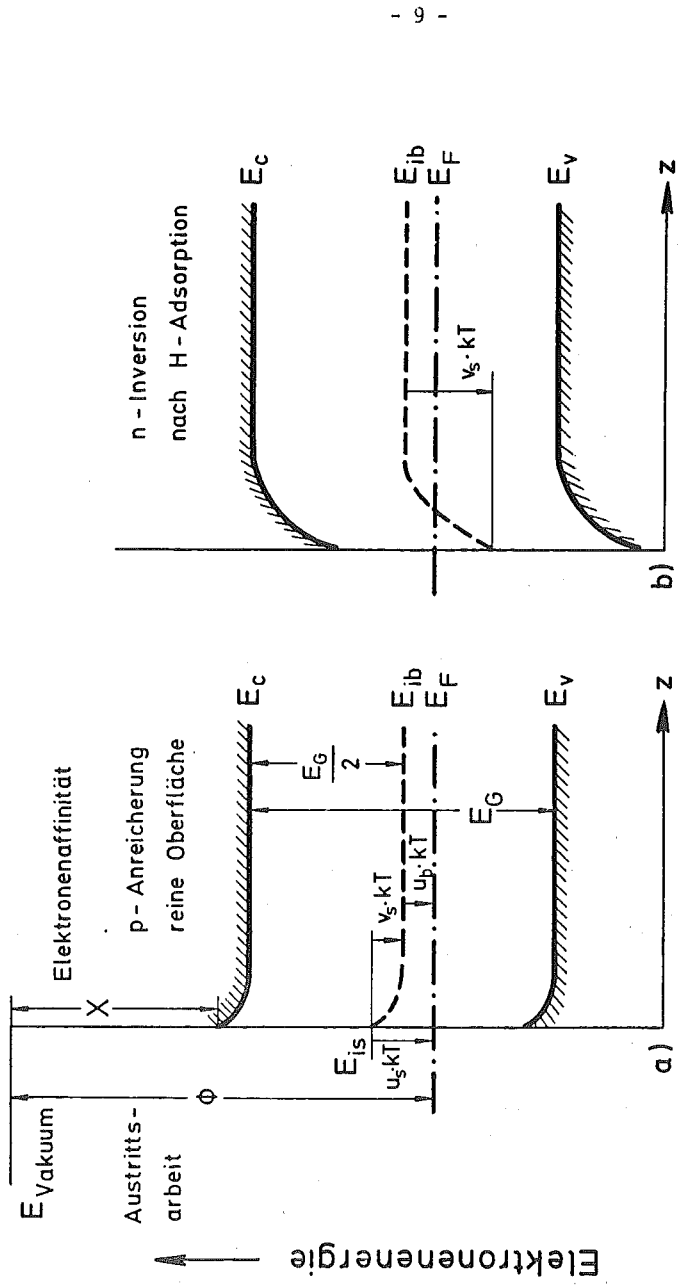
Eine Raumladungsschicht, d.h. eine Bandverbiegung tritt z.B. auf, wenn sich geladene Oberflächenzustände ausbilden aufgrund des Abschneidens des periodischen Potentials oder verursacht durch Fremdatome. Der Leitwert g eines Kristalls setzt sich zusammen aus den parallel geschalteten Anteilen des Volumens g_b und der Oberfläche g_s (Raumladungsschicht):

$$g = g_b + g_s \quad (2.2.3)$$

Die Oberflächenleitfähigkeitsänderung vor und nach Adsorption d ($\Delta\sigma$) ergibt sich bei konstant gehaltenem Volumenleitwert g_b durch Differenzenbildung der Gesamtleitwerte vor und nach Adsorption unter Berücksichtigung der Größe der gemessenen Oberfläche zu

$$d\Delta\sigma = g_s \cdot l/b \quad (2.2.4)$$

(l , b = Länge, Breite der Probe)



Abstand von der Oberfläche z

Bild 1: Energieschema der Halbleiteroberfläche eines p-dotierten Einkristalls
 a) reine Oberfläche, b) wasserstoffbedeckte Oberfläche

Die absolute Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$ ergibt sich mit den Flächendichten ΔN und Δp der Überschubladungsträger zu

$$\Delta\sigma = q (\mu_n \Delta N + \mu_p \Delta P) \quad (2.2.5)$$

Hierbei kann bei den Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten μ_n und μ_p für kleine Raumladungen der Unterschied zu den Volumenebeweglichkeiten vernachlässigt werden (1,2,27).

Die Überschubkonzentrationen

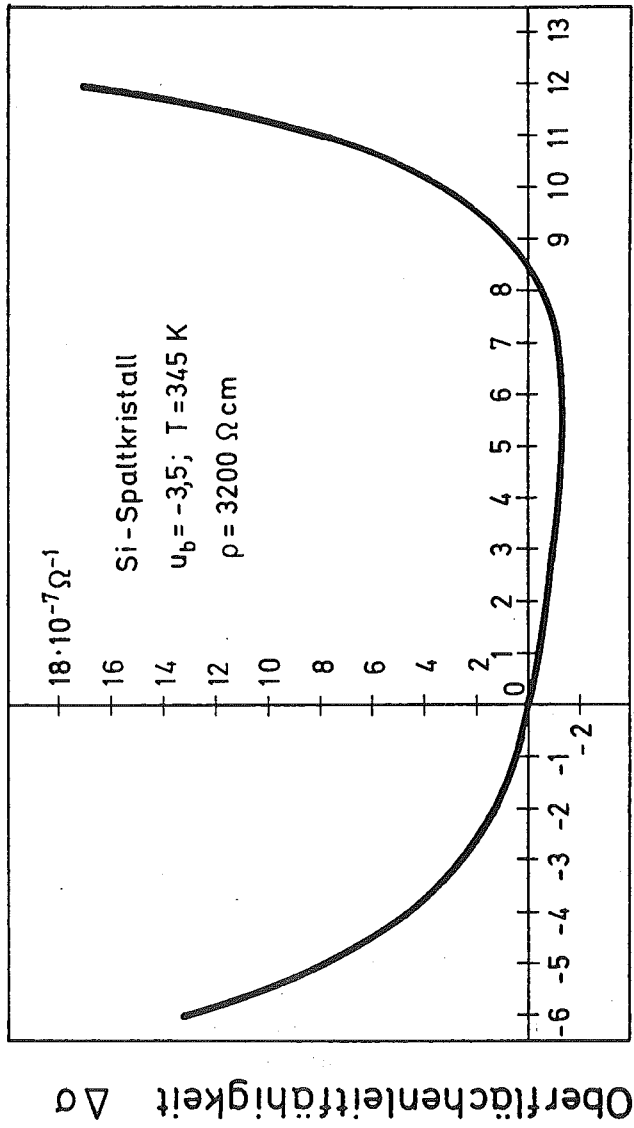
$$\Delta N = \int_0^{\infty} (n(z) - n_b) dz \quad \text{und} \quad (2.2.6)$$

$$\Delta P = \int_0^{\infty} (p(z) - p_b) dz \quad (2.2.7)$$

(n , p = Elektronen, Löcherkonzentrationen, z = Abstand von der Oberfläche)

erhält man durch Integration der Poisson-Gleichung. Da diese Integrationen häufig nur numerisch zu lösen sind, muß man auf die Tabellen bei Many et al. (1) und Frankl (2) zurückgreifen, die auf Berechnungen von Frankl selbst und Kingston und Neustadter (28) beruhen. Bei bekannter Lage des Fermi-niveaus im Volumen u_b läßt sich dann die Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$ als Funktion der Bandverbiegung v_s angeben.

Für die im Folgenden diskutierten experimentellen Daten ist die Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma = f(v_s)$ in Bild 2 dargestellt. Ausgehend von p-Volumendotierung handelt es sich links vom Koordinaten-Nullpunkt um eine p-Anreicherungsrandschicht. Der Nullpunkt selbst bedeutet Flachbandsituation. Das Minimum wird benutzt zur Absolutbestimmung der Oberflächenleitfähigkeit und damit der Bandverbiegung, wenn die Oberflächenleitfähigkeit als Funktion der Zahl adsorbierter Teilchen oder der influenzierten Ladung ebenfalls ein Minimum aufweist und der Leitungstyp in der Randschicht sich geändert hat.



Bandverbiegung $v_s = (E_{ib} - E_{is}) / kT$

Bild 2: Theoretische Oberflächenleitfähigkeitskurve als Funktion der Bandverbiegung bei p-leitendem Silizium

Zwischen den beiden Nullstellen liegt p-Verarmung vor und rechts von der zweiten Nullstelle finden wir n-Inversion. Mit Hilfe eines Feldeffekt-Experiments läßt sich der Leitungscharakter ermitteln, der links vom Minimum p-Typ und rechts n-Typ ergibt.

Zeigt die Oberflächenleitfähigkeit als Funktion einer Gasbedeckung dagegen ein Minimum, ohne daß der Leitungscharakter sich ändert, so bewegt man sich in Bild 2 nur auf einer Seite in Richtung $v_s = 0$ und wieder zurück, ohne das Minimum in Bild 2 erreicht haben zu müssen.

Die Lage des Fermi-niveaus im Volumen u_b wurde durch Vergleich der errechneten Leitfähigkeit σ mit der gemessenen σ_{exp} ermittelt. Die Leitfähigkeit ist

$$\sigma = q (\mu_p p_b + \mu_n u_b) . \quad (2.2.8)$$

Da $(E_c - E_F) \gg kT$ und $(E_F - E_v) \gg kT$ ist, gilt

$$n_b = N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} \quad \text{und} \quad (2.2.9)$$

$$p_b = N_v e^{-(E_F - E_v)/kT} \quad (2.2.10)$$

(N_c , N_v = effektive Zustandsdichten des Leitungs-, Valenzbandes)

Mit (2.2.1), (2.2.9), (2.2.10) und dem Bandabstand E_g wird aus (2.2.8)

$$\sigma = q [\mu_p N_v \exp(-E_g/2kT - u_b) + \mu_n N_c \exp(-E_g/2kT + u_b)] \quad (2.2.11)$$

Dabei wird die Differenz zwischen Bandmitte und E_i vernachlässigt. Mit einem Rechenprogramm von Kuhlmann (29), in dem n_b , p_b und u_b für einen bestimmten spezifischen Widerstand als Funktion der Temperatur berechnet wurde, war es leicht, σ anzugeben und mit der gemessenen Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{exp}} = g_b \cdot \frac{1}{Q} \quad (2.2.12)$$

(l , Q = Länge, Querschnittsfläche der Probe) zu vergleichen.

Das u_b der benutzten Meßtemperatur wurde für die Berechnung der Oberflächenleitfähigkeit verwandt.

2.3 Feldeffektbeweglichkeit

Die Feldeffektbeweglichkeitsmessung ist eine wichtige Meßmethode zur Untersuchung von Halbleiteroberflächen, insbesondere in Verbindung mit der Oberflächenleitfähigkeitsmessung (s. oben). Hierbei wird eine bekannte Ladungsdichte auf der Halbleiteroberfläche influenziert und die damit bewirkte Änderung der Oberflächenleitfähigkeit G_l . (2.2.5) gemessen.)+

Die Feldeffektbeweglichkeit μ_{Fe} ist demnach definiert als

$$\mu_{Fe} = - \frac{d(\Delta\sigma)}{dQ_{in}} \quad (2.3.1)$$

Sie gibt nicht nur den Leitungstyp der Oberfläche an, sondern liefert zudem noch Information über die Dichte der Oberflächenzustände (1,2,4, 5, 39).

Ohne Oberflächenzustände würde die influenzierte Ladungsdichte

$$dQ_{in} = dQ_{sc} = e [d(\Delta P - \Delta N)] \quad (2.3.2)$$

voll zur Änderung der Oberflächenleitfähigkeit beitragen und würde bei Überwiegen einer Trägersorte in der Raumladungsschicht deren Oberflächenbeweglichkeit angeben. Da i.A. Oberflächenzustände nicht auszuschließen sind, verteilt sich die influenzierte Ladung auf Raumladungsschicht Q_{sc} und Oberflächenzustände Q_{ss} .

$$dQ_{in} = dQ_{sc} + dQ_{ss} \quad (2.3.3)$$

Bei hoher Oberflächenzustandsdichte Q_{ss} aber ist die Feldeffektbeweglichkeit um Größenordnungen kleiner als die Volumenbeweglichkeit, d.h. die influenzierte Ladungsdichte ist zum größten Teil in Oberflächenzuständen gebunden, so daß wir mit

$$\frac{dQ_{sc}}{dQ_{in}} \ll 1$$

)+ ausführlich beschrieben bei Heiland (5), Seite 141

die Gl. (2.3.3) vereinfachen können zu

$$dQ_{in} = dQ_{ss} \quad (2.3.4)$$

Da die effektive Zustandsdichte S_E (Zustände/cm² eV) in der Nähe des Ferminiveaus konstant ist, kann man für eine kleine durch Feldeffekt hervorgerufene Bandverbiegung dv_s schreiben:

$$dQ_{ss} = q S_E dv_s \quad (2.3.5)$$

Mit (2.3.1), (2.3.4), (2.3.5) und

$$\mu = - \frac{d\Delta\sigma}{dQ_{in}} = - \frac{d\Delta\sigma}{dv_s} \cdot \frac{dv_s}{dQ_{in}} \quad (2.3.6)$$

erhält man für die Dichte der Oberflächenzustände

$$S_E = \frac{1}{q\mu_{Fe}} \cdot \frac{d\Delta\sigma}{dv_s} \quad (2.3.7)$$

wobei $\frac{d\Delta\sigma}{dv_s}$ die Steigung der Kurve in Bild 2 an der Stelle v_s darstellt.

2.4 LEED

Unter Benutzung der rein geometrischen LEED-Theorie lassen sich u.a. aus dem Auftreten von Überstruktur-Reflexen Informationen über den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Adsorbat gewinnen. Aufbauend auf die kinematische Näherung der LEED-Theorie sind aber auch weitergehende Aussagen möglich, wenn man die Form und Größe der Reflexe verwendet (30-32).

So verändern Oberflächendefekte, wie atomare Stufen, Inseln und Facetten die Reflexform und -breite in Abhängigkeit von der Wellenlänge in charakteristischer Weise.

Regelmäßige monotone Stufenfolgen in atomarer Größenordnung liefern scharfe und aufgespaltene Reflexe bei den sogenannten hierfür charakteristischen Spannungen (30), während atomare Stufen statistisch verteilt in Länge und Richtung zu scharfen bzw. diffus verbreiterten Reflexen führen, aus deren Halbwertsbreite dann der Rauigkeitsgrad in Form der Kantenatomdichte bestimmt werden kann. Atomare Inseln einer Größe wiederum liefern scharfe Ringe um die Reflexe (32-34). Diese Erscheinungsformen sind schematisch in Bild 3 zusammengestellt, wo sowohl das reziproke Gitter als auch das reale Gitter im Schnitt gezeichnet ist.

Die charakteristischen Spannungen für den (00)-Reflex errechnen sich nach

$$V = \frac{M s^2}{4d^2 \cos^2 \theta} \quad (2.4.1)$$

mit

$$M = \frac{h^2}{2em} = 150 \text{ VA}^2 = 1,5 \times 10^{-18} \text{ Vm}^2$$

Für d ist die Stufenhöhe und für θ der Einfallswinkel des Elektronenstrahls einzusetzen. s ist ein Laufindex, der ganz- und halbzahlige Werte ≥ 0 annehmen kann. Ist s ganzzahlig, so tritt in-Phase-Streuung zwischen benachbarten Stufen auf, die zu einem scharfen, einfachen Reflex führt. Nimmt s dagegen einen halbzahligen Wert an, so liefert die Gegenphase-Streuung aufgespaltene bzw. unscharfe Reflexe oder Ringe. Eine ausführliche Diskussion ist bei Henzler (30,32) zu finden.

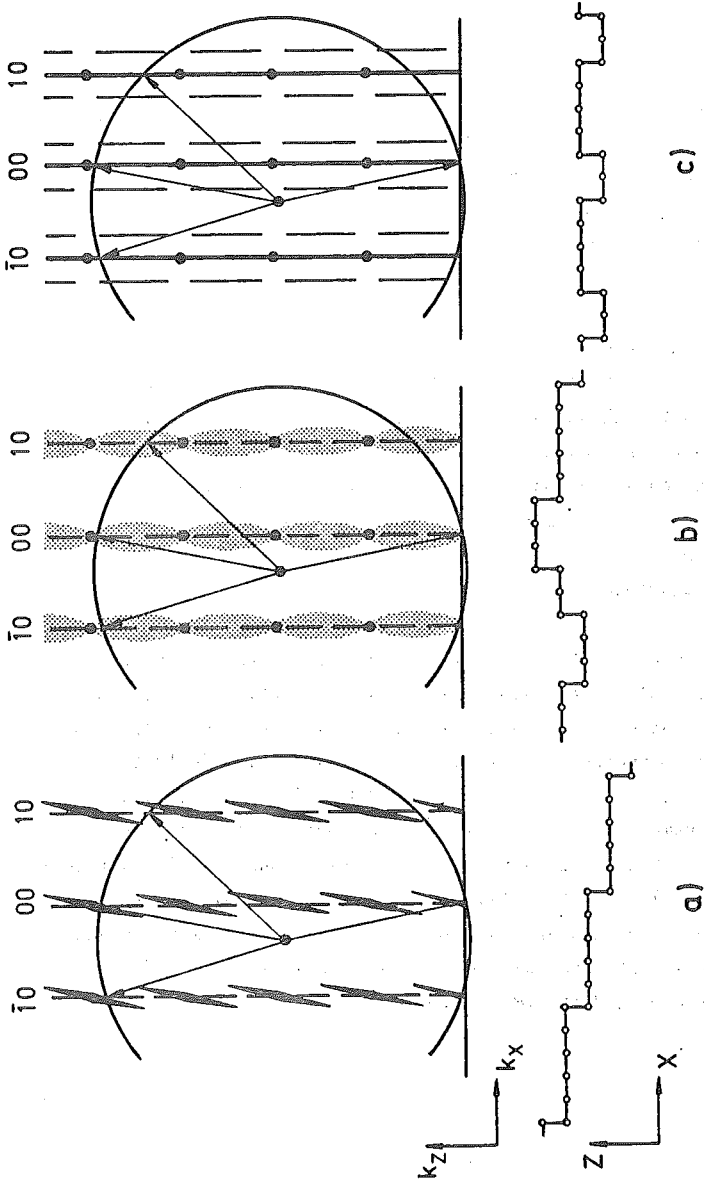


Bild 3: Oben: Schnitt durch die Ewald-Konstruktion und das reziproke Gitter
Unten: Schnitt durch die Oberfläche eines realen Gitters

- a) regelmäßige Stufen,
- b) statistisch verteilte Stufen,
- c) Inseln

3. Experimentelle Grundlagen

3.1 Vakuumapparatur

Die Experimente wurden in einer kommerziellen Edelstahlapparatur vom Typ Uni 5 P der Firm Riber durchgeführt. Der Meßraum mit einem Durchmesser von 0,30 m wird durch ein Plattenventil von der Ionengetter-Pumpe getrennt. Sie hat ein nominelles Saugvermögen von $0,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und wird von einer integrierten Titan-Sublimationspumpe unterstützt.

Nach dem Probenwechsel, bei dem in der Regel der Pumpraum nicht belüftet wird, erzeugt eine Turbomolekularpumpe mit Vorvakuumpumpe im Meßraum ein Vorvakuum von einigen 10^{-5} mbar, bis das Plattenventil geöffnet wird. Nach Ausheizen der Apparatur bis 230°C über 10 h wird ein Endvakuum von $< 2 \times 10^{-10}$ mbar erreicht, das im wesentlichen vom Wasserstoffpartialdruck bestimmt wird. Die Druckmessung wurde mit einem geeichten (s. u.) Ionensationsmanometer vorgenommen.

In Bild 4 ist ein Schnitt durch die Meßebene zu sehen. Der Kristall ist 0,05 m außerhalb der Manipulator-Achse montiert, um ihn vor die einzelnen Meßstationen schwenken zu können. Die für meine Messungen notwendigen Komponenten sind die Spaltzange (35), eine Austritts-arbeitskanone, ein Massenspektrometer, LEED-Optik, eine Millitorr-Röhre zur Druckmessung im Bereich 10^{-6} mbar bei 1 mbar, eine geeichte Bayard-Alpert-Röhre und eine geeichte Extraktor-Röhre als Ionisationsmanometer, eine 1 Liter-Glasflasche mit H_2 , die über ein Dosier-Ventil von Varian an die Apparatur angeflanscht ist, ein Wolfram-Glühdraht zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff und schließlich eine Feid-elektrode für die Feideffektmessungen.

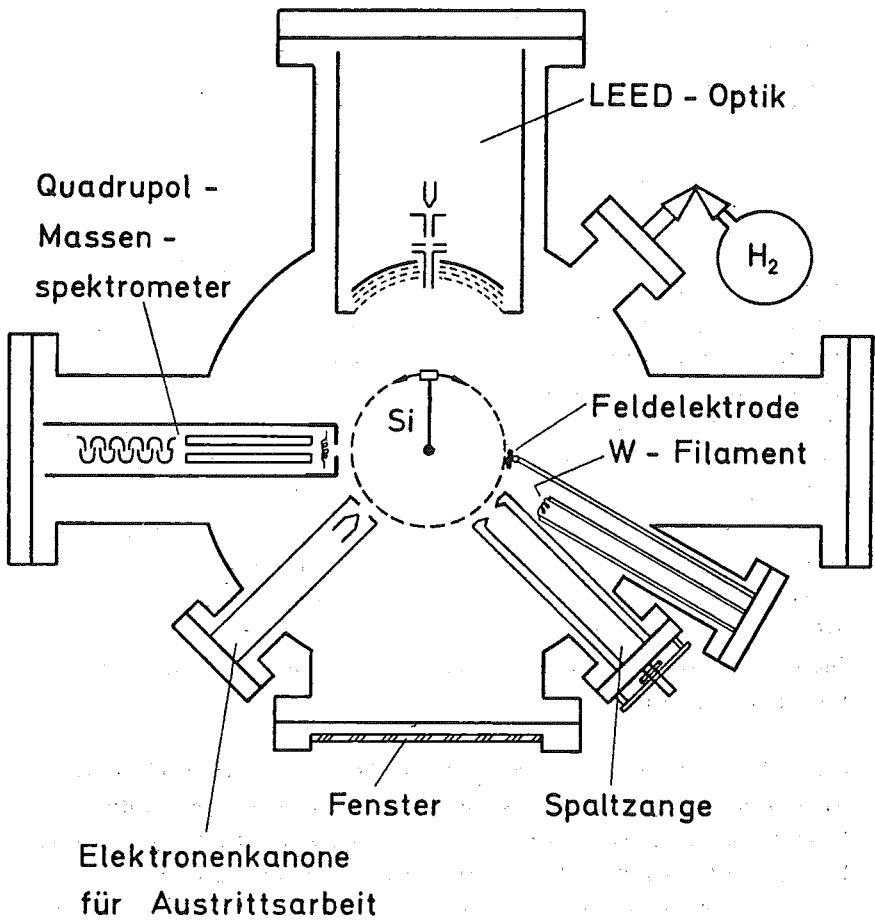


Bild 4: Schnitt durch die Meßebene des verwendeten UHV-Systems

3.2 Digitale Meßwerterfassung bei der TDS

Die unmittelbare Steuerung des Meßablaufs und die Aufnahme der Daten übernahm der Tischrechner TEK 31. Das Schaltschema ist in Bild 5 gezeigt.

Über das Interface TEK 152 waren angeschlossen ein Digital-Analog-Wandler von 0 bis 10 V und 1 mV Auflösung, der zur Einstellung verschiedener Massen am Quadrupol-Massenspektrometer QM 301 von Balzers diente. Weiterhin ein Analog-Digitalwandler, der das Signal des Quadrupols und später des Ionisationsmanometers aufnahm im Bereich von 0 bis ± 14 Volt und 10 mV Auflösung bzw. nach Vorschalten eines Verstärkers von 0 bis $\pm 1,4$ V mit 1 mV Auflösung.

Ein zweiter gleichwertiger Analog-Digitalwandler, bei dem der Überlauf unterdrückt war, wurde zur Messung der Thermospannung benutzt. Simultan mit der Triggerung der A-D-Wandler wurde die Zeit aus einer hierfür gebauten Quarz-Uhr vom Rechner übernommen mit einer Auflösung von 0,1 sec, so daß das Massensignal, die Temperatur und die Zeit nicht nacheinander, sondern gleichzeitig gemessen werden konnten und damit eine genaue Zuordnung des Signals zur Zeit bzw. Temperatur möglich war. Über mehrere Triggerleitungen wurde die Quarz-Uhr und der Sweep gestartet. Für die Meßgeschwindigkeit waren im wesentlichen die A-D-Wandler und die Zeitkonstante des Elektrometersverstärkers am Quadrupol zeitbestimmend. Im günstigen Fall konnte mit 10 Messungen pro Sekunde gerechnet werden.

Als sich herausstellt, daß der Datenspeicher des TEK 31 zu klein war, wurde über ein selbst gebautes Interface eine Datenleitung zu dem Rechner PDP 11 gezogen, so daß der TEK 31 weiterhin die Meßwertaufnahme besorgte und die PDP 11 die Abspeicherung der Daten übernahm. Das hierzu nötige Macro-Programm der PDP 11 wurde mir freundlicherweise von Herrn Klimesch zur Verfügung gestellt (36).

Um die bei kleinen Adsorbatmengen verrauschten Signale des Massenspektrometers zu glätten, ist eine Filterung nötig.

Um die Zeitkonstante bei der Datenaufnahme nicht zu erhöhen, bietet sich eine digitale Filterung der bereits gespeicherten Daten an.

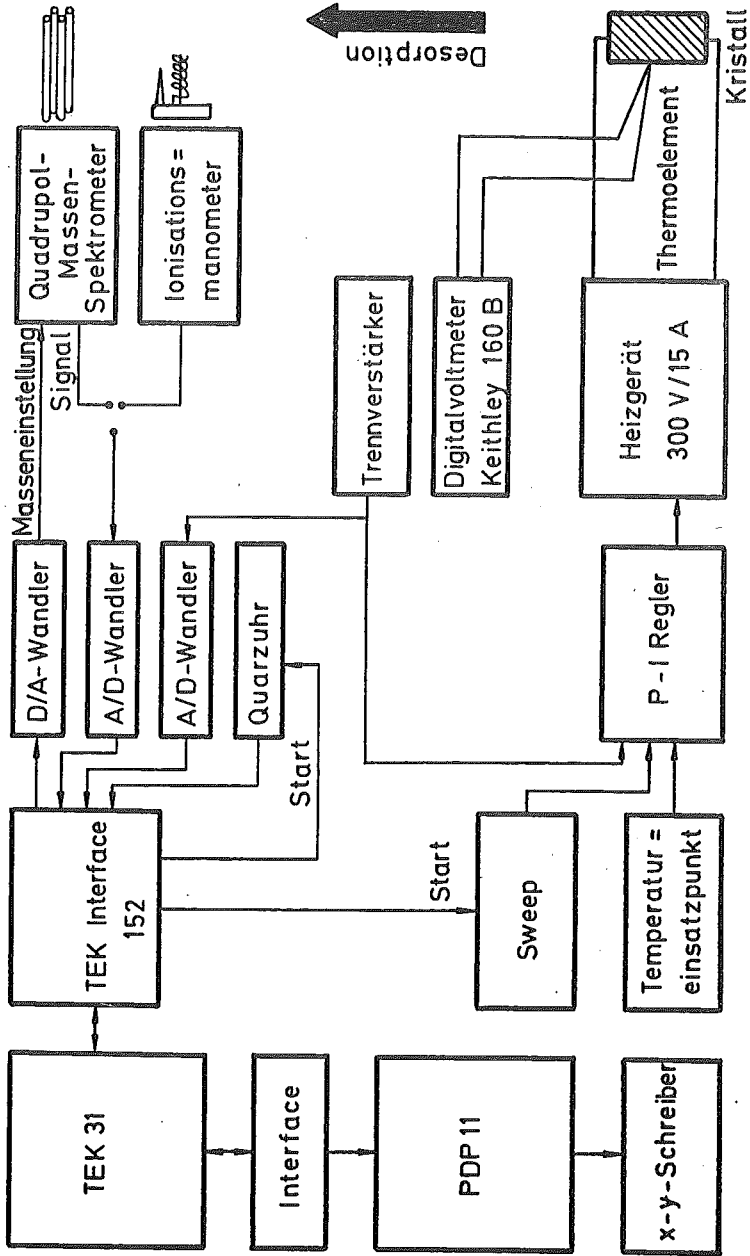


Bild 5: Schaltschema für Thermische Desorption

Darunter versteht man die digitale Ausführung der Faltung der zu glättenden Kurve $k(x)$ mit der Filterfunktion $f(x)$, die die geglättete Kurve $g(x)$ ergibt.

$$g(x) = k(x) * f(x) \quad (3.2.1)$$

$$g(x) = \int k(x') \cdot f(x-x') dx' \quad (3.2.1a)$$

Führt man die Fourier-Transformation aus, so erhält man (37)

$$\begin{aligned} G(s) &= \int g(x) \exp(2\pi isx) dx \\ &= \iint k(x') f(x-x') \exp(2\pi isx) dx' dx \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

mit $x-x' = X$ bzw. $x' = X'$ folgt

$$\begin{aligned} G(s) &= \iint k(X') f(X) \exp[2\pi is(X+X')] dXdX' \\ &= \int k(X') \exp(2\pi isX') dX' \int f(X) \exp(2\pi isX) dX \\ &= K(s) \cdot F(s) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

d.h. die Fourier-Transformation einer Faltung ist das Produkt der Fourier-Transformierten.

Das Filtern kann also beschrieben werden über eine Zerlegung der Meßkurve in ein Fourier-Spektrum und Multiplikation mit einer Fourier-transformierten Filterfunktion $F(s)$, die im einfachsten Fall bei einer niedrigen Frequenz abschneidet. Das kommt einem Unterdrücken von höheren Frequenzen in der Meßkurve gleich und bewirkt eine mehr oder weniger starke Glättung.

So erhält man z.B. mit der Filterfunktion

$$f(x) = \exp(-\gamma|x|) \quad (3.2.4)$$

im Fourier-Raum die Cauchy-Funktion (37)

$$F(s) = \frac{2\gamma}{\gamma^2 + (2\pi s)^2} \quad (3.2.5)$$

Hohe Frequenzen s werden durch das entsprechend kleine $F(s)$ mit der Filterung unterdrückt.

Liegen die Meßwerte der Funktion $k(x)$ nur für die Werte $x = x_n \equiv x_0 + n\Delta x$ mit $n=0,1,2,\dots$ vor, so muß die Filterfunktion $f(x)$ nur für die Werte $x = x_i \equiv i\Delta x$ mit $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ angegeben werden. Die geglättete Kurve $g(x)$ ergibt sich dann zu

$$g(x_n) = \sum_{i=-m}^{+m} k(x_{n+i}) f(x_i) \quad (3.3.6)$$

mit der Normierung $\sum_i f(x_i) = 1$. (3.3.6a)

Jede Filterfunktion verursacht durch das Abschwächen oder Unterdrücken von hohen Frequenzen in der zu glättenden Kurve ein Abflachen von Maxima und Anheben von Minima. Bei der Auswertung von Halbwertsbreiten gefilterter Kurven begeht man daher einen merkbaren Fehler, wenn z.B. der Parameter γ in Gl. (3.3.4) zu klein gewählt wird.

3.3 Lineare Aufheizung

Für die TDS-Messungen ist es notwendig, die Kristall-Temperatur proportional zur Zeit zu erhöhen (s. Kap. 2.1). Der Halbleiter weist bei Raumtemperatur (300 K) einen relativ hohen Widerstand auf je nach Dotierung und geometrischer Größe von typisch $90 \text{ K}\Omega$ bei $\rho = 3000 \text{ }\Omega\text{cm}$ bis $600 \text{ }\Omega$ bei $\rho = 20 \text{ }\Omega\text{cm}$ für Silizium-Proben mit den Abmessungen $12 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$. Zudem kommt noch der Kontakt-Halbleiter-Übergangswiderstand hinzu, der Werte bis zu $10 \text{ M}\Omega$ annehmen kann.

Da bei hohen Temperaturen alle Si-Kristalle sich im Eigenleitungs-bereich befinden, spielt die Dotierung keine Rolle. Der Widerstand einer Si-Probe bei 1000°C beträgt demnach $0,3 \text{ }\Omega$.

Um bei der Heizung der Si-Proben durch direkten Stromdurchgang den verschiedenen Probenwiderständen, in Abhängigkeit von der Temperatur gerecht zu werden, ist ein Netzgerät notwendig, das bei niedriger Proben-temperatur eine hohe Spannung und geringen Strom, bei höheren Temperaturen aber einen großen Strom bei relativ geringer Spannung liefert (Bild 6).

Dieses Problem wurde durch Neukonstruktion eines stromgeregelten programmierbaren Netzgerätes gelöst, dessen elektrische Leistung nicht sehr hoch zu sein braucht, da die hohe Spannung und der hohe Strom niemals gleichzeitig gebraucht werden. Die Lösung des Problems besteht darin, zwei getrennte Netzteile zusammenzuschalten, eines für hohe Spannungen ($300 \text{ V}/1\text{A}$) und eins für hohe Ströme ($15 \text{ A}/30\text{V}$).

Die Kopplung erfolgt zum Schutz für die Hochspannungsleistungstransistoren, von denen mehrere parallel geschaltet sind über einen Längswiderstand R_1 von ca. $150 \text{ }\Omega$ im Hochspannungsteil und einen Lastwiderstand R_2 von ca. $2 \text{ }\Omega$ im Hochstromteil.

Bei niedrigen Kristalltemperaturen liegt die gesamte Hochspannung am Kristall. Mit steigender Kristalltemperatur, also wachsendem Strombedarf, fällt immer mehr Spannung aus Widerstand R_1 ab, während der Strom in zunehmendem Maße von dem zweiten Netzteil geliefert wird. Eine Spannungsregelung scheidet von vornherein aus, da der Probenwiderstand mit wachsender Temperatur abnimmt. Deshalb wurde eine Stromregelung vorgesehen.

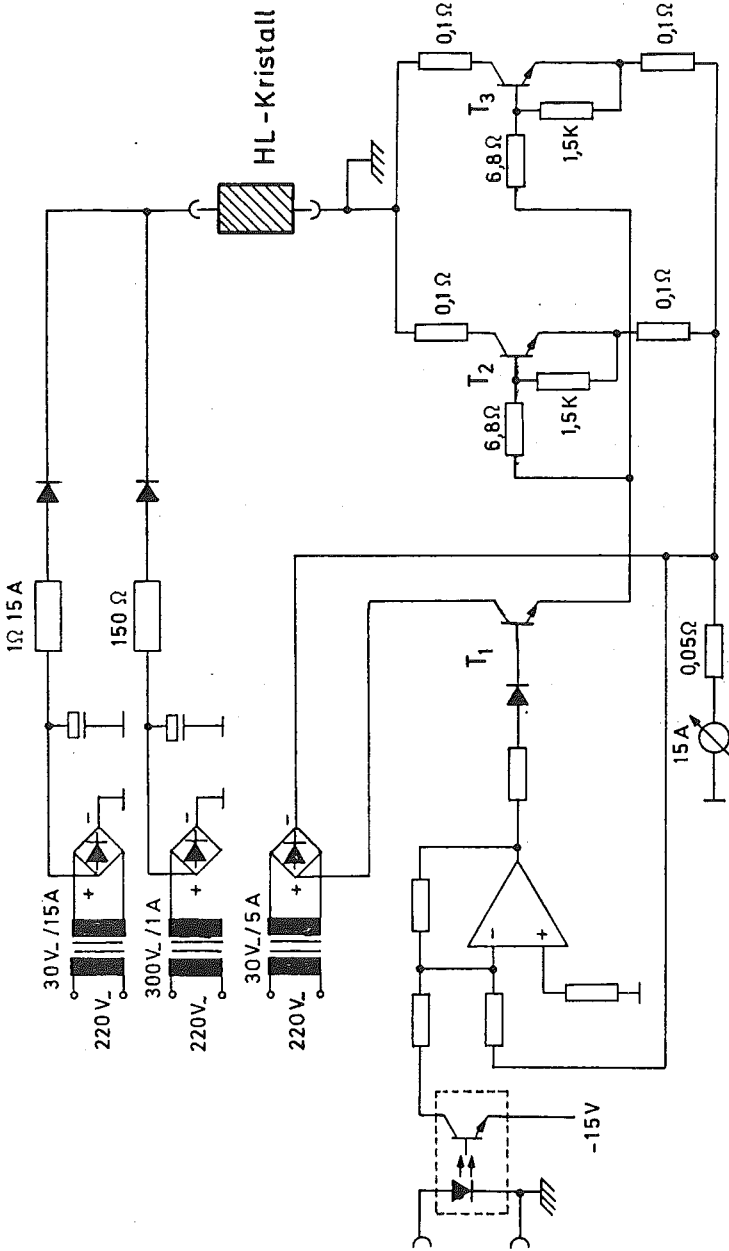


Bild 6: Kristallheizung für Halbleiter

Damit der Kristall einseitig geerdet werden konnte, ist die interne Masse floatend ausgelegt. Das erfordert für die externe Ansteuerung der Stromregelung einen Optokoppler.

Die Regelung der Kristall-Temperatur erfolgte mit einem P-I-Regler, der in Bild 7 zu sehen ist. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines NiCr-Ni-Thermomelements. Es ist direkt am Kristall angebracht und kann potentialmäßig auf bis zu 200 V hochliegen. Die Thermospannung wird von einem Digitalvoltmeter verstärkt und gelangt über einen Trennverstärker auf den Ist-Eingang des PI-Reglers. Die Soll-Temperatur wird von einem Sweep geliefert, der immer bei 0 V beginnt. Um den Einsatzpunkt des Temperatursweeps variieren zu können, wurde zur Sweep-Spannung eine konstante Spannung aus dem Knick-Präzisions-Spannungsgeber zur Soll-Spannung dazuaddiert.

Um keine Regelschwingungen zu bekommen, ist es wichtig, den Proportionalteil und den Integralteil des Reglers mittels des Widerstandes R und des Kondensators C für jeden Kristall neu zu ermitteln. Es zeigte sich, daß jeweils nur eine R-C-Kombination geeignet war, ein starkes Überschwingen am Anfang und weiteres Schwingen der Regelung zu vermeiden. Beispiele für die Konstanz der Aufheizrate bei verschiedenen R-C-Kombinationen ist in Bild 8 zu sehen. Der kritische Punkt war, selbst bei geeigneter R-C-Kombination, die thermische Ankopplung des Thermomelements an den Kristall. Dieses Problem wird im nächsten Kapitel behandelt.

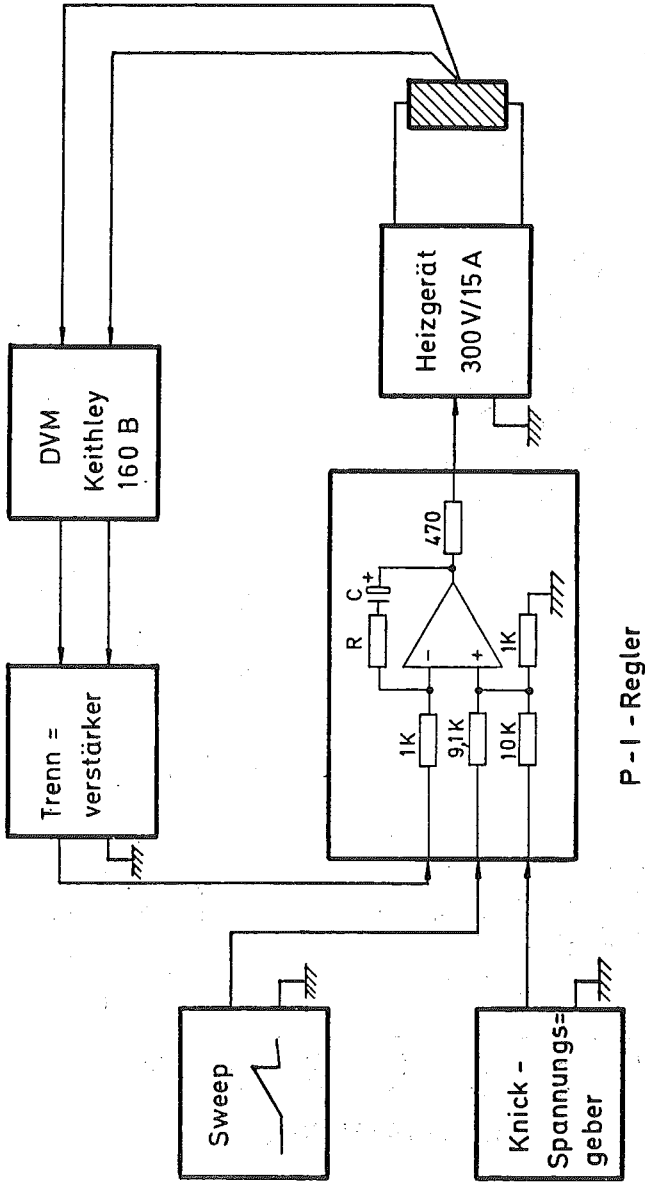


Bild 7: Temperatur - Regelkreis

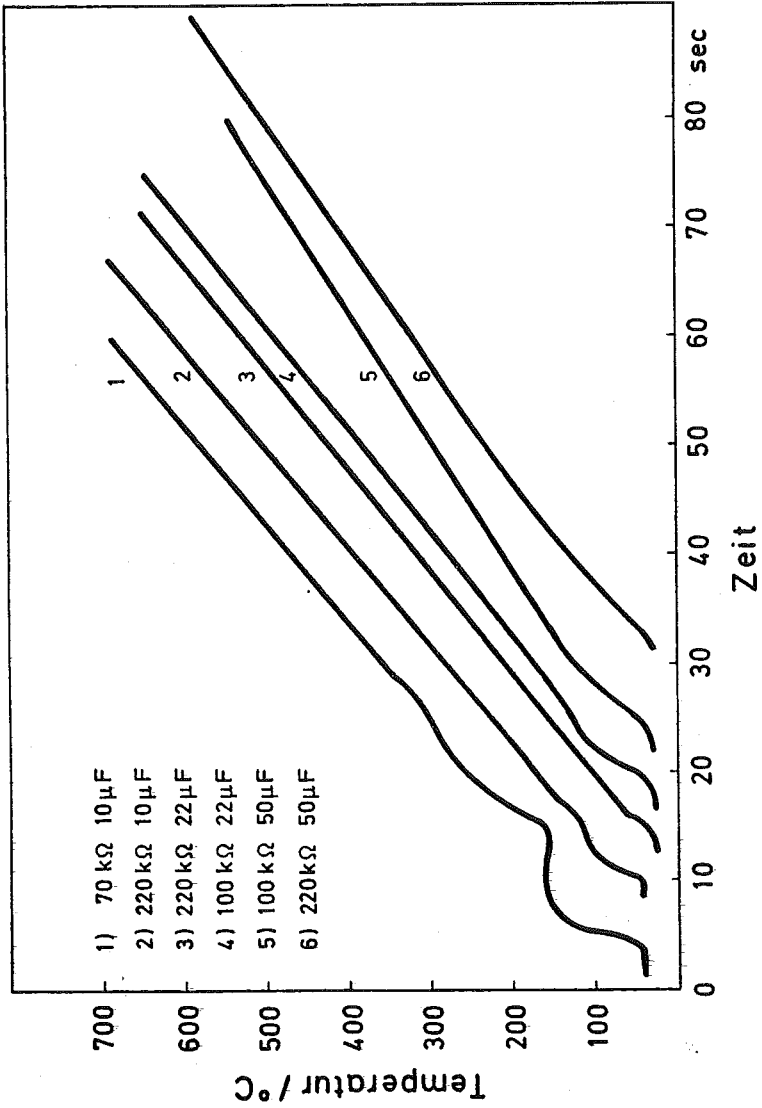


Bild 8: Linearität der Aufheizkurve einer Si-Probe bei verschiedenen R-C-Kombinationen des Reglers

3.4 Oberflächenleitfähigkeitsanordnung

Für die Oberflächenleitfähigkeits- und Feldeffektmessungen ist das Schaltschema in Bild 9 angegeben. Da für diese beiden Messungen der Speicherplatz des Tischrechners TEK 31 ausreicht, wurde der größere Rechner PDP 11 hier nicht eingesetzt. Der TEK 31 besorgte über das Interface Tek 152 die Umschaltung der Reed-Relais im Meßstellenumschalter, ebenso wie das Ansteuern des 5 1/2-stelligen Digitalvoltmeters (DVM), die Aufnahme der am DVM digital anstehenden Daten, sofortige Mittelwertbildung über mehrere Meßwerte und Ausdrucken des Mittelwertes. Der Einsatz des Rechners für die Oberflächenleitfähigkeitsmessung ist aus folgendem Grund von besonderer Bedeutung:

Um die Oberflächenleitwärtsänderung $d\Delta\sigma$ zu erhalten, muß der Volumenleitwert g_b subtrahiert werden. Das ist aber nur möglich, wenn g_b hinreichend konstant ist. Deshalb ist wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Halbleiters die Temperatur äußerst konstant zu halten über den gesamten Meßzeitraum bis auf $\Delta T = \pm 0,02$ K (18) oder die von der Dotierung abhängige Temperatur des Leitfähigkeitsminimums zwischen Eigenleitung und Störstellenleitung einzustellen oder zu durchfahren.

Bei dem hochohmigen Material $\rho > 2000 \Omega\text{cm}$, das hier verwandt wurde, liegt das Minimum der Leitfähigkeit, das sich im Störstellenerschöpfungsbereich durch die Temperaturabhängigkeit der Volumenbeweglichkeit ergibt, nur einige zehn Kelvin oberhalb der Raum-Temperatur. Da dieses Leitfähigkeitsminimum sich nicht ändert, wenn nicht neue Störstellen durch zu hohe Temperaturen eingebaut werden, was in unserem Fall voll ausgeschlossen werden kann, wurde dieses Minimum als äußerst konstanter Volumenwert g_b benutzt.

Die Messung der Oberflächenleitfähigkeit läuft wie folgt ab:

Nach Öffnen aller Reed-Relais-Schalter S_1 bis S_4 wurde mittels eines hier nicht extra eingezeichneten Kristallheizgerätes (siehe Kap. 3.3) die Probe auf ca. 75°C geheizt, das Kristallheizgerät abgeschaltet und bei ständig sinkender Temperatur die Leitfähigkeit und die Temperatur der Probe gemessen.

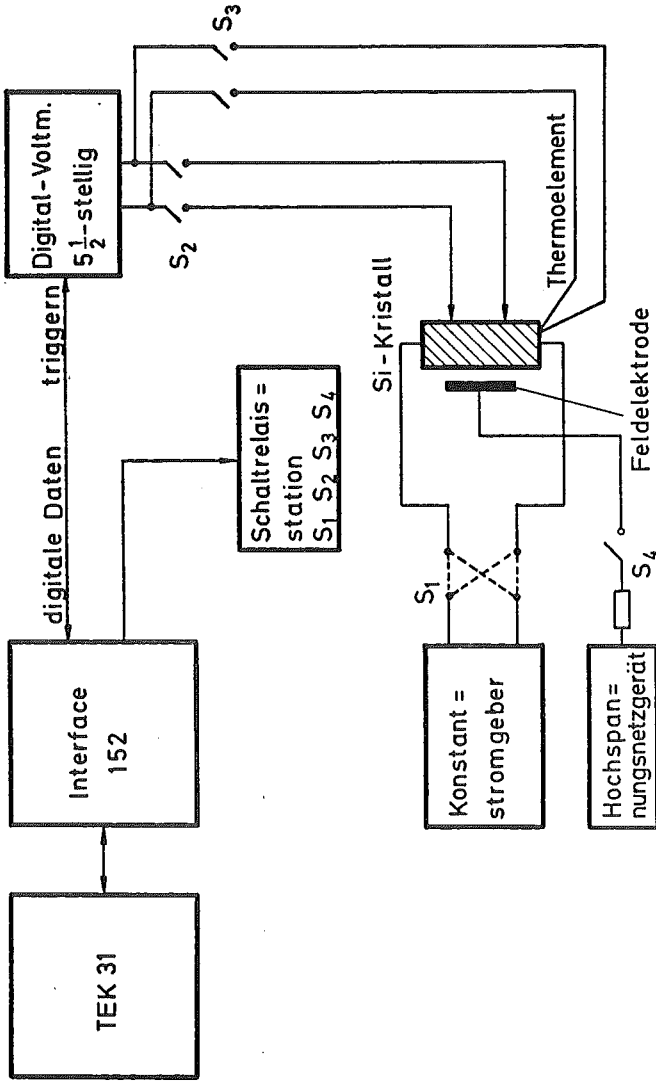


Bild 9: Schaltschema für Leitfähigkeits- und Feldeffektmessungen

Eine derartige ständige Meßfolge bei sinkender Temperatur ist nur mit einem Rechner möglich. Der TEK 31 nahm bei konstantem Strom aus dem Präzisionsstromgeber der Firma Knick zwei Spannungswerte bei einer Strompolung auf, schaltete die Strompolung über S_1 um, nahm zwei weitere Spannungswerte auf, bildete den Mittelwert \bar{U} der vier Werte und druckte laufend das Verhältnis $\sigma = \frac{I}{\bar{U}}$ aus. Damit die Abkühlung nicht zu rasch erfolgte, um eine dichte Wertfolge in der Nähe des Leitfähigkeitsminimums zu haben, wurden die beiden Schenkel der elektrischen Stromzuführungen des Kristalls durch eine indirekte Heizung (Bild 10) auf etwa 40°C bis 50°C je nach Minimumtemperatur konstant gehalten. Das Minimum von $\sigma(T)$ wurde dann "von Hand" aus dem Rechnerausdruck herausgesucht. Der Wert war nach diesem Verfahren auf $\pm 6 \times 10^{-9} \Omega^{-1}$ konstant.

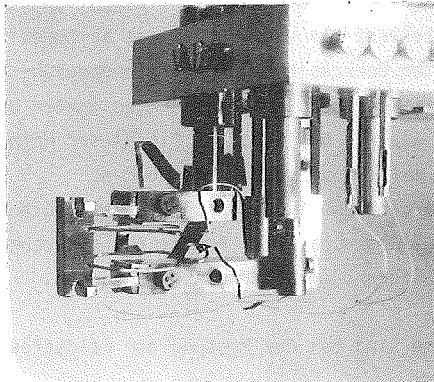


Bild 10: Ungespaltene Si-Probe mit elektrischen Zuführungen für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen

3.5 Feldeffektanordnung

Die Messung der Feldeffektbeweglichkeit wird im folgenden beschrieben.

Die Kristalltemperatur war beliebig und nahezu konstant, eine Temperaturmessung war nicht erforderlich, also S_3 immer offen und S_2 immer geschlossen. Bis auf Kontrollmessungen wurde der Kristallstrom nicht umgepolt. Der TEK 31 schaltete also nur die Hochspannung über ein spezielles Hochspannung-Reed-Relais (38) ein und aus, übernahm nach jedem Schaltvorgang den Spannungsabfall am Kristall über das 5 1/2-stellige Digitalvoltmeter und speicherte den Wert ab. Der Kristallstrom wurde so eingestellt, daß an den Spannungs sonden ca. 1 V anstand und das DVM im 1 V-Bereich betrieben werden konnte. Die in diesem Bereich vorhandene Auflösung von 10 μV reichte nicht aus, um eine Empfindlichkeit von ca. 1 $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ zu erzielen. Deshalb führte der Rechner bis zu 90 Messungen derselben Feldeffektbeweglichkeit aus und bildete den Mittelwert als einmal normales arithmetisches Mittel und zweitens unter Berücksichtigung der Temperatur- und damit der Spannungsdrift durch Zusammenfassen geeigneter Wertepaare. Bei hinreichend kleiner Drift konnte mit dieser Methode die Empfindlichkeit auf $< 1 \mu\text{V}$ gesteigert werden.

Die Messungen wurden jeweils bei positiver als auch bei negativer und bei abgeschalteter Hochspannung durchgeführt, um den Einfluß von Störgrößen ausschalten zu können.

Folgende Probleme sind bei der Messung der Feldeffektbeweglichkeit zu beachten:

Eine unterschiedliche Feldstärke längs der Probe ist nicht zu erwarten, da bei einer angelegten Feldspannung von 500 V bis 1000 V der Spannungsabfall längs der Probe nur 1 V beträgt.

Da wir bei konstantem Kristallstrom Spannungsänderungen am Kristall in der Größenordnung 10^{-6} V messen wollen, müssen

wir die Auf- und Entladungszeit des Kondensators, gebildet aus Kristall und Feldelektrode, abschätzen. Die Kapazität beträgt nach

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3.5.1)$$

A, d, = Fläche, Abstand der Elektroden

C = 0,43 pF bei einem Abstand von 0,5 mm.

In Serie liegt der Widerstand von 100 M Ω , der als Schutzwiderstand bei Berührung von Feldplatte und Kristall die Hochspannung zusammenbrechen läßt und damit Stromgeber und DVM schützt.

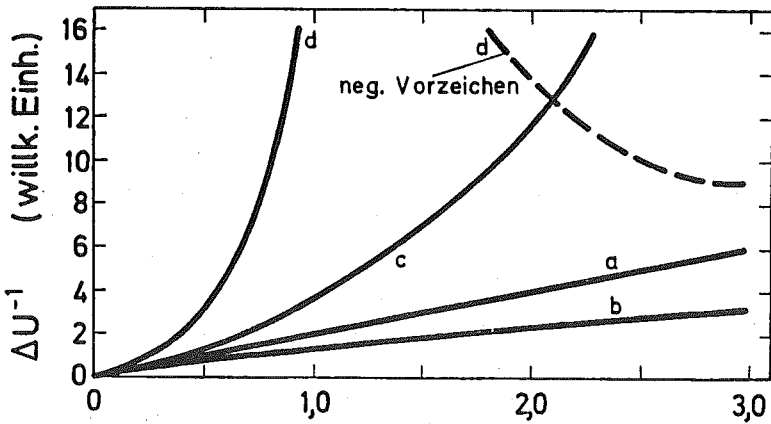
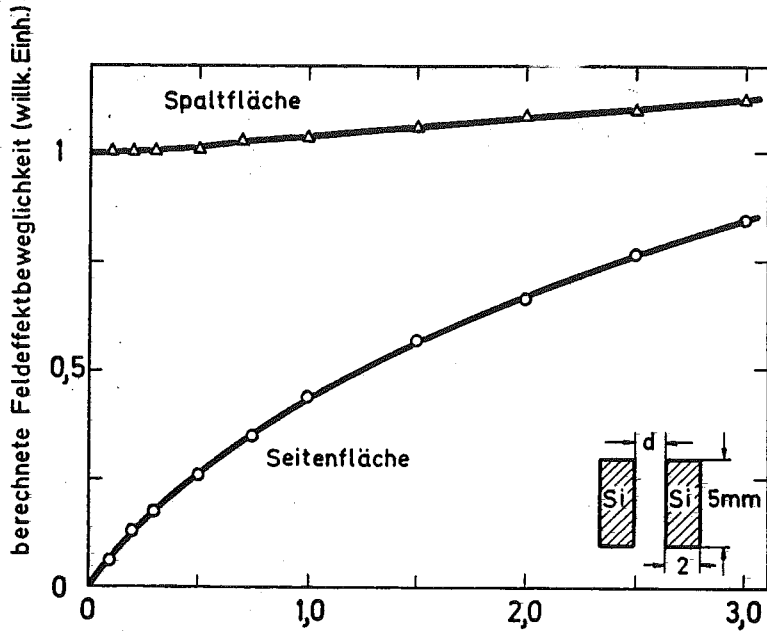
Die sich daraus ergebende Zeitkonstante hat den Wert $\tau = R C \approx 10^{-4}$ s.

Damit wären Umschaltfrequenzen von < 1 KHz möglich.

Um die langsamen Zustände zu erfassen, wurde mit der Spannungsmessung jeweils 1 sec. nach Umschalten der Hochspannung gewartet.

Messungen mit 2 s Abstand ergaben keine Änderung in der Feldeffektbeweglichkeit.

Ein wichtiger Punkt sowohl für die absolute Größe als auch für das Vorzeichen der Feldeffektbeweglichkeit ist der Einfluß der beiden Seiten eines Spaltkristalls auf Grund des "Umgreifens" des elektrischen Feldes. Ist die Zustandsdichte auf den Seitenflächen des Spaltkristalls wesentlich größer als auf der Spaltfläche, so wird über das elektrische Feld keine Bandverbiegungsänderung auf den Seitenflächen erzielt und damit keine Leitfähigkeitsänderung. Die in diesem Fall gemessene Feldeffektbeweglichkeit ist damit ausschließlich der Spaltfläche zuzuordnen. Ist die Zustandsdichte auf der Spaltfläche und den Seitenflächen gleich groß, so muß man den Seiteneinfluß mit berücksichtigen (38,39). Henzler hat diesen Einfluß im elektrolytischen Trog für den Fall der zweiten Spalthälfte als Gegenelektrode ausgemessen (Bild 11 oben) und als Funktion des Abstandes der beiden Spalthälften angegeben.



Abstand der beiden Kristallhälften/mm

Bild 11: Einfluß der Seiten der Proben auf die Feldeffektbeweglichkeit der Spaltfläche μ_{Spalt} bei Variationen des Abstandes von Feldelektrode und Probe

Unten: Schematische Darstellung des Seiteneinflusses;

Oben: von Henzler (38,39) im elektrolytischen Trog ausgemessener Seiteneinfluß;

a) ohne Seiteneinfluß $\mu_{\text{Seite}} = 0$; b) $\mu_{\text{Seite}} = \mu_{\text{Spalt}}$

c) $\mu_{\text{Seite}} = -\mu_{\text{Spalt}}$ d) $\mu_{\text{Seite}} = -2\mu_{\text{Spalt}}$

Ohne Seiteneinfluß errechnet sich die Feldeffektbeweglichkeit aus den experimentellen Daten zu

$$\mu = - \frac{d(\Delta\sigma)}{dQ_{in}} = \frac{d(\sigma - \sigma_B)}{dQ_{in}} \quad (3.5.2)$$

$$= - \frac{(\sigma_{U-} - \sigma_B) - (\sigma_{U+} - \sigma_B)}{dQ_{in}} \quad (3.5.2a)$$

$$\begin{aligned} \mu &= - \frac{(\sigma_{U-} - \sigma_{U+})}{dQ_{in}} \\ &= - \frac{\frac{I}{U - \Delta U} - \frac{I}{U + \Delta U}}{dQ_{in}} \end{aligned} \quad (3.5.2b)$$

Mit $\Delta U^2 \ll U^2$ folgt

$$\begin{aligned} \mu &= - \frac{I}{U} \cdot \frac{2 \Delta U}{U} \cdot \frac{1}{dQ_{in}} \\ &= - \frac{I}{U} \cdot \frac{2 \Delta U}{U} \cdot \frac{1}{\epsilon_0 A 2U_F} \cdot (d + d_0) \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

(I = Strom durch den Kristall, U =Spannung zwischen den Spannungsonden, ΔU = Spannungsänderung durch Anlegen der Feldspannung U_F , A = Fläche des Kondensators Kristall-Feldplatte, d = gemessener Abstand Feldplatte-Kristall, d_0 = Abstandskorrektur aufgrund unebener Kristalloberfläche)

Die doppelte Spannungsänderung $2 \Delta U$ erhält man mit $2 U_F$ durch Umpolen von U_F und Addition von $|\sigma_{U-}|$ und $|\sigma_{U+}|$.

Trägt man $\frac{1}{\Delta U}$ gegen d auf, so erhält man ohne Seiteneinfluß eine Gerade mit der Steigung μ^{-1} . Der Schnittpunkt mit der x-Achse liefert den Abstand d_0 , der in der Größenordnung 0,1 mm liegt, wie in Bild 12 zu sehen ist.

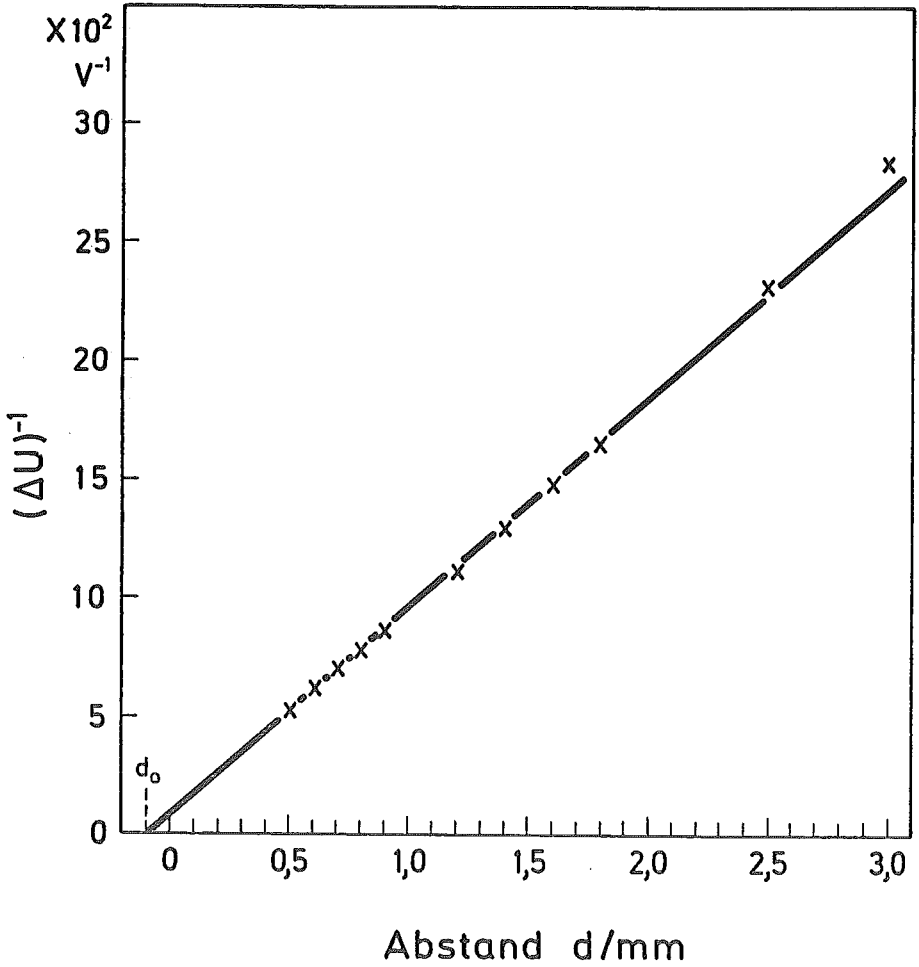


Bild 12: Variation des Abstandes Feldelektrode-Probe zur Ermittlung des wahren Abstandes durch Korrektur mit d_0

Die Abstandsabhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit stellt also einen Test dar für den Seiteneinfluß.

Mir stand aber außer diesem Test, der bei allen Meßwerten durchgeführt wurde, eine direkte Methode zur Verfügung, die Feldeffektbeweglichkeit der Seitenfläche abzuschätzen. Dadurch, daß ich eine separate Feldelektrode benutzte, kann ich die Feldeffektbeweglichkeit direkt auf der Außenfläche ausmessen.

Berücksichtigt man den Seiteneinfluß, so erhält man bei gleichen Vorzeichen für μ_{spalt} und μ_{seite} und $\mu_{\text{spalt}} \geq \mu_{\text{seite}}$ die Kurve b

- in Bild 11 unten - während verschiedene Vorzeichen zu Kurve c
- in Bild 11 unten - führen würde. Der Seiteneinfluß läßt sich vermindern durch Aufdampfen einer Abschirmung auf der Probe (38,39) oder durch hohe Zustandsdichten auf der Außenfläche, unterstützt durch eine verkleinerte Feldelektrode, was in meinem Fall voll ausreichte.

3.6 Probenpräparation für TDS-Messungen

Die TDS-Messungen wurden an niederohmigem ($23 \Omega\text{cm}$) Si-Spaltkristallen durchgeführt mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$. Bei den ersten Messungen desorbierten Teilchen mit Masse 1 (H), Masse 2 (H_2), Masse 29 (Si H), Masse 30 (Si H_2) und Masse 31 (Si H_3). Die Haupt-Desorptionsmenge lag bei Masse 2 (H_2). Das Spektrum von H_2 wies bis zu 7 unterschiedlich starke Desorptionsmaxima T_m auf, angefangen bei $T_m = 175^\circ\text{C}$ bis $T_m = 870^\circ\text{C}$, die aber von Probe zu Probe in der Anzahl unreproduzierbar schwankten.

Erst nachdem die Außenfläche des in CP6(40) geätzten Spaltkristalles durch mehrstündige thermische Oxidation mit einer Oxidschicht der Dicke $0,5 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ versehen war (41), wurde die Anzahl der Desorptionsmaxima und die relative Lage zueinander reproduzierbar. Es zeigte sich aber, daß die Temperatur der Maxima nicht sicher gemessen werden konnte und deshalb von Probe zu Probe und sogar von Desorption zu Desorption schwankte und sich zum Teil um bis zu 200°C nach unten verschob, je nachdem wie gut der thermische Kontakt des Thermoelements zum Kristall war. Eine Lösung dieses Problems wurde dadurch erreicht, daß das Thermoelement mittels Ge auf der Rückseite des Kristalls anlegiert wurde. In Bild 13 ist die dazu nötige Anordnung gezeigt. An den beiden Enden des Kristalls wurde je ein Fenster in die Oxid-Schutzschicht gesandstrahlt, um den elektrischen Kontakt der Stromzuleitung mit dem Kristall zu ermöglichen. In der Mitte des Kristalls (auf der Rückseite) wurde ein weiteres Fenster der Größe $1/2 \text{ mm}^2$ bis $1/4 \text{ mm}^2$ in die Oxid-Schicht gesandstrahlt. Das NiCr-Ni-Thermoelementpaar wurde auf einem Mo-Blech ($0,7 \times 0,7 \text{ mm}^2$) der Dicke $0,2 \text{ mm}$ punktgeschweißt. Diese Mo-Blech wurde mit einer Mo-Feder auf ein kleines Germanium-Stückchen gedrückt, das auf dem Si-Spaltkristall lag. Das Heizgerät aus Bild 6 wurde an die Mo-Feder und an ein Ende des Kristalls angeschlossen. Durch den punktförmigen und damit hochohmigen Kontakt zwischen dem Germanium-Bröckchen und dem Kristall wurde diese Stelle so heiß, daß das Germanium schmolz. Diesen Moment erkennt man durch schlagartiges glühend werden des Mo-Plättchens.

Wie aus dem Phasendiagramm von Ge-Si (42,43) ersichtlich, setzt bei dieser Temperatur Legierungsbildung ein. Diese Temperatur wurde

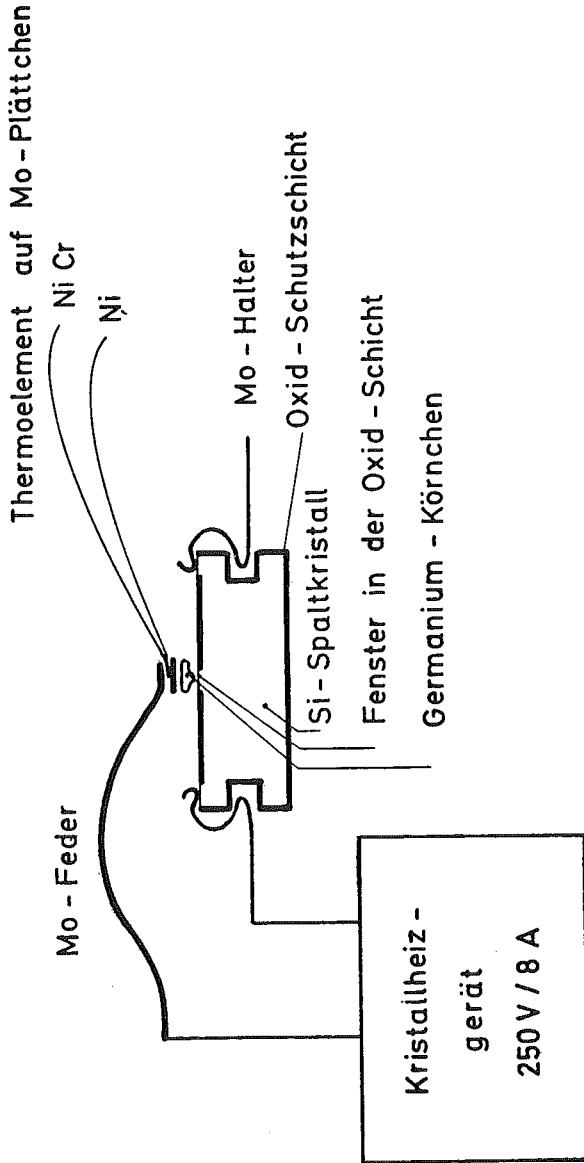


Bild 13: Anordnung zum Anlegieren des Thermoelementes mit Germanium auf der Rückseite der Si-Spaltprobe

ca. 1 min lang gehalten, um genügendes Einlegieren des Ge ins Si zu gewährleisten. Es ist darauf zu achten, daß das Ge-Stückchen nicht zu groß ist, damit der Flächenkontakt zum Si-Kristall wegen mechanischer Spannungen nicht zu groß ist und wegen der Durchlegierungsgefahr des Mo-Plättchens (42, 43); auf der anderen Seite muß aber genügend mechanische Stabilität gewährleistet sein. Die so präparierten Kristalle konnten dann im Vakuum bis 850°C längere Zeit geheizt werden, ohne Beeinträchtigung des thermischen oder mechanischen Kontaktes des Thermoelements zur Probe.

Mit dieser Präparationsmethode war es dann bei allen folgenden Messungen möglich, zum einen eine gute Linearität der Temperaturkurve zu erzielen (siehe Kap. 3.3), ohne mit Schwingneigung rechnen zu müssen, zum zweiten bei einmal eingestellter Aufheizgeschwindigkeit und Endtemperatur eine exakte Reproduzierbarkeit des Temperaturverlaufs und damit exakt reproduzierbare Desorptionsspektren und zum dritten eine Erhöhung der Genauigkeit der Temperaturmessung um den Faktor 100 auf $\pm 2,5$ K. Diese untere Grenze war im wesentlichen durch die Datenaufnahme über den A/D-Wandler des Rechners gegeben.

Durch Desorptionmessungen an der ungespaltenen Probe konnte der Einfluß des Kristallhalters (elektrische Zuführungen) separiert werden und der Einfluß der Seiten-, Rück- und Stirnflächen des Spaltkristalls bestimmt werden. Nach der Oxidation der Außenfläche desorbierte außer der Masse 2 (H_2) keine andere Masse mehr vom gespaltenen Kristall, so daß alle anderen oben berichteten Effekte einer irgendwie verschmutzten Si-Oberfläche zuzuschreiben sind (Si H, Si H₃ usw.).

In Bild 14 ist die Desorptionsrate der Masse 2 von einer oxidierten aber ungespaltenen Si-Probe gegen die Kristalltemperatur bei verschiedenen Dosen aufgezeichnet.

Das Desorptions-Maximum bei 140°C stammt eindeutig vom Kristallhalter. Das verschmierte Auslaufen zu hohen Temperaturen hin kommt dadurch zustande, daß bei steigender Kristalltemperatur der Halter allmählich warm wird, so daß es zu jeder späteren Zeit Teile des Halters gibt, die gerade auf 140°C sind und voll desorbieren. Bis zur Dosis $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar min ist trotz hoher Empfindlichkeit außer dem Halter-Peak kein weiteres Desorptionsmaximum zu finden. Bei höheren Dosen und damit höheren Drucken (es wurde jeweils nur 1 min lang adsorbiert) tritt ein mit der Dosis wachsendes sehr breit verschmiertes Desorptionsmaximum auf,

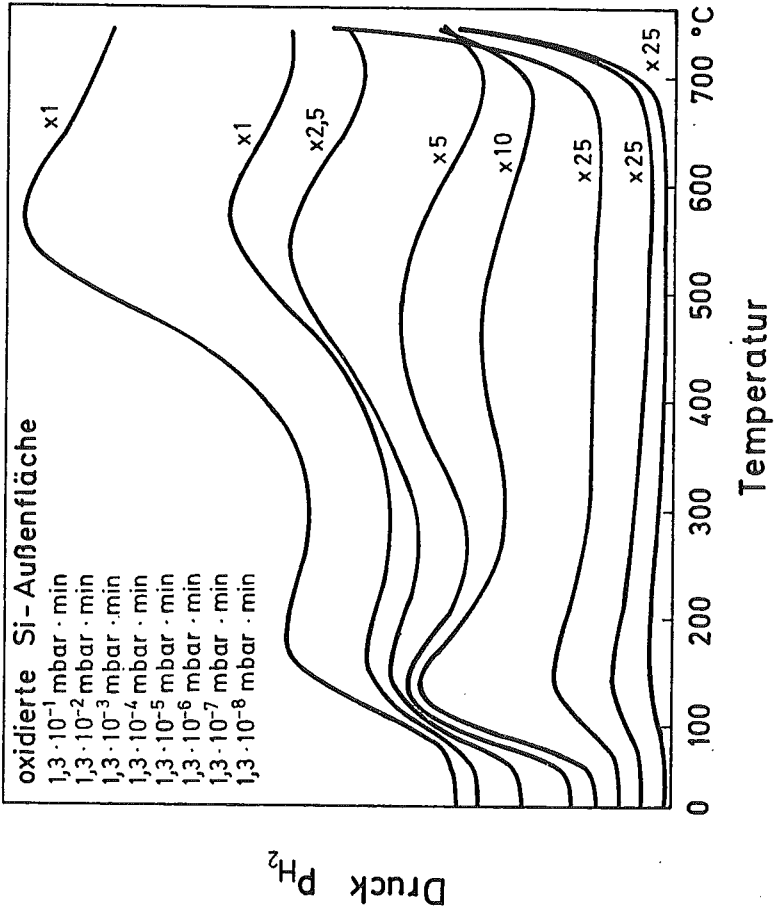


Bild 14: Desorptionskurven einer ungespaltenen thermisch oxidierten Si-Spaltprobe nach Adsorption von atomarem Wasserstoff

das auf die Außenfläche zurückzuführen ist. Bei der Adsorption war eine Seite des ungespaltenen Kristalls dem glühenden W-Filament zur Adsorption von atomarem H ausgesetzt. Dadurch ist auf dieser Fläche die Adsorption von atomarem Wasserstoff möglich, was sich in der Desorption in dem in Bild 14 aufgetretenen breiten Maximum äußert. Auf der gespaltenen Probe werden die oxidierten Flächen nicht vom atomaren Wasserstoff erreicht, wodurch die Adsorption von Wasserstoff überhaupt eingeschränkt ist. Deshalb spielt der Untergrund bei der Desorption von der Spaltfläche erst bei wesentlich höheren Dosen H_2 (Faktor 10 bis 100) eine Rolle, wo auch H_2 auf den oxidierten Flächen in nicht zu vernachlässigender Menge adsorbiert wird. Dadurch wird die Auswertung der Desorptionskurven von der Spaltfläche erleichtert.

3.7 Probenpräparation für Oberflächenleitfähigkeitsmessungen

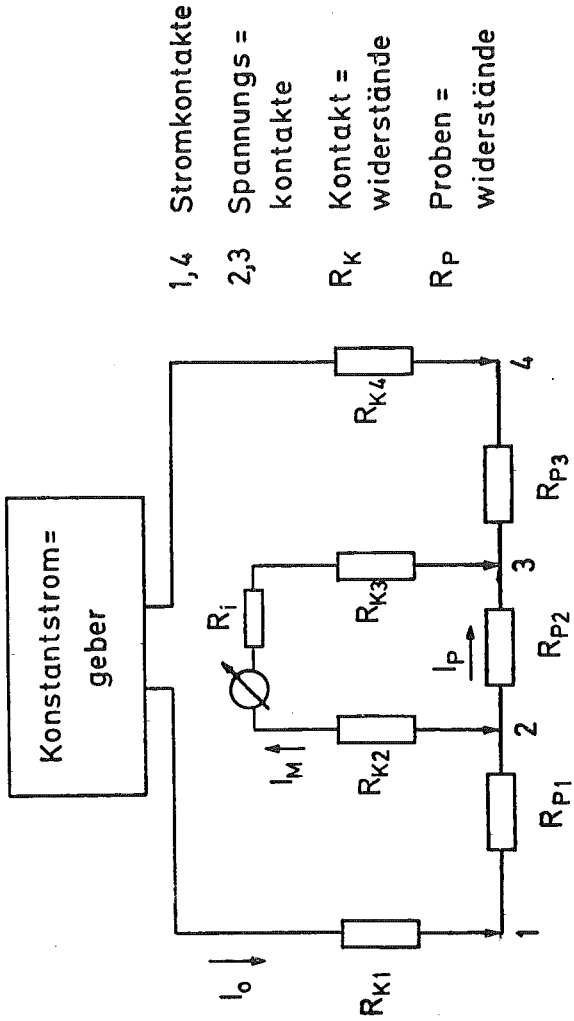
Als Probenmaterial wurde ein hochohmiger Si-Einkristall (ca. 3000 Ωcm) mit p-Dotierung genommen, aus dem Spaltkristalle mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ gesägt wurden. Nach Politur-Ätze in CP 6 (40) mußten vier elektrische Kontakte für die Vier sonden-Leitfähigkeitsmessung (44,45) angebracht werden. Das Ersatzschaltbild ist in Bild 15 dargestellt. R_{p1} sind die Probenwiderstände, R_{K1} die Kontaktwiderstände und R_i der Innenwiderstand des Digitalvoltmeters. Der uns interessierende Spannungsabfall über R_{p2} wird verfälscht dadurch, daß bei endlichem R_i des DVM ein Strom durch die Kontaktwiderstände R_{K2} und R_{K3} fließt und daran zwei zusätzliche Spannungen erzeugt. Deshalb wurde das DVM Data Precision 3500 gewählt mit $R_i \geq 3 \cdot 10^9 \Omega$.

Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß die Kontaktwiderstände möglichst gering sind und rein ohmsches Verhalten zeigen.

Bei den ersten Kristallen wurde Molybden genommen, um die Hochtemperaturbeständigkeit der Kontakte auf Si zu erhalten, denn das Eutektikum Mo-Si liegt nach Hansen bei 1410°C (42).

Obwohl nach Guivarc'h et al. (46) Silicidbildung schon bei Temperaturen über 550°C auftritt, sind keine Nachteile, selbst nach Tempern bis 1000°C bekannt (47).

Da meine Proben für die Leitfähigkeitsmessungen zunächst nur bis 75°C geheizt wurden, weil die Adsorption auf der (2x1)-Struktur der frischen Spaltfläche untersucht wurde und erst bei späteren Messungen zur Konversion der (2x1) in die (7x7)-Struktur der Kristall auf 500°C geheizt wurde, konnte auf das Mo als Kontakt-Material verzichtet und Al benutzt werden. Für die Stromkontakte wurde auf der Rückseite an den Enden des Kristalls die geätzte Oberfläche mit dem Sandstrahlgebläse aufgeraut, um eine große Haftung des anschließend aufgedampften Metalls zu erreichen. Die Spannungskontakte wurden auf einer Seitenfläche des Spaltkristalls als schmale Streifen im Abstand von 4,0 mm voneinander auf die an dieser Stelle ebenfalls aufgerauten Si-Kristalle aufgedampft. Damit die W-Klammern (siehe Bild 10) beim Spaltvorgang nicht vom Kontakt oder gar vom Kristall rutschten, wurde vor dem Aufdampfen auf beiden Seiten des Kristalls je zwei lochartige Vertiefungen mit dem Sandstrahl in den Kristall geblasen.



1,4 Stromkontakte
2,3 Spannungskontakte
 R_K Kontaktwiderstände
 R_P Probenwiderstände

Bild 15: Ersatzschaltbild der Vier-Punkt-Messung der Leitfähigkeit mit hochohmigem Digitalvoltmeter ($R_i > 3 \text{ G}\Omega$)

Das bei späteren Proben benutzte Al als Kontaktmaterial wurde im Vakuum durch direkten Stromdurchgang einlegiert (48).

Es wurden im weiteren nur Proben zur Messung verwandt, bei denen die Kontakte ohmsches Verhalten zeigten.

Bei den ersten Leitfähigkeitsmessungen an Spaltkristallen mit geätzten Außenflächen reagierte nicht nur die Spaltfläche, sondern die gesamte Außenfläche des Kristalles auf die Adsorption von Wasserstoff äußerst heftig mit starken Leitfähigkeitsänderungen, die allerdings nicht reproduzierbar waren. Erst im "Versiegeln" der Außenfläche durch allseitig aufgedampftes SiO konnte der Störeinfluß der Außenfläche um etwa den Faktor 100 reduziert werden auf Leitfähigkeitsänderungen nach beliebigen Wasserstoff-Dosen von $< 1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

Dazu wurde bei jeder Probe zweimal der Adsorptionszyklus von 10^{-8} mbar min bis 10^{-1} mbar min am ungespaltenen Kristall durchgeführt und nach jeder Dosis die Leitfähigkeit gemessen. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, daß die später gemessenen Änderungen der Oberflächenleitfähigkeit allein auf die Adsorption von Wasserstoff auf der Spaltfläche zurückzuführen sind.

Ein Versiegeln der Außenflächen durch thermische Oxidation war nicht möglich, da die Proben beim oxidieren durch Eindiffusion von undefinierten Störstellen den spezifischen Widerstand ändern.

4. Eich- und Kontrollmessungen zur Adsorption

4.1 Anordnung zur Eichung des Ionisationsmanometers (IM)

Da der Wasserstoff auf der Si(111)-Fläche weder bei höheren noch bei tiefen Temperaturen ^{+) eine eigene Oberstruktur im LEED-Beugungsbild ausbildet, aus der man den Bedeckungsgrad entnehmen könnte, bleibt als quantitative Meßmethode die Thermische Desorptionsspektroskopie (siehe Kap. 2.1).}

Die Experimente haben gezeigt, daß das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) nicht eichfähig war, weil nach höheren Einlaßdosen H_2 der Multiplier des QMS seine Empfindlichkeit unreproduzierbar bis zum Faktor 10 änderte. Glücklicherweise tritt als einziges Desorptionsprodukt von der Si(111)-Fläche nur Masse 2 als H_2 auf, so daß auf eine Massenselektion verzichtet werden konnte. Weiterhin wurde kein Wandaustausch des desorbierten H_2 mit anderen Massen beobachtet, weil ja der Rezipient aufgrund der relativ hohen H_2 -Dosen im Verhältnis zum H-Anteil (ca. $10^3 : 1$) während der Adsorption regelrecht "gespült" wurde. Deshalb erschien uns eine Messung der Zahl der desorbierten H_2 -Moleküle mit Hilfe eines geeichten Ionisationsmanometers (Bayard-Alpert bzw. Extraktor-Röhre der Firma Leybold) als gut geeignet. Da aber kein bei uns vorhandenes IM als ausreichend und sicher geeicht bezeichnet werden konnte, mußte eine Eichung erst durchgeführt werden. Einen Eichauftrag an die Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Berlin zu geben, erschien nicht sinnvoll, einmal aus Zeitgründen, zweitens, weil bei der Eichung die Umgebung der Röhre als die spezielle Vakuumapparatur mit "einkalibriert" wird (49). Deshalb beschränken wir den Weg der "Eigenkalibrierung" in unserem Vakuumrezipienten.

^{+) Adsorption von Wasserstoff auf Si(111)-Flächen bei tiefen Temperaturen (bis < 15 K) wurde freundlicherweise von Herrn W. Bartha durchgeführt.}

Messer beschreibt sowohl die statische als auch die dynamische Kalibrierungsmethode (49), die beide bei der PTB durchgeführt werden. Wir entschieden uns für die dynamische Methode, bei der im stationären Gleichgewicht des ein- und ausströmendes Gases gemessen werden kann, so daß die Wandbelegung keine Rolle mehr spielt.

Da wir nicht über einen Meßaufbau verfügten, wie er bei Messer beschrieben ist, mußten wir einen Meßaufbau konstruieren, der auf unsere experimentellen Gegebenheiten und Ansprüche zugeschnitten war. Das Prinzip ist in Bild 16 dargestellt.

Über die Turbomolekularpumpe wird der Raum zwischen Ventil 1 und Ventil 2 abgepumpt. Der sich hier einstellende Druck ist durch die Pumpgeschwindigkeit der Turbopumpe und die Größe des Eichlecks gegeben. Zur Eichung selbst wird Ventil 2 geschlossen und gleichzeitig Ventil 1 geöffnet. Das Plattenventil ist fast geschlossen und bildet ein Leck mit der Leckrate L_2 . Die in den Rezipienten durch L_1 einströmende Gasmenge pro Zeit ist

$$Q_1 = L_1 \cdot (p_1 - p_x) \quad (4.1.1)$$

Die von der Ionengetterpumpe durch Leck L_2 abgesaugte Gasmenge pro Zeit ist

$$Q_2 = L_2 \cdot (p_x - p_2) \quad (4.1.2)$$

Es stellt sich sofort ein stationäres Gleichgewicht ein, so daß

$$Q_2 = Q_1 \quad (4.1.3)$$

$$L_2 (p_x - p_2) = L_1 (p_1 - p_x) \quad (4.1.3a)$$

Bei $p_x \gg p_2$ kann p_2 , bei $p_1 \gg p_x$ kann p_x vernachlässigt werden, so daß schließlich gilt:

$$p_x L_2 = p_1 L_1 \quad (4.3.3b)$$

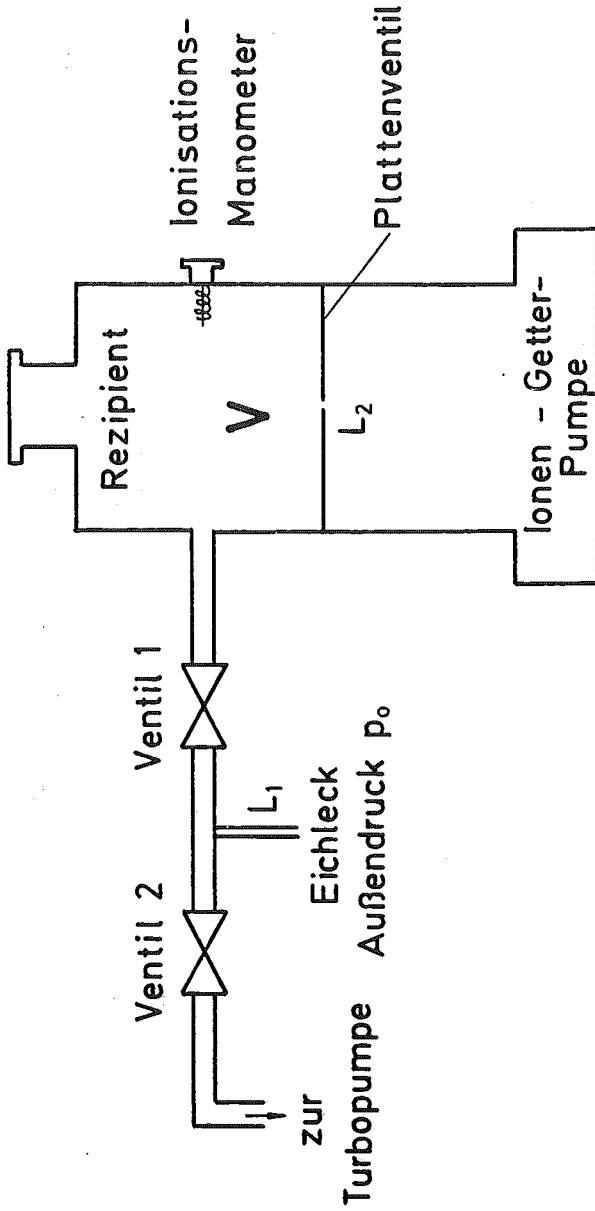


Bild 16: Anordnung zur Eichung des Ionisationsmanometers

Mit Hilfe des Außendrucks p_1 , der Leckraten L_1 und L_2 kann man also den sich im strömenden System konstant einstellenden Druck p_x berechnen nach

$$p_x = \frac{p_1 L_1}{L_2} \quad (4.1.3c)$$

und die Anzeige des IM darauf einzeichnen. Der wesentliche Unterschied unserer Anordnung gegenüber der der PTB besteht darin, daß wir ein Eichleck einsetzen, wo die PTB ein aufwendiges Durchflußmeßgerät benutzt.

Die Aufgabe besteht also darin, die Größen L_1 und L_2 genügend sicher zu bestimmen.

4.2 Kalibrierung eines Eichlecks

Da Eichlecks für H_2 sowie für Luft nicht im Handel sind, wurden Glaskapillaren selbst gezogen und deren Leckrate ausgemessen.

Die Glaskapillare wurde mit Pizein auf ein Steigrohr mit einem Innendurchmesser von $d = 3,00 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ aufge kittet.

Um die Leckrate dieser als Eichleck bezeichneten Kapillare zu bestimmen, wurde folgendes Experiment durchgeführt.

Das Gefäß in Bild 17 ist mit abgekochtem, destilliertem Wasser bis zu etwa $2/3$ gefüllt. Bei geschlossenem Zweivegehahn wird über Leitung 2 die noch im Wasser gelöste Luft herausgepumpt. Sodann wird das Gefäß 1 über Leitung 1 auf etwa 10^{-3} mbar leergepumpt. Das Gefäß 2 wird indessen wieder mit Luft geflutet. Durch Verbinden von Gefäß 1 und 2 steigt das Wasser bis in das Steigrohr zur Höhe h_1 , die nahezu Null war (Totvolumen). Dies ist der Ausgangspunkt der Messung.

Durch Abpumpen über Leitung 2 bei bestehender Verbindung von Gefäß 1 und 2 sinkt der Wasserspiegel im Gefäß 1. Durch Senken von Gefäß 2 und weiteres Pumpen über Leitung 2 wird Gefäß 1 ganz entleert und der Zweivegehahn geschlossen. Das Gefäß 2 kann wieder belüftet werden. Nach z.B. einer halben Stunde werden die beiden Gefäße wieder miteinander verbunden und das Wasser steigt jetzt im Steigrohr bis zur Höhe h_2 .

Aus der Höhendifferenz $h_2 - h_1$, dem Steigrohrradius r und der Zeitdifferenz Δt läßt sich dann die Durchflußmenge pro Zeit bzw. die Leckrate oder auch der Leitwert der Kapillare in l/s bestimmen. Dazu sind folgende Überlegungen notwendig:

Die Durchflußmenge pro Zeit Q ist proportional dem Leitwert L (l/s) und der Druckdifferenz Außendruck p_1 minus Druck p_2 im evakuierten Gefäß 1

$$Q = L \Delta p . \quad (4.2.1)$$

Bei während Δt konstant gehaltenem Volumen V_3 des evakuierten

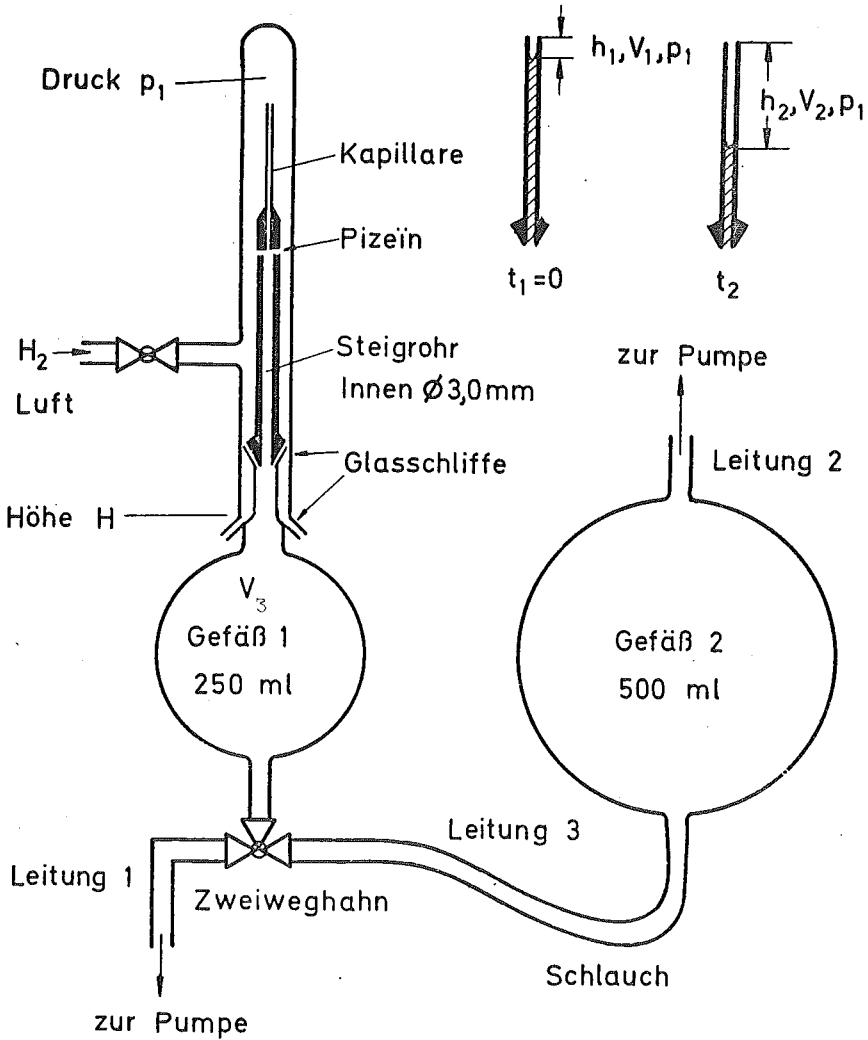


Bild 17: Anordnung zur Messung der Leckrate einer später als Eichleck zu benutzenden Kapillare mit entgastem Wasser als Steigflüssigkeit

Gefäßes 1 gilt

$$Q = p_2 V_3 = L \cdot (p_1 - p_2) \quad (4.2.2)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$p_2(t) = (p_1 - p_2(t_1)) \left[1 - e^{-\frac{L}{V_3} (t-t_1)} \right] + p_2(t_1) \quad (4.2.3)$$

Für $t = t_1$ gilt

$$p_1 V_1 = p_2(t_1) V_3 \quad (4.2.4)$$

$$p_2(t_1) = p_1 \frac{V_1}{V_3} \quad (4.2.4a)$$

Für $t_2 = t_1 + \Delta t$ ist das Volumen bei p_1 auf V_2 gegenüber V_1 angestiegen.

$$p_1 V_2 = p_2 V_3 \quad (4.2.5)$$

$$p_2(t_2) = p_1 \frac{V_2}{V_3} \quad (4.2.5a)$$

Daraus folgt

$$p_1 \frac{V_2}{V_3} = (p_1 - p_1 \frac{V_1}{V_3}) \left(1 - e^{-\frac{L}{V_3} (t_2-t_1)} \right) + p_1 \frac{V_1}{V_3} \quad (4.2.6)$$

Löst man diese Gleichung nach L auf, so erhält man

$$L = - \frac{V_3}{\Delta t} \ln \frac{V_3 - V_2}{V_3 - V_1} \quad (4.2.7)$$

$$L = - \frac{V_3}{\Delta t} \ln \frac{1 - \frac{V_2}{V_3}}{1 - \frac{V_1}{V_3}} \quad (4.2.7a)$$

Da $\frac{V_2}{V_3} \ll 1$ und $\frac{V_1}{V_3} \ll 1$ benutzen wir die Reihenentwicklung und

brechen nach dem 1. Glied ab. Damit ergibt sich die gesuchte Leckrate zu:

$$L = - \frac{V_3}{\Delta t} \left(- \frac{V_2}{V_3} + \frac{V_1}{V_3} \right) \quad (4.2.8)$$

$$= \frac{V_2 - V_1}{\Delta t} = \pi r^2 \frac{h_2 - h_1}{\Delta t} \quad (4.2.8a)$$

In einem für unsere Anordnung typischen Zahlenbeispiel nimmt V_3 das Volumen von ca. 255 cm^3 ein. Die Höhe h_1 beträgt 4 mm und ergibt mit dem Radius $r = 1,50 \text{ mm}$ das Totvolumen zu Beginn der Messung zu $V_1 = 0,028 \text{ cm}^3$. Damit

ist die Bedingung $\frac{V_1}{V_3} = \frac{0,028}{255} = 1,1 \cdot 10^{-4} \ll 1$ erfüllt.

Nach $\Delta t = 3382 \text{ s}$ hat die Luftsäule die Höhe $h_2 = 183 \text{ mm}$ erreicht. Mit dem sich daraus ergebenden Volumen $V_2 = 1,29 \text{ cm}^3$ ist auch die Bedingung

$\frac{V_2}{V_3} = \frac{1,29}{255} = 5,0 \cdot 10^{-3} \ll 1$ hinreichend erfüllt. Die Leckrate wird mit

diesen Werten zu $L = 3,70 \cdot 10^{-7} \text{ l/s}$ bestimmt.

Die Meßgenauigkeit der Einzelgrößen in Gl. (4.2.8a) liegt in diesem Beispiel bei $\Delta r = \pm 0,01 \text{ mm}$, $\Delta h_2 = \Delta h_1 = \pm 1 \text{ mm}$ und $\Delta(\Delta t) = \pm 1 \text{ s}$. Der Absolutfehler errechnet sich damit zu $\Delta L = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$. Die relative Genauigkeit beträgt somit $\frac{\Delta L}{L} = \pm 1,9\%$. Vier Wiederholungsmessungen an der selben

Kapillare liefern bei stark unterschiedlichem Δt und Δh den Mittelwert von $L = 3,68 \text{ l/s} \pm 1,3\%$. Die Leckrate kann aufgrund dieser Messungen auf garantiert besser als 3% angegeben werden.

Im Wasser gelöste Luft führte bei den Wiederholungsmessungen zu Differenzen von max. 5% zwischen kleinstem und größtem Wert. Durch mehrfache Wiederholung mit der gleichen Wasserfüllung konnte diese Fehlerquelle verkleinert werden.

4.3 Bestimmung der effektiven Saugleistung bzw. Leckrate L_2

Da an dieser Stelle kein Leck in Form einer dünnen Blende eingesetzt werden kann, deren Leckrate sich berechnen läßt (49,50), müssen wir die Leckrate experimentell bestimmen. Dies geschieht über ein Druckabfall-experiment, indem zunächst über ein Leckventil oder ein Eichleck ein konstanter Druck im Rezipienten eingestellt wird. Durch schlagartiges Schließen dieses Leckventils (bzw. des Eichlecks) erhält man einen Druckabfall im Rezipienten, der auf einem $x - t$ - Schreiber festgehalten wird.

Die Leckrate L_2 läßt sich unter Berücksichtigung des Enddruckes p_0 der Vakuumpumpe, der durch die ständige Desorption von den Wänden gegeben ist, wie folgt berechnen:

Ausgehend von der erweiterten Pumpengleichung, in der $-\dot{p}$ die Druckabnahme im Rezipienten mit dem Volumen V bedeutet

$$-\dot{p} = \frac{L_2}{V} (p - p_0), \quad (4.3.1)$$

erhält man als Lösung der Differentialgleichung

$$p_2(t_2) = (p_1(t_1) - p_0) e^{\frac{L_2}{V} (t_2 - t_1)} + p_0 \quad (4.3.2)$$

Hierbei ist $p_1(t_1)$ der Druck im Rezipient zu Beginn des Experimentes zur Zeit t_1 und p_2 zur Zeit $t_2 = t_1 + \Delta t$.

Auflösen nach L_2 liefert:

$$L_2 = - \frac{V}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{p_2(t_2) - p_0}{p_1(t_1) - p_0} \quad (4.3.3)$$

Trägt man den Druck p einer Druckabfallkurve logarithmisch gegen die Zeit auf, so sollte sich bei konstanter Leckrate L_2 eine Gerade ergeben.

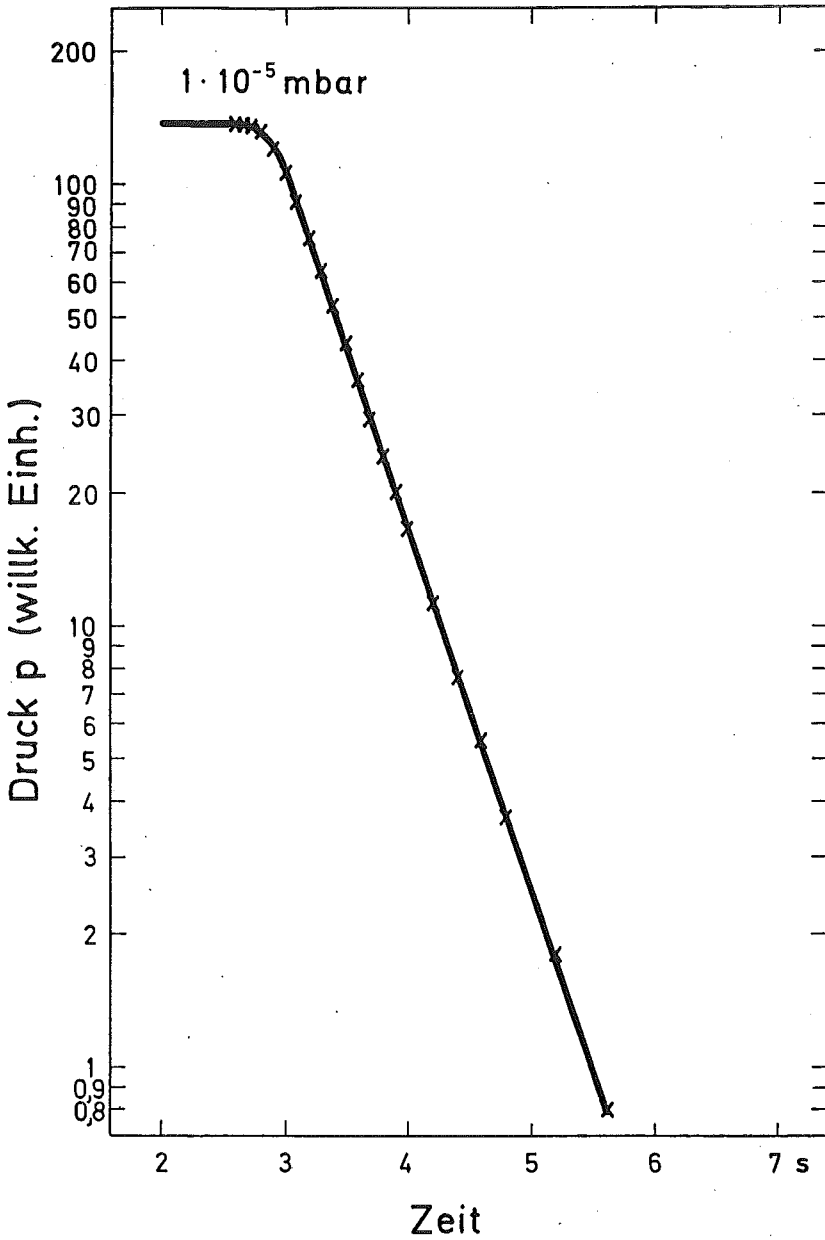


Bild 18: Logarithmische Auftragung einer Druckabfallkurve nach Abschalten der H₂-Zufuhr zur Ermittlung der Sauggeschwindigkeit L₂

In Bild 18 ist eine derartige Darstellung zu sehen.

Der Enddruck p_0 ist entsprechend Gl. (4.3.3) berücksichtigt.

Wir finden nach anfänglicher Krümmung der Kurve aufgrund der endlichen Beschleunigung des Schreibers eine sehr gute Gerade.

Bei der Eichung des Ionisationsmanometers z.B. mit Luft wurden folgende Werte benutzt. Mittels Plattenventil wurde eine Leckrate von $L_2 = 15,2$ l/s eingestellt. Aufgrund der Unsicherheit des Enddruckes p_0 , der mit der Zeit abnimmt, habe ich einen Fehler von $\pm 3\%$ abgeschätzt. Die Kapillare des Eichlecks zeigte eine Leckrate von $L_1 = 3,68 \cdot 10^{-7}$ l/s, deren Fehler aufgrund von Mehrfachmessungen bei $\pm 1,3\%$ lag. Mit dem Außendruck $p_1 = 576$ Torr $\pm 0,2\%$ ergibt sich nach Gl. (4.1.3c) der gesuchte Druck in der Apparatur und damit die Eichung des Ionisationsmanometers zu $p_x = 1,84 \cdot 10^{-5}$ Torr $\pm 5\%$.

4.4 Errechnung der Zahl desorbierter Teilchen

Wie schon in Kap. 2.1 beschrieben, erhalten wir die desorbierte Teilchenzahl Gl. (2.1.6) durch Integration von Gl. (2.1.5), wobei wir die beiden Grenzfälle Gl. (2.1.7, 2.1.7a) und Gl. (2.1.8, 2.1.8a) unterscheiden können.

In Gl. (2.1.7) geht die Pumpgeschwindigkeit S ein, die gleich der Leckrate L_2 ist, während in Gl. (2.1.8) die Teilchenzahl nur von Anfangs- und Enddruck abhängt, also unabhängig von der Pumpgeschwindigkeit $S = L_2$ ist. Durch Ausführen beider Experimente ist es möglich, die Richtigkeit der vorher gemessenen Pumpgeschwindigkeit $S = L_2$ zu überprüfen.

Beide Grenzfälle führten zu demselben Ergebnis, so daß wir diese Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit als richtig ansehen können. Die Teilchenzahl N wurde in den folgenden Desorptionsmessungen immer nach Gl. (2.1.7a) errechnet. Durch Einsetzen der gaskinetischen Konstanten erhält man für meine Apparatur:

$$N = C \cdot S \cdot \int_{t_1}^{t_2} p dt \quad (4.4.1)$$

mit $C = 3,32 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Torr}^{-1} = 2,50 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle}$
 $\text{cm}^{-3} \text{ mbar}^{-1}$ bei 293 K.

Der Grenzfall 2, $\tau \rightarrow \infty$, also Pumpgeschwindigkeit $S = L_2 = \text{nahe } 0$ sei hier an zwei Beispielen demonstriert.

In Bild 19 oben wurde $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar min H}_2$ eingelassen und nach Abpumpen des Wasserstoffs bei geschlossenem Plattenventil durch schlagartiges Hochheizen des Si-Kristalls desorbiert.

In Bild 19 unten wurde derselbe Versuch nach Einlaß von $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar min}$ durchgeführt.

Wir sehen deutlich, trotz Ansteigen des Untergrundes, also Desorption von H_2 von den Wänden, daß der desorbierte Wasserstoff von den Wänden in gewissem Maße gepumpt wird.

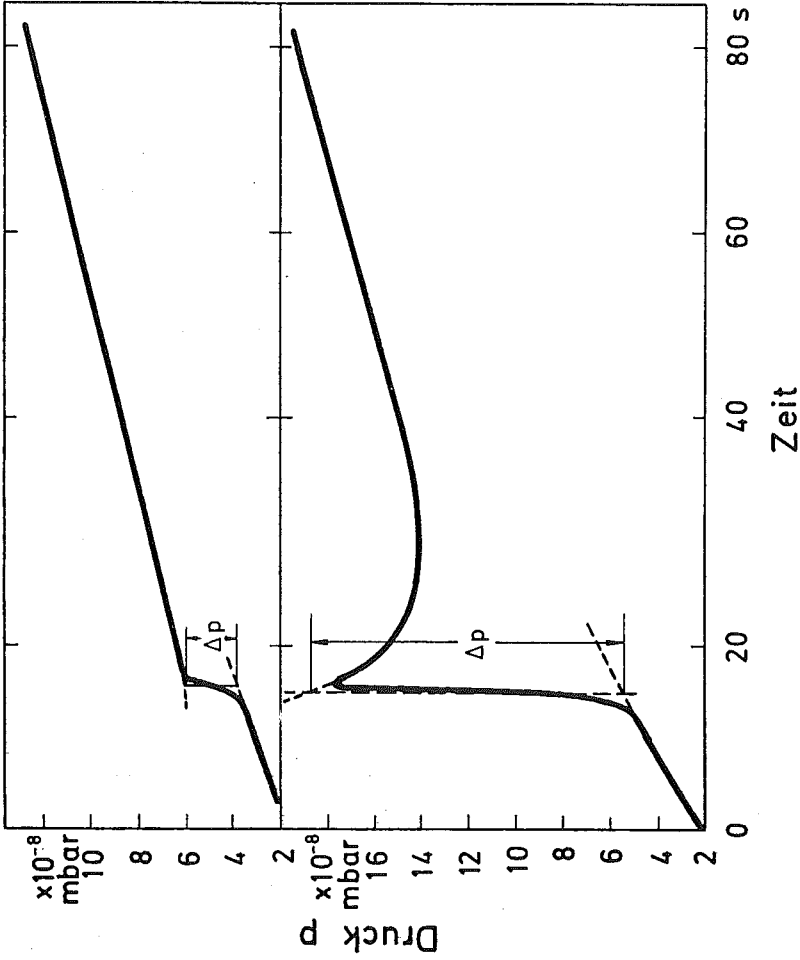


Bild 19: Desorptionskurven für den Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$, also Pumpgeschwindigkeit $S = L_2 = 0$;
oben: Basisdruck ca. $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, unten: Basisdruck ca. $2 \cdot 10^{-9}$ mbar

Daß der desorbierte Wasserstoff sich nicht vom Wasserstoff aus der Gasflasche unterscheidet, zeigt das Experiment, bei dem das H_2 -Leckventil schlagartig geöffnet wird.

Wir erhalten den gleichen Verlauf wie bei der Desorption. Die Leckrate L_2 konnte durch mehr oder weniger starkes Schließen des Plattenventils in den Grenzen von etwa 10 l/s bis ca. 100 l/s variiert werden. In den späteren Messungen wurde eine gut reproduzierbare Standardeinstellung benutzt mit der Leckrate $L_2 = 50$ l/s. Diese Leckrate bzw. Saugleistung L_2 wurde nach jeder neuen Einstellung des Plattenventils überprüft. Je nach Einlaßdosis änderte sich die Wandbelegung, die zunächst einen größeren Enddruck p_0 vortäuschte (insbesondere bei großen Dosen), als er beim Desorptionsexperiment tatsächlich vorhanden war. Aus dieser Unsicherheit in p_0 resultiert die mögliche Unsicherheit in L_2 , die damit zu $\pm 2\%$ bis $\pm 5\%$ abgeschätzt wurde. Der Fehler des Ionisationsmanometers von 5% geht in die Bestimmung von L_2 nicht ein, da hier nur die Linearität der Ionisationsmanometer-Röhre (siehe hierzu (49)), nicht aber deren Absoluteichung ausgenutzt wird.

Als mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der Absolutzahl der desorbierten Teilchen (in diesem Fall H_2 -Moleküle) kommen in Betracht: 1. Das Ionisationsmanometer mit $<\pm 5\%$; 2. die Pumpgeschwindigkeit mit einer Unsicherheit von $<\pm 5\%$ und 3. die Bestimmung der Fläche unter der Desorptionskurve mit einer Unsicherheit von $\pm 2\%$ bis $\pm 5\%$. Die Teilchenzahl kann also auf besser als $\pm 15\%$ bestimmt werden. Bei der Berechnung der relativen Bedeckung geht noch die Größe der desorbierenden Si-Oberfläche ein. Diese ist relativ klein und kann somit mit einem Fehler von $<\pm 10\%$ bis $\pm 15\%$ behaftet sein. Damit kann die relative Bedeckung auf besser als $\pm 30\%$ angegeben werden.

4.5 Ermittlung der Dosis von atomarem Wasserstoff

Meßbare Adsorption auf der Si(111)-Fläche ist nur mit atomarem Wasserstoff möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde der atomare Wasserstoff durch Dissoziation von H_2 an einem heißen W-Draht erzeugt. Mit der in Bild 20 dargestellten Geometrie der Anordnung können wir nach einfachen gaskinetischen Überlegungen die Menge pro Zeit an atomarem H berechnen, die auf direktem Wege vom glühenden W-Draht zum Kristall gelangt. Aus dem Gasdruck

$$p = nkT \quad (4.5.1)$$

erhält man die Gaskonzentration pro cm^3 zu

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{k} \frac{p}{T} \\ &= 7,30 \cdot 10^{18} \cdot \frac{p}{T} \end{aligned} \quad (4.5.1a)$$

wobei p in mbar und T in Kelvin einzusetzen sind.

Für Zimmertemperatur von 298 K und 1 mbar ist eine Gasdichte

$$n = 2,45 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle/cm}^3.$$

Unter Berücksichtigung der Maxwell-Verteilung der Teilchengeschwindigkeit erhält man für die Anzahl z der Stöße pro cm^3 (50)

$$z = \frac{1}{4} n v_m \quad (4.5.2)$$

mit der mittleren Geschwindigkeit

$$v_m = \frac{8}{M} kT = 145,5 \cdot \frac{T}{\mu} \text{ m/s} \quad (4.5.3)$$

wobei μ = Molekulargewicht des betreffenden Gases ist (T in K).

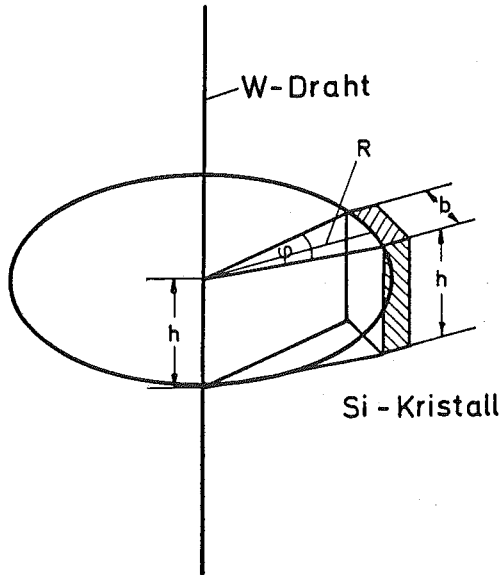


Bild 20: Geometrie bei der Adsorption von atomarem Wasserstoff, der am heißen W-Draht erzeugt wird

Für H_2 ergibt sich somit eine mittlere Geschwindigkeit von

$$v_m = 1,761 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1} \quad \text{für } T = 298 \text{ K}$$

Damit nimmt die Stoßzahl für Wasserstoffmoleküle den Wert

$$z_{H_2} = 1,078 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mbar}^{-1} \quad \text{an.}$$

Für einen freistehenden W-Draht kann eine isotrope Verteilung für die auftreffenden H_2 -Moleküle angenommen werden. Damit ergibt sich auch eine isotrope Verteilung der wegfliegenden H-Atome.

Bei einem unendlich langen Draht ist die auf direktem Weg auf den Kristall treffende Rate bestimmt durch die Höhe des Kristalls h parallel zum Draht und den Winkel $\psi = \frac{b}{2\pi R}$ (Bild 20).

Mit der effektiven Drahtoberfläche $A_{W,eff} = \pi d_w h$ (d_w = Durchmesser des W-Drahtes), der Dissoziationswahrscheinlichkeit P_{Diss} von H_2 am glühenden W-Draht und dem Druck p_{H_2} in mbar errechnet sich die Auftreffrate auf der Probe im Abstand R zu²

$$z_{H,Kristall} = z_{H_2} p_{H_2} A_{W,eff}^2 P_{Diss}^2 \tan^2 \frac{\psi}{2} \quad (4.5.4)$$

Mit der Näherung $\tan \psi \approx \psi$ für $b \ll R$ und durch Einsetzen von $A_{W,eff}$ treffen

$$z_{H,Kristall} = z_{H_2} p_{H_2} P_{Diss}^2 d_w^2 h^2 b/R \quad (4.5.4a)$$

H-Atome pro sec auf den Kristall.

Um ein Zahlenbeispiel zu geben, das der hier verwendeten Anordnung entspricht, nehmen wir einen unendlich langen W-Draht der Dicke $d_w = 0,015 \text{ cm}$, einen Abstand $R = 1,5 \text{ cm}$, eine Kristallhöhe von $h = 1,7 \text{ cm}$ und eine Kristallbreite von $b = 0,4 \text{ cm}$.

Die Dissoziationswahrscheinlichkeit P_{Diss} von H_2 an einer heißen W-Oberfläche wurde von Smith und Fite (51) mittels moduliertem Molekular-Strahl bestimmt.

Für die von mir durchweg benutzte Temperatur des W-Drahtes von 1900°C (= 2380 K wahre Temperatur) ergibt sich danach ein Dissoziationsgrad von $P_{\text{Diss}} = 0,25 \pm 0,05$.

Bei einem Druck des molekularen Wasserstoffs von $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ (= $0,75 \cdot 10^{-6}\text{ Torr}$) treffen $7,6 \cdot 10^{11}$ H-Atome pro Sekunde auf diesen Kristall. Unter diesen Bedingungen ist das Verhältnis

$$\frac{z_{\text{H,Kristall}}}{z_{\text{H}_2,\text{Kristall}}} = 2,5 \cdot 10^{-3} .$$

Die Korrektur dieser Werte durch die endliche Länge eines realen W-Drahtes wird im Anhang A behandelt.

Um die Dosis H angeben zu können, müssen wir noch klären, wieviel atomarer Wasserstoff auf anderen Wegen zusätzlich zur oben berechneten Rate auf den Kristall gelangen kann.

Nur ein Bruchteil der am W-Draht erzeugten H-Atome kommt ohne Wandstoß auf den Kristall. Je nach Lebensdauer können auch die anderen H-Atome nach Reflexion an den Wänden des Rezipienten auf den Kristall treffen. Es ist daher notwendig, etwas über die Lebensdauer der H-Atome zu erfahren. Ist diese sehr groß, so wäre ein direkter Sichtkontakt zwischen Si-Spaltfläche und W-Draht nicht erforderlich. Dann wäre auch der Raumwinkel, den die Kristallspaltfläche - vom W-Draht aus gesehen - einnimmt nicht wichtig. Vielmehr müßte man die gesamte am W-Draht produzierte H-Menge über die Adsorptionszeit für eine untere Abschätzung des Haftkoeffizienten aufintegrieren.

Um die Lebensdauer abschätzen zu können, wurden folgende Experimente ausgeführt.

Der Kristall wurde für die Adsorption um 180° gedreht, so daß die Spaltfläche vom W-Draht abgewandt war. Um nicht in den Bereich der Sättigungsbedeckung zu kommen, sondern im Bereich der linearen Adsorption zu bleiben, wurde eine "Dosis" von $1,3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar min H}_2$ gewählt. Die desorbierte Teilchenmenge entspricht einer Bedeckung von $\theta = 5 \cdot 10^{-2}$.

Bei weggeschwenktem Kristall stellte sich dagegen nur eine Bedeckung von $\theta = 2 \cdot 10^{-3}$ ein. Diese Restbedeckung kann durch eine weitere Wasserstoffquelle erklärt werden. Damit kann ausgeschlossen werden, daß der am W-Draht erzeugte atomare Wasserstoff Mehrfachwandstöße in meiner Apparatur in meßbarer Menge überlebt.

In einem weiteren Experiment wurde der Kristall nur soweit zur Seite geschwenkt, daß gerade kein Sichtkontakt zwischen Spaltfläche und W-Draht herrschte. Damit war dem atomaren Wasserstoff die Möglichkeit geboten, nach einfachen Wandstößen auf dem Si-Kristall zu adsorbieren. Da sich aber dasselbe Bedeckungsverhältnis einstellte, wie im Experiment vorher, müssen wir davon ausgehen, daß der am W-Draht produzierte atomare Wasserstoff selbst einfach Wandstöße in nicht meßbarer Zahl überlebt. Die gerade erwähnte zusätzliche Wasserstoffquelle ist in der Pumpe zu suchen. Einmal produziert die Ionengetterpumpe aus dem im wesentlichen aus H_2 bestehenden Restgas (ca. 10^{-10} mbar) atomaren Wasserstoff im Verhältnis $H : H_2 \approx 1 : 50$, gemessen mit dem Quadrupol-Massenspektrometer in der Höhe der Probe bei offenem Plattenventil. Zweitens wird an dem Titan-Film der Titan-Verdampferpumpe der Wasserstoff aus dem Restgas dissoziiert. Der frisch verdampfte Titanfilm liefert ein Verhältnis $H : H_2$ wie $1 : 2$, das aber mit der Zeit abnimmt, bis schließlich nur noch die Ionengetterpumpe dominiert.

Als weitere H-Quelle kann das Ionisationsmanometer in Erscheinung treten, wenn es nämlich eine heiße W-Kathode besitzt. Die in meinem Fall benutzten IM waren mit Oxid-Kathoden ausgestattet, die keinen atomaren Wasserstoff produzierten.

Bei der Berechnung der Dosis H ist zu beachten, daß der wahre Druck p_{H_2} sich ergibt aus dem vom IM angezeigtem Druck $p_{H_2}^*$ multipliziert mit einem Eichfaktor von 2,4, der sich durch den verschiedenen Ionisationsfaktor von H_2 und N_2 ergibt. In einigen der folgenden Bilder ist auf der Abszisse die Dosis H_2 angegeben. Sie ergibt sich aus dem angezeigten Druck p_{H_2} multipliziert mit der Glühdauer des W-Drahtes von i.A.

1 Minute. Die zugehörige Dosis H errechnet sich aus der Geometrie der Anordnung nach Gl. (4.5.4a) unter Benutzung des wahren Druckes p_{H_2} , der Glühdauer Δt und der Berücksichtigung der endlichen Drahtlänge nach Anhang A.

4.6 Restgasadsorption

Da die Adsorption von atomarem Wasserstoff auf reinen Si(111)-Spaltflächen studiert werden soll, ist zu diskutieren, welche "Verschmutzung" - sprich Fremdatomadsorption - aus dem Restgas oder anderen Quellen auftreten könnte.

Das Restgas nach dem Ausheizen der Apparatur besteht zu ca. 96 % aus H_2 . Die restlichen 4 % verteilen sich auf Masse 1, auf die Methan-Gruppe (Masse 14, 15, 16), auf CO und N_2 (Masse 28), auf Ar (Masse 40) und CO_2 (Masse 44).

Der Wasserstoff des Restgases wird zum Teil dissoziiert (siehe Kap. 4.5) und muß bei der Dosis-Berechnung berücksichtigt werden. Während der regulären H-Adsorption mit Hilfe des glühenden W-Drahtes war das Plattenventil geschlossen, so daß die Pumpe nicht zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff beitrug. Nach der regulären Adsorption wurde das Plattenventil geöffnet und der Wasserstoff (H_2) abgepumpt, wobei sich der Enddruck des Systems je nach vorher eingestelltem H_2 -Druck innerhalb 1 bis max. einiger 10 min einstellte.

Während der Zeit, in der die Probe nach einer Desorption abkühlt und das Plattenventil geöffnet ist, kann der in der Pumpe produzierte atomare Wasserstoff auf die Probe gelangen und die beim nächsten Adsorptionszyklus eingestellte Dosis verfälschen. Um diesen Einfluß abschätzen zu können, wurde allein die H-Adsorption aus dem Restgas bei geöffnetem Plattenventil gemessen und bei der Auftragung der desorbierten Menge gegen die Dosis in Bild 26abgezogen.

Die Adsorption von einigen Gasen mit Kohlenstoff-Anteil wird bei Kasupke (35, 52) diskutiert.

Da der Typ der Vakuumanapparatur derselbe ist wie bei mir, lassen sich die Verhältnisse übertragen. Eine Abschätzung nach oben ergibt neben dem Wasserstoff eine Restgasadsorption von 10^{-4} einer Monoschicht innerhalb von 24 h. Die Wasserstoffadsorption wurde bei Drucken von 10^{-9} mbar bis 10^{-1} mbar vorgenommen. Bis 10^{-7} mbar wurde bei leicht geöffnetem Plattenventil adsorbiert, um den Restgasdruck durch Wanddesorption nicht ansteigen zu lassen. Bis 10^{-4} mbar H_2 -Einlaß wurde der

Wasserstoff von der Ionengetterpumpe nach Beendigung der Adsorption abgepumpt. Von 10^{-4} mbar bis 10^{-1} mbar wurde das Gas von einer Turbomolekularpumpe mit einem Endvakuum von 10^{-8} mbar über eine N_2 -Kühlfalle abgepumpt, bis im Rezipienten noch 10^{-6} mbar herrschten, der dann von der Ionengetterpumpe übernommen wurde. Auf diese Weise verschlechterte sich das Endvakuum unwesentlich um den Faktor 2 bis 5 auf $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, wobei die Restgaszusammensetzung in etwa gleich blieb.

Ein weiterer Punkt, dem wir unsere Aufmerksamkeit schenken müssen, ist die Adsorption von Wolfram, das während der Produktion von atomarem Wasserstoff vom glühenden W-Draht verdampft. Der 0,02 m lange und 0,15 mm dicke W-Draht wurde stets bei einer mit dem Pyrometer gemessenen Temperatur von 1900°C betrieben, was einer wahren Temperatur von 2380 K entspricht. Mit einer Verdampfungsgeschwindigkeit von $4,36 \cdot 10^{-10} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (53) und 15 mm Abstand des W-Drahtes vom 4 mm breiten Kristall treffen pro min (also pro Adsorptionszyklus) $2,1 \cdot 10^{-4}$ einer Monoschicht an W-Atomen auf den Si-Kristall. Da sich im LEED-Bild keine Überstrukturen zeigten und Oberflächenleitfähigkeitsmessungen im Blindversuch, also ohne H-Produktion, keine Änderungen in der Oberflächenleitfähigkeit ergaben, wird der Einfluß des Wolframs auf alle Messungen als vernachlässigbar behandelt.

5. Meßergebnisse

5.1 TDS

5.1.1 Messungen zur Desorptionskinetik

Silizium-Einkristall-Proben, die entsprechend Kap. 3.6 vorbereitet waren, wurden im UHV gespalten. Nach Heizen der Proben wurden sie einer variablen Dosis von atomarem Wasserstoff ausgesetzt, der an einem glühenden W-Draht erzeugt wurde. Der gemessene Druckanstieg während der Desorption mit zeitlinearer konstanter Aufheizungs-geschwindigkeit ist in Bild 21 und in Bild 22 für verschiedene Dosen aufgetragen. Die Dosis an atomarem Wasserstoff berechnet sich nach Kap. 4.5 bei konstanten Bedingungen für Geometrie, Temperatur des W-Drahtes usw. mit den Daten aus dem Zahlenbeispiel in Kap. 4.5. Wie schon vorher erwähnt, tritt als Desorptionsprodukt nur das H_2 -Molekül auf, während für die Adsorption offenbar atomarer Wasserstoff notwendig ist.

Wir finden bei kleinen Dosen bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar min einschließlich zwei Desorptionsmaxima. Den Peak bei ca. $160^{\circ}C$ können wir anhand von Bild 14 identifizieren als Desorption, die vom Kristallhalter stammt. Deshalb werden wir im folgenden nicht weiter darauf eingehen.

Der zweite Peak stellt also erst die Desorption von der Si(111)-Spaltfläche dar. Dieses Maximum wächst mit steigender Dosis, bis sich als Sättigungswert die Bedeckung $\theta \approx 1$ einstellt (siehe Kap. 5.1.2). Neben diesem Desorptionsmaximum stellt sich ab ca. $2 \cdot 10^{-6}$ mbar min H_2 ein weiteres Maximum bei etwa $420^{\circ}C$ ein, das bei genauerem Hinsehen sich aus zwei einzelnen Bindungszuständen zusammensetzt.

Für die Desorptionsordnung ist sowohl die Kurvenform (Symmetrie) als auch der Verlauf der Maximum-Temperatur T_m mit der Bedeckung (23,24) wichtig. In Bild 23 ist daher die Maximum-Temperatur T_m gegen die Dosis H_2 aufgetragen.

Es wurden hier nur der hochenergetische und das mittlere Maximum berücksichtigt, da das niedrigste Maximum nicht immer und nicht sicher

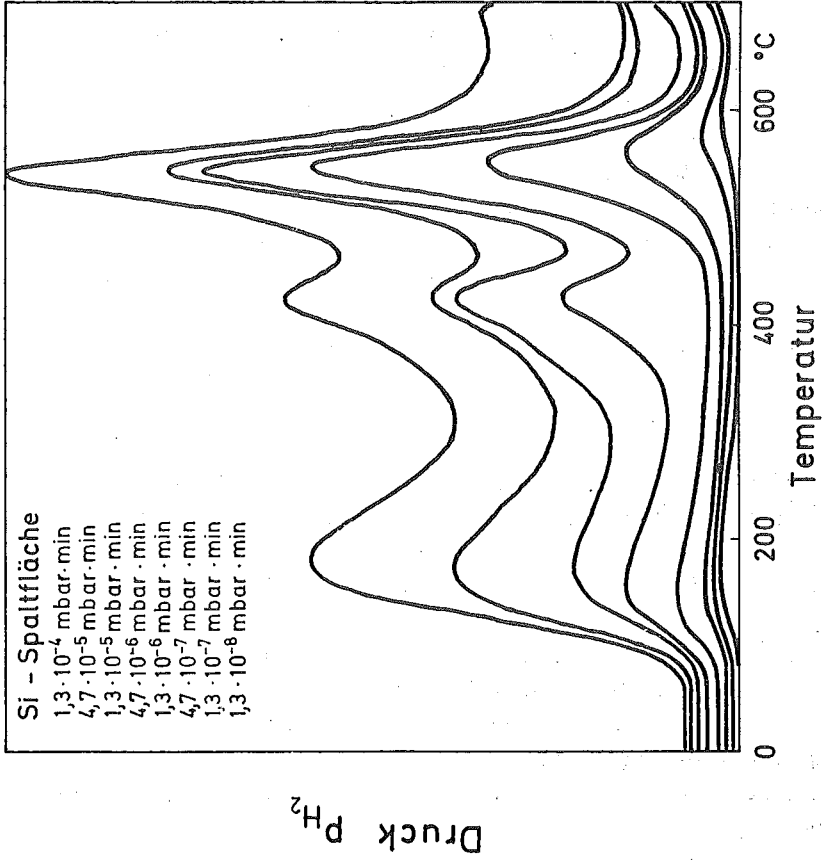


Bild 21: Mit IM gemessener Druckanstieg bei Desorption von H_2 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5,6 K/s nach Adsorption von atomarem Wasserstoff bei entsprechender Dosis H_2

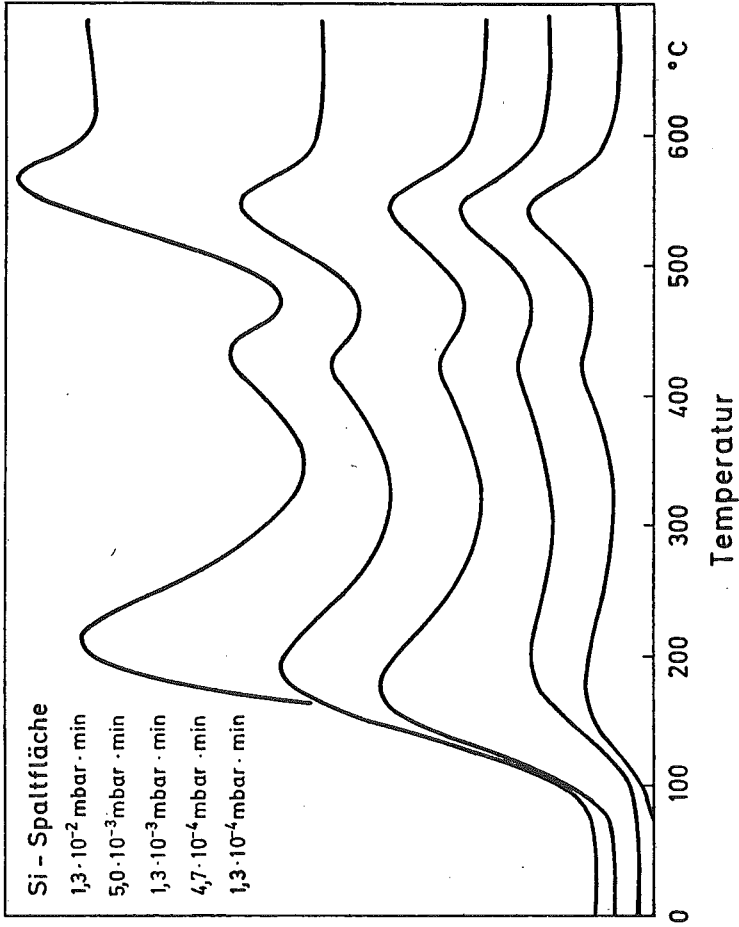


Bild 22: Fortsetzung der Desorptionsmessungen aus Bild 21 zu höheren Dosen H_2 hin

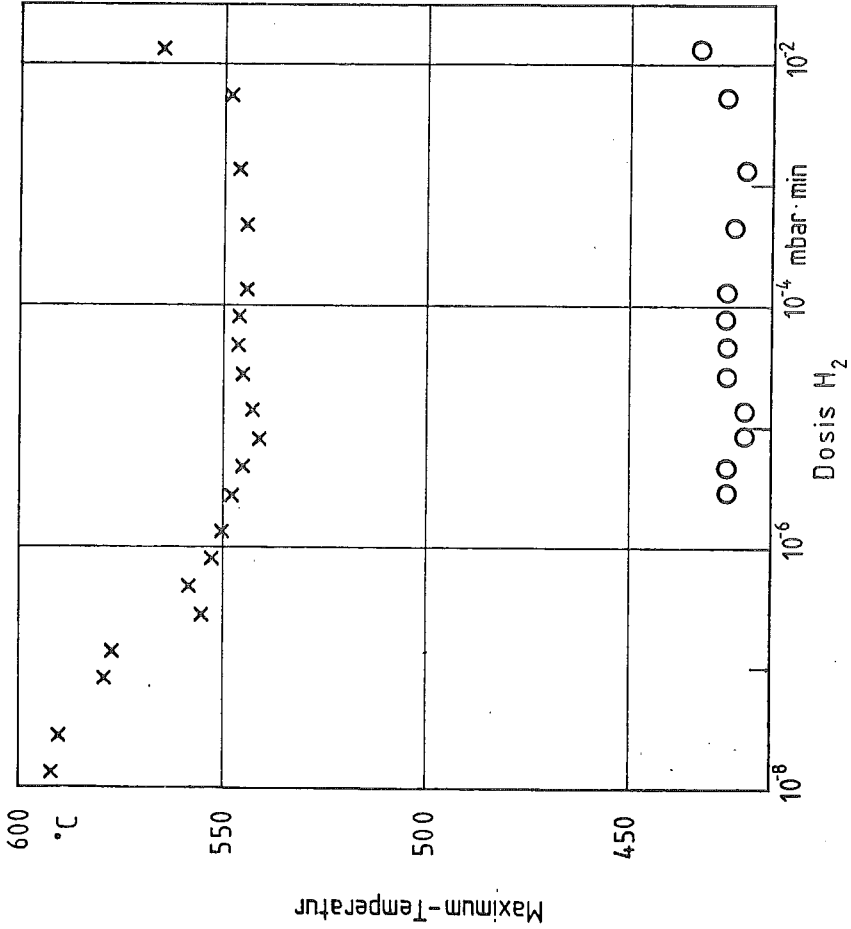


Bild 23: Auftragung der Maximum-Temperatur T_m des Peaks 1 (x) und des Peak 2 (o) gegen die Dosis H₂ bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 6,6 K/s

vom mittleren getrennt werden konnte.

Aufgrund der dichten Nachbarschaft der beiden niederenergetischen Zustände lassen sich die Kurvenformen nichteindeutig bestimmen.

In Bild 24 ist eine mögliche Trennung angegeben, die für den mittleren Zustand eine Desorption 2. Ordnung annimmt.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des ersten Maximums von der Anfangsbedeckung müssen wir schließen, daß die Desorption aus dem Hauptbindungszustand mit einer Kinetik 2. Ordnung abläuft, während der mittlere Zustand über eine Desorption 1. Ordnung entleert wird.

Neben der Temperaturabhängigkeit des Maximums ist für die Bestimmung der Desorptionsordnung noch die Kurvenform von Bedeutung. Das Hauptdesorptionsmaximum zeigt bei geringeren Bedeckungen eine klare Kurvensymmetrie und damit eindeutig ebenfalls Desorption 2. Ordnung an. Zu höheren Bedeckungen hin erkennt man allerdings einen stetigen Übergang zu einer Unsymmetrie mit flachem Anstieg und steilerem Abfall der Kurve, wie er für die Desorption 1. Ordnung charakteristisch ist. Dies deutet auf eine bedeckungsabhängige Bindungsenergie hin.

Um die Variation der Bindungsenergie abschätzen zu können, wurde die Aufheizgeschwindigkeit β variiert. Bei drei verschiedenen Bedeckungen $\theta_1 = 0,05$, $\theta_2 = 0,5$ und $\theta_3 = 1$ wurde die Desorption mit den Aufheizgeschwindigkeiten $\beta_1 = 2,2$ K/s bis $\beta_4 = 41,0$ K/s durchgeführt. Hier betrug der Abstand Kristall - W-Draht 7,5 mm. Die Desorptionskurven für $\theta = 1$ sind in Bild 25 dargestellt.

Bei hohen Aufheizraten macht sich das Einschwingen der Temperaturregelung bemerkbar. Das Desorptionsmaximum vom Kristallhalter wird deshalb in mehrere kleinere Maxima zerlegt. Wir können hier aber deutlich, insbesondere bei $\beta = 2,2$ K/s, den mittleren Desorptionspeak bei $T_{m2} = 380^\circ\text{C}$ vom offenbar stark verbreiterten 1. Desorptionspeak unterscheiden. Der Halter-Peak wird dabei nicht mitgezählt.

Um herauszufinden, ob ein Übergang der Teilchen vom Hauptbindungszustand in die beiden anderen Zustände während der Desorption möglich ist, wurde der Kristall soweit geheizt, daß die Maxima 2 und 3 gerade

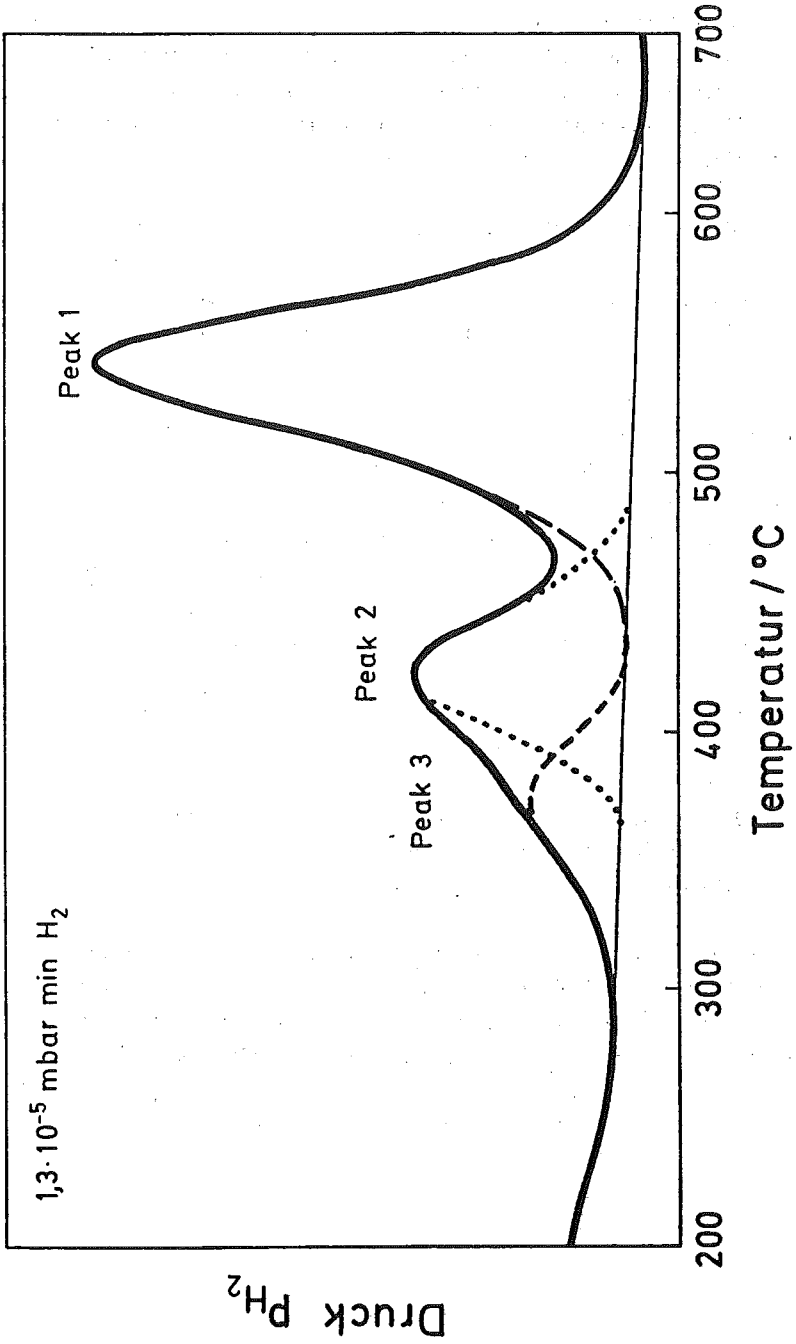


Bild 24: Eine mögliche Zusammensetzung der Desorptionskurve aus den drei Peaks bei $\theta_{\text{Peak 1}} = \text{nahe 1}$

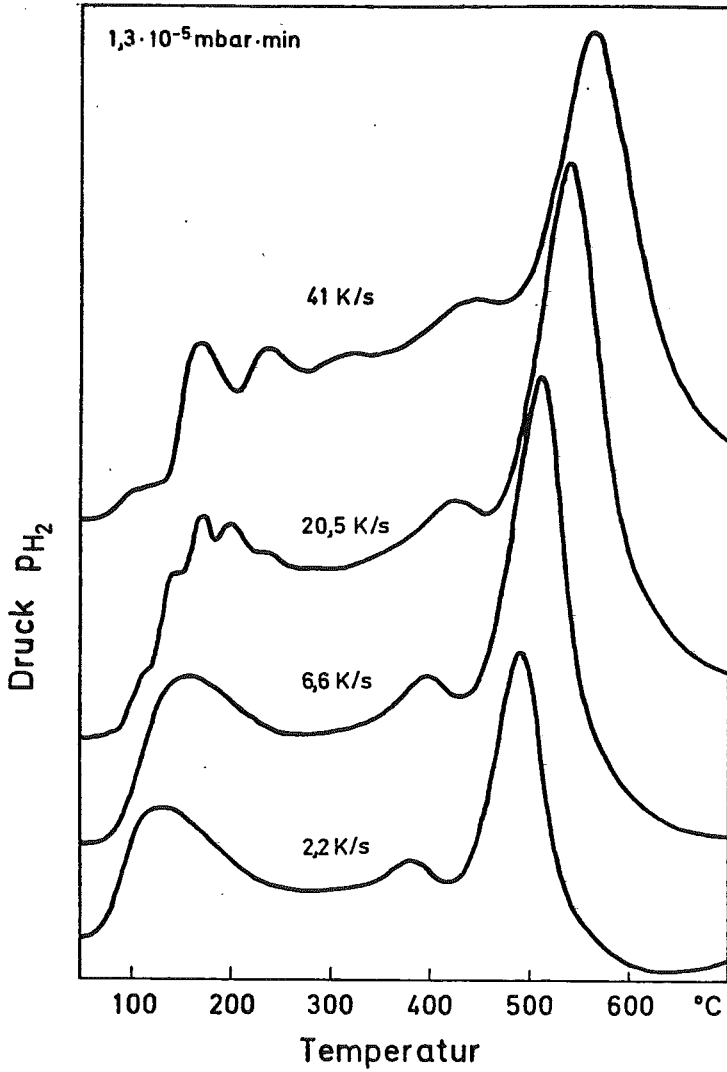


Bild 25: Desorption von molekularem Wasserstoff bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

verschwunden sein mußten, während das Hauptmaximum nahezu unangestastet blieb.

Nach Abkühlen der Probe und erneutem linearen Hochheizen trat nur das Hauptmaximum in Erscheinung. Die Maxima 2 und 3 blieben verschwunden.

Heizt man den Kristall zwischen zwei Desorptionszyklen nicht genügend hoch, so verschwindet die Schulter, die gerade auf das Maximum 3 hinweist. Dafür wird jedoch das Minimum zwischen Peak 2 und Peak 1 angehoben (siehe hierzu auch Kap. 5.1.2).

5.1.2 Anfangshaftkoeffizient und Sättigungsbedeckung

Nachdem wir die Dosis an atomarem Wasserstoff angeben können (siehe Kap. 4.5) und die Zahl der desorbierten Teilchen nennen können (siehe Kap. 4.4), ist es möglich, aus den Ergebnissen von Bild 21 und Bild 22 den Haftkoeffizienten zu bestimmen. Zunächst interessiert uns der Anfangshaftkoeffizient s_0 .

Dafür nehmen wir Meßwerte bei einer geringen Dosis Wasserstoff. Damit stellt sich eine kleine Bedeckung θ ein, und es tritt nur ein Desorptionsmaximum auf.

Wie wir später sehen werden, können wir in diesem Fall davon ausgehen, daß kein Wasserstoff während der Desorption in das Volumen eindiffundiert ($N_{\text{diff.}} \ll N_{\text{ads.}}$).

Der in diesem Experiment benutzte W-Draht besitzt eine Länge von $l = 2,1$ cm und einen Durchmesser von $d_w = 0,15$ mm. Der Si-Kristall mit der Höhe $h = 7$ mm und $b = 4$ mm war 15 mm vom W-Draht entfernt. Mit dem Dissoziationsgrad von $P_{\text{Diss}} = 0,25$ und dem Wasserstoffdruck $p_{\text{H}_2} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ mbar läßt sich die Zahl $z_{\text{H,Kristall}}$ der bei unendlicher Drahtlänge auf den Kristall treffenden H-Atome nach Gl. (4.5.4a) aus Kap. 4.5 berechnen.

Berücksichtigt man die endliche Drahtlänge (siehe Anhang A), so finden bei einer \cos^2 -Verteilung davon nur 70 % den Weg zum Kristall, also

$$z_{\text{l,H,Kristall}} = 1,68 \cdot 10^{11} \text{ Atome/s} = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ Atome/min}$$

Vom Kristall desorbierten $8,0 \cdot 10^{12}$ Moleküle.

Berücksichtigen wir die Restgasadsorption, die sich bei kleinen Bedeckungen natürlich stärker bemerkbar macht, so stammen davon $5,6 \cdot 10^{12}$ Moleküle von der Adsorption mit Hilfe des W-Drahtes. Das bedeutet aber, es sind 12 % mehr H-Atome auf der Si-Oberfläche adsorbiert, als wir durch die Pyrolyse am W-Draht dem Kristall angeboten haben, wenn wir einen Dissoziationskoeffizienten von $P_{\text{Diss}} = 0,25 \pm 0,05$ voraussetzen. Da der Haftkoeffizient maximal den Wert 1 annehmen kann, müssen wir davon ausgehen, daß entweder der Dissoziationskoeffizient bei mindestens

$P_{\text{Diss}} = 0,28$ lag, also innerhalb der von Smith and Fite (51) angegebenen Fehlergrenzen von $\pm 0,05$ oder daß die Messung der desorbierten H_2 -Moleküle um diese 12 % zu hoch war, was ebenfalls innerhalb der Meßgrenzen der Teilchenzahlbestimmung liegt.

Nach Adsorption bei halbem Abstand W-Draht - Spaltfläche = 7,5 mm erhält man in der desorbierten Menge 2,5 mal soviel wie beim Abstand 15 mm. Eine genauere Betrachtung der Geometrie (siehe Anhang) erklärt diese nichtlineare Zunahme mit der endlichen Länge des W-Drahtes und einer \cos^2 -Verteilung der vom W-Draht wegfliegenden H-Atome.

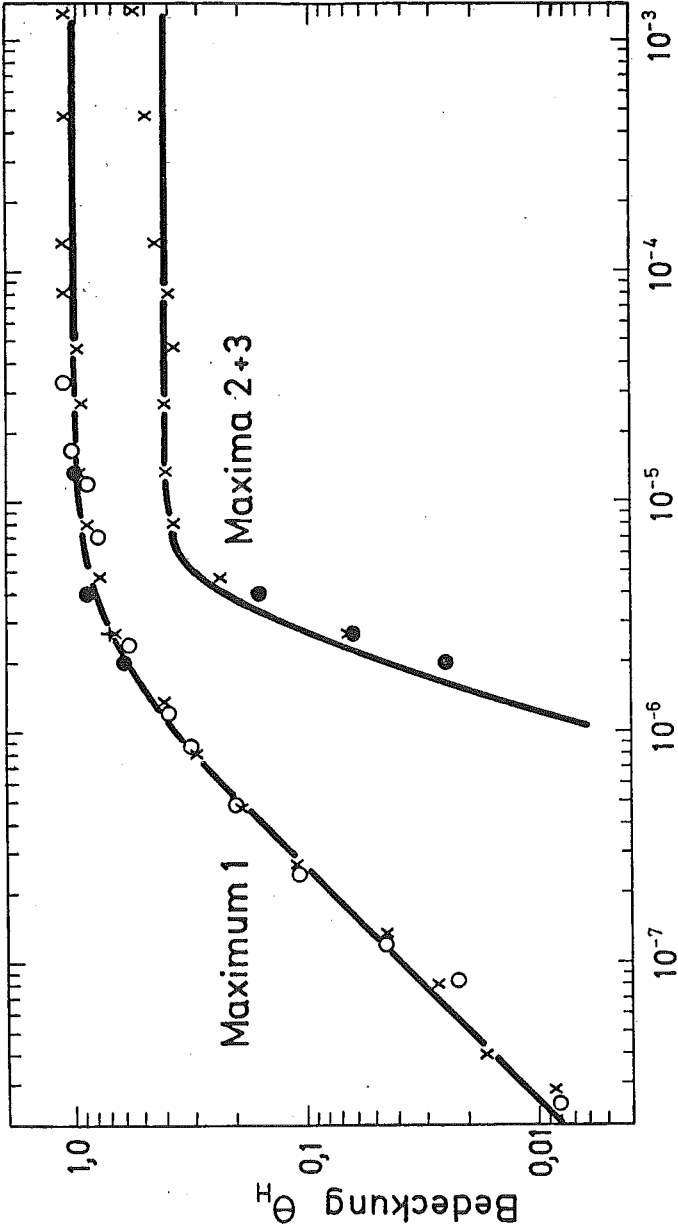
Der Anfangshaftkoeffizient s_0 von atomarem Wasserstoff auf der geheizten Si(111)-Spaltfläche nimmt also nach diesen Messungen den Wert

$$s_0 = 1,0$$

mit einem maximalen Fehler von 30 % an.

Mit wachsender Dosis steigt die Bedeckung θ weniger als proportional. Bei einer Dosis von mehr als $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar min treten zwei weitere, nahe beieinander liegende Maxima auf. Das Ergebnis ist in Bild 26 dargestellt. Dabei sind die Meßwerte korrigiert um die Adsorption von atomarem Wasserstoff aus dem Restgas bei geöffnetem Plattenventil. Da die zwei weiteren Bindungszustände nicht eindeutig voneinander zu trennen sind, ist in Bild 26 die Besetzungszahl beider Zustände zusammengefaßt aufgetragen. Dabei wird die Zahl der adsorbierten Atome bezogen auf die Anzahl der Si-Atome der obersten Lage $N_{\text{Si}} = 7,93 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Der Haftkoeffizient für die beiden weiteren Zustände ist bis zu einer Bedeckung des Hauptbindungszustandes von etwa $\theta \approx 0,5$ vernachlässigbar klein. Erst dann werden die beiden Zustände aufgefüllt. Die Sättigungsbdeckung liegt bei etwa $\theta_{2+3} \approx 0,4$ bis $\approx 0,5$, wenn der Kristall zwischen zwei Adsorptionszyklen auf $> 800^\circ\text{C}$ geheizt wurde. Es hat sich gezeigt, daß der Haftkoeffizient der beiden Bindungszustände bis zu einem Faktor 10 abnimmt, je nachdem wie hoch der Kristall zwischen zwei Adsorptionszyklen geheizt wird. Der Haftkoeffizient des Hauptbindungszustandes änderte sich dabei nur um ca. 10 % bis 30 %. Oberhalb 800°C war der maximale Wert für alle Zustände erreicht. Die durchgezogenen Linien sind berechnete Kurven, die in Kap. 6.1 diskutiert werden.



Dosis H_2 /mbar min

Bild 26: Desorptionsmessungen nach Adsorption von atomarem Wasserstoff, der bei der auf der Abzisse angegebenen Dosis H_2 an einem heißen W-Draht von 2380 K produziert wurde bei einem Abstand von 15 mm - Kristall-W-Draht; die Linien stellen den berechneten Verlauf dar

5.2 LEED

Die Veränderungen des LEED-Beugungsbildes durch Adsorption von atomarem Wasserstoff sind sowohl an der frischen Si(111)-Spaltfläche mit der (2x1)-Überstruktur als auch an der geheizten Si(111)-Spaltfläche, also der (7x7)-Überstruktur durchgeführt worden.

Betrachten wir zunächst die Adsorption von atomarem Wasserstoff auf die (2x1)-Struktur. Mit wachsender Adsorption nimmt die Intensität der Überstrukturreflexe ab, während die Normalreflexe sich praktisch nicht ändern. Der Untergrund bleibt konstant. Die Überstruktur verschwindet vollständig, wenn der Hauptbindungszustand bis $\theta_1 \approx 0,5$ besetzt ist. Es bleibt nur die (1x1)-Struktur übrig. Bei weiter steigender Bedeckung bis $\theta_1 \approx 1$ ändert sich das LEED-Bild nicht. Steigert man allerdings die Dosis über 10^{-4} mbar min hinaus (siehe Bild 26), so erhält man zwar keine wesentlich größere Bedeckung als $\theta_1 \approx 1$, dennoch machen sich im LEED-Bild deutliche Änderungen bemerkbar. Es treten schwache Höfe um die Normalreflexe auf, und zwar bei den für Si-Stufen charakteristischen Elektronen-Energien (siehe Kap. 2.4). Die Höfe weisen keine Vorzugsrichtung auf, sondern sind gleichmäßig rund, wie auch die Bilder 27a und 27b zeigen. In Bild 27a ist gerade der Fall der Gegenphase-Streuung zu sehen, der zu dem ausgeprägten Hof um den (00)-Reflex in der Mitte des Bildes führt. Dagegen ist in Bild 27b derselbe Reflex bei In-Phase-Streuung als ganz scharfer Reflex zu erkennen. Die Höfe sind das erste Mal sichtbar, wenn der Kristall ca. 5 bis 10 Monolagen atomarem Wasserstoff ausgesetzt war bei einer Auftreffrate von ca. 0,1 bis 0,2 Monolagen pro Sekunde und einem Druck von etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ mbar H_2 .

Geht man zu höheren Dosen Wasserstoff, die in meinem Fall erzielt wurden durch Erhöhen des Druckes bei sonst konstanten Bedingungen, insbesondere der Adsorptionszeit von 1 min, so verändert sich das LEED-Bild weiterhin. Die Höfe nehmen zunächst in der Intensität zu, während gleichzeitig die Intensität in der Mitte des Reflexes abnimmt, bis schließlich insgesamt der Eindruck einer Gauss-artigen Reflexverbreiterung entsteht.

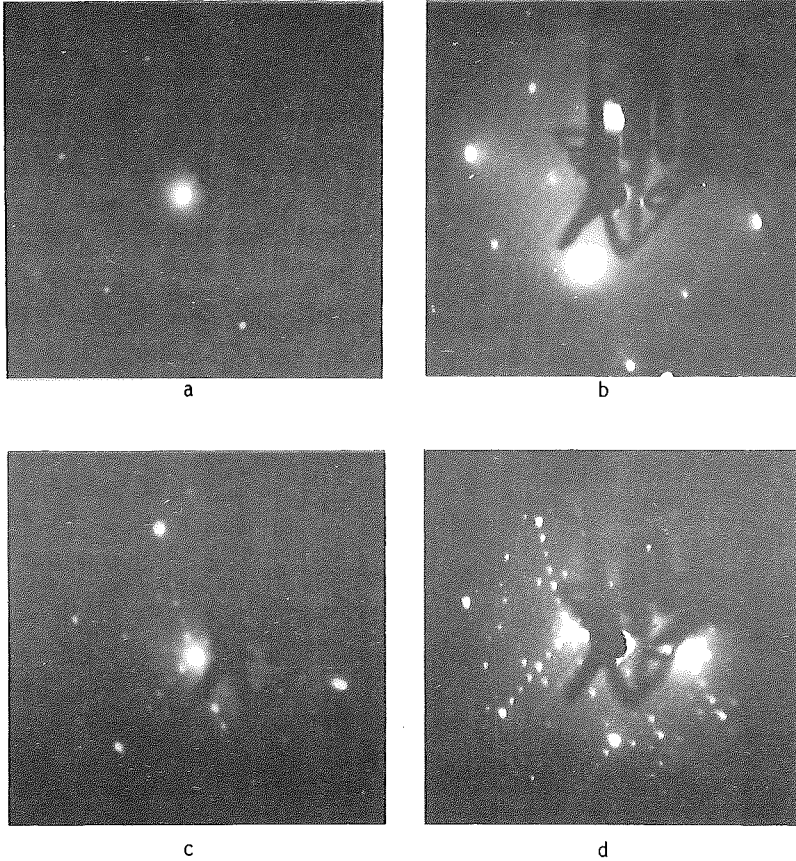
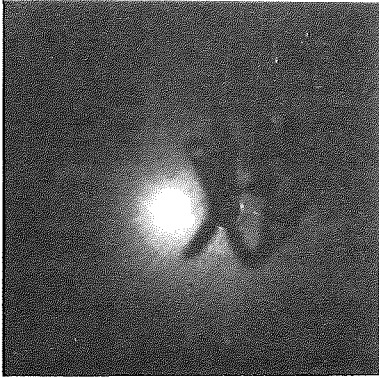
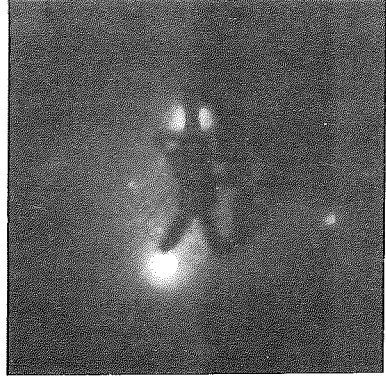


Bild 27: LEED-Aufnahmen von der Si(111)-Spaltfläche nach Wasserstoff-Adsorption auf

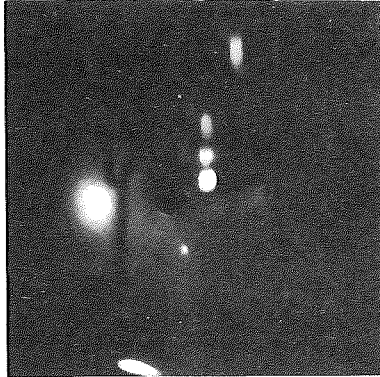
- a) (2x1)-Struktur; Dosis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar min H_2 ; 47,3 eV
- b) (2x1)-Struktur; Dosis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar min H_2 ; 96,0 eV
- c) (7x7)-Struktur; Dosis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar min H_2 ; 47,6 eV
- d) (7x7)-Struktur; Dosis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar min H_2 ; 61,6 eV



e



f



g

noch Bild 27:

- e) (7x7)-Struktur; Dosis $3 \cdot 10^{-3}$ mbar min H_2 ; 47,6 eV
- f) (7x7)-Struktur; Dosis $3 \cdot 10^{-3}$ mbar min H_2 ; 96,0 eV
- g) (7x7)-Struktur; Dosis $7 \cdot 10^{-3}$ mbar min H_2 ; 90,0 eV

Neben der Intensitätsangleichung von Hof und Zentrum des Reflexes nimmt schließlich noch die Verbreiterung zu, bis nach hohen Dosen sehr diffuse Reflexe auftreten. Außerdem wird mit wachsender Dosis der Untergrund stark erhöht.

Bei der Adsorption von H auf der geheizten Si(111)-Spaltfläche, also auf die (7x7)-Überstruktur, ist folgendes zu beobachten:

Die Überstrukturreflexe werden weniger geschwächt und sind selbst bei $\theta_1 \approx 1$ nicht vollständig abgebaut. Vielmehr tritt bei höherer Bedeckung ca. $\theta_1 > 0,5$ eine allmähliche Auslöschung von einzelnen Überstruktur-Reflexen auf, so daß zunächst die Extra-Reflexe längs der Verbindungslinie zweier Normal-Reflexe mit den Indizes $(\frac{h}{7}, k)$ und $(h, \frac{k}{7})$ erhalten bleiben mit Ausbildung einer Raute in der Mitte, z.B. Reflexe mit Indizes $(\frac{3}{7}, \frac{1}{7})$ und $(\frac{3}{7}, -\frac{1}{7})$, wie in Bild 27c und Bild 27d.

Bei $\theta_1 \approx 1$ sind nur noch Kränze von Extra-Reflexen um die Normal-Reflexe herum zu sehen, z.B. $(h \pm \frac{1}{7}, k \pm \frac{1}{7})$.

Geht man zu höheren Dosen über, so erscheinen ebenfalls Höfe um die Normal-Reflexe, und die Überstruktur verschwindet völlig. Der Einsatzpunkt der Höfe bezüglich der H-Dosis ist ähnlich wie bei der (2x1)-Überstruktur. Auch hier setzt dasselbe Verhalten ein, wie schon bei der (2x1)-Überstruktur beschrieben. Die Bilder 27e und 27f zeigen denselben (00)-Reflex nach einer Dosis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar min einmal als diffusen und einmal als scharfen Reflex, um die starke Verbreiterung zu verdeutlichen. Auf Bild 27g sind ein scharfer und ein unscharfer Reflex gleichzeitig zu sehen.

Aufgrund der oszillatorischen Verbreiterungen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie müssen statistisch verteilte Stufen auf der Si-Oberfläche vorliegen. Mit Hilfe der Gl.(2.4.1) läßt sich aus der Abfolge der Energien für scharfe und unscharfe Reflexe die Stufenhöhe errechnen. Die Stufenhöhe ist danach wenige Prozent kleiner als der Abstand der (111)-Ebenen im Inneren. Die Rauigkeit bleibt voll erhalten, auch nachdem der Wasserstoff ganz desorbiert ist. Nach Heizen der Probe auf 650°C sind noch keine Ansätze einer (7x7)-Überstruktur zu erkennen.

Nach Tempern bei 700°C ist die (7x7)-Struktur zum Teil ausgebildet, aber erst das Heizen auf ca. 800°C liefert eine einigermaßen deutliche (7x7)-Überstruktur mit allen Extrareflexen.

Der adsorbierte Wasserstoff bildet unter den hier eingehaltenen Bedingungen (wie z.B. Adsorption bei Zimmertemperatur bis 100°C) bei keiner Bedeckung eine eigene Überstruktur. Um ein mögliches Ordnungsverhalten des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen festzustellen, hat Herr Bartha freundlicherweise folgendes Experiment durchgeführt:

Mit Hilfe seines He-Verdampferkryostaten wurde bei verschiedenen H-Bedeckungen die Si-Probe gekühlt bis zu Temperaturen von ca. 15 K. In keinem Fall zeigte sich auch nur die Andeutung einer Überstruktur.

5.3 Oberflächenleitfähigkeit

Die Oberflächenleitfähigkeitsmessungen sind hauptsächlich an der frischen Si(111)-Spaltfläche, also nach Adsorption von atomarem Wasserstoff auf die (2x1)-Überstruktur, durchgeführt worden.

Erst nachdem durch Messungen an der ungespaltenen Probe (siehe Kap. 3.7) sichergestellt war, daß der Oberflächenleitfähigkeitsbeitrag der Außenfläche durch Adsorption von Wasserstoff vernachlässigt werden konnte, wurde der Kristall im UHV gespalten. Die Messungen wurden, wie in Kap. 3.4 beschrieben, durchgeführt, und zwar nur eine Adsorptionsreihe je Kristall. An drei Kristallen wurden identisch dieselben Kurven gewonnen, von denen eine in Bild 29 oben dargestellt ist.

Ausgehend von der frischen Spaltfläche, bemerken wir zunächst eine Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit, durchlaufen ein Minimum, um schließlich einen starken Anstieg zu verzeichnen. Über die Messung der Feldeffektbeweglichkeit (siehe Kap. 5.4) wissen wir, daß die Oberfläche nach dem Spalten eine p-Leitung aufwies, während nach Adsorption zunächst Flachbandsituation auftrat, und schließlich die Oberfläche n-Leitung zeigt. Damit ist klar, daß das Minimum der theoretischen Kurve in Bild 2 durchlaufen wird. Somit ist eine Absolut-Eichung des Oberflächenpotentials möglich, und wir können die Bandverbiegung direkt in kT bzw. eV angeben.

Das Oberflächenpotential errechnet sich aus diesen Messungen zu

$$E_{is} - E_F = 0,204 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$$

bei 300 K für p-leitendes $3200 \Omega\text{cm}$ Silizium.

Die hierfür benötigten Daten über Silizium, insbesondere zur Bestimmung von μ_p , sind im wesentlichen der Arbeit von Klein (18) entnommen.

Mit Hilfe von Bild 26 läßt sich die Bandverbiegung v_s gegen die Bedeckung θ_1 darstellen. In Bild 28 ist das ausgeführt, wobei die Bedeckung für Wasserstoff im Hauptbindungszustand benutzt wurde.

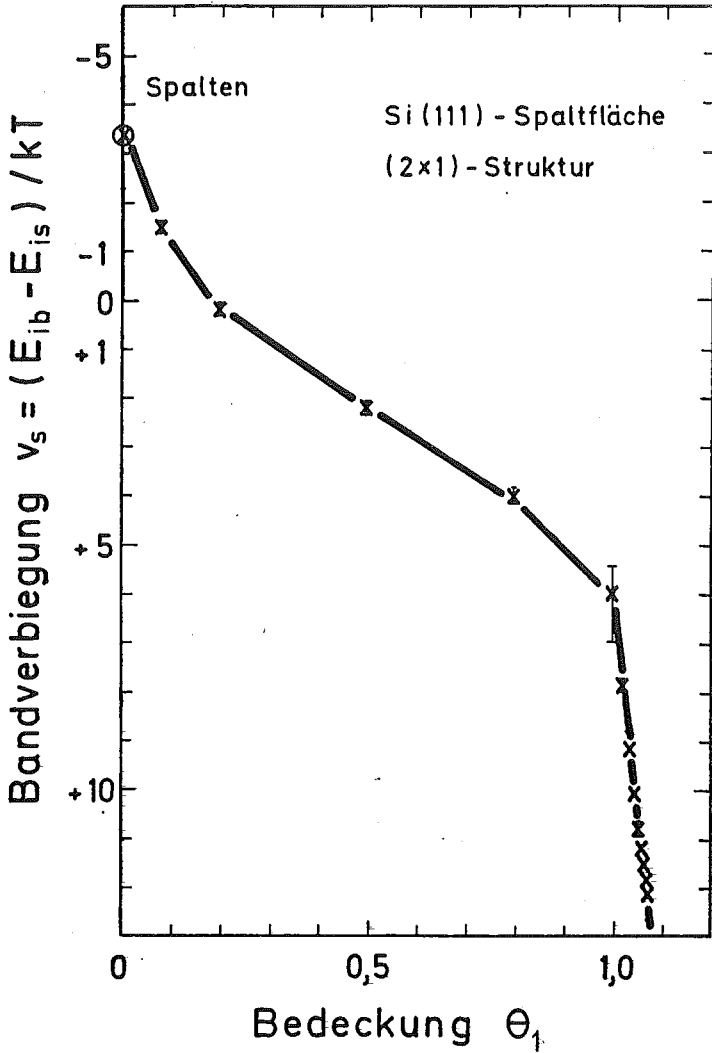


Bild 28: Bandverbiegung nach H-Adsorption auf der frischen Spaltfläche einer p-Si-Probe mit $u_b = -3,5$ bei $T = 345$ K, $\rho = 3200 \Omega\text{cm}$

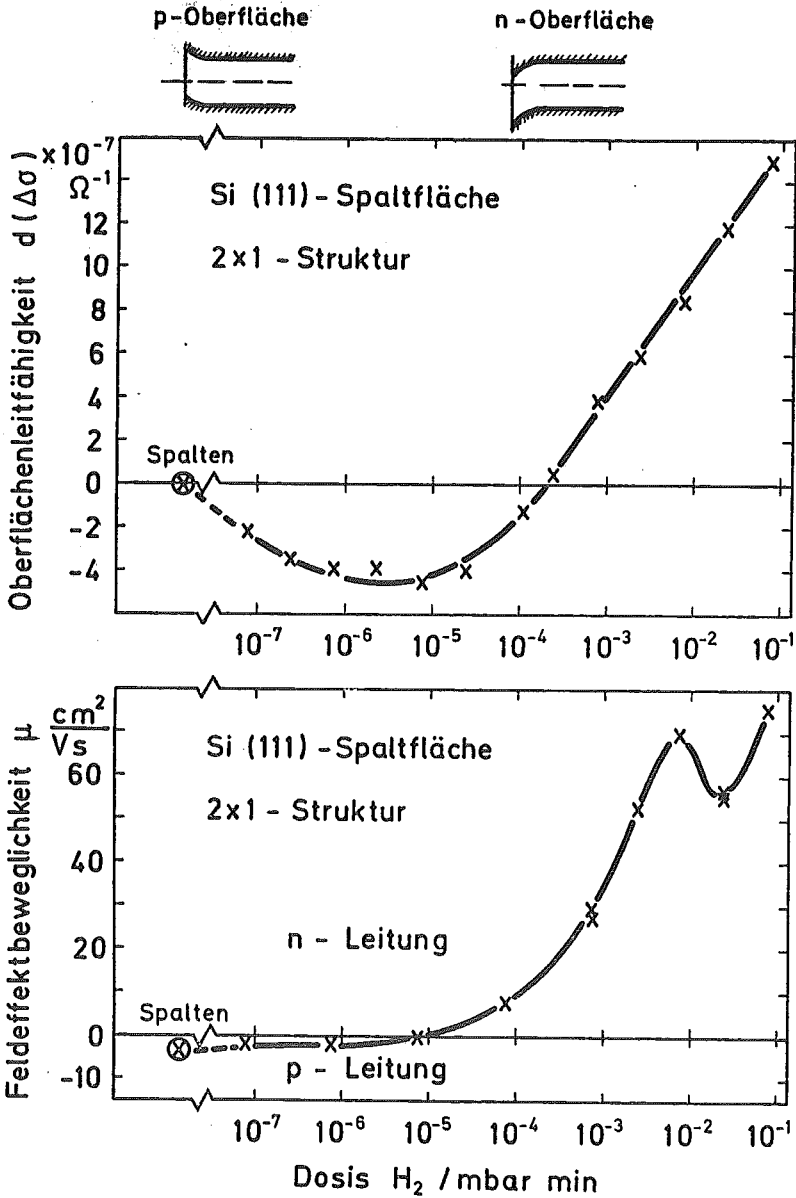


Bild 29: Oberflächenleitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit nach H-Adsorption auf der frischen Spaltfläche derselben Probe

Bei der Berechnung der Bandverbiegung wurde eine konstante Elektronenbeweglichkeit zugrunde gelegt, da es bisher keine zuverlässigen Daten über eine Abnahme der Beweglichkeit mit wachsender Bandverbiegung an der Si(111)-Spaltfläche gibt. Unter dieser Voraussetzung finden wir eine in etwa lineare Änderung der Bandverbiegung mit der Bedeckung für $0,2 < \theta_1 < 1$.

Das Abknicken der Kurve bei $\theta_1 \approx 1$ dagegen fällt mit dem Einsetzen der Aufrauung der Si-Oberfläche zusammen.

Für die Adsorption auf der (7x7)-Oberstruktur der Si(111)-Fläche liegen zur Zeit erste qualitative Messungen vor. Zur Durchführung dieser Messungen wurde dasselbe hochohmige Si-Material benutzt und die Kristalle in derselben Weise präpariert, wie in Kap. 3.7 beschrieben. Die Proben wurden nach dem Spalten auf ca. 500°C geheizt, um eine sichere Konversion von der (2x1)- zur (7x7)-Oberstruktur zu gewährleisten. Dabei veränderte sich der Volumenleitwert um bis zu einigen zehn Prozent. Weiterhin konnte nicht sicher überprüft werden, ob die Abschirmung gegen H und H₂ in Form des aufgedampften SiO dieses Heizen ganz unbeschadet überstanden hatte. Diese Proben zeigten, ausgehend von der (7x7)-Oberstruktur ohne Adsorption, beide sofort ein Ansteigen der Oberflächenleitfähigkeit, ohne ein Minimum zu durchlaufen. Die Leitfähigkeitskurven fielen bei hohen Dosen, also nach Einsetzen der Rauigkeit, exakt mit den Kurven von der (2x1)-Oberstruktur zusammen.

5.4 Feldeffektbeweglichkeit

Die Feldeffektbeweglichkeit wurde ebenfalls, wie die Oberflächenleitfähigkeit, im wesentlichen an der frischen Si(111)-Spaltfläche vor und nach verschiedenen Adsorptionsstufen gemessen. Die Schwierigkeit liegt bei den Spaltproben generell in der geringen Größe der Feldelektrode und in dem Übergriff des Feldes auf die Seitenflächen (siehe Kap. 3.5 und Henzler (38,39)).

Die aufgedampfte SiO-Schicht kann hier, im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen, wenig helfen, da sie keine elektrostatische Abschirmung bietet. Mißt man die Feldeffektbeweglichkeit in Abhängigkeit vom Abstand Kristall-Feldelektrode, so kann es je nach Größe und Vorzeichen von μ auf den Seitenflächen zu Verläufen, wie in Bild 11 unten, kommen.

Wie schon in Kap. 3.5 erwähnt, bestand durch die separate Feldelektrode die Möglichkeit, die Feldeffektbeweglichkeit auf der Außenfläche direkt zu messen. Es zeigte sich, daß die Außenfläche eine Feldeffektbeweglichkeit je nach Kristall von ca. $(2 \pm 2) \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ bis $(5 \pm 2) \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ aufwies, die sich nach Kap. 3.5 leicht berücksichtigen ließen.

Trägt man die bei Adsorption auf die (2x1)-Struktur gefundene Feldeffektbeweglichkeit gegen die Dosis H_2 auf, so erhält man (nach Korrektur von Einflüssen der Seitenflächen) Bild 29 unten. Die frische Spaltfläche liefert eine kleine Beweglichkeit, nämlich $(3 \pm 2) \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$. Aufgrund des Vorzeichens muß ein p-Leitungstyp vorliegen. Mit wachsender Dosis und damit auch Bedeckung mit H, nimmt die Beweglichkeit ab, wechselt bei ca. 10^{-5} mbar min das Vorzeichen und steigt schließlich relativ stark an, wobei wir n-Leitung vorliegen haben, wie es im Bandschema oben im Bild angedeutet ist.

In Bild 29 oben ist zum direkten Vergleich die Oberflächenleitfähigkeit ebenfalls gegen die Dosis H_2 aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß der Nulldurchgang der Feldeffektbeweglichkeit gut mit dem Minimum der Leitfähigkeitskurve zusammenfällt, wie man es aufgrund der Beziehung Gl. (2.3.6) und dem Bild 2 auch erwartet.

Mit Gl. (2.3.7) läßt sich die Dichte der Oberflächenzustände S_E berechnen.

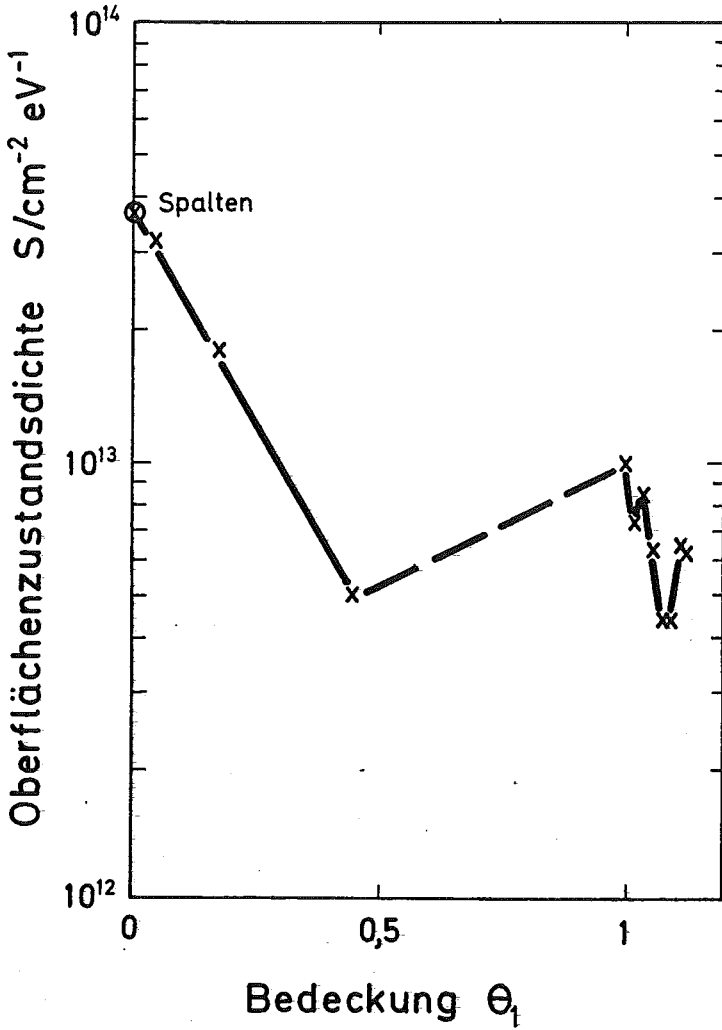


Bild 30: Nach Bild 29 berechnete Oberflächenzustandsdichte auf der frischen Si-Spaltfläche nach H-Adsorption

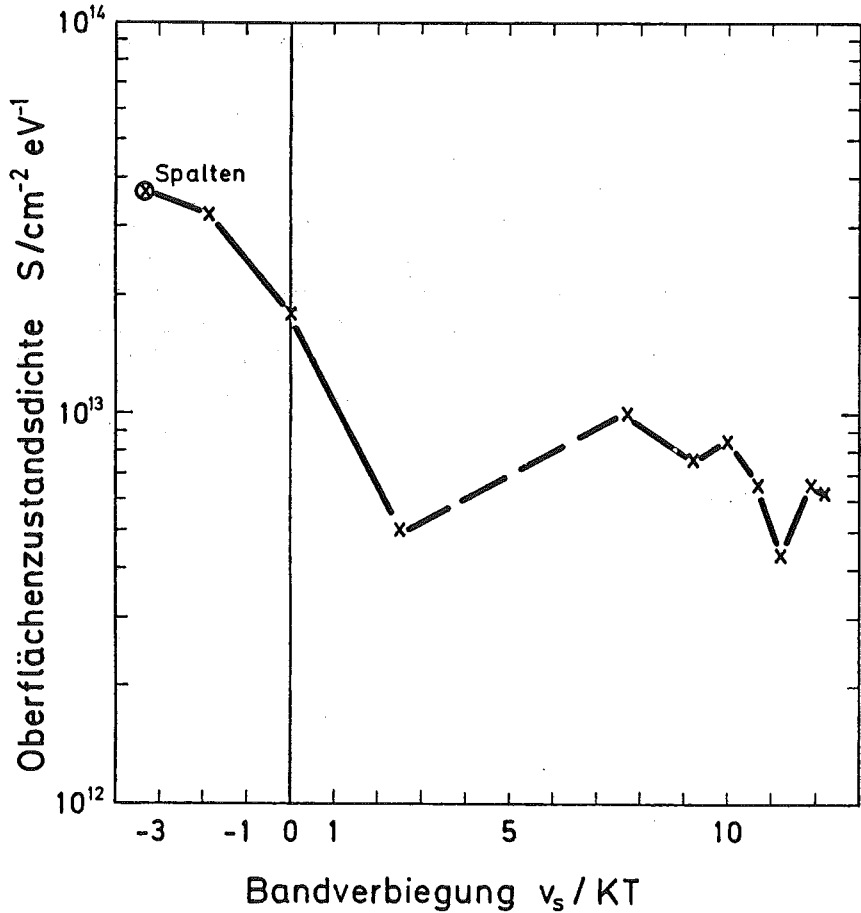


Bild 31: Darstellung der Oberflächenzustandsdichte aus Bild 30 gegen die Bandverbiegung

Die in Kap. 2.3 gemachten Annahmen, die zu Gl.(2.3.7) führen, sind hier zulässig, da die hier gemessene geringe Feldeffektbeweglichkeit wesentlich kleiner ist als die Volumenbeweglichkeit der Elektronen und der Löcher.

In Bild 30 ist die Oberflächenzustandsdichte gegen die Bedeckung und in Bild 31 gegen die Bandverbiegung aufgetragen.

Die Werte bei kleiner Bedeckung bis $\theta_1 = 0,5$ und bei der Bandverbiegung von $v_s = -3$ bis $v_s = +6$ sind prinzipiell recht unsicher, da einmal die Feldeffektbeweglichkeit sehr klein ist und $\frac{d\Delta\sigma}{dv_s}$ in dem Bereich in

Bild 2 eine sehr flache Steigung annimmt. Die Werte bei $\theta_1 \approx 1$ bzw. $v_s > 6$ sind wiederum gut gesichert.

Neben diesen Messungen sind auch erste Messungen an der geheizten Si(111)-Spaltfläche, also der (7x7)-Struktur, durchgeführt worden. Dabei zeigte diese Überstruktur bei mehreren Experimenten auf der reinen Oberfläche n-Leitung mit einer Feldeffektbeweglichkeit von ca. $(4 \pm 3) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei der Adsorption von H auf die (7x7)-Struktur (diese Messung wurde bisher nur einmal ausgeführt) bleibt der Leitungstyp stets n-Leitung. Der Verlauf der Feldeffektbeweglichkeit mit der Dosis war ähnlich wie auf der (2x1)-Struktur, allerdings mit nicht so hohen Werten bei großen Dosen.

6. Auswertung und Diskussion

6.1. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Nach den in Kap. 5.1 vorgelegten Messungen treten drei Bindungszustände auf. Der in dieser Arbeit mit Hauptbindungszustand bezeichnete Peak 1 ist der einzige auf der Si(111)-Spaltfläche, der schon bei geringster Dosis atomaren Wasserstoff aufnimmt. Mit Hilfe der Absolut-Eichung der desorbierten Teilchenzahl haben wir festgestellt, daß allein dieser Bindungszustand schon bis zu einer Bedeckung $\theta \approx 1$ aufgefüllt werden kann. Das bedeutet aber, dieser Zustand unterscheidet sich nicht nur energetisch von den beiden anderen, vielmehr müssen auch verschiedene lokale Adsorptionsplätze auf der Oberfläche vorhanden sein.

Betrachten wir die Adsorptionskinetik und dabei zunächst den Haftkoeffizienten des Hauptbindungszustandes. Die Zunahme der adsorbierten Teilchen dN ist proportional der Einlaßdosis dL . Der Proportionalitätsfaktor ist der Haftkoeffizient s .

$$dN = s(N) \cdot dL \quad (6.1.1)$$

Bezieht man alle Größen auf die Zahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze N_0 , so schreibt sich Gl. (6.1.1):

$$d\theta = s(\theta) \cdot dL \quad (6.1.1a)$$

Mit $\theta \rightarrow 0$ strebt s gegen den Anfangshaftkoeffizienten s_0 und damit läßt sich s darstellen in der allgemeinen Form

$$s = s_0 (1 - \theta)^k. \quad (6.1.2)$$

Der Faktor $(1 - \theta)^k$ berücksichtigt dabei die Abnahme der für die weitere Adsorption zur Verfügung stehenden Plätze, wenn k Plätze pro adsorbierendem Teilchen benötigt werden.

Aus Kap. 5.1.2 wissen wir, daß der Anfangshaftkoeffizient für den betrachteten Zustand $s_0 = 1$ ist.

Da keine dissoziative Adsorption stattfindet, erhält k den Wert 1. Der sich hiermit ergebende Haftkoeffizient des ersten Bindungszustandes ist

$$s_1 = 1 (1 - \theta_1) . \quad (6.1.3)$$

Die mit diesem Haftkoeffizienten berechnete Bedeckung θ_1 ist in Bild 26 eingezeichnet. Die Übereinstimmung dieser theoretischen Kurve mit den Meßwerten ist bis in die Nähe $\theta_1 = 1$ sehr gut. Der weitere Anstieg der Bedeckung bei höherer Dosis kann durch die Zunahme von Adsorptionsplätzen bei der Aufrauung der Oberfläche erklärt werden.

Unter Verwendung aller Meßpunkte aus Bild 26 bietet sich folgendes Modell als eine Möglichkeit an zur Beschreibung des Haftkoeffizienten für die Bindungszustände 2 + 3. Da die Sättigungsbedeckung des Zustandes 1 nach diesen Messungen bei $\theta_1 = 1$ liegt, müssen weitere Adsorptionsplätze für die Zustände 2 und 3 vorhanden sein. Als hochsymmetrische Plätze eignen sich die on-Top-Positionen auf der 2. und auf der 4. Si-Schicht. Nehmen wir weiter an, daß diese Plätze nur dann besetzt werden können, wenn die drei einen solchen Platz umgebenden on-Top-Positionen der 1. Schicht besetzt sind, dann nimmt der Haftkoeffizient s_2 summarisch für beide Zustände 2 und 3 folgenden Verlauf an:

$$s_2 = s_{20} \theta_1^3 (1 - 2,5 \theta_2) \quad (6.1.4)$$

θ_1^3 steht für die Wahrscheinlichkeit, gleichzeitig drei besetzte Plätze im Zustand 1 anzutreffen. $(1 - 2,5 \theta_2)$ ist die Zahl der freien Plätze für die Zustände 2 und 3, wobei der Faktor 2,5 der Sättigungsbedeckung bei $\theta_{2+3} = 0,4$ Rechnung trägt. Das bedeutet, es kann nur etwa jeder 2. offene Platz dieser Zustände besetzt werden. Mit $s_{20} = 1$ führt Gl. (6.1.4) zu dem in Bild 26 dargestellten Verlauf der Bedeckung θ_{2+3} der Zustände 2 und 3. Die Verschiebung der gerechneten Kurve gegen die Meßpunkte von ca. 20 % läßt sich durch geeignete Wahl von s_{20} ausgleichen. Damit ist eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Messung erreicht.

Nach Kap. 4.4 kann der maximale Fehler bei der Bestimmung der Zahl der desorbierten Teilchen den Wert 30 % annehmen.

Modelle, die einen systematischen Fehler von ca. 30 % einer zu hoch gemessenen Desorptionszahl voraussetzen, der nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden kann, wurden bisher nicht diskutiert. In diesem Fall müßten energetisch unterschiedliche Plätze bei einer Gesamtbedeckung von $\theta_{\text{ges}} = \theta_1 + \theta_{2+3} = 1$ und damit geometrisch gleichen Plätzen erklärt werden.

Bei der Bestimmung der Desorptionsparameter wollen wir uns zunächst wieder mit dem Hauptbindungszustand beschäftigen. Die Auswertung der Desorptionskurven hinsichtlich Bindungsenergie und präexponentiellem Faktor läßt sich auf verschiedene Weise durchführen. King (54) führt in seinem Review-Artikel neben der Redheadschen Methode eine "Lineshape analysis" an, wobei er zwischen einer "complete analysis" und dem "computer fitting" unterscheidet. Wie ich schon in Kap. 2 erwähnt habe, zeigten Chan, Aris und Weinberg (25,26) in einer neuen Analyse, daß man die Bindungsenergie sowie den präexp. Faktor aus einer einzigen Desorptionskurve analytisch ermitteln kann, ohne die Aufheizgeschwindigkeit β variieren zu müssen, allein unter Verwendung von T_m , der Halbwertsbreite und der Symmetrie der Kurve. In dieser Auswertung wird nur eine ganzzahlige Desorptionsordnung zugelassen. Wie oben ausgeführt, ändert sich aber die Kurvenform hinsichtlich der Symmetrie mit der Anfangsbedeckung stetig, so daß nur bei geringen Bedeckungen $\theta_1 < 0,2$ eine eindeutige Auswertung vorgenommen werden kann. Wir haben bei kleiner Bedeckung aufgrund der symmetrischen Kurvenform Desorption 2. Ordnung vorliegen und erhalten für die Bindungsenergie $E_d = 2,54 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ und $\nu = 4,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ bei $\theta_0 = 0,04$.

Mit wachsender Anfangsbedeckung erhalten wir nach dieser Auswertung eine steigende Bindungsenergie sowie einen steigenden Frequenzfaktor. Wir haben es also nicht mit konstanten Parametern zu tun.

Eine weitere Auswertung zu höheren Bedeckungen hin erscheint mir mit dieser Methode nicht mehr sinnvoll, zumal die Kurvenform sich ebenfalls von symmetrischer zu asymmetrischer Form ändert. Aus diesem Grunde wurden die Werte bei kleiner Bedeckung noch einmal überprüft, indem die Desorption mit dem Rechner simuliert wurde. Dabei zeigte sich durch Variation der Parameter, daß die vorher ermittelten Werte sehr genau stimmen und die Unsicherheit bei der Bindungsenergie $\pm 0,05 \text{ eV}$ und beim präexp. Faktor $\pm 1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ beträgt.

Eine Auswertung der Desorptionskurven bei hohen Bedeckungen erscheint mir nur noch durch "computer fitting" möglich.

Die Schwierigkeit besteht darin, daß sowohl E_d als auch ν sowie die Ordnung sich ändern können. Beispiele hierzu sind bei Menzel (55) zu finden. Danach gibt es nur wenige Ansätze, die zu einem befriedigenden Ergebnis führen. Allerdings wird bei den bisher untersuchten Adsorptionssystemen mit bedeckungsabhängiger Energie und präexp. Faktor stets beobachtet, daß die gesamten Parameter mit wachsender Bedeckung abnehmen. Das hier untersuchte System ist eines der wenigen Systeme ^{+) , wo gerade der umgekehrte Fall auftritt.}

Deshalb liegen hierzu auch keinerlei Rechnungen vor, auf die ich mich stützen könnte.

Ich habe daher im Anhang B einige systematische Rechnungen durchgeführt, ohne gleich ein ausführliches Kurvenfitting zu versuchen. Die starke Unsymmetrie, die bei alleiniger Variation von $E_d = f(\theta)$ bei sonst konstantem ν in den gerechneten Kurven auftritt, wurde bei den Messungen nicht beobachtet. Die Unsymmetrie der Meßkurven ist daher nur durch gleichzeitiges Anwachsen von Bindungsenergie und präexp. Faktor mit der Anfangbedeckung zu erklären. Dabei wurde die Kinetik 2. Ordnung als konstant angenommen. Ein Modell für $\nu = f(\theta)$ wird von Clavenna and Schmidt (57) vorgeschlagen. Mit dem Ansatz

$$\nu(2) = \frac{\nu_0}{(1 - (1/\nu)) \cdot \theta^{1/2}}^2$$

behandeln sie den Oberflächendiffusionsprozeß als den die Desorptionsrate bestimmenden Schritt.

^{+) Ein weiteres Beispiel ist in Ref.(56) berichtet:}

Bei der Adsorption von CL auf W 110 ist mit wachsender Bedeckung ein Anstieg der Bindungsenergie von 1,5 eV auf 3 eV und ein Anstieg des präexp. Faktors um 6 Zehnerpotenzen beobachtet worden bei Desorption 1. Ordnung.

Hierin bedeuten l die Diffusionslänge, ν_0 die Schwingungsfrequenz des adsorbierten Atomes und l_c die kritische Rekombinationsentfernung. Mit dieser Beschreibung ist eine Änderung der Desorptionsordnung implizite erfaßt.

Dieses Modell ließe sich bei geeigneter Wahl der Parameter sicher auf unser Adsorptionssystem übertragen. Zu berücksichtigen bleibt allerdings, daß der gemessene präexp. Faktor mit $\nu^{(2)} = 4,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ zwei Zehnerpotenzen größer ist als die Schwingungsfrequenz des H-Atoms auf der Oberfläche $\nu_{\text{vib}} = 6,2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, die Frotzheim et al. (20) mit ELS gemessen hat.

Wir haben es deshalb offenbar während der Desorption mit einem aktivierten Komplex zu tun (siehe hierzu 23,41,55), über den wir bislang nichts wissen.

Um die Variation der Bindungsenergie abzuschätzen, greifen wir auf die Messungen aus Bild 25 mit veränderter Aufheizgeschwindigkeit zurück. Entsprechend der Redheadschen Formel für Desorption 2. Ordnung

$$\frac{E_d}{kT_m^2} = \frac{\nu_0^{(2)} \theta}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{kT_m}\right)$$

habe ich in Bild 32 für alle drei Bedeckungen $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ des Hauptmaximums gegen $\frac{1}{T_m}$ aufgetragen und erhalte als Steigung $-\frac{E_d}{k}$.

In Bild 33 wurde dieselbe Auftragung für das 2. Maximum bei dessen Sättigung gewählt.

Nach Lord und Kittelberger (58) ist die Auftragung nur mit einem Fehler $< 1\%$ behaftet gegenüber der Auftragung von

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2 \theta_m} \text{ gegen } \frac{1}{T_m}.$$

Nach Chan, Aris, Weinberg ist trotzdem prinzipiell mit Abweichungen

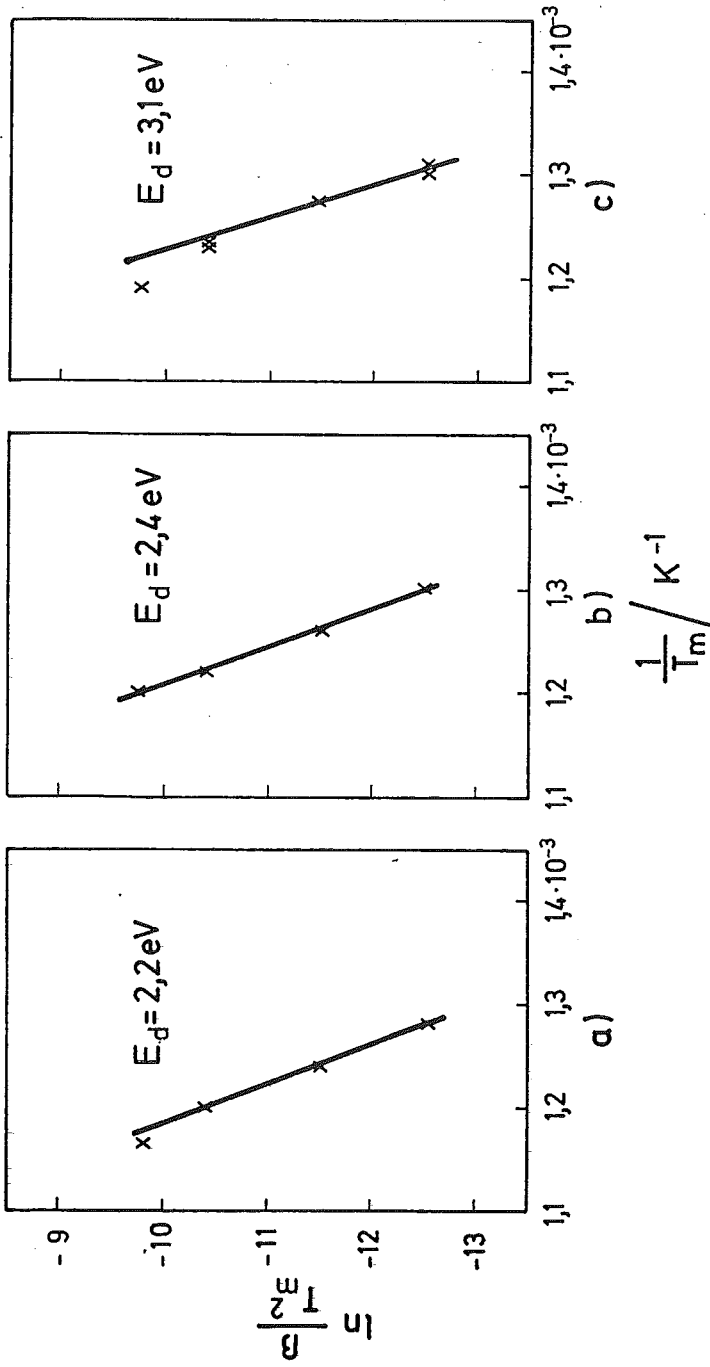


Bild 32: Bestimmung der Bindungsenergie des Hauptbindungszustandes nach nach der Redheadschen Methode durch Variation der Aufheizgeschwindigkeit für die Anfangsbedingungen a) $\theta_0 = 0,05$; b) $\theta_0 = 0,5$; c) $\theta_0 = 1$

von der wahren Bindungsenergie zu rechnen, u.ä., weil die Variationsbreite von β nicht ausreicht.

Das macht hier einen systematischen Fehler von ca. 10 % bis 15 % aus, wenn man diese Werte für die niedrigste Bedeckung vergleicht mit den Chan et al. (25) berechneten. Diese Methode liefert eine Variation der Bindungsenergie mit der Bedeckung von $\Delta E_d \approx 1,0$ eV.

Zum Vergleich wird noch einmal die Auswertung einer Desorptionskurve ($\theta_1 \approx 1$) nach Chan et al. (25) herangezogen.

Aufgrund der Kurvenform ist die Desorptionskinetik weder exakt 1. noch exakt 2. Ordnung. Daher wird die Auswertung mit beiden Reaktionsordnungen durchgeführt. Die Desorption 1. Ordnung ergibt eine Bindungsenergie von $E_d^{(1)}(\theta_1 = 1) = 2,1$ eV mit einem präexp. Faktor von $\nu^{(1)} = 9,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (siehe Tabelle 1). Dieselbe Desorptionskurve liefert bei einer Auswertung mit einer Kinetik 2. Ordnung die Werte $E_d^{(2)}(\theta_1 = 1) = 3,2$ eV mit $\nu^{(2)} = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$. Beiden Werten ist mit Vorbehalt zu begegnen, da in der benutzten Auswertemethode nur ganzzahlige Desorptionsordnungen und konstante Energien und präexp. Faktoren vorausgesetzt werden, was in unserem Fall aber gerade nicht erfüllt ist.

Während die Schwierigkeit bei der Auswertung des Hauptdesorptionsmaximums darin liegt, daß die kinetischen Parameter E_d und ν von der Bedeckung θ abhängen, führt das dichte Beieinanderliegen und damit Verschmelzen der Desorptionsmaxima 2 und 3 zu einer nicht eindeutigen Auswertung. In Bild 24 ist der Versuch unternommen, die beiden Peaks bei niedrigen Temperaturen zu trennen. Aufgrund der Kurvenform könnte man für den Peak 2 eine Desorption 2. Ordnung annehmen. Die Tatsache, daß die Maximum-Temperatur nicht von der Bedeckung abhängt, deutet wiederum darauf hin, daß Desorption 1. Ordnung vorliegen sollte. Die Auswertung nach Chan, Aris, Weinberg (25,26) ist daher für beide Fälle durchgeführt. Wir erhalten damit die in Tabelle 1 angegebenen Bindungsenergien und präexp. Faktoren.

Da beim Peak 3 natürlich dieselben Unsicherheiten vorkommen, wurden hierfür ebenfalls die Bindungsenergie und der präexponentielle Faktor für beide Desorptionsordnungen durchgerechnet und in Tabelle 1 aufgeführt. Außerdem wurde für das 2. Desorptionsmaximum die Redheadsche Auswertung der Messungen aus Bild 25 vorgenommen und in Bild 33 dargestellt.

Tabelle 1

	Peak 3	Peak 2	Peak 1
Maximum-Temp.	645 ± 10	695 ± 10	810 bis 870 ± 2
Halbwertsbreite	57 ± 5	51 ± 5	59 bis 82 ± 2

Desorption 2. Ordnung

Bindungsenergie E_d/eV	$2,1 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$ bis ca. 3,5
präexp. Faktor ν / s^{-1}	$1,1 \cdot 10^{(17 \pm 1)}$	$8,0 \cdot 10^{(19 \pm 1)}$	$4,3 \cdot 10^{(15 \pm 0,1)}$ bis ca. 10^{23}

Desorption 1. Ordnung

Bindungsenergie E_d/eV	$1,5 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,3$	$\theta_1 = 1: 2,1 \pm 0,1$
präexp. Faktor ν / s^{-1}	$1,0 \cdot 10^{(11 \pm 1)}$	$1,8 \cdot 10^{(13 \pm 1)}$	$\theta_1 = 1: 9,7 \cdot 10^{(12 \pm 0,1)}$

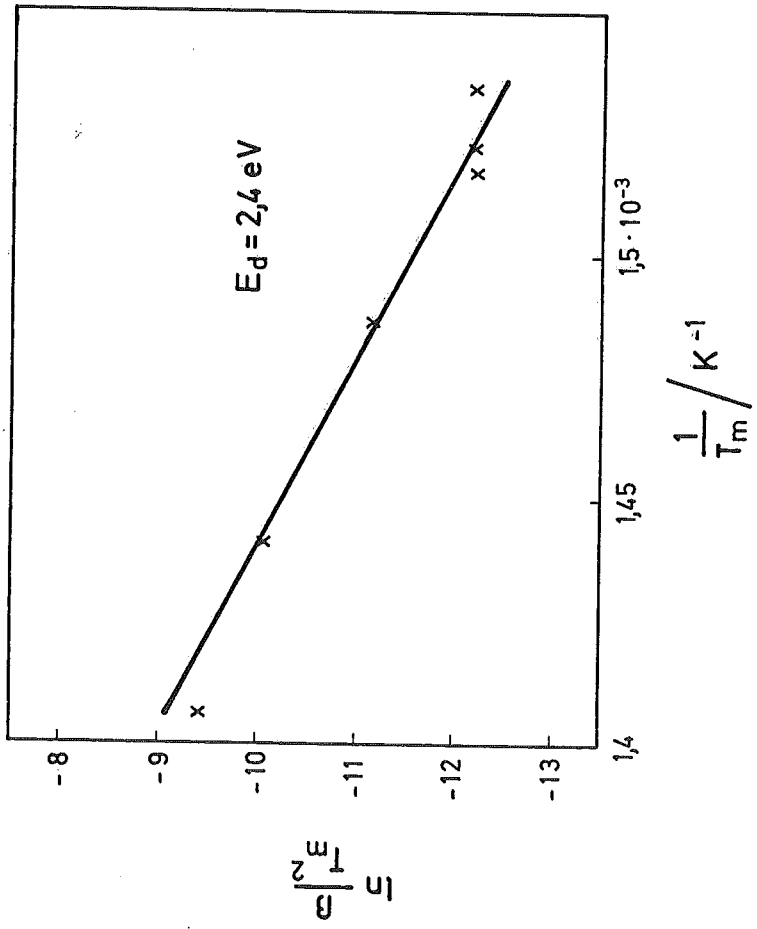


Bild 33: Bestimmung der Bindungsenergie des Peaks 2 bei Sättigungsbedeckung

Die hieraus gewonnene Bindungsenergie von 2,4 eV liegt, wie beim Hauptbindungszustand, 15 % unterhalb des mit Desorption 2. Ordnung aus der Halbwertsbreite ermittelten Wertes von 2,7 eV mit einem allerdings äußerst hohen präexp. Faktor von ca. 10^{20} s^{-1} . Eine Entscheidung über die Desorptionskinetik der Zustände 2 und 3 ist mit den vorhandenen Daten nicht möglich.

6.2 LEED

Bei der H-Adsorption auf die (2x1)-Oberstruktur der frischen Si-Spaltfläche haben wir ein Verschwinden der Oberstruktur bei $\theta_1 \approx 0,5$ beobachtet. Das kann dahingehend gedeutet werden, daß bei 300 K die Adsorption statistisch erfolgt, da bei inselartigem Wachstum die Oberstruktur wesentlich länger erhalten bliebe. Weiterhin können wir aus der Tatsache, daß keine Oberstruktur auftrat schließen, daß der Wasserstoff lokal fest gebunden sein muß und sich daher nicht mehr ordnen kann.

Die hier beobachtete Oszillation der Höfe bzw. Reflexverbreiterungen mit der Energie fällt genau mit der Folge der charakteristischen Spannungen zusammen, die man bei Si-Stufen auf der (111)-Fläche mit einer einatomaren Stufenhöhe findet. Das bedeutet, daß die mit LEED beobachtete Aufrauung eine reine Si-Aufrauung ist.

Bei Wasserstoff-Inseln auf einer ebenen Siliziumfläche ist eine andere Folge der charakteristischen Spannungen zu erwarten, da nach Rechnungen von Appelbaum and Hamann (6) und Ho, Cohen und Schlüter (8) der Abstand Si-H = 1,44 Å beträgt. Außerdem könnte wegen des unterschiedlichen Streuvermögens von Si und H keine gaussartige Verbreiterung ohne helles und scharfes Zentrum auftreten.

Die gaussartig verbreiterten Reflexe im LEED-Bild werden also durch in Breite und Richtung statistisch verteilte Stufen von Siliziumatomen auf der Si-Oberfläche erzeugt. Die Höfe um die Normalreflexe können wie folgt erklärt werden:

Gehen wir dabei zunächst von einer ideal ebenen Oberfläche aus.

Zuerst nehmen wir aus der obersten Lage soviel Atome heraus, daß einzelne Inseln mit gleichem Durchmesser und gleichem Abstand stehen bleiben. Das Ergebnis im LEED-Bild wären einfache Ringe anstelle von verbreiterten Reflexen (32,33). Nach Rechnungen von Hahn (33) ist bei kleinen Inseln in großem, aber gleichförmigen Abstand, der Ringradius durch den Kehrwert des Abstandes bedingt, die Intensität des Ringes durch die Größe der Inseln. Die gleichen Ringe im Beugungsbild treten nach dem Babinet'schen Theorem auf, wenn man "negative Inseln", also Löcher gleicher Größe in der idealen Oberfläche vorfindet.

Den Hof können wir uns jetzt aus Ringen verschiedenen Durchmessers zusammengesetzt denken, was einer Variation des Lochdurchmessers und

-abstandes entspricht. Wir können nun schrittweise folgendes Modell entwickeln.

Bei entsprechend hoher Dosis (siehe Kap. 5.2) greift der atomare Wasserstoff bevorzugt an vorhandenen Unebenheiten und Stufen an und bildet Si-H_x -Komplexe mit $x = 2, \dots, 4$. Diese Si-H_x -Komplexe desorbieren schon während der Adsorptionszeit bei Zimmertemperatur und räumen somit die Unebenheiten weitgehend ab.

Um von dieser polierten Oberfläche zu der im LEED-Bild beobachteten Rauigkeit zu kommen, darf das Ätzen nicht nur an den Stufenatomen ansetzen, sondern es muß auch in der glatten Ebene angreifen. Dieser letzte von einzelnen H-Atomen, nur sehr schwer zu bewerkstelligende Vorgang, kann durch folgende Überlegung sehr viel wahrscheinlicher werden.

Da mit steigender Dosis die Bedeckung θ_{ges} bis 1,5 und darüber ansteigt, befinden sich in der Nähe einiger Siliziumoberflächenatome 2 - 3 Wasserstoffatome aus allen drei Bindungszuständen. An solchen Atomen könnte das Ätzen in der Ebene erleichtert werden.

Offensichtlich ist die Ätzwirkung an Kanten oder schon geätzten Löchern jedoch größer als in der Ebene, so daß sich größere fehlerfreie Löcher mit der Tiefe einer Monoschicht bilden, die zu den Höfen im LEED-Bild führen. Bei einem statistischen Ätzangriff mit gleichem Gewicht für alle Oberflächenatome würde man keine Höfe um die Reflexe, sondern nur einen gleichmäßigen Anstieg des Untergrundes beobachten. Bei Sättigung aller drei Bindungszustände löst etwa jedes 10. bis 100. Wasserstoffatom einen Ätzworgang aus, da bei einem Angebot von 5 bis 10 Monolagen von Wasserstoffatomen die Höfe sichtbar werden, d.h. ein merklicher Anteil der obersten Schicht (z.B. 20 %) geätzt worden ist.

Bei weiterer Erhöhung der Dosen und damit stärkerem Ätzangriff nimmt die Intensität der Höfe zu bei gleichzeitiger Abnahme der Mittenintensität bis schließlich aus der inselartigen eine statistische Rauigkeit mit gaussförmigen diffusen Reflexen entsteht. Die Oberfläche bleibt dabei weiter kristallin. Die Erhöhung des Untergrundes mit steigender Dosis rührt von den vielen durch den Ätzworgang erzeugten Punkt-Defekten her.

Da eine starke Energieabhängigkeit des Untergrundes (siehe hierzu Kap. 4.2.3) in (30) nicht beobachtet wurde, ist nicht mit starken Gitterverzerrungen zu rechnen. Damit können wir weitgehend ausschließen, daß entweder der Wasserstoff in die Oberflächenlagen des Siliziums eindringt oder zumindest Gitterverzerrungen verursacht. Eine Verschiebung der charakteristischen Spannungen um wenige Prozent zu kleineren Spannungen hin kann durch Stufenkantenabsenkung (59) erklärt werden.

6.3 Oberflächenleitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit

Betrachten wir zunächst die Adsorption von H auf der frischen Si(111)-Spaltfläche, so müssen wir drei Phänomene beachten, die einen Einfluß auf das elektrische Verhalten der Oberfläche ausüben. Wir wissen nach SPV-Messungen von Clabes (48) und Rechnungen von Schlüter et al. (60), daß die (2x1)-Struktur zwei Oberflächenzustandsbänder aufweist. Dazu kommt der elektronische Einfluß des adsorbierten Wasserstoffs und drittens die vom Wasserstoff produzierte Rauigkeit. Dabei haben wir es immer mit einer Überlagerung von mindestens zwei Phänomenen zu tun, nämlich Überstruktur-H-Adsorption und Rauigkeit-H-Adsorption.

Ich würde folgendes Modell zur qualitativen Beschreibung der elektrischen Eigenschaften vorschlagen:

Wir gehen dabei von der reinen (2x1)-Struktur aus mit den beiden durch 0,2 eV getrennten Oberflächenzustandsbändern S_1 und S_2 (siehe Bild 34a), von denen die obere Kante des unteren Bandes S_2 nahe der Fermi-Energie liegt (48). Nach Adsorption von ca. 1/5 Monoschicht haben wir Flachband-situation, d.h. bei $u_b = -3,5$ ist E_{is} um 0,1 eV näher an E_F gerückt und liegt damit in der Mitte der Oberflächenbandlücke.

Da wir als gesichert betrachten können, daß die Aufspaltung in zwei Oberflächenbänder von der (2x1)-Struktur herrührt (48,60), wird durch den Abbau der Überstruktur mit der H-Adsorption zweierlei bewirkt. Einmal wird die Zahl der Oberflächenzustände verringert, zweitens wird die Bandlücke "verschmiert" - entweder durch einfaches Zusammenlaufen der Bänder bei konstanter Zustandsdichte in den Bändern oder durch Verschmierung der Bandkanten über die Lücke mit z.B. parabolischer Verteilung, so daß die beiden Bänder sich in der Mitte der ursprünglichen Lücke berühren.

Für diese zweite Vorstellung spricht die Beobachtung, daß die Bandmitte sehr schnell angenommen wird, wie aus Bild 28 zu ersehen ist.

Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall der Einfluß der Überstruktur noch dominiert über den Einfluß, den die neu geschaffenen wasserstoffinduzierten Zustände ausüben. Mit weiterem Abbau der Überstruktur wird die Dichte der intrinschen Zustände weiter abnehmen und die sich berührenden Bänder S_1 und S_2 (siehe Bild 34a) zu einem Band verschmelzen mit eher konstanter oder monoton verteilter Dichte.

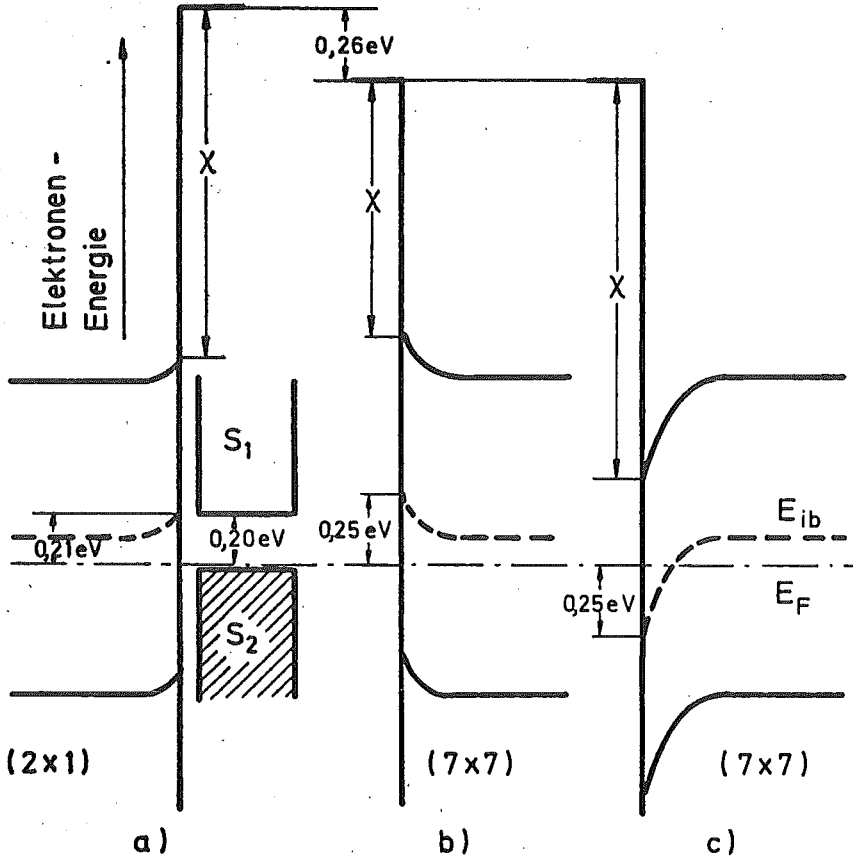


Bild 34: Schematische Darstellung des Bandverlaufs an der Oberfläche an einem p-Si-Kristall
a) reine Spaltfläche mit den Oberflächenzustandsbändern S_1 und S_2 (48)
b) Modell der geheizten Spaltfläche von Auer und Mönch (62)
c) Modell nach Clabes (48) und Schulze

Nach Verschwinden der Oberstruktur bei $\theta_1 \approx \frac{1}{2}$ wird die Änderung der Bandverbiegung allein durch die vom adsorbierten Wasserstoff produzierten Oberflächenzustände bestimmt.

Aufgrund des Leitungstyps muß der Wasserstoff Donator-Zustände ausbilden. Quantitative Rechnungen mit einem Satz von mindestens je 1 wasserstoff-indizierten Zustand oberhalb und unterhalb von E_{is} unter Berücksichtigung der (2x1)-Struktur, wie sie von Henzler (39) an der Ge durchgeführt worden sind, erscheint mir erst sinnvoll, wenn der Verlauf der Intensitätsabnahme der Extra-Reflexe quantitativ vorliegt.

In dem Bereich um $\theta_1 = 1$ und $\theta_1 > 1$ finden wir in Bild 28 eine sehr drastische Änderung der Bandverbiegung mit der Bedeckung. Dies ist aber auch der Bereich, in dem wir Rauigkeit im LEED-Bild beobachten, so daß der Schluß nahe liegt, diesen elektrischen Einfluß der Rauigkeit plus adsorbiertem Wasserstoff zuzuschreiben.

SPV-Messungen von Kuhlmann und Henzler (61) allerdings konnten zeigen, daß Stufen in [112]-Richtung an Kantenatomen mit zwei freien Valenzen zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Valenzbandkante führen, während sich für seltener auftretende Stufen in [011]-Richtung aus Kantenatomen mit einer freien Valenz eine entgegengesetzte Verschiebung des Fermi-niveaus andeutete. Wir können daraus schließen, daß es weniger die Zustände der Kantenatome sind, die diese starke Bandverbiegung verursachen, sondern eher der an diesen Positionen gebundene Wasserstoff, der andere Zustände ausbildet. Hierbei dürfen wir die Punktdefekte (evtl. mit Wasserstoff dekoriert) (siehe Kap. 5.2) nicht vergessen.

Für die Adsorption auf die geheizte Si(111)-Spaltfläche, also die (7x7)-Struktur, liegen noch keine in allen Dosisbereichen gesicherten Oberflächenleitfähigkeitsmessungen vor (siehe Kap. 5.3). Für den Übergang von der frischen zur geheizten Spaltfläche und damit der (2x1)-zur (7x7)-Oberstruktur sind von Auer und Mönch (62) ausführliche Messungen der Oberflächenleitfähigkeitsänderung sowie der Austrittsarbeit durchgeführt worden, aber keine Feldeffektmessungen. Diese Autoren haben unter der reinen Annahme der p-Leitung bei der (7x7)-Struktur die Änderung der Elektronenaffinität angegeben (siehe Bild 34b).

Mit Hilfe der von Clabes (48) mit SPV-Messungen gefundenen n-Leitung nach der Struktur-Konversion, die ich mit Hilfe des Vorzeichens der Feldeffektbeweglichkeit (siehe Kpa. 5.4) bestätigt habe, ergibt sich dagegen das in Bild 34 gezeichnete Energieschema für einen p-dotierten Kristall. Auf der linken Seite ist die frische Spaltfläche mit der (2×1) -Oberstruktur beschrieben. In der Mitte steht das Modell von Auer und Mönch mit (7×7) -Struktur und rechts die mit Hilfe meiner Feldeffektmessung gemachte Darstellung der (7×7) -Struktur.

6.4 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

Law (16) hat bisher als einziger Autor Desorptionsmessungen von adsorbiertem Wasserstoff auf Si-Oberflächen gemacht, mit dem Ziel, die Bedeckung zu bestimmen. Er hat dabei die Dotierung des Materials von 0,02 Ωcm bis 6 Ωcm p- und n-Typ durchgespielt, ohne merkbare Änderungen zu finden. Seine Messungen fanden in einer Glasapparatur statt und die adsorbierte Menge wurde durch Druckabnahme beim Einschalten des Filaments bzw. durch Druckzunahme beim schlagartigen Hochheizen der Si-Probe gewonnen.

Dabei benutzte er quadratische Proben, die durch Ionenbeschuß und Glühen gereinigt wurden sowie Si-Aufdampffilme. Da die von ihm untersuchten Oberflächen keine kristallographisch eindeutigen Flächen waren, lassen sich unsere Ergebnisse nicht unmittelbar miteinander vergleichen, zumal Law seine Proben nicht zeitlinear hochheizte. Er findet einen Anfangskoeffizienten von $s_0 = 1$, wengleich der weitere Verlauf von s (er hat die Gesamtmenge aller Zustände aufgetragen) gänzlich anders aussieht, als bei mir.

Mit seinen Proben kommt er schließlich auf eine Gesamtbedeckung von $\theta_{\text{ges}} > 1$, während ich an der geheizten Si(111)-Spaltfläche eine Gesamtbedeckung $\theta_{1+2+3} \approx 1,5$ finde.

Derartige Differenzen mögen auf die unterschiedlichen Oberflächen oder auf Unsicherheiten bei den Druckmessungen zurückzuführen sein.

Auch Law findet bei kleiner Bedeckung nur einen Peak und bei größerer Dosis einen auf der Temperaturskala vorgelegerten unaufgelösten Peak. Seine Beobachtungen, daß gerade der Niedertemperaturpeak mit steigender Dosis weiter wächst, während der 1. Peak konstant bleibt bei einer Bedeckung $\theta/\theta_{\text{ges}} = 0,20$ ist allerdings mit meinen Ergebnissen nicht verträglich. Den dritten Peak konnte Law aufgrund seiner Meßmethode nicht bemerken. Aus dem gleichen Grund gibt er keine Bindungsenergien an. Bislang liegen also keine TDS-Daten über die geheizte Si(111)-Spaltfläche vor.

Froitzheim et al. (20,21) finden mit ELS-Messungen nur eine Schwingungsfrequenz ähnlich der des Silans SiH_4 .

Aus der Sättigung des ELS-Signals nach bestimmter Dosis H schließt er auf $\theta_{\text{H}} = 1$.

So bleibt die Frage offen, warum er keine weiteren Verlustpeaks findet, die man zunächst aufgrund der anderen Bindungszustände erwarten würde. Entweder zeigt der im Zustand 2 und 3 gebundene Wasserstoff keine Streckschwingungen - wofür aber kein Grund vorliegt - oder er fällt mit dem Verlustpeak des Hauptbindungszustandes zusammen, was aufgrund anderer Bindungsplätze unwahrscheinlich ist.

Als weitere Möglichkeit bleibt ein Verlust in der Größe unter etwa 20 meV, so daß der entsprechende Peak in der Flanke des elastischen Peaks verdeckt und damit schwer meßbar wäre. Diese Vorstellung würde eine um mindestens den Faktor 10 geringere Schwingungsfrequenz bedeuten als für den Wasserstoff im Zustand 1.

Die ersten LEED-Beobachtungen auf der frischen, wie auch der geheizten Si(111)-Spaltfläche nach Wasserstoffadsorption, wurden von Ibach und Rowe (22) veröffentlicht. Diese Autoren haben ebenfalls das Verschwinden der (2x1)-Struktur als auch das Nicht-Verschwinden der (7x7)-Struktur beobachtet, ohne allerdings eine Aussage über den Bedeckungsgrad machen zu können. Über Aufräumungseffekte haben sie nichts mitgeteilt. Während Sakurai und Hagstrum (9) ebenfalls davon berichtet haben, daß die (7x7)-Struktur nach H-Adsorption noch erhalten bleibt, aber die Intensität der Extra-Reflexe modifiziert sein soll, sprechen Ho et al. (8) vereinfachend schon von einer (7x1)-Struktur.

Leitfähigkeitsmessungen wurden zuerst von Law (17) vorgestellt, allerdings unter Verwendung von nichtorientierten Proben, die durch Ionenbeschuß und Heizen gereinigt worden sind. Da eigene Messungen gezeigt haben, daß die Oberflächenleitfähigkeit an der (2x1)-Struktur anders mit der Bedeckung verläuft - bis auf den Aufräumungsbereich - als auf der (7x7)-Struktur, kann der von Law gemessene monotone Anstieg der Leitfähigkeit nur verglichen werden mit der Adsorption auf der (7x7)-Struktur, wo ich ein ähnliches Verhalten beobachtet habe. Klein (18) hat an rundgeschliffenen durch Ionenbeschuß und Glühen gereinigten hochohmigen Proben sowohl Oberflächenleitfähigkeit- als auch Feldeffektmessungen durchgeführt mit dem Ergebnis äußerst kleiner Beweglichkeit um $\mu_{Fe} = 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ auf der reinen Fläche und entsprechend hoher Zustandsdichte. Der Leitungstyp streute von Probe zu Probe und Reinigungszyklus. Von Aspnes und Handler (19) wurden wiederum keine Feldeffektmessungen gemacht, was die Auswertung von Leitfähigkeitskurven stark einschränkt.

Wir können also abschließend feststellen, daß bis heute keine vergleichbaren Messungen der Oberflächenleitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit vorliegen, die sich mit der Adsorption von Wasserstoff auf Si(111)-Spaltflächen beschäftigt haben.

Das Oberflächenpotential der reinen Oberfläche dagegen ist von mehreren Autoren (19,39,62,63,64) bestimmt worden bei 300 K zu

$$u_s \cdot kT = E_F - E_{is} = (-0,23 \pm 0,03) \text{ eV}$$

während Clabes nach SPV-Messungen einen Wert von

$$u_s \cdot kT = (-0,21 \pm 0,02) \text{ eV}$$

angibt, der mit dem von mir gefundenen Wert sehr gut übereinstimmt.

Neben der oben beschriebenen Gruppe von Arbeiten sind in der Literatur eine Reihe von theoretischen Arbeiten erschienen, die sich mit der Adsorption von Wasserstoff auf die Si(111)-Fläche auseinandersetzen. Die Arbeiten (9-13) stützen sich im wesentlichen auf UPS-Messungen und errechnen daraus die Lage tiefliegender Oberflächenzustände. Der unbestrittene Ausgangspunkt all dieser Rechnungen ist die on-Top-Position des Wasserstoffs, unter Absättigung der freien Valenzen, was nach meinen Messungen dem Hauptbindungszustand entsprechen würde. Die anderen von mir gefundenen Zustände sind bisher in keiner dieser Arbeiten erwähnt worden. Pandey et al. (10) finden nach Einfrieren der (1x1)-Struktur, die sie nach besonderem Tempern der (7x7)-Struktur erreichen, aus UPS-Messungen durch Vergleich mit Rechnungen, daß auf dieser (1x1)-Struktur SiH₃-Komplexe gebunden sein müssen. Diese Beobachtung kann als Argument für das in Kap. 6.2 vorgeschlagene Modell zur Entstehung der Rauigkeit verwendet werden.

Appelbaum et al. (11) schließen aus ihren UPS-Messungen, daß der Wasserstoff bei ca. 300 K ungeordnet adsorbiert, was mit meinen Beobachtungen an der (2x1)-Struktur übereinstimmt, während bei 450 K sich Wasserstoff-Inseln ausbilden sollen. Zu dem letzten Punkt liegen keine eigenen

Messungen vor. Sakurai et al. (12) sehen mit atom-probe-Feld-Ionen-mikroskopie auf der glatten Si(111)-Fläche nur Si-H, während von Stufen Si-H₂-Komplexe abgelöst werden. Auch diese Messung stützt das in Kap. 6.2 vorgeschlagene Modell.

Eastman et al. (13) bestimmen mit polarisationsabhängiger winkelaufgelöster Photoemission den Orbitalcharakter der tiefen Zustände.

Die zweite Gruppe von Arbeiten behandelt reine theoretische Rechnungen, wie Ladungsdichte und Zustandsdichteberechnungen (6) oder Bandstruktur-berechnungen (7).

Ho et al. (8) haben eine Tabelle über die bisher gemessenen tiefen Zustände bei H-Adsorption zusammengestellt als auch Ladungsdichte-berechnungen von Si(111) : Si-H₃-Komplexen durchgeführt.

Hermann und Bagus (14) kommen aufgrund von Cluster-Rechnungen mit verschiedenen Cluster-Größen zu einer Bindungsenergie von 3,02 eV pro Atom, die im Rahmen der theoretischen Ansätze gut mit dem unteren Wert (bei $\theta_1 = 1$) des Hauptbindungszustandes übereinstimmt, wenn man die Dissoziationsenergie von H₂ mit berücksichtigt, da meine gemessenen Werte sich auf das desorbierende H₂-Molekül beziehen.

Die Bindungsenergie E_H für das H-Atom errechnet sich mit Hilfe der Dissoziationsenergie $E_{Diss} = 4,48$ eV und der Desorptionsenergie E_d für das H₂-Molekül zu

$$E_H = (E_d + E_{Diss})/2.$$

Eine neuere Zusammenfassung der bisherigen Rechnungen, auch an anderen Si-Oberflächen, findet man bei Appelbaum und Hamann (15).

7. Schluß und Ausblick

Die vorliegenden Messungen haben gezeigt, daß das Modell einer einfachen Absättigung der freien Valenzen zur Beschreibung des Systems H auf Si(111) nicht ausreicht.

Vielmehr weisen diese Messungen auf mannigfache Wechselwirkungen des Wasserstoffs mit der Oberfläche hin, wenn man die verschiedenen Bindungszustände betrachtet, die Bedeckungsabhängigkeit der kinetischen Desorptionsparameter sowie den äußerst starken elektronischen Einfluß, den wir in der Bandverbiegung sehen.

Mit dieser Arbeit ist zum erstenmal die Wasserstoffadsorption an einer definierten Oberfläche (Si(111)-Spaltfläche) unter kontrollierten Bedingungen (Dosis, θ) mit elektrischen Meßmethoden (Oberflächenleitfähigkeit, Feldeffektbeweglichkeit) untersucht worden. Die damit erfaßten elektronischen Zustände nahe der Fermi-Energie liegen in einem Energiebereich, der bisher von UPS oder anderen Meßmethoden nicht erfaßt werden konnte.

Die hier berichteten Ergebnisse fordern dazu auf, dieses Adsorptionssystem weiter zu erforschen, da jede Messung immer nur einen Teilaspekt eines Systems erfaßt. Für die quantitative Auswertung der Leitfähigkeits- und Feldeffekt-Daten wären quantitative LEED-Messungen der Intensitätsabnahme der Extra-Reflexe mit der Bedeckung notwendig. Weiterhin könnte man die von Appelbaum et al. nach UPS vermutete inselartige Adsorption bei 450 K gut auf der frischen Spaltfläche anhand des Verschwindens der (2x1)-Struktur studieren. Die alleinige Verantwortlichkeit des Hauptbindungszustandes für den elektronischen Einfluß läßt sich überprüfen durch Wegheizen der Niedertemperaturpeaks. Ebenso kann man durch Wegheizen des gesamten Wasserstoffs den elektronischen Einfluß des Wasserstoffs von dem der Rauigkeit trennen. Durch Messungen der Austrittsarbeit läßt sich schließlich die Elektronenaffinität und der Dipolcharakter des adsorbierten Wasserstoffs bestimmen. Dadurch wäre ein Vergleich der Ladungsverteilung mit den theoretisch berechneten Werten möglich.

Das System Wasserstoff auf Silizium zeigt also viele interessante Aspekte, die sowohl grundsätzliche Bedeutung für die Adsorption auf Halbleitern haben als auch technische Anwendungen in der Bauelementherstellung und Halbleiterkatalyse finden können.

8. Literaturverzeichnis

- 1 A. Many, Y. Goldstein, N.B. Grover, Semiconductor Surfaces, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1965
- 2 D.R. Frankl, Electrical Properties of Semiconductor Surfaces, Pergamon Press 1967
- 3 M. Henzler, in Surface Physics of Materials, Vol. 1, Ed. J.M. Blakely, Academic Press, New York 1975
- 4 G. Heiland, Fortschritte der Physik 9 (1961) 393
- 5 G. Heiland, in Festkörperprobleme Bd. III, Ed. F. Sauter, Vieweg, Braunschweig (1964) 125
- 6 J.A. Appelbaum, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 806
- 7 K.C. Pandey, Phys. Rev. B 14 (1976) 1557
- 8 K.M. Ho, M.L. Cohen, M. Schlüter, Phys. Rev. B 15 (1977) 3888
- 9 T. Sakurai, H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B 12 (1975) 5349
- 10 K.C. Pandey, T. Sakurai, H.D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1728
- 11 J.A. Appelbaum, H.D. Hagstrum, D.R. Hamann, T. Sakurai, Surf. Sci. 58 (1976) 479
- 12 T. Sakurai, T.T. Tsong, R.J. Culbertson, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 647
- 13 D.E. Eastman, F.J. Himpfel, J.A. Knapp, K.C. Pandey, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 43 (1979) 1059
- 14 K. Hermann, P.S. Bagus, Phys. Rev. B 20 (1979) 1603
- 15 J.A. Appelbaum, D.R. Hamann, in: Topics in Current Physics, Vol. 19, Ed. J.R. Smith, Springer, Berlin 1980
- 16 J.T. Law, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1568

- 17 J.T. Law, J. Appl. Phys. 32 (1961) 600
- 18 A. Klein, Dissertation, Aachen 1968
- 19 D.E. Aspnes, P. Handler, Surf. Sci. 4 (1966) 353
- 20 H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald, Phys. Lett. 55 A (1975) 247
- 21 H. Froitzheim, Electron Energy Loss Spectroscopy in Topics in Current Physics, Vol. 4, Ed. H. Ibach, Springer, Berlin 1977
- 22 H. Ibach, J.E. Rowe, Surf. Sci. 43 (1974) 481
- 23 L.A. Petermann, in: Adsorption-Desorption Phenomena, Ed. F. Ricca, Academic Press, London 1972
- 24 P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203
- 25 C.-M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 360
- 26 C.-M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 377
- 27 I.R. Schrieffer, Phys. Rev. 97 (1955) 641
- 28 R.H. Kingston, S.F. Neustadter, J. Appl. Phys. 26 (1955) 718
- 29 W. Kuhlmann, Dissertation, Hannover 1979
- 30 M. Henzler, in: Topics in Current Physics, Vol. 4, Ed. H. Ibach, Springer, Berlin 1977, 116
- 31 G. Schulze, M. Henzler, Surf. Sci. 73 (1978) 553
- 32 M. Henzler, in: Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics), Vol. XIX, 193, Ed. J. Treusch, Vieweg, Braunschweig 1979
- 33 P. Hahn, Diplomarbeit, Clausthal-Zellerfeld 1978
- 34 P. Hahn, J. Clabes, M. Henzler, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2079
- 35 N. Kasupke, Dissertation, Hannover 1978
- 36 P. Klimesch, Dissertation, Hannover 1979

- 37 A. Guinier, X-Ray Diffraction, Freeman, San Francisco 1963
- 38 M. Henzler, Dissertation, Aachen 1966
- 39 M. Henzler, phys. stat. sol. 19 (1967) 833
M. Henzler, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3788
- 40 A.F. Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Hanser, München 1967
- 41 B.E. Deal, A.S. Grove, J. Appl. Phys. Vol. 36 (1965) 3770
- 42 M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1958
- 43 W.R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1965
- 44 L.B. Valdes, Proc. of the I.R.E., Vol. 40 (1954) 1429
- 45 L.B. Valdes, Proc. of the I.R.E., Vol. 42 (1954) 420
- 46 A. Guivarc'h P. Auvray, L. Berthon, M. Le Cun, J.P. Boulet, P. Henoc, G. Pelous, J. Appl. Phys. 49 (1978) 233
- 47 E. Suliga, Diplomarbeit, Clausthal-Zellerfeld 1977
- 48 J. Clabes, Dissertation, Clausthal-Zellerfeld 1978
- 49 G. Messer, Zur Kalibrierung von Vakuummetern, Phys. Blätter 33, (1977) 343
- 50 S. Dushman, Scientific Foundation of Vacuum Technique, John Wiley and Sons, New York 1958
- 51 J.N. Smith, Jr., W.L. Fite, J. Chem. Phys. 37 (1962) 898
- 52 N. Kasupke, M. Henzler, Surf. Sci. 92 (1980) 407
- 53 C. Ch. Mönch, Hochvakuumtechnik, VEB Technik, Berlin 1961
- 54 D.A. King, Surf. Sci. 47 (1975) 384-402
- 55 D. Menzel, Desorption Phenomena in: Topics in Applied Physics, Vol. 4, Berlin, Heidelberg, New York 1975, Ed. R. Gomer
- 56 F. Bonczek, Diplomarbeit, Clausthal-Zellerfeld 1976

- 57 L.R. Clavenna, L.D. Schmidt, Surf. Sci. 22 (1970) 365
- 58 F.M. Lord, J.S. Kittelberger, Surf. Sci. 43 (1974) 173
- 59 M. Henzler, J. Clabes, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2 (1974) 389
- 60 M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 12 (1975) 4200
- 61 W. Kuhlmann, M. Henzler, Surf. Sci. 69 (1977) 533
- 62 P.P. Auer, W. Mönch, Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2 (1974) 397
- 63 F.G. Allen, G.W. Gobeil, Phys. Rev. 127 (1962) 150
- 64 W. Mönch, Phys. Status Solidi 40 (1970) 257

9. Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

A	Oberfläche
b	Breite der Probe
d_w	Durchmesser des Wolfram-Drahts
e	Elementarladung
E_d	Bindungsenergie
E_{Diss}	Dissoziationsenergie
E_F	Fermienergie
E_G	Volumenbandlücke
E_H	Bindungsenergie eines H-Atoms
E_i	Eigenleitungsniveau
g	Leitwert
h	Höhe der Probe, der Wassersäule
k	Boltzmannkonstante
L	Dosis
L	Leckrate
l	Länge der Probe, des W-Drahtes
m	Ordnung der Reaktionskinetik
N	absolute Teilchenzahl
ΔN	Überschußladungsträgerkonzentration
p	Druck
ΔP	Überschußladungsträgerkonzentration
P_{Diss}	Dissoziationswahrscheinlichkeit
q	Elementarladung
Q	Querschnittfläche der Probe
Q	Gasdurchfluß
Q_{in}	influenzierte Flächenladung
Q_{sc}	Oberflächenraumladung
Q_{ss}	Ladung im Oberflächenzuständen
R	Abstand Kristall-W-Draht
s	Frequenz bei Fourier-Transformation
s	Haftkoeffizient

s_{10}	Anfangshaftkoeffizient des Zustandes 1
S	Pumpgeschwindigkeit
S_E	effektive Oberflächenzustandsdichte
$S_{1,2}$	Oberflächenbänder
T	absolute Temperatur
U	Spannung
u_b	$(E_F - E_{ib})/kT$
V	Volumen
v_s	$(E_{ib} - E_{is})/kT$
z	Zahl der Stöße auf eine Fläche
β	Aufheizgeschwindigkeit
σ	Leitfähigkeit
$\Delta\sigma$	Oberflächenleitfähigkeit
$d\Delta\sigma$	Änderung der Oberflächenleitfähigkeit
μ, μ_{Fe}	Feldefektbeweglichkeit
μ_n, μ_p	Volumenbeweglichkeit
v	präexp. Faktor
τ	Pumpen-Zeitkonstante
θ_i	Bedeckung mit Wasserstoff im Zustand i
θ	Winkel

Indizes

b, B	Bulk
s	surface
i	intrinsic
sc	space charge
ss	surface states

Abkürzungen

ELS	Electron loss spectroscopy
LEED	Low energy electron diffraction
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultra Hoch Vakuum
SPV	Surface photo voltage
UPS	Ultraviolett photoelectron spectroscopy

10. Anhang

A. Endliche Drahtlänge bei der Wasserstoffdissoziation

In Kap. 3.9 wurde, um die Berechnung der Dosis zu vereinfachen, die Näherung benutzt, daß der atomare Wasserstoff an einem unendlich langen W-Filament produziert wird. Die Vereinfachung besteht darin, daß statt des Raumwinkels nur der Winkel in der Ebene senkrecht zum Draht (siehe Bild A 1) und die Probenhöhe notwendig sind, um die vom Draht auf die Probe treffenden Teilchen anzugeben. Hier soll nun die Frage beantwortet werden, wie ändert sich die Auftreffrate, wenn wir einen endlich langen Draht annehmen, wie er im Experiment benutzt wird.

Wenn der Draht genügend frei im Raum steht, können wir in der Ebene senkrecht zum Draht eine isotrope Verteilung erwarten. Diese wird in den folgenden Betrachtungen immer zugrunde gelegt. Für die Verteilung in der Ebene des Drahtes dagegen lassen sich prinzipiell verschiedene Fälle angeben. Drei davon möchte ich hier betrachten.

- a) Die von einem Drahtstück dl in einen Winkel $d\Omega$ (in der Ebene des Drahts) gehende Teilchenrate \dot{N}_s oder, was das gleiche ist, Strahlungsleistung, ist konstant:

$$\frac{d^2 \dot{N}_s}{d\Omega} = \text{const.} \quad (A 1)$$

- b) Die "Abstrahlung", sprich Richtungsverteilung, gehorcht einer \cos -Verteilung:

$$\frac{d^2 \dot{N}_s}{d\Omega} = \text{const.} \cos \theta \quad (A 2)$$

- c) Wir betrachten eine \cos^2 -Verteilung

$$\frac{d^2 \dot{N}_s}{d\Omega} = \text{const.} \cos^2 \theta \quad (A 3)$$

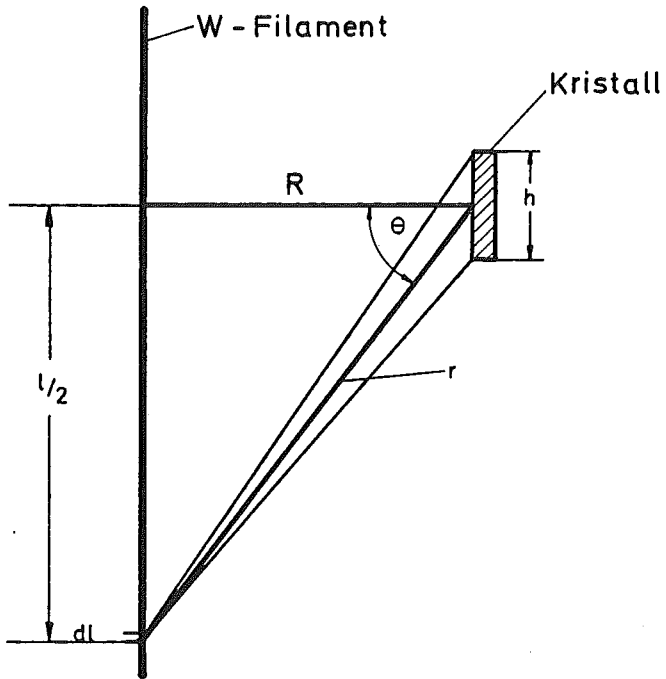


Bild A 1: Schnitt in der Ebene des W-Drahtes; Geometrie bei der Berechnung der Dosis atomarem Wasserstoffs mit endlicher Länge des W-Drahtes

die Bezeichnung der hier benutzten Größen ist aus Bild A 1 zu ersehen.

zu a) Ausgehend von Gl. (A 1) erhalten wir durch Integration über den Winkel

$$d\Omega = \frac{\cos \theta}{r} dh \quad (\text{A 4})$$

in der Ebene des Drahtes die Teilchenrate, die von einem Drahtstück dl ausgeht:

$$\frac{d \dot{N}_S}{dl} = \text{const.} \int_0^h d\Omega = \text{const.} h \frac{\cos \theta}{r} \quad (\text{A 5})$$

Unter Benutzung der geometrischen Beziehungen

$$r = \frac{R}{\cos \theta}$$

und

$$dl = R \frac{1}{\cos^2 \theta} d\theta \quad (\text{A 6})$$

läßt sich Gl. (A 5) integrieren:

$$\dot{N}_S = \text{const.} h \int_{-\theta}^{+\theta} d\theta \quad (\text{A 7})$$

Für einen unendlich langen Draht ist $\theta = \frac{\pi}{2}$ zu setzen und man erhält für eine Teilchenraten-"Spur" auf dem Kristall parallel zum Draht

$$\dot{N}_{S\infty} = \text{const.} h \pi \quad (\text{A 8})$$

Nimmt man die Breite b des Kristalls hinzu

$$\frac{b}{2R} = \sin \phi \quad \text{für } b \ll R \quad (\text{A } 9)$$

so ergibt sich die Gesamtrate \dot{N} , bezogen auf den gesamten Kreis 2π um den Draht herum, zu

$$\dot{N}_{\infty} = \text{const. } h \pi \frac{\phi}{2\pi} = \text{const. } h \frac{b}{2R} \quad (\text{A } 10)$$

Wir sehen also, das Abstandsgesetz geht proportional $\frac{1}{R}$ und wir brauchen zur Berechnung der Teilchenrate \dot{N} nur eine effektive Drahtlänge in Größe der Probenhöhe h einzusetzen, wie wir es in Kap. 4.4 schon praktiziert haben.

Bei Verwendung einer endlichen Drahtlänge muß ein anderer Wert für den Winkel θ in Gl. (A 7) eingesetzt werden. Um statt mit dem Winkel θ mit der Drahtlänge l rechnen zu können, ist es günstiger, folgende Beziehungen zu verwenden:

$$r = \sqrt{l^2 + R^2} \quad (\text{A } 11)$$

Damit gilt dann

$$\frac{d\dot{N}_{s1}}{dl} = \text{const. } h \frac{R}{l^2 + R^2} \quad (\text{A } 12)$$

Durch Integration erhält man

$$\dot{N}_{s1} = \text{const. } h \int_{l_1}^{l_2} \frac{R}{l^2 + R^2} dl \quad (\text{A } 13)$$

$$= \text{const. } h \arctan \frac{l}{R} \Big|_{l_1}^{l_2} \quad (\text{A } 14)$$

Setzt man z.B. $h = 7 \text{ mm}$, $l = 21 \text{ mm}$, $R = 15 \text{ mm}$, dann stellt sich das Verhältnis

$$\frac{\dot{N}_{s1}}{\dot{N}_{s\infty}} = 0,39 \quad (\text{A } 15)$$

ein, d.h. unter diesen Randbedingungen treffen nur 39 % der Rate des unendlichen Drahtes auf die Probe.

Halbiert man den Abstand auf $R = 7,5 \text{ mm}$, so steigt das Verhältnis auf 60,5 %. Unter Berücksichtigung der Probenbreite $b = 4 \text{ mm}$ ergibt sich für die totale Auftreffrate \dot{N}_{1R} beim Abstand R und $\dot{N}_{1R/2}$ beim Abstand $R/2$

$$\frac{\dot{N}_{1R}}{\dot{N}_{1R/2}} = 0,32 \quad (\text{A } 16)$$

Das bedeutet, bei Verdopplung des Abstandes R geht die Rate \dot{N}_1 nicht auf die Hälfte, sondern auf etwa ein Drittel zurück.

zu b) Bei der \cos -Verteilung Gl.(A 2) liefert die Integration über $d\Omega$:

$$\frac{d\dot{N}_{s1}}{d\Omega} = \text{const.} \cdot \frac{h}{R} \cos^3 \theta \quad (\text{A } 17)$$

Die Integration über $d\Omega$ ergibt

$$\begin{aligned} \dot{N}_{s1} &= \text{const.} \int_{-\theta}^{+\theta} \frac{h}{R} \cos^3 \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} d\theta \\ &= \text{const.} \cdot h \int_{-\theta}^{+\theta} \cos \theta d\theta \\ &= \text{const.} \cdot h \sin \theta \Big|_{-0}^{+0} \end{aligned} \quad (\text{A } 18)$$

Die andere Schreibweise liefert statt Gl. (A 17)

$$\frac{d\dot{N}_s}{dl} = \text{const.} \cdot h \frac{R_2}{(l^2 + R^2)^{3/2}} \quad (\text{A 19})$$

und schließlich statt Gl. (A 18)

$$\dot{N}_{s1} = \text{const.} \cdot h \frac{l_2}{l_1 \sqrt{l^2 + R^2}} \quad (\text{A 20})$$

Die Gl. (A 18) ist wie Gl. (A 7) besser für Grenzwertbetrachtungen geeignet, während sich bei Gl. (A 20), wie bei Gl. (A 14), eine Drahtlänge l direkt verwenden läßt.

Unter denselben Bedingungen, die zu Gl. (A 15) geführt haben, bekommen wir jetzt

$$\frac{\dot{N}_{s1}}{\dot{N}_{s0}} = 0,573 \quad (\text{A 21})$$

Bei halbem Abstand $R = 7,5 \text{ mm}$ und der Probenbreite $b = 4 \text{ mm}$ erhalten wir statt Gl. (A 16) das Verhältnis

$$\frac{\dot{N}_{1R}}{\dot{N}_{1R/2}} = 0,352 \quad (\text{A 22})$$

zu c) Die \cos^2 -Verteilung Gl. (A 3) führt schließlich durch Integration über $d\Omega$ zu

$$\frac{d\dot{N}_{s1}}{dl} = \text{const.} \cdot \frac{h}{R} \cos^4 \theta \quad (\text{A 23})$$

Durch nochmalige Integration erhalten wir

$$\begin{aligned} \dot{N}_{S1} &= \text{const.} \int_{-\theta}^{+\theta} h \cos^2 \theta d\theta \\ &= \text{const.} h \left(\frac{1}{2} \theta + \frac{1}{4} \sin 2\theta \right) \Bigg|_{-\theta}^{+\theta} \end{aligned} \quad (\text{A 24})$$

bzw. in der anderen Schreibweise statt Gl. (A 23)

$$\dot{N}_{S1} = \text{const.} h \frac{R^3}{r^4} \quad (\text{A 25})$$

und statt Gl. (A 24)

$$\begin{aligned} \dot{N}_{S1} &= \text{const.} \int_{l_1}^{l_2} h \frac{R^3}{(l^2 + R^2)^2} dl \\ &= \text{const.} h \left(\frac{Rl}{2(l^2 + R^2)} + \frac{1}{2} \arctan \frac{l}{R} \right) \Bigg|_{l_1}^{l_2} \end{aligned} \quad (\text{A 26})$$

Der unendlich lange Draht führt unter den geometrischen Bedingungen (siehe Gl. A 15) zum Verhältnis

$$\frac{\dot{N}_{S1}}{\dot{N}_{S\infty}} = 0,69$$

während bei halbem Abstand $R = 7,5$ und Probenbreite $b = 4$ mm

$$\frac{\dot{N}_{1R}}{\dot{N}_{1R/2}} = 0,380$$

herauskommt. D. h. bei Halbierung des Abstandes nimmt die Rate um den Faktor $(0,38)^{-1} = 2,63$ zu.

Anhang

B. Rechnersimierte TDS für bedeckungsabhängige kinetische Parameter

Da meines Wissens keine Erfahrungen vorliegen mit Adsorptionssystemen, bei denen bei Desorption 2. Ordnung die Bindungsenergie und der präexponentielle Faktor mit wachsender Bedeckung steigt, habe ich mit Hilfe des Rechners PDP 11 die nachfolgenden Kurven gerechnet und gezeichnet.

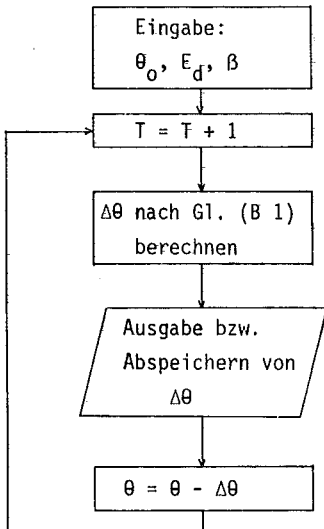
Die Desorptionsrate ist bei linearer Aufheizung

$$T = T_0 + \beta t$$

gegeben durch

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta T} = -\frac{v}{\beta} \theta^2 \exp\left(\frac{-E_d}{KT}\right) \quad (B 1)$$

Im Rechenprogramm wurde ΔT der Einfachheit halber 1 Kelvin gewählt, so daß die Desorptionsrate prop. $\Delta\theta$ wird. Das Flußdiagramm ist somit denkbar einfach:



In Bild B 1 ist eine normale Desorption 2. Ordnung mit konstanten Parametern dargestellt für die Anfangsbedeckungen $\theta_0 = 1/0,7/0,5/0,3/0,1$. Die Maximumtemperaturen sowie die Halbwertsbreiten sind beigelegt.

Um die Bedeckungsabhängigkeit zu studieren, wurde angenommen, daß die Bindungsenergie in der nachfolgend angegebenen Weise linear mit wachsender Bedeckung steigt

$$E_d = E_{d0} + \Delta E \cdot \theta$$

Hierbei wird ΔE als konstant angenommen und in eV angegeben, da θ dimensionslos ist. Bei sonst konstanten Parametern wurde (jeweils für $\theta_0 = 1$) ΔE variiert von 0,1 eV bis 0,3 eV.

Das Ergebnis ist in Bild B 2 zu sehen. Es zeigt, wie sich

- a) die Maximum-Temperatur T_m erhöht,
- b) die Halbwertsbreite kleiner wird und
- c) die Kurvensymmetrie sich dahingehend ändert, daß die abfallende Flanke steiler ist als die ansteigende.

Variiert man bei konstantem ΔE die Anfangsbedeckung θ_0 , so ergibt sich Bild B 3. Hier haben wir nicht mehr den monotonen Verlauf von T_m , wie in Bild B 1, sondern - bei $\theta_0 = 1$ beginnend - zunächst ein schwaches Absinken von T_m und erst bei kleinem θ_0 ab ca. $\theta_0 = 0,5$ ein Ansteigen von T_m ähnlich wie bei normaler Desorption.

Bei Änderung des präexp. Faktors wurde folgende Form gewählt:

$$v = 10^{(a + \Delta \lg v_0 \cdot \theta)}$$

wobei a und $\Delta \lg v_0$ reelle Zahlen sind.

Werden alle übrigen Parameter konstant gehalten, so liefert ein $\Delta \lg v_0 = 1,0$ die Desorptionskurve in Bild B 4, ausgehend jeweils von $\theta = 1/0,7/0,5/0,3/0,1$.

Auffällig ist hier gerade der sehr flach verlaufende Kurvenabfall und die dadurch bewirkte Unsymmetrie der Kurve.

Bei geeigneter Wahl von ΔE und $\Delta \lg v$ lassen sich sowohl eine Kompensation der beiden gegenläufigen Effekte als auch das Dominieren der einen oder anderen Unsymmetrie erreichen.

Eine Vergrößerung von ΔE läßt T_m anwachsen und die Halbwertsbreite ΔT schrumpfen. Ein größeres $\Delta \lg v$ dagegen bewirkt Verkleinerung von T_m und Anwachsen von ΔT .

Die am Si-Kristall gemessenen Desorptionskurven weisen mit wachsender Anfangsbedeckung eine steiler abfallende Flanke auf als bei niedriger Bedeckung. Die hier mit dem Rechner durchgespielten Fälle zeigen deutlich, daß dieses Verhalten erklärt werden kann mit einem dominierenden Einfluß von ΔE bei ebenfalls ansteigendem v , ohne daß die Ordnungszahl der Desorption geändert werden muß.

Desorptionsrate (willk. Einh.)

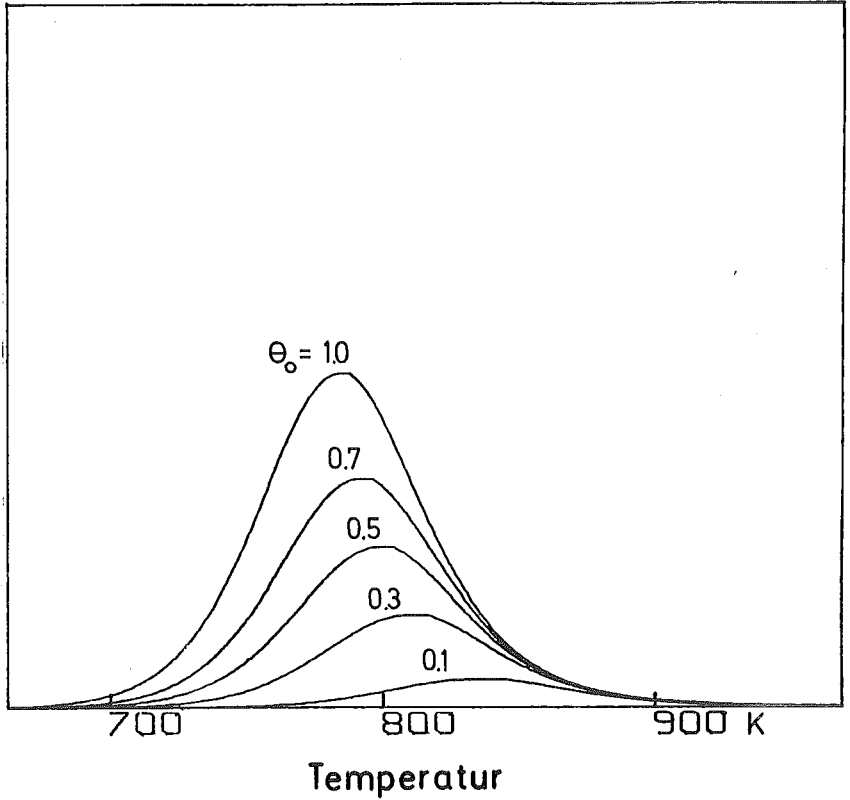


Bild B 1: Desorption 2. Ordnung mit $E_{do} = 2,5$ eV;

$a = 15,6$; Aufheizgeschwindigkeit $\beta = 7$ K/s;
alle Temperaturen in Kelvin; Anfangsbedeckung θ_0

θ_0	T_m	T_1	T_2	T
1	783	749	819	70
0,7	790	755	826	71
0,5	797	762	834	72
0,3	808	771	846	75
0,1	832	793	872	79

Desorptionsrate (willk. Einh.)

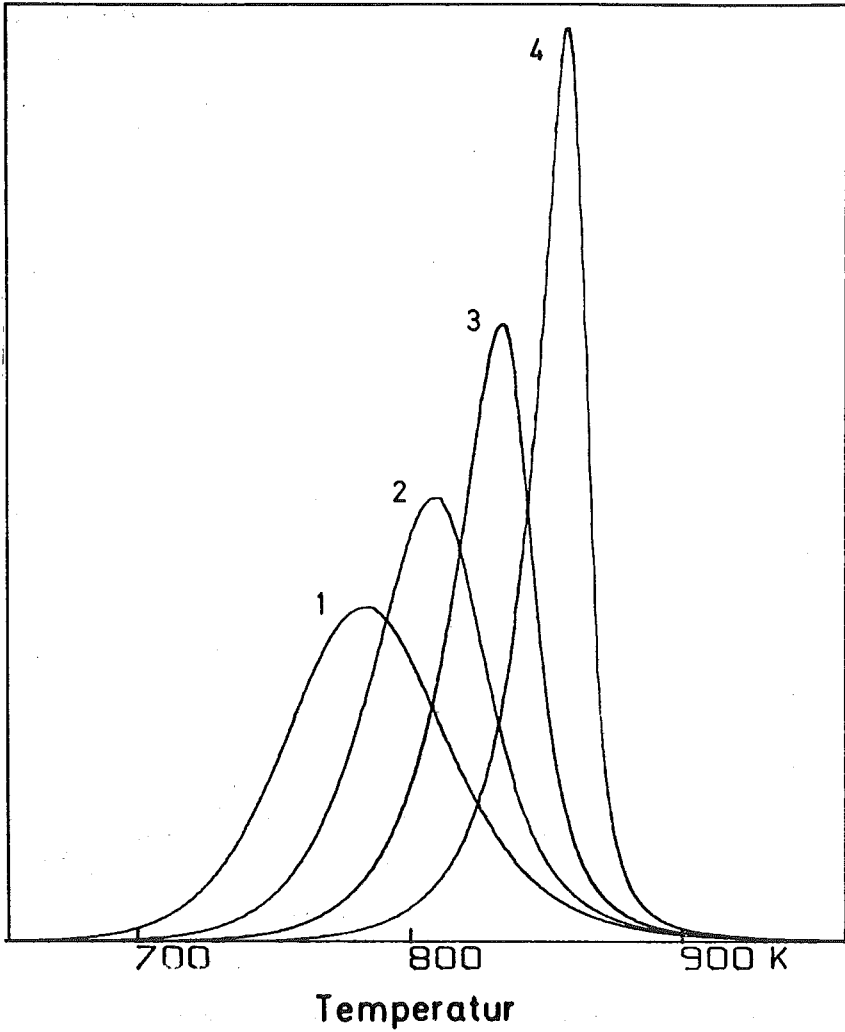


Bild B 2: Desorption 2. Ordnung, Anfangsbedeckung const.: $\theta_0 = 1$,
 $\beta = 7$ K/s; $E_{do} = 2,5$ eV; $a = 15,6$; $E_d = E_{do} + \Delta E_d \theta$

Kurve	ΔE_d /eV	T_m	T_1	T_2	T
1	0	783	749	819	70
2	0,1	809	781	832	51
3	0,2	833	813	847	34
4	0,3	857	844	865	21

Desorptionsrate (willk. Einh.)

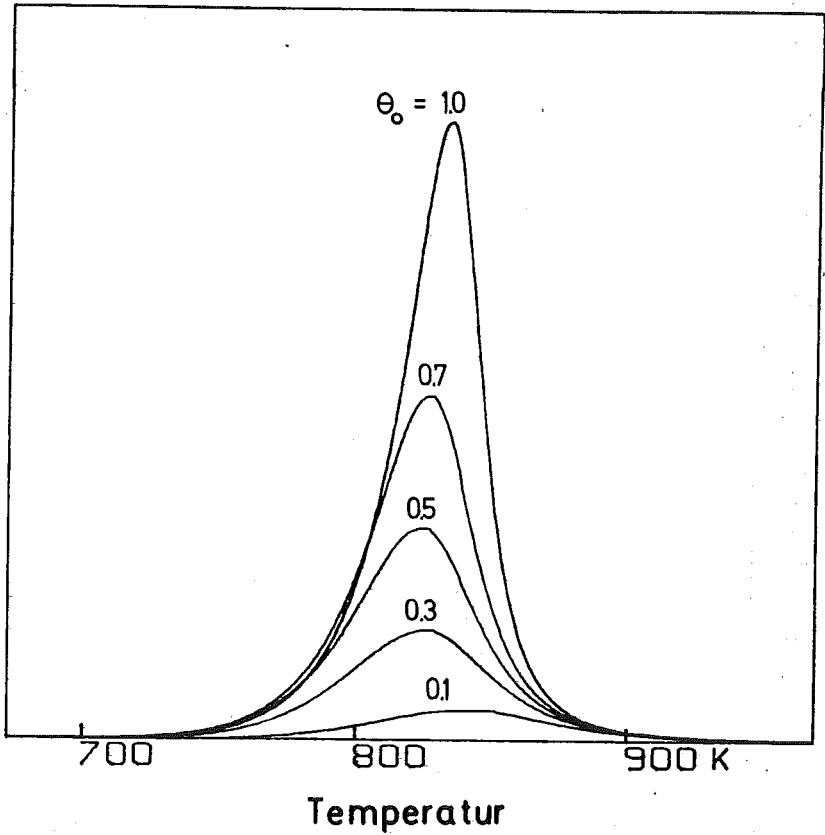


Bild B 3: Desorption 2. Ordnung, Anfangsbedeckung θ_0 variiert

$\beta = 7 \text{ K/s}$; $E_{\text{do}} = 2,5 \text{ eV}$; $a = 15,6$; $\Delta E_{\text{d}} = 0,2 \text{ eV}$

θ_0	T_m	T_1	T_2	T
1	833	813	847	34
0,7	826	801	846	45
0,5	823	794	847	53
0,3	824	791	853	62
0,1	837	800	875	75

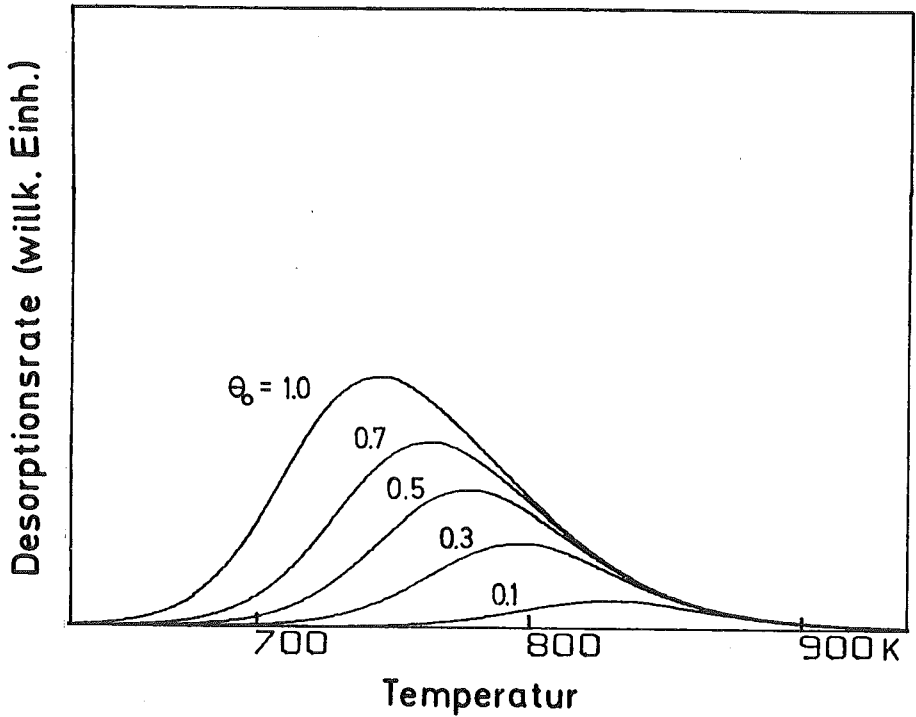


Bild B 4: Desorption 2. Ordnung, präexp. Faktor variiert mit θ_0 ;
 $\beta = 7 \text{ K/s}$; $E_{\text{do}} = 2,5 \text{ eV}$; $a = 15,6$; $\Delta I_{\text{gv}} = 1,0$;
 Formel für ν siehe Text

θ_0	T_m	T_1	T_2	T
1	744	704	801	97
0,7	762	723	814	91
0,5	777	738	825	87
0,3	795	756	840	84
0,1	828	788	870	82

Herrn Prof. Dr. M. Henzler gilt mein aufrichtiger Dank für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen, die mir eine große Hilfe waren.

Den Mitgliedern des Instituts, insbesondere Herrn Dr. Clabes, danke ich für die Anregungen und Unterstützung sowie den Mitarbeitern der Werkstätten für die Lösung technischer Probleme.

Das Silizium-Material wurde freundlicherweise von der Firma Wacker Chemietronik, Burghausen, zur Verfügung gestellt.

Lebenslauf

Günther Schulze

04.06.1948 geboren in Herzberg/Harz
Vater: Albert Schulze
Mutter: Anna Schulze, geb. Ledwig

Schulausbildung

1955-1959 Volksschule in Herzberg/Harz
1959-1967 Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium in Herzberg/Harz
Abitur am 30.05.1967

Studium

1967-1975 Studium der Physik an der Technischen
Universität Clausthal
Diplomarbeit am Institut für Experimentalphysik
Diplomprüfung am 17.07.1975

Hochschultätigkeit

1975-1977 Wissenschaftlicher Angestellter des Sonder-
forschungsbereichs 126 in Clausthal-Zellerfeld
ab 01.02.1977 Wissenschaftlicher Assistent an der
Universität Hannover

