

Stefan Dreiner

**Untersuchung von Ober- und Grenzflächen
mittels niederenergetischer
Photoelektronenbeugung**

– 2002 –

Experimentelle Physik

Untersuchung von Ober- und Grenzflächen mittels niederenergetischer Photoelektronenbeugung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Stefan Dreiner

aus *Essen*

– 2002 –

Dekan:	Prof. Dr. J. Pollmann
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. Zacharias
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. C. Westphal

Tag der mündlichen Prüfungen:	24.10.2002 und 25.10.2002
Tag der Promotion:	25.10.2002

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Grundlagen	9
1.1 Photoelektronenspektroskopie	9
1.1.1 Linienposition	12
1.1.2 Linienform und Untergrund	15
1.1.3 Linienintensität	16
1.2 Photoelektronenbeugung	19
2 Apparativer Aufbau und Durchführung	25
2.1 Manipulator	25
2.2 Spektrometer	27
2.3 Lichtquellen	27
2.4 Präparation	29
2.5 Aufnahme und Bearbeitung der Beugungsbilder	31
2.5.1 Auswertung der Photoelektronenspektren	34
2.5.2 Aufbereitung der Daten	36
2.6 Simulation der Beugungsmuster	40
2.6.1 R-Faktor-Analyse	41
3 Ergebnisse	45
3.1 Photoelektronenbeugung an der Si(100)-Oberfläche	45
3.1.1 Si(100)-2x1	48
3.1.2 Si(100):H-2x1	58
3.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	62

3.2	Photoelektronenbeugung an der SiO ₂ /Si-Grenzschicht	65
3.2.1	SiO ₂ /Si(111)	68
3.2.2	SiO ₂ /Si(100)	82
3.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	101
4	Zusammenfassung und Ausblick	103
5	Anhang	109
5.1	Grundlagen der Photoelektronenholographie	109
5.2	Holographische Rekonstruktion von Si(111) Atompositionen	111
5.3	Photoelektronenbeugung an der SiO ₂ /Si(110)-Grenzschicht	117
	Literaturverzeichnis	120
	Publikationsliste	133
	Danksagung	135

Einleitung

Die Untersuchung der bemerkenswerten elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Halbleitern ist eine der zentralen Aufgaben der Oberflächenphysik. Da viele der Halbleitereigenschaften durch Rekonstruktion an der Oberfläche oder Adsorbate auf der Oberfläche entstehen, ist die Struktur von Oberflächen und Grenzflächen und deren Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Dabei bilden die Oberfläche des Siliziums und die Grenzschicht zwischen Silizium und Siliziumoxid aufgrund ihrer technologischen Bedeutung interessante und wichtige Systeme.

Ultradünne Siliziumoxidfilme dienen als Gate-Dielektrikum für Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (engl.: **M**etal-**O**xide-**S**emiconductor **F**ield **E**ffect **T**ransistor (MOSFET)). Ein MOSFET (siehe Abbildung 0.1) besteht aus den beiden Durchgangselektroden Source und Drain sowie der dazwischenliegenden Steuerelektrode Gate. Bei Source und Drain handelt es sich um Bereiche aus dotiertem Silizium. Das Gate ist wie ein Kondensator ausgebildet und vom Kanal zwischen Source und Drain durch das Gate-Dielektrikum getrennt. Ein MOSFET arbeitet im wesentlichen wie ein Schalter, der einen Stromfluß zwischen Source und Drain nur dann erlaubt, wenn eine geeignete Spannung an der Gate-Elektrode über das Gate-Dielektrikum zur aktiven Kanalregion anliegt. Die angelegte Spannung an diesem Gate-Kondensator verändert die Anzahl der freien Ladungsträger an der Grenzschicht zwischen Kanal und Gate-Dielektrikum und kann so die Leitfähigkeit des Kanals um viele Größenordnungen ändern. Das Gate-Dielektrikum muß als extrem dünne isolierende Schicht einen unerwünschten Ladungsabfluß von der Gate-Elektrode verhindern. Dabei hat das SiO_2 eine Ausnahmestellung erreicht, da das SiO_2/Si -System eine niedrige elektronische Zustandsdichte an der Grenzfläche und eine sehr geringe Anzahl von elektrisch aktiven Defekten (1 auf 100000 Oberflächenatomen) [1] im Vergleich

zu anderen dielektrischen Materialien besitzt.

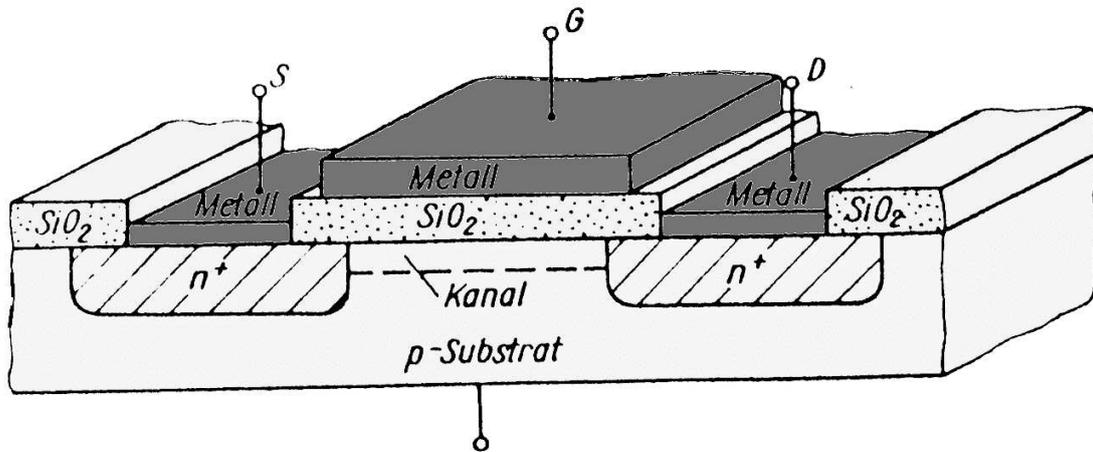


Abbildung 0.1: Schematische Darstellung eines Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (MOSFET). Das Gate-Dielektrikum ist eine dünne Schicht aus Siliziumoxid. Die Grenzschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und dem Siliziumoxid ist das Herz dieses Bauelements.

S: Source; G: Gate; D: Drain

Die fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente in der Halbleiterindustrie für integrierte Schaltkreise und die damit verbundene höhere Schaltgeschwindigkeit, größere Dichte (mehr Bauelemente pro Fläche) und geringere elektrische Leistung pro Schaltelement erfordern ein genaues Verständnis der atomaren Prozesse, die bei der Herstellung ablaufen. Die Herstellungsverfahren können mit diesem Wissen weiter optimiert werden und die notwendigen Schichten eines Bauelements können bei verringerter Größe in ihrer Funktion verbessert werden. Die heutzutage eingesetzten Schichtdicken des Siliziumoxids liegen im Bereich von wenigen Nanometern und werden in den nächsten Jahren weiter sinken [1] bis die Grenze bei etwa 7 \AA erreicht ist [2]. Die atomare Struktur der Grenzschicht gewinnt also immer mehr an Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der geometrischen Struktur von Grenz- und Oberflächen. Dazu benötigt man eine Untersuchungsmethode, die eine Trennung der Grenz- und Oberflächensignale vom Volumensignal ermöglicht und zusätzlich empfindlich auf die lokale atomare Umgebungsstruktur ist.

Ein Kandidat ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, bei der die Elektronen aus kernnahen Niveaus durch weiche Röntgenstrahlung emittiert werden. Synchrotronlichtquellen ermöglichen die Photonenenergie über einen großen Bereich frei zu wählen. So kann die kinetische Energie der emittierten Elektronen an das zu untersuchende Problem angepaßt und eine möglichst kleine mittlere freie Weglänge gewählt werden. Hierdurch wird der störende Anteil des Volumensignals am Gesamtsignal reduziert. Photoelektronen des gleichen Elements zeigen aufgrund unterschiedlicher struktureller und elektronischer lokaler Umgebungen der emittierenden Atome energetische Verschiebungen, die zu mehreren Komponenten im Photoelektronenspektrum führen. Die Verschiebung der Komponenten bezeichnet man in der Literatur als „chemical shift“, wenn die Nachbarn des Emitters Atome eines anderen Elements sind, oder SCLS (engl.: **S**urface- **C**ore-**L**evel-**S**hift), falls es sich um Oberflächenatome handelt. Bei einer genügend großen energetischen Verschiebung lassen sich Ober- bzw. Grenzflächensignale vom Volumensignal spektral trennen.

Die emittierten Elektronen unterliegen bei ihrer Wanderung durch den Oberflächenbereich des Festkörpers inelastischen Streuprozessen. Daraus ergibt sich die Photoelektronenintensität als Funktion des Beobachtungswinkels und/oder der Photonenenergie. Werden die Intensitätsfunktionen der einzelnen Komponenten in Kombination mit der Energieverschiebung analysiert, ist es möglich, den einzelnen Komponenten Atome in einer bestimmten Tiefe zuzuordnen [3]. Damit sind die oben genannten Vorgaben für eine geeignete Untersuchungsmethode erfüllt. Die Grenz- und Oberflächensignale können bei ausreichend großer Energieverschiebung untereinander und auch vom Volumensignal getrennt werden. Die Energieverschiebung und auch die Intensität der Komponenten als Funktion von Winkel und Energie ist abhängig von der Entfernung des Emittieratoms von der Oberfläche. Es können so Strukturmodelle auf ihre Richtigkeit überprüft werden, allerdings erhält man so kaum Aussagen über strukturelle Parameter wie Bindungslängen oder -winkel.

Die emittierten Elektronen erfahren auf ihrem Weg zur Oberfläche außerdem elastische Streuung an den Atomen des Kristalls. Bei kinetischen Energien von wenigen zehn bis einigen hundert Elektronenvolt liegt die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung der atomaren Abstände, so daß man in diesem Bereich Beugungseffekte

Einleitung

erwarten kann. Deshalb bezeichnet man die elastische Streuung der Elektronen an den Atomen des Kristalls auch als Photoelektronenbeugung. Durch Interferenz zwischen der Photoelektronenwelle, die den Detektor direkt erreicht, und den an den Kristallatomen gestreuten Wellen tritt eine Modulation der Intensität auf, aus der die lokale Geometrie bestimmt werden kann. Dabei tragen nur die Nachbarn des Emitters wesentlich zur Intensitätsmodulation bei, da die Amplituden der gestreuten Wellen von Streuerabstand abhängen und der Beitrag zur Modulation umgekehrt proportional zum Abstand ist. Die Photoelektronenbeugung ist also auf die lokale Umgebung des Emitters empfindlich, was sie zu einem idealen Werkzeug für die Strukturuntersuchung sogar an Systemen ohne Fernordnung macht. Zur Strukturbestimmung werden experimentelle Photoelektronenintensitäten in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel und/oder der Photonenenergie aufgenommen. Diese Intensitäten werden auf die Intensität der ungestreuten Welle normiert, um den Einfluß der inelastischen Streuung und experimentell bedingte Modulationen herauszufiltern. Die so erhaltenen Modulationsfunktionen werden so lange mit Vielfachstreuungssimulationen für alle denkbaren Strukturen verglichen, bis eine gute Übereinstimmung gefunden wird. Dabei ist ein sogenannter Vertrauens- oder R-Faktor das Maß für die Übereinstimmung. Die Struktur mit dem niedrigsten R-Faktor liefert die gesuchten strukturellen Parameter.

Eine niedrige kinetische Energie der Elektronen zwischen 30 - 100 eV bietet neben der extremen Oberflächensensitivität noch einen anderen Vorteil. Bei diesen Energien zeigt der atomare elastische Streufaktor auch einen signifikanten Anteil in Rückwärtsstreuung, so daß die Struktur, die sich unter dem Emitter befindet, auch zur Intensitätsmodulation beiträgt. Für kinetische Energie größer als 300 eV überwiegt eindeutig Vorwärtsstreuung und die Intensitätsmodulation wird durch die Nachbaratome oberhalb des Emitters bestimmt. Nutzt man die Trennbarkeit der Signale aus verschiedenen Bereichen der Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit der Photoelektronenbeugung bei niedrigen Energien, so nennt man diese Technik, je nach Ursache der energetischen Verschiebung, „**S**urface-**C**ore-**L**evel-**S**hift Low-energy **P**hotoelectron **D**iffraction“ (SCLS-PD) oder „**C**hemical **S**hift Low-energy **P**hotoelectron **D**iffraction“ (CS-PD). Diese Techniken wurden in einigen Untersuchungen schon erfolgreich eingesetzt [4–12]. Dabei wurde in den meisten Fällen ein recht begrenzter Datenbereich (Variation nur eines Beobachtungswinkels, ein Azimutscan oder Polarscan) zur Auswertung herangezogen.

Die hier vorgestellte Arbeit befaßt sich mit Bestimmung der lokalen atomaren Struktur von Grenz- und Oberflächen mittels CS-PD und SCLS-PD. Die Intensitätsmodulationen wurden dabei im sogenannten „scanned-angle“ Modus winkelgerastert bei einer festen Photonenenergie aufgenommen.

Die Arbeit ist in fünf Kapitel gegliedert. Dabei werden im **ersten** Kapitel die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenbeugung vorgestellt.

Das **zweite** Kapitel beschreibt die verwendete Ultrahochvakuumanlage und das Meßsystem. Desweiteren wird auf die Verfahren zur Datenaufnahme und -aufbereitung eingegangen. Außerdem wird die zur Beugungsmustersimulation genutzte Software und ein Suchverfahren für das R-Faktor-Minimum vorgestellt.

Das **dritte** Kapitel bildet den experimentellen Hauptteil. Dort werden Ergebnisse von winkelgerasterten Photoelektronenbeugungsmessungen an Ober- und Grenzflächen analysiert und diskutiert. Die aufgenommenen experimentellen Daten erstrecken sich dabei über nahezu den gesamten Winkelbereich (Polarwinkel $0^\circ \leq \Theta \leq 80^\circ$, Azimutwinkel $0 \leq \Phi \leq 358^\circ$). Diese Messungen werden mit Vielfachstreusimulationen für vorgeschlagene Strukturmodelle verglichen, wobei die optimalen strukturellen Parameter durch eine R-Faktor-Analyse bestimmt werden.

Zunächst wird die geometrische Struktur der reinen Si(100)-2x1 Oberfläche und der wasserstoffterminierten Si(100):H-2x1 Oberfläche bestimmt. Diese beiden Systeme zeigen trotz gleicher Fernordnung eine deutliche voneinander abweichende Nahordnung. Die Si 2p-Photoelektronenspektren zeigen voneinander trennbare Komponenten, was die beiden Oberflächen zu einem idealen Testsystem für die SCLS-PD macht. Danach werden die Grenzschichten der Systeme SiO₂/Si(111) und SiO₂/Si(100) untersucht. Diese in der Halbleiterindustrie so erfolgreichen und wichtigen Grenzschichten bieten aufgrund der großen „chemical shift“ der grenzschichtbildenden Zwischenoxidationsstufen des Siliziums für das Si 2p-Signal von etwa 0,9 eV pro Sauerstoffatom ideale Voraussetzungen für eine Untersuchung mit CS-PD.

Einleitung

Im **vierten** Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt und ein Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten der Photoelektronenbeugung gegeben.

Das **fünfte** Kapitel, der Anhang, stellt die Methode der Photoelektronenholographie und erste eigene Ergebnisse vor. Außerdem werden erste Ergebnisse von CS-PD-Messungen an der $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ Grenzfläche gezeigt.

1 Grundlagen

1.1 Photoelektronenspektroskopie

Der Ausgangspunkt für die Photoelektronenspektroskopie ist der erstmals von H. Hertz (1887) [13] beobachtete Photoelektrische Effekt. Er bemerkte, daß durch die Belichtung der Elektroden, zwischen denen eine elektrische Entladung stattfindet, der Entladungsstrom gesteigert werden kann. Weitere Untersuchungen ergaben, daß zwar die Anzahl aber nicht die maximale kinetische Energie der Elektronen bei einem bestimmten Metall von der Lichtintensität abhängig ist. Die maximale kinetische Energie der Elektronen ist abhängig von der benutzten Lichtquelle. Hieraus wurde auf die Abhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie von der Lichtfrequenz geschlossen [14, 15]. Eine Erklärung der Phänomene beim Photoeffekt konnte im Rahmen der klassischen Physik nicht gegeben werden. Erst nach Einführung der Idee des Photons durch Planck wurde von Einstein (1905) die Energieerhaltung beim Photoeffekt postuliert („Photoelektrische Gleichung“) [16]:

$$E_{kin} = h\nu - E_i \quad (1.1)$$

Dabei gibt E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, $h\nu$ die Photonenenergie und E_i die Gesamtenergie zum Verlassen des Materials für ein Elektron im i -ten Niveau an. Wenn es sich bei dem Ursprungsniveau (i) des Photoelektrons um ein kernnahes Niveau handelt, so kann das dabei entstandene Loch entweder durch Röntgenfluoreszenz oder durch einen Augerprozeß wieder aufgefüllt werden. In beiden Fällen füllt ein höher gelegenes Elektron aus dem Niveau (j) durch einen Übergang in das Niveau (i) das entstandene Loch wieder auf. Die freiwerdende Energie beim Übergang von (j) nach (i) kann, wie es bei der Fluoreszenz der Fall ist, direkt als Photon erscheinen:

$$h\nu = E_j - E_i \quad (1.2)$$

1 Grundlagen

Die beim Auffüllen des Lochs freiwerdende Energie kann ein weiter außen liegendes Elektron (k-tes Niveau) vom Atom/Molekül lösen. Für die kinetische Energie des zweiten Elektrons gilt:

$$E_{kin} = E_j - E_i + E_k \quad (1.3)$$

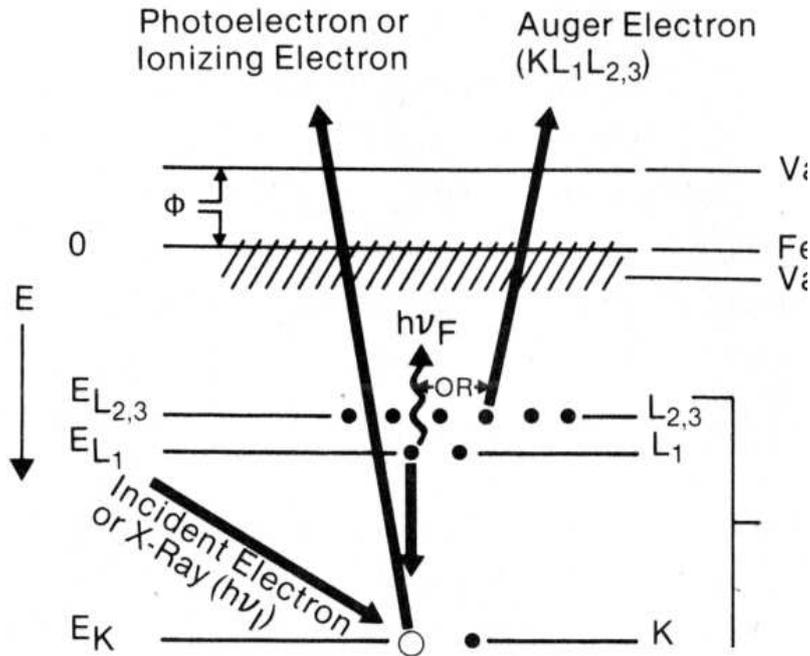


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Photoeffekts und der Folgeprozesse (Augereffekt, Fluoreszenz) in einem Festkörper [17]

Dieser Vorgang wird nach seinem Entdecker Augereffekt genannt [18]. Die Wahrscheinlichkeit für diese beiden Folgeprozesse hängt stark von der Kernladungszahl des betrachteten Elements ab. Für Elemente mit $Z < 30$ liegt die Fluoreszenzausbeute der K-Schale unter 50% und der Augereffekt überwiegt. Für $Z > 60$ dagegen ist die K-Fluoreszenzausbeute größer als 90%. Bei leichten Elementen wie Kohlenstoff oder Sauerstoff ist der Augereffekt dominant.

Abbildung 1.2 zeigt schematisch den Aufbau eines Photoemissionsexperiments. Die Lichtquelle ist entweder eine Röntgenröhre, eine Gasentladungslampe, eine Synchrotron-

strahlungsquelle oder ein Laser. Das Licht bescheint die Probe und löst durch den Photoeffekt Elektronen aus. Die Elektronen werden nach ihrer kinetischen Energie in einem elektrostatischen Analysator getrennt und auf den Detektor abgelenkt. Dort werden sie dann gezählt und die gemessenen Intensitäten gegen die kinetische Energie aufgetragen. [19,20]

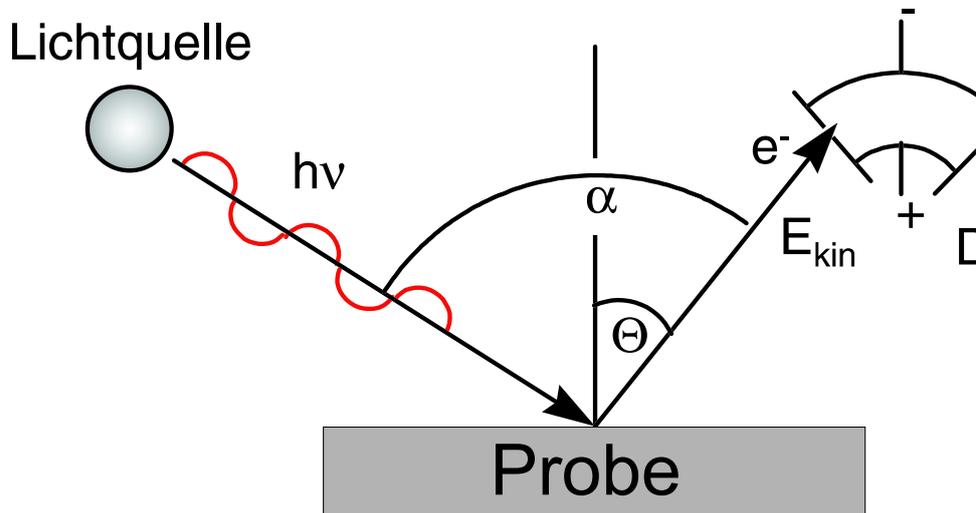


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau eines Experiments zur Photoelektronenspektroskopie

Durch eine Energieanalyse der Photoelektronen eines Festkörpers erhält man Informationen sowohl über seine elementspezifische Zusammensetzung, als auch über seine elektronische Struktur. Das Verfahren trägt den Namen Photoelektronenspektroskopie (oder engl.: **Photo**Electron **S**pectroscopy)(PES) und ist je nach Lichtenergie in UPS (engl.: **U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy) und XPS (engl.: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) unterteilt. Mit ultraviolettem Licht einer Energie unterhalb von 50 eV werden Bindungsenergien und Zustandsdichten der Valenzbänder bestimmt (UPS). Bei einer Anregung mit Röntgenlicht einer Energie größer als 100 eV ergeben sich Informationen über die kernnahen Niveaus (XPS). Die kernnahen elektronischen Zustände haben für die Elemente charakteristische Energien, wodurch die chemische Analyse einer Probe möglich wird. Ferner hängen die Bindungsenergien auch vom Bindungspartner eines Atoms ab („chemical shift“), so daß durch die energetische Verschiebung häufig der Bindungszustand eines Elements bestimmt werden kann.

1 Grundlagen

Neben Linien, die durch den Photoeffekt hervorgerufen werden, findet man im Elektronenspektrum zusätzlich auch Augerlinien, die entweder an ihrer charakteristischen Form oder durch Änderung der Photonenenergie identifiziert werden können. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist im Gegensatz zur Photoelektronenenergie nicht von der Photonenenergie abhängig.

Die inelastische mittlere freie Weglänge λ von Photoelektronen im Festkörper ist eine Funktion ihrer kinetischen Energie und liegt zwischen ein bis mehrere hundert Å, typische Werte sind 5-50 Å. Hieraus ergibt sich die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie. Abbildung 1.3 zeigt die experimentell bestimmte „universelle Kurve“ für die mittlere freie Weglänge λ . Diese Kurve gibt die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie nur qualitativ wieder, da die mittlere freie Weglänge eine elementspezifische Größe ist. Bei kleinen kinetischen Energien der Photoelektronen fällt die mittlere freie Weglänge zunächst ab, bis bei etwa 50 eV ein Minimum erreicht wird. Danach steigt die mittlere freie Weglänge mit wachsender kinetischer Energie wieder langsam an. Für diesen zuletzt genannten Verlauf sind Elektron-Elektron-Streuprozesse verantwortlich. Bei niedrigen Energien unterhalb von 5 eV tragen auch Elektron-Phonon-Streuprozesse zur Dämpfung des Elektronenstroms bei.

1.1.1 Linienposition

Der Photoemissionsprozeß erzeugt in einem Atom einen Endzustand, dem ein Elektron fehlt. Die kinetische Energie dieses emittierten Elektrons ist dann durch die Differenz zwischen der Endzustandsenergie E_f^{N-1} der (N-1)-Elektronen und der Anfangszustandsenergie E_i^N der N-Elektronen gegeben:

$$E_{Bin} = (E_f^{N-1} - E_i^N) \quad (1.4)$$

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \Phi \quad (1.5)$$

Dabei bezeichnet Φ die elementspezifische Austrittsarbeit.

Die am meisten verwendete Näherung zur Bestimmung der Bindungsenergie E_{Bin} ist die Koopman Näherung [21]. Hierbei wird angenommen, daß die Bindungsenergie der

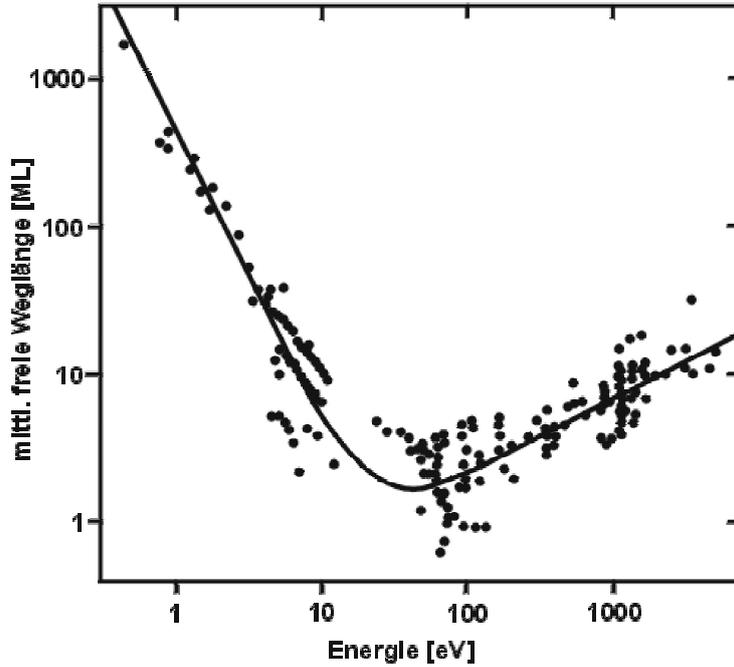


Abbildung 1.3: „Universelle Kurve“ für die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen im Festkörper (Punkte entsprechen Meßwerten für verschiedene Elemente) [22]

negativen (in Hartree-Fock Näherung berechneten) Ein-Elektronenenergie ϵ_k des Orbitals, aus dem das Elektron emittiert wurde, entspricht. Dabei wird die schnelle Relaxation der verbleibenden Orbitale nach der Emission vernachlässigt. In Festkörpern erhält man neben dieser intra-atomaren Relaxation noch eine extra-atomare Relaxation durch Ladungsfluß vom Kristall auf das Ion, das das Loch trägt. Die korrekte Bindungsenergie ist also die Differenz zwischen Koopmans Bindungsenergie ϵ_k und einer Relaxationsenergie E_R :

$$E_{Bin} = -\epsilon_k - E_R \quad (1.6)$$

Ein weiterer Endzustandseffekt ist, daß die Emission aus Niveaus mit einem Bahndrehimpuls größer als 0 (p,d,...) zu einem Dublett im Photoelektronenspektrum führt (siehe Abbildung 1.4). Die Ursache dafür ist die Spin-Bahn-Kopplung. Sie führt zu zwei möglichen Zuständen, die durch die Drehimpulsquantenzahl j charakterisiert sind. Der Drehimpuls $j = \ell + s$ setzt sich dabei aus dem Bahndrehimpuls ℓ und dem Spin s des Elektrons zusammen. Der Energieunterschied der beiden Zustände ergibt sich aus paralleler oder antiparalleler Anordnung von Spin und Bahndrehimpuls des zurückbleibenden Elektrons.

1 Grundlagen

Die Größe der Energieaufspaltung ist eine Funktion der Kernladungszahl, der Schale und des Bahndrehimpulses und kann einige Elektronvolt erreichen. Die relativen Intensitäten der Dublettlinien sind durch das Verhältnis der Entartungsgrade $(2j+1)$ beider Zustände bestimmt. Für ein p-Niveau gilt dann $\frac{2\frac{3}{2}+1}{2\frac{1}{2}+1} = \frac{2}{1}$ und für ein d-Niveau $\frac{2\frac{5}{2}+1}{2\frac{3}{2}+1} = \frac{3}{2}$.

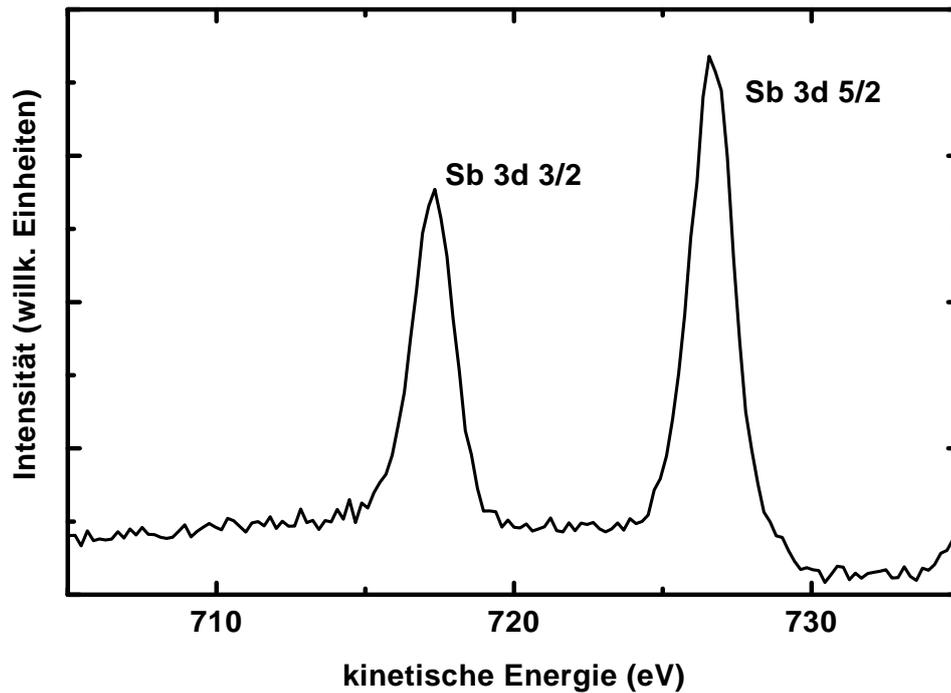


Abbildung 1.4: Photoelektronenspektrum des Sb 3d-Niveaus [23]: Es sind aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung zwei Komponenten $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ im Intensitätsverhältnis $\frac{3}{2}$ zu erkennen.

Ein großes Interesse bei Untersuchung von Molekülen und Festkörpern gilt der Bindungsenergieänderung eines kernnahen Niveaus zwischen zwei chemischen Formen desselben Elements. Diese „chemical shift“ wird durch die Ladungsverschiebung zwischen den Bindungspartnern hervorgerufen, die die Abschirmungseigenschaften für die kernnahen Niveaus verändert und damit die Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Bindungspartner verschiebt. Der Bindungsenergieunterschied zwischen zwei chemisch unterschiedlichen

Verbindungen (A,B) unter Vernachlässigung der Relaxationsenergie ist gegeben durch [24]:

$$\Delta E_{Bin} = K \times (Q^A - Q^B) + (V^A - V^B) \quad (1.7)$$

Der erste Summand beschreibt den Unterschied in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zwischen kernnahem Orbital und den Valenzladungen. Die Kopplungskonstante K steht für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den kernnahen Elektronen. Der zweite Summand beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem photoionisierten Atom und dem Rest des Kristalls.

Auch die Atome an der Oberfläche eines Festkörpers besitzen aufgrund ihrer geänderten Koordinationszahl eine andere elektronische Umgebung, wodurch die Bindungsenergie der Oberflächenatome bezüglich der Festkörperatome verschoben ist (SCLS).

1.1.2 Linienform und Untergrund

Werden kernnahe Niveaus beim Photoemissionprozeß untersucht, so ergibt sich eine lorentzförmige Photoemissionslinie. Die Linienbreite wird durch die Lebensdauer des Zustandes bestimmt. In Isolatoren ist diese Lorentz-Linie schwer zu erkennen, da aufgrund der Tendenz zum unterschiedlichen Aufladen verschiedener Bereiche ein gaussförmiger Beitrag der Linie hinzugefügt wird. In Metallen gibt es diese Aufladungen nicht, da dort eine schnelle Ladungsverschiebung möglich ist und diese Aufladung schnell ausgeglichen wird. Die Lorentz-Linie wird durch die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren beeinflusst, was zu einer asymmetrischen Doniach-Sunjic- [25] oder Mahan- [26] Linienform führt. In allen Fällen muß noch die Verbreiterung durch die Phononenstreuung und die Verbreiterung durch experimentelle Einflüsse mit einbezogen werden. Experimentelle Einflüsse sind zum Beispiel die spektrale Breite der Photonenquelle oder das Auflösungsvermögen des Elektronenanalysators. Unter der Annahme, daß diese Einflüsse eine gaussförmige Linienform haben und unter Vernachlässigung der asymmetrischen Linienform bei Metallen, erhält man für die Gesamtliniennform eine Faltung aus Lorentz- und Gauß-Profil, die auch Voigt-Profil genannt wird.

Photoemissionsspektren von Festkörpern haben immer einen nicht vernachlässigbaren Untergrund, der entfernt werden muß, um Linienpositionen oder Intensitäten zu bestimmen. Die Ursache für diesen Untergrund ist die inelastische Streuung der Elektronen,

1 Grundlagen

die dafür sorgt, daß jede Photoelektronlinie einen Schweif niederenergetischer Elektronen besitzt. Eine recht einfache Methode des Untergrundabzugs ist der Abzug eines linearen Untergrundes, der durch den ersten und den letzten Datenpunkt eines Spektrums bestimmt wird. Der Untergrund hängt dabei stark von der Wahl der Anfangs- und Endpunkte ab. Die am weitesten verbreitete Methode ist der sogenannte Shirley-Untergrund, bei dem davon ausgegangen wird, daß jeder Punkt ($E', P(E')$) im Spektrum zu einem konstanten Untergrundbeitrag proportional zur Intensität $P(E')$ in diesem Punkt führt. Der Untergrund ist dann gegeben durch:

$$B(E) = A \int_{E' < E} dE' [P(E') - P_0] \quad (1.8)$$

E, E' : kinetischen Energien

Die beiden Konstanten A, P_0 dienen dabei als Anpassungsparameter.

1.1.3 Linienintensität

Die gemessene Intensität einer Photoelektronenlinie läßt sich als Produkt von drei Faktoren darstellen. Dieses sind die instrumentelle Empfindlichkeit A , der differentielle Wirkungsquerschnitt B und der Faktor für die Probencharakteristik C [27]:

$$I = ABC \quad (1.9)$$

Für die experimentelle Empfindlichkeit gilt [27]:

$$A = I_0(A_0/\cos\Theta)[\Omega_0(E_k)F(E_k)] \quad (1.10)$$

I_0 gibt die Röntgenstrahlungsintensität an. Bei AlK_α -Strahlung beträgt die Eindringtiefe mehrere μm . Sie kann daher als konstant über das betrachtete Kristallvolumen angesehen werden. In Gleichung 1.10 bezeichnet der Faktor $(A_0/\cos\Theta)$ die effektive Probenfläche, die vom Spektrometer akzeptiert wird (siehe Abbildung 1.5). Wird der Spektrometerspalt ab dem Winkel Θ_{max} durch die Probe voll abgedeckt, ist die effektive Probefläche S für Winkel mit $\Theta > \Theta_{max}$ konstant und es gilt:

$$S = A_0/\cos\Theta_{max} \quad (1.11)$$

Vom Spektrometer wird ein von der kinetischen Energie abhängiger Öffnungswinkel $\Omega_0(E_k)$ aufgenommen. Ferner ist auch die Detektor-Effizienz $F(E_k)$ eine Funktion der kinetischen

Energie.

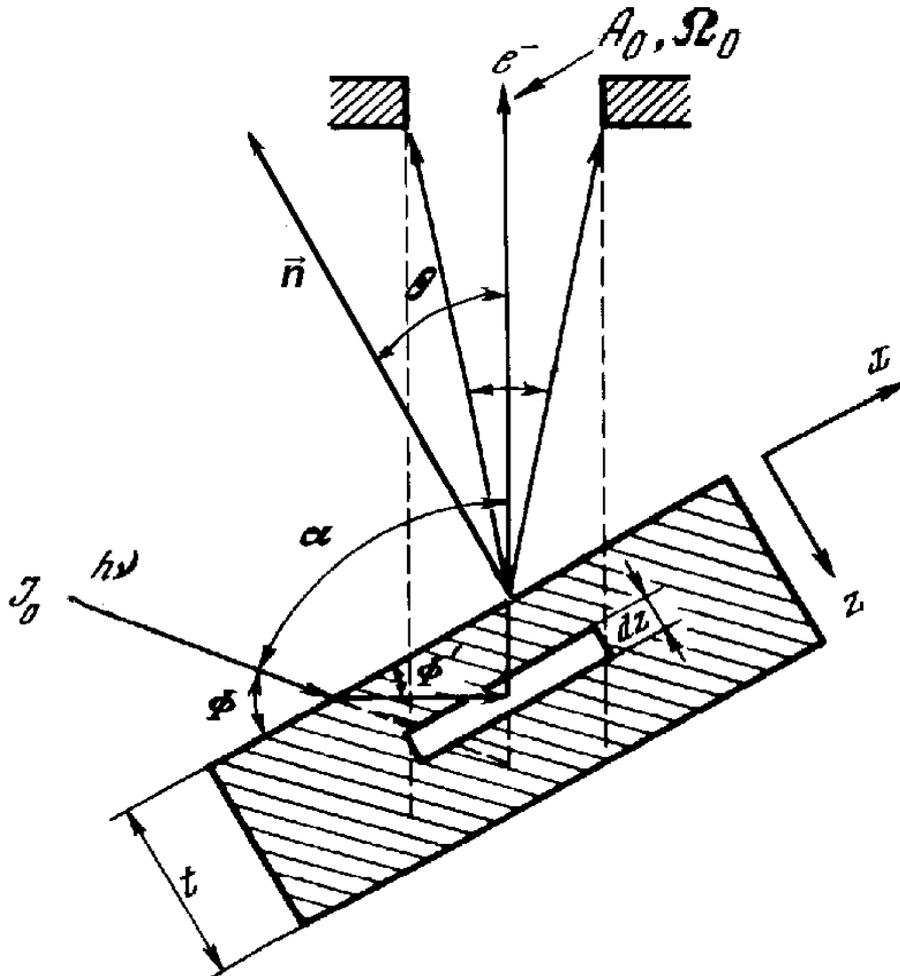


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des instrumentellen Einflusses [27]

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $B = d\sigma/d\Omega$ enthält die Winkel- und Energieabhängigkeit des Photoemissionsprozesses und läßt sich in Dipol-Näherung und für linear polarisierte Strahlung (\vec{E} -Feld in Richtung \vec{e}) schreiben als [28]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{g_i(h\nu)} \sum_{i,f} \left| \vec{e} \cdot \langle \Psi^f(N) | \sum_{i=1}^N \nabla_i | \Psi^i(N) \rangle \right|^2 \quad (1.12)$$

Dabei beschreibt $h\nu$ die Photonenenergie und g_i den Entartungsgrad des Anfangszustandes. Die Wellenfunktionen Ψ^i bzw. Ψ^f kennzeichnen den Anfangs- bzw. Endzustand des Kristalls. Die Matrixelemente der verschiedenen experimentell nicht unterscheidbaren

1 Grundlagen

Anfangs- und Endzustände werden aufsummiert. Die Anzahl der Elektronen des betrachteten Elements wird mit N bezeichnet.

Die Probencharakteristik C beschreibt die Dämpfung der emittierten Elektronen beim Durchlaufen einer Oberflächenschicht bis zum Vakuum. Diese Dämpfung ist stark vom Material abhängig und für eine homogene Probe mit der mittleren freien Weglänge λ ergibt sich für die Änderung der Elektronenzahl dN durch inelastische Prozesse bei Durchgang einer Strecke dl :

$$dN = -Ndl/\lambda = -Ndz/(\lambda \cos \Theta) \quad (1.13)$$

Dabei liegt die z -Achse in Richtung der Probennormalen. Durch die inelastische Streuung bleiben von N_0 Elektronen, die in einer Ebene emittiert wurden, nach Durchlaufen von z nur noch N_z unter einem Beobachtungswinkel Θ übrig:

$$N_z = N_0 \cdot \exp[-z/(\lambda \cos \Theta)] \quad (1.14)$$

Die Anzahl der Elektronen, die die Oberfläche verlassen, ergibt sich durch Integration über die gesamte Dicke einer Schicht. Wird das Ergebnis durch die in das N_0 eingehenden und schon in den Faktoren A und B berücksichtigten Einflüsse, wie Lichtintensität und Photoemissionsquerschnitt, dividiert, so ergeben sich für den Faktor C folgende Ergebnisse [27]:

Für einen halbumendlichen Kristall der Dichte n :

$$C = n\lambda \cos \Theta \quad (1.15)$$

Für einen Adsorbatfilm der Dicke t :

$$C = n\lambda \cos \Theta \{1 - \exp[-t/(\lambda \cos \Theta)]\} \quad (1.16)$$

Für einen halbumendlichen Kristall mit Bedeckung der Dicke t :

$$C = n\lambda_1 \cos \Theta \exp[-t/(\lambda_2 \cos \Theta)] \quad (1.17)$$

Dabei bezeichnet λ_1 mittlere freie Weglänge im Substrat und λ_2 mittlere freie Weglänge im Adsorbat.

1.2 Photoelektronenbeugung

Das Phänomen der Photoelektronenbeugung ist seit nun mehr als 25 Jahren bekannt [29,30]. Bei der Photoelektronenbeugung werden photoemittierte Elektronen elastisch von den Atomen des Kristalls gestreut. Der gestreute und der ungestreute Anteil der Elektronenwelle interferieren und bilden ein Beugungsmuster (siehe Abbildung 1.6). Die Information, die im Beugungsmuster der Photoelektronen enthalten ist, läßt sich als Funktion des Winkels und/oder der Energie aufnehmen. In der Vergangenheit wurden zwei Varianten der Photoelektronenbeugung entwickelt [31]. Bei der ersten Variante wird bei fester kinetischer Energie der Beobachtungswinkel geändert (engl.: scanned-angle PD). Bei der zweiten Variante wird bei festem Beobachtungswinkel die kinetische Energie der Photoelektronen variiert (engl.: scanned-energy PD). Diese Energievariation ist nur mit einer durchstimmbaren Lichtquelle, wie z.B. Strahlung von einem Synchrotron, möglich.

Die Photoelektronenbeugung bietet alle Vorteile der Photoelektronenspektroskopie, da die Intensitäten der Photoelektronenspektren aufgenommen werden. Daraus ergibt sich für die Photoelektronenbeugung die elementspezifische und oberflächensensitive Eigenschaft wie bei der Photoelektronenspektroskopie, zusätzlich läßt sich durch die Beugungseffekte Informationen über die lokale Umgebungsstruktur des Emitters gewinnen. Aufgrund dieser Eigenschaften bietet sich die Photoelektronenbeugung für die Strukturbestimmung bei Schicht- und Adsorbatsystemen an.

Die Photoelektronenintensität als Funktion des Beobachtungswinkels oder der kinetischen Energie läßt sich unter Annahme eines Strukturmodells berechnen. Häufig wird das Strukturmodell mehrfach variiert, um die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitätsmodulationen zu optimieren. Die einfachsten Rechnungen werden im Einfachstreuformalismus [32, 33] ausgeführt, bei dem man annimmt, daß ein emittiertes Elektron nur einmal gestreut wird und dann den Kristall verläßt. In den weitaus aufwendigeren Mehrfachstreuverfahren [34] wird meistens nicht exakt gerechnet, sondern nach der Anzahl an Streueignissen entwickelt.

Im folgenden wird die theoretische Beschreibung der Photoelektronenbeugung skizziert. In Dipol-Näherung gilt für die beobachtete Photoelektronenintensität:

$$I(\vec{k}) \propto | \langle \Psi(\vec{r}, \vec{k}) | \hat{\epsilon} \vec{r} | \Psi_c(\vec{r}) \rangle |^2 \quad (1.18)$$

1 Grundlagen

wobei die Ausgangswellenfunktion des kernnahen Elektrons mit $\Psi_c(\vec{r})$ und die Wellenfunktion des Photoelektrons mit $\Psi(\vec{r}, \vec{k})$ bezeichnet sind.

Betrachtet man nur Einfachstreuprozesse so ergibt sich die Intensität aus einem ungestreuten Wellenanteil Φ_0 und einer Summe von gestreuten Wellenanteilen Φ_j :

$$I(\vec{k}) \propto |\Phi_0 + \sum_j \Phi_j|^2 \quad (1.19)$$

Der Anteil der ungestreuten Welle Φ_0 fällt aufgrund der Flußerhaltung mit $1/r_j$ ab. Aus dieser Eigenschaft ergibt sich die starke strukturelle Empfindlichkeit der Beugung für die Anordnung der Nachbaratome des Emitters. Für den einfachsten Fall der Emission eines Photoelektrons von einer s-Schale in eine Welle ϕ_0 mit p-Charakter, wird aus Gleichung 1.19 [31]:

$$I(\vec{k}) \propto |(\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}) \exp(-L_0/2\lambda_e) + \sum_j (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j/r_j) |f_j(\Theta_j, r_j)| W_j \cdot \exp(-L_j/2\lambda_e) \exp[i\{kr_j(1 - \cos \Theta_j) + \Psi_j(\Theta_j, r_j)\}]|^2 \quad (1.20)$$

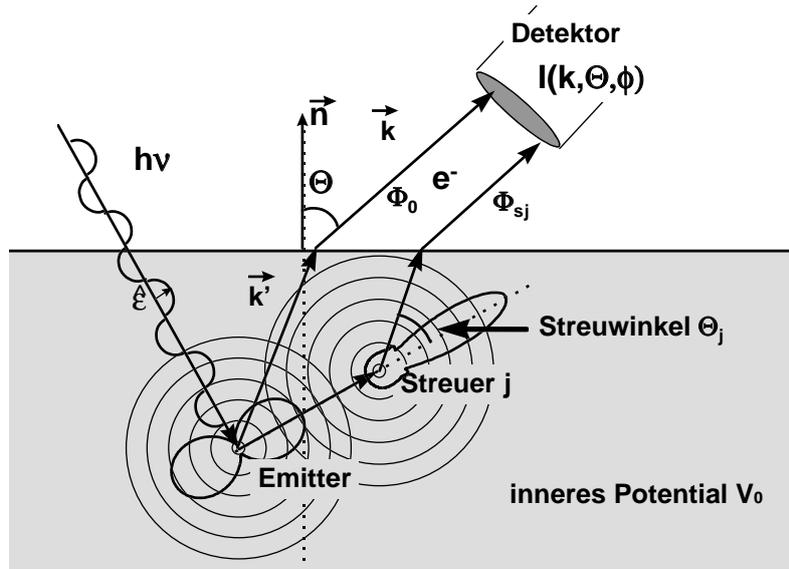
Dabei bezeichnen die mit „ $\hat{\cdot}$ “ gekennzeichneten Größen Einheitsvektoren in die jeweilige Richtung. Der exponentiell abfallende Faktor $\exp(-L_{0,j}/2\lambda_e)$ in Gleichung 1.20 beschreibt die Dämpfung durch inelastische Stöße, wobei L_0 und L_j die im Festkörper zurückgelegte Strecke bezeichnen. λ_e bezeichnet die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen. Die atomaren Streufaktoren $f_j(\Theta_j, r_j)$ sind in ihre Amplitude $|f_j(\Theta_j, r_j)|$ und ihre Phase $\exp[i\Psi_j(\Theta_j, r_j)]$ zerlegt. Die Debye-Waller-Faktoren W_j berücksichtigen den dämpfenden Einfluß von thermischen Vibrationen. Die wesentliche Strukturinformation ist in der Weglängendifferenz (siehe Abbildung 1.7) zwischen Emitter und Streuer beinhaltet und wird durch den Phasenfaktor $\exp[ikr_j(1 - \cos \Theta_j)] = \exp[ikr_j] \exp[-i\vec{k}\vec{r}_j]$ berücksichtigt.

Mit

$$F_0 = (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}) \exp(-L_0/2\lambda_e) \quad (1.21)$$

und

$$F_j = (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j/r_j) |f_j(\Theta_j)| W_j \exp(-L_j/2\lambda_e) \exp[ikr_j] \exp[\Psi_j(\Theta_j)]$$



$$I(\mathbf{k}, \Theta, \phi) \propto |\Phi_0 + \sum_j \Phi_{sj}|^2$$

Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Photoelektronenbeugung im Einfachstreuungsbild

wird aus Gleichung 1.20:

$$I(\vec{k}) \propto |F_0 + \sum_j F_j \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j]|^2 \quad (1.22)$$

In der Abbildung 1.6 erkennt man, daß die Richtung des Wellenvektors \vec{k} an der Grenze des Kristalls zum Vakuum geändert wird. Die Brechung resultiert aus der an der Oberfläche vorhandenen Potentialstufe V_0 und läßt sich durch

$$\frac{\sin\Theta'}{\sin\Theta} = \sqrt{\frac{E_{kin} + V_0}{E_{kin}}} \quad (1.23)$$

beschreiben. Da V_0 in der Größenordnung einiger eV liegt, kann die Brechung für kinetische Energien unter 500 eV nicht vernachlässigt werden.

Gleichung 1.20 gilt nur für Elektronenemission aus einer s-Schale. Für Schalen mit einem Drehimpuls ℓ größer Null muß über die magnetischen Quantenzahlen der Anfangs- und Endzustände summiert werden. Außerdem interferieren die beiden Endzustandskanäle $\ell+1$ und $\ell-1$, die durch die Dipolauswahlregeln erlaubt sind. Eine Gleichung zur Berechnung der Intensität von gestreuten Augerelektronen läßt sich prinzipiell analog zu

1 Grundlagen

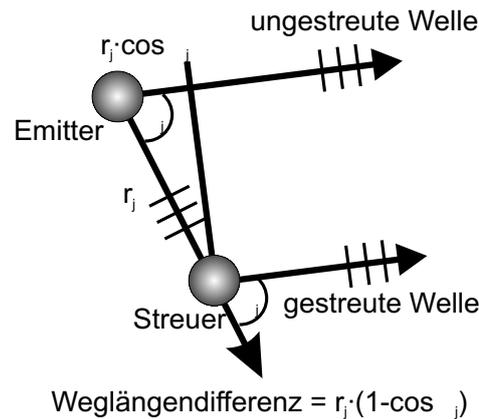


Abbildung 1.7: Graphische Darstellung der Weglängendifferenz

Gleichung 1.20 angeben [31]. Bei der Elektronen-Beugung mit Auger-Elektronen muß der komplexe Endzustand berücksichtigt werden, wobei viele Drehimpulse mit unterschiedlichen Vorfaktoren eingehen.

In Abbildung 1.8 sind die berechneten Streuamplituden $|f_j(\Theta_j, r_j)|$ für Silizium in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Energie aufgetragen. Die Streuamplitude wird allgemein für die elastische Streuung einer ebenen Welle an einem radialsymmetrischen Potential berechnet. Dabei wird die zugehörige Schrödingergleichung mit Hilfe einer Partialwellenzerlegung gelöst. Dieses ebene Wellenmodell wird bei den Beugungsmusterberechnungen zusätzlich mit Korrekturen versehen, die die vorhandene Wellenkrümmung berücksichtigen. Ein wichtiger Effekt ist die Vorwärtsstreuung von Photoelektronen mit kinetischen Energien größer als 300 eV. Bei diesen Energien hat die Streuamplitude nur ein starkes Maximum in Vorwärtsrichtung mit einer Halbwertsbreite von wenigen Grad, so daß die Elektronenintensität in der Richtung der Verbindungsachse Emitter \rightarrow Streuer wesentlich größer ist als in Richtungen, in denen keine Streuer vorhanden sind. Bei Energien unterhalb von 200 eV ist eine nahezu isotrope Streuamplitude vorhanden, die in Vorwärts- und Rückwärtsstreurichtung ein Maximum aufweist.

Das bisher betrachtete Einfachstreumodell ist speziell für die niedrigen kinetischen Energien unterhalb von 500 eV nicht mehr ausreichend. Durch die Vielfachstreuung entlang atomarer Ketten ergibt sich eine Defokussierung der Elektronenwelle. Dieser Effekt

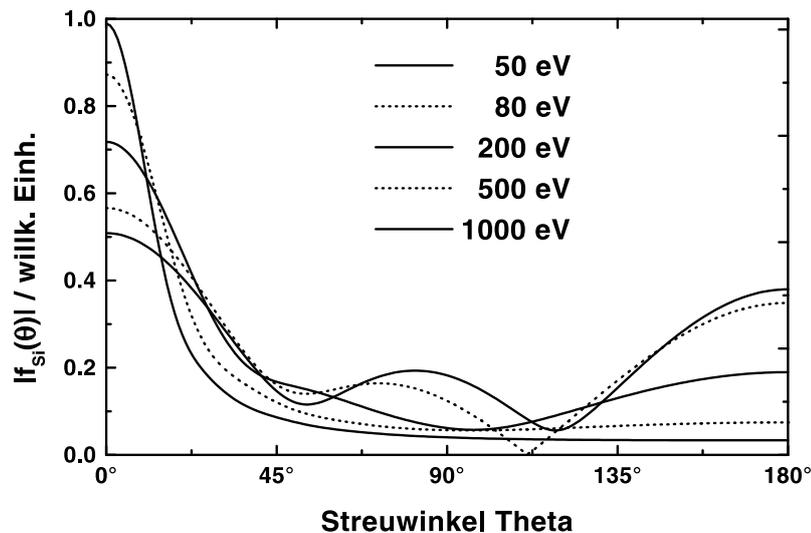


Abbildung 1.8: Si-Streumplitude in Abhängigkeit von Streuwinkel und kinetischer Energie der Photoelektronen. Berechnet wurden die Streumplituden mit einem Programm von Salvat und Mayol [36]

hängt mit der Phase des Streufaktors zusammen. Es kann bei langen Ketten und entsprechender Streuphase durch Superposition der gestreuten Beiträge sogar ein vollständiges Verschwinden der Intensität erfolgen [35].

Im Falle der Vorwärtsstreuung für $E_{kin} > 300$ eV lassen sich die interatomaren Bindungsrichtungen von Atomen oberhalb des Emitters bestimmen. Diese Informationen ergeben sich entweder direkt aus der Position der Maxima in den Photoelektronenbeugungsmustern oder durch einen Vergleich mit Einfachstreurechnungen. Bei den niedrigen kinetischen Energien können strukturelle Informationen nur durch einen Vergleich mit aufwendigen Mehrfachstreusimulationen erhalten werden, allerdings sind die Beugungsmuster zusätzlich deutlich empfindlicher auf die Bindungslängen. Außerdem ermöglicht die Rückwärtsstreuung, daß das Beugungsmuster durch Atome unterhalb des Emitters beeinflußt wird. Damit wird auch die geometrische Struktur unterhalb des Emitters für die Strukturbestimmung zugänglich.

1 Grundlagen

2 Apparativer Aufbau und Durchführung

Für die Untersuchung von sauberen und adsorbatbedeckten Oberflächen ist es notwendig, eine Kontamination durch Fremdatome zu vermeiden. Die experimentelle Durchführung erfolgt daher in einem UHV(UltraHochVakuum)-System. Für ein Photoelektronenbeugungsexperiment wird zusätzlich eine Lichtquelle, ein Elektronenspektrometer und eine Probenaufnahme benötigt.

Einen Überblick über das eingesetzte Vakuumsystem mit den angebauten Analysekomponenten gibt Abbildung 2.1. Die Apparatur besteht aus zwei getrennt pumpbaren Vakuumkammern, die über Ventile verbunden sind. Die kleinere, zweite Kammer befindet sich auf einem fahrbaren Wagen und kann mit der Hauptkammer gekoppelt werden ohne das Vakuum zu brechen. Die Probe wird mit Hilfe eines Transferstabes zwischen den beiden Kammern transportiert. Die Hauptkammer besteht zur Abschirmung äußerer Magnetfelder aus μ -Metall. Alle Experimente wurden bei einem Basisdruck von $1\text{-}2\cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Die Druckmessung in dem Rezipienten erfolgt über Ionisationsmeßröhren. Die Hauptkammer ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Restgasanalyse ausgestattet.

2.1 Manipulator

Der Manipulator wurde im Fortgang der Arbeit entwickelt und in der Feinmechanischen Werkstatt des Physikalischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster gebaut. Abbildung 2.1 zeigt in dem Ausschnitt rechts oben den Manipulator während

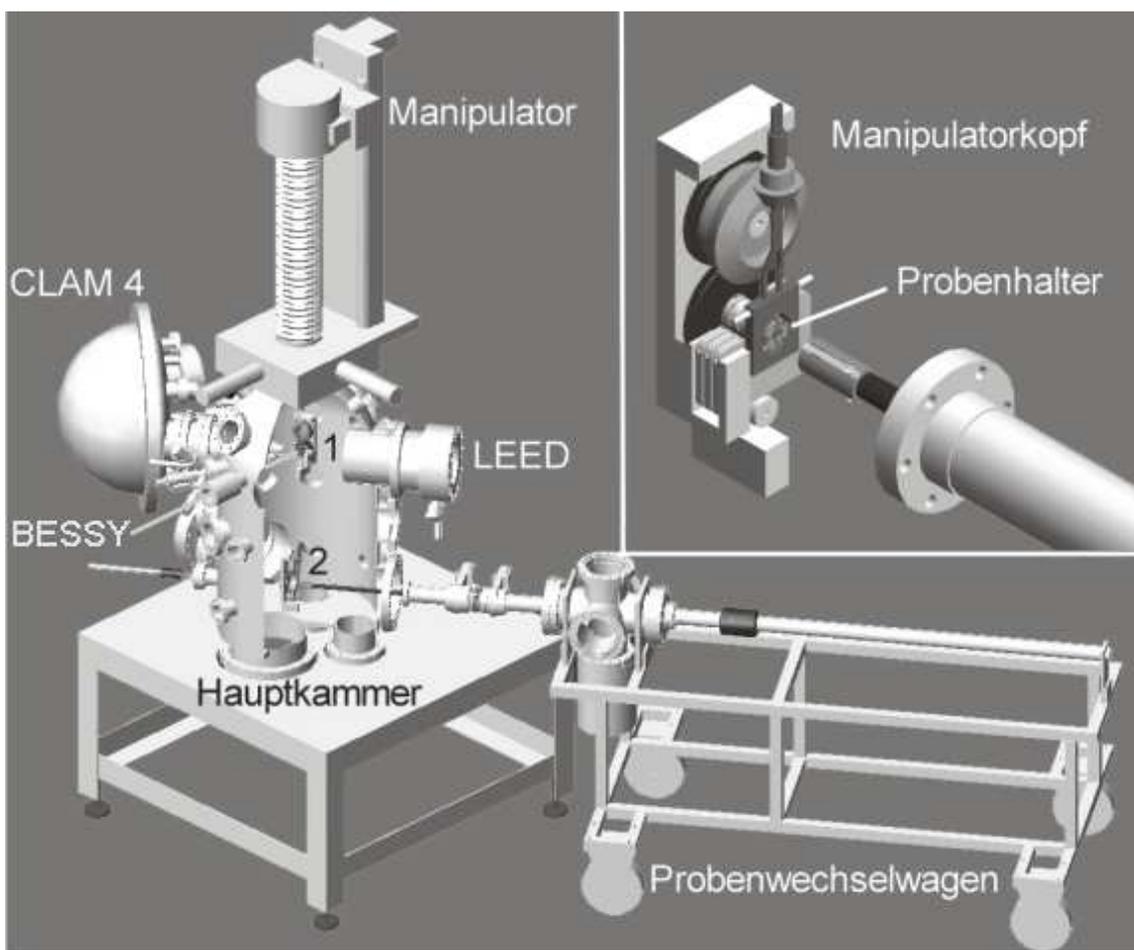


Abbildung 2.1: Abbildung der Apparatur. Die Zahlen geben die Meßposition (1) und die Probenwechselposition (2) des Manipulators an.

eines Probenwechsels. Der Probenhalter wird in den Manipulatorkopf gesteckt und festgeschraubt. Die Halbleiterproben werden durch Widerstandsheizung geheizt. Der Manipulator ermöglicht präzise Rotationen der Probe um zwei Achsen (Polar- und Azimutdrehung) und drei Translationen. Diese Bewegungen können manuell oder über einen Rechner gesteuert mit Schrittmotoren durchgeführt werden, so daß Positionen reproduzierbar angefahren werden können. Die elektrischen Kontakte zur Probe erfolgen über Schleifkontakte, daher kann die Probe beliebig oft um die Probennormale gedreht werden. Bei der Aufnahme von Photoelektronenbeugungsmustern wird die Probe nur in eine Richtung gedreht, wodurch Probleme mit mechanischem Spiel verhindert werden.

2.2 Spektrometer

Als Elektronenspektrometer wurde ein Kugelspektrometer des Typs CLAM 4 benutzt [37]. Das Spektrometer ist ein hemisphärischer Sektoranalysator mit einem Radius von $r_c = 150$ mm und einem Winkel von 165° . Ein Linsensystem bildet die Probenoberfläche auf den Eintrittsspalt ab. Die Elektronen werden dabei über ein Retardierungspotential R auf eine kinetische Energie von $(E_{kin} - eR)$ abgebremst. Bei der Abbildung läßt sich ein Vergrößerungsfaktor zwischen 0,3 und 3,5 einstellen [37]. Die Energieselektion findet durch die an den Halbkugelschalen anliegenden Potentiale H^+ und H^- statt. Nur Elektronen mit der entsprechenden „Pass“-Energie gelangen auf den Detektor. Die Breite der Eingangs- und des Austrittspalte kann 0,5 mm, 1 mm, 2 mm oder 5 mm betragen. Der maximale Akzeptanzwinkel des Spektrometers ist mit $\pm 12^\circ$ festgelegt durch die Eintrittsöffnung des Linsensystems. Die Winkelakzeptanz bei Aufnahme eines Spektrums ist von der Vergrößerung M , der „Pass“-Energie E_{Pass} und kinetischen Energie abhängig. Für die Messungen mit Synchrotronstrahlung wurden Blenden in die Eintrittsöffnung gesetzt, wodurch der maximale Akzeptanzwinkel auf $\pm 6^\circ$ bzw. $\pm 3^\circ$ reduziert wurde. Im Ausgangsbereich des Analysators befinden sich nebeneinander angeordnet neun Channeltrons. Die Breite des Energiefensters, welches gleichzeitig von den neun Channeltrons erfaßt wird, hängt von der „Pass“-Energie ab. Bei Inbetriebnahme des Spektrometers bereiteten sowohl die kurze Lebensdauer der Channeltrons als auch die Zähl Elektronik erhebliche Probleme. Die Channeltrons wurden zunächst mehrmals kostenfrei vom Hersteller ausgetauscht, bis schließlich Channeltrons eines anderen Lieferanten gewählt wurden. Die Elektronik wurde ebenfalls mehrfach nachgebessert. In der Zwischenzeit wurde eine eigene funktionstüchtige Elektronik an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster entwickelt. Die Steuersoftware des Spektrometers wurde durch eine eigene Software ersetzt, da Manipulatorbewegung und Spektrometerkontrolle in einer Software integriert werden mußten. Dabei wurde die Geschwindigkeit der Datenaufnahme optimiert.

2.3 Lichtquellen

Als Laborlichtquellen stehen eine Röntgenröhre mit Mg/Al-Beschichtung für Mg K_α /Al K_α Strahlung und eine Röntgenröhre mit Zr-Beschichtung zur Verfügung. Die niedrige Energie der Zr M_ζ -Linie (151,6 eV) ergibt für die Si 2p-Linie (~ 100 eV Bindungsenergie)

2 Apparativer Aufbau und Durchführung

eine kinetische Energie von ca. 50 eV, wodurch sehr oberflächensensitive Photoelektronenbeugungsmessungen möglich sind. Die Mg K_α und die Al K_α Strahlung ermöglichen Messungen im Vorwärtsstreubereich. Die energetische Halbwertsbreite der Röntgenlichtquellen liegt zwischen 0,70 eV (Mg K_α) und 0,85 eV (Al K_α).

Damit die kinetische Energie der Photoelektronen verändert werden oder die „chemical shift“ zur Trennung verschiedener Emittertypen genutzt werden kann, benötigt man eine in der Photonenenergie variable Lichtquelle mit hoher spektraler Auflösung. Synchrotronstrahlung bietet ein breites, kontinuierliches Spektrum von Photonen, aus dem über Monochromatoren die geeignete Wellenlänge ausgewählt werden kann. Die Synchrotronstrahlung entsteht, wenn relativistische, geladene Teilchen (zumeist Elektronen) eine radiale Beschleunigung erfahren, wie das in den Ablenkmagneten eines Speicherrings der Fall ist. [38]

Die Messungen zur Holographie (siehe Anhang) wurden bei BESSY I (Berliner Elektron Speicherring Synchrotron) durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente dabei ein Ablenkmagnet in Kombination mit dem HE-TGM 1 (**H**och**E**nergie **T**oroid-**G**itter-**M**onochromator) [39]. Diese Kombination bietet Licht im Energiebereich von 160 eV - 1400 eV mit einem Auflösungsvermögen von etwa 1000 ($E/\Delta E$). Für die Holographiemessung ist ein hoher Photonenfluß wichtiger als die Auflösung, damit die Meßzeit in einem akzeptablen Rahmen gehalten werden kann.

Die Messungen an der Si(100)-Oberfläche und den SiO₂/Si-Grenzschichten wurden bei BESSY II an Undulator-Strahlrohren durchgeführt. Ein Undulator besteht aus periodisch angeordneten Permanentmagneten, die in die geraden Segmente eines Speicherrings eingebaut werden [38]. Die Magnete zwingen die Elektronen zu oszillieren. Bei jeder Ablenkung wird Synchrotronstrahlung emittiert. Die resultierende Strahlung hat eine kleine Winkeldivergenz und eine geringe spektrale Breite. Die Intensität entspricht der n^2 -fachen (n : Anzahl der Magnetperioden) Intensität einer einzelnen Periode. Die so erhaltene, quasi-monochromatische (Wellenlänge ist abhängig vom Magnetabstand) und stark kollimierte Strahlung wird dann weiter monochromatisiert und mit Spiegeln fokussiert. So lassen sich hohe Photonenflüsse (10^{13} Photonen / Sekunde) bei hohem Auflösungsvermögen ($E/\Delta E$ bis zu mehreren 10000) erzeugen.

In der ersten Strahlzeit bei BESSY II (Juli 1999) wurde am U 49-SGM (engl.: **S**pherical **G**rating **M**onochromator) ([40]) Strahlrohr gemessen, das Licht zwischen 90 eV und 1500 eV bei einer Auflösung bis zu 40000 bietet. Hier wurden die Messungen an der SiO₂/Si(111)-Grenzschicht durchgeführt. Alle weiteren Messungen wurden in der zweiten Strahlzeit bei BESSY II (Januar 2001) am U 41-PGM (engl.: **P**lane **G**rating **M**onochromator) [41] Strahlrohr durchgeführt, das Licht zwischen 170 eV und 1700 eV bei einem Auflösungsvermögen bis zu 6000 bietet.

2.4 Präparation

Für alle Messungen wurden 6mm x 8mm große Si-Scheiben verwendet, die mit einem Laser aus industriellen Wafern geschnitten wurden. Die Orientierung der Si-Wafer (Oberflächennormale: (111), (100), (110)) ist besser als 0,5°.

Die Kristalle werden mit der Schleuse in das Vakuum ($1\text{-}3\cdot 10^{-10}$ mbar) der Hauptkammer gebracht. Dort wird die Probe und der Probenhalter durch die Widerstandsheizung über mehrere Stunden ausgeheizt. Dabei wird die Probentemperatur unter Beobachtung des Druckes langsam erhöht. Die Probentemperaturen oberhalb von 500° C können mit einem Pyrometer bestimmt werden. Bleibt der Druck bei Temperaturen über 700° C über einen längeren Zeitraum stabil im niedrigen 10^{-10} mbar Bereich, kann mit der Desorption der schützenden SiO₂-Schicht begonnen werden. Dazu wird die Probe für ca. 2 min auf eine Temperatur von etwa 950° C gebracht und danach langsam innerhalb von 10-15 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mit XPS wird dann überprüft, ob Sauerstoff vollständig desorbiert wurde und ob andere Verunreinigungen auf der Probe zurückgeblieben sind. Abbildung 2.2 zeigt ein XPS-Spektrum eines sauberen Kristalls nach der Reinigung, in dem nur die Si 2s und Si 2p-Linien vertreten sind. Die langreichweitige Ordnung wird durch niederenergetische Elektronenbeugung (LEED **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) überprüft. Abbildung 2.3 zeigt eine LEED-Aufnahme eines Si(111)-Kristalls mit einer (7x7)-Überstruktur.

Die saubere Probe kann nun weiter präpariert werden. Dazu befinden sich an der Kam-

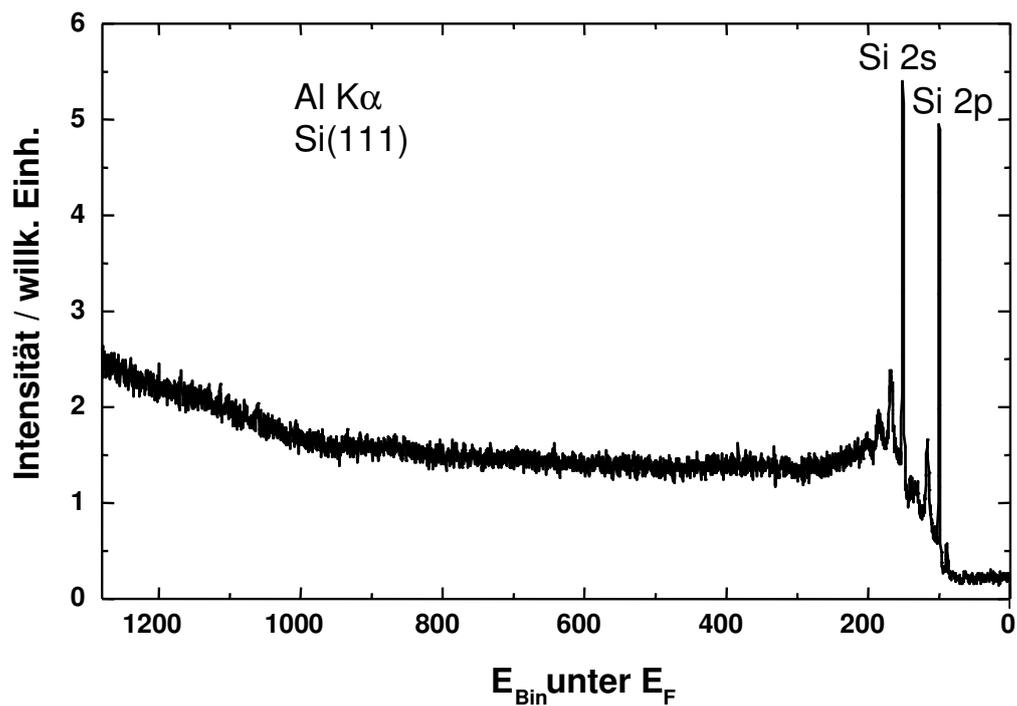


Abbildung 2.2: XPS-Übersichtsspektrum eines sauberen Siliziumkristalls

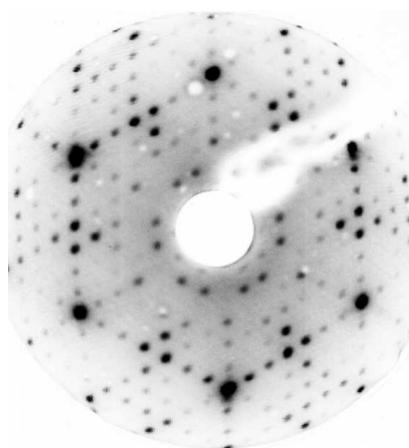


Abbildung 2.3: LEED-Foto der Si(111)-7x7-Überstruktur

mer Elektronenstrahlverdampfer mit denen Feststoffe auf die Probe aufgedampft werden können. Gase können über Feindosierventile in die Kammer eingelassen werden.

Die Siliziumoberflächen können mit atomarem Wasserstoff abgesättigt werden. Der

atomare Wasserstoff wird erzeugt, indem molekularer Wasserstoff, der durch ein Ventil in die Kammer eingelassen wird, an einem 1800 - 2000 °C heißem Wolframfilament dissoziiert. Der molekulare Wasserstoff muß, bevor er in die Kammer gelangt, durch ein Palladiumröhrchen diffundieren. Damit wird erreicht, daß Fremdstoffen herausgefiltert werden [42]. Der Vordruck und die Temperatur des Palladiumröhrchens, das durch Widerstandsheizung erwärmt werden kann, bestimmen den maximalen H₂-Fluß.

Die Siliziumoxidschichten wurden durch thermische Oxidation im Vakuum erzeugt. Dazu wird O₂ durch ein Feindosierventil eingelassen und je nach Präparation wurde der O₂-Druck zwischen 1·10⁻⁹ und 1·10⁻⁵ mbar eingestellt. Die Proben temperatur kann zwischen Raumtemperatur und etwa 1000°C variiert werden.

2.5 Aufnahme und Bearbeitung der Beugungsbilder

Um ein Photoelektronenbeugungsbild als Funktion des Beobachtungswinkels aufzunehmen, werden winkelabhängige Photoelektronenspektren aufgenommen (siehe Abb. 2.4). Die Meßaufnahme hierzu wurde automatisiert. Es wurde eine Software entwickelt, die die Spektrenaufnahme und die Manipulatorbewegung miteinander verbindet. Mit dieser Software ist es möglich sowohl ganze Beugungsmuster als auch sogenannte „Linescans“, bei denen nur der Polarwinkel (Polarscan) oder nur der Azimutwinkel (Azimutscan) verändert wird, aufzunehmen. Es ist auch möglich, gleichzeitig für mehrere Photoemissionslinien die zugehörigen Beugungsmuster aufzunehmen. Für Polar- und Azimutwinkel können die Inkremente frei gewählt werden. In allen hier vorgestellten Messungen wurden 2° als Inkrement für Polar- und Azimutwinkel verwendet. Die Beugungsmuster werden in Azimutscans aufgenommen. Nach jedem Azimutscan wird der Polarwinkel um ein Inkrement verändert und erneut ein Azimutscan aufgenommen.

Aus den einzelnen Spektren wird die Intensität $I(\Theta, \Phi)$ bestimmt, indem der Untergrund abgezogen wird und dann über die Fläche unter der Photoemissionslinie integriert wird. Zur besseren Darstellung der Intensitätsvariation durch die Beugungseffekte wird eine Anisotropiefunktion $\chi(\Theta, \Phi)$ eingeführt:

$$\chi(\Theta, \Phi) = \frac{I(\Theta, \Phi) - I_0(\Theta)}{I_0(\Theta)} \quad (2.1)$$

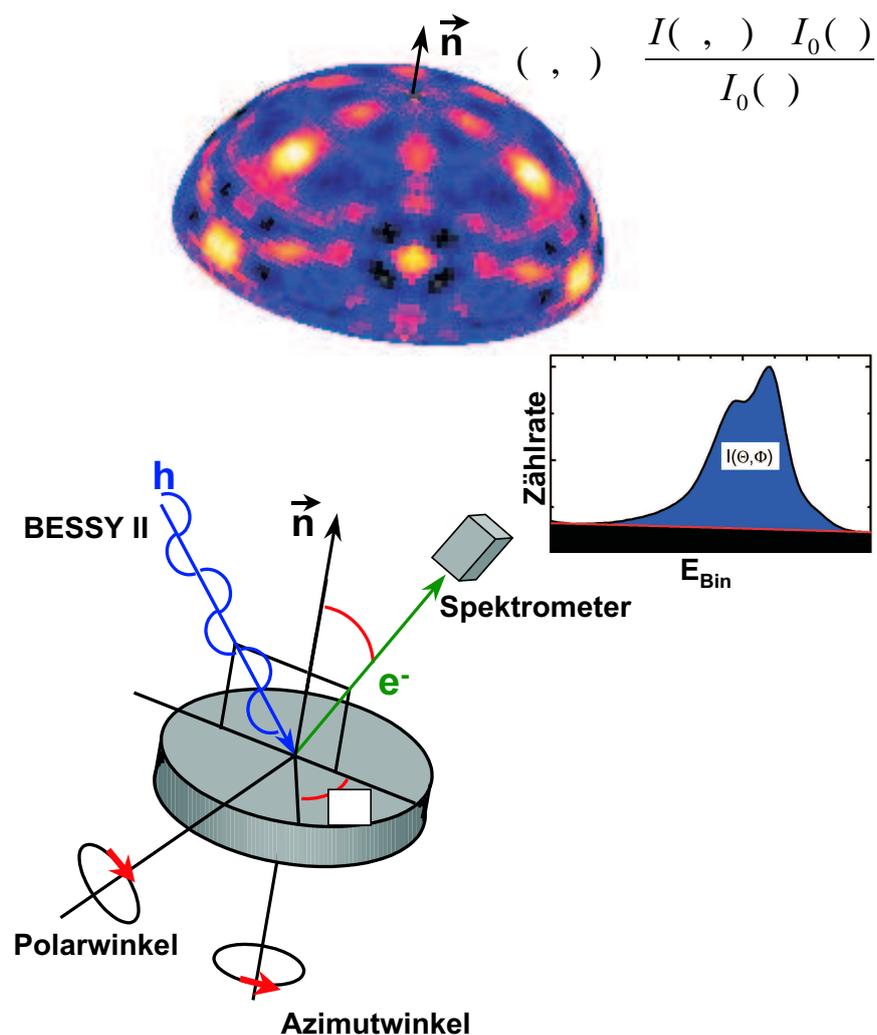


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Experiments

Dabei bezeichnet $I_0(\Theta)$ den Mittelwert der Intensität bei einem festen Polarwinkel Θ . Durch die Normierung auf I_0 werden instrumentelle und durch inelastische Streuung bedingte Polarwinkelabhängigkeiten unterdrückt und die Beugungseffekte deutlicher sichtbar.

Die Beugungsmuster werden als Projektion in eine Ebene mit den Koordinaten $x = \tan(\frac{\Theta}{4}) \cdot \sin(\Phi)$ und $y = \tan(\frac{\Theta}{4}) \cdot \cos(\Phi)$ in einer linearen Grau- oder Farbskala dargestellt (Abb. 2.5). Als Wert, der ein Maß für die Größe der Intensitätsvariation ist, wird neben der

Farbskala die maximale Anisotropie angegeben:

$$\chi_{max} = \max[\chi(\Theta, \Phi)] - \min[\chi(\Theta, \Phi)] \quad (2.2)$$

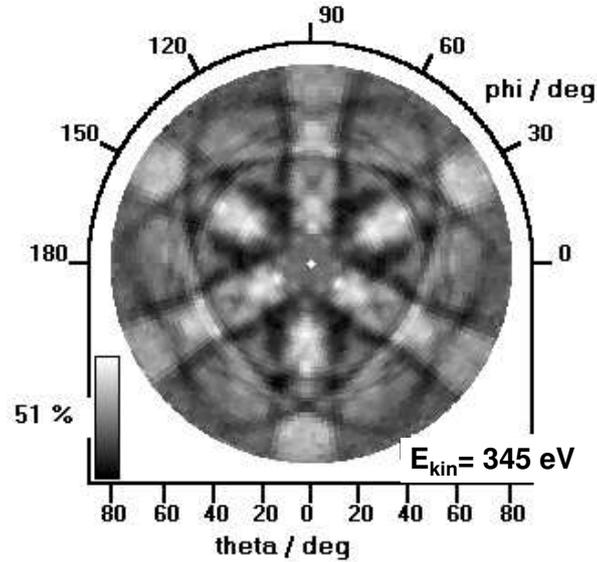


Abbildung 2.5: Beugungsmuster des Si 2p-Photoemissionssignals einer Si(111)-Probe. Die maximale Anisotropie χ_{max} beträgt 51% und ist durch die beiden Extremwerte für den Kontrast (schwarz und weiß) dargestellt

2.5.1 Auswertung der Photoelektronenspektren

Häufig bestehen Photoemissionsspektren aus dem Signal von Emitteratomen in unterschiedlichen Umgebungen, wodurch sich deren Photoemissionslinien durch eine „chemical shift“ unterscheiden. Dabei kann es vorkommen, daß diese Linien nicht klar voneinander getrennt werden können (siehe Abbildung 2.6).

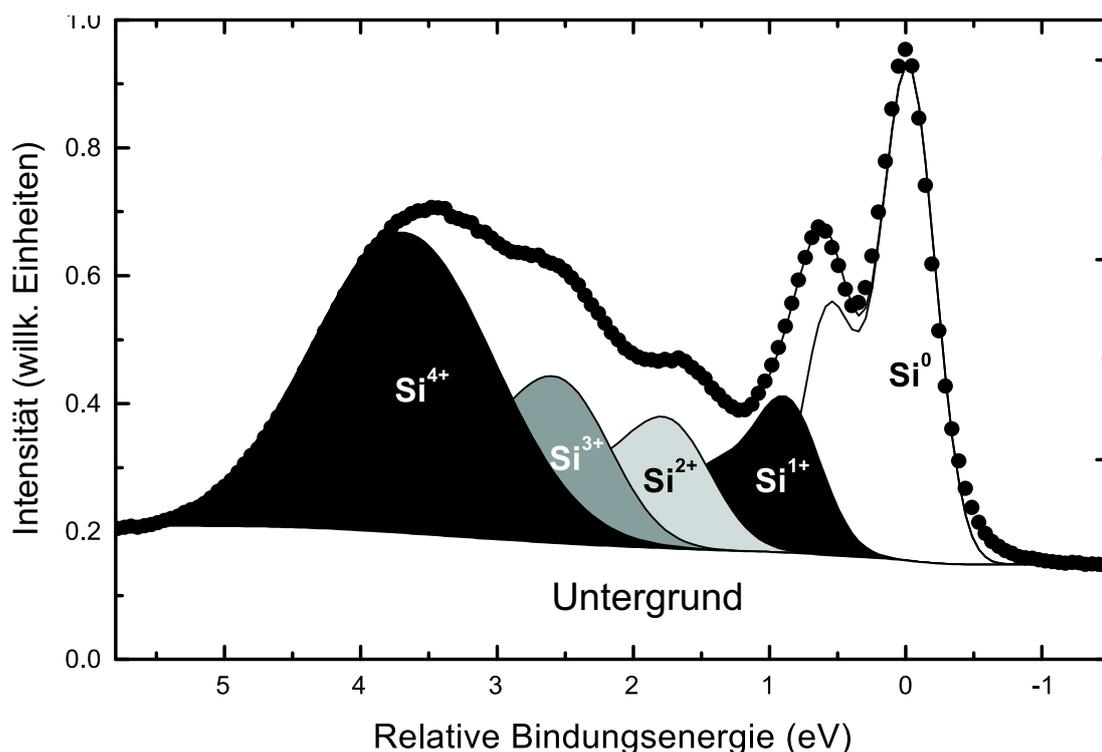


Abbildung 2.6: Spektrum des Si 2p-Photoemissionssignals einer oxidierten Si(111)-Probe. Das Signal besteht aus fünf Spin-Bahn aufgespalteten Komponenten. Das Signal bei der relativen Bindungsenergie von 0 eV ist Emitteratomen im Volumen der Probe zuzuordnen. Emitter an der Oberfläche befinden sich in einer Umgebung mit Sauerstoffatomen, deren Photoemissionssignal liegt, bedingt durch die „chemical shift“, bei höheren Bindungsenergien.

Jede Linie besitzt einen inelastischen Untergrund in Richtung niedriger kinetischer Energie, der durch die Linie selbst entsteht. Zusätzlich liegt jede Linie auf einem Untergrund aus Sekundärelektronen von Linien höherer kinetischer Energie. Die Linienform

ist durch die Linienform des anregenden Röntgenlichts, durch linienformverändernde Einflüsse des Elektronenanalysators und durch die Lebensdauer des Lochzustandes bestimmt. Die allgemeine Linienform eines Photoelektronensignals kann durch ein Voigt-Profil genähert werden und für den Untergrund ergibt sich näherungsweise ein Shirley-Untergrund (siehe Kapitel 1.1.1). Für die in dieser Arbeit betrachteten Spektren wurde eine gaußförmige Linienform als Näherung verwendet, weil die gaußförmigen Linienverbreiterungsmechanismen bei den hier vorgestellten Messungen deutlich gegenüber der lorentzförmigen Lebensdauererweiterung überwiegen. Abbildung 2.7 zeigt ein Voigt-Profil, wie es für die hier vorgestellten Si 2p-Messungen zu erwarten ist [128]. Eine an diese Linienform angepaßtes reines Gauß-Profil zeigt nur geringe Unterschiede an den Rändern des Spektrums.

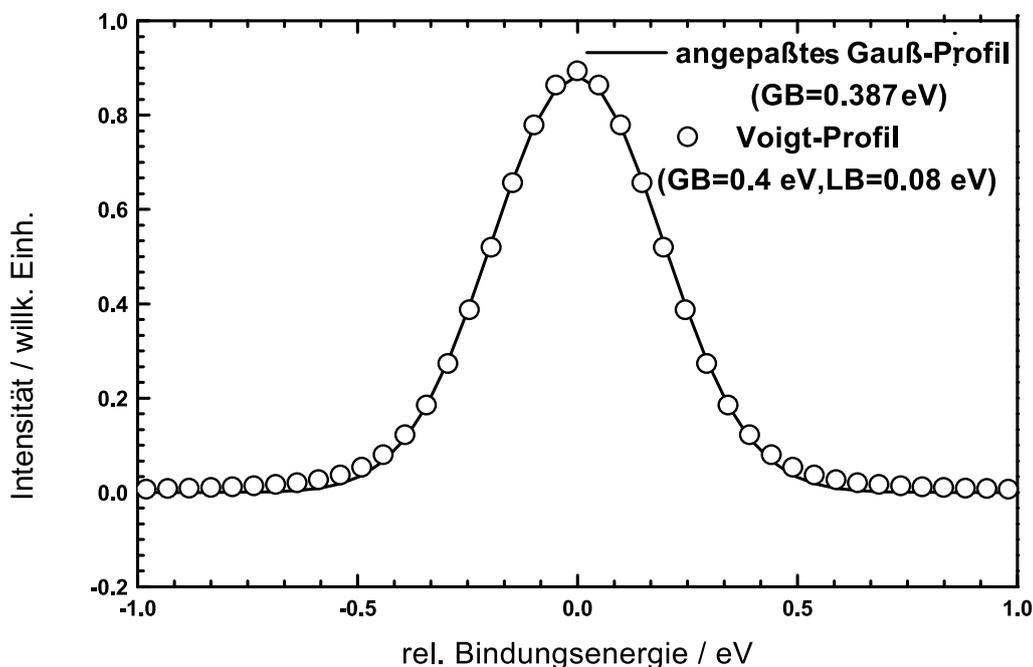


Abbildung 2.7: Die Abbildung zeigt ein Voigt-Profil (Gaußbreite=0,4 eV, Lorentzbreite=0,08 eV) und ein dazu angepasstes reines Gauß-Profil (Gaußbreite=0,387 eV).

Mit der Annahme einer gaußförmigen Linie, einem Untergrund nach Shirley und der Anzahl der zu erwartenden Komponenten werden die experimentellen Daten simuliert. Dabei werden zuerst grobe Startwerte für Linienbreite und -position anhand von Literaturwerten vorgegeben. Anschließend bestimmt ein Levenberg-Marquadt Algorithmus [43],

für jedes der bis zu 8000 Spektren eines Beugungsmusters, die optimalen Parameter zur Anpassung der angenommenen Gauß-Profile an die experimentellen Spektren. In einem ersten Schritt werden die Breiten der Gauß-Profile, die Positionen der Photoemissionslinien (inklusive Spin-Bahn-Aufspaltung) und die Intensitätsverhältnisse der Spin-Bahn aufgespalteten Linien zueinander bestimmt. Dabei werden erst alle Spektren bei einem festen Polarwinkel gemittelt, um die statistischen Unsicherheiten zu reduzieren. Die zuvor genannten Parameter werden durch gleichzeitige Anpassung an die gemittelten Spektren für eine möglichst große Anzahl an Polarwinkeln (z. B. Polarwinkel $\Theta=0^\circ, 8^\circ, 16^\circ, \dots, 80^\circ$) bestimmt.

Die so erhaltenen optimalen Parameter werden bei der Anpassung der einzelnen Spektren festgehalten, so daß nur die Amplituden der Gauß-Linien und der Untergrund angepaßt werden. Hieraus ergeben sich die Intensitätsvariationen der verschiedenen chemischen Spezies in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel.

2.5.2 Aufbereitung der Daten

Bei den gemessenen Beugungsmustern müssen apparativ bedingte Intensitätsvariationen und statistische Schwankungen reduziert oder besser eliminiert werden. Bei Messungen mit Synchrotronstrahlung ergeben sich apparativ bedingte Intensitätsvariationen. Der exponentielle Abfall des Photonенflusses infolge von Elektronenverlust im gespeicherten Elektronenstrahl wird durch eine Normierung des Photoelektronensignals auf den Strahlstrom berücksichtigt. Weitere Intensitätsvariationen ergeben sich aus der Bewegung des Lichtfokusses auf der Probe. Diese Bewegung ist eine Folge der Erwärmung von optischen Komponenten und/oder einer veränderten Elektronenstrahllage im Speicherring. Ferner müssen die Schnittpunkte der Drehachsen der Probe mit den Fokussen des Strahlrohrs und des Elektronenspektrometers übereinstimmen, sonst ergeben sich zusätzliche Intensitätsvariationen in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel. Diese Einflüsse lassen sich durch eine weitere Normierung berücksichtigen. $I_0(\Theta)$ aus Gleichung 2.1 wird für jeden Polarwinkel Θ durch ein Polynom $I_0^{poly}(\Theta, \Phi)$ maximal 5. Grades in Φ ersetzt. Dieses Polynom wird durch polynomiale Regression für jeden Azimutscan bestimmt, so daß die Anisotropiefunktion $\chi(\Theta, \Phi)$ nun wie folgt gegeben ist:

$$\chi(\Theta, \Phi) = \frac{I(\Theta, \Phi) - I_0^{poly}(\Theta, \Phi)}{I_0^{poly}(\Theta, \Phi)} \quad (2.3)$$

Der Einfluß des Einsatzes von Polynomen auf das Beugungsmuster ist in Abbildung 2.8 beim Übergang von a nach b bzw. d nach e zu erkennen. Die zweizählige Symmetrie der Si(110)-Probe ist mit der veränderten Anisotropiefunktion deutlich zu erkennen, wobei die apparativen Einflüsse reduziert sind. Diese Symmetrie ist nun der Ausgangspunkt zum nächsten Schritt zur optimierten Darstellung der Beugungsmuster. Alle symmetrie-äquivalenten Winkelbereiche werden gemittelt, wodurch sich statistische Schwankungen reduzieren lassen (2.8 c und f) .

Die so erhaltenen Beugungsmuster werden im letzten Schritt noch geglättet. Dabei wurden für alle Daten in dieser Arbeit drei verschiedene Glättungsverfahren angewandt. Das anfangs benutzte Verfahren ist eine Savitzky-Golay-Filterung [43], dabei wurden Werte der benachbarten Meßpunkte des momentan betrachteten Meßwertes zur Bestimmung des geglätteten Wertes herangezogen, indem ein zweidimensionales Polynom n-ten Grades durch Regression aus den Meßwerten bestimmt wird. Der Wert dieses Polynoms an der aktuellen Meßwertposition wird als Wert der gefilterten Funktion übernommen. Der maximale Grad n des Polynoms ist davon abhängig wieviele benachbarte Meßwerte zur Bestimmung herangezogen werden.

Eine weitere häufig verwandte Methode zur Glättung von Meßdaten ist die Fourierfilterung. Die Beugungsmusterdaten werden über eine zweidimensionale FFT (engl.: **F**ast **F**ourier **T**ransformation) [43] in den Frequenzraum transformiert und nach Anwendung eines Tiefpaßfilters durch eine Gauß- oder Rechteckfunktion zurücktransformiert. Die Abschneidefrequenz muß dabei sorgfältig gewählt werden, so daß nur die unerwünschten statistischen Schwankungen herausgefiltert werden.

Die dritte Methode ist eine dem Problem angepaßte Methode. Wie aus der klassischen Elektrodynamik bekannt ist, kann das skalare Wellenfeld $\chi(\Theta, \Phi)$ im Fernfeld durch eine Multipolentwicklung in sphärischen Koordinaten ersetzt werden [44]. $\chi(\Theta, \Phi)$ wird nach den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\Theta, \Phi)$ entwickelt [45]:

$$\chi(\Theta, \Phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^l Y_{lm}(\Theta, \Phi) a_{lm} \quad (2.4)$$

mit

$$a_{lm} = \frac{1}{4\pi} \int \chi(\Theta, \Phi) Y_{lm}^*(\Theta, \Phi) d\Omega \quad (2.5)$$

2 Apparativer Aufbau und Durchführung

Höhere Drehimpulse l entsprechen höheren räumlichen Frequenzen, deshalb kann durch Entwicklung bis zu einem festgelegten l_{max} ein Rauschen mit höherer Frequenz unterdrückt werden. Es erfolgt eine Glättung der Funktion $\chi(\Theta, \Phi)$. Für ein Beugungsmuster aus dem C 1s Photoemissionssignal einer Diamant(111)-Oberfläche wurde von Osterwalder et al. gezeigt [45], daß eine Entwicklung bis $l_{max}=60$ ausreicht und die gesamte Feinstruktur im Beugungsmuster durch die Entwicklung wiedergegeben wird. Das C 1s Beugungsmuster wurde bei einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 964$ eV aufgenommen. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Beugungsmuster bei deutlich niedriger kinetischer Energie (55 bis 130 eV) ist eine Entwicklung bis zu $l_{max}=30$ ausreichend. Abbildung 2.8 g-i zeigt im letzten Schritt auch den Einfluß der verschiedenen Glättungsverfahren.

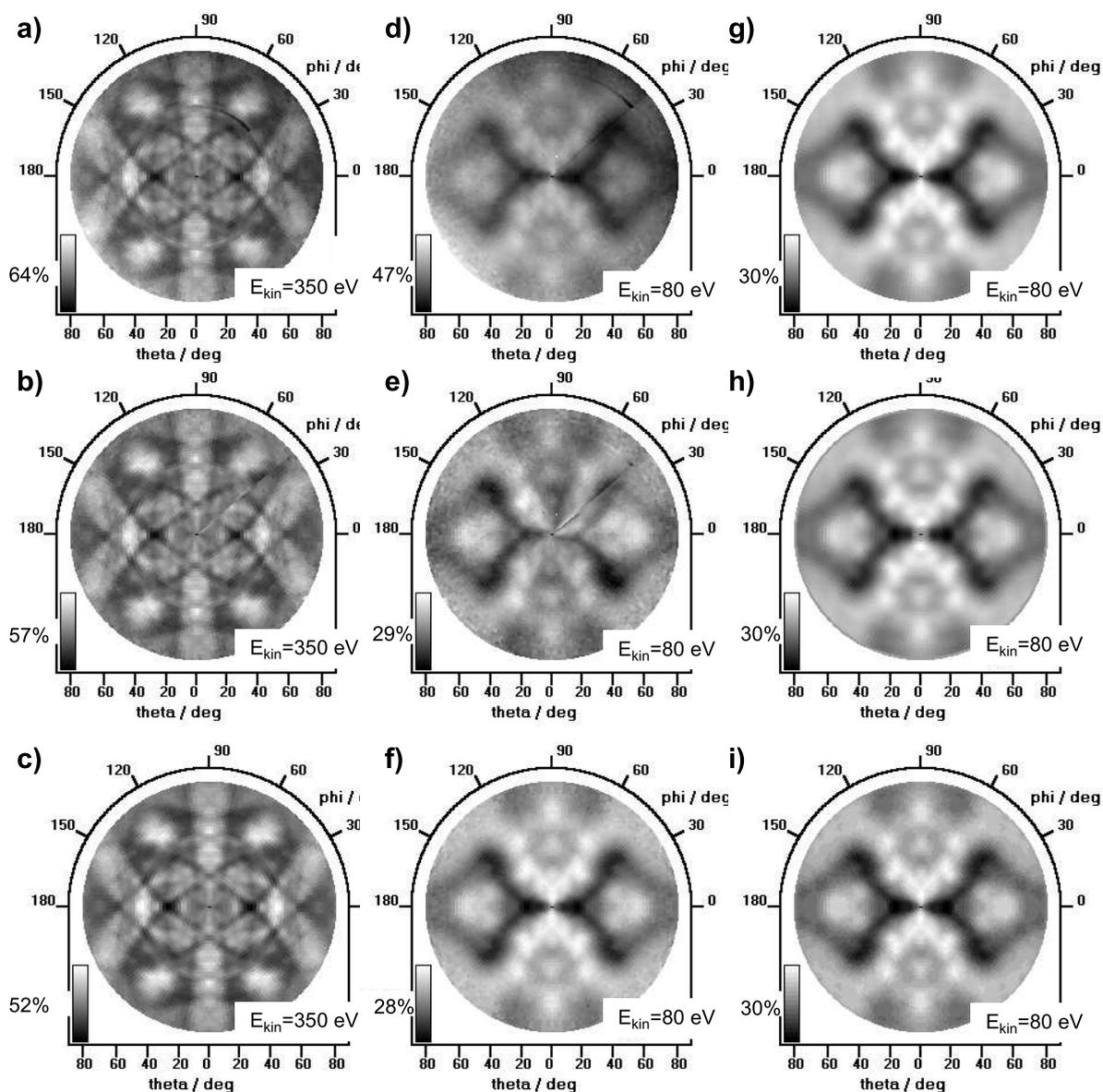


Abbildung 2.8: Einfluß der verschiedenen Aufbereitungsmethoden zur Darstellung der Beugungsmuster aus dem Si 2p-Photoemissionssignal einer Si(110) Probe. $E_{kin} = 350$ eV: a) Rohdaten; b) mit I_0^{poly} ; c) Ausnutzung der Symmetrie $E_{kin} = 80$ eV: d) Rohdaten; e) mit I_0^{poly} ; f) Ausnutzung der Symmetrie Glättung: g) Savitzky-Golay; h) Fourierfilterung; i) Multipol

2.6 Simulation der Beugungsmuster

Die Simulation der Beugungsmuster wurde mit Hilfe von zwei verschiedenen Programmen bzw. Programmpaketen durchgeführt. Als erstes sei das in C++ geschriebene MSCD-Programmpaket [46] erwähnt. Dieses Paket berechnet Photoelektronenintensitäten bei einem vorgegebenen „Cluster“ in Abhängigkeit von Energie und Beobachtungswinkel für einen großen Energiebereich (50 - 1500 eV). Es berücksichtigt Vielfachstreuungseffekte in der „muffin-tin“-Potentialnäherung, indem nach der Anzahl der Streueignisse entwickelt wird. Das Programm ist bezüglich Geschwindigkeit und geringem Speicherbedarf optimiert. Dies wird im wesentlichen durch die Anwendung der sogenannten Rehr-Albers-Näherung [47] erreicht. Die Ordnung der Rehr-Albers-Näherung gibt die Größe der zu berechnenden Propagatormatrix an. Für Simulationen in 1. Ordnung müssen (3x3)-Matrizen berechnet werden, in 2. Ordnung sind (6x6)-Matrizen, in 3. Ordnung (10x10)-Matrizen und in 4. Ordnung (15x15)-Matrizen nötig. Für die meisten Fälle ist die Näherung in 2. Ordnung ausreichend, lediglich für d- oder f-Anfangszustände muß die Ordnung erhöht werden [46]. Für den exakten Fall hat die zu berechnende Matrix eine Größe von $(l_{max} + 1)^2 \times (l_{max} + 1)^2$, wobei l_{max} der größte zu betrachtende Drehimpulswert durch $l_{max} \sim k_{max} * R_{mt}$ abgeschätzt werden kann. R_{mt} beschreibt dabei der „muffin-tin“-Radius des Streupotentials und k_{max} die Wellenzahl der Elektronen. Energien zwischen 50 eV und 1500 eV führen zu l_{max} zwischen 5 und 30. Damit bietet die Rehr-Albers-Näherung für größere Energien mit deutlich kleineren Matrizen Vorteile in der Berechnung. Die inelastische Streuung wird durch eine mittlere freie Weglänge approximiert [48]. Die Winkelakzeptanz des Spektrometers und die Brechung der Elektronenwelle an der Potentialstufe des inneren Potentials zum Vakuum gehen in die Simulation ein. Thermische Schwingungen werden durch Debye-Waller-Faktoren in der Simulation berücksichtigt. Verschiedene Simulationen von experimentellen Daten wurden bisher mit dem MSCD-Programmpaket durchgeführt, unter anderem wurde es auf die Oberflächen von W(110) [49], O/W(110) [50] und MnO(100) [51] angewandt.

Alternativ wurde das in Fortran geschriebene MSPHD-Programm [52] eingesetzt. Dieses Programm ist speziell für den Bereich niedriger Energien zwischen 30 eV und 100 eV geeignet, da es ein komplexes Streupotential benutzt, welches die Dämpfung der Elektronenwelle auf ihrem Weg zum Detektor realistischer beschreibt als die Verwendung der mitt-

leren freien Weglänge im MSCD Programmpaket. Desweiteren verwendet es eine exakte Lösung des Vielfachstreuproblems (keine Rehr-Albers-Näherung) unter Berücksichtigung aller Streueignisse für einen vorgegebenen Radius um den Emitter. Dieses Programm benötigt keine weiteren Eingaben von anderen Programmen. Das MSCD-Programmpaket erfordert als Eingabedaten die Streuphasen. Diese müssen mit weiteren Programmen vorab berechnet und bereitgestellt werden. In dieser Arbeit wurde das MSPHD-Programm modifiziert, indem die Brechung am inneren Potential und die Berücksichtigung der Winkelakzeptanz des Elektronenspektrometers als entsprechende Routinen dem Programm zugefügt wurden. Der Einfluß der Winkelakzeptanz δ wird über folgende Beziehung eingebracht:

$$I_{Wakz}(\Theta, \Phi) = \frac{2I(\Theta, \Phi) + I(\Theta + \delta, \Phi) + I(\Theta - \delta, \Phi) + I(\Theta, \Phi + \delta) + I(\Theta, \Phi - \delta)}{6} \quad (2.6)$$

Das MSPHD Programm ist für die Simulation von Beugungsmustern sauberer Oberflächen und die Untersuchung von energetisch verschobenen Oberflächenkomponenten geeignet. Das Programm wurde schon erfolgreich zur Simulation von experimentellen Daten für die Systeme Si(100) [7], Si/Cu(110) und O/Ag(001) [10] eingesetzt.

2.6.1 R-Faktor-Analyse

Die experimentellen Beugungsmuster werden mit Simulationen verglichen, um eine Aussage über die atomare Struktur zu erhalten. Hierfür ist die Einführung eines sogenannten Vertrauensfaktors (R-Faktor) notwendig, der ein Maß für die Abweichung zwischen den experimentellen und den simulierten Beugungsmustern ist. Neben den aus LEED-Untersuchungen bekannten R-Faktoren [53] wurde von Fasel et al. [54] ein Multipol-R-Faktor R_{MP} für Photoelektronenbeugung eingeführt, der auf der im Abschnitt 2.5.2 diskutierten Multipolentwicklung basiert. Der R-Faktor R_{MP} ergibt sich aus den Entwicklungskoeffizienten (Gleichung 2.5) für das experimentelle (a_{lm}^{exp}) und das simulierte Beugungsmuster (a_{lm}^{th}):

$$R_{MP} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{m=l} |a_{lm}^{th} - a_{lm}^{exp}| \quad (2.7)$$

Ein Vorteil dieses R-Faktors ist, daß die Empfindlichkeit auf die Feinstruktur durch die Wahl von l_{max} einstellbar ist.

2 Apparativer Aufbau und Durchführung

Als weiterer R-Faktor R wird später auch der folgende verwendet:

$$R = \sum_i \frac{(\chi_{th} - \chi_{exp})^2}{\chi_{th}^2 + \chi_{exp}^2} \quad (2.8)$$

Dieser R-Faktor ist schneller zu berechnen als der Multipol-R-Faktor, da beim R_{MP} für jeden Koeffizienten a_{lm} ein Integral über den Bereich des gesamten Beugungsmusters berechnet werden muß. Ferner läßt sich die Levenberg-Marquadt-Anpassung auf den R-Faktor R leichter als auf den R-Faktor R_{MP} übertragen.

Bei der R-Faktor-Analyse werden zur Strukturbestimmung die Strukturparameter einer erfolgsversprechenden Startstruktur solange variiert, bis das globale Minimum des R-Faktors erreicht ist. Hierzu wird für alle Parameter der jeweilige Bereich mit einer bestimmten Schrittgröße abgerastert. Das läßt die Anzahl der Versuchsstrukturen auf M^N anwachsen, wobei N die Anzahl der Parameter und M die Anzahl der Versuchswerte pro Parameter ist. Dieses Verfahren wird in der Literatur auch „Netsearch“ genannt [46]. Andere Suchmethoden wie Levenberg-Marquadt oder Simplex-Downhill [43] sind stark von der Startstruktur abhängig und finden das in der Nähe der Startparameter liegende Minimum des R-Faktors, was durchaus ein lokales Minimum sein kann.

Deshalb wurde in dieser Arbeit ein für Tensor-LEED entwickeltes Suchverfahren [55] übernommen und für Photoelektronenbeugung angepaßt. Das Suchverfahren schaltet dynamisch zwischen lokaler und globalerer Suche in Abhängigkeit vom R-Faktor um [55]. So wird vermieden, daß der Suchalgorithmus in einem lokalen Minimum mit großem R-Faktor bleibt und es werden lokale Minima mit niedrigem R-Faktor trotzdem entdeckt. Die Suchmethode startet mit mehreren (hier meist 15) zufällig im Parameterraum ausgewählten Startstrukturen, für die die Beugungsmuster und der zugehörige R-Faktor bestimmt werden. Im nächsten Schritt wird für jeden Startparametersatz eine neue Teststruktur statistisch ausgewählt. Dies führt zur Bildung einer neuen Generation an Teststrukturen. Die Auswahl der neuen Strukturen erfolgt nach einer Wahrscheinlichkeitsverteilung für die zur Verfügung stehenden Parameterwerte. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist gaußförmig mit einer vom R-Faktor abhängigen Breite. Das Maximum der Gaußfunktion P mit der Breite σ befindet sich am momentanen Parametergitterpunkt $\Pi_{j,i}$ und ist gegeben durch [55]:

$$P(\Pi_{j+1,i}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{j,i}} \exp\left[-\frac{\Pi_{j+1,i} - \Pi_{j,i}}{2\sigma_{j,i}}\right] \quad (2.9)$$

mit $\sigma_{j,i} = \gamma_{j,i}R_j$,

wobei j die Generation des Parametersatzes und i den Parameter, für den ein neuer Wert bestimmt werden soll, angibt. Die Breite $\sigma_{j,i}$ hängt vom momentanen R-Faktor R_j und dem Kontrollparameter $\gamma_{j,i}$, der die Dimension und den Einfluß des betrachteten Parameters auf den R-Faktor berücksichtigt, ab. Die Verteilungsfunktion P und die Breite $\sigma_{j,i}$ werden bei jedem Schritt neu berechnet. Die neue Struktur wird als neuer Startpunkt übernommen, wenn der neue R-Faktor kleiner ist als derjenige von der Ausgangsstruktur ($R_{j+1} < R_j$). Dieses wird solange durchgeführt bis das Konvergenzkriterium erfüllt ist. Konvergenz ist erreicht, wenn ein bestimmter Prozentsatz der besten Teststrukturen einer Generation denselben Parametersatz hat. Ein Anteil von 20 % ist ausreichend zur Bestimmung des globalen Minimums [55]. Die Anzahl der benötigten Teststrukturen bei diesem Verfahren skaliert mit $N^{2.5}$ (N Anzahl der Parameter) im Vergleich zu M^N (M Anzahl der Versuchswerte pro Parameter) beim „Netsearch“. Dies zeigt den Vorteil dieses Verfahrens bei einer großen Parameterzahl. In dieser Arbeit wurde das Suchverfahren solange angewandt bis 3 Strukturen mit den kleinsten R-Faktoren von den 15 Strukturen gleiche oder sehr ähnliche Parametersätze aufwiesen. Hierdurch gelangt die Struktur in die Nähe des globalen Minimums. Danach wurde auf die Strukturen das Levenberg-Marquadt-Verfahren [43] angewandt, um die Struktur weiter zu optimieren.

2 *Apparativer Aufbau und Durchführung*

3 Ergebnisse

3.1 Photoelektronenbeugung an der Si(100)-Oberfläche

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer Untersuchung von (2x1) rekonstruierten Si(100)-Oberflächen mittels SCLS-PD (engl.: **S**urface-**C**ore-**L**evel-**S**hift Low-energy **P**hotoelectron **D**iffraction) diskutiert. Die saubere Si(100)-2x1-Oberfläche geht durch Beugung mit Wasserstoffatomen in eine Si(100):H-2x1-Oberfläche über und beide Oberflächen besitzen bei gleicher Periodizität eine deutlich unterschiedliche lokale Struktur. Die Si(100)-2x1-Oberfläche bildet asymmetrische und die Si(100):H-2x1-Oberfläche bildet symmetrische Dimere an der Oberfläche. Für die auf die lokale Umgebungsstruktur des Emitters empfindliche Photoelektronenbeugung ist eine vergleichende Untersuchung dieser beiden Oberflächen interessant. Die lokale Struktur wirkt sich deutlich auf das Si 2p-Photoelektronenspektrum aus. Die Abbildung 3.1 zeigt hochaufgelöste Spektren der sauberen Si(100)-2x1-Oberflächen bei Raumtemperatur und Si(100)-c(4x2) bei T=200 K und Abbildung 3.2 zeigt das Spektrum der mit Wasserstoff terminierten Si(100):H-2x1-Oberfläche. Alle drei Spektren sind aus einer Veröffentlichung von Uhrberg et al. [56] entnommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgendem zusammengefaßt:

Die hochaufgelösten Spektren des Si 2p-Signals der sauberen Si(100) Oberfläche können laut Landemark et al. [3] in fünf Komponenten zerlegt werden. Die fünf Komponenten können aufgrund ihrer Intensitätsabhängigkeit von Photonenenergie und Beobachtungswinkel mit einem Modell einer Oberflächenstruktur erklärt werden, die aus asymmetrischen Dimeren besteht (vgl. Abb. 3.1). Im Rahmen des Modells setzt sich das Spektrum aus einer Volumenkomponente B und den Oberflächenkomponenten S, S', SS und C zu-

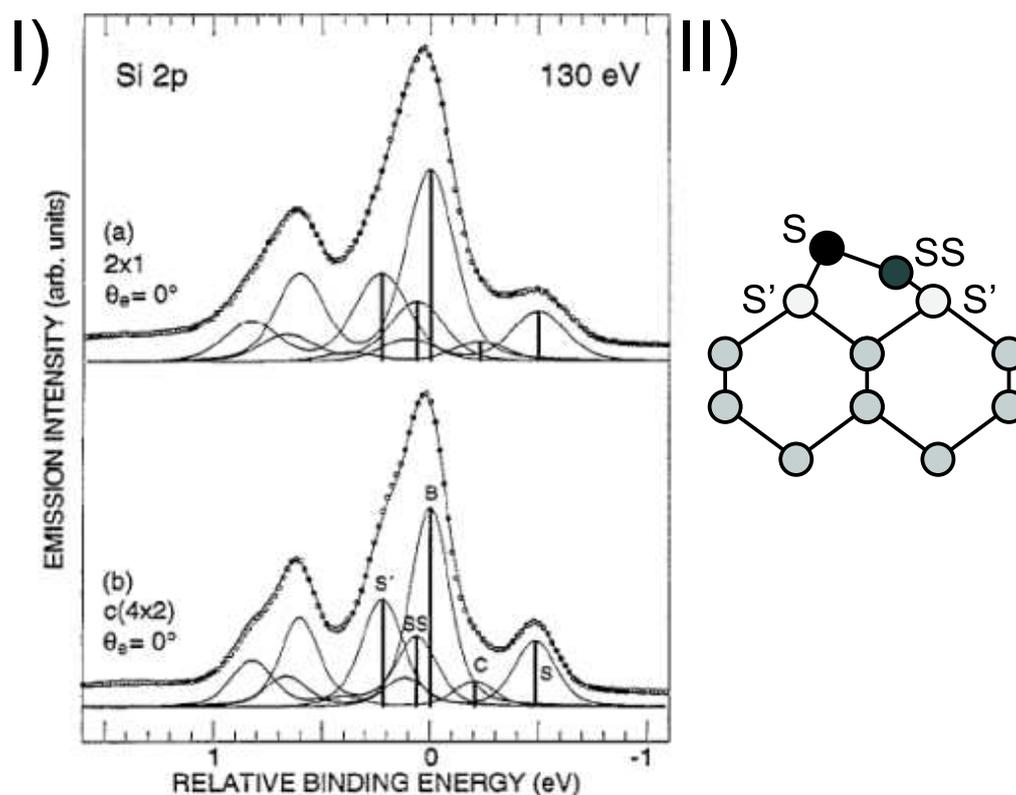


Abbildung 3.1: I) Si 2p-Photoelektronenspektren der Si(100)-2x1-Oberfläche bei Raumtemperatur (a), der Si(100)-c(4x2)-Oberfläche bei $T=200$ K (b) und die Zerlegung in die Komponenten [56]

II) Seitenansichten des asymmetrischen Dimers und Zuordnung der Komponenten im Spektrum zu den verschiedenen Emitterpositionen nach Landemark [3]

sammen. Die Komponente S entsteht durch Emission aus dem oberen Atom des asymmetrischen Dimers, die Komponente SS durch Emission aus dem unteren Atom des Dimers. Das S'-Signal wird nach Landemark den Atomen aus der zweiten Lage zugeordnet. Zur Erklärung des Auftretens von Komponente C schlägt Landemark Emission aus der dritten Lage vor [3]. Frühere Photoemissionsuntersuchungen [57] mit geringerer Energieauflösung als die Messungen von Landemark [3] konnten nur die S, S' und B Komponenten nachweisen. Daher wurde in den Messungen mit geringerer Energieauflösung die S'-Komponente, dem unteren Atom des Dimers zugeordnet [57].

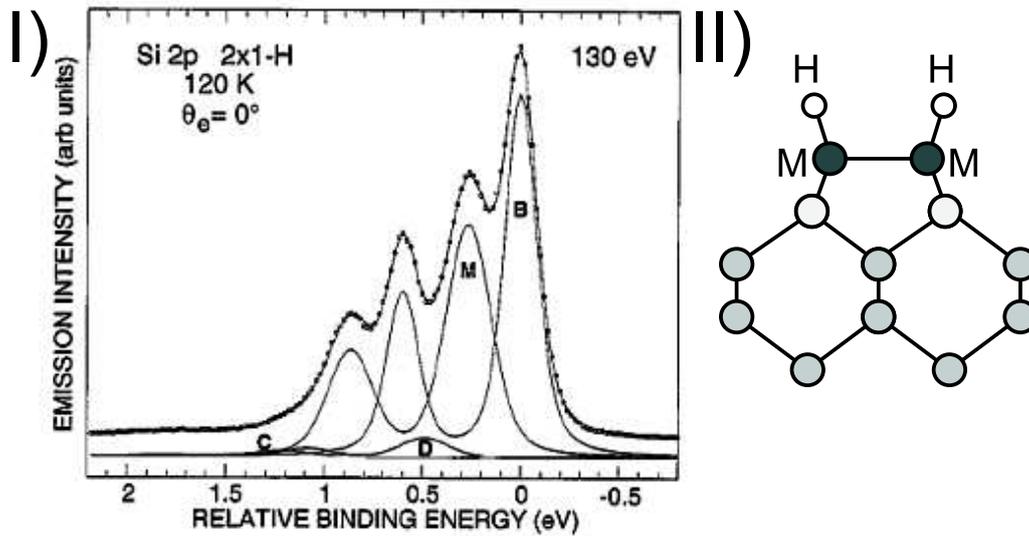


Abbildung 3.2: I) Si 2p-Photoelektronenspektrum der Si(100):H-2x1-Oberfläche und die Zerlegung in die Komponenten [56]

II) Seitenansichten des durch Wasserstoffadsorption symmetrischen Si-Dimers

Das Si 2p-Spektrum der Si(100):H-2x1-Rekonstruktion enthält neben dem Volumensignal B nur noch eine weitere Komponente M, die wesentlich zum Spektrum beiträgt (siehe Abb. 3.2). Die beiden zusätzlichen Komponenten C und D sind sehr klein und werden benötigt, um die Anpassung an die experimentellen Daten zu optimieren. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, daß die Wasserstoffatome an die freien Bindungen des Si-Dimers binden, wobei die (2x1) Struktur erhalten bleibt. Dieses führt zu einem symmetrischen Dimer wie in Abbildung 3.2 (II) dargestellt. Beide Atome des Dimers sind identisch und führen zu einer Komponente im Photoelektronenspektrum. Eine Komponente für Atome aus tieferen Lagen konnte aufgrund der Nähe der M-Komponente zur Volumenkomponente nicht aufgelöst werden, wird aber nicht ausgeschlossen.

Die Oberflächenkomponenten können bei der Si(100)-2x1- bzw. Si(100):H-2x1-Oberfläche von der Volumenkomponente getrennt werden, damit ist eine Grundvoraussetzung zur Anwendung der SCLS-PD erfüllt. In den beiden folgenden Abschnitten werden nach einer kurzen Zusammenfassung von früheren Untersuchungen der jeweiligen Oberfläche

die Ergebnisse der winkelaufgelösten Photoelektronbeugungsuntersuchung diskutiert.

3.1.1 Si(100)-2x1

Die adsorbatfreie Si(100)-Oberfläche wurde schon 1959 von Schlier und Farnsworth [58] untersucht, wobei auf eine (2x1)-Periodizität der Oberfläche aus den LEED-Daten geschlossen wurde. Die Struktur wurde durch eine Verschiebung der Oberflächenatome erklärt, die sich paarweise aufeinander zu bewegen (Dimerbildung). Man beobachtet gleichzeitig zwei (2x1)-Domänen, die um 90° gegeneinander verdreht sind. Die Dimere können statt der symmetrischen Konfiguration auch eine asymmetrische Anordnung einnehmen. Die asymmetrische Anordnung kann energetisch bevorzugt sein. Dieses wurde vor über 20 Jahren von Chadi [59] vorgeschlagen (siehe Abb. 3.1 b). Die Idee der asymmetrischen Dimere wurde durch experimentelle Untersuchungen mittels Ionenstreuung [60], Röntgenbeugung [61], Transmissionselektronenbeugung [62] und Rastertunnelmikroskopie (STM) [63,64] unterstützt. Von der theoretischen Seite gab es zunächst Unterstützung für das Auftreten von symmetrischen [66] als auch von asymmetrischen [67] Dimeren. Zahlreiche Totalenergierechnungen [68–72] zeigten jedoch, daß asymmetrische Dimere energetisch um ca. 0,1 eV pro Dimer günstiger sind als symmetrische.

Für die saubere Siliziumoberfläche gibt es bei etwa 200 K einen Übergang von einer c(4x2) zur (2x1)-Struktur, die auch bei Raumtemperatur beobachtet wird [73]. Dabei handelt es sich um einen Übergang von einer geordneten in eine ungeordnete Phase. Bei Zimmertemperatur aufgenommene Rastertunnelmikroskopie-Bilder der Si(100)-Oberfläche zeigen näherungsweise die gleiche Anzahl von asymmetrischen und symmetrischen Dimeren, sowie Bereiche mit p(2x1), p(2x2) und c(4x2) Symmetrie [64, 74]. Die Beobachtung symmetrischer Dimere läßt sich durch schnelle thermische Fluktuationen zwischen den beiden möglichen Orientierungen der asymmetrischen Dimere erklären [75]. Dabei verlaufen die Fluktuationen wesentlich schneller als die typische STM-Meßzeit. Bei der bei Zimmertemperatur beobachteten ungeordneten (2x1)-Phase handelt es sich also um eine Überlagerung der drei koexistierenden, aus asymmetrischen Dimeren bestehenden (2x1), p(2x2), c(4x2)-Strukturen (Abb. 3.3).

Die zu untersuchende Si(100)-Probe mit einer Orientierung besser als 0.5° wurde durch den Probenwechselmechanismus in die Vakuumkammer gebracht. Anschließend wurde die

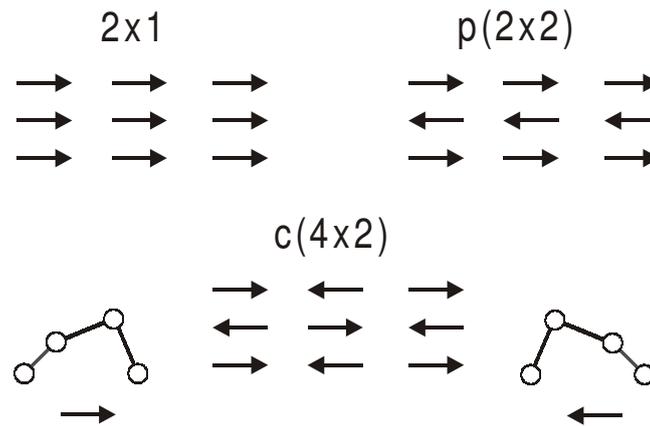


Abbildung 3.3: Anordnung der asymmetrischen Dimere bei (2x1)-, p(2x2)-, c(4x2)-Rekonstruktion

schützende Oxidschicht durch Heizen bis zu 1000 °C entfernt. Die saubere Probe zeigte ein zweidomäniges (2x1)-LEED-Bild. Die Photoelektronenbeugungsmuster wurden am U41-PGM Strahlrohr bei BESSY II gemessen. Die energetische Auflösung des Elektronenspektrometers lag bei etwa 50 meV, die Energiehalbwertsbreite der Lichtquelle wurde mit dem Austrittsspalt des Monochromators auf etwa 90 meV eingestellt. Die Spektren wurden mit einer Photonenenergie von $h\nu = 180$ eV aufgenommen.

Abbildung 3.4 zeigt Si 2p-Photoelektronenspektren, die für unterschiedliche Polariswinkel bei $h\nu = 180$ eV aufgenommen wurden. Die hier gezeigten Spektren haben eine geringere Energieauflösung als die Messungen von Uhrberg et al. [56] in Abbildung 3.1. Hierdurch lassen sich die Spektren nur in die drei Komponenten B, S, S' und eine geringe Restkomponente unbekanntem Ursprungs zerlegen. Der Versuch, die Spektren mit den Parametern von Landemark [3] in fünf Komponenten zu zerlegen, führte bei einzelnen Spektren zu guten Erfolgen. Leider fluktuieren die Anpassungsparameter (Amplituden der S, S', SS, C und B Komponenten) sehr stark von Winkel zu Winkel, so daß sich keine akzeptablen Beugungsmuster finden lassen. Bei drei (bzw. vier) Komponenten ist die Fluktuation der Parameter deutlich geringer und die Anpassung deutlich stabiler. Tabelle 3.1 vergleicht die hier bestimmten Energieverschiebungen der Komponenten mit denen aus anderen Arbeiten.

3 Ergebnisse

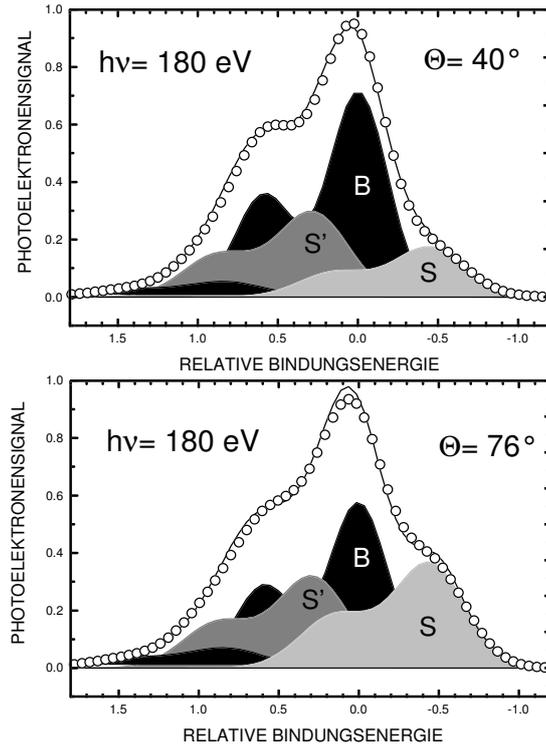


Abbildung 3.4: Si 2p-Photoelektronenspektren ($h\nu = 180$ eV) von der Si(100)-2x1 Oberfläche und die Zerlegung in die Komponenten

Komponente	$\Delta E/eV$ [76]	$\Delta E/eV$ [77]	$\Delta E/eV$ [78]	$\Delta E/eV$ [3]	$\Delta E/eV$ [79]	$\Delta E/eV$ hier
S	-0,43	-0,49	-0,456	-0,5	-0,5	-0,45
S'	0,34	0,34	0,256	0,225	0,278	0,3
SS				0,062	0,138	
C				-0,230	-0,200	
$h\nu/eV$	130	150		130	140	180

Tabelle 3.1: Vergleich der Energieverschiebungen der verschiedenen Komponenten des Si 2p-Spektrums bezogen auf die Position des Volumensignals B. Die verschiedenen Spalten zeigen Ergebnisse unterschiedlicher Arbeiten. Die Arbeiten [76], [77] und [78] haben das Spektrum in drei Komponenten zerlegt.

Die Abbildung 3.5 zeigt erstmalig über dem gesamten Halbraum ($0^\circ \leq \Phi \leq 358^\circ$, $0^\circ \leq \Theta \leq 82^\circ$, $\Delta\Phi = \Delta\Theta = 2^\circ$) oberhalb der Probe aufgenommene Photoelektronen-

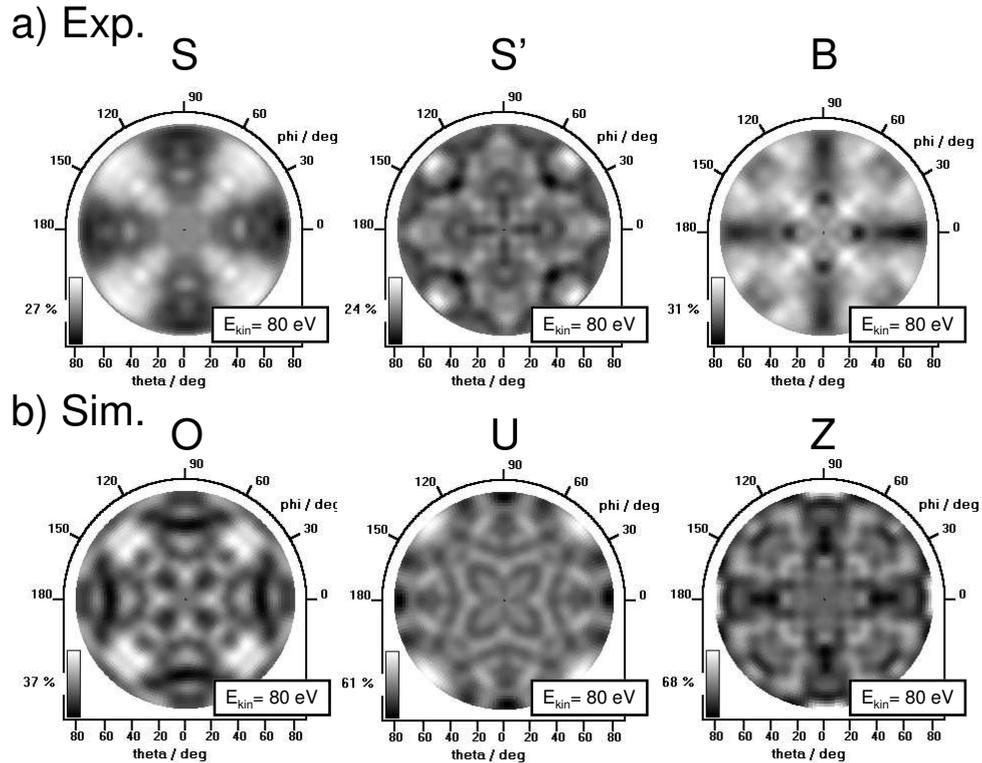


Abbildung 3.5: a) Experimentelle Si 2p-Photoelektronbeugungsmuster ($h\nu = 180 \text{ eV}$) von der Si(100)-2x1-Oberfläche: S-Komponente, S'-Komponente, B-Komponente
 b) Simulierte Si 2p-Photoelektronbeugungsmuster ($h\nu = 180 \text{ eV}$) von der Si(100)-p(2x2) Oberfläche: oberes Dimeratom (O), unteres Dimeratom (U), Emission aus der zweiten Lage (Z)

beugungsmuster der drei Komponenten S, S' und B. Die Beugungsmuster zeigen unterschiedliche Strukturen, was auf eine unterschiedliche lokale Umgebung der emittierenden Atome schließen lässt. Zusätzlich sind zum Vergleich Beugungsmuster des oberen (O) und des unteren Dimeratoms (U) und das Muster der Atome aus der zweiten Lage (Z) für eine Si(100)-p(2x2) Struktur dargestellt. Die strukturellen Parameter für diese Simulationen sind einer Photoelektronenbeugungsuntersuchung der Si(100)-2x1-Oberfläche von Gunnella et al. [11] entnommen. Bei dieser Arbeit wurden die experimentellen Daten von Bullock et al. [7] benutzt, um zu untersuchen, ob die (2x1)-Überstruktur bei Raumtemperatur durch eine Mischung aus (2x1)-, p(2x2)- und c(4x2)-Phasen im Rahmen der

3 Ergebnisse

experimentellen Daten erklärt werden kann. Im Experiment wurde ein Azimutscan bei einem festem Polarwinkel von $\Theta=45^\circ$ aufgezeichnet. In der folgenden Auswertung wurde nur die obere Dimer-Komponente S im Spektrum analysiert [11]. Die Probe war so präpariert, daß eine der beiden (2x1)-Domänen überwog (75%). Die aus dem Experiment bestimmte Dimerbindungslänge und der Dimerbindungswinkel sowie weitere strukturelle Parameter [11] stimmen gut mit denen aus theoretischen Arbeiten überein.

Vergleicht man die Beugungsmuster der Simulationen mit denen der Messungen (Abbildung 3.5), so ergibt sich eine Ähnlichkeit zwischen dem Beugungsmuster der S-Komponente (Abb. 3.5a S) und dem für das obere Dimeratom simulierten Beugungsmuster (Abb. 3.5b O). Die Zuordnung der S-Komponente zum oberen Dimeratom ist noch recht eindeutig. Abbildung 3.5 zeigt eine Ähnlichkeit zwischen dem Beugungsmuster der S'-Komponente (Abb. 3.5 a S') und dem Beugungsmuster des unteren Dimeratoms (Abb. 3.5 b U). Das Beugungsmuster der Atome aus der zweiten Lage (Abb. 3.5 b Z) zeigt eine Übereinstimmung in den wesentlichen Merkmalen mit dem experimentellen Muster der Volumenkomponente B (Abb. 3.5 a B). Vergleichbare Ergebnisse erhält man auch, wenn die Simulationen für die ebenfalls in der Arbeit von Gunnella betrachteten p(2x1), c(4x2)-Rekonstruktionen durchgeführt werden.

Diese Beobachtung beeinflusst das weitere Vorgehen. Im Rahmen des von Landemark aufgestellten Modells entspricht die S' Komponente einer Emission aus der zweiten Lage. Dieses kann durch die ersten Simulationen nicht bestätigt werden. Pi et al. [79] haben hochaufgelöste Spektren von einer reinen Si(100)-2x1 -Oberfläche und von einer Si(100)-Oberfläche mit Submonolagenbelegung C60 bei Raumtemperatur durchgeführt. Hieraus folgern sie eine alternative Zuordnung und schlagen für die S'-Komponente eine Emission vom unteren Dimeratom und für die SS-Komponente eine Emission von Atomen in der zweiten Lage vor. Allerdings kann der Einfluß der hier nicht aufgelösten SS-Komponente auf die S'- und B-Komponente nicht abgeschätzt werden. Deshalb wurde eine R-Faktor Analyse zunächst nur für die zum oberen Dimeratom zugeordnete S-Komponente durchgeführt. Die Simulationen erfolgten mit dem MSPHD-Programm [52]. Für die Rechnungen wurden Atome in einem Radius von 6 Å um den Emitter betrachtet und als maximaler Drehimpuls $l_{max} = 4$ gewählt. Bei der R-Faktor Analyse wurden die strukturellen Parameter der ersten vier Lagen des asymmetrischen Dimermodells zunächst für eine

3.1 Photoelektronenbeugung an der Si(100)-Oberfläche

(2x1)-Rekonstruktion und das innere Potential variiert. Die Analyse liefert leider kein eindeutiges Ergebnis sondern eine Vielzahl von Strukturen, die mit einem R-Faktor $< 0,08$ mit dem experimentellen Beugungsmuster übereinstimmen. Die Ursache dafür liegt in der Struktur des Beugungsmusters der S-Komponente, die im wesentlichen durch stark ausgedehnte Maxima in den Azimutrichtungen $\Phi=45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ bestimmt wird und wenig Feinstruktur aufweist.

Im nächsten Schritt wurde eine R-Faktor-Analyse für die beiden Oberflächkomponenten S und S' durchgeführt, wobei die Emission des unteren Dimeratoms der S'-Komponente zugeordnet wurde. Die Analyse wurde für jede der beitragenden Rekonstruktionen ((2x1), p(2x2), c(4x2)) separat durchgeführt. Alle drei Rekonstruktionen führen zu einer Dimerstruktur wie sie in Abbildung 3.6 a dargestellt ist. Die beiden wichtigsten Strukturparameter sind die Dimerbindungslänge a und der Bindungswinkel α . Die Ergebnisse der R-Faktor-Analyse sind in Tabelle 3.2 für die drei Rekonstruktionen aufgeführt.

Rekonstruktion	a [Å]	α [°]	R-Faktor
(2x1)	$2,17 \pm 0,01$	$25 \pm 0,5$	0,139
p(2x2)	$2,17 \pm 0,01$	$25 \pm 0,5$	0,104
c(4x2)	$2,17 \pm 0,01$	$27 \pm 0,5$	0,117

Tabelle 3.2: Ergebnisse der R-Faktor Analyse für die Si(100)-2x1-Oberfläche

Der R-Faktor wird weiter reduziert, indem die Beugungsmuster der drei optimierten Strukturen gemischt werden. Das beste Ergebnis ergibt sich bei einer Mischung aus 17% der (2x1)-, 52% der p(2x2)- und 31% der c(4x2)-Struktur und ist in Abbildung 3.6 (a-b) dargestellt. Der R-Faktor beträgt für diese Mischung 0,096.

Die Reduktion des R-Faktors auf 0,096 unterstützt die Annahme einer Koexistenz der drei Rekonstruktionen an der Oberfläche. Alternativ könnten das Mischverhältnis der einzelnen Rekonstruktionen und deren Parameter gleichzeitig optimiert werden. Dieses kommt einer Multiplikation der Anzahl der Punkte im Parameterraum für die einzelnen Rekonstruktionen gleich, was zu einer deutlichen Verlängerung der Rechenzeit führt. Durch die Multiplikation der Dauern der einzelnen R-Faktor Analysen (jeweils mehrere Wochen) ergibt sich eine extrem lange Dauer für diese R-Faktor-Analyse. Diese alterna-

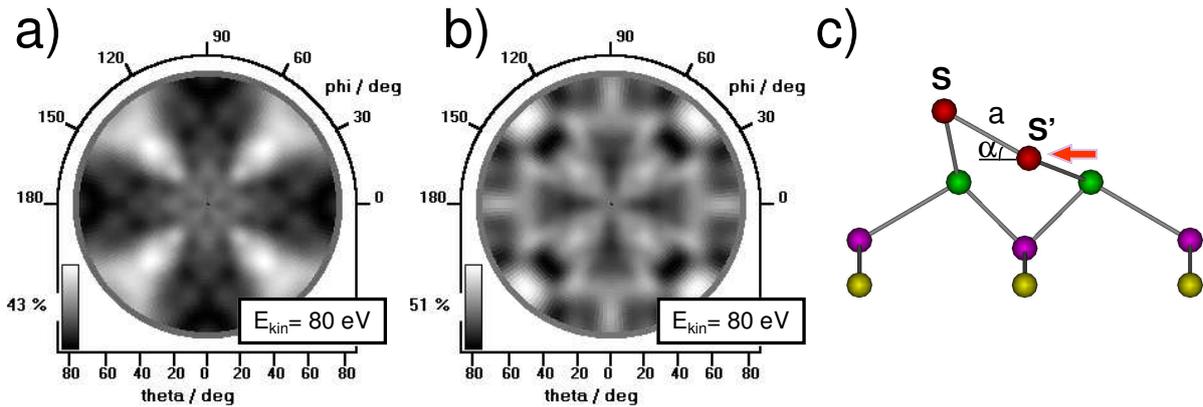


Abbildung 3.6: Simulierte Si 2p-Photoelektronenbeugungsmuster ($h\nu = 180 \text{ eV}$) der Si(100)-2x1-Oberfläche. Die Muster wurden innerhalb einer R-Faktor-Analyse bestimmt und ergeben sich aus einer Kombination aus 17% (2x1)-, 52% p(2x2) und 31% c(4x2)-Struktur.

- a) oberes Dimeratom
- b) unteres Dimeratom
- c) optimierte Struktur (p(2x2))

tive Route zur Optimierung des R-Faktors war deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich .

Die aus den R-Faktor-Analysen bestimmte Dimerbindungslänge von $a=2,17 \text{ \AA}$ ist geringer als Werte, die in weiteren experimentellen und theoretischen Arbeiten gefunden wurden. Die Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse verschiedener Methoden. Der hier bestimmte Dimerbindungswinkel α ist dagegen mit 25° - 27° um etwa 5 - 9° größer als in den meisten dieser Arbeiten.

Eine deutliche Abweichung von früheren Ergebnissen ist die durch den Pfeil in Abbildung 3.6 c angedeutete Verschiebung der Dimere bezüglich der Atome in der zweiten Lage. Diese Abweichung von den bisherigen Ergebnissen führte zur erneuten Überprüfung der Zuordnung der Komponenten in den Photoelektronenspektren. Deshalb wurde eine weitere R-Faktor-Analyse für die Emission des oberen, des unteren Dimeratoms und der Atome aus der zweiten Lage durchgeführt. Dabei wurde als zusätzlicher Parameter das Verhältnis zwischen den Beiträgen des unteren Dimeratoms und der Atome der zweiten

a [Å]	α [°]	Methode	Referenz
2,44	8,6	LEED (exp.)	[80]
2,32	5,5	GIXD (exp.)	[81]
2,20	7,4	TED (exp.)	[82]
2,37	20	SXD (exp.)	[83]
2,27	19	LEED (exp.)	[84]
2,28	18	SCLS-PD (exp.)	[11]
2,27		DFT (theo.)	[85]
2,29		DFT (theo.)	[71]
2,25	19	DFT (theo.)	[86]
2,17	25 - 27	SCLS-PD (exp.)	hier

Tabelle 3.3: Ergebnisse von experimentellen und theoretischen Untersuchung zur Bestimmung der Dimerbindungslänge und des Dimerbindungswinkels

Lage zur S'-Komponente eingeführt. Die R-Faktor-Analyse wurde zunächst nur für die (2x2) Rekonstruktion durchgeführt. Dabei ergab sich nur ein sehr geringer Beitrag der Atome aus der zweiten Lage (<5 %) und die Analyse führte zu einem nahezu identischen Parametersatz wie zuvor. Der Beitrag der Emission der Atome aus der zweiten Lage zum Beugungsmuster ist also sehr gering. Dieses unterstützt die in Abbildung 3.5 gemachte Beobachtung, daß das Beugungsmuster der Atome aus der zweiten Lage dem experimentellen Beugungsmuster der Volumenkomponente ähnelt. Die in den hier vorgestellten Si 2p-Photoemissionsspektren nicht aufgelöste SS-Komponente beeinflusst also das Beugungsmuster der Volumenkomponente und nicht das der S'-Komponente. Die SS-Komponente kann der Emission aus der zweiten Lage zugeordnet werden.

Das Intensitätsverhältnis S'/S unterstützte bisher die These, daß sich die S'-Komponente aus der Emission der Atome aus der zweiten Lage ergibt (Kapitel 9.4 in [87]). Dieses Verhältnis liegt bei normaler Emission abhängig von der Photonenenergie bei 1,6 - 1,8. Eine Erklärung hierfür war [3,87], daß sich die doppelte Anzahl von Atomen in der zweiten Lage befindet und deren Photoemissionsintensität durch die darüberliegenden Dimeratome gedämpft wird. Die Abbildung 3.7 zeigt die mittleren Intensitäten $I_0(\Theta)$ in Abhängigkeit vom Polarwinkel Θ des experimentellen (a) und des für die optimierte (2x2)-Rekonstruktion simulierten (b) Beugungsmusters der S- (Emission des oberen Dimeratoms) und der S'-

3 Ergebnisse

Komponente (Emission des unteren Dimeratoms). Die Abweichung der experimentellen von den simulierten Kurven für die größeren Polarwinkel läßt sich durch den Einfluß der experimentellen Empfindlichkeit erklären (Kapitel 1.1.3). Ferner zeigen die Intensitäten des simulierten Beugungsmusters deutlich stärkere Oszillationen als die des experimentellen. In der Abbildung 3.7 c sind Verhältnisse der zuvor beschriebenen experimentellen und berechneten Intensitäten dargestellt. Berücksichtigt man die zuvor erwähnten Unterschiede zwischen Experiment und Simulation, ist die Übereinstimmung zwischen den Kurven gut. Die unterschiedliche Polarwinkelabhängigkeiten der S- und der S'-Komponente lassen sich mit der Struktur, die durch die R-Faktor-Analyse für die Beugungsmuster bestimmt wurde, erklären. Hierfür wird nur die Emission der beiden Dimeratome ohne Hinzunahme der Atome der zweiten Lage benutzt.

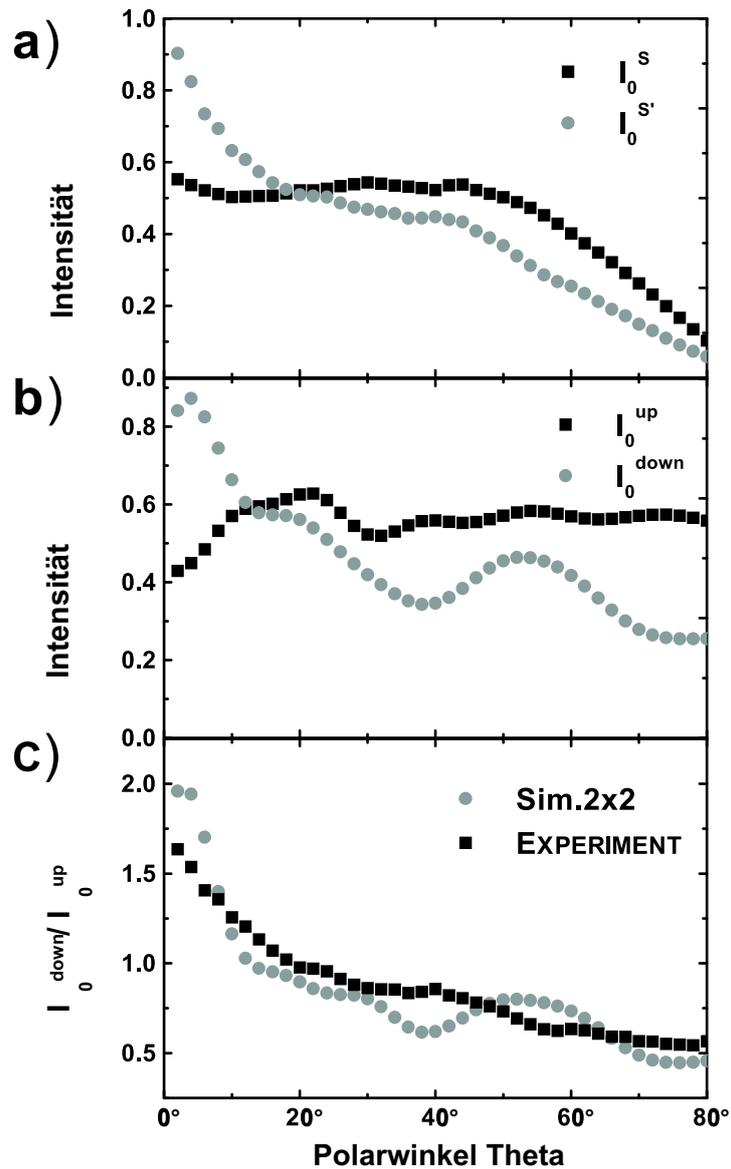


Abbildung 3.7: a) Polarwinkelabhängigkeit der mittleren Intensität I_0 der experimentellen S und S'-Komponente
 b) Polarwinkelabhängigkeit der mittleren Intensität I_0 der simulierten Emission aus dem oberen und dem unteren Dimeratom (p(2x2))
 c) Verhältnisse der experimentellen $I_0^S/I_0^{S'}$ und der simulierten I_0^{up}/I_0^{down} Polarwinkelabhängigkeit

3.1.2 Si(100):H-2x1

Saubere Halbleiteroberflächen sind bei Raumtemperatur inert gegen Reaktionen mit molekularem Wasserstoff [88]. Für eine Wasserstoffbelegung der Si(100)-Oberfläche muß entweder eine naßchemische Präparation mit wässriger HF-Lösung benutzt werden oder es wird atomarer Wasserstoff im Vakuum angeboten. In dieser Arbeit wurde atomarer Wasserstoff durch Dissoziation von H₂-Molekülen an einem heißen Wolframfilament erzeugt. An der Siliziumoberfläche kann der Adsorptionsprozeß idealisiert als eine Abfolge folgender Zwischenstufen betrachtet werden [89]: Anfangs findet die Adsorption an den freien Bindungen des Siliziums statt und führt zu der Bildung einer Si(100):H-2x1-Oberfläche (Monohydridphase, Abb. 3.8 (a)). Anschließend brechen die ankommenden H-Atome die Siliziumdimere auf und bilden eine Si(100):H-1x1-Struktur (Dihydridphase, Abb. 3.8 (b)). Im letzten Schritt brechen die Si-Si-Rückbindungen auf und es kommt zur Bildung von Trihydrid und gasförmigen Silanen. Die Siliziumoberfläche wird hierdurch geätzt. Zwischen den einzelnen Schritten gibt es in der Realität keine scharfe Trennung, die Bildung der Dihydrid-Phase und auch die Bildung von Trihydrid beginnt schon vor Abschluß der Monolage Wasserstoff. Bei Raumtemperatur kann keine reine H-2x1-Monohydridphase erzeugt werden [89]. STM-Untersuchungen [90] finden auch bei der bei Raumtemperatur hergestellten H-1x1 Struktur eine Mischphase aus Mono-, Di- und Trihydrid an der Oberfläche. Bei Probertemperaturen zwischen 350 °C und 400 °C und gleichzeitiger Begasung mit atomarem Wasserstoff bildet sich eine gut geordnete H-2x1-Monohydridphase [90–92]. Bei diesen Temperaturen >350°C sind die höheren Hydride instabil und können sich nicht ausbilden [89]. Die Struktur der Monohydridphase besteht aus symmetrischen Siliziumdimeren, die mit zwei Wasserstoffatomen ihre freien Bindungen absättigen [90, 93, 94].

Die Abbildung 3.9 zeigt die Veränderung des LEED-Bildes einer zweidomänigen Si(100)-Oberfläche durch Begasung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff. Die Begasung der adsorbatfreien Oberfläche (a) bei Zimmertemperatur führt zu einer Veränderung der (2x1)-Struktur (c). Die $(1, \pm \frac{1}{2})$ und $(\pm \frac{1}{2}, 1)$ Reflexe nehmen an Intensität zu, während die $(\pm \frac{1}{2}, 0)$ und $(0, \pm \frac{1}{2})$ Reflexe abnehmen. Die nahezu gleiche Intensität für alle Reflexe (b) ergibt sich, wenn die Probe während der Begasung bis zur Sättigung auf etwa 400 °C geheizt wird. Bei Zimmertemperatur führt eine Wasserstoffbegasung bis zur Sättigung zu der (1x1)-Rekonstruktion (d).

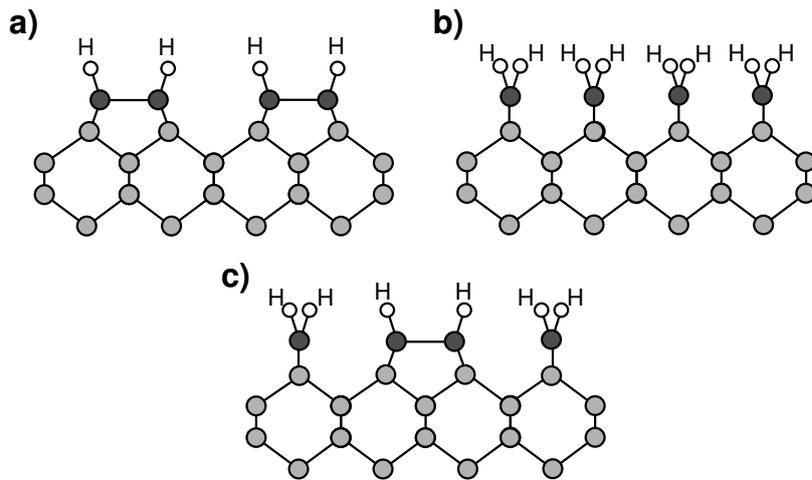


Abbildung 3.8: Absorption von atomarem Wasserstoff an der Si(100)-Oberfläche

- (a) die Monohydridphase mit (2x1)-Rekonstruktion
- (b) die Dihydridphase mit (1x1)-Rekonstruktion
- (c) eine Mischphase mit (3x1)-Rekonstruktion

Abbildung 3.10 zeigt Si 2p-Photoelektronenspektren der Si(100):H-2x1-Oberfläche aufgenommen bei $h\nu=180$ eV für verschiedene Polarwinkel. Die Oberfläche wurde bei $T=400$ °C präpariert. Die Spektren lassen sich in die Volumenkomponente B und die Monohydridkomponente M mit einer Energiedifferenz von $\Delta E=0,36$ eV zerlegen. Zusätzlich werden noch zwei weitere kleine Komponenten mit einer Energieverschiebung von $\Delta E=0,8$ eV und $\Delta E=-0,45$ eV benötigt. Es ist unklar, warum die Komponente mit der Verschiebung von 0,8 eV auftritt. Die andere Komponente mit einer Verschiebung von -0,45 eV entsteht wahrscheinlich durch Photoemission vom oberen Atom asymmetrischer Dimere, die in einer geringen Anzahl durch nicht vollständige Wasserstoffbedeckung vorkommen.

Die Abbildung 3.11 zeigt die experimentellen Photoelektronenbeugungsmuster der Komponenten M und B über nahezu den gesamten Halbraum ($0^\circ \leq \Phi \leq 358^\circ$, $0^\circ \leq \Theta \leq 82^\circ$, $\Delta\Phi = \Delta\Theta = 2^\circ$) oberhalb der Probe. Vergleicht man diese Beugungsmuster mit denen der sauberen Si(100)-2x1-Probe (Abb. 3.5), so zeigen die Volumenkomponenten B der beiden Abbildungen sehr große Ähnlichkeiten. Die Dimerkomponenten unterscheiden sich dagegen deutlich. Das Beugungsmuster der S-Komponente der oberen Dimerkomponente (Abb. 3.5 a S) und das der M-Komponente des symmetrischen Dimers (Abb. 3.11

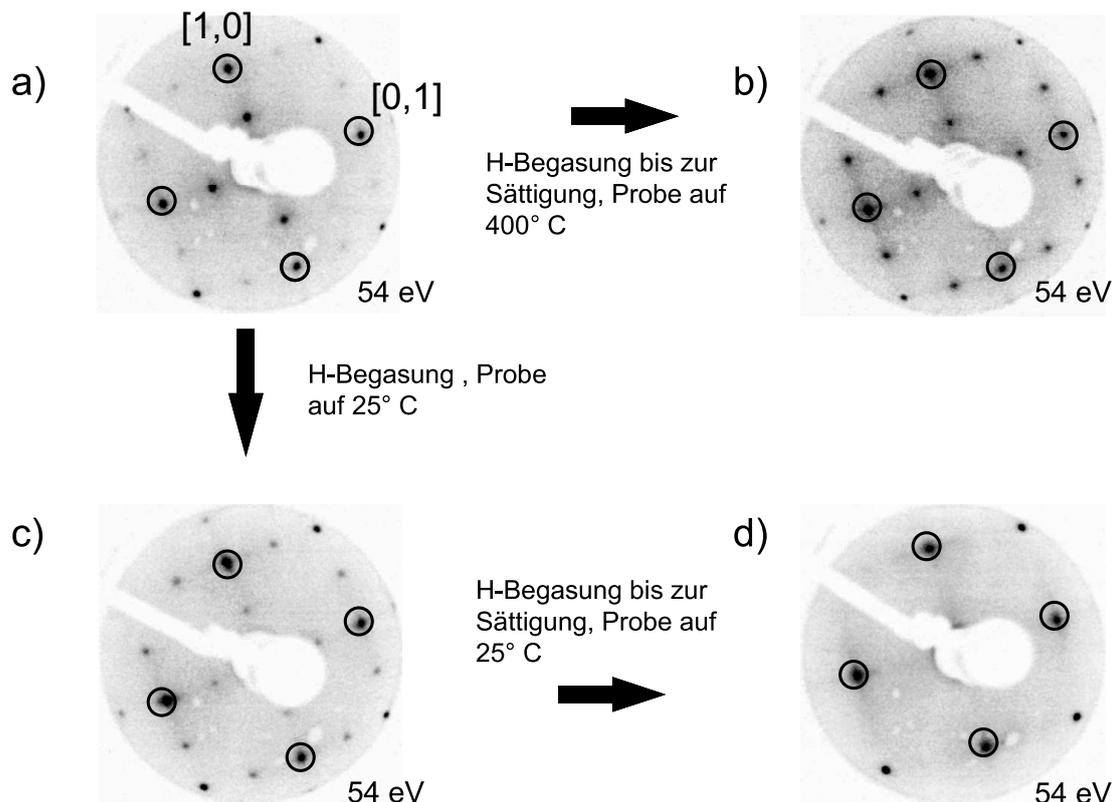


Abbildung 3.9: LEED-Bilder des Si(100) Kristalls während der Präparation.

- (a) saubere Si(100)-2x1-Oberfläche
- (b) Si(100):H-2x1 durch Begasung bei Raumtemperatur
- (c) Si(100):H-2x1 durch Begasung bei $T=400\text{ °C}$
- (d) Si(100):H-1x1 durch Begasung bei Zimmertemperatur

In den Bildern der beiden (2x1)-Rekonstruktionen ist die Überlagerung der (2x1)- und (1x2)-Domänen zu erkennen.

M) zeigen keine Ähnlichkeit, während das Muster der S'-Komponente (Abb. 3.5 a S') und das der M-Komponente (Abb. 3.11 M) für Polarwinkel $\Theta > 50^\circ$ sich ähneln. Für Polarwinkel $\Theta < 50^\circ$ weichen sie stark voneinander ab.

Auch für das Beugungsmuster der M-Komponente (Abb. 3.11 M) erfolgte eine R-Faktor-Analyse. Die Simulationen wurden ebenfalls mit dem MSPHD-Programm [52] durchgeführt. Für die Rechnungen wurden Atome in einem Radius von 6 \AA um den Emitter berücksichtigt, als maximaler Drehimpuls wurde $l_{max}=4$ gewählt. Bei der R-

3.1 Photoelektronenbeugung an der Si(100)-Oberfläche

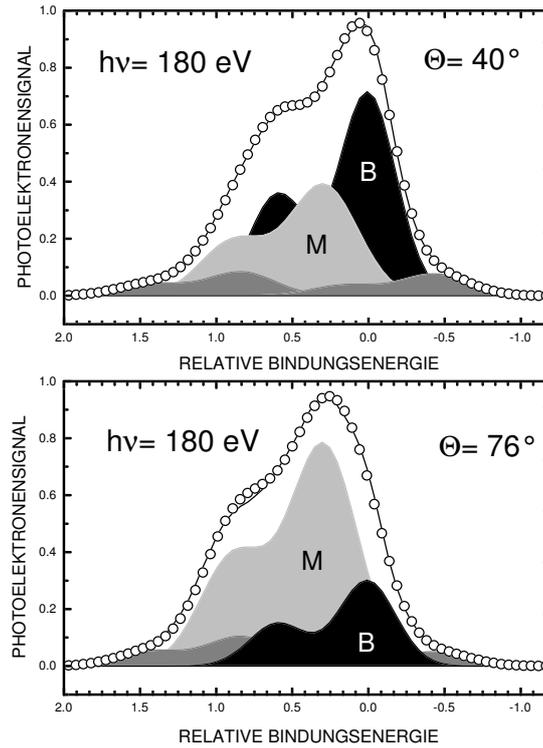


Abbildung 3.10: Si 2p-Photoelektronenspektren der Si(100):H-2x1-Oberfläche bei einer Photonenenergie von $h\nu=180$ eV

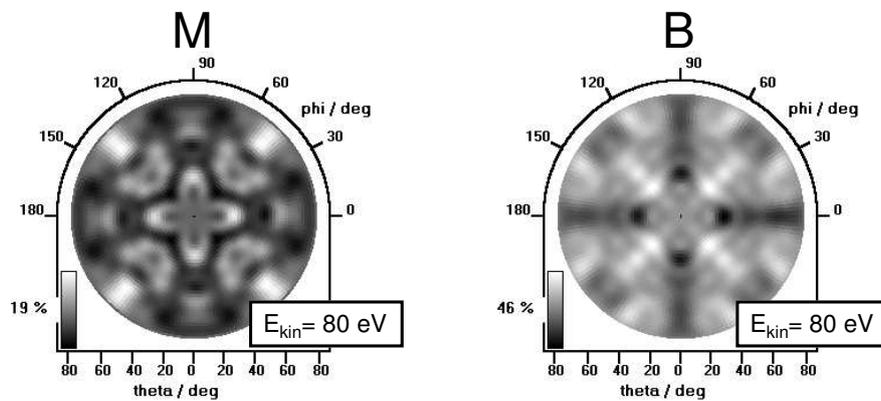


Abbildung 3.11: Experimentelle Si 2p-Photoelektronenbeugungsmuster der Komponenten aus Abbildung 3.10

Faktor-Analyse wurden die strukturellen Parameter der ersten vier Lagen im Modell des symmetrischen Dimers und das innere Potential variiert. Die Wasserstoffatome an der

Oberfläche wurden zunächst nicht berücksichtigt, da der Streuquerschnitt für dieses Element sehr gering ist. Das simulierte Beugungsmuster ist in der Abbildung 3.12 a) dargestellt. Durch die Hinzunahme von Wasserstoffatomen zum Strukturmodell verändert sich das berechnete Beugungsmuster, daher wurde eine weitere R-Faktor-Analyse unter Einbeziehung von Wasserstoff durchgeführt. Dabei wurden auch zusätzliche Parameter wie die Si-H Bindungslänge und -winkel eingeführt. Tabelle 3.4 gibt die durch die R-Faktor-Analysen bestimmten Siliziumdimerbindungslänge a wider.

	a [Å]	R-Faktor
ohne H	$3,15 \pm 0,05$	0,25
mit H	$3,07 \pm 0,05$	0,22

Tabelle 3.4: Ergebnisse der R-Faktor-Analyse für die Si(100):H-2x1-Oberfläche

Die Hinzunahme des Wasserstoffs reduziert die Siliziumdimerbindungslänge von 3,15 auf 3,07 Å und verbessert den R-Faktor von 0,25 auf 0,22. Theoretische Totalenergierechnungen bestimmen die Siliziumdimerbindungslänge auf 2,41 Å [95] (bzw. 2,42 Å [96]) und liefern damit deutlich kleinere Werte als die hier gefundenen 3,07 Å (bzw. 3,15 Å). Meines Wissens gibt es bisher nur zwei weitere experimentelle Arbeiten, die die Dimerbindungslänge angeben. Aus Ionenstreuexperimenten [94] wird die Dimerbindungslänge mit $a=2,97 \pm 0,10$ Å bestimmt. Die zweite Arbeit benutzt Oberflächenröntgenbeugung [97] und findet einen Wert $a=2,47 \pm 0,02$ Å für die Dimerbindungslänge. Für die Si-H Bindung ergibt sich aus der R-Faktor-Analyse eine Länge von $1,41 \pm 0,1$ Å und ein Winkel von $4^\circ \pm 5^\circ$.

3.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die saubere und die wasserstoffterminierte (2x1) rekonstruierten Si(100)-Oberflächen wurden mittels SCLS-PD untersucht. Für die saubere (2x1)-Oberfläche konnten in den Photoelektronenspektren zwei Oberflächenkomponenten S und S' identifiziert werden, die aufgrund der dazugehörigen Beugungsmuster und der Abhängigkeit der Intensität als Funktion des Polarwinkels dem unteren(S') und dem oberen Atom (S) des asymmetrischen Dimers zugeordnet wurden. Die Zuordnung der S'-Komponente zum unteren Atom des Dimers steht im Widerspruch zu der Zuordnung der S'-Komponente zur Emission aus

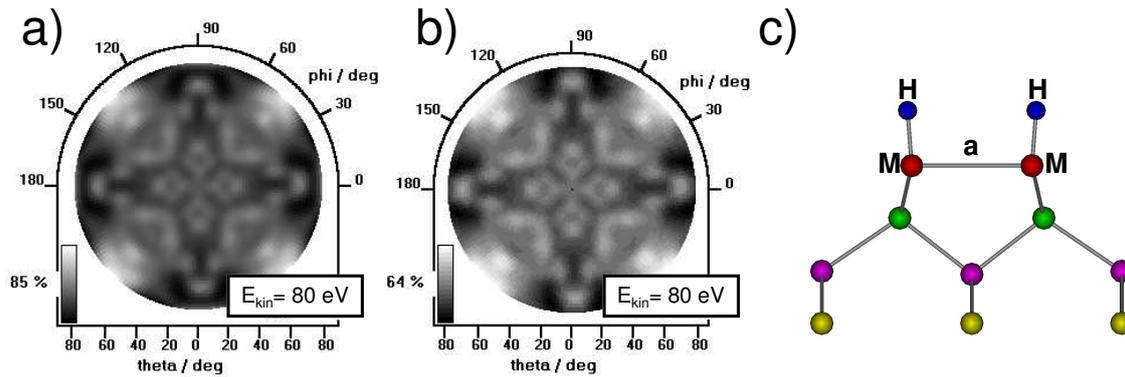


Abbildung 3.12: Simulierte Si 2p-Photoelektronbeugungsmuster ($h\nu = 180 \text{ eV}$) von der Si(100):H-2x1-Oberfläche:

- a) Dimere ohne H-Berücksichtigung
- b) Dimere mit H-Berücksichtigung
- c) optimierte Struktur
B-Komponente

der zweiten Lage von Landemark et al. [3], stimmt aber mit den Ergebnissen von Pi et al. [79] überein. Die gefundenen Beugungsmuster der beiden Oberflächenkomponenten weichen deutlich voneinander und auch vom Beugungsmuster des Volumensignals ab. Für die H-2x1-Oberfläche wurde eine Oberflächenkomponente gefunden, die beiden Atomen des symmetrischen Dimers zugeordnet wurde. Auch das Beugungsmuster dieser Komponente weist eine deutlich andere Struktur auf als das Volumenbeugungsmuster, das für die H-2x1- und die saubere (2x1)-Oberfläche nahezu identisch aussieht. Die experimentellen Beugungsmuster können gut durch Modellstrukturen mit asymmetrischen (2x1)- bzw. symmetrischen (H-2x1)-Dimeren simuliert werden, wobei die optimalen Parameter mit Hilfe einer R-Faktor-Analyse gefunden wurden. Ein Vergleich der hier bestimmten strukturellen Parameter zeigt eine Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Ionenstreuexperimenten für die Bindungslänge des symmetrischen Dimers (H-2x1). Die Resultate aus der Oberflächenröntgenbeugung und aus theoretischen Totalenergierechnungen führen zu kleineren als der hier bestimmten Bindungslänge für den symmetrischen Dimer ($a = 3,07 \text{ \AA} > 2,42 \text{ \AA}$). Für die saubere Si(100)-2x1-Oberfläche ergab sich hier eine kleinere Dimerbindungslänge ($a = 2,17 \text{ \AA}$) als aus theoretischen Rechnungen ($a = 2,25 - 2,29 \text{ \AA}$) und anderen Experimenten ($a = 2,20 - 2,44 \text{ \AA}$) bestimmt. Der hier gefundene Dimerwinkel von $\alpha = 25^\circ$

3 Ergebnisse

- 27° ist um etwa $5^\circ - 9^\circ$ größer als der aus Totalenergierechnungen ($\alpha = 19^\circ$) und neueren Experimenten ($\alpha = 18^\circ - 20^\circ$) bestimmte. Eine auffällige Abweichung der hier bestimmten Struktur für die asymmetrischen Dimere ist die seitliche Verschiebung der Dimeratome bezüglich der Atome in der zweiten Lage.

Qualitativ wird die unterschiedliche Oberflächenstruktur der asymmetrischen und der symmetrischen Dimere durch die Photoelektronenbeugungsmuster bestätigt. Die Dimerbindungslängen werden qualitativ richtig gefunden, da diese für die (2x1)-Oberfläche kleiner und die für die H-2x1-Oberfläche größer als der Volumenwert sind. Ein Unterschied zu vorhergehenden Studien der Si(100)-2x1-Oberfläche ist, daß in vorherigen Studien [3, 79] fünf Komponenten in den hochaufgelösten Spektren gefunden wurden, während hier zur Anpassung an die Spektren nur drei Komponenten herangezogen wurden. Allerdings ist eine ausreichende Auflösung, die es ermöglicht die beiden zusätzlichen Komponenten aufzulösen, nur mit einer Reduzierung der spektralen Breite des Lichtes bei gleichzeitiger Kühlung der Probe möglich. Dieses führt zu einer Erhöhung der Meßdauer. Die Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff war zum Zeitpunkt der Messung noch nicht verfügbar, hätte aber den Vorteil, daß bei einer Temperatur unter 200 K die ungeordnet (2x1)-Phase in eine geordnet c(4x2)-Phase übergeht. Hierdurch bräuchte die R-Faktor-Analyse dann nur auf eine Struktur angewendet werden.

Das Beugungsmuster der S-Komponente, die dem oberen Dimeratom zugeordnet ist, wird durch Rückwärtsstreuereignisse bestimmt. Das Beugungsmuster zeigt wenig Struktur und keine eindeutige Konvergenz bei der R-Faktor-Analyse. Für diese Komponente kann die Wahl einer anderen Energie, bei der das Beugungsmuster mehr Struktur aufweist, von Vorteil sein. Vorstellbar ist auch die zusätzliche Aufnahme von energieabhängigen Intensitätsmodulationen.

Die SCLS-PD ist eine geeignete Methode, um Strukturmodelle für Oberflächenrekonstruktionen zu testen. Für quantitative Aussagen muß die spektrale Auflösung hoch genug sein, damit alle verschobenen Oberflächenkomponenten getrennt werden können. Auch müssen die experimentellen Daten genügend charakteristische Merkmale besitzen, damit eine R-Faktor-Analyse eindeutige Strukturen als Ergebnis erhält.

3.2 Photoelektronenbeugung an der SiO₂/Si-Grenzschicht

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an der SiO₂/Si Grenzschicht vorgestellt. Die Untersuchungen wurden mittels Photoelektronenspektroskopie und -beugung bei BESSY II durchgeführt. Dabei wurde ausgenutzt, daß die Photoelektronen der Siliziumatome in der Grenzschicht von den Photoelektronen der Atome im Siliziumkristall oder im SiO₂-Film aufgrund der energetischen Verschiebung ("chemical shift") spektral getrennt werden können.

Die SiO₂/Si-Grenzschicht ist in den vergangenen vierzig Jahren mit fast allen Methoden der Oberflächenphysik untersucht worden [98]. Einige experimentelle Methoden sind die Elektronenspektroskopie [99–101], LEED [102], Rastersondenmikroskopie [103,104], Ionenstreuung [105–107], Röntgenbeugung [108–111]. Theoretische Studien [112–115] wurden ebenfalls zahlreich durchgeführt. Eine Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung der SiO₂/Si-Grenzschichtstruktur ergibt sich aus der Tatsache, daß es sich um eine innere Grenzfläche handelt. Diese innere Grenzfläche ist nur wenige atomare Lagen dick und bildet den Übergang von einem amorphen zu einem kristallinen System. Ferner ist die amorphe Siliziumoxidschicht über der Grenzfläche ein effizienter Isolator, damit entfallen viele oberflächensensitive Methoden für die Untersuchung dieses Systems.

Durch den großen Unterschied in der Gitterkonstante für Si und SiO₂ ist epitaktisches Wachstum von Siliziumoxid auf Silizium nicht möglich [116]. Dieses ist auch der Grund, warum Standardbeugungstechniken, wie etwa Röntgenbeugung oder niederenergetische Elektronenbeugung, wenig Erfolg bei der Strukturanalyse dieses Systems hatten. Beide Methoden benötigen für eine erfolgreiche Untersuchung Bereiche von nahezu 100 nm regelmäßiger, periodischer Struktur an der Grenzfläche.

Ferner ist die Oberfläche mit sogenannten direkten Methoden untersucht worden. Vertreter dieser Methoden sind die Rastertunnelmikroskopie (STM) oder die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Sie eignen sich zur Strukturbestimmung bei nur geringen Bedeckungen von Sauerstoff auf Silizium (Bruchteile einer Monolage) [117,118] oder es können nur indirekte Schlußfolgerungen auf die Grenzfläche erfolgen, da von der Oberflächenmor-

3 Ergebnisse

phologie auf die Struktur der Grenzschicht geschlossen wird [119]. Untersuchungen mit dem Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) in Kombination mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) [120] geben Aufschluß über Dicke und Zusammensetzung der Grenzschicht (siehe Abb. 3.13). Das TEM-Bild ist eine Projektion der Probe und enthält so die gesamte Information entlang des Elektronenstrahlweges als ein einziges Intensitätssignal. Es können somit nur Atomketten deutlich abgebildet werden. Die zugehörigen EELS-Spektren werden durch das Si^0 - und Si^{4+} -Signal dominiert. In der

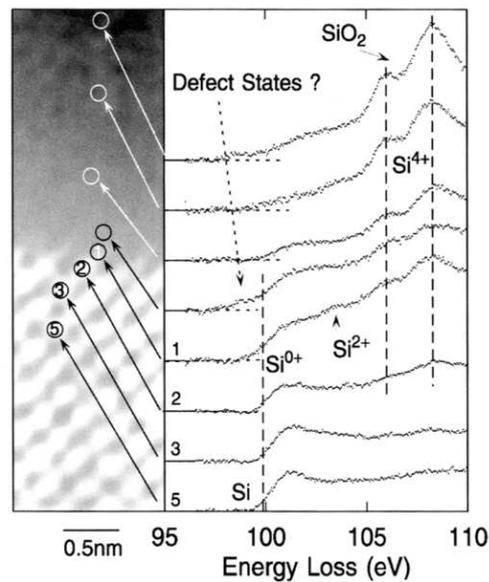


Abbildung 3.13: Links ist eine TEM-Aufnahme von der Si/SiO₂-Grenzschicht zu sehen. Rechts sind die EELS-Spektren von Si L_{2,3} dargestellt, die an den links markierten Positionen aufgenommen wurden. Es sind Signale von verschiedenen Oxidationsstufen Si^{x+} (X: Anzahl der Sauerstoffatome, 0 ≤ x ≤ 4) zu erkennen [120]

Grenzschichtregion findet man auch das Si²⁺-Signal [120].

Die hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ermöglicht, ähnlich den EELS - Messungen, das Signal der einzelnen Oxidationsstufen des Siliziums Si^{x+} zu trennen. Die

Abbildung 3.14 zeigt ein Photoelektronenspektrum der Si 2p-Linie. Es sind deutlich fünf Komponenten erkennbar, die jeweils aus zwei Spin-Bahn aufgespalteten Linien bestehen (Si 2p_{1/2} und Si 2p_{3/2}). Bei diesen Komponenten handelt es sich um die fünf Oxidationsstufen des Siliziums (Si⁰, Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺) [121,122]. Die Anzahl der an das Silizium direkt gebundenen Sauerstoffatome beeinflusst die Größe der energetischen Verschiebung (Kapitel 1.1.1) der Si 2p-Linie. Die Si 2p-Linie wird pro Sauerstoffbindung um circa 0,9 eV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. Diese Zuordnung der fünf Komponenten wurde in der Literatur intensiv diskutiert. MacFeely et al. [123] führen die energetischen Verschiebungen auch auf einen starken Einfluß der übernächsten Nachbarn zurück. Dieses bedingt eine alternative Zuordnung der Komponenten im Photoelektronenspektrum zu Si-Atomen, die nicht direkt an Sauerstoff gebunden sind [123]. Durch theoretische Rechnungen von Pasquarello et al. [124] wird der große Einfluß der übernächsten Nachbarn auf die energetische Verschiebung jedoch nicht bestätigt. Die Trennbarkeit der einzelnen Oxidationsstufen hat die Photoelektronenspektroskopie zu einem der erfolgreichsten und am häufigsten genutzten Werkzeugen zur Untersuchung der SiO₂/Si-Grenzschichtstruktur gemacht.

Die Oxidation auf der Siliziumoberfläche wird nach der Reaktionstemperatur und dem Sauerstoffpartialdruck in zwei Klassen unterteilt (Kapitel 3 in [1], [125]). Bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck spricht man von passiver Oxidation, die eine kontinuierliche Lage SiO₂ zur Folge hat. Bei höheren Temperaturen (über 800 °C) und niedrigem Druck (etwa 10⁻⁶ mbar) bekommt man eine aktive Oxidation. In diesem Fall bildet sich flüchtiges SiO, wodurch Silizium weggeätzt wird und die reaktive Siliziumoberfläche regeneriert wird. Daher eignet sich die passive Oxidation besser zur Herstellung von Gate-Oxiden, während die aktive Oxidation besser zur Manipulation der Oberflächenmorphologie geeignet ist [1]. An dieser Stelle soll auf einige Übersichtsartikel und Bücher zum Thema der Siliziumoxidation mit unterschiedlichen Schwerpunkten verwiesen werden (allgemein [1], Reaktion von O und O₂ mit Si [125], Oxidation von H-terminierten Si-Oberflächen [98], Elektronenspektroskopie korreliert mit Bauelementencharakteristiken [126], Diffusion von O und O₂ in Si [127]), dort kann auch weiterführende Literatur gefunden werden.

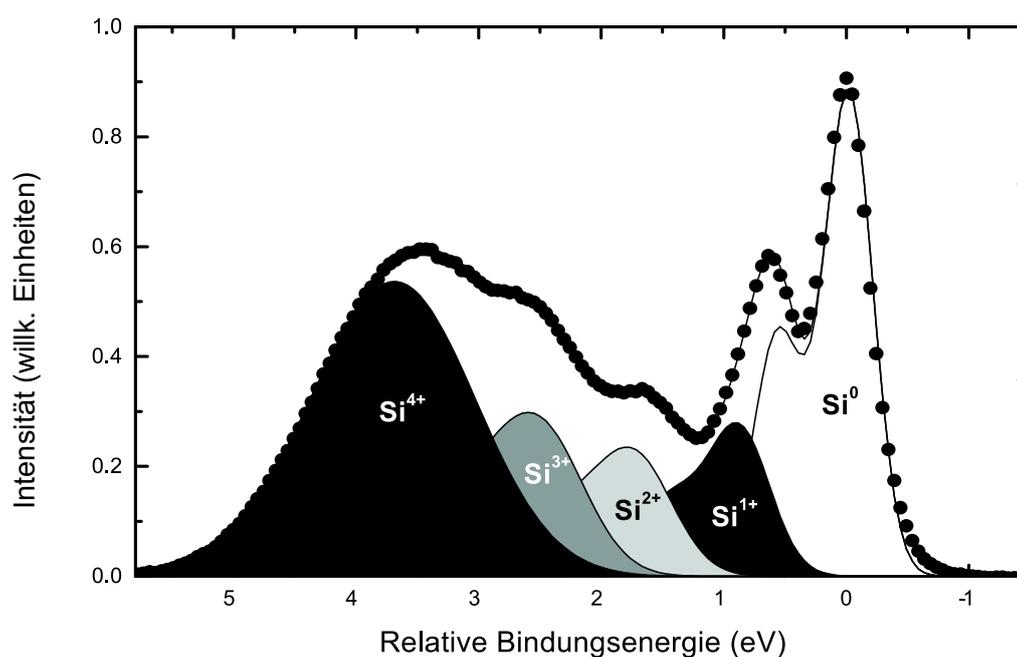


Abbildung 3.14: Si 2p-Photoemissionsspektrum von einer thermisch oxidierten Si(111)-Probe. Das experimentell aufgenommene Spektrum (●) wurde in die einzelnen Oxidationsstufen zerlegt.

3.2.1 SiO₂/Si(111)

Das erste System, das nun näher diskutiert wird, ist die SiO₂/Si(111) Grenzschicht. Ergebnisse aus früheren Untersuchungen der Grenzschichtstruktur können wie folgt zusammengefasst werden: Der Übergang von der perfekt geordneten kristallinen Struktur des Siliziumsubstrats zum amorphen Oxidfilm ist abrupt und geschieht innerhalb einer Monolage. Innerhalb der Übergangszone spielen die Zwischenoxidationsstufen des Siliziums eine entscheidene Rolle [98].

Beugungseffekte von Photoelektronen wurden erstmalig von Sieger et al. [128] zur Strukturanalyse der SiO₂/Si(111) Grenzschicht genutzt. Eine Betrachtung der Beugungseffekte für jede Komponente des Spektrums (Abbildung 3.14) führt zu detaillierter Information über die lokale Bindungsstruktur der Si-Oxidationsstufen. Die Untersuchung wurde mittels PEFS (engl.: photoemission extended fine structure) durchgeführt. Diese Methode entspricht experimentell dem „scanned energy“-Modus der Photoelektronenbeugung. Die

Daten werden jedoch ähnlich wie bei einer EXAFS (engl.: **E**xtended **X**-ray-**A**bsorption **F**ine **S**tructure)-Messung durch einfache Fouriertransformation ausgewertet und liefern die Bindungslängen in negativer Probennormalenrichtung. Aus der PEFS-Untersuchung ergibt sich für die Zwischenoxidationsstufen (Si²⁺ und Si³⁺) die Si-Si-Bindungslänge. Damit kann Sauerstoff als direkter Nachbar in negativer Normalenrichtung ausgeschlossen werden. Dieses ist ein deutliches Indiz für eine abrupte Grenzschicht.

Ein Modell für die Verteilung der Si-Zwischenoxidationsstufen in der Grenzschicht wurde später von Luh et al. [129] zur Erklärung der Abhängigkeit der Si^{x+}-Photoemissionsintensität vom Polarwinkel entwickelt. Dabei wurde angenommen, daß die Oxidation ein lokaler und zufälliger Prozeß ist, wobei ein Übergang des Siliziumoxids zum Silizium entweder innerhalb oder zwischen zwei Siliziumdoppellagen möglich ist. Diese beiden Übergänge kommen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit im Rahmen des Modells vor und werden als Intra-Lagen und Inter-Lagen Übergang bezeichnet (siehe Abb. 3.15). Abbildung 3.15 zeigt alle lokalen Bindungskonfigurationen für ein Siliziumatom in der Grenzschicht. Für jede dieser Konfigurationen kann eine Wahrscheinlichkeit angegeben werden. Dabei wird die Anzahl symmetrieäquivalenter Konfigurationen berücksichtigt. Ferner geht in das Modell ein, daß doppelt soviel Sauerstoffatome wie Siliziumatome im SiO₂ vorhanden sind und damit eine Bindung zum Sauerstoff zweimal so wahrscheinlich ist wie eine Bindung zum Silizium.

Im Rahmen des Modells haben Luh et al. [129] folgende Polarwinkelabhängigkeiten der Photoelektronenintensitäten (vgl. Kapitel 1.1.3) für die verschiedenen Oxidationsstufen des Siliziums abgeleitet:

$$\begin{aligned}
 I^{4+} &= n_{4+} [1 - \exp(-\frac{T-t}{\lambda \cos \theta})] \lambda \cos \theta \\
 I^{3+} &= n_{Si} [\frac{4}{27} + \frac{2}{3} \exp(\frac{t}{\lambda \cos \theta})] \exp(-\frac{T}{\lambda \cos \theta}) \\
 I^{2+} &= n_{Si} [\frac{2}{9} \exp(-\frac{T}{\lambda \cos \theta})] \\
 I^{1+} &= n_{Si} [\frac{4}{9} \exp(-\frac{T}{\lambda \cos \theta})] \\
 I^0 &= \frac{n_{Si} [\frac{22}{27} + \frac{5}{27} \exp(\frac{t}{\lambda \cos \theta})]}{\exp(\frac{t}{\lambda \cos \theta}) - 1} \exp(-\frac{T}{\lambda \cos \theta})
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

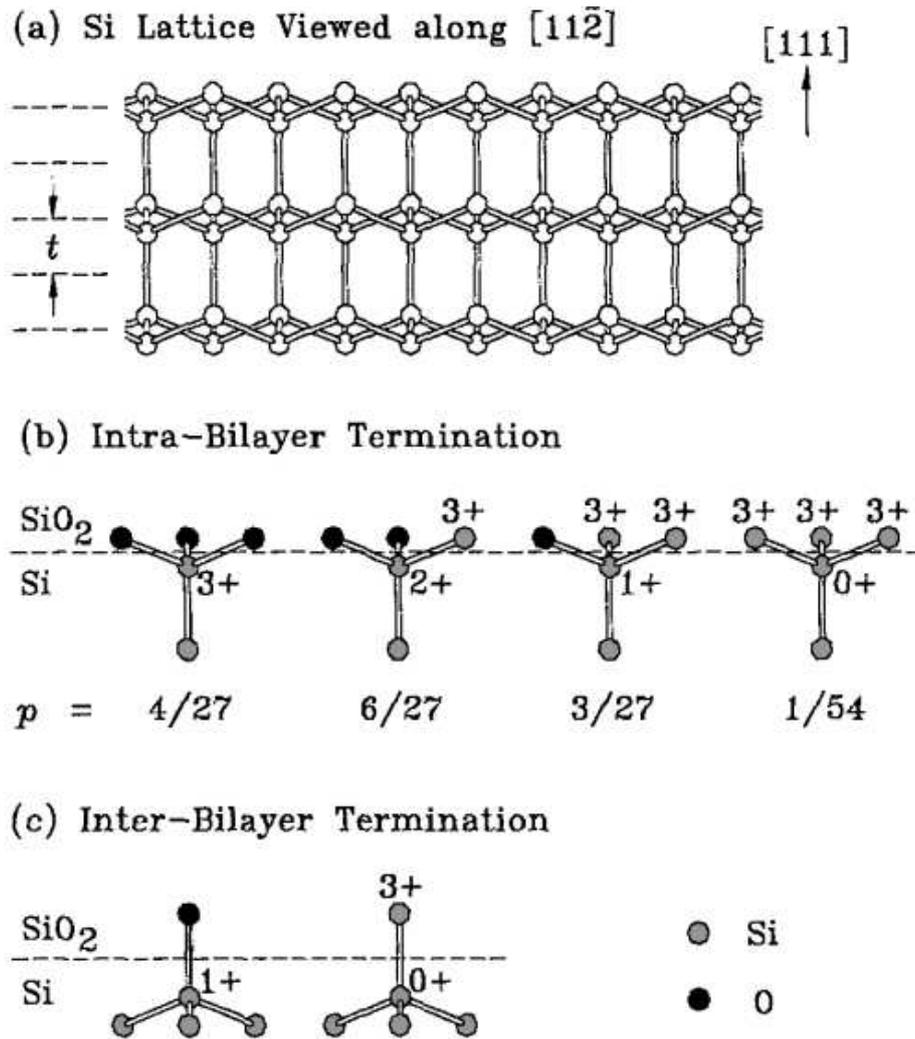


Abbildung 3.15: a) Seitenansicht entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung mit den Doppellagen des Si(111)-Gitters
 b) Alle lokalen Bindungskonfigurationen und deren Wahrscheinlichkeit für ein Siliziumatom bei einem Intra-Doppellagen Übergang in der Grenzschicht
 c) wie b) nur bei dem Übergang zwischen zwei Doppellagen [129].

Dabei bezeichnet $n_{4+} = 2,28 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die Konzentration von Silizium in SiO_2 , $n_{\text{Si}} = 7,83 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ die Anzahl der Siliziumatome in einer atomaren Lage des Siliziumkristalls, $t = 1,57 \text{ \AA}$ die Dicke einer Lage (vgl. Abbildung 3.15a), T die Oxiddicke, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen, θ den Innenwinkel, V_0 das innere Potential und Θ den

Beobachtungswinkel. Der Innenwinkel θ und Beobachtungswinkel Θ sind durch das innere Potential V_0 miteinander verknüpft:

$$\frac{\sin\theta}{\sin\Theta} = \sqrt{\frac{E_{kin}}{E_{kin} + V_0}} \quad (3.2)$$

Dieses Modell wird im folgenden auf Meßergebnisse angewandt, die bei BESSY II mit einer Photonenenergie von $h\nu = 155$ eV aufgenommen wurden. Der SiO₂-Film wurde durch thermische Oxidation der Si(111)-7x7-Oberfläche bei einem Druck von $p(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-5}$ mbar und einer Proben temperatur von $T_{Si} = 850^\circ\text{C}$ für 2 min präpariert. Nach der Aufnahme der etwa 8000 Spektren (vgl. Abb. 3.14) wird jedes einzelne durch die zuvor beschriebene Anpassungsroutine (Kap. 2.5.1) zerlegt. Dabei wurden die in der Tabelle 3.5 angegebenen Parameter für die Spektren gefunden. Die Linienverbreiterung für die Oxidationsstufen des Si³⁺ und des Si⁴⁺ Signals zeigt im Vergleich zum Signal von Si⁰ eine ansteigende lokale Unordnung für diese Komponenten.

Oxidationsstufe	Verschiebung	Gaußbreite
Si ⁰		0,48 eV
Si ¹⁺	0,9 eV	0,59 eV
Si ²⁺	1,74 eV	0,72 eV
Si ³⁺	2,46 eV	0,84 eV
Si ⁴⁺	3,54 eV	1,42 eV

Tabelle 3.5: Durch die Anpassungprozedur gefundene Parameter für die Si 2p-Spektren der oxidierten Si(111)-Oberfläche bei einer Photonenenergie von $h\nu = 155$ eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung wurde mit $\Delta E_{SB} = 0,58$ eV gefunden.

Abbildung 3.16 zeigt die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse Si^{x+}/Si⁰ vom Polarwinkel für die Si^{x+}-Signale. Die Anpassung ergibt eine SiO₂-Schichtdicke von $T = 4,95$ Å (bzw. $T = 4,65$ Å) bei einem inneren Potential von $V_0 = 22$ eV und einer mittleren freien Weglänge der Elektronen von $3,56$ Å. Die mittlere freie Weglänge wurde mit der TPP-Formel für Silizium bestimmt [48]. Während die Polarwinkelabhängigkeiten der Si¹⁺- und Si³⁺-Signale sehr gut durch das Modell wiedergegeben werden, weichen die experimentellen Si²⁺ Daten von der durch das Modell vorgegebenen Kurve nach oben ab. Für die Oxidationsstufen Si¹⁺, Si²⁺ und Si³⁺ steht als einziger freier Parameter das innere Potential V_0 zur Anpassung zur Verfügung. Das innere Potential beeinflusst nur die Krümmung

der Kurven und nicht die Position. Da die experimentellen Si^{1+} - und Si^{3+} Daten vom Modell gut wiedergegeben werden, können sich die zusätzlich beitragenden Atome des Si^{2+} -Zustandes nur an Positionen befinden, die dem Si^{4+} zuzuordnen sind. Im Rahmen des Modells handelt es sich daher um Defektstellen des SiO_2 . Deshalb wurde die Si^{4+} -Intensitätsfunktion des Modells einmal an die experimentellen Si^{4+} -Daten und in einem zweiten Schritt an die Si^{4+} -Daten plus Überschuß $R(\text{Si}^{2+})$ an Si^{2+} -Intensität angepaßt. Dieser Überschuß $R(\text{Si}^{2+})$ wurde als Differenz zwischen den experimentellen Daten und der simulierten Si^{2+} -Modellkurve bestimmt. Dabei ergaben sich als Schichtdicken $T=4,65$ Å bei dem ersten Fall und $T=4,95$ Å für die Anpassung an $\text{Si}^{4+} + R(\text{Si}^{2+})$ -Daten.

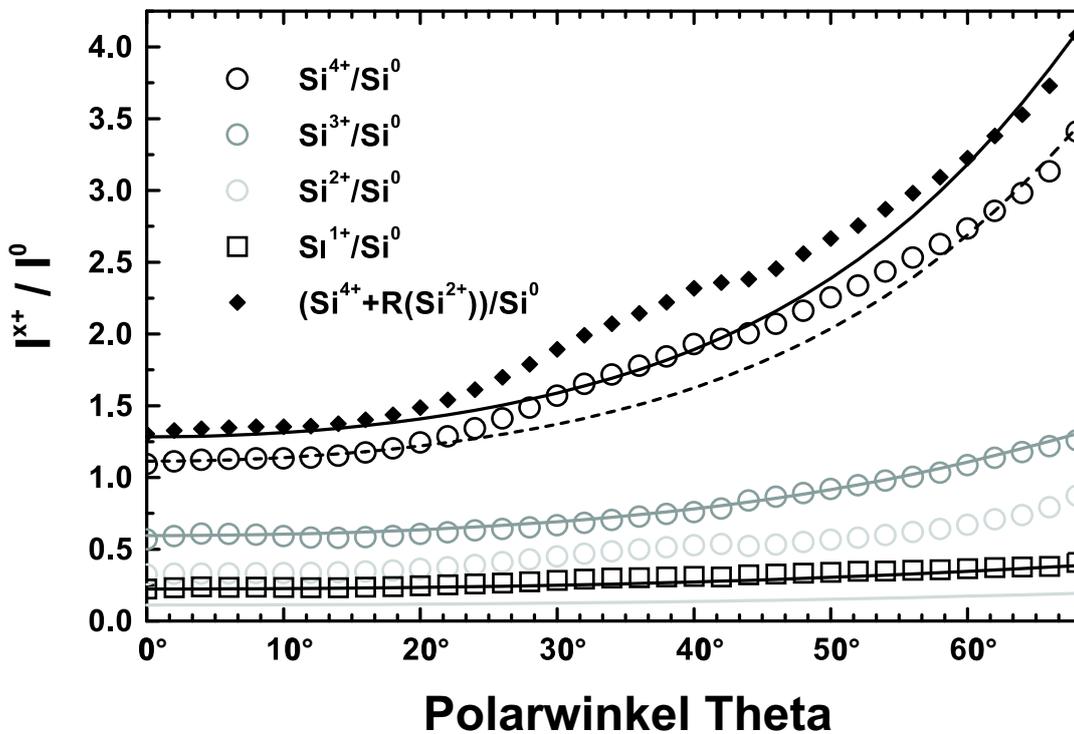


Abbildung 3.16: Intensität der Si^{1+} - Si^{4+} -Komponenten normiert auf die Intensität des Si^0 -Signals als Funktion des Polarwinkels.

In Abbildung 3.17 werden die experimentellen Beugungsmuster der unverschobenen Si^0 -Linie der oxidierten Probe (mittlere Spalte) mit den simulierten Mustern der unrekonstruierten $\text{Si}(111)$ - 1×1 -Oberfläche (rechte Spalte) und den experimentellen Mustern einer $\text{Si}(111)$ - 7×7 -Überstruktur (linke Spalte) verglichen. Die obere und die untere Zeile

in Abbildung 3.17 zeigen jeweils die Muster bei einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 56$ eV und $E_{kin} = 130$ eV. Für diese und alle weiteren Beugungsmuster der Si(111)-Oberfläche in diesem Kapitel wurden Datensätze verwendet, die im 2°-Raster für Azimut Φ und Polarwinkel Θ aufgenommen wurden. Der Azimutbereich betrug im Experiment 180°, es wurde zur Darstellung ein 120°-Azimutsegment ausgeschnitten und aufgrund der dreizähligen Symmetrie zu einem 360° Bild zusammengesetzt. Die Winkelakzeptanz betrug $\pm 4^\circ$. Außerdem ist bei den experimentellen Beugungsmustern eine Savitzky-Golay-Filterung durchgeführt worden. Die Simulationen wurden mit dem MSCD-Programm [46] bei einem inneren Potential von 11 eV, in Rehr-Albers-Ordnung 4, unter Berücksichtigung von 8-fach-Streuung, und einer Cluster-Größe von 195 Atomen in 12 Lagen durchgeführt. Für die experimentellen Beugungsmuster der (7x7)-Überstruktur wurde das gesamte Si 2p-Photoelektronensignal inklusive aller verschobenen Oberflächenlinien genutzt, während bei der oxidierten Probe nur die durch die Anpassungsroutine bestimmte unverschobene Si⁰ 2p-Linie dargestellt ist. Vergleicht man die Beugungsmuster der (7x7)-Oberfläche (Abb. 3.17 a) mit dem Beugungsmuster der oxidierten Probe (Abb. 3.17 b), zeigen beide Muster sehr ähnliche Strukturen, wobei die Maxima bei der oxidierten Probe verbreitert sind. Die Verbreiterung kann durch die bei der Oxidation entstehende lokale Unordnung erklärt werden. Bei der kinetischen Energie von $E_{kin} = 130$ eV ist dieser Effekt in den Beugungsmustern kaum zu erkennen, was mit der größeren mittleren freien Weglänge der Elektronen ($5,1 \text{ \AA} > 3,56 \text{ \AA}$, TPP2-Formel) erklärt werden kann. Bei den Spektren, die mit $E_{kin} = 130$ eV aufgenommen wurden, ist der Anteil der Photoelektronen aus tieferen Lagen größer als bei $E_{kin} = 56$ eV. Außerdem ist die Vorwärtsstreuung bei $E_{kin} = 130$ eV stärker als bei $E_{kin} = 56$ eV (vgl. Abb. 1.8), was die Empfindlichkeit des Beugungsmusters auf atomare Abstände reduziert. Der Vergleich des Experiments mit den Simulationen zeigt, daß eine (1x1) Struktur zwar fast alle Maxima eines (7x7)-Beugungsmusters zeigt, aber die Lagen und Intensitäten (insbesondere bei 56 eV) der Maxima nicht ganz korrekt wiedergegeben werden. Rechnungen mit einer (7x7)-Überstruktur konnten aufgrund der großen Einheitszelle nicht durchgeführt werden.

In Abbildung 3.18 sind die Beugungsmuster der verschiedenen Oxidationsstufen des Siliziums dargestellt. Die Beugungsmuster wurden mit der Photonenenergie von $h\nu = 155$ eV aufgenommen und sind zur Bestimmung der Grenzschichtstruktur besonders geeignet, da die kinetische Energie der Elektronen bei etwa 50 eV liegt und somit sowohl Rückwärts-

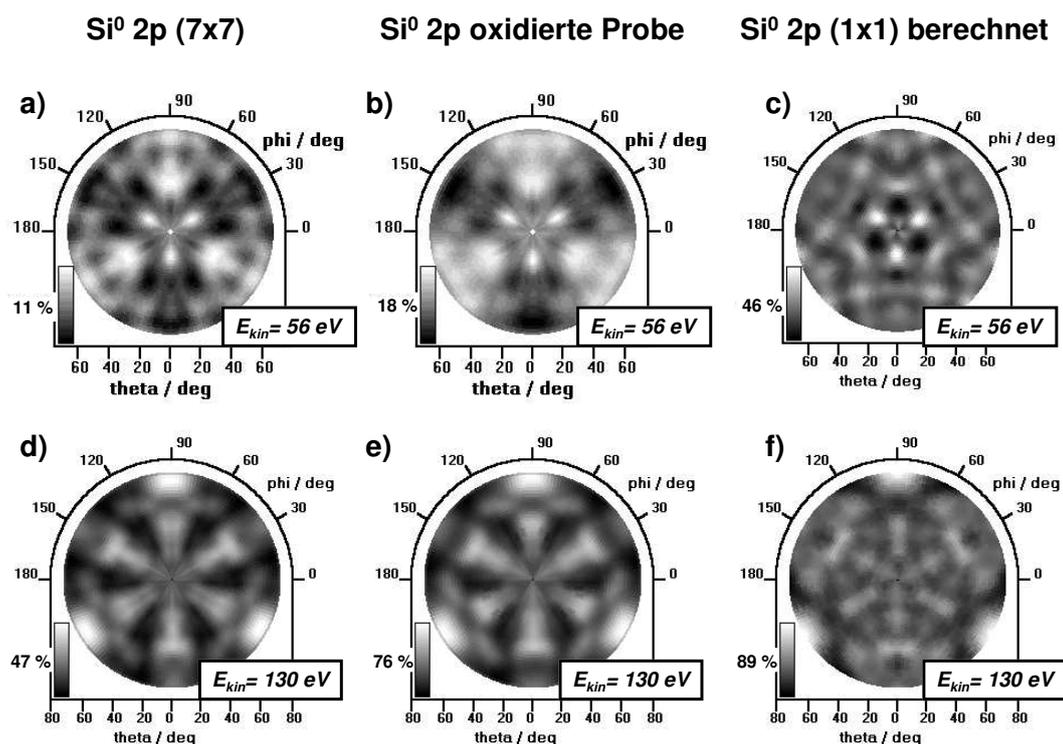


Abbildung 3.17: Si 2p-Beugungsmuster, oben $E_{kin}=56$ eV, unten $E_{kin}=130$ eV:

- a) und d) saubere Si(111)-7x7
- b) und e) oxidierte Si-Probe Si^0
- c) und f) Simulation Si(111)-1x1

als auch Vorwärtsstreuung mit nahezu derselben Wahrscheinlichkeit vorkommen. Die Beugungsmuster sind also empfindlich auf die Struktur über und unter dem Emitteratom. Ein Nachteil dabei ist, daß aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge von ca. $3,56 \text{ \AA}$ nur eine dünne Oxidschicht untersucht werden kann. Bei dickeren Schichten werden deutlich größere Meßzeiten notwendig, da das Photoelektronensignal durch die Oxidschicht gedämpft wird.

Beim Vergleich der Beugungsmuster ist sofort zu erkennen, daß die Intensitätsmaxima (markiert durch Kreise) der verschiedenen Oxidationsstufen in unterschiedlichen Richtungen zu finden sind. Daraus läßt sich eine voneinander abweichende Grenzschichtstruktur der jeweiligen Si^{x+} -Zustände ableiten. Das Si^{1+} -Muster zeigt hexagonal angeordnete Ma-

xima bei Azimutwinkeln von $\Phi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, \dots$. Außerdem gibt es drei Maxima bei $\Theta \approx 20^\circ$ und $\Phi = 30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ sowie zusätzlich drei Maxima bei $\Theta \approx 35^\circ$ und $\Phi = 90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$. Im Si^{2+} -Beugungsmuster erkennt man Maxima für $\Phi = 90^\circ$ bei $\Theta \approx 40^\circ$ und $\Theta \approx 60^\circ$, zwei Maxima bei $\Theta \approx 50^\circ$ an beiden Seiten der $\Phi = 30^\circ$ -Richtung und für alle symmetrieäquivalenten Positionen. Beim Si^{3+} ist ein ausgedehntes Maximum gemessen worden, das aus zwei einzelnen Maxima besteht. Diese befinden sich bei der $\Phi = 90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ Richtung. Außerdem gibt es Maxima bei $\Theta \approx 40^\circ$ in der $\Phi=30^\circ, 150^\circ$ und 270° -Richtung.

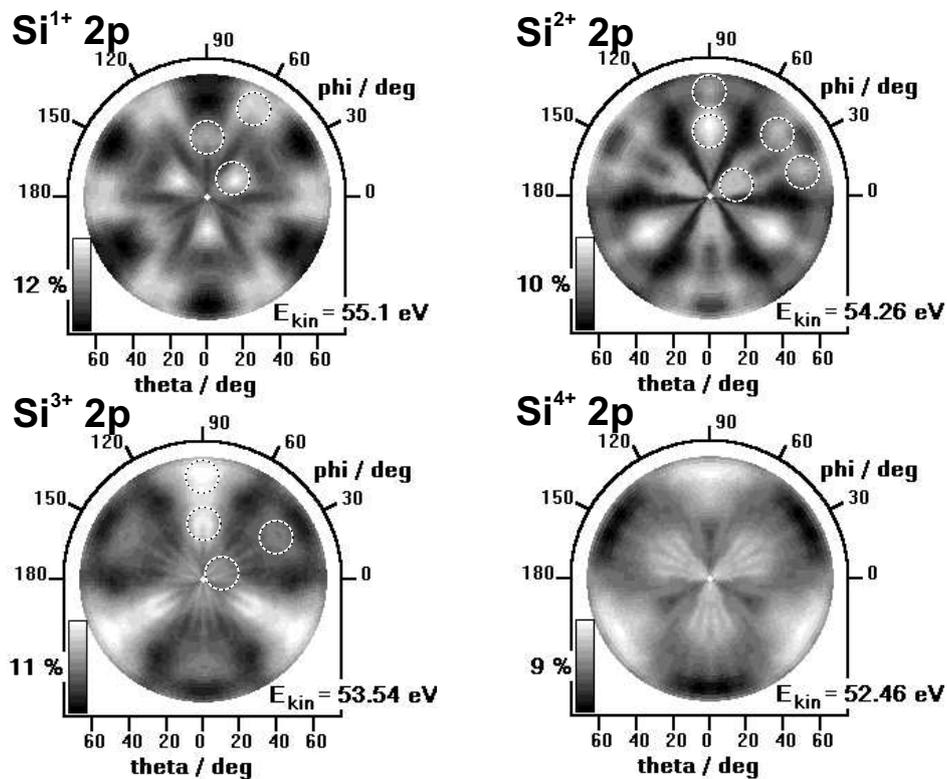


Abbildung 3.18: Experimentelle Si 2p-Beugungsmuster für die vier Oxidationsstufen ($\text{Si}(111)$)

Die experimentell beobachteten Beugungsmuster wurden mit Resultaten von Vielfachstreuungrechnungen verglichen. Die Rechnungen wurden mit dem MSCD-Programm [46] mit Fünffach-Streuung in R-A-Ordnung vier durchgeführt. Es wurden 90 -130 Atome pro Cluster berücksichtigt. Verglichen wurden Experiment und Simulation über den Multipol

3 Ergebnisse

R-Faktor R_{MP} (Kapitel 2.6.1) unter Berücksichtigung von Drehimpulsen bis $l_{max} = 40$. Als Ausgangspunkt für die Rechnungen dienten die sechs Strukturen (Abb. 3.15 b,c) für ein Siliziumatom in der Grenzschicht, die im Rahmen des statistischen Modells von Luh et al. vorgeschlagen wurden. Beim Vergleich des Experiments mit der Simulation wurden die strukturellen Parameter der Si-Si- und der Si-O-Bindungen variiert. Parallel zur Oberfläche wurden die horizontalen Abstände h_i in 5% Schritten des Siliziumvolumenabstandes von $2,21 \text{ \AA}$ geändert. Für alle Strukturen, die hauptsächlich aus Si-Si Bindungen bestehen, wurde der vertikale Abstand in $0,05 \text{ \AA}$ Schritten variiert. In dem Fall, in dem die Strukturen hauptsächlich aus Si-O Bindungen bestehen, wurde die vertikale Abstandsvariation durch eine Änderung der Si-O Bindungslänge in $0,05 \text{ \AA}$ Schritte ersetzt. Die Rückwärtsstreuung am Si(111) wurde durch Anfügen von sechs Lagen in perfekter Siliziumkristallstruktur berücksichtigt.

Im folgendem werden die Ergebnisse der einzelnen Oxidationsstufen separat diskutiert. Das statistische Modell von Luh et al. schlägt zwei mögliche Positionen für ein Si^{1+} in der Grenzschicht vor. Si^{1+} kann in der oberen (Inter-Doppellagen-Übergang, siehe Abb. 3.15) oder der unteren Lage (Intra-Doppellagen-Übergang, siehe Abb. 3.15) einer Doppellage gefunden werden. Aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit für $P_{oben} = \frac{1}{3}$ im Vergleich zu $P_{unten} = \frac{1}{9}$) von Si^{1+} in der oberen Lage wurden die Rechnungen mit Strukturen begonnen wie sie in Abbildung 3.19 b I dargestellt sind. Der niedrigste R-Faktor von 0,37 wird für $d_{1Si} = 2,48 \text{ \AA}$ und $h_1 = 2,32 \text{ \AA}$ erreicht. In der Simulation wurde zuerst von einem völlig ungeordnetem SiO_2 -Film ausgegangen, bei dem nur die inelastische Streuung beiträgt. Die elastische Streuung in diesem ungeordneten Film verschmiert die Maxima in den Si^{x+} -Beugungsmustern [130], was im wesentlichen zu einer Reduzierung der maximalen Anisotropie der experimentellen Beugungsmuster führt. Dieser Effekt beschränkt die Photoelektronenbeugung für Untersuchungen der SiO_2/Si -Grenzschichten auf dünne SiO_2 -Filme, auch wenn die Photonenenergie und damit die mittlere freie Weglänge der Elektronen erhöht wird. Aus der experimentellen Beobachtung, daß es deutliche Beugungsmaxima im Signal der Si^{4+} -Komponente (Abb. 3.18) gibt, läßt sich vermuten, daß auch Si^{4+} in einer zumindest teilweise geordneten Struktur vorliegt. Deshalb wurde dem Cluster eine geordnete SiO_2 -Lage hinzugefügt (Abb. 3.19 b II). Der Vergleich mit den experimentellen Daten führt zu einem minimalen R-Faktor von 0,38, wobei für $d_{2SiO} = 3,30 \text{ \AA}$ (Wert im SiO_2 - Kristall) und $h_2 = 2,21 \text{ \AA}$ (entspricht Wert im Si-Kristall) gefunden wurde.

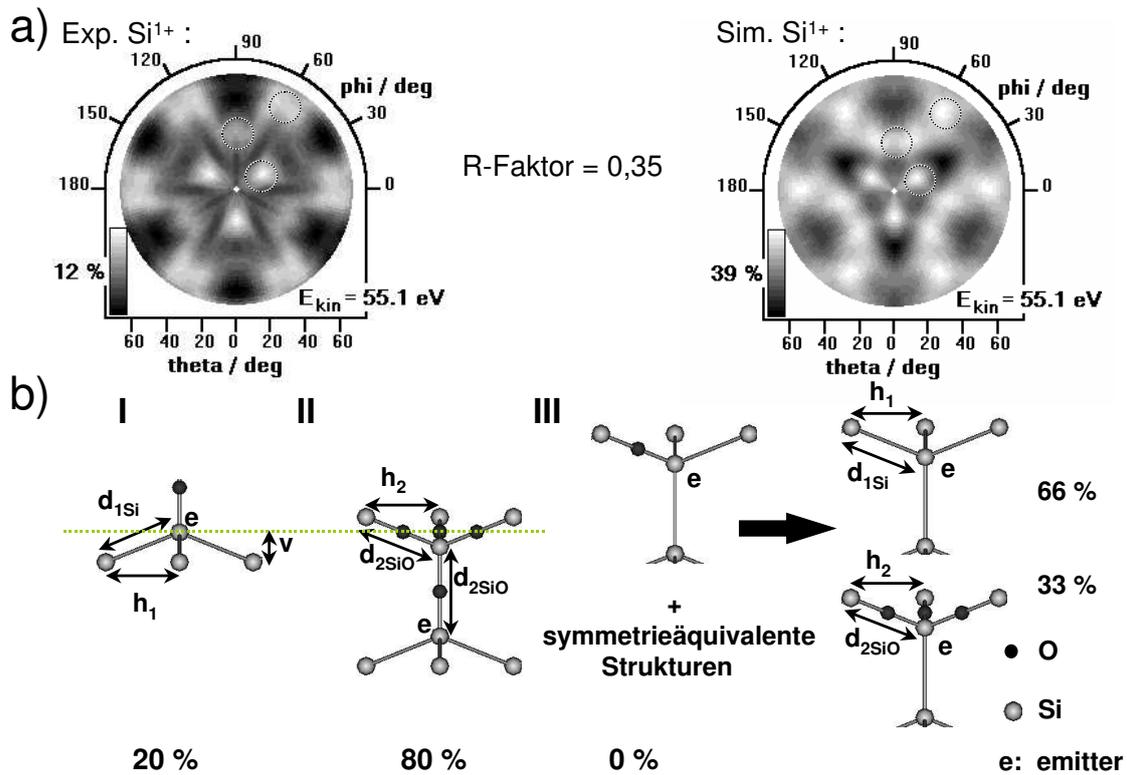


Abbildung 3.19: a) Experimentelles und simuliertes Si 2p-Beugungsmuster für Si¹⁺
b) Die Modell-Cluster, die zur Simulation benutzt wurden.

Im nächsten Schritt wird die zweite mögliche Position eines Si¹⁺-Atoms hinzugenommen. Si¹⁺-Atome können sich auch in der unteren Lage einer Doppellage befinden. Das Beugungsmuster der Si¹⁺-Emitter in der unteren Lage (Abb. 3.19 b III) wird durch Überlagerung von Beugungsmustern aus zwei verschiedenen Clustern gebildet. Dabei enthält ein Cluster nur Si-Si Bindungen, während der zweite Cluster die Si-O Bindungen enthält. Die simulierten Beugungsmuster für beide Cluster werden im Verhältnis 2:1 überlagert, wobei der Beitrag des jeweiligen Clusters durch die Anzahl der Si-Si bzw. Si-O Bindungen im ursprünglichen Modell festgelegt ist. Die so berechneten Beugungsmuster zeigen allerdings nicht die Sechseckstruktur, wie sie in dem experimentellen und dem zuvor berechneten Si¹⁺-Beugungsmuster zu finden ist, sondern ähneln eher den Si²⁺- bzw. Si³⁺-Beugungsmustern. Diese geringe Ähnlichkeit und der damit zu erwartende geringe Beitrag zum Gesamtbeugungsmuster verhindern, daß die strukturellen Parameter für Si¹⁺-Atome

in der unteren Lage einer Doppellage durch einen Vergleich mit dem experimentellen Si^{1+} -Beugungsmuster bestimmt werden können. Aus diesem Grund wurden die strukturellen Parameter von den ersten beiden Strukturen (Abb. 3.19 b I, II) übernommen. Abbildung 3.20 zeigt den R-Faktor in Abhängigkeit vom Mischverhältnis der drei verschiedenen Si^{1+} Strukturen. Der minimale R-Faktor von 0,35 wird erreicht, wenn der Beitrag der Struktur I 20 % (ungeordnetes SiO_2) und der Beitrag der Struktur II 80 % (geordnetes SiO_2) beträgt. Es gibt keinen bzw. einen sehr geringen Beitrag ($<10\%$) des Si^{1+} in der unteren Lage einer Doppellage (Struktur III). Dies ändert sich auch nicht, wenn die strukturellen Parameter variiert werden. Aufgrund der Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{9}$ für Si^{1+} in der unteren Lage im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{3}$ für Si^{1+} in der oberen Lage wäre ein Anteil von 25 % zu erwarten. Daß diese Erwartung nicht erfüllt wird, läßt sich durch verschiedene Effekte erklären. Zum einen ist es möglich, daß es für Si^{1+} -Atome in der unteren Lage unterschiedliche Strukturen gibt, die zu einem Gesamtbeugungsmuster dieser Strukturen mit einer deutlich geringeren Anisotropie als im Falle von Si^{1+} -Atomen in der oberen Lage führen. Zum anderen ist es auch möglich, daß das Si^{1+} -Signal für Atome aus der unteren Lage stärker durch inelastische Streuung gedämpft wird, da die Atome weiter von der Oberfläche entfernt sind.

Abbildung 3.19 a zeigt das simulierte im Vergleich mit dem experimentellen Si^{1+} -Beugungsmuster. Das simulierte Beugungsmuster zeigt alle Hauptmerkmale des experimentellen Musters. Beide Beugungsmuster sind durch hexagonal angeordnete Maxima dominiert. Auch die drei Maxima bei $\Theta \approx 20^\circ$ und $\Phi = 30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ sowie die drei Maxima bei $\Theta \approx 35^\circ$ und $\Phi = 90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ sind in beiden Mustern zu erkennen. Die beiden Beugungsmuster unterscheiden sich allerdings in der maximalen Anisotropie. Experimentell wird eine Anisotropie von $A = 12\%$ und bei der Simulation eine Anisotropie von $A = 39\%$ gefunden. Die höhere Anisotropie von 39% der simulierten Muster kann durch die in den Rechnungen angenommene perfekte periodische Struktur erklärt werden, während die experimentellen Muster durch den Film des ungeordneten Siliziumoxids verwaschen werden [130].

Abbildung 3.21 zeigt die Beugungsmuster und die Modellstruktur für das Si^{2+} . Das Si^{2+} befindet sich nach dem Modell von Luh et al. nur in der unteren Lage einer Doppellage. Für Si^{2+} wird eine ähnliche Näherung wie für das Si^{1+} verwendet. Auch hier

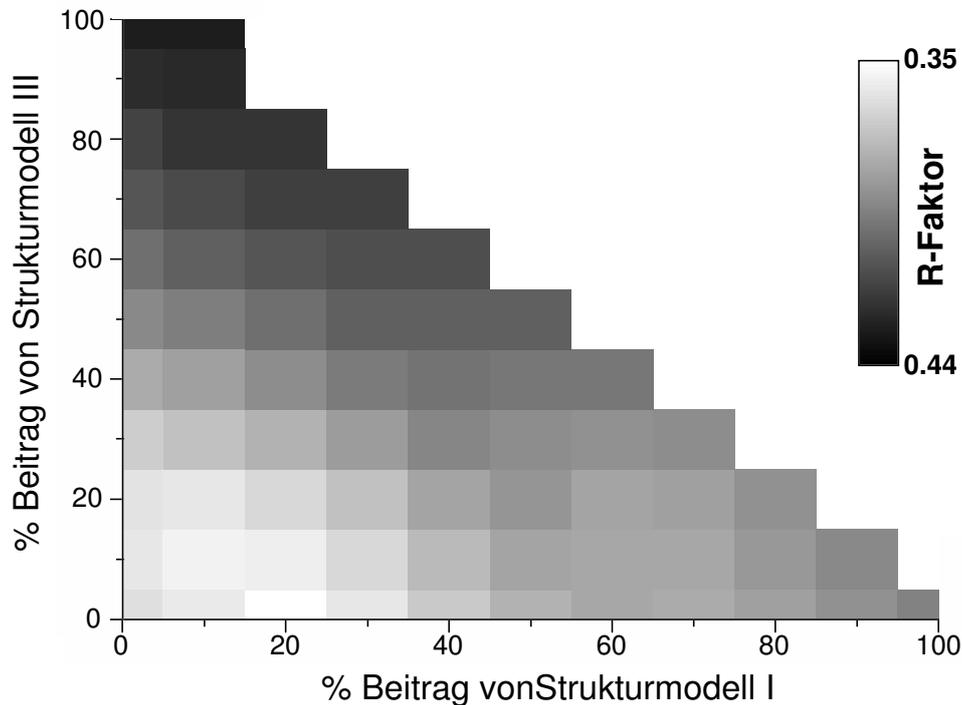


Abbildung 3.20: R-Faktor in Abhängigkeit vom Mischverhältnis der drei verschiedenen Si¹⁺ Strukturmodelle.

wird der Modellcluster in zwei Cluster aufgeteilt (Abb. 3.21 b), deren Beugungsmuster überlagert werden. Der niedrigste R-Faktor von $R_{MP}=0,49$ wird für $d_{1Si} = 2,67 \text{ \AA}$, $h_1 = 2,54 \text{ \AA}$, $d_{2SiO} = 3,30 \text{ \AA}$ und $h_2 = 2,21 \text{ \AA}$ erreicht. Dieser R-Faktor ist deutlich größer als der niedrigste R-Faktor (0,35), der für das Si¹⁺ ermittelt wurde. Hierfür kann es zwei mögliche Erklärungen geben. Zum einen zeigt die Si²⁺-Polarwinkelabhängigkeit der Intensität (Abb. 3.16) eine deutliche Abweichung von der vom Modell vorausgesagten Kurve, was zusätzliche, bisher nicht betrachtete, Si²⁺-Positionen in der Grenzschicht oder im SiO₂ erwarten läßt. Zum anderen werden durch die zuvor erwähnte Näherung Vielfachstreuwege, die Streueignisse als Kombinationen entlang von Si-Si und Si-O Bindungen enthalten, nicht berücksichtigt, da die einzelnen Cluster nur aus Si-Si oder Si-O bestehen. Trotz dieser Unterschiede zwischen Experiment und Simulation zeigt das simulierte Si²⁺-Beugungsmuster alle Hauptmerkmale des experimentellen Musters (Abb. 3.21 a). Die

3 Ergebnisse

Maxima bei $\Phi = 90^\circ$, $\Theta \approx 40^\circ$ und $\Theta \approx 60^\circ$, die beiden Maxima bei $\Theta \approx 50^\circ$ an beiden Seiten der $\Phi = 30^\circ$ Azimutrichtung, das Maximum bei $\Phi = 30^\circ$ und $\Theta \approx 20^\circ$ und alle Maxima an symmetrieäquivalenten Positionen sind in beiden Beugungsmustern zu finden.

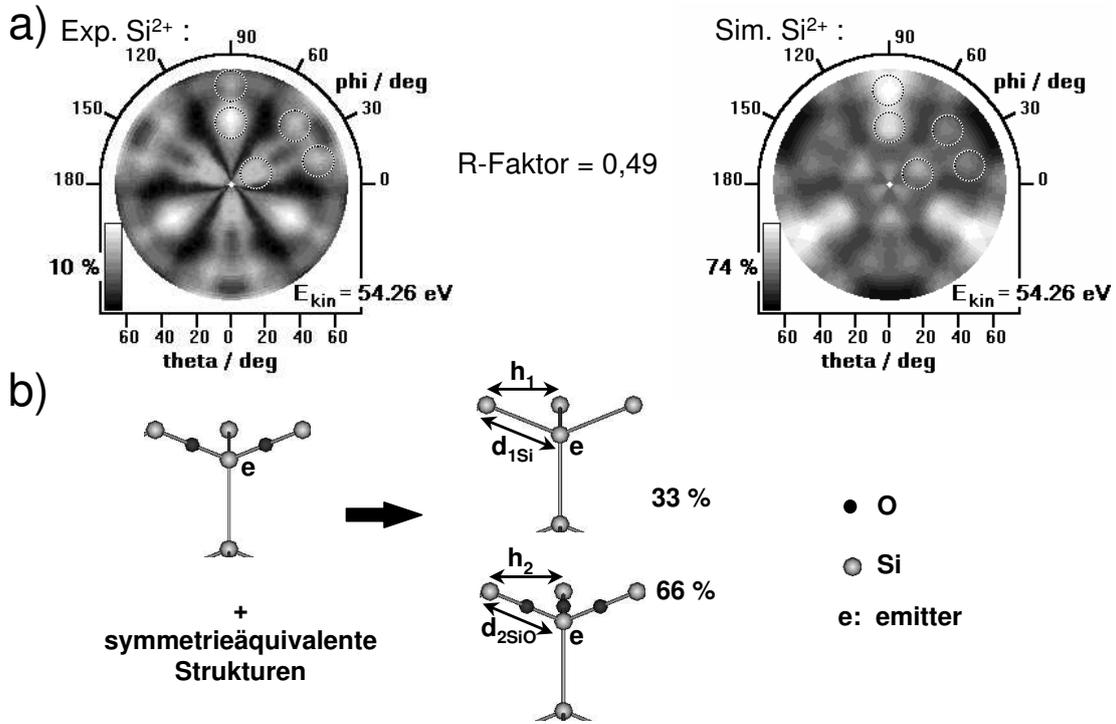


Abbildung 3.21: Simuliertes Si 2p-Beugungsmuster für Si^{2+} und die Modellcluster, die zur Simulation benutzt wurden.

In Abbildung 3.22 sind die Si^{3+} -Beugungsmuster (Experiment und Simulation) und die Modellcluster, die in der Rechnung benutzt wurden, dargestellt. Die Situation ist ähnlich zu der im Si^{1+} -Fall. Es gibt zwei mögliche Si^{3+} -Positionen (obere und untere Lage einer Doppellage). Betrachtet man zunächst nur das Si^{3+} in der unteren Lage, so kann auch hier wie im Falle des Si^{1+} eine Unterscheidung zwischen geordnetem (Abb. 3.22 b I) und ungeordnetem SiO_2 (Abb. 3.22 b II) über dem Emitter gemacht werden. Die beste Übereinstimmung mit einem R-Faktor von $R_{MP} = 0,369$ mit dem Experiment wird für 80% geordnetes und 20% ungeordnetes SiO_2 im Modell erreicht. Die strukturellen Parameter sind $v = 2,35 \text{ \AA}$ (Wert im Si-Kristall) für ungeordnetes SiO_2 und $d_{2\text{SiO}} = 3,40$

Å (3,30 Å; SiO₂-Volumenabstand) und $h_2 = 2,21$ Å (Wert im Si-Kristall) für geordnetes SiO₂. Im Gegensatz zum Si¹⁺ führt die Hinzunahme der dritten Modellstruktur (Abb. 3.22 b III) für Si³⁺ im oberen Teil einer Doppellage zu einer Reduzierung des R-Faktors (0,369 → 0,355). Das Beugungsmuster mit dem geringsten R-Faktor zum Experiment wird erhalten, wenn 64% des Beugungsmusters aus Cluster I, 16% des Musters aus Cluster II und 20% des Musters aus Cluster III beitragen (Abb. 3.22 a). Die strukturellen Parameter für Si³⁺ in der oberen Lage sind dafür $d_{2SiO} = 3,30$ Å (SiO₂ Abstand), $h_2 = 2,21$ Å, $h_1 = 2,21$ Å und $d_{1Si} = 2,35$ Å (Werte im Si-Kristall). Das experimentelle und das simulierte Beugungsmuster zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung in allen Hauptmerkmalen. Das ausgedehnte Maximum, bestehend aus zwei Einzelmaxima, in $\Phi = 90^\circ$ Richtung und das Maximum bei $\Theta = 40^\circ$ und $\Phi = 30^\circ$ sind in beiden Mustern zu finden.

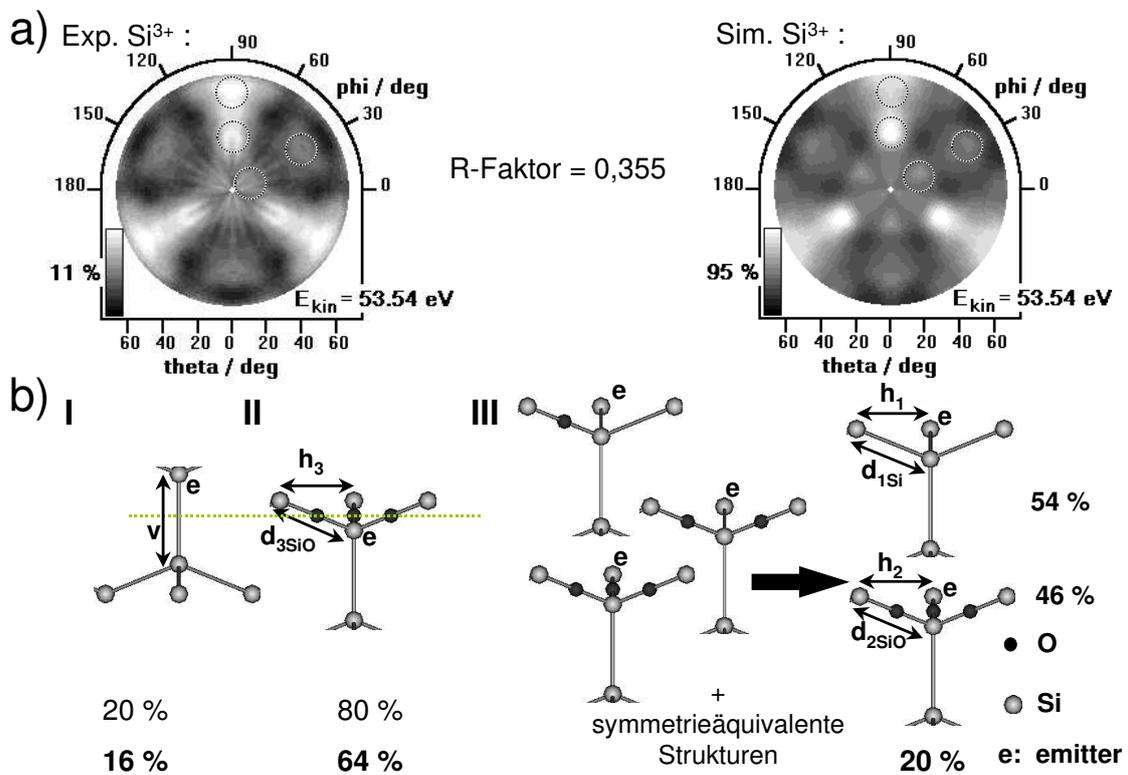


Abbildung 3.22: Simuliertes Si 2p-Beugungsmuster für Si³⁺ und die Modellcluster, die zur Simulation benutzt wurden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die verschiedenen Oxidationsstufen des Si 2p-

Signals deutlich unterschiedliche Beugungsmuster zeigen, die auf eine unterschiedliche lokale Umgebung hinweisen. Die experimentellen Beugungsmuster wurden mit simulierten Mustern aus Vielfachstreurechnungen verglichen. Die in den Simulationen benutzten Cluster wurden von einem einfachen statistischen Modell für die Verteilung der Zwischenoxidationsstufen in der Grenzschicht abgeleitet. Alle Hauptmerkmale der experimentellen Beugungsmuster werden im Rahmen des einfachen Modells in den Simulationen sehr gut wiedergegeben. Die lokale Umgebungsstruktur der Oxidationsstufen des Siliziums wurden in einer R-Faktor-Analyse ermittelt. Die Bindungslänge für Si-O-Si in der Grenzschicht beträgt in nahezu allen Fällen $3,30 \text{ \AA}$ (SiO_2 Wert), der horizontale Abstand vom Emitter beträgt $2,21 \text{ \AA}$ (Si Wert). Das SiO_2 in der Grenzschicht ist damit horizontal komprimiert.

3.2.2 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

Die $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzschicht ist aus technologischer Sicht sehr wichtig, da sie bei den meisten Halbleiterbauelementen eingesetzt wird. Bei dieser Oberflächenorientierung zeigen die Photoemissionsmessungen [121], daß auch hier Zwischenoxidationsstufen vorhanden sind. Theoretische Betrachtungen liefern unterschiedliche Grenzschichtstrukturen. Einige Arbeiten schlagen einen allmählichen, stufenweisen Übergang [131] über einen Bereich von etwa 20 \AA vor, in dem alle Zwischenoxidationsstufen des Si verteilt sind. Andere Arbeiten diskutieren sehr dünne Grenzschichtstrukturen von etwa 4 \AA Dicke mit unterschiedlicher Verteilung der Siliziumoxidationsstufen in der Grenzschicht [132]. Abbildung 3.23 zeigt typische Photoemissionsspektren von zwei thermisch oxidierten Si(100)-Oberflächen, nachdem der Sekundärelektronenuntergrund abgezogen wurde. Die Linienform besteht aus sieben Komponenten, die den Elektronensignalen von Si^0 ($B+\alpha+\beta$), Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} und Si^{4+} zugeordnet werden können. Neben den vom Si(111) bekannten Komponenten sind zwei zusätzliche Komponenten (α , β) nötig, um eine ausreichend gute Anpassung an die experimentellen Daten zu erzielen. Von diesen beiden Komponenten wird angenommen, daß sie in der Grenzschicht befindlichen Silizium ohne Si-O Bindung zuzuordnen sind [133]. Die Tabelle 3.6 zeigt die gefundenen Anpassungsparameter, die in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen sind [133]. Lediglich die Position der Si^β Komponente weicht von der von Oh et al. [133] gefundenen Position (+0,2 eV) ab. Die Position von Si^β wurde aber für alle drei hier untersuchten Schichten bei 0,34 eV gefunden.

Zur Klärung der Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht haben Oh et

3.2 Photoelektronenbeugung an der SiO₂/Si-Grenzschicht

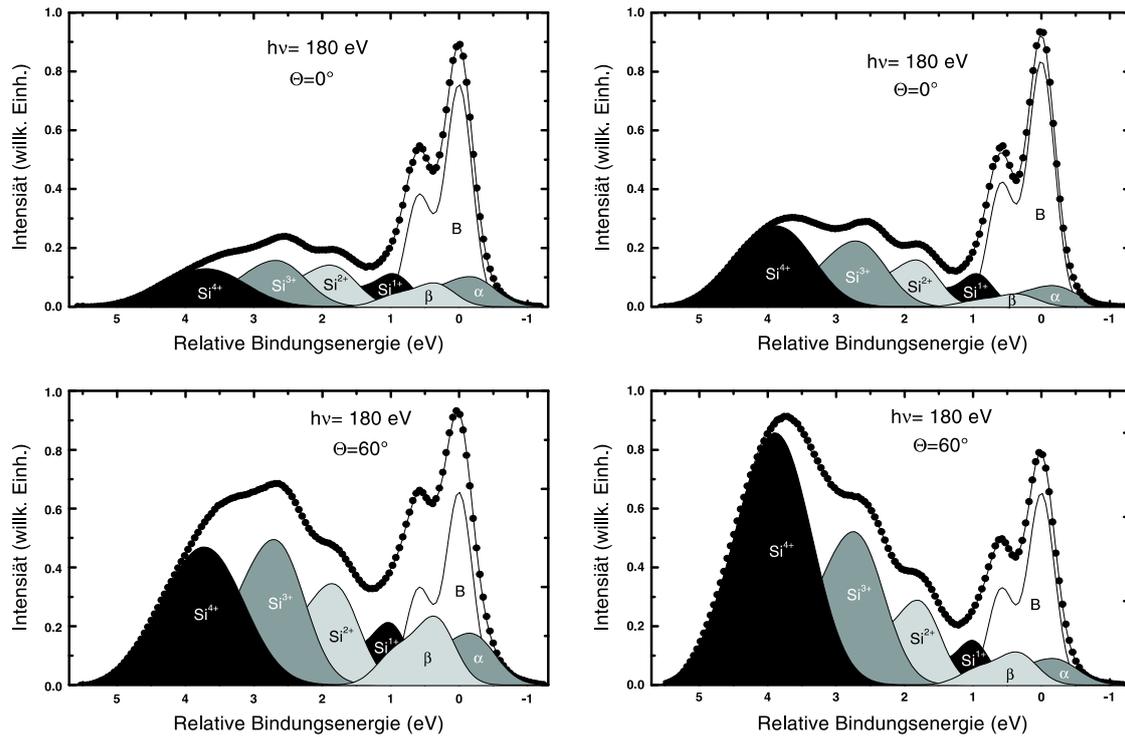


Abbildung 3.23: Dargestellt sind Si 2p-Photoemissionsspektren für zwei unterschiedlich dicke SiO₂/Si(100) Schicht bei zwei verschiedenen Emissionswinkeln. Die Kreise sind die Datenpunkte und die Kurven sind die angepaßten Funktion und ihre Zerlegung in die Komponenten

al. [133] die Polarwinkelabhängigkeit der Si^{x+} bestimmt. Im Unterschied zu der Untersuchung von Luh et al. [129] bei der (111)-Oberfläche haben Oh et al. kein statistisches Modell für die Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht angenommen. Sie fanden eine sehr ähnliche Polarwinkelabhängigkeit für die Si¹⁺- und die Si²⁺-Komponenten. Für die Si³⁺-Komponente wurde ein unterschiedliches Verhalten zu den zuvor genannten Komponenten gefunden. Insbesondere bei den hohen Polarwinkeln steigt die Intensität der Si³⁺-Komponente deutlich stärker an als die der Si¹⁺- und der Si²⁺-Komponente. Erklärt wurde dieses Verhalten durch ein Modell mit einem stufenweisen Übergang von Silizium nach Siliziumoxid. Die Grenzschicht besteht dabei aus drei Lagen, wobei die unterste Lage nur aus Si¹⁺ und Si²⁺ besteht, während Si³⁺ in den beiden Lagen darüber verteilt ist. Die Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen in den unterschiedlichen Lagen wurden durch Anpassung an die experimentellen Daten gefunden.

Oxidationsstufe	Verschiebung	Gaußbreite
Si ⁰		0,38 eV
Si ^α	-0,22 eV	0,65 eV
Si ^β	0,34 eV	0,56 eV
Si ¹⁺	0,95 eV	0,47 eV
Si ²⁺	1,78 eV	0,60 eV
Si ³⁺	2,60 eV	0,76 eV
Si ⁴⁺	3,72 eV	0,93 eV

Tabelle 3.6: Parameter für Si 2p-Spektren der oxidierten Si(100)-Oberfläche ($h\nu = 180$ eV, Spin-Bahn-Aufspaltung = 0,602 eV)

In dieser Arbeit soll nun ein Modell vorgestellt werden, welches die Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht aus statistischen Überlegungen ableitet. Freie Bindungen und Sauerstoff-Sauerstoff Bindungen werden dabei nicht berücksichtigt. In diesem Modell besteht die Grenzschicht ebenfalls aus drei Lagen (siehe Abbildung 3.24), wobei die obere Lage die Bindung an das SiO₂ und die untere Lage die Bindung an den Siliziumkristall bildet. Dieses schränkt die Bindungsmöglichkeiten für die Siliziumatome in den beiden Lagen ein. Jede Bindung nach oben für Silizium in der oberen Lage muß dann eine Bindung an Sauerstoff sein und jede Bindung nach unten für Silizium in der unteren Lage muß dann eine Bindung an Silizium sein. Für ein Siliziumatom in der mittleren Lage sind alle Kombinationen von Silizium- und Sauerstoffbindungen möglich. In Abbildung 3.24 sind die Wahrscheinlichkeiten für alle möglichen Bindungskonfigurationen in den drei Lagen angegeben. Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten werden wie im Fall des statistischen Modells von Luh et al. die Anzahl der symmetrieäquivalenten Strukturen gezählt. Ferner geht in die Wahrscheinlichkeit ein Faktor zwei ein [129], wenn eine Bindung zum Sauerstoff vorliegt. Die Gesamtsumme aller möglichen Strukturen entspricht einer Wahrscheinlichkeit von Eins und wird als Normierungsfaktor (z.B. für die mittlere Lage $\frac{1}{81}$) benutzt. Da sich die Anzahl der Siliziumatome pro Lage vom kristallinen Silizium zum Siliziumoxid halbiert ($n_{Si} = 6,8 \cdot 10^{14} \frac{1}{cm^2} \rightarrow n_{SiO_2} = 3,4 \cdot 10^{14} \frac{1}{cm^2}$), soll es in dem Modell auch erlaubt sein, daß sich die Anzahl der Atome pro Lage um den Faktor R_x ändert, wobei $x=1,2,3$ die Lage in der Grenzschicht angibt. Mit einem einfachen Dämpfungsschema (siehe Kapitel 1.1.3) lassen sich damit für die SiO₂/Si(100) Grenzschicht die Polarwinkel-

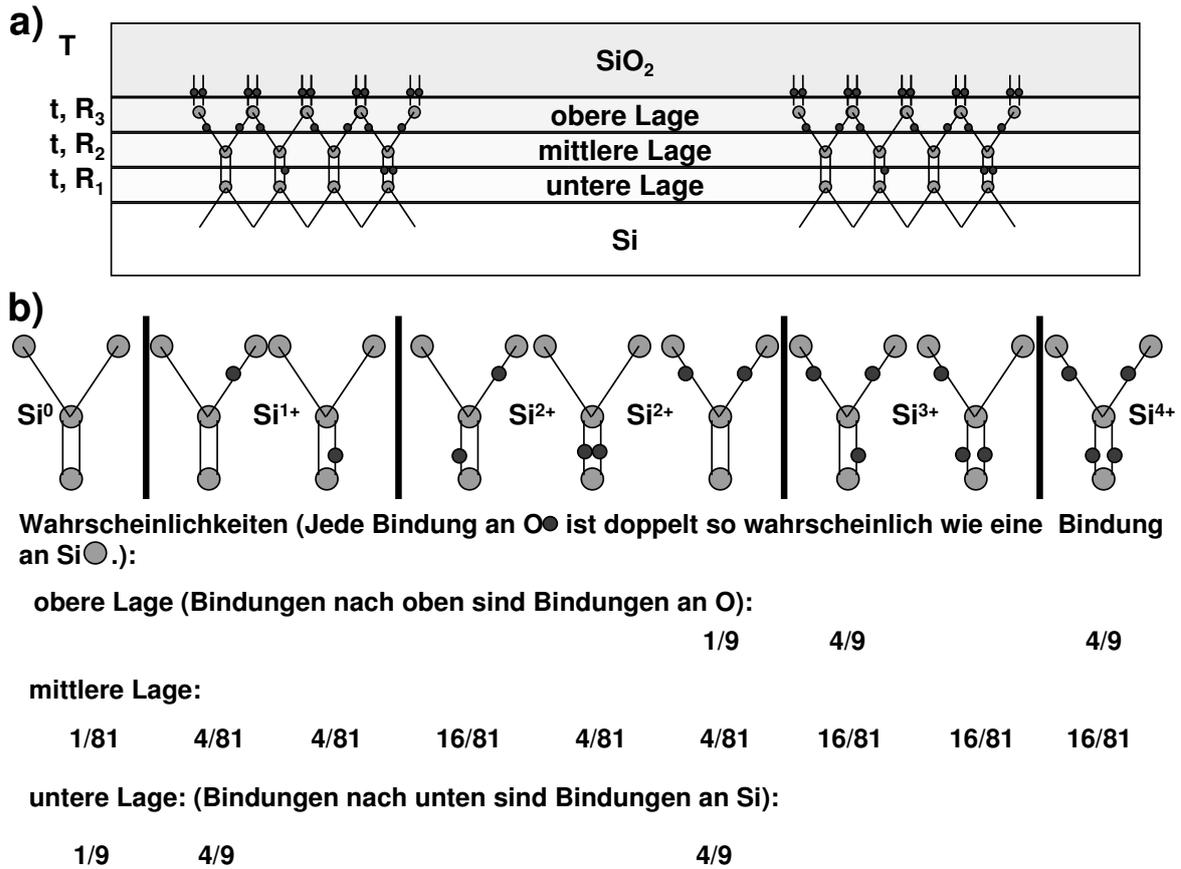


Abbildung 3.24: a) Schematische Darstellung des Dreilagen-Grenzschichtmodells

b) Alle lokalen Bindungskonfigurationen und deren Wahrscheinlichkeit für ein Si-Atom in der Grenzschicht

abhängigkeiten der Photoelektronenintensität für die verschiedenen Oxidationsstufen des Siliziums ableiten:

$$\begin{aligned}
 I^0 &= n_{Si} \left[D^3 + \left(\frac{1}{9} R_1 D + \frac{1}{81} R_2 \right) D(1-D) \right] \exp\left(\frac{-T}{\lambda \cos \theta}\right) \\
 I^{1+} &= n_{Si} \left[\left(\frac{4}{9} R_1 D + \frac{8}{81} R_2 \right) D(1-D) \right] \exp\left(\frac{-T}{\lambda \cos \theta}\right) \\
 I^{2+} &= n_{Si} \left[\left(\frac{4}{9} R_1 D^2 + \frac{24}{81} R_2 D + \frac{1}{9} R_3 \right) (1-D) \right] \exp\left(\frac{-T}{\lambda \cos \theta}\right) \\
 I^{3+} &= n_{Si} \left[\left(\frac{32}{81} R_2 D + \frac{4}{9} R_3 \right) (1-D) \right] \exp\left(\frac{-T}{\lambda \cos \theta}\right) \\
 I^{4+} &= n_{Si} \left[\left(\frac{16}{81} R_2 D + \frac{4}{9} R_3 \right) (1-D) \right] \exp\left(\frac{-T}{\lambda \cos \theta}\right) + n_{SiO_2} \left(1 - \exp\left(\frac{-T}{\lambda \cos \theta}\right) \right)
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

3 Ergebnisse

dabei gilt:

$$D = \exp\left(\frac{-t}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (3.4)$$

Der Winkel θ ist der Innenwinkel, der in den Beobachtungswinkel Θ durch Brechung am inneren Potential V_0 übergeht. Die mittlere freie Weglänge ist mit $\lambda = 4,2 \text{ \AA}$ wiederum für Si über die TPP-Formel bestimmt. Der Lagenabstand im Si(100)-Kristall beträgt $t = 1,3575 \text{ \AA}$.

Dieses Modell wurde zunächst auf die Polarwinkelabhängigkeiten der Oxidationsstufen jener Probe mit dem größten Anteil an SiO_2 aller hier untersuchten Proben angewandt. Diese Schicht A wurde bei einer Probentemperatur von circa 650°C durch Begasung bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ für 10 Minuten (3000 L) erzeugt. Abbildung 3.25 zeigt die Verhältnisse der Intensitäten der Oxidationsstufen I_{x+}/I_0 als Funktion des Polarwinkels Θ , wobei die Anteile für I_α und I_β dem I_0 -Signal zugeordnet wurden. Das Modell beschreibt die experimentellen Kurven sehr gut, sogar für sehr große Winkel ($>70^\circ$) findet man noch eine perfekte Übereinstimmung. Als Anpassungsparameter erhält man ein inneres Potential V_0 von 20 eV. Für die SiO_2 -Schichtdicke erhält man $T = 1,36 \pm 0,05 \text{ \AA}$, was einer Monolage SiO_2 entspricht. Für die Faktoren R_x ergibt die Anpassung $R_1 = 0,77 \pm 0,05$, $R_2 = 0,45 \pm 0,08$ und $R_3 = 0,93 \pm 0,05$. Die Abnahme der Siliziumdichte in der zweiten Grenzschichtlage auf etwa die Hälfte der Dichte im Siliziumkristall läßt sich durch eine durch Sauerstoffbrückenbindung gebildete Grenzschichtstruktur erklären. Diese Struktur wurde auch in neueren theoretischen Untersuchung von Tu und Tersoff [134] gefunden. Auf diese Grenzschichtstruktur wird später genauer eingegangen.

Zunächst soll das Modell auch auf die beiden dünneren SiO_2 -Schichten angewandt werden. Die zweite Schicht B wurde mit einer Probentemperatur von 530°C bei $p_{\text{O}_2} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ für 10 Minuten (72 L) präpariert. Die ersten Anpassungsversuche zeigten, daß auf die erste vollständige SiO_2 -Lage verzichtet werden muß. Dies ist plausibel, da die zuvor betrachtete dickere Schicht genau eine vollständige SiO_2 -Lage besitzt. Die Anpassung wurde also nur für die Grenzschichtlagen durchgeführt. Als Ergebnis ergeben sich die in Abbildung 3.26 dargestellten Kurven. Die Anpassungsparameter sind $R_1 = 0,75 \pm$

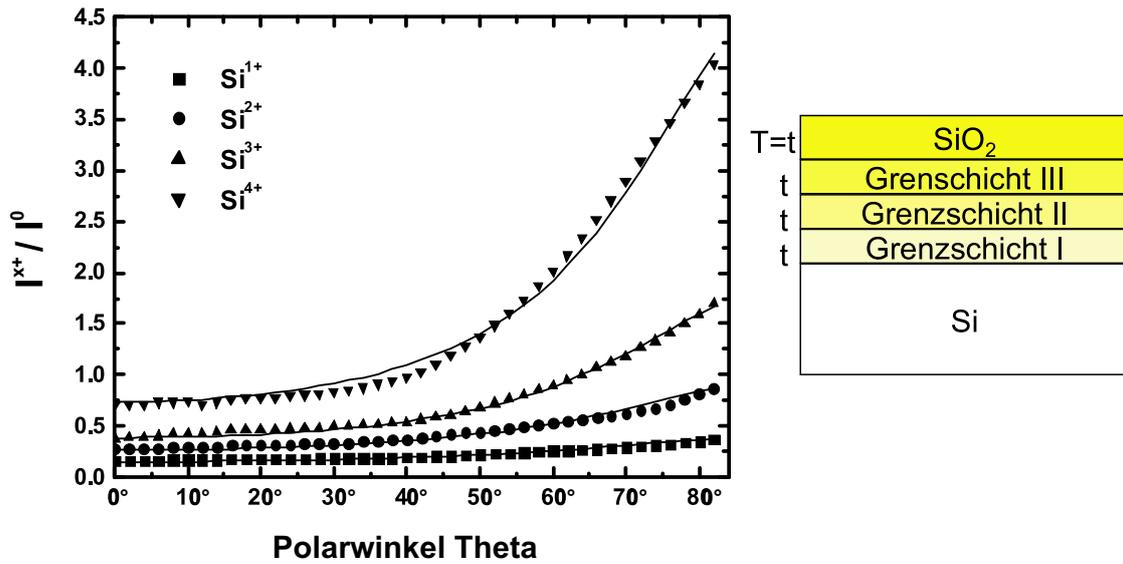


Abbildung 3.25: Intensitätsverhältnisse zwischen Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} und Si^{4+} Komponenten und der Volumenkomponente Si^0 als Funktion des Polarwinkels. Die Symbole repräsentieren die experimentellen Daten und die Kurven sind die Anpassungen an die Daten:

Schicht A ($T_{\text{Probe}} = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, 10 min)

0,03, $R_2 = 0,68 \pm 0,04$ und $R_3 = 0,89 \pm 0,02$. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und der aus dem Modell bestimmten Kurven ist nicht mehr so gut wie im Falle der zuvor diskutierten dickeren Schicht, speziell beim Si^{2+} -Signal für Winkel über 65° gibt es eine offensichtliche Abweichung zwischen Experiment und Modell. Die Beschreibung der Intensitätsabhängigkeiten durch das Modell ist erfolgreich, obwohl ein vollständiger SiO₂-Film über der Grenzschicht angenommen wird. Dieses ist Rahmen des Modells notwendig, um alle Bindungen nach oben von Silizium in der obersten Grenzschichtlage mit Sauerstoff zu belegen.

Bei der dünnsten hier präparierten Schicht ist die Übereinstimmung mit dem Modell nicht mehr so gut. Diese Schicht C wurde bei Raumtemperatur der Probe und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1,7 \cdot 10^{-8}$ mbar für 20 Minuten (20,4 L) präpariert. Es lassen sich keine Parameter finden, die alle Kurven richtig beschreiben. Abbildung 3.27 zeigt die experimentellen Daten. Die durchgezogenen Linien beschreiben wieder die Intensitätsverhältnisse aus dem Modell. Hierzu wurden die Parameter der Schicht B für die

3 Ergebnisse

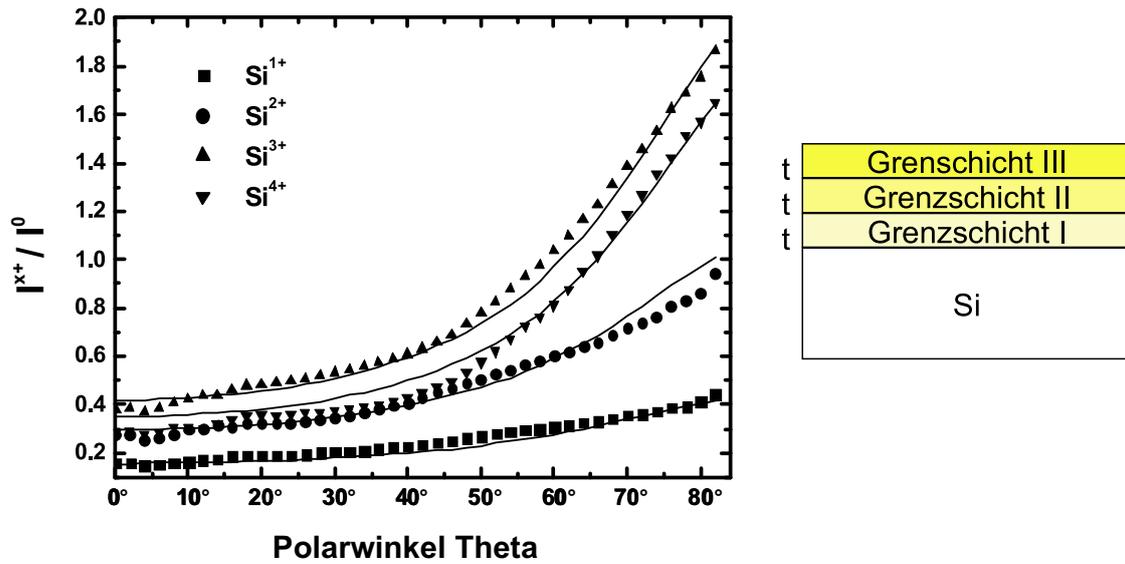


Abbildung 3.26: Intensitätsverhältnisse $\text{Si}^{x+}/\text{Si}^0$ als Funktion des Polarwinkels.
 Schicht B ($T_{\text{Probe}} = 530 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, 10 min)

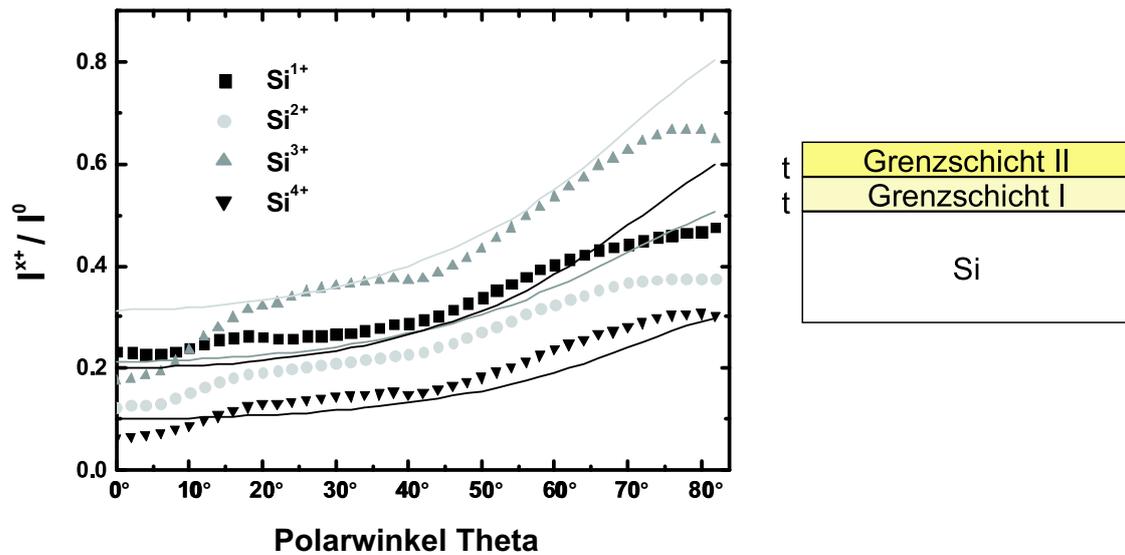


Abbildung 3.27: Intensitätsverhältnisse $\text{Si}^{x+}/\text{Si}^0$ als Funktion des Polarwinkels.
 Schicht C ($T_{\text{Probe}} = \text{RT}$, $p_{\text{O}_2} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, 20 min)

beiden unteren Grenzschichtlagen übernommen, auf die oberste Grenzschichtlage wurde verzichtet. Die Intensitätsverhältnisse des Modells beschreiben die experimentellen Daten

von Si¹⁺ und Si⁴⁺ gut (schwarze Linien). Die Anteile der Si²⁺ und Si³⁺ Siliziumzustände (helle Linien) scheinen dagegen vertauscht zu sein. Das Modell gibt die Wahrscheinlichkeiten für diese beginnende Oxidation nicht richtig wieder. Es handelt sich um etwa zwei Lagen, in denen die Oxidationsstufen zu finden sind.

Die Abbildung 3.28 zeigt die experimentellen Beugungsmuster der verschiedenen Oxidationsstufen für die drei betrachteten Schichten. Das Beugungsmuster des Volumensignals Si⁰ ändert sich bei den drei Schichten nicht wesentlich und zeigt die gleiche Struktur wie bei den (2x1)-Oberflächen (Abb. 3.5 und 3.11). Die Zwischenoxidationsstufen Si¹⁺, Si²⁺ und Si³⁺ zeigen sehr ähnliche Beugungsmuster. Die Beugungsmuster bestehen dabei aus ausgedehnten Maxima in $\Phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ -Richtung. Die Form dieser Maxima ist dabei charakteristisch für die jeweilige Oxidationsstufe. An der Veränderung des Si³⁺-Beugungsmuster in Abhängigkeit von der Schichtdicke läßt sich ablesen, daß das Maximum aus mehreren Maxima besteht. Bei Zunahme der Schichtdicke verschmelzen die Maxima miteinander. Die Si⁴⁺ Beugungsmuster zeigen eine deutlich andere Struktur als die Beugungsmuster der übrigen Oxidationsstufen. Die Hauptmaxima liegen für die beiden dickeren Schichten (B, C) in den Azimutrichtungen $\Phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$. Die „körnige“ Feinstruktur des Si³⁺ und des Si⁴⁺-Beugungsmusters für die Schicht C ist aufgrund der geringen Anisotropie ($\approx 1\%$) und des Rauschens durch die statistischen Fluktuationen der Meßdaten ein Artefakt der Multipolfilterung ($l_{max}=30$). Für die Si(100)-Oberfläche zeigt die Anisotropie des Si⁴⁺-Zustandes für alle präparierten Schichten Werte $\leq 3\%$. Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt die Anisotropie der Si⁰-Beugungsmuster ab, während die der Zwischenoxidationsstufen zumindest konstant bleibt (Si¹⁺) oder deutlich zunimmt (Si²⁺, Si³⁺). Dieses ist ein Indiz dafür, daß sich eine lokal geordnete Grenzschichtstruktur eher bei den dickeren als bei den dünneren Schichten finden läßt.

Das weitere Vorgehen kann aufgrund der sehr ähnlichen, mit wenig Feinstruktur ausgestatteten Beugungsmuster für Si¹⁺, Si²⁺ und Si³⁺ nicht das gleiche sein wie im Falle der SiO₂/Si(111)-Grenzschicht. Eine R-Faktor-Analyse bei diesen Beugungsmustern verspricht keinen großen Erfolg, da die gleichen Probleme wie im Falle des S-Signals bei der reinen Oberfläche zu erwarten sind. Dort war ein Hauptproblem, daß R-Faktor Analyse eine Vielzahl von Strukturen mit sehr niedrigen R-Faktoren liefert und nicht eindeutig konvergiert.

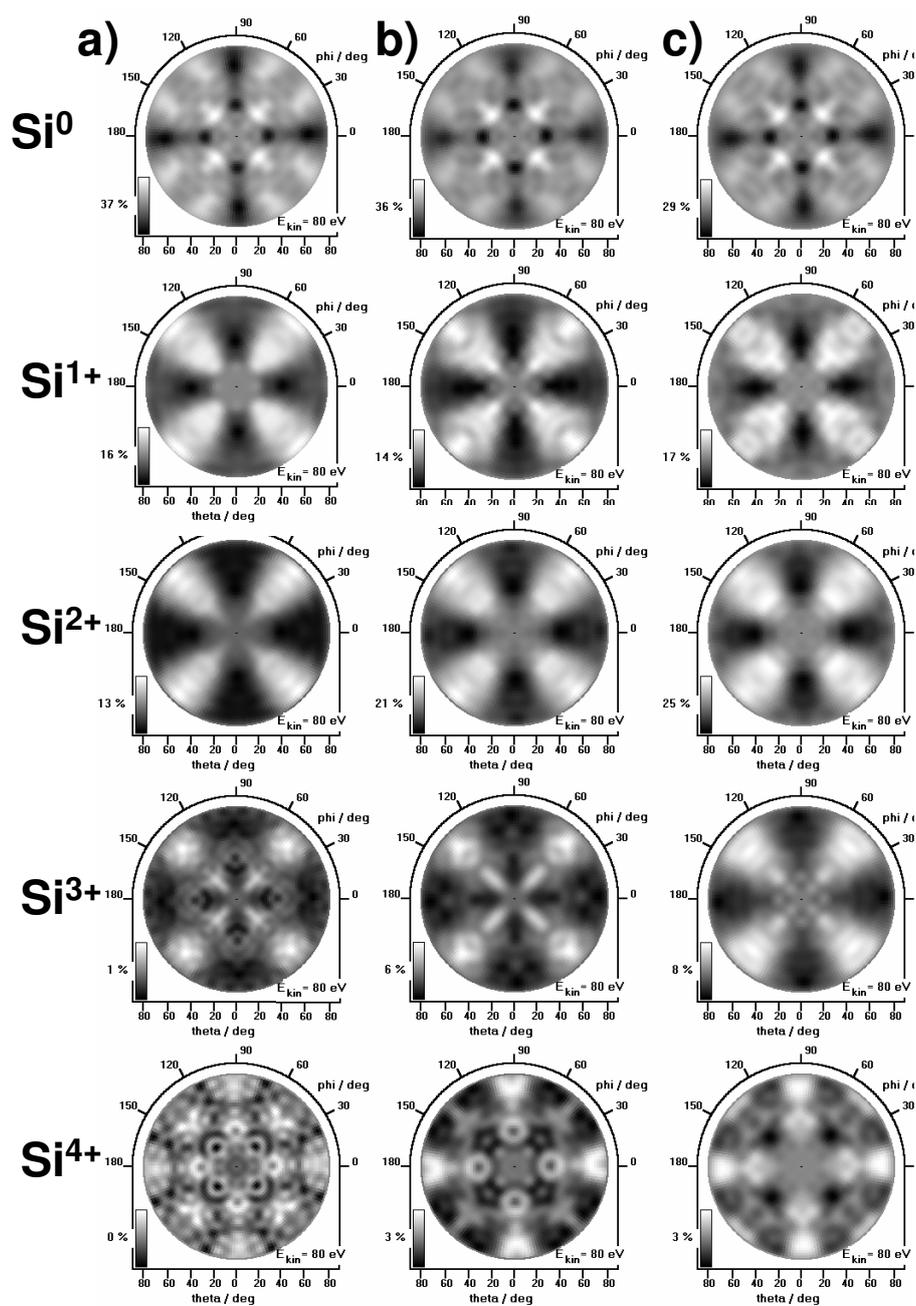


Abbildung 3.28: Experimentelle Si 2p-Photoelektronenbeugungsmuster der Oxidationsstufen Si^{x+} für die drei verschieden präparierten Oxidschichten: a) Schicht C, b) Schicht B, c) Schicht A

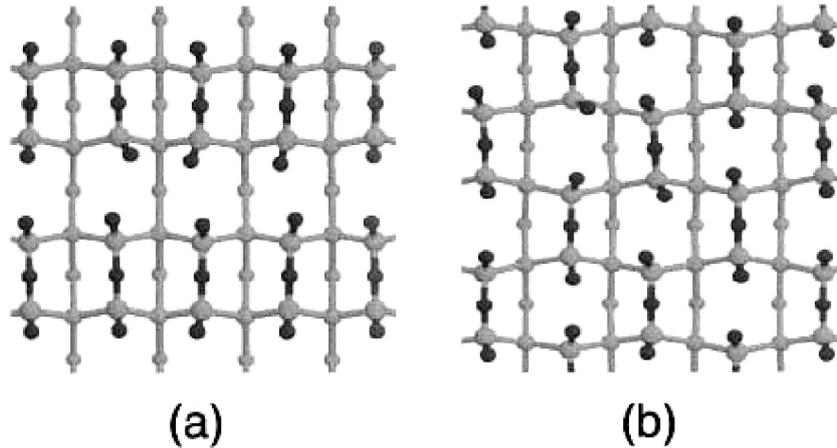


Abbildung 3.29: Gezeigt ist die Aufsicht auf die durch Sauerstoffbrücken gebildete Si-SiO₂ Grenzschicht. Die letzten drei Si-Lagen werden in grau dargestellt, wobei Atome, die weiter entfernt von der Grenzschicht sind, kleiner dargestellt sind. Die erste Sauerstofflage ist dunkler dargestellt. a) (2x1)-Symmetrie b) (2x2)-Symmetrie [134]

Um nun das weitere Vorgehen festzulegen, muß zunächst einmal geklärt werden, welche Grenzschichtstruktur zu erwarten ist. Ein strukturelles Element wird durch die verschiedenen Strukturmodelle für die Si-SiO₂-Grenzschicht immer wieder vorgeschlagen [131, 134–137]. Dabei handelt es sich um eine Sauerstoffbrücke zwischen jedem Siliziumatompaar, das den Siliziumkristall begrenzt (siehe Abb. 3.29 und 3.30). Diese Sauerstoffbrücke nimmt die Hälfte der Bindungen von der Siliziumseite auf und korrigiert das Mißverhältnis zwischen den Bindungsdichten beider Materialien. Dies erklärt auch das Verhalten der Siliziumdichten bei der Anpassung an die Polarwinkelabhängigkeiten der Si^{x+}-Intensitäten. Die Sauerstoffbrücken befinden sich dann mehrheitlich in der untersten Grenzschichtlage, was zur Folge hat, daß die zweite Lage nur halb so viele Si-Atome besitzt, während die dritte Lage wieder mehr Si-Atome beinhaltet, da das Si in der zweiten Lage zwei freie Bindungen besitzt ($R_1 = 0,77 \pm 0,05$, $R_2 = 0,45 \pm 0,08$ und $R_3 = 0,93 \pm 0,05$). Innerhalb des statistischen Modells können die Sauerstoffbrücken aufgrund der Si^{x+}-Verteilung durchaus auch erst in der mittleren und auch in der oberen Grenzschichtlage gefunden werden, da es in allen Lagen Anteile von Si²⁺ und in den beiden unteren Lagen auch Anteile von Si⁰ gibt. Dabei ist die Bildung einer idealen Grenzschicht nur zwischen

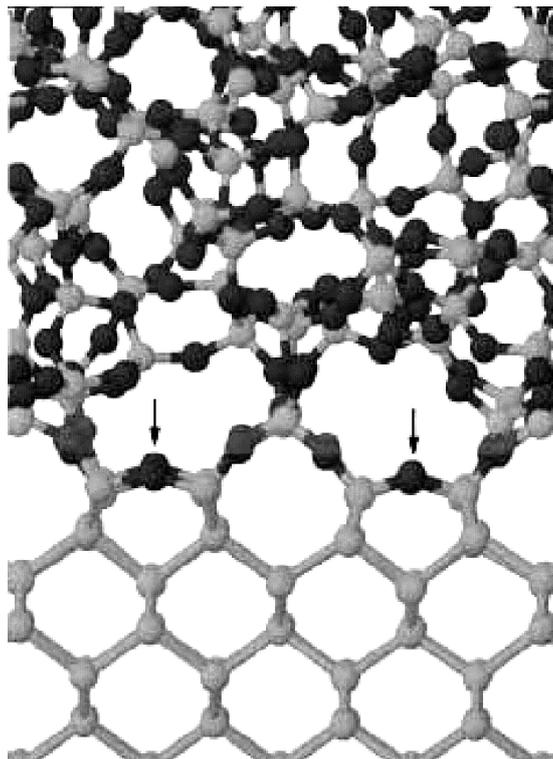


Abbildung 3.30: Seitenansicht der von Tu und Tersoff [134] gefunden Grenzschichtstruktur für die Si(100)-Oberfläche. Die Si und O Atome werden durch hellgraue beziehungsweise dunkelgraue Kugeln dargestellt. Die Pfeile zeigen auf O Atome die Brücken in der Grenzschicht bilden

den beiden unteren Lagen zu erwarten, da dort der Einfluß der geordneten Siliziumkristallstruktur am größten ist. Eine Schwäche des einfachen statistischen Modells für die Verteilung der Oxidationsstufen und deren Intensitätsabhängigkeiten vom Polarwinkel ist, daß der Einfluß von strukturellen Veränderungen auf die mittlere freie Weglänge und die Wahrscheinlichkeit eines Si^{x+} -Atoms nicht berücksichtigt wird.

Abbildung 3.30 zeigt die Seitenansicht der Grenzschichtstruktur, wie sie durch Simulationen von Tu und Tersoff [134] gefunden wurde. Dabei wird das Si-SiO₂ System als ein kontinuierliches Netzwerk von Bindungen zwischen den Atomen modelliert. Das thermodynamische Ensemble der Netzwerktopologien wird durch probieren nach der Monte-Carlo-Methode untersucht. Dabei wird die Energie minimiert. Als Ergebnis ergibt sich die in den Abbildungen 3.29 und 3.30 dargestellte kanonische Struktur mit Sauerstoffbrücken

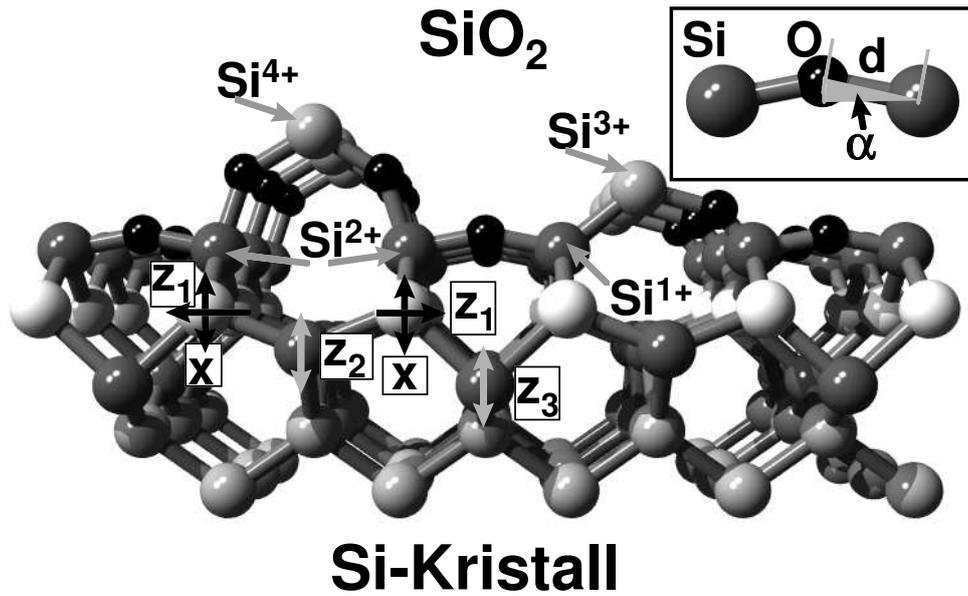


Abbildung 3.31: Seitenansicht des Grenzschichtstrukturmodells, das hier zur Beugungsmusterberechnung benutzt wird. Zu sehen sind die beiden möglichen Übergänge aus der dritten in die zweite Grenzschichtlage, wobei im ersten Fall nur Si^{2+} beteiligt ist, während im anderen Fall auch Si^{1+} vorhanden ist. Ferner sind die Parameter dargestellt, die in einer R-Faktor-Analyse für das Si^{4+} - und Si^{2+} -Beugungsmuster variiert werden (d , α , x , z_i).

in der Grenzschicht und amorphem SiO_2 darüber. Die Verbindung zwischen Si und SiO_2 erfolgt dabei über eine einzige Lage Si^{2+} . Die realen Grenzschichten besitzen dagegen auch einfach und dreifach oxidiertes Si. Diese werden durch Austauschen von Si-Si durch Si-O-Si Bindungen (oder umgekehrt) eingeführt, ohne dabei die zugrunde liegende Netzwerktopologie zu ändern. Dabei zeigt sich [134], daß die kanonische Struktur, die nur aus Si^{2+} in der Grenzschicht besteht, der Grundzustand ist.

Dieses Modell ist der Ausgangspunkt für die folgenden Simulationsrechnungen. Das deutlich von den anderen Oxidationsstufen abweichende Si^{4+} -Beugungsmuster gibt bei den folgenden Überlegungen den entscheidenden Hinweis. In dem Modell der Sauerstoffbrückenbindung besitzen die Si^{4+} -Atome in der zweiten Grenzschichtlage auch eine abweichende lokale Umgebung von den Si^{2+} -Atomen in der ersten Grenzschichtlage. Deshalb wurde für diese Struktur eine R-Faktor-Analyse durchgeführt, wobei das Si^{4+} - und das

3 Ergebnisse

Si²⁺-Beugungsmuster gleichzeitig optimiert wurden. Abbildung 3.31 zeigt das Strukturmodell, dessen Parameter in der R-Faktor-Analyse optimiert wurden.

Auch hier wurde wie im Falle der SiO₂/Si(111)-Grenzschicht angenommen, daß das amorphe SiO₂ zum Beugungsmuster nur beiträgt, indem es die Elektronenintensität dämpft und die Maxima verschmiert. Damit wird die Anisotropie reduziert, ohne dabei das Muster wesentlich zu verändern. Aufgrund dieser Annahme wird das Si⁴⁺-Beugungsmuster nur durch Rückwärtsstreuung an der Struktur der Sauerstoffbrückenbindungen bestimmt. Dieses ist ein Grund für die experimentell sehr geringe Anisotropie (Abb. 3.28). Außerdem gibt es in der mittleren Grenzschichtlage, in der die ideale Grenzschichtstruktur am wahrscheinlichsten ist, nur eine geringe Anzahl von Si⁴⁺-Emittern ($P_{4+}=16/81$). Beide Faktoren begründen die Anisotropie $A=3\%$ des Si⁴⁺-Beugungsmusters. Als Parameter für die R-Faktor-Analyse wurden der Si-O-Bindungsabstand d , der Bindungswinkel (α), die vertikale Verschiebung in Richtung der Probennormalen z_i der beiden Siliziumlagen unter der Grenzschicht und die horizontale Verschiebung x der Atome in der oberen dieser beiden Lage variiert (Abb. 3.31). Die Rechnungen wurden mit dem MSPHD-Programm durchgeführt, wobei die Atome in einem Radius von 6 \AA um den Emitter und ein maximaler Drehimpuls von $l_{max} = 4$ betrachtet wurden.

Der beste R-Faktor mit $R = 0,14$ ergibt sich für $d = 1,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\alpha = 20^\circ \pm 1^\circ$, $x = 0,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $z_1 = +0,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $z_2 = +0,5 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $z_3 = -0,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Die erste Zeile in Abbildung 3.32 vergleicht die experimentellen Daten des Si⁴⁺-Beugungsmusters (links) mit dem Beugungsmuster aus der R-Faktor-Analyse (rechts). Alle Hauptmerkmale werden durch die Simulation wiedergegeben, wobei manche Bereiche noch kleine Abweichungen zeigen. Es gibt zahlreiche mögliche Ursachen dafür. Zum einen ist die Anisotropie des experimentellen Beugungsmusters sehr gering, so daß möglicherweise störende, experimentell bedingte Einflüsse das Beugungsmuster stärker beeinträchtigen als bei den zuvor diskutierten Ergebnissen der Si(100)-Oberfläche und der SiO₂/Si(111) Grenzschicht. Zum anderen ist die Rechnung für eine perfekt geordnete (2x1) periodische Grenzfläche durchgeführt worden. Dieses ist bei realen Grenzflächen nicht der Fall, da das statistische Modell auch Si¹⁺ in der untersten Grenzschichtlage zuläßt. Außerdem wird bei der Struktur zur Vereinfachung angenommen, daß die Si-O-Si-Bindungen im ganzen Cluster die gleichen Si-O-Bindungslängen und -winkel besitzen.

Mit den aus der R-Faktor-Analyse bestimmten Parametern wurden weitere Rechnungen für Si^{2+} - und Si^{1+} -Emitter durchgeführt. Zunächst soll die Si^{2+} -Emission betrachtet werden. Die zweite Zeile in Abbildung 3.32 zeigt die entsprechenden experimentellen Daten und das simulierte Beugungsmuster. Auch hier werden die Hauptmaxima und -minima in dem simulierten Muster korrekt wiedergegeben, allerdings sind die Maxima im experimentellen Beugungsmuster deutlich verwaschener, was durch elastische Streuprozesse im amorphen SiO_2 -Film verursacht wird.

Der Cluster für Si^{1+} -Simulation, wie in Abbildung 3.31 dargestellt, wurde in erster Näherung ebenfalls mit Hilfe der zuvor gewonnenen Parameter zusammengesetzt. Als zusätzliche Annahme soll die Bindungslänge des Si^{1+} -Atoms an das darüberliegende Si-Atom der Volumenbindungslänge von $2,35 \text{ \AA}$ entsprechen. Das erhaltene Beugungsmuster ist in der dritten Zeile von Abbildung 3.32 im Vergleich mit dem Experiment dargestellt. Auch hier sind alle Hauptmerkmale in beiden Beugungsmustern vorhanden. Die experimentellen Daten erscheinen wie Si^{2+} -Fall verwaschener.

Beim Vergleich der Si^{4+} -, Si^{2+} - und Si^{1+} -Muster fällt auf, daß die Veränderung von Oxidationsstufe zu Oxidationsstufe der experimentellen Ergebnisse auch gut in den Simulationen wiedergegeben ist. Die Hauptcharakteristika der gemessenen Beugungsmuster werden also durch diese ersten Simulationen klar gezeigt. Zur Berechnung der Beugungsmuster wurden die Cluster des Si-O-Übergangs aus dem Grenzschichtstrukturmodell mit Sauerstoffbrückenbindungen [134] abgeleitet. Die Übereinstimmung kann eventuell optimiert werden, indem zusätzlich die elastische Streuung im amorphen SiO_2 berücksichtigt wird. Ferner kann die Qualität der experimentell präparierten Filme modifiziert und möglicherweise verbessert werden. Dabei ist vorstellbar, daß es bei bestimmten Temperaturen und Präparationsdrücken des Sauerstoff oder durch andere Präparationsmethoden abseits der thermischen Oxidation möglich ist, die Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht gezielt zu ändern, um der idealen Struktur, die in den Simulationen benutzt wird, näher zu kommen.

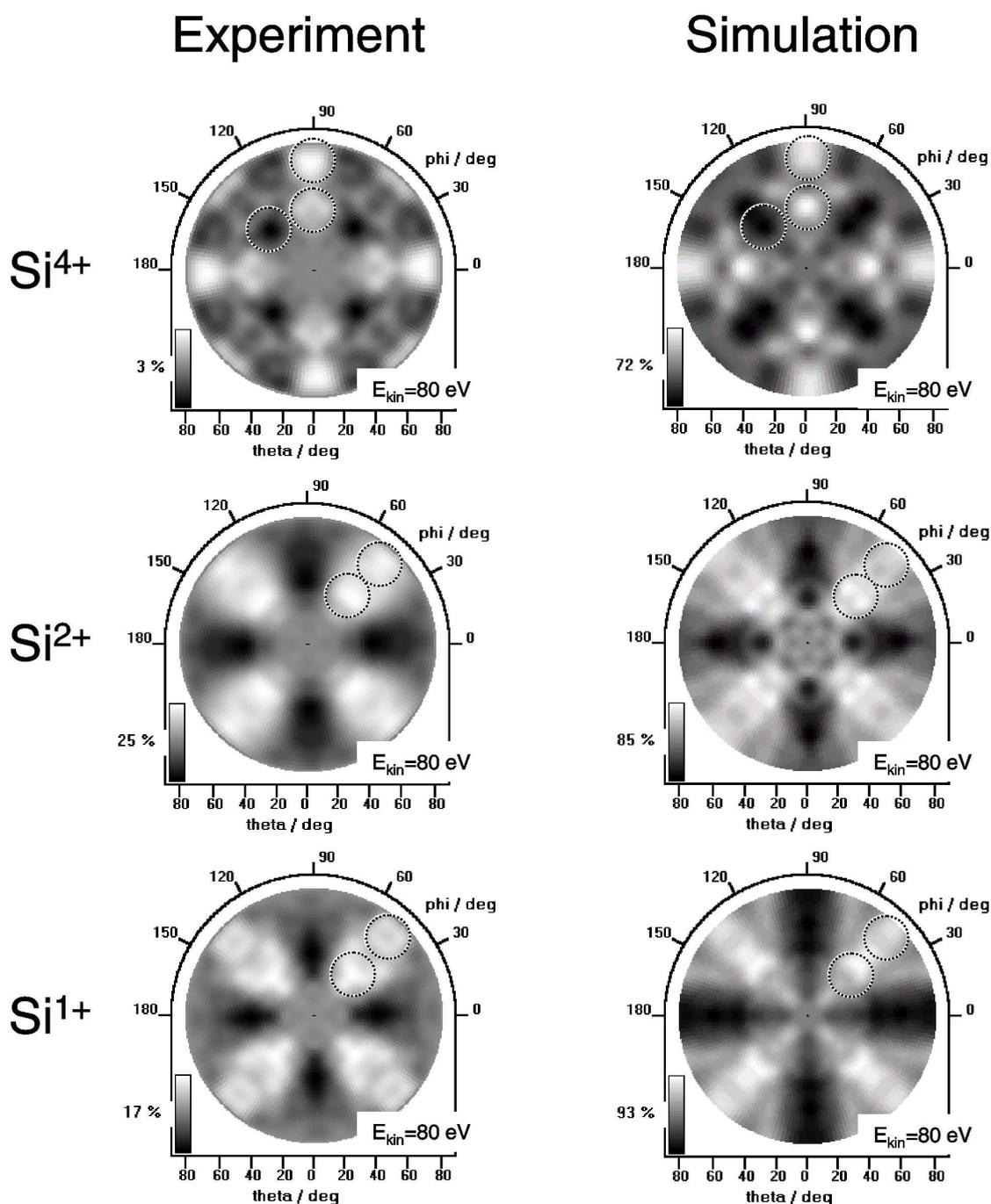


Abbildung 3.32: Experimentelle und simulierte Si 2p-Photoelektronenbeugungsmuster der Oxidationsstufen Si^{4+} , Si^{2+} und Si^{1+} . Die Simulationen wurden für eine Grenzschichtstruktur mit Sauerstoffbrücken wie in Abbildung 3.31 durchgeführt. Die Kreise zeigen charakteristische Hauptmaxima und -minima an, die sowohl in den experimentellen als auch in den simulierten Beugungsmustern vorkommen.

Schließlich bleibt der Ursprung der Si^α und der Si^β-Komponenten im Photoelektronenspektrum zu klären. Abbildung 3.33 zeigt die Polarwinkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses (Si^α + Si^β)/Si⁰ der Summe der beiden verschobenen Komponenten (Si^α, Si^β), normiert auf die unverschobene Si⁰-Komponente. Die beiden Komponenten Si^α und Si^β zeigen eine nahezu identische Polarwinkelabhängigkeit und sind deshalb nicht einzeln dargestellt. Modellkurve A ergibt sich aus der Emission der Siliziumatome, die nach dem statistischen Modell nicht an Sauerstoff gebundenen sind und sich in den drei Grenzschichtlagen befinden. Dies kann nicht der einzige Beitrag zum Si^α- und Si^β-Signal sein, da die experimentellen Daten eine deutlich höhere Intensität zeigen. Die Modellkurve B ergibt sich, wenn zusätzlich noch jeweils die Hälfte der Atome aus den beiden Siliziumlagen unter der Grenzschicht hinzugenommen werden. Diese Kurve beschreibt die experimentellen Ergebnisse gut. Der wesentliche Anteil der Atome, die zu den beiden Komponenten Si^α und Si^β beitragen, stammen also aus den beiden Lagen unter der Grenzschicht.

Die Abbildung 3.34 zeigt die aufgrund der energetischen Verschiebung der beiden Komponenten $\Delta\text{Si}^\alpha = -0,22 \text{ eV}$ und $\Delta\text{Si}^\beta = 0,34 \text{ eV}$ beiden möglichen Zuordnungen der Signale zu Atomen. Eine Möglichkeit ist die Siliziumatome in der ersten Lage unter der Grenzschicht dem Si^β-Signal zuzuordnen. Diese Atome sind an die Si²⁺- und Si¹⁺-Atome gebunden. Die energetische Verschiebung ist dann eine Folge der Wirkung der Si-O Bindungen auf den übernächsten Si-Nachbarn (**Si-Si-O**). Die Ladungsverschiebung wird durch die Atome in der zweite Lage unter der Grenzschicht kompensiert. Diese zweite Lage wird dem Si^α-Signal zugeordnet.

Die zweite Variante ordnet die Atome in der ersten Lage unter der Grenzschicht ihrer jeweiligen verschobenen Komponente zu, wobei sich das Si^α-Signal durch Bindung zum Si¹⁺ und das Si^β-Signal durch Bindung zum Si²⁺ ergibt. Für diese Annahme spricht die Beobachtung, daß beide Komponenten eine nahezu identische Abhängigkeit der Intensität vom Polarwinkel zeigen. Da im Rahmen des statistischen Modells eine gleiche Anzahl von Si¹⁺ und Si²⁺-Atomen in der untersten Grenzschichtlage vorliegen, ist die zweite Möglichkeit der Zuordnung mit dem Modell in Einklang.

Um Aufschluß darüber zu erhalten, welche der beiden Zuordnungen besser mit dem Modell übereinstimmt, werden im Folgenden die experimentellen Beugungsmuster der Si^α- und der Si^β-Signale mit Simulationen verglichen. Abbildung 3.35 zeigt die experimentellen

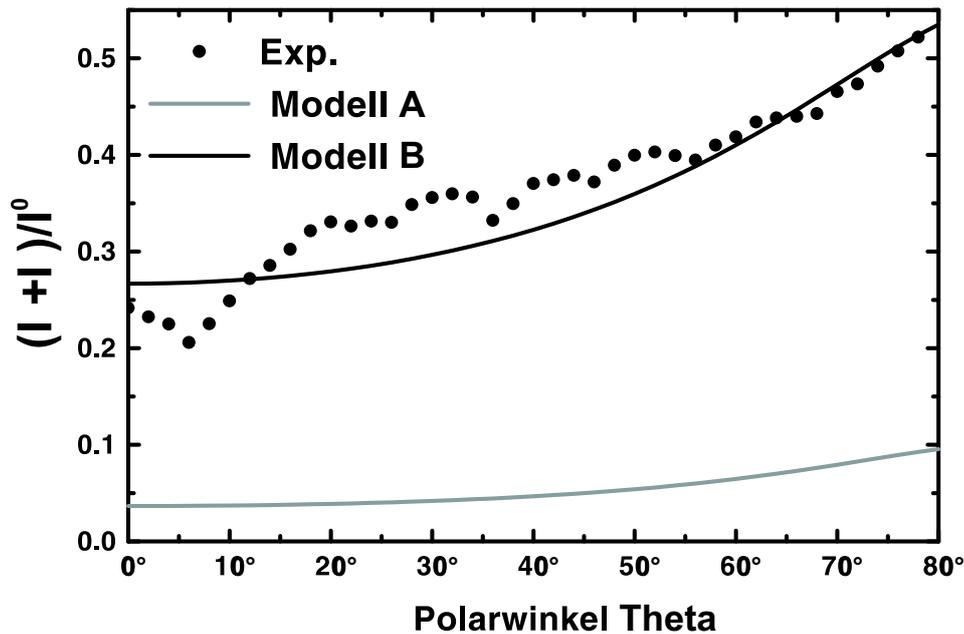


Abbildung 3.33: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $(I^\alpha + I^\beta)/I^0$. Für die Kurve zu Modell A tragen nur die Siliziumatome zum Si^α - und Si^β -Signal bei, die sich in den drei Grenzschichtlagen befindenden und die nicht an Sauerstoff gebundenen sind. Für die Kurve zu Modell B tragen zusätzlich noch die Hälfte aller Atome in den beiden Siliziumlagen unter der Grenzschicht bei.

Beugungsmuster im Vergleich zu den Beugungsmustern, die mit den Parametern berechnet wurden, die sich zuvor aus der R-Faktor-Analyse für das Si^{2+} - und das Si^{4+} -Signal ergaben. Es ist sofort ersichtlich, daß die Simulationen (mittlere Zeile in Abb. 3.35) gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Dabei wurde in der Simulation die Emission der Siliziumatome aus der ersten Lage unter der Grenzschicht dem Si^β -Signal im Experiment zugeordnet. Die Emission aus der zweiten Lage unter der Grenzschicht entspricht dem experimentellen Si^α -Beugungsmuster. Auch hier lassen sich alle Hauptmerkmale der experimentellen Beugungsmuster in den simulierten Mustern finden.

Die Beugungsmuster der zweiten Variante, bei der sich die beiden emittierenden Atome in der ersten Lage unter der Grenzschicht befinden und sich durch die Bindung an Si^{1+} oder Si^{2+} unterscheiden, sind sich ähnlich (vgl. $\text{Si}^{\beta 2}$ und $\text{Si}^{\alpha 2}$) und zeigen den Unterschied

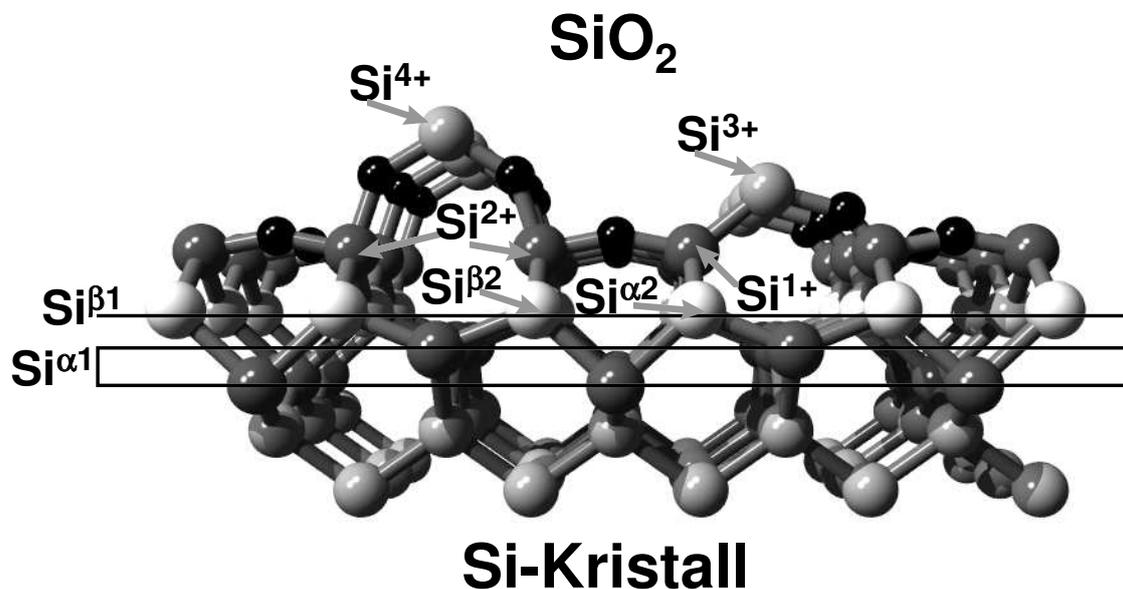
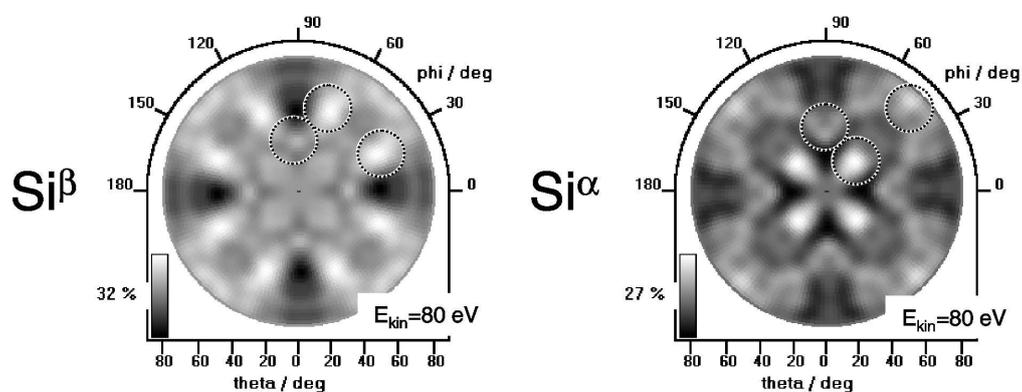


Abbildung 3.34: Zu sehen sind die beiden möglichen Zuordnungen von Atomspezies ($\text{Si}^{\alpha 1}$, $\text{Si}^{\beta 1}$) und ($\text{Si}^{\alpha 2}$, $\text{Si}^{\beta 2}$) zu den den Photoelektronensignalen Si^α und Si^β der beiden experimentellen Beugungsmuster (vgl. Si^β und Si^α) nicht ausreichend. Damit wird als Zuordnung die erste Variante vorgeschlagen. Das Si^β -Signal entspricht also doch der Emission aus der ersten Lage, und das Si^α -Signal entspricht der Emission aus der zweiten Lage unter der Grenzschicht.

Experiment:



Simulation:

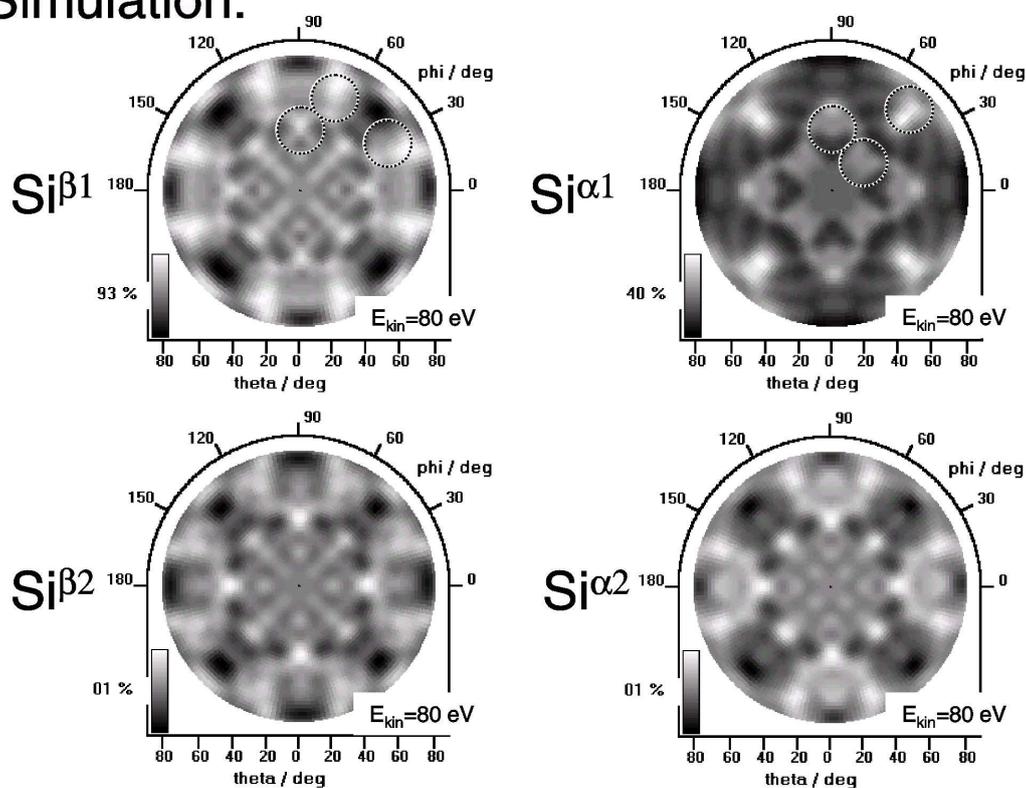


Abbildung 3.35: Experimentelle und simulierte Si 2p-Photoelektronenbeugungsmuster der $\text{Si}\alpha$ - und $\text{Si}\beta$ -Komponenten. In der Simulation wurden die beiden in Abbildung 3.31 dargestellten Zuordnungsmöglichkeiten verwendet.

3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die durch thermische Oxidation präparierten $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ und $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Schichtsysteme zeigen Photoelektronenspektren, in denen die verschiedenen Oxidationsstufen des Siliziums (Si^{x+}) voneinander getrennt werden können. Bei der (100)-Oberfläche wurden neben den Oxidationsstufen zusätzlich zwei Grenzschichtkomponenten (Si^α , Si^β) des nicht mit Sauerstoff verbundenen Siliziums gefunden.

Die Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht für beide Oberflächen wurde jeweils durch ein statistisches Modell beschrieben. Diese Modelle gehen von einfachen Voraussetzungen aus (z.B. dürfen keine Sauerstoff-Sauerstoff- und keine freien Siliziumbindungen vorhanden sein). Die Oxidation wird als lokaler statistischer Prozeß betrachtet. Eine Si-O-Bindung ist dabei zweimal so wahrscheinlich wie eine Si-Si-Bindung, da Sauerstoff im SiO_2 doppelt so häufig vorkommt wie Silizium. Um diese Modelle zu testen, wurden die sich aus der Verteilung der Oxidationsstufen ergebenden Si^{x+} -Intensitäten als Funktion des Polarwinkels mit den experimentellen Daten für beide Oberflächen verglichen. Freie Parameter wie die SiO_2 -Schichtdicke oder die Veränderung der Dichte bei der (100)-Oberfläche wurden dabei durch Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt. Bei der (111)-Oberfläche werden die experimentellen Daten für alle Oxidationsstufen mit Ausnahme des Si^{2+} -Signals mit dem Modell sehr gut beschrieben. Die zu hohe Intensität des experimentellen Si^{2+} -Signals im Vergleich zum Modell wird mit zweifach oxidierten Siliziumatomen, die sich als Defekte im SiO_2 -Film befinden, erklärt. Für die (100)-Oberfläche wird bei der Probe mit der dicksten hier präparierten Oxidschicht, die auch als einzige eine komplette Grenzschicht besaß, eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellkurven gefunden. Die $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzschicht besteht in dem hier vorgestellten Modell aus drei Lagen. Die Anpassung an die experimentellen Daten ergibt in der zweiten Grenzschichtlage nur etwa die Hälfte der Dichte an Siliziumatomen im Vergleich zu den anderen beiden Lagen. Dies kann durch eine Grenzschichtstruktur [134] bestehend aus Sauerstoffbrückenbindungen erklärt werden.

Die Beugungsmuster der verschiedenen Oxidationsstufen bei einer Photonenenergie von 155 eV zeigen bei der (111)-Oberfläche deutlich voneinander abweichende Strukturen. Bei einer Photonenenergie von 180 eV ähneln sich die Muster der Si^{1+} -, Si^{2+} - und

3 Ergebnisse

Si^{3+} -Signale der (100)-Oberfläche, während das Si^{4+} -Beugungsmuster eine von den anderen Mustern abweichende Struktur zeigt. Die Beugungsmuster wurden mit Simulationen verglichen. Dabei wurde für die (111)-Oberfläche als Ausgangspunkt für die Konstruktion der Cluster das statistische Modell [129] für die Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht gewählt. Bei der (100)-Oberfläche diente das Strukturmodell von Tu et al. [134] als Startpunkt für die Clusterkonstruktion. Eine R-Faktor-Analyse liefert in beiden Fällen die optimalen strukturellen Parameter. Die experimentellen Beugungsmuster können im Rahmen der beiden Modelle durch Simulationen wiedergegeben werden. Die Untersuchung an den SiO_2/Si Grenzschichten ist vergleichbar mit der Untersuchung an Oberflächen, da es sich bei dem SiO_2 -Film um einen amorphen Film handelt. Der amorphe Film beeinflusst die Struktur eines Beugungsmusters der Grenzschichtatome im wesentlichen so, daß die Maxima verschmiert werden und die Anisotropie reduziert wird [130]. Die Beugungsmuster werden in ihren wesentlichen Grundzügen nicht verändert. Dieses ermöglicht die Untersuchung der vergrabenen Grenzschicht, beschränkt die Untersuchung aber auf dünne SiO_2 -Filme.

Als Ergebnis erhält man für die (111)-Oberfläche horizontal gestauchtes und dafür vertikal gestecktes SiO_2 in der Grenzschicht, wobei die Si-O-Si-Bindungslänge dem Volumenwert von $3,30 \text{ \AA}$ ($2 \cdot 1,65 \text{ \AA}$) entspricht. Der Bindungswinkel α zwischen Silizium und Sauerstoff wurde bei der R-Faktor Analyse als fest und mit $\alpha=0^\circ$ angenommen. Bei der (100)-Oberfläche konnte die Grenzschichtstruktur bestehend aus Sauerstoffbrückenbindungen bestätigt werden. Dabei wurde die Si-O-Bindungslänge in der Grenzschicht mit $1,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$ um etwa 10 % größer bestimmt als der SiO_2 -Volumenwert ($1,65 \text{ \AA}$). Bei dieser Untersuchung wurde auch der Bindungswinkel α variiert und durch die R-Faktor-Analyse auf $\alpha = 20^\circ \pm 1^\circ$ bestimmt. Die Sauerstoffbrückenbindungen bieten bei der (100)-Oberfläche eine elegante Methode, den Si-Dichteunterschied zwischen kristallinem Si und SiO_2 auszugleichen. Dieses erklärt, warum die (100)-Oberfläche weniger Defekte aufweist als andere Oberflächenorientierungen (Si(111), Si(110)). Hierin liegt ein Grund für ihre große technische Bedeutung in der Halbleiterindustrie.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die lokalen atomaren Strukturen von Halbleiteroberflächen mit winkelgerasterter Photoelektronenbeugung bei niedrigen kinetischen Elektronenenergien untersucht. Dazu wurden die Beugungsmuster der Si(100)-2x1, Si(100):H-2x1, SiO₂/Si(111) und SiO₂/Si(100) Oberflächen aufgenommen und mit Simulationen verglichen. Dabei wurde die energetische Verschiebung der Ober- und Grenzflächenkomponenten in den Photoelektronenspektren benutzt, um die strukturelle Information für Atome in der Grenz- oder Oberfläche von der Information der Atome im Volumen zu trennen.

Aus einer Vielzahl an Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Art ist bekannt, daß die Si(100)-2x1-Oberfläche und die Si(100):H-2x1-Oberfläche trotz gleicher Periodizität eine deutlich unterschiedliche lokale atomare Struktur besitzen. Durch die Adsorption von Wasserstoffatomen gehen die asymmetrischen Dimere der Si(100)-2x1-Oberfläche in symmetrische Dimere bei der Si(100):H-2x1-Oberfläche über. Diese Veränderung wirkt sich deutlich auf das Si 2p-Photoelektronenspektrum aus, in dem für die beiden Strukturen unterschiedliche Oberflächenkomponenten zu finden sind. Diese beiden Oberflächen bieten sich daher für eine vergleichende Strukturuntersuchung mit der Methode der Photoelektronenbeugung unter Ausnutzung der energetischen Verschiebung der Oberflächenkomponenten (SCLS-PD) an.

Die in dieser Arbeit gemessenen Photoelektronenspektren der Si(100)-2x1-Oberfläche konnten aufgrund der moderaten Auflösung nicht in die aus hochaufgelösten Spektren bekannten fünf Komponenten sondern nur in drei (S, S', B) Komponenten zerlegt werden. Die moderate Auflösung ist durch den Versuch bedingt, die Beugungsmuster im Experiment in realistischer Zeit (ca. 6-8 Stunden) aufzunehmen. Außerdem war eine Kühlung der

Probe, die die Auflösung deutlich verbessert, zum Meßzeitpunkt auch noch nicht möglich.

Bei der wasserstoffterminierten Oberfläche zeigen sowohl hochaufgelöste Spektren als auch die hier vorgestellten Spektren neben der Volumenkomponente (B) nur eine den Dimeren zugeordnete verschobene Komponente (M). Die Zuordnung der Komponenten im Photoelektronenspektrum der sauberen Oberfläche erfolgte durch den Vergleich der experimentellen Beugungsmuster mit Resultaten aus Vielfachstreurechnungen und dem Vergleich der Polarwinkelabhängigkeiten der Intensität. Dabei konnte die S-Komponente dem oberen Atom und S' dem unteren Atom des asymmetrischen Dimers zugeordnet werden. Bei der S'-Komponente konnte kein Beitrag durch Atome aus der zweiten Lage bestätigt werden. Die experimentellen Beugungsmuster der verschiedenen Komponenten im Photoelektronenspektrum für nahezu den gesamten Halbraum oberhalb der Probe ($\Phi=0-358$, $\Theta=0-80^\circ$) konnten für beide Oberflächen durch Vielfachstreurechnungen simuliert werden.

Für die Si(100)-2x1-Oberfläche wurden Modellcluster bestehend aus asymmetrischen Dimeren und für die Si(100):H-2x1-Oberfläche wurden Modellcluster bestehend aus symmetrischen Dimeren gewählt. Qualitativ kann die unterschiedliche Oberflächenstruktur (asymmetrischer (2x1) bzw. symmetrischer (H-2x1) Dimer) durch die hier vorgestellte Photoelektronenbeugungsuntersuchung bestätigt werden. Die durch eine R-Faktor Analyse bestimmten Dimerbindungsängen werden auch qualitativ richtig gefunden. Bei der sauberen Si(100)-2x1-Oberfläche wird mit $a_{Si-2\times 1} = 2,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ein kleinerer Wert und bei der wasserstoffterminierten Si(100):H-2x1-Oberfläche mit $a_{Si-H:2\times 1} = 3,07 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ein größerer Wert für die Dimerbindungsänge im Vergleich zur Si-Si-Bindungsänge $a_{Si-Si} = 2,35 \text{ \AA}$ im Volumen gefunden. Allerdings weichen die hier bestimmten Werte von Ergebnissen theoretischer Arbeiten ab ($a_{Si-2\times 1} = 2,25 \text{ \AA}$ [86], $a_{Si-H:2\times 1} = 2,42 \text{ \AA}$ [95,96]), die auch teilweise durch ähnliche Ergebnisse experimenteller Arbeiten ($a_{Si-2\times 1} = 2,27 \text{ \AA}$ [11] [86], $a_{Si-H:2\times 1} = 2,47 \text{ \AA}$ [97]) bestätigt werden, während eine weitere experimentelle Arbeit [94] zur Si(100):H-2x1-Oberfläche eine Dimerbindungsänge von $a_{Si-H:2\times 1} = 2,97 \pm 0,10 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit dem hier bestimmten Wert findet. Der Dimerbindungswinkel des asymmetrischen Dimers der Si(100)-2x1-Oberfläche beträgt $\alpha = 25^\circ - 27^\circ$ und ist damit etwa $6^\circ - 9^\circ$ größer als in anderen Arbeiten. Auch wird eine ungewöhnlich große seitliche Verschiebung des asymmetrischen Dimers bezüglich der Atome aus der zweiten Lage gefunden. Eine mögliche Fehlerquelle der hier vorgestellten Untersuchung ist, daß die Komponenten

aus tieferen Lagen als der Dimerlage nicht getrennt werden und so möglicherweise die Dimerbeugungsmuster verfälschen können. Abhilfe kann durch Verbesserung der Auflösung nur im begrenzten Maße geschaffen werden, da auch Kühlung und die Verringerung der spektralen Breite des Lichtes Nachteile mit sich bringen. Durch eine Kühlung werden reaktive Restgasmoleküle an die Oberfläche gebunden. Eine kleinere spektrale Breite des Lichtes reduziert die Photoelektronenzählrate und bedingt eine längere Meßzeit.

Bei der Untersuchung der $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ Grenzschicht ist die energetische Auflösung der hier vorgestellten Messungen ein geringeres Problem. Die durch die „chemical shift“ verschobenen Linien der vier Oxidationsstufen des Siliziums sind aufgrund ihrer großen Verschiebung von etwa 0,9 eV pro Sauerstoffatom eindeutig voneinander zu trennen. Allerdings können verschiedene strukturelle Konfigurationen der Zwischenoxidationsstufen in den Spektren nicht getrennt werden. Deshalb wurde mit Hilfe eines statistischen Modells für die Verteilung der Oxidationsstufen in der Grenzschicht die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der eine bestimmte Struktur vorkommt. Dieses wurde dann als Ausgangspunkt für die Überlagerung der Beugungsmuster verschiedener Strukturen zum Gesamtbeugungsmuster einer Oxidationsstufe gewählt. So konnten erstmalig die experimentellen Beugungsmuster der verschiedenen Zwischenoxidationsstufen (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+}) simuliert werden. Hieraus ergeben sich Aussagen über die lokale atomare Struktur der Si^{x+} -Zustände und deren Verteilung in der Grenzschicht. Die aus dem Vergleich der experimentellen mit den simulierten Beugungsmustern bestimmten Strukturparameter lassen auf horizontal gestauchtes und dafür vertikal gestecktes SiO_2 in der Grenzschicht schließen, wobei die Si-O-Si-Bindungslänge dem Volumenwert von 3,30 Å (2·1,65 Å) entspricht.

Die Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten statistischen Modells für die Verteilung der Siliziumoxidationsstufen in der $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzschicht ergibt aus der Siliziumdichtevariation in den Grenzschichtlagen Indizien für eine Grenzschichtstruktur, in der Sauerstoffbrückenbindungen realisiert sind. Eine derartige Struktur wurde aufgrund von Monte-Carlo-Simulationen von Tu et al. [134] vorgeschlagen. Die experimentellen Beugungsmuster der Si^{1+} -, Si^{2+} - und Si^{4+} -Signale können im Rahmen dieses Grenzschichtstrukturmodells simuliert werden und liefern so eine erste experimentelle Bestätigung für dieses Modell. Als Ergebnis der R-Faktor Analyse erhält man für die Si-O-Bindungslänge einen Wert von $d=1,82$ Å und für den Bindungswinkel $\alpha=20^\circ \pm 1^\circ$. Dieser Wert für

4 Zusammenfassung und Ausblick

d entspricht einer Dehnung der Bindungslänge um etwa 10% im Vergleich zur SiO_2 -Volumenbindungslänge (1,65 Å). Neben den Komponenten der Oxidationsstufen konnten in den Photoelektronenspektren zwei weitere Komponenten gefunden werden. Diese Komponenten werden mit Si^α und Si^β bezeichnet und ergeben sich aus Siliziumatomen, die nicht an Sauerstoff gebunden sind. Die beiden Komponenten konnten aufgrund ihrer Beugungsmuster im Rahmen des Sauerstoffbrückenbindungsmodells der Emission von Siliziumatomen in den beiden Lagen unterhalb der idealen Grenzschicht (Si^β obere Lage, Si^α untere Lage) zugeordnet werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die winkelgerasterte Photoelektronenbeugung bei niedrigen kinetischen Energien der Elektronen unter Ausnutzung der energetischen Verschiebung von Grenz- und Oberflächenkomponenten im Photoelektronenspektrum ein gut geeignetes Instrument zur Untersuchung lokaler atomarer Strukturen in Grenz- und Oberflächen ist. Die Methode eignet sich zum Test für verschiedene Strukturmodellvorschläge. Die Untersuchungen an (2x1) rekonstruierten Oberflächen zeigen aber beim Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten, daß Probleme bei der quantitativen Bestimmung von Strukturparametern auftreten. Dieses kann durchaus experimentell bedingte Ursachen wie zum Beispiel eine Verfälschung der Beugungsmuster der Dimerkomponenten durch Beiträge der Emission aus tieferen Lagen haben. Eine andere mögliche Fehlerquelle ist die Simulation, bei der die berechneten Streupotentiale, die Clustergröße und auch das innere Potential Einfluß auf die Beugungsmuster haben. Das globale Minimum der R-Faktor Analyse hängt möglicherweise auch von der Wahl des R-Faktors und der Normierung der Beugungsmuster ab. Der Einfluß dieser Parameter muß genauer untersucht werden, wenn absolute Zahlenwerte für die Bindungslängen bestimmt werden sollen. Große Vorteile der Photoelektronenbeugung gegenüber anderen Methoden bestehen in der Selektivität des chemischen Zustands eines Atoms und der Empfindlichkeit auf die lokale Ordnung. Dieses wurde am Beispiel der Untersuchung der SiO_2/Si -Grenzschichten demonstriert. Die Photoelektronenbeugung ist damit eine der wenigen Methoden, die es ermöglichen, den strukturellen Übergang von einem kristallinen, wohlgeordneten System zu einem amorphen System zu untersuchen. Ein wesentlicher Nachteil der Photoelektronenbeugung bei niedrigen kinetischen Energien ist, daß sie keine direkte Methode ist. So werden immer Modellstrukturen benötigt, für die Beugungsmuster berechnet werden, welche anschließend mit den experimentellen Daten verglichen werden. Eine mögliche Perspektive besteht

in der Weiterentwicklung der Methode zur Photoelektronenholographie, die im Anhang beschrieben wird. Aus holographischen Rekonstruktionen könnten sich günstigstenfalls Startstrukturen für die weiteren Simulationen ergeben.

4 *Zusammenfassung und Ausblick*

5 Anhang

5.1 Grundlagen der Photoelektronenholographie

Die Ursache für die Photoelektronenbeugungsmuster, die Interferenz der ungestreuten und der gestreuten Wellenanteile, veranlaßte Szöke [138] zu der Idee, die Beugungsmuster im holographischen Sinne zu interpretieren und möglicherweise durch eine mathematische Inversion ein dreidimensionales Bild um einen gegebenen Emittertypen zu erhalten. Um das Beugungsbild holographisch zu deuten, wird analog zur optischen Holographie eine Aufspaltung der Gesamtwelle in die Referenzwelle (ungestreuter Anteil) und die Objektwelle (gestreuter Anteil) vorgenommen. Dabei ist es wichtig, daß jeder Photo- oder Auger-Elektron-Emissionsprozeß unabhängig voneinander betrachtet werden kann. Die Referenzwelle wird als eine von einer kohärenten Quelle an einem festen Ort emittierte Welle angenommen. Das Hologramm ist dann die gemessene Intensität $I(\vec{k})$ in Abhängigkeit vom Winkel oder der Energie.

Um den Einfluß der Referenzwelle möglichst stark herauszufiltern, führt man die normierte Intensitätsfunktion $\chi(\vec{k})$ ein:

$$\chi(\vec{k}) = \frac{[I(\vec{k}) - I_0(\vec{k})]}{I_0(\vec{k})} \quad (5.1)$$

$I_0(\vec{k})$ entspricht der Intensität ohne Beugung, die experimentell aus der Messung der Intensität einer sehr ungeordneten Oberfläche zugänglich ist. Wenn man mit dieser Definition für $I_0(\vec{k})$ an die Gleichung 1.22 geht, erhält man $I_0 = |F_0|^2$. Deshalb gilt:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{k}) \propto & \frac{1}{|F_0|^2} \{ \sum_j [F_0(\vec{k})^* F_j(\vec{k}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j) + F_0(\vec{k}) F_j^*(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}_j)] \\ & + \sum_j \sum_k [F_j(\vec{k})^* F_k(\vec{k}) \exp(i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \end{aligned}$$

$$+F_j(\vec{k})F_k^*(\vec{k}) \exp(-i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_k))\} \quad (5.2)$$

Die einfachste Abbildung des Hologramms in den Realraum ist unter Verwendung des Helmholtz-Kirchoff-Theorems aus der Optik [139] durch folgende Beziehung gegeben:

$$U(x, y, z) \propto \left| \int \int_S \chi(\vec{k}) \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\sigma_k \right| \quad (5.3)$$

Dabei gibt die Funktion $U(\vec{r})$ die relativen Atom-Positionen bezüglich eines Emitters an. Das Hologramm wird als winkelabhängige Intensität bei konstanter Elektronenenergie ($|\vec{k}| = const.$) aufgenommen, daher handelt es sich bei dem Integral in 5.3 um ein Integral über eine Kugeloberfläche im k -Raum. Die Symmetrieachse des Hologramms wird als z -Achse gewählt. Wird $\chi(\vec{k})$ in die k_x - k_y -Ebene projiziert und die Phase mit $\exp(ik_z z)$ korrigiert, so ergibt sich aus 5.3 eine zweidimensionale Fouriertransformation mit z als Parameter. Das Bild U in einer gegebenen z -Ebene läßt sich wie folgt berechnen [139]:

$$U(x, y, z) \propto \left| \int \int \{\chi(\vec{k}) \exp(ik_z z)\} \exp[i(k_x x + k_y y)] dk_x dk_y \right| \quad (5.4)$$

Die Ungenauigkeit, mit der die Atom-Positionen über dieses Verfahren bestimmt werden können, ist mit Öffnungswinkel α des Hologramms verknüpft. Es gilt laut [139] :

$$\Delta x = \Delta y = 1.22\pi/[k \sin(\alpha/2)] \quad (5.5)$$

$$\Delta z = 4\pi/[k \sin^2(\alpha/2)] \quad (5.6)$$

Wird das $\chi(\vec{k})$ aus Gleichung 5.2 nun auf die oben genannte Art und Weise unter der Annahme, daß es nur s-Wellen(Kugelwellen)-Streuung gibt und somit die F_j nicht von \vec{k} abhängen, transformiert, so ergeben sich im Ortsraum Maxima bei $\pm\vec{r}_j$ und $\pm(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$. Aus der Einzelsumme (erste Zeile Gleichung 5.2) ergeben sich die Real- und Zwillingsbilder der Atome bei $\pm\vec{r}_j$ und aus der Doppelsumme (zweite und dritte Zeile Gleichung 5.2) die Selbstinterferenzmaxima (Real- und Zwillingsbild) bei $\pm(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$. Im allgemeinen kann die Doppelsumme vernachlässigt werden, da $|F_0| \gg |F_j|$ für alle j gilt. Die Zwillingsbilder stören, da eine Oberfläche untersucht wird und deshalb keine Inversionssymmetrie mehr vorhanden ist. Die Zwillinge des hinter dem Emitter liegenden Substrates können sich mit den Realbildern des Adsorbates überlagern. Ein anderes Problem ist aber, daß sowohl die Referenzwelle (z.B. p-Wellenemission aus einem s-Niveau) als auch der gestreute Wellenanteil (Vorwärtsstreuung, Rückstreuung) sehr anisotrop sein können. In Vorwärtsstreichrichtung können z.B. die $|F_j|$ groß werden, so daß die Selbstinterferenz nicht mehr

zu vernachlässigen ist. Auch die Streuphasen und Vielfachstreuprozesse haben Einfluß auf das Bild im Realraum und können künstliche Maxima, die keinen Atompositionen entsprechen, erzeugen.

Es gibt schon einige Ansätze zur Verbesserung der Abbildung in den Realraum. Thevuthasan und andere [140] haben im Falle der Vorwärtsstreuung die Vorwärtsstreumaxima im Hologramm durch eine Gaußfunktion gedämpft. Eine Verbesserungsmethode die während der Abbildung greift, ist die von Tonner, Saldin und Mitarbeitern [141] vorgeschlagene SWIFT-Methode (SWIFT engl.: scattered-wave included Fourier transform). Dabei wird $\chi(\vec{k})$ durch eine generalisierte Streuwellenstärke F_j geteilt, um den Einfluß der Streuamplitude und -phase herauszufiltern. Um die störenden Zwillingsspeaks zu unterdrücken, kann nach einer von Barton [142] vorgeschlagenen Methode, eine Phasensummutation über die Transformationen der bei verschiedene Energien aufgenommenen Beugungsmuster durchgeführt werden. Dazu werden allerdings Strahlungsquellen mit möglichst vielen verschiedenen Energien (z.B.: Synchrotron) benötigt. Das Realraumbild ergibt sich aus den beiden zuvor erwähnten Verfahren über:

$$U_{SWIFT}(x, y, z) \propto \left| \sum_k \exp[ikr] \int \int_S \frac{\chi(\vec{k})}{f(\vec{k}, \vec{r})} \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\sigma_k \right| \quad (5.7)$$

Mehr Information über die Photoelektronenholographie kann man in den oben zitierten Veröffentlichungen von Szöke, Barton usw. oder in einer Veröffentlichung von C. S. Fadley [143] erhalten.

5.2 Holographische Rekonstruktion von Si(111) Atompositionen

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Untersuchung zur Photoelektronenholographie mit Synchrotronstrahlung an der Si(111) Oberfläche ist die Weiterführung von Untersuchungen, die ich während meiner Diplomarbeit an der Universität GHS Essen [144] mit einer Laborröntgenquelle (Al k_α) durchgeführt habe. Für diese Untersuchung wurden zunächst die in Abbildung 5.1 dargestellten Si 2p-Photoelektronenbeugungsmuster für acht verschiedene kinetische Energien der Elektronen gemessen. Diese Beugungsmuster wurden für einen Azimutwinkelbereich von 180° mit einer Winkelakzeptanz von $\pm 6^\circ$ am

HE-TGM1 Monochromator bei BESSY I aufgenommen. Auf die Rohdaten wurde eine Savitzky-Golay-Filterung angewandt und dann aus einem 120° -Segment aufgrund der dreizähligen Symmetrie das 360° -Gesamtbeugungsmuster zusammengesetzt. Der Bereich der kinetischen Energie, für die Beugungsmuster aufgenommen wurden, erstreckt sich von 196 eV bis nach 784 eV, was einem Wellenvektor \mathbf{k} von $7,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis $14,3 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Die Photonenenergien sind so gewählt, daß der Abstand im k -Raum zwischen den Beugungsmustern konstant bei $\Delta k = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ist.

Die intensivsten Maxima findet man bei den Beugungsmustern in Abbildung 5.1 für Polarwinkel von 35° , 55° und 71° . Diese Maxima können starken Vorwärtsstreueignissen an nächsten und übernächsten Nachbarn des Emittieratoms im Siliziumgitter zugeordnet werden [145]. Die Position dieser Maxima ist unabhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, sie werden für alle Beugungsmuster bei denselben Emissionsrichtungen gefunden. Außerdem zeigen die Beugungsmuster auch eine bandähnliche Struktur, die die Hauptmaxima verbindet [45]. Diese Struktur stammt hauptsächlich von Streuung an niedrig indizierten Ebenen im Silizium. Die Vorwärtsstreumaxima werden bei niedrigeren kinetischen Energien breiter, da die Streuamplitude bei diesen Energien ein breiteres Maximum in Vorwärtsstreurichtung hat.

Abbildung 5.2 zeigt Realraumbilder, die durch einfache Fouriertransformation (Gleichung 5.3) eines Beugungsmusters ($E_{kin} = 400 \text{ eV}$) gewonnen wurden. Dargestellt sind die Ebenen $y = 0 \text{ \AA}$ und $z = 3, 13 \text{ \AA}$, wobei sich der Emittier bei $x = y = z = 0$ befindet und die z -Achse in Richtung der Probenormalen (111) liegt. Die Quadrate geben die Atompositionen an, die bei Diamantgitterstruktur und einer Siliziumgitterkonstanten von $5,43 \text{ \AA}$ zu erwarten sind. Die Realraumauflösung ist vom Öffnungswinkel (74°) des Holograms abhängig und kann über die Gleichungen 5.6 und die Energie von 400 eV auf $\Delta x = \Delta y = 0,32 \text{ \AA}$ und $\Delta z = 0,85 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. Die $y = 0 \text{ \AA}$ Ebene zeigt ausgedehnte Intensitätsmaxima (Keulen) die radial vom Emittier weg ausgerichtet sind. Diese Maxima zeigen die Vorwärtsstreurichtungen an, wobei die Atompositionbestimmung schwierig ist, da sie in radialer Richtung sehr breit sind und deshalb auch leicht mit anderen Maxima überlagern. Bei den hellen dominierenden Maxima in der Mitte handelt es sich um Artefakte, da sie sich in einem Abstand von unter $2,35 \text{ \AA}$, der dem minimalen Abstand im Siliziumgitter entspricht, befinden. Die Ursache für diese Artefakte sind die starken Vorwärtsstreumaxima

5.2 Holographische Rekonstruktion von Si(111) Atompositionen

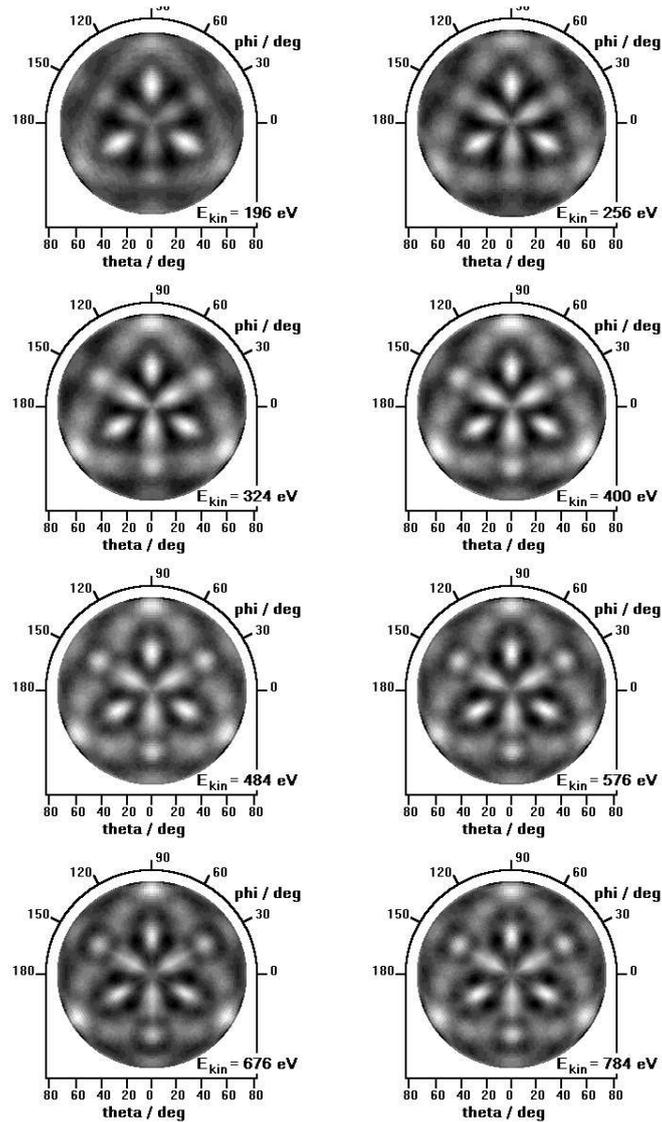


Abbildung 5.1: Experimentelle Photoelektronenbeugungsmuster für kinetische Energien von 196 eV bis 784 eV: Jedes Muster wurde für einen Winkelbereich von 180° aufgenommen und mit Hilfe der dreizähligen Symmetrie zu einem 360° -Beugungsmuster ergänzt. Der Polarwinkel wurde von Normalemission bis zu einem Winkel von $\Theta=74^\circ$ variiert.

in den Beugungsmustern [146]. Rekonstruiert man Beugungsmuster, die nur Maxima mit konstanter Intensität an den Vorwärtsstreupositionen und keine Interferenzinformation enthalten, erhält man diese Artefakte [147]. Die langen Keulen in Richtung der Vorwärtsstreumaxima sind ebenfalls eine Folge des stark asymmetrischen Streufaktors. Osterwal-

der et al. [45] erklärt die Keulen im Bild des Helmholtz-Kirchoff-Integralansatzes (Gl. 5.3) durch erhöhte Wellenintensitäten in Vorwärtsstreurichtung hinter den Streuern, die aufgrund der stark gerichtete Streuung zustande kommen. Die Keulen sind auch hinter dem ($z < 0$) Emitter zu erkennen, wobei das Rekonstruktionsbild punktsymmetrisch bezüglich des Ursprungs ist. Dieses läßt sich durch die rekonstruktionsbedingte Ausbildung von den in den Grundlagen erwähnten Zwillingsbildern erklären. Die Rekonstruktion für die $z=3,13 \text{ \AA}$ zeigt Maxima für die zu erwartenden Atompositionen. Daneben sind aber noch zahlreiche andere Maxima zu erkennen. Einige dieser Maxima kommen dadurch zustande, daß die Keulen der Streuer aus anderen Ebenen auch in der betrachteten Ebene noch deutliche Intensitäten aufweisen.

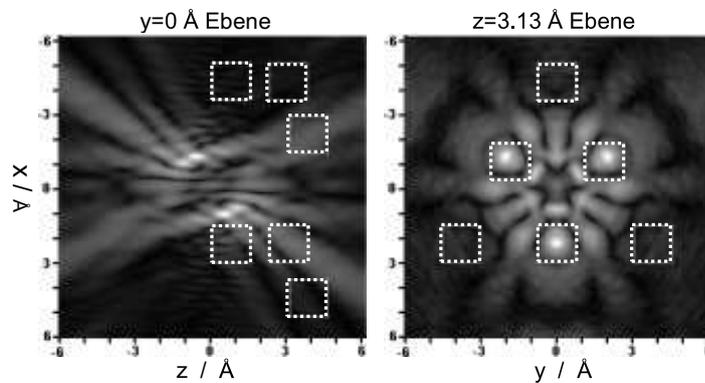


Abbildung 5.2: Dargestellt sind die Realraumrekonstruktionen für die $y=0 \text{ \AA}$ (links) und die $z=3,13 \text{ \AA}$ (rechts) Ebenen des Si 2p-Beugungsmusters bei 400 eV kinetischer Energie der Elektronen. Die Rechtecke zeigen die für einen Si-Kristall mit Gitterkonstante $g_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$ zu erwartenden Atompositionen an.

Als erster Schritt zur Bildverbesserung wurde die Phasensummutation über die Transformationen der bei acht verschiedenen Energien aufgenommenen Hologramme durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 a und b zu sehen. Die wesentliche Veränderung ist das Verschwinden der Punktsymmetrie in der $y = 0$ Ebene. Das Verhindern der Zwillingsbilder ist als ein wesentliches Ziel der Methode von Barton [142] somit erfüllt. Ein unerwarteter Nebeneffekt ist die Ausbildung von Ringen für $z < 0$, in denen hohe Intensitäten zu finden sind. Diese Ringe treten auch auf, wenn Beugungsmuster konstanter Intensität transfor-

5.2 Holographische Rekonstruktion von Si(111) Atompositionen

miert werden, ändert man den Abstand im Wellenvektor zwischen den Beugungsmustern, so ändert sich die Position dieser Ringe. Sie sind also ein Artefakt der Phasensummutation und sind so intensiv, daß sie die Maxima an möglichen Atompositionen für $z < 0$ überstrahlen. Die Vorwärtsstreuereulen sind dagegen auch für Atompositionen zu sehen, bei denen nach der Transformation eines einzelnen Beugungsmusters noch nichts zu erkennen war. Auch das Bild in der $z=3,13 \text{ \AA}$ Ebene ist deutlich verbessert. Die Maxima für die Atomposition des zweitnächsten Nachbarn in dieser Ebene (bei z.B. $x = 4,42 \text{ \AA}$ und $y = 0 \text{ \AA}$) sind deutlicher zu erkennen.

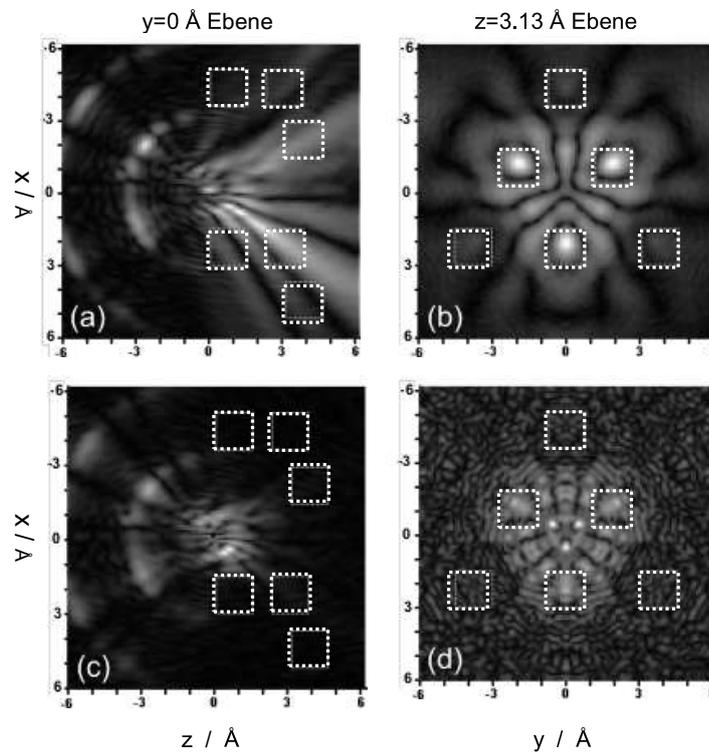


Abbildung 5.3: Dargestellt sind die Rekonstruktionen für die $y = 0 \text{ \AA}$ (a, c) und die $z = 3,13 \text{ \AA}$ (b, d) Ebenen aller acht Si 2p-Beugungsmusters, wobei die Rekonstruktionen für die einzelnen Energien über die von Barton vorgeschlagene Phasensummutation verknüpft sind. Bei c und d wurde zusätzlich die SWIFT-Korrektur angewandt.

Im nächsten Schritt wurde dann die SWIFT-Methode angewandt (Abbildung 5.3 c und d). Leider blieb der gewünschte Erfolg aus. Zwar verlieren die Vorwärtsstreuereulen

stark an Intensität (Abbildung 5.3 c), allerdings tauchen als Ersatz keine neuen Maxima auf, die mit den Atompositionen in Verbindung gebracht werden können. Dies sieht man auch deutlich an Abbildung 5.3 d, in der die Maxima der zweitnächsten Nachbarn in der $z = 3,13 \text{ \AA}$ Ebene verschwunden sind. Dies zeigt wie dominant die keine holographische Information tragenden Vorwärtsstreumaxima in den Beugungsmustern sind. Dies ist der Grund für die Einführung einer neuen Methode der Photoelektronenholographie von Omori et al. [148]. Bei dieser sogenannten differentiellen Holographie wird die Differenz der Anisotropiefunktionen zweier Photoelektronenbeugungsdaten, die für leicht unterschiedliche Wellenvektoren der Elektronen aufgenommen wurden, rekonstruiert. Damit wird erreicht, daß die Dominanz der Vorwärtsstreuung reduziert wird und Rück- bzw. seitliche Streuung an Einfluß gewinnen. Für die hier vorgestellten Messungen ist der Abstand im k-Raum zwischen den Beugungsmustern mit $\Delta k = 1 \text{ \AA}^{-1}$ wahrscheinlich zu groß, um eine deutliche Reduzierung des Vorwärtsstreueinflusses zu erreichen.

Neben der Methode von Omori et al. [148] gibt es weitere neue Ansätze, die sich mit der Normierung der Beugungsdaten beschäftigen. Die Normierung muß so beschaffen sein, daß alle experimentell bedingten Störungen herausgefiltert werden. Dieses funktioniert am besten, indem die Beugungsdaten auf sich selbst normiert [149] werden. Dazu wurden zwei Methoden für die energiegerechtere Photoelektronenbeugung entwickelt. Die erste Methode arbeitet wie die Methode von Omori mit einer Ableitung der Meßdaten [150]. Dabei wird statt der Intensitätsfunktion die logarithmische Ableitung der Intensität gemessen. Bei der anderen Methode wird das Verhältnis der Spin-Bahn aufgespalteten Komponenten als Meßgröße benutzt [151]. Diese beiden Methoden waren schon erfolgreich bei der Bestimmung der atomaren Struktur von Adsorbaten auf Oberflächen (z.B. As/Si(111) [149]). Bei diesen Untersuchungen ist allerdings nicht das Problem der Vorwärtsstreuung vorhanden, da die Beugungsdaten im wesentlichen durch Rückwärtsstreuung am Substrat bestimmt werden. Dieses zeigt, daß sich die Photoelektronenholographie noch in der Entwicklung befindet. Bei atomaren Strukturen von Adsorbaten, kann sie schon heute wichtige Startinformationen für die Struktursuche liefern. Bei Strukturen, deren Beugungsmuster nicht durch Rückstreuung dominiert werden, bietet der Ansatz von Omori eine neue Ausgangsbasis. Der Vorteil, mit der Photoelektronenholographie eine direkte Methode zur Strukturbestimmung zu bekommen, wird sicher dafür sorgen, daß auch in Zukunft noch einige Versuche unternommen werden, die Methode zu optimieren.

5.3 Photoelektronenbeugung an der SiO₂/Si(110)-Grenzschicht

Neben den schon erwähnten Messungen an den SiO₂/Si(111)- und SiO₂/Si(100)-Grenzschichten wurden auch Messungen an der SiO₂/Si(110)-Grenzschicht durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt Photoelektronenspektren oxidierter Oberflächen mit unterschiedlicher Orientierung (110, 111, 100), die bei identischen Präpartionsbedingungen (Probentemperatur 650°C, p_{O₂}=5· 10⁻⁶ mbar, 10 min) oxidiert wurden. Zur besseren Übersicht sind die Spektren entfaltet worden, so daß nur die größere der beiden Spin-Bahn-Komponenten (Si 2p_{3/2}) zu sehen ist. An diesen Spektren erkennt man, daß die Verteilung der Oxidationsstufen (Si^{x+}) von der Kristallorientierung abhängt. Die (110)- und die (111)-Oberfläche zeigen sehr ähnliche Verteilungen, wobei die Oxidation bei der (111)-Oberfläche schon etwas weiter fortgeschritten ist (siehe Amplitudenverhältnis Si⁴⁺- zur Si⁰-Komponente). In beiden Fällen sind die Si¹⁺- und die Si³⁺-Komponenten deutlich zu erkennen. Die Si²⁺-Komponente trägt hingegen nur wenig zum Spektrum bei. Dies sieht bei der (100)-Oberfläche anders aus, dort nimmt der Si²⁺-Anteil deutlich zu, während die Si¹⁺-Anteil und aber im wesentlichen der Si³⁺-Anteil abnehmen. Das Si²⁺ hat bei der 100-Oberfläche aufgrund der Grenzschichtstruktur aus Sauerstoffbrückenbindungen auch eine ganz andere Bedeutung als z. B. bei der Si(111)-Oberfläche. Die Abhängigkeit der Oxidationsstufenverteilung von Kristallorientierung und Präparationstemperatur wurde ausgiebig mit ähnlichem Ergebnis von Niwano et al. [152] untersucht.

Abbildung 5.5 zeigt die Beugungsmuster der fünf Oxidationsstufen für die unter den zuvor genannten Bedingungen präparierte SiO₂/Si(110)-Grenzschicht. Die Beugungsmuster zeigen deutlich unterschiedliche Strukturen. Lediglich das Si²⁺ und das Si³⁺ zeigen eine Übereinstimmung in den Hauptmerkmalen. Das Si²⁺ zeigt speziell für die größeren Polarwinkel Ähnlichkeit mit dem nicht oxidierten Si⁰. Das zukünftige weitere Vorgehen wird aufgrund dieser Beugungsmuster ähnlich dem Vorgehen bei der (111)-Oberfläche sein. Zunächst wird ein statistisches Modell für Oxidationsstufenverteilung in der Grenzschicht aufgestellt. Mit den dabei erhaltenen wahrscheinlichsten Strukturen für jede Oxidationsstufe wird eine R-Faktor Analyse durchgeführt und der Beitrag aller möglichen Strukturen zu Gesamtbeugungsmuster bestimmt.

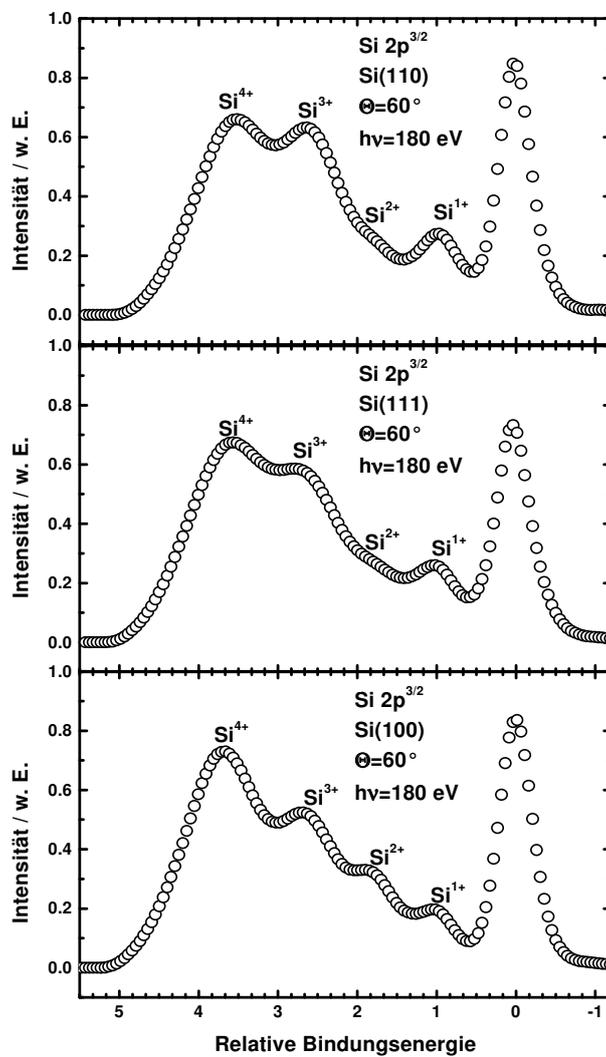


Abbildung 5.4: Si 2p_{3/2}-Photoelektronenspektren, aufgenommen nach identischer Präparation (Probentemperatur 650°C, p_{O₂}=5·10⁻⁶ mbar, 10 min) von Proben mit unterschiedlicher Orientierung der Oberfläche

5.3 Photoelektronenbeugung an der SiO₂/Si(110)-Grenzschicht

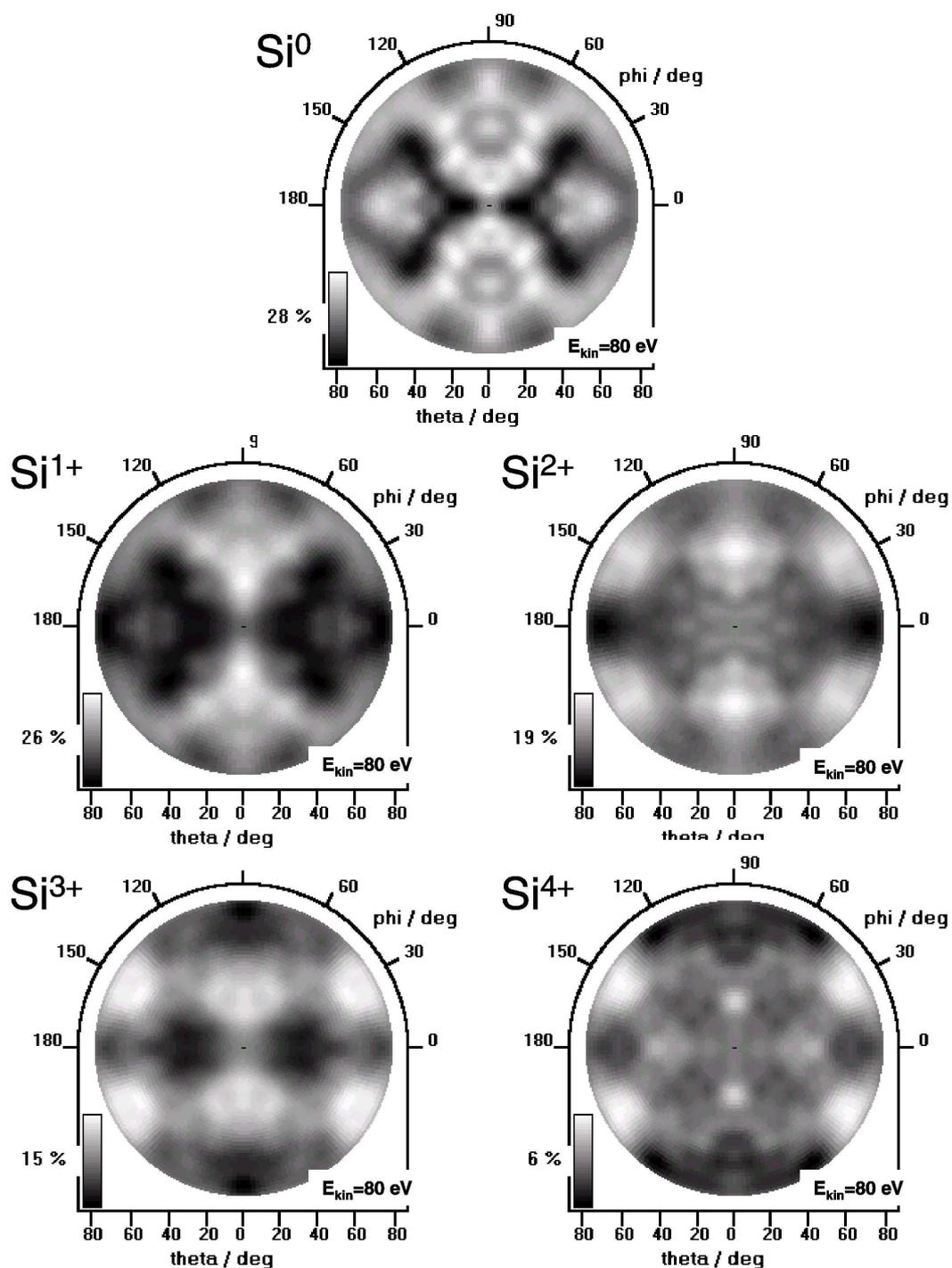


Abbildung 5.5: Experimentelle Beugungsmuster der SiO₂/Si(110) Grenzschicht

Literaturverzeichnis

- [1] **Fundamental Aspects of Silicon Oxidation**(Y.J. Chabal (Hrsg.)), Springer Series in Materials Science (46), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001)
- [2] D.A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt und G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999)
- [3] E. Landemark, C.J. Carlsson, Y.-C. Chao, R.I.G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1588 (1992)
- [4] K.U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3169 (1992)
- [5] S. Gota, R. Gunnella, Zi-Yu Wu, G. Jézéquel, C.R. Natoli, D. Sébilleau, E.L. Bullock, F. Proix, C. Guillot, A. Quémerais, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3387 (1993)
- [6] E. Rotenberg, J.D. Denglinger, M. Leskovar, U. Hessinger, M.A. Olmstead, *Phys. Rev. B* **50**, 11052 (1994)
- [7] E.L. Bullock, R. Gunnella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C.R. Natoli, L.S.O. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2756 (1995)
- [8] H. Ascolani, J. Avila, N. Franco, M.C. Asensio, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2604 (1997); *Phys. Rev. B* **58**, 13811 (1998)
- [9] M.E. Dávila, S.L. Molodtsov, M.C. Asensio, C. Laubschat, *Phys. Rev. B* **62**, 1635 (2000)

- [10] C. Rojas, C. Polop, E. Román, J.A. Martín Gago, R. Gunnella, B. Brena, D. Cocco, G. Paolucci, Phys. Rev. B **57**, 4493 (1998); M. Rocca, L. Savio, L. Vattuone, U. Burghaus, V. Palomba, N. Novelli, F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa, R. Gunnella, G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, Phys. Rev. B **61**, 213 (2000)
- [11] R. Gunnella, E.L. Bullock, L. Patthey, C.R. Natoli, T. Abukawa, S. Kono, L.S. Johansson, Phys. Rev. B. **57**, 14739 (1998)
- [12] M. Shimomura, T. Abukawa, K. Yoshimura, J.H. Oh, H.W. Yeom, S. Kono, Surf. Sci. **493**, 23 (2001)
- [13] H. Hertz, Ann. Physik u. Chemie **31**, 983 (1887)
- [14] W. Hallwachs, Ann. Physik u. Chemie **37**, 666 (1889)
- [15] P. Lenard, Ann. Physik **2**, 359 (1900); Ann. Physik **8**, 149 (1902)
- [16] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905)
- [17] G.E. McGuire und P.H. Holloway in **Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications** (Hrsg.: C.R. Brundle, A.D. Baker), Band IV, Academic Press, London (1981)
- [18] P. Auger, C.R. Acad. Sci. **177**, 169 (1923)
- [19] **Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy** (D. Briggs, Hrsg.), Heyden & Son Ltd., London (1978)
- [20] **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy** (C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder), Perkin-Elmer Corporation (1979)
- [21] T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1933)
- [22] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. and Interface Anal. **1,2** (1979)
- [23] M. Schürmann, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1999)

- [24] **Photoelectron Spectroscopy** (S. Hüfner), Springer Series in Solid-state Sciences (82), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995)
- [25] S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys. C 3, 285 (1970)
- [26] G.D. Mahan, Phys. Rev. B 11, 4814 (1975)
- [27] **X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces** (V.I. Nefedov), VSP BV, Utrecht (1988)
- [28] C.S. Fadley in **Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications** (Hrsg.: C.R. Brundle, A.D. Baker), Band II, Academic Press, London (1978)
- [29] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, E. Olson, Phys. Lett. **32A**, 22 (1970); Phys. Scr. **1**, 272 (1970)
- [30] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **32**, 1203 (1974)
- [31] C.S. Fadley in **Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science** (Hrsg.: R.Z. Bachrach), Plenum Press, New York (1992)
- [32] P.A. Lee, Phys. Rev. B **13**, 5261 (1976)
- [33] S. Kono, S.M. Goldberger, N.F.T. Hall, C.S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **41**, 1831 (1978)
- [34] C.H. Li, S.Y. Tong, Phys. Rev. Lett. **42**, 901 (1979); J.J. Barton, D.A. Shirley, Phys. Rev. B **32**, 1892 (1985); A.P. Kaduwela, D.J. Friedman, C.S. Fadley, J. Electron Spectrosc. **57**, 223 (1991); D.K. Saldin, G.R. Harp, X. Chen Phys. Rev. B **48**, 8234 (1993)
- [35] M.-L. Xu, J.J. Barton, M.A. Van Hove, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2093 (1988); Phys. Rev. B **39**, 8275 (1989)
- [36] F. Salvat, R. Mayol, Comput. Phys. Commun. **74**, 358 (1993)
- [37] **CLAM 4 MCD Analyser System Operating Manual**, VG Microtech, Uckfield (1995)

- [38] **Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation** (D. Attwood), Cambridge University Press, Cambridge (1999)
- [39] E. Dietz, W. Braun, A.M. Bradshaw, R.L. Johnson Nucl. Instr. and Meth. **A239**, 359 (1995)
- [40] H. Petersen, F. Senf, F. Schäfers und J. Bahrtdt, Rev. Sci. Instrum. 66, 1777 (1995); W.B. Peatman, J. Bahrtdt, F. Eggenstein, G. Reichardt, F. Senf, Rev. Sci. Instrum. 66, 2801 (1995)
- [41] R. Follath, F. Senf, Nucl. Instr. Meth. **A390**, 388 (1997); M.R. Weiß, R. Follath, F. Senf, W. Gudat, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 1003 (1999)
- [42] Das Palladiumröhrchen wurde im Rahmen der folgenden Dissertation erfolgreich eingesetzt: R. Schliesing, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2000)
- [43] **Numerical Recipes in C**(W.H. Press, S.A Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery), Cambridge University Press, New York (1992)
- [44] Kapitel 4 und 16 aus **Klassische Elektrodynamik** (J.D. Jackson), Walter de Gruyter, Berlin New York (1983)
- [45] J. Osterwalder, R. Fasel, A. Stuck, P. Aebi, L. Schlapbach, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **68**, 1 (1994)
- [46] Y. Chen, F.J. Garcia de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A.P. Kaduwela, M.A. Van Hove, C.S. Fadley, Phys. Rev. B **58**, 13121 (1998); Y. Chen, M.A. Van Hove, MSCD Version 1.37 (<http://electron.lbl.gov>)
- [47] J.J. Rehr, R.C. Albers, Phys. Rev. B **41**, 8139 (1990)
- [48] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. **20**, 77 (1993); C.J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma, D.R. Penn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **63**, 605 (1994)

- [49] R.X. Ynzunza, E.D. Tober, F.J. Palomares, Z. Wang, H. Daimon, A.P. Kaduwela, Y. Chen, Z. Hussain, M.A. Van Hove, C.S. Fadley, *Surf. Sci.* **441**, 301 (1999)
- [50] R.X. Ynzunza, R. Denecke, F.J. Palomares, J. Morais, E.D. Tober, Z. Wang, F.J. Garcia de Abajo, J. Liesegang, Z. Hussain, M.A. Van Hove, C.S. Fadley, *Surf. Sci.* **459**, 69 (2000)
- [51] Rigolini J., Diplomarbeit, ETH Zürich (1998)
- [52] R. Gunnella, F. Solal, D. Sébilleau, C.R. Natoli, *Comput. Phys. Commun.* **132**, 251 (2000)
- [53] M.A. VanHove, S.Y. Tong, M.H. Elconin, *Surf. Sci.* **44**, 85 (1977); **Low Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination** (M.A. VanHove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan), Springer-Verlag, Berlin (1986)
- [54] R. Fasel, P. Aebi, J. Osterwalder, L. Schlapbach, R.G. Agostino, G. Chiarello, *Phys. Rev. B* **50**, 14516 (1994)
- [55] M. Kottcke, K. Heinz, *Surf. Sci.* **376**, 352 (1997)
- [56] R.I.G. Uhrberg, E. Landemark, Y.-C. Chao, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* **75**, 197 (1995)
- [57] G.K. Wertheim, D.M. Riffe, J.E. Rowe, P.H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 120 (1991)
- [58] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959)
- [59] D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979)
- [60] R.M. Tromp, R.G. Smeenk, F.W. Saris, D.J. Chadi, *Surf. Sci.* **137**, 137 (1983); M. Aono, Y. Hou, C. Oshima, Y. Ishizawa, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 567 (1982); I. Stensgaard, L.C. Feldmann, P.J. Silverman, *Surf. Sci.* **102**, 1 (1981); R.M. Tromp, R.G. Smeenk, F.W. Saris, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 9392 (1981)

- [61] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massis, N. Greiser, V.H. Etgens, *Surf. Sci.* **230**, 197 (1990)
- [62] G. Jayaram, P. Xu, L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3489 (1993)
- [63] R.M. Tromp, R.J. Hamers, J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1303 (1985);
R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, *Phys. Rev. B* **34**, 5343 (1986)
- [64] R.A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2636 (1992)
- [65] T. Tabata, T. Aruga, Y. Murata, *Surf. Sci.* **179**, L63 (1987)
- [66] I.P. Batra, *Phys. Rev. B* **41**, 5048 (1990)
- [67] M.T. Yin, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **24**, 2303 (1981)
- [68] N. Roberts, R.J. Needs, *Surf. Sci.* **236**, 112 (1990)
- [69] J. Dabrowski, M. Scheffler, *Appl. Surf. Sci.* **56**, 15 (1992)
- [70] P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **38**, 10578 (1988); P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **47**, 1898 (1993)
- [71] J.E. Northrup, *Phys. Rev. B* **47**, 10032 (1993)
- [72] A. Ramstad, G. Brocks, P.J. Kelly, *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995)
- [73] T. Tabata, T. Aruga, Y. Murata, *Surf. Sci.* **179**, L63 (1987)
- [74] R. Wiesendanger, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt, *Surf. Sci.* **232**, 1 (1990)
- [75] G.S. Hwang, *Surf. Sci.* **465**, L789 (2000)
- [76] T. Weser, A. Bogen, B. Konrad, R.D. Schnell, C.A. Schug, W. Steinmann, *Phys. Rev. B* **35**, 8184 (1987)
- [77] D.-S. Lin, T. Miller, T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B* **44**, 10719 (1991)
- [78] X. Yang, R. Cao, J. Terry, P. Pianetta, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2013 (1992)

- [79] T.-W. Pi, C.-P. Cheng, I.-H. Hong, Surf. Sci. **418**, 113 (1998)
- [80] B.W. Holland, C.B. Duke, A. Parton, Surf. Sci. **140**, L269 (1984)
- [81] N. Jedrecy, M. Savaugé-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Greiser, V.H. Etgens, Surf. Sci. **230**, 197 (1990)
- [82] G. Jayaram, P. Xu, L.D. Marks, Phys. Rev. Lett. **71**, 3489 (1993)
- [83] M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X.W. Zhang, M. Ando, Surf. Sci. **338**, L846 (1995)
- [84] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, W. Moritz, Phys. Rev. B. **55**, 4731 (1997)
- [85] K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura, S. Blügel, Phys. Rev. B. **45**, 3469 (1992)
- [86] P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995)
- [87] **Semiconductor Surfaces and Interfaces**(W. Mönch), Springer Series in Surface Science (26), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001)
- [88] D.D. Pretzer, H.D. Hagsturm, Surf. Sci. **4**, 265 (1966)
- [89] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, Surf. Sci. Rep. **35**, 1 (1999)
- [90] J.J. Boland, Phys. Rev. Lett. **65**, 3325 (1990); Surf. Sci. **261**, 17 (1992)
- [91] J.A. Schaefer, F. Stucki, J.A. Anderson, G.J. Lapeyre, W. Gopel, Surf. Sci. **140**, 207 (1984)
- [92] K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, M. Naitoh, F. Shoji, T. Hanawa, Phys. Rev. B **41**, 1200 (1990)
- [93] F. Shoji, K. Kusumura, K. Oura, Surf. Sci. **280**, L247 (1993)
- [94] Y. Wang, M. Shi, J.W. Rabalais, Phys. Rev. B **48**, 1678 (1993)
- [95] J.E. Northrup, Phys. Rev. B **44**, 1419 (1991)

- [96] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **51**, 13432 (1995)
- [97] E.M. Lauridsen, J. Baker, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, I. Bunk, J.H. Zeysing, R.L. Johnson, *Surf. Sci.* **453**, 18 (2000)
- [98] T. Hattori *Crit. Rev. Solid State Sci.* **20**, 339 (1995)
- [99] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian, A. Madhukar, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1683 (1979)
- [100] K. Uno, A. Namiki, S. Zaima, T. Nakamura, N. Ohtake, *Surf. Sci.* **193**, 321 (1988)
- [101] F. Lutz, J.L. Bischof, L. Kubler, D. Bolmont, *Phys. Rev. B* **40**, 10356 (1989); *Phys. Rev. B* **40**, 11747 (1989)
- [102] P.O. Hahn, M. Hentzler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 574 (1984); G.J. Pietsch, U. Kohler, O. Jusko, M. Hentzler, P.O. Hahn, *Appl. Phys. Lett* **60**, 1321 (1992)
- [103] M. Niwa, H. Iwasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2320 (1989)
- [104] M. Suzuki, Y. Kudoh, Y. Homma, R. Kaneko, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2225 (1991)
- [105] T.W. Sigmon, W.K. Chu, E. Lugujo, J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 105 (1974)
- [106] T.E. Jackman, J.R. MacDonald, L.C. Feldman, P.J. Silverman, I. Stensgard, *Surf. Sci.* **100**, 35 (1980)
- [107] R. Haight, L.C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **53**, 4884 (1982)
- [108] I.K. Robinson, W.K. Waskiewicz, R.T. Tung, J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2714 (1986)
- [109] P.H. Fuoss, L.J. Norton, S. Brennan, A. Fischer-Colbrie, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 600 (1988)

- [110] I. Takahashi, K. Nakano, J. Harada, T. Shimura, M. Umeno, Surf. Sci. **315**, L1021 (1994)
- [111] M.-T. Tang, K.W. Evans-Lutterodt, M.L. Green, D. Brasen, K. Krisch, L. Manchanda, G.S. Higashi, T. Boone, Appl. Phys. Lett. **64**, 748 (1994)
- [112] F. Herman, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1101 (1979)
- [113] R.B. Laughlin, J.D. Joannopoulos, D.J. Chadi, Phys. Rev. B **21**, 5733 (1980)
- [114] S.T. Panatelides, Thin Solid Films **89**, 103 (1989)
- [115] Y. Miyamoto, A. Oshiyama, Phys. Rev. B **44**, 5931 (1991)
- [116] A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin, L. Ortega, Phys. Rev. Lett. **75**, 4254 (1995)
- [117] Y. Ono, M. Tabe, H. Kageshima, Phys. Rev. B **48**, 14291 (1993)
- [118] V.D. Borman, E.P. Gusev, Yu. Yu. Lebedinski, V.I. Troyan, Phys. Rev. B **49**, 5415 (1994)
- [119] M. Ohashi, T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **36** L397 (1997)
- [120] P.E. Batson, Nature **366**, 728 (1993)
- [121] G. Hollinger, F.J. Himpsel, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 640 (1983); Phys. Rev. B **28**, 3651 (1983); Appl. Phys. Lett. **44**, 93 (1984); F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988)
- [122] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson, J. Appl. Phys. **61**, 629 (1987); F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, Mater. Sci. Rep. **1**, 65 (1986)
- [123] F.R. MacFeely, K.Z. Zhang, M.M. Banaszak-Hall, S. Lee, J.E. Bender-IV, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 2824 (1996); M.M.B. Holl, F.R. MacFeely Phys. Rev. Lett. **71**, 2441 (1993)

- [124] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, R. Car, Phys. Rev. Lett. **74**, 1024 (1995)
- [125] T. Engel, Surf. Sci. Rep. **18**, 91 (1993)
- [126] S. Iwata, A. Ishizaka, Appl. Phys. **79**, 6653 (1996)
- [127] I.J.R. Baumvol, Surf. Sci. Rep. **36**, 1-166 (1999)
- [128] M.T. Sieger, D.A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **77**, 2758 (1996)
- [129] D.A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **79**, 3014 (1997)
- [130] T. Hattori, K. Hirose, H. Nohira, K. Takahashi, T. Yagi, Appl. Surf. Sci. **144/145**, 297 (1999)
- [131] K.-O. Ng, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **59**, 10132 (1999)
- [132] A.A. Demkov, O.F. Sankey, Phys. Rev. Lett. **83**, 2038 (1999)
- [133] J.H. Oh, H.W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, A. Kakizaki, Phys. Rev. B **63**, 205310 (2001)
- [134] Y. Tu, J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **84**, 4393 (2000)
- [135] A. Ourmazd, D.W. Taylor, J.A. Rentschler, J. Bevk, Phys. Rev. Lett. **59**, 213 (1987)
- [136] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, R. Car, Appl. Phys. Lett. **68**, 625 (1996)
- [137] I. Ohdomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi, K. Kishimoto, J. Non-Cryst. Solids **89**, 239 (1987)
- [138] A. Szöke in **Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications**(Hrsg.: D.T. Atwood, J. Baker), AIP Conf. Proc. No. **147**, AIP, New York (1986)
- [139] J.J. Barton, Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988); J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **51**, 37 (1990)

- [140] S. Thevuthasan, G.S. Herman, A.P. Kaduwela, R.S. Saiki, Y.J. Kim, W. Niemczura, M. Burger, C.S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **67**, 469 (1991)
- [141] B.P. Tonner, Zhi-Lan Han, G.R. Harp, D.K. Saldin, Phys. Rev. B **43**, 14423 (1991)
- [142] J.J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1992)
- [143] C.S. Fadley, Y. Chen, R.E. Couch, H. Daimon, R. Denecke, J.D. Denlinger, H. Galloway, Z. Hussain, A.P. Kaduwela, Y.J. Kim, P.M. Len, J. Liesegang, J. Menchero, J. Morais, J. Palomares, S.D. Ruebsch, E. Rotenberg, M.B. Salmeron, R. Scaletter, W. Schattke, R. Singh, S. Thevuthasan, E.D. Tober, M.A. Van Hove, Z. Wang, R.X. Ynzunza, Prog. Surf. Sci. **54**, 341 (1997)
- [144] S. Dreiner, Diplomarbeit, Universität-GHS Essen (1996)
- [145] G.S. Herman, S. Thevuthasan, T.T. Tran, Y.J. Kim, C.S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **68**, 650 (1992)
- [146] G.R. Harp, D.K. Saldin, X. Chen, Z.-L. Han, B.P. Tonner, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **57**, 331 (1991)
- [147] Z.-L. Han, S. Hardcastle, G.R. Harp, H. Li, X.-D. Wang, J. Zhang, B.P. Tonner, J. Surf. Sci. **258**, 313 (1991)
- [148] S. Omori, Y. Nihei, E. Rotenberg, J.D. Denlinger, S. Marchesini, S.D. Kevan, B.P. Tonner, M.A. Van Hove, C.S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **88**, 055504 (2002)
- [149] D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. B **60**, 16722 (1999)
- [150] D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **81**, 4160 (1998)
- [151] M. Roesler, M.T. Sieger, T. Miller, T.-C. Chiang, Surf. Sci. **380**, L485 (1997); D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang, Surf. Sci. **374**, 345 (1997)
- [152] M. Niwano, H. Katakura, Y. Takeda, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa, K. Yagi, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 195 (1991)

Publikationsliste

1. S. Dreiner, C. Westphal, F. Sökeland, H. Zacharias, *Surfactant mediated heteroepitaxial growth of Ge/Si(111) probed by X-ray photoelectron diffraction*, Appl. Surf. Sci. **123**, 610 (1998)
2. C. Westphal, S. Dreiner, F. Sökeland, H. Zacharias, *Photoelectron diffraction as a tool for the study of buried interface during heteroepitaxial growth of Sb/Ge/Si(111)*, Surf. Sci. **396**, 87 (1998)
3. C. Westphal, F. Sökeland, S. Dreiner, H. Zacharias, *Epitaxial growth of Sb/Ge/Si(111) studied by photoelectron diffraction*, Surf. Rev. Lett. **5**, 151 (1998)
4. F. Sökeland, C. Westphal, S. Dreiner, H. Zacharias, *On the separability of relativistic propagators*, Eur. Phys. J. B **9**, 577 (1999)
5. C. Westphal, S. Dreiner, M. Schürmann, H. Zacharias, *Holographic reconstruction of Si(111) atom positions from energy- and angle-resolved photoelectron diffraction*, Surf. Sci. **462**, 103 (2000)
6. C. Westphal, M. Schürmann, S. Dreiner, H. Zacharias, *Investigation of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sb/Si(111) structure by means of X-ray photoelectron diffraction*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **114**, 437 (2001)
7. S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, H. Zacharias, *Investigation of the SiO₂/Si(111) interface by means of angle-scanned photoelectron diffraction*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **114**, 431 (2001)
8. S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, H. Zacharias, *Local atomic environment of Si suboxides at the SiO₂/Si(111) interface determined by angle scanned photoelectron*

- diffraction*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4068 (2001)
9. C. Westphal, S. Dreiner, M. Schürmann, F. Senf, H. Zacharias, *The role of Si-suboxide structure at the interface: an angle-scanned photoelectron diffraction study*, Thin Solid Films **400**, 101 (2001)
 10. C. Westphal, S. Dreiner, M. Schürmann, H. Zacharias, *The transition from amorphous silicon oxide to crystalline silicon studied by photoelectron diffraction*, Surf. Rev. Lett., in Druck (2002)
 11. S. Dreiner, C. Westphal, M. Schürmann, H. Zacharias, *Angle-scanned photoelectron diffraction on clean and hydrogen terminated (2x1) reconstructed Si(100)-surfaces*, Thin Solid Films, eingereicht (2002)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde an der Westfälischen Wilhelms-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. H. Zacharias angefertigt. Ihm danke ich dafür, daß er mir diese Möglichkeit gegeben hat und mit hilfreichen Diskussionen und Anregungen zur Seite stand.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. C. Westphal, an dessen Projekten ich mitarbeiten durfte. Er und Dipl. Phys. Mark Schürmann haben durch eine gute Zusammenarbeit und zahlreiche hilfreiche Diskussionen zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit beigetragen. Mein Dank gilt ebenfalls allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Zacharias für das freundschaftliche und angenehme Arbeitsklima. Insbesondere danke ich Dr. Roland Schliesing für die gute Zusammenarbeit im Büro.

Bei technischen Problemen jeglicher Art wurde mir immer schnell und kompetent geholfen. Dafür geht ein besonderer Dank an Herrn Dipl. Ing. Frank Wahlert, der uns nicht nur an der Westfälischen Wilhelms-Universität sondern auch bei den Meßreisen nach Berlin zu BESSY tatkräftig unterstützt hat. Auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, die unter der Leitung von Herrn David eine hervorragende Arbeit geleistet haben, danke ich sehr. Für seine Arbeit am Manipulator geht ein Dank an Herrn Riemann. Auch Herrn Mai und Herrn Coellen danke ich für die Hilfe bei Problemen mit elektronischen Geräten.

Ein Dank geht ebenfalls an alle BESSY-Mitarbeiter, die uns bei den Messungen bei BESSY I und BESSY II unterstützt haben.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie, die mich in den letzten Jahren immer

unterstützt und nach Rückschlägen wieder aufgebaut hat.