

Max-Planck-Institut für Quantenoptik  
Department of Physics, Columbia University, New York  
Physik-Department der Technischen Universität München

**Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium:  
Eine Untersuchung mittels optischer  
Frequenzverdoppelung, Molekularstrahltechnik  
und Rastertunnelmikroskopie**

Michael Dürr

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
genehmigte Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. A. Groß

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. D. Menzel
2. Univ.-Prof. Dr. U. Höfer, Philipps-Universität Marburg
3. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. A. Laubereau (schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 02.10.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 01.12.2000 angenommen.



# Zusammenfassung

Die Dynamik der dissoziativen Adsorption molekularen Wasserstoffs auf glatten, gestuften und wasserstoffvorbedeckten Silizium-(001)-Oberflächen wurde unter Verwendung von Molekularstrahltechnik, optischer Frequenzverdoppelung (SHG) und Rastertunnelmikroskopie (STM) eingehend untersucht. Dabei liefert das STM ortsspezifische Informationen über die Reaktionskanäle auf der Oberfläche, deren Kinetik in situ mit SHG beobachtet werden kann. Dies wiederum erlaubt das konfigurationsselektive Studium der Adsorptionsdynamik mit Hilfe des Überschallmolekularstrahles. Aus den sich ergänzenden Ergebnissen kann ein detailliertes Bild des Reaktionsmechanismus auf diesen Oberflächen gezeichnet werden. Der für die Chemisorption auf Halbleitern wichtige Gitterfreiheitsgrad sowie dessen Einfluss auf die Reaktionsdynamik wird mikroskopisch spezifiziert.

Konkret wurde ermittelt, dass auf der sauberen Oberfläche das Wasserstoffmolekül, entgegen der bisher weit verbreiteten Annahme, nicht an einem Dimer, sondern über zwei Siliziumatomen benachbarter Dimere dissoziiert. Mit diesem so genannten Interdimerreaktionspfad ist eine starke Kopplung der Dissoziationsbarriere an die Gitterverzerrung verbunden. Durch die thermische Anregung von Phononen auf der Oberfläche ergibt sich dadurch für die  $\text{H}_2$ -Dissoziation keine einzelne, scharfe Barriere, sondern vielmehr eine breite Barrierenverteilung, welche sich deutlich in den Messungen des Haftkoeffizienten als Funktion der Translationsenergie der Wasserstoffmoleküle widerspiegelt. Diese so genannten Haftfunktionen wurden, erstmals überhaupt für ein aktiviertes System, systematisch für verschiedene Oberflächentemperaturen aufgenommen. Zwischen 470 und 670 K zeigen sie eine große, temperaturabhängige Breite von 0.1 bis 0.2 eV als direkte Entsprechung der Barrierenverteilung. Bei kleinen kinetischen Energien der Moleküle wirkt sich dies als die bekannte, starke Aktivierung der Reaktion durch die Oberflächentemperatur aus. Die mittlere Barrierenhöhe wurde zu  $0.8 \pm 0.2$  eV bestimmt.

In der Desorption stehen wie in der Adsorption durch die Verzerrung des Gitters Reaktionskanäle mit kleinerer Barriere zur Verfügung. Bei Anwendung des detaillierten Gleichgewichts erhält man für die Moleküle im Grundzustand deshalb Geschwindigkeitsverteilungen mit einer mittleren kinetischen Energie von nur 0.3 eV. Diese ist somit deutlich kleiner als die mittlere Adsorptionsbarriere, in Einklang mit früheren Desorptionsmessungen.

Um aus der Vielfalt der thermisch möglichen Gitteranregungen die für den Adsorptionsprozess relevanten Koordinaten zu ermitteln, wurden statische Gitterverzerrungen und deren Einfluss auf die Reaktionsdynamik untersucht. Dies stellt eine Erweiterung des Konzepts der Präparation spezieller Zustände, wie sie bisher

nur für einzelne Moleküle mit einer vergleichsweise geringen Anzahl von Freiheitsgraden durchgeführt wurde, auf die weitaus komplexere Oberfläche dar. Erzeugt werden solche statischen Verzerrungen des Gitters und die damit einhergehenden Störungen der lokalen elektronischen Struktur durch Stufen und Wasserstoffvoradsorption. Als hervorstechendstes Ergebnis erhält man eine systematische Reduktion der Adsorptionsbarriere mit zunehmender Stärke dieser Störungen. Konkret wurden zusätzlich zur Adsorption an den sauberen Dimeren drei weitere Interdimerreaktionspfade mit 0- bis 0.2-eV-hoher Barriere gefunden. In Verbindung mit Dichtefunktionalrechnungen kann ein den Reaktionen zu Grunde liegender, einheitlicher Mechanismus bestimmt werden, der die Wichtigkeit des engen Wechselspiels zwischen Gitterkonfiguration und elektronischer Struktur für die Reaktionsdynamik betont: wann immer unter Aufwendung von nur wenig Gitterenergie der Bandschwerpunktsabstand zwischen besetztem und unbesetztem Zustand verringert werden kann, ist die Reaktivität erhöht.

Zum besseren Gesamtverständnis der Reaktion und als wichtiger Test des detaillierten Gleichgewichts wurde, analog zur Adsorption, der Reaktionspfad im direkten Umkehrprozess, der rekombinativen Desorption, untersucht. Laserinduzierte thermische Desorptionsmessungen (LITD) von Monohydridoberflächen ergeben, dass der Wasserstoff ebenfalls über einen Interdimerpfad desorbiert. Unter Berücksichtigung der energetischen Verhältnisse auf der Oberfläche können auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnisse dieser und früherer Arbeiten, vor allem zur Kinetik der Reaktion, im gesamten Bedeckungsbereich in Einklang gebracht werden.

Die Variation weiterer Parameter runden das Bild der Reaktion ab. So kann, ähnlich der Barriererniedrigung durch die Gitteranregungen, die Adsorptionsbarriere auch durch Vibrationsanregungen der  $H_2$ -Moleküle drastisch verringert werden. Für den ersten angeregten Vibrationszustand wurde sie im Mittel zu 0.4 eV bestimmt. Winkelabhängige Adsorptionsmessungen auf Si(001) ergeben ein bezüglich des Polarwinkels stark anisotropes Adsorptionsverhalten. Sie verdeutlichen erneut den Einfluss der gerichteten kovalenten Bindungen des Siliziums auf die Reaktionsdynamik und liefern darüber hinaus zusätzliche Informationen über die Konfiguration des Übergangszustands und die damit verbundene Gitterverzerrung. Ergänzende Messungen auf Silizium(111) zeichnen qualitativ ein sehr ähnliches Bild der Adsorptionsdynamik.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Struktur von Siliziumoberflächen . . . . .	5
2.1.1 Glatte Siliziumoberflächen . . . . .	5
2.1.2 Gestufte Si(001)-Oberflächen . . . . .	7
2.2 Wasserstoff auf Siliziumoberflächen . . . . .	9
2.3 Verwendete Mess-/Experimentiertechniken . . . . .	15
2.3.1 Optische Frequenzverdoppelung (SHG) an Oberflächen . . . . .	15
2.3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	18
2.3.3 Molekularstrahltechnik . . . . .	23
<b>3 Experimentelles</b>	<b>27</b>
3.1 Die UHV-Systeme . . . . .	27
3.1.1 Molekularstrahlanlage . . . . .	27
3.1.2 STM-Apparatur . . . . .	30
3.2 Proben- und Spitzenpräparation . . . . .	31
3.3 Optischer Aufbau . . . . .	34
3.4 Eigenschaften des Wasserstoffstrahls . . . . .	35
3.4.1 Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	35
3.4.2 Flussbestimmung . . . . .	38
3.5 Haftkoeffizienten . . . . .	39
<b>4 Dissoziative Adsorption auf glatten, sauberen Oberflächen</b>	<b>41</b>
4.1 Einfluss der kinetischen Energie und der Oberflächentemperatur auf den Haftprozess . . . . .	41
4.1.1 Motivation . . . . .	41
4.1.2 SHG-Messungen . . . . .	42
4.1.3 Energieabhängiges Haften von H <sub>2</sub> auf Si(001) . . . . .	43
4.1.4 Deuterium auf Si(001) . . . . .	54
4.1.5 Wasserstoff auf Si(111) . . . . .	56
4.2 Adsorptionsplätze und Reaktionsmechanismus . . . . .	60
4.2.1 STM-Messungen . . . . .	60

4.2.2	Diskussion . . . . .	66
4.3	Haften vibratorisch angeregter Moleküle . . . . .	68
4.3.1	Zustandsaufgelöste Haftfunktionen . . . . .	68
4.3.2	Diskussion . . . . .	72
4.4	Winkelabhängige Haftfunktionen . . . . .	75
4.4.1	SHG-Messungen . . . . .	75
4.4.2	Winkelverteilungen . . . . .	77
4.4.3	Diskussion . . . . .	80
4.4.4	Ausblick . . . . .	82
4.5	Zusammenfassung . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Wasserstoff auf gestuften Si(001)-Oberflächen</b>	<b>85</b>
5.1	Motivation/Einleitung . . . . .	85
5.2	Adsorptionsplätze . . . . .	87
5.2.1	Struktur der sauberen Oberfläche . . . . .	87
5.2.2	Geringe Bedeckung . . . . .	87
5.2.3	Einfluss höherer Bedeckung auf das Adsorptionsverhalten . . .	91
5.2.4	Reaktivität einfach-hoher Stufen . . . . .	94
5.2.5	Diffusion von Stufen- auf Terrassenplätze . . . . .	96
5.3	Dynamik der Adsorption an $D_B$ -Stufen . . . . .	97
5.3.1	SHG-Messungen . . . . .	97
5.3.2	Energieabhängiges Haften . . . . .	99
5.4	Diskussion . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Dynamik der <math>H_2</math>-Adsorption auf H-vorbedecktem Si(001)</b>	<b>103</b>
6.1	Einleitung . . . . .	103
6.2	Bestimmung der Reaktionskanäle . . . . .	105
6.2.1	SHG-Messungen . . . . .	105
6.2.2	STM-Aufnahmen . . . . .	108
6.3	Dynamik der einzelnen Reaktionskanäle . . . . .	110
6.4	Diskussion . . . . .	112
6.4.1	Die Reaktionskanäle . . . . .	112
6.4.2	Systematik und Mechanismus der Reaktion . . . . .	114
6.4.3	Dynamik der Reaktion . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Laserinduzierte thermische Desorptionsexperimente: Dynamik und Kinetik der Desorption</b>	<b>121</b>
7.1	Motivation . . . . .	121
7.2	Vorüberlegungen . . . . .	122
7.3	Experimentelles . . . . .	125
7.3.1	Aufbau . . . . .	125
7.3.2	Probenpräparation . . . . .	126
7.3.3	Desorptionscharakteristika . . . . .	127
7.4	Ergebnisse . . . . .	128
7.4.1	Rekombinative Desorption von benachbarten Plätzen . . . . .	131

---

7.4.2	Einzelne ungesättigte dangling bonds . . . . .	134
7.4.3	Resumee . . . . .	138
7.5	Konsequenzen für die Desorptionskinetik . . . . .	138
7.5.1	Energetische Verhältnisse . . . . .	139
7.5.2	Desorptionskinetik . . . . .	140
7.5.3	Diskussion . . . . .	142
<b>A</b>	<b>Monte-Carlo-Simulationen</b>	<b>145</b>
A.1	Allgemeines . . . . .	145
A.2	Adsorptionsprogramm . . . . .	145
A.3	Diffusionsprogramm . . . . .	147
<b>B</b>	<b>Bestimmung der Tensorkomponenten von <math>\chi_s^{(2)}</math></b>	<b>149</b>
B.1	Geometrie und Messungen . . . . .	149
B.2	Ergebnisse . . . . .	151
B.3	Diskussion . . . . .	151
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>154</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Das Element Silizium steht in der 3. Schale der 4. Hauptgruppe des Periodensystems und ist durch seine 14 Neutronen, 14 Protonen und 14 Elektronen nicht besonders ausgezeichnet. Dennoch betrug die Weltjahresproduktion an reinem Silizium 1999 knapp 23 Kilotonnen, mit erster und zweiter Ableitung nach der Zeit größer null<sup>1</sup>. Der Grund hierfür ist hinreichend bekannt. In jedem modernen Haushaltsgerät finden sich Kleinstprozessoren, die Digitalisierung in weiten Bereichen unserer Umwelt ist ungebremst und basiert im Wesentlichen auf Bauteilen der Siliziumtechnologie. Deren Anwendungspotential ist vornehmlich in einer einzigen Eigenschaft des Siliziumkristalls begründet, nämlich der Ausbildung eines kovalent gebundenen Gitters mit einer daraus resultierenden Bandlücke zwischen gefülltem Valenz- und unbesetztem Leitungsband von ungefähr einem Elektronvolt.

Im Gegensatz zu dieser enormen Bedeutung im Anwendungsbereich ist das mikroskopische Verständnis vieler Prozesse in und auf Silizium trotz großer Bemühungen vergleichsweise gering. Beispielsweise beruht die Beschreibung und Modellierung von Wachstumsprozessen fast ausschließlich auf empirischen Ratengleichungen. Die zunehmende Miniaturisierung sowie immer kompliziertere Prozesstechniken erfordern aber in ebenso zunehmendem Maße Kenntnis der zu Grunde liegenden mikroskopischen Mechanismen. Als Wechselwirkungszone mit der Umgebung rückt dabei die Oberfläche (1999 wurden 30 Milliarden cm<sup>2</sup> einkristallines Silizium verkauft) ganz natürlich in ein verstärktes Interesse.

Ebenso wie die oben genannten Festkörpereigenschaften zeichnet sich aber auch die Oberfläche von Silizium gegenüber den Metallen durch die lokalisierte Elektronenverteilung der kovalenten Bindungen aus. Dies wird sowohl in der Struktur der Oberflächen, den statischen Eigenschaften von Adsorbat-Oberflächen-Systemen als auch in der Reaktionsdynamik auf Siliziumoberflächen deutlich. Im Wesentlichen in dieser Reihenfolge werden vor allem die Eigenschaften von Si(001) und Si(111) seit den frühen 60er-Jahren systematisch untersucht. Dabei hat sich Wasserstoff vor allem aufgrund seiner relativen Einfachheit in der theoretischen Beschreibung (sie führte zu dem ersten befriedigenden Verständnis der Chemisorption auf einem Halbleiter) zu *dem* Modelladsorbat entwickelt. Entscheidend trug dazu aber auch seine Relevanz in fast allen technologischen Prozessen bei. Nicht durch Zufall stammen

---

<sup>1</sup>Wacker Siltronic, Abteilung International Marketing, private Mitteilung.

viele der wegweisenden Publikationen zu dem System Wasserstoff auf Silizium aus den Bell Labs oder den Forschungslaboratorien von IBM. So auch die erste experimentelle Untersuchung zur Adsorption von molekularem Wasserstoff auf Siliziumoberflächen aus dem Jahre 1959 von J. T. Law, in der eine vergleichsweise geringe Reaktivität der Wasserstoffmoleküle nachgewiesen wurde.

Die Dynamik eben dieser Reaktion beschäftigt seit etwa 10 Jahren einen nicht unbeträchtlichen Teil der Gemeinschaft aus Oberflächenphysikochemikern und hat sich trotz oder vielleicht gerade wegen der teilweise kontrovers diskutierten Befunde als Modellsystem für das Verständnis der Adsorptionsdynamik auf Halbleiteroberflächen etabliert, ganz ähnlich dem System Wasserstoff auf Kupfer Anfang der neunziger Jahre. Während aber für letztgenanntes vor allem die Molekülfreiheitsgrade die die Reaktion bestimmenden Parameter sind und damit die Reaktivität kontrollieren, konnte in der Arbeitsgruppe Höfer am MPI für Quantenoptik erstmals der starke Einfluss des Silizium-Substratgitters auf die Reaktionsdynamik in Form einer starken Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten gezeigt werden.

Zur theoretischen Beschreibung dieses Phänomens gibt es zahlreiche Ansätze, wobei eine befriedigende Erklärung auf mikroskopischer Basis auf der wichtigen Silizium-(001)-Oberfläche bislang nicht gefunden wurde. So bestätigen die genannten Messungen zwar das von Brenig und Mitarbeitern aufgrund eines Modellpotentials vorhergesagte phononenassistierte Haften, das den scheinbaren Widerspruch von kleinen Haftkoeffizienten und fehlendem Translationsheizen in der Desorption erklärt; ab-initio-Dichtefunktionaltheorierechnungen konnten dieses Verhalten aber noch nicht quantitativ befriedigend reproduzieren. Auf der Grundlage von Experimenten zur Adsorption auf gestuften Oberflächen wurden aber auch die mehrfach vorgeschlagenen defektunterstützten Mechanismen zumindest für den Fall statischer Defekte ausgeschlossen. Diese Ergebnisse von Raschke zeigen allerdings, dass lokale Störungen des Gitters einen starken Einfluss auf die Reaktivität haben können.

In der vorgestellten Arbeit wurde versucht, experimentell den Mechanismus und die Dynamik der Reaktion zu klären und somit die treibenden Kräfte sowie die relevanten mikroskopischen Anregungen des Systems zu identifizieren. Die Kombination von im Einzelnen schon sehr erfolgreichen Methoden der Oberflächenphysik zeichnet sich dabei als maßgebliches Konzept dieser Arbeit aus. Während die Molekularstrahltechnik durch die Erzeugung von Überschallstrahlen enger Energieverteilung und variabler mittlerer Energie die Untersuchung der *Dynamik* einer Reaktion auf der Oberfläche zulässt, ermöglicht die empfindliche *in-situ*-Detektion des Adsorbats mit optischer Frequenzverdoppelung (SHG) die Unterscheidung *mehrerer*, parallel auf der Oberfläche existierender Reaktionskanäle. Durch die Beobachtung der Adsorption im Realraum mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) sind zusätzliche Informationen auf *mikroskopischer* Skala erhältlich, ohne die oftmals eine eindeutige Entscheidung unmöglich wäre. Abbildung 1.1 gibt dazu nochmals einen Überblick. Nach einer kurzen Einführung in die physikalischen Grundlagen des Systems  $\text{H}_2/\text{Si}$  wird die Theorie der verwendeten Messmethoden in Kapitel 2 näher beschrieben. Die experimentelle Realisierung wird in Kapitel 3 skizziert.

Die Untersuchungen zur Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium teilen sich thematisch in drei Bereiche. Zuerst wird in Kapitel 4 die Reaktion auf der glat-

ten Si(001)-Oberfläche „klassisch“ nach Abhängigkeit von kinetischer Energie der Wasserstoffmoleküle, deren Schwingungsanregung, Einfallswinkel auf die Oberfläche und der Oberflächentemperatur untersucht sowie bedingt deren gegenseitige Beeinflussung beleuchtet. Neben einem klaren Bild der Dynamik erhält man vor allem aus den winkelabhängigen Messungen schon einen tieferen Einblick in den Übergangszustand des mit Rastertunnelmikroskopmessungen geklärten Adsorptionspfads.

Im zweiten Teil (Kapitel 5 und 6) werden dann die relevanten Oberflächenfreiheitsgrade eingehender inspiziert. Im Gegensatz zu thermischen Anregungen, bei denen alle Moden statistisch besetzt werden, sind auf gestuften und wasserstoffvordosierten Oberflächen statische Gitterverzerrungen vorhanden. Deren Einfluss auf die Reaktion wird im Einzelnen untersucht. Es zeigt sich dabei, dass die Kopplung zwischen Gitteranregung und lokaler elektronischer Störung des Systems von entscheidender Wichtigkeit ist und sogar barrierelose Adsorptionspfade auf der Oberfläche erzeugt werden können. Aus der Systematik der Dynamik an den jeweiligen Reaktionsplätzen kann auf die treibenden Kräfte und einen allgemeineren Mechanismus rückgeschlossen werden.

Zur Vervollständigung des Bildes der Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium sind im dritten Teil (Kapitel 7) ergänzende Desorptionsmessungen gezeigt. Durch die Kombination von laserinduzierter thermischer Desorption und Raster-

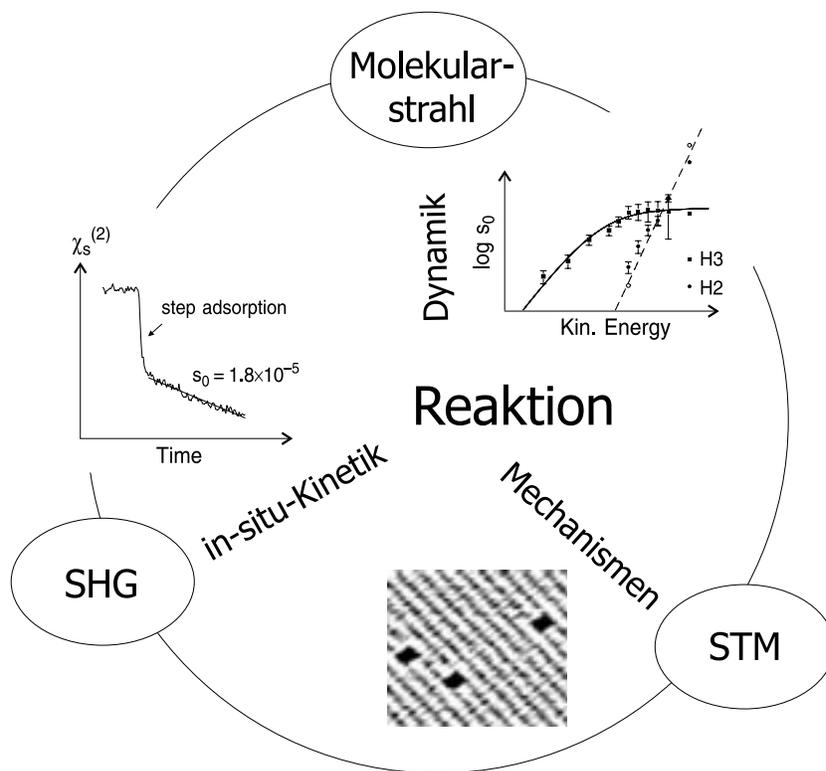


Abbildung 1.1: Zusammenstellung der drei wichtigsten der in dieser Arbeit verwendeten Techniken. Die erhaltene Information ist jeweils anhand eines Beispiels aus den folgenden Kapiteln veranschaulicht.

tunnelmikroskopie kann der bei hohen Bedeckungen relevante Desorptionspfad bestimmt werden. Darauf aufbauend werden mit Hilfe eines einfachen Modells alle bisherigen in der Literatur akzeptierten experimentellen Befunde einheitlich und unter Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts beschrieben.

# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

### 2.1 Struktur von Siliziumoberflächen

#### 2.1.1 Glatte Siliziumoberflächen

Die Oberflächen von Halbleitern im Allgemeinen und von Silizium im Besonderen sind durch umfangreiche Rekonstruktionen gekennzeichnet. Durch Spalten eines Volumenkristalls in zwei Hälften erhielte man theoretisch zuerst die so genannten idealen Oberflächen, d. h. die Struktur entspräche jener im Festkörper. In Metallen können aber die freien Leitungselektronen zur Energieminimierung relativ leicht eine neue Ladungsverteilung annehmen. Die daraus resultierende Kraft auf die Oberflächenatome zeigt meist in den Festkörper hinein und hat eine als Relaxation bezeichnete Kontraktion der obersten Atomlagen zur Folge [1]. Anders dagegen die Situation bei den Halbleitern, die durch kovalente chemische Bindungen gekennzeichnet sind. Ein Brechen dieser Bindungen führt zu einem energetisch höchst instabilen Zustand aufgrund der freien Valenzen (engl. dangling bonds: heraushängende Bindungen). Zur Reduzierung der Gesamtenergie kommt es nach dem 1. Prinzip der Halbleiteroberflächenrekonstruktion [2] vielfach zur Ausbildung neuer Bindungen zwischen den Oberflächenatomen, teilweise unter erheblichem Aufwand von Gitterenergie durch starke Verzerrung des Gitters (d. h. Dehnung und Streckung der vorhandenen Bindungen) in den obersten Atomlagen.

Das wohl berühmteste Beispiel hierfür ist die Silizium-(111)-Oberfläche, die in einer  $7 \times 7$ -Überstruktur rekonstruiert und für die das DAS-Modell von Takayanagi und Mitarbeitern inzwischen gut etabliert ist [3]. Die 49 ursprünglich vorhandenen dangling bonds pro  $7 \times 7$ -Einheitszelle werden durch eine aufwendige Rekonstruktion mit Dimeren, Adatomen und Stapelfehler auf 19 reduziert. Bei einer Si-Si-Bindungsenergie von 2.4 eV erhält man damit durch die neuen Bindungen einen Energiegewinn von bis zu  $(30/49) \cdot 1.2 \text{ eV} = 0.7 \text{ eV}$  pro Oberflächenatom. Dadurch sind auch relativ große Gitterverzerrungen unter erhöhtem Energieaufwand möglich. Trotz der großen Einheitszelle ist die  $7 \times 7$ -Überstruktur bis zu einer Oberflächentemperatur  $T_s = 1130 \text{ K}$  stabil. Danach findet ein Phasenübergang in die so genannte  $1 \times 1$ -Struktur statt, bei der die Zahl der dangling bonds um etwa 30% erhöht ist. Die damit verbundene höhere Energie wird durch den Entropiegewinn der frei be-

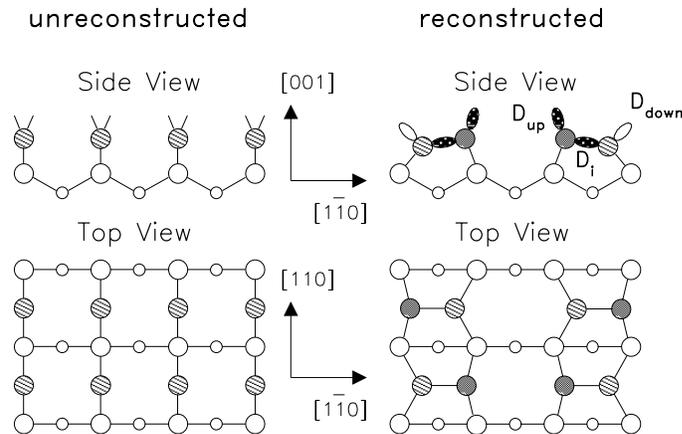


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der unrekonstruierten und der rekonstruierten Si(001)-Oberfläche. Die unrekonstruierte Oberfläche hat zwei gebrochene Bindungen pro Siliziumatom.  $D_i$  bezeichnet die in Folge der Dimerisierung neu entstandene Si-Si-Bindung,  $D_{up}$  und  $D_{down}$  die verbliebenen gebrochenen Bindungen der asymmetrischen Dimere. Die Aufsicht rechts unten zeigt die Struktur der bei tiefen Temperaturen gefundenen  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur.

weglichen Adatome überkompensiert [4].

Von Schlier und Farnsworth wurde in einem der ersten LEED-Experimente für die Si(001)-Oberfläche eine  $2 \times 1$ -Überstruktur festgestellt [5], die durch die Bildung von Dimeren hervorgerufen wird. Dabei wird die Zahl der freien Valenzen um die Hälfte reduziert, indem, wie in Abbildung 2.1 gezeigt ist, jeweils zwei von ihnen eine  $\sigma$ -Bindung ausbilden. Die Bindungslänge ist mit  $2.2 - 2.4 \text{ \AA}$  [6–8] ähnlich der im Siliziumkristall ( $2.35 \text{ \AA}$ ) und verringert den Abstand der Siliziumatome gegenüber der idealen Oberfläche ( $3.84 \text{ \AA}$ ) deutlich.

In einer symmetrischen Anordnung der Dimere kommt es zur Bildung eines bindenden und antibindenden Bands durch eine  $\pi$ -ähnliche Wechselwirkung zwischen den verbliebenen dangling bonds [7]. Aufgrund der theoretisch gefundenen starken Dispersion müssten diese überlappen, eine damit verbundene Leitfähigkeit wird experimentell aber nicht festgestellt. Nach dem 2. Prinzip der Halbleiteroberflächenrekonstruktion [2] kommt es nämlich, wie zuerst von Chadi vorgeschlagen [11], zu einer weiteren Bandaufspaltung durch die Ausbildung von asymmetrischen, verkippten Dimeren. Dieser Jahn-Teller-artige Effekt hat einen relativ großen Abstand der Bandschwerpunkte zur Folge (vergleiche Abbildung 2.2). Dabei liegen die am oberen Atom lokalisierten Zustände  $D_{up}$  energetisch tiefer und werden bevorzugt gefüllt, da aufgrund der mehr tetragonalen Struktur der Bindungen das dangling bond einen größeren  $s$ -Anteil besitzt. Entsprechend ist das untere Atom näher der  $sp^2$ -Hybridisierung des Graphits und somit dessen dangling bond aufgrund des hohen  $p$ -Anteils energetisch höherliegend und weitgehend unbesetzt. Der aus dem Ladungstransfer resultierende Energiegewinn gegenüber der symmetrischen Anordnung beträgt ungefähr  $0.14 \text{ eV}$  pro Dimer [7]. Die fehlende Überlappung der Bänder er-

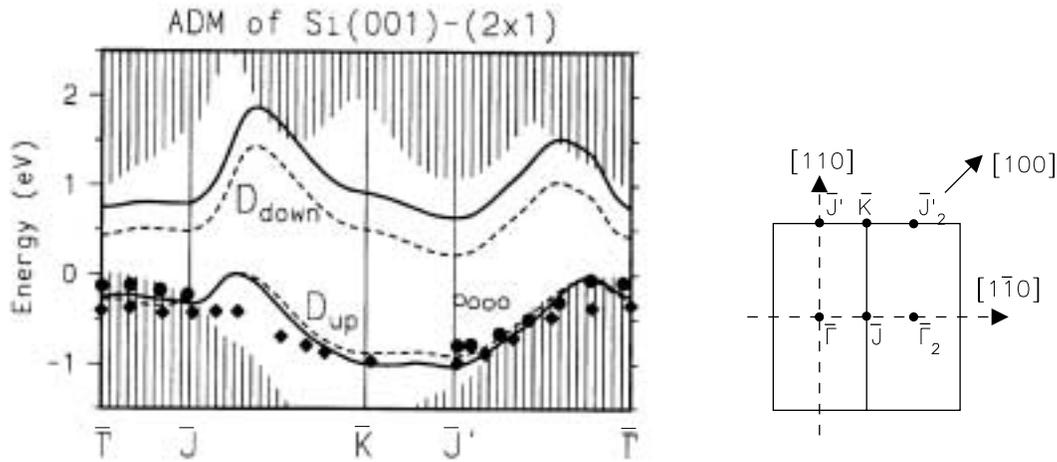


Abbildung 2.2: Bandstruktur von Si(001) $2\times 1$  nach den Rechnungen von Krüger und Pollmann [7]. Die projizierten Volumenbänder sind schraffiert dargestellt, die von den dangling bonds herrührenden aufgespaltenen Oberflächenbänder mit  $D_{\text{down}}$  und  $D_{\text{up}}$  gekennzeichnet. Die gestrichelt eingezeichneten Linien beruhen auf Rechnungen in Lokaler-Dichtennäherung (LDA), die durchgezogenen Linien wurden mit zusätzlicher Gradientenkorrektur (GGA) ermittelt. Die eingezeichneten Messpunkte entstammen den Referenzen [9, 10]. Die charakteristischen Punkte sind in der daneben abgebildeten Brillouinzone eingezeichnet.

klärt die halbleitenden Eigenschaften der Si(001)-Oberfläche. In Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling microscope, STM) konnte bei 120 K Oberflächentemperatur die asymmetrische Anordnung beobachtet werden [12]. Mit Photoelektronenbeugung wurde der Verkippungswinkel zu  $19^\circ$  bestimmt [13]. Daß lange Zeit die asymmetrische Anordnung umstritten war, lag vor allem an der Beobachtung symmetrisch aussehender Dimere in STM-Bildern, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden [14]. Sie wird heute auf ein thermisch aktiviertes Wechseln zwischen den beiden möglichen asymmetrischen Anordnungen zurückgeführt [12, 15–17]. Die bei Temperaturen unterhalb  $T_s \approx 200$  K nachgewiesene  $c(4\times 2)$ -Überstruktur [12, 18] entsteht durch regelmäßiges Alternieren der Verkippung entlang der Dimerreihen und einer schwachen Kopplung zwischen den Reihen (Abbildung 2.1).

### 2.1.2 Gestufte Si(001)-Oberflächen

Die anisotrope Verzerrung auf der Si(001)-Oberfläche, vor allem Zugspannungen parallel zur Dimerbindung, führt dazu, dass auch nominal flache Oberflächen in durch einfach hohe Stufen getrennte Domänen zerfallen. Deren Einheitszellen sind, gegeben durch die Geometrie des Diamantgitters, jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht. Bei Verkippungen der Oberflächennormale zur  $[110]$ -Richtung hin ist die regelmäßige Ausbildung von gestaffelten Terrassen beobachtbar. Während sich für kleine Fehlschnitte einfach-hohe Stufen mit den Dimerreihen auf der oberen Terrasse abwechselnd parallel ( $S_A$ ) und senkrecht ( $S_B$ ) zur Stufenkante ausbilden, sind

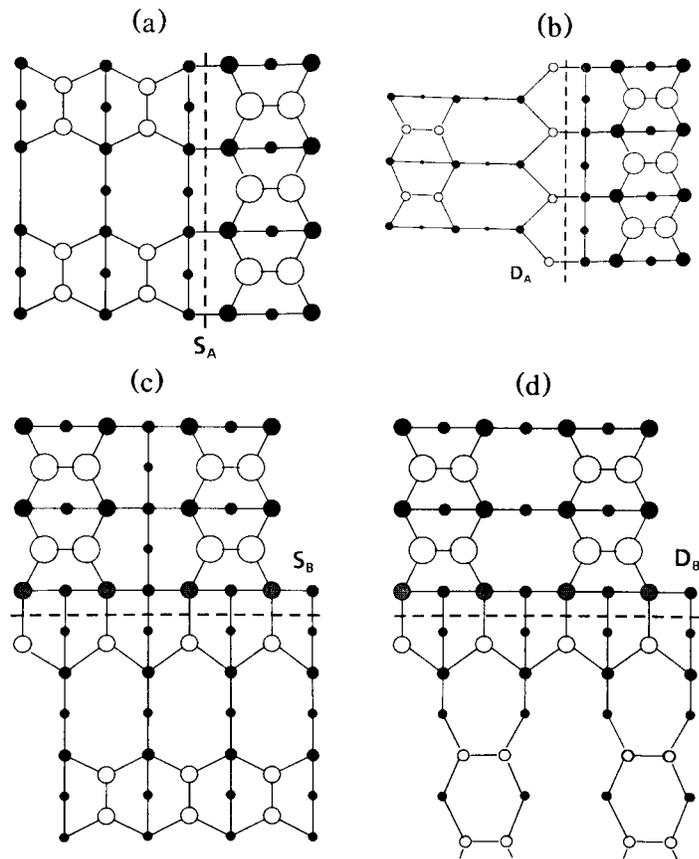


Abbildung 2.3: Schematische Draufsichten auf  $S_A$ ,  $D_A$ ,  $S_B$  und  $D_B$  Stufe ((a)-(d)) nach Chadi [20]. Die Oberflächennormale ist in (a) und (b) in Richtung  $[\bar{1}10]$  und in (c) und (d) in Richtung  $[110]$  verkippt. Zur besseren Anschauung sind die eigentlich verkippten Dimere symmetrisch eingezeichnet, Siliziumatome mit gebrochener Bindung sind als offene Kreise dargestellt. Je tiefer die Atomlage, desto kleiner sind die Atome gezeichnet.

bei Fehlschnitten größer  $2^\circ$  doppelt-hohe Stufen bevorzugt. Entropiebedingt können diese bei hohen Temperaturen wieder in einfach-hohe Stufen zerfallen [19]. Nach Chadi [20] zeichnet sich die  $S_A$ -Stufe durch die geringste Mehrenergie im Vergleich zur glatten Oberfläche aus, da weder zusätzlich Bindungen gebrochen noch nennenswerte Gitterspannungen aufgebaut werden. Die bei der  $S_B$ -Stufe entstehenden zusätzlichen freien Valenzen können durch ein so genanntes rückgebundenes Stufenatom abgesättigt werden. Die durch Verzerrung erhöhte Gitterenergie hat aber eine im Vergleich zur  $S_A$ -Stufe größere Gesamtenergie zur Folge. Bei größeren Fehlschnitten sind deshalb doppelt-hohe  $D_B$ -Stufen bevorzugt, die ebenso wie die  $S_B$ -Stufe ein rückgebundenes Stufenatom besitzen und eine kleinere Zusatzenergie als die Kombination  $S_A + S_B$  aufweisen. Folgerichtig liegen diese Oberflächen dann auch eindomänig vor, da der durch einfach-hohe Stufen verursachte Wechsel der Dimerichtung entfällt. In Abbildung 2.3 sind die einzelnen Geometrien schematisch dargestellt. Alle besprochenen Konfigurationen und Kombinationen daraus wurden in STM-Untersuchungen identifiziert [21–23].

## 2.2 Wasserstoff auf Siliziumoberflächen

Durch die Adsorption von Wasserstoff auf Siliziumoberflächen werden die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Charakteristika der Oberflächenrekonstruktion zwar nicht aufgehoben, z. T. aber doch modifiziert. Adsorption atomaren Wasserstoffs auf Silizium sättigt die verbliebenen freien Valenzen, die durch die saubere Oberfläche gegebene Überstruktur bleibt aber bei Bedeckungen  $\leq 1$  ML erhalten [24]. Das heißt, der chemisorbierte Wasserstoff sitzt an den Atomen der Dimere der Si(001) $2\times 1$ -Oberfläche und an den Adatomen und Restatomen der Si(111) $7\times 7$ -Überstruktur. Erst bei höherem Gasangebot kommt es zum Aufbrechen von Si-Si-Bindungen und der Ausbildung von Siliziumdihydrid bzw. höheren Hydridformen [25, 26].

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass ein Wasserstoffatom, das an einem Dimer der Si(001) $2\times 1$ -Oberfläche adsorbiert ist, den oben beschriebenen Effekt der Stabilisierung durch Verkippung aufhebt [25]. In der gesättigten Monohydridphase, d. h. je ein Wasserstoff sättigt eines der verbliebenen dangling bonds, ist der symmetrische Dimer die bevorzugte Konfiguration, da die Überlappung von besetzten und unbesetzten Bändern, die bei der sauberen Oberfläche zu der Verkippung und dem resultierenden Energiegewinn führte, durch die H-Si-Bindung aufgehoben ist. Zusätzlich kommt es zu einer geringfügigen Schwächung der Si-Si-Dimerbindung. Theoretisch wird eine Vergrößerung der Bindungslänge um 0.1–0.2 Å gegenüber den  $\approx 2.3$  Å des adsorbatfreien Zustands vorhergesagt [27, 28], von Rabalais und Mitarbeitern [6] wird mit Ionenstreuexperimenten sogar ein durch die Wasserstoffadsorption deutlich längerer Si-Si-Abstand von 2.97 Å gefunden. Diese enorme Verlängerung der Si-Si-Bindung konnte aber bisher nicht anderweitig bestätigt werden. Auf der im Submonolagenbereich mit Wasserstoff bedeckten (001)-Oberfläche bewirkt die Aufhebung der Wechselwirkung zwischen den beiden freien dangling bonds und der damit verbundenen Stabilisierung des Dimers, dass zwei nur mit jeweils einem Wasserstoff besetzte Dimere um ca. 0.3 eV ungünstiger sind als die Besetzung nur eines Dimers mit zwei Wasserstoffatomen. Der Wasserstoff liegt deshalb bevorzugt an einem Dimer gepaart vor [29–32].

Der Einfluss der Struktur der Oberfläche auf die Reaktionskinetik von Wasserstoff auf Silizium zeigt sich deutlich bei der rekombinativen Desorption des molekularen Wasserstoffs von den verschiedenen Siliziumoberflächen. So ergeben thermische Desorptionsexperimente von der Si(111)-Oberfläche für hohe Bedeckungen die für rekombinative Desorption typische Reaktionskinetik 2. Ordnung [29, 33]. D. h. die Desorptionsrate  $-d\theta/dt$  ist proportional zum Quadrat der Oberflächenbedeckung  $\theta$ , weil zur Desorption als Molekül zwei der adsorbierten Wasserstoffatome nebeneinander auf der Siliziumoberfläche vorliegen müssen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist bei einer sich durch Diffusion einstellenden statistischen Verteilung gerade proportional  $\theta^2$ . Dem entgegengesetzt desorbiert der Wasserstoff von der Monohydridphase auf Si(001) $2\times 1$  zwar auch molekular, folgt aber bei hoher Bedeckung einer Kinetik 1. Ordnung  $-d\theta/dt \propto \theta$  [29, 31, 34]. Die einfachste Erklärung dafür basiert auf der oben beschriebenen Rekonstruktion. Wenn der Wasserstoff durch Rekombination an einem Dimer desorbiert (Intradimerdesorption) startet die Reaktion schon

mit vorgepaarten Wasserstoffatomen, was die Desorptionskinetik 1. Ordnung erklärt. Für kleine Bedeckungen begünstigt die Entropie eine zufällige Verteilung der Wasserstoffatome. Die Desorption zeigt dadurch Abweichungen von einer Kinetik 1. Ordnung zu kleinen Bedeckungen, die Aufschluss über die Stärke der  $\pi$ -Bindung der Dimere geben [31]. Allerdings ist mit den Experimenten dieser Arbeit die Interdimerdesorption [35], bei der die zwei an der Desorption beteiligten Wasserstoffatome nebeneinander auf zwei benachbarten Dimeren lokalisiert sind, deutlich besser zu vereinbaren. Eine Desorptionskinetik 1. Ordnung ist für diesen Desorptionspfad nicht so einfach zu erklären, in Kapitel 7 wird darauf näher eingegangen.

Bei den vorgeschlagenen Modellen für die Desorption wird immer von der Einstellung eines Gleichgewichts auf der Oberfläche ausgegangen, das heißt die Wasserstoffatome können sich auf der Si-Oberfläche relativ frei bewegen. Bei typischen Desorptionstemperaturen zwischen 700 K und 900 K ist das bei Metallen aufgrund der niedrigen Diffusionsbarriere ( $< 0.3$  eV) [36] stets der Fall. Bei vergleichbaren Bindungsenergien von Wasserstoff auf Metallen und auf Silizium (2.5 - 3.5 eV) erwartet man allerdings für Silizium aufgrund der lokalisierten Natur der kovalenten Si-H-Bindung eine deutlich höhere Diffusionsbarriere. Deshalb sind Untersuchungen der Diffusion für die gesamte Kinetik von Wasserstoff auf Silizium wichtig. Für die Si(111) $7\times 7$ -Oberfläche ergeben an Adsorbatgittern durchgeführte SHG-Beugungsexperimente eine Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_{\text{dif}} = 1.5$  eV [33]. Ergebnisse von neuen ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen ( $E_{\text{dif}} \approx 1.3$  eV) [37] weichen nur wenig von diesem Wert ab. Die im Vergleich mit den Diffusionsbarrieren auf Metallen großen Werte sind vor dem Hintergrund der kovalenten H-Si-Bindung nicht verwunderlich. In früheren Berechnungen, die von einem statischen Si-Substrat ausgingen, wurden noch weit größere Barrieren vorhergesagt [38]. Die Übereinstimmung von Experiment und Theorie erreicht man, wenn man eine Relaxation des Si-Gitters bei der Diffusion zuläßt. Nach den Rechnungen von Vittadini und Seloni [37] hat man sich die H-Diffusion auf Silizium weniger als das Springen des H-Atoms von dangling bond zu dangling bond vorzustellen, sondern vielmehr als konzertierte Bewegung des Wasserstoffatoms und des Siliziumgitters. Im Extremfall wird dabei eine der Rückbindungen des beteiligten Si-Atoms effektiv gebrochen. Der dafür notwendige Energieaufwand wird aber durch ein drastisches Absenken der Diffusionsbarriere überkompensiert. Die mit STM-Untersuchungen gewonnene Barriere auf Silizium(001) ist ähnlich groß (1.7 eV, [39]), bezieht sich aber nur auf die Diffusion einzelner Atome entlang der Dimerreihe. Für Sprünge von einem dangling bond zum anderen auf ein und demselben Dimer bzw. zwischen den Dimerreihen wurden kleinere bzw. größere Einsatztemperaturen für die Diffusion gefunden [40].

Der starke Einfluss des Gitters, insbesondere seiner geometrischen und elektronischen Struktur, sowie dessen Rekonstruktion, scheint auch die Dynamik der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Silizium zu bestimmen. Schon Law erkannte 1959, daß er größere Mengen Wasserstoffs nur im Beisein eines glühenden Filaments auf Silizium adsorbieren konnte [43]. In der Folgezeit wurden Obergrenzen für die Haftkoeffizienten von molekularem Wasserstoff auf Silizium von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  [44, 45] angegeben, was auf einen aktivierten Prozess mit einer Adsorptionsbarriere  $E_a \geq 0.5$  eV schließen lässt. Die energetischen Verhältnisse der disso-

ziativen Adsorption sind vereinfacht in Abbildung 2.4 dargestellt. Nach den Regeln des detaillierten Gleichgewichts erwartet man bei einer hohen Adsorptionsbarriere translatorisch heiße Moleküle nach der Desorption von der Si-Oberfläche (vgl. hierzu Ergebnisse auf Metalloberflächen, z. B. in Referenz [46]). In laserinduzierten Desorptionsexperimenten stellten Kolasinski und Mitarbeiter [47] dagegen fest, dass die Energieverteilung der desorbierenden Moleküle im Wesentlichen der Temperatur der Oberfläche entspricht. Die damit verbundene Adsorptionsbarriere betrüge somit  $E_a \leq 0.1$  eV.

Diese Überlegung gilt aber streng genommen nur für klassische Teilchen im eindimensionalen Potential. Geht man dagegen von einem durch Tunneln dominierten Desorptionsmechanismus aus, so kann man sehr wohl die bei der Desorption beobachteten translationskalten Moleküle erklären [48]. Ein für Tunneln typischer, starker Isotopeneffekt zwischen der H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Desorption wird experimentell aber nicht beobachtet [29, 34, 41, 49, 50]. Ein anderer Vorschlag zur Lösung der Diskrepanz zwischen Adsorptions- und Desorptionsexperimenten ist das Modell von Brenig und Mitarbeitern [51], in dem zusätzlich zur kinetischen Energie der Moleküle die Verzerrung des Si-Gitters einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorption von H<sub>2</sub> auf Silizium liefert. Während die auf die unbedeckte Oberfläche eintreffenden H<sub>2</sub>-

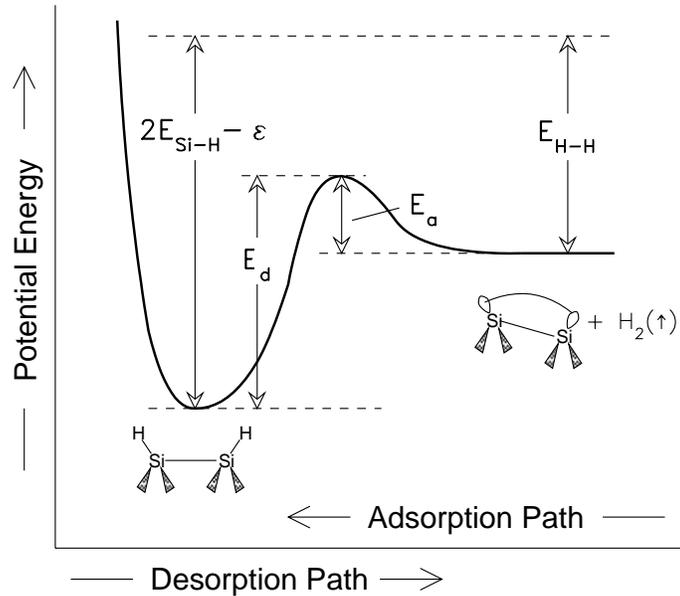


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung der energetischen Verhältnisse bei der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Si(001) nach [41].  $E_d$  und  $E_a$  sind die Barrieren für Desorption und Adsorption,  $E_{\text{Si-H}}$  und  $E_{\text{H-H}}$  die Bindungsenergien der Bindungen Si-H und H-H.  $\epsilon$  ist die durch die  $\pi$ -Bindung verursachte Paarungsenergie der Wasserstoffatome an einem Dimer. Experimentell sind die Aktivierungsenergie für die Desorption ( $E_d = 2.5$  eV), die Paarungsenergie  $\epsilon = 0.25$  eV, die Dissoziationsenergie von Wasserstoff  $E_{\text{H-H}} = 4.5$  eV und seit kurzem die Adsorptionswärme von H<sub>2</sub>,  $2E_{\text{Si-H}} - \epsilon - E_{\text{H-H}} = 1.8$  eV bekannt [41, 42].

Moleküle eine hohe Adsorptionsbarriere verspüren, können, bei genügend großem Einfluss eines vorerst nicht näher spezifizierten Gitterfreiheitsgrades auf die Potentialenergieoberfläche (engl. potential energy surface, PES), die  $\text{H}_2$ -Moleküle ohne zusätzlichen Energiegewinn desorbieren. Die im System vorhandene Energie verbleibt dabei im Gitter, weil die leichten Wasserstoffmoleküle sich viel schneller von der Oberfläche wegbewegen als das Siliziumgitter relaxiert. Aus der Anwendung des detaillierten Gleichgewichts auf dieses Modell folgt dann, daß die Aktivierung des Adsorptionsprozesses nicht nur durch die kinetische (und innere) Energie der Wasserstoffmoleküle, sondern auch durch die Anregung von Gitterauslenkungen möglich sein sollte. Das so genannte phononenassistierte Haften sagt also eine Zunahme des Haftkoeffizienten mit steigender Oberflächentemperatur voraus [51].

In Experimenten mit Hintergrundgasdosierung konnten Bratu und Höfer [52] für eine Oberflächentemperatur von  $T_s = 580$  K den Haftkoeffizienten auf  $\text{Si}(111)7 \times 7$  zu  $s_0 \simeq 2 \cdot 10^{-9}$  bestimmen. Dabei wurde SHG (engl. second harmonic generation: optische Frequenzverdoppelung) als Detektionsmethode verwendet, deren hohe Adsorbatsensitivität verbunden mit einem hohen Gasfluß auf die Probe (typisch  $10^4$  ML/s) den Nachweis solch kleiner Haftkoeffizienten möglich macht. Durch die Variation der Oberflächentemperatur von  $T_s = 580$  K bis  $T_s = 1050$  K wurde eine arrheniusartige Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Oberflächentemperatur nachgewiesen und somit das Modell des phononenassistierten Haftens sehr gut bestätigt. DFT-Rechnungen von Vittadini und Selloni [53], die den Adsorptions- und Desorptionsprozess auf der  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche über eine  $\text{SiH}_2$ -Einheit an den  $7 \times 7$ -Adatomen beschreiben, führen zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Ergebnissen. Ähnlich wie bei der Wasserstoffdiffusion besteht die Gitteranregung im Wesentlichen aus dem Aufweichen einer Rückbindung des

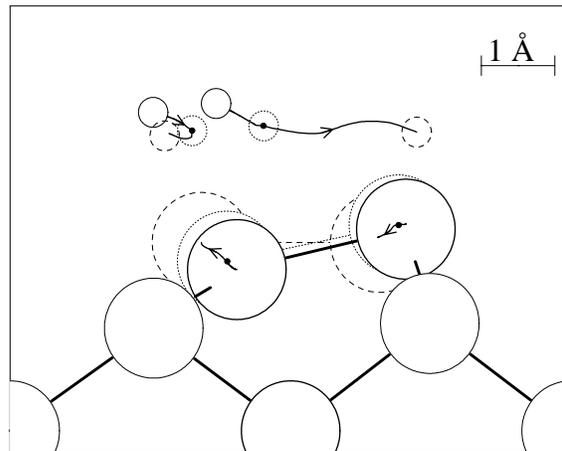


Abbildung 2.5: Geometrische Darstellung des Intradimerreaktionspfades der  $\text{H}_2$ -Dissoziation (kleine Kreise) an den verkippten Dimeren der  $\text{Si}(001)2 \times 1$ -Oberfläche (große Kreise) nach Dichtefunktionalrechnungen von Kratzer und Mitarbeitern [27]. Das untere Si-Atom des Dimers bewegt sich während der Reaktion um  $0.6 \text{ \AA}$  nach oben.

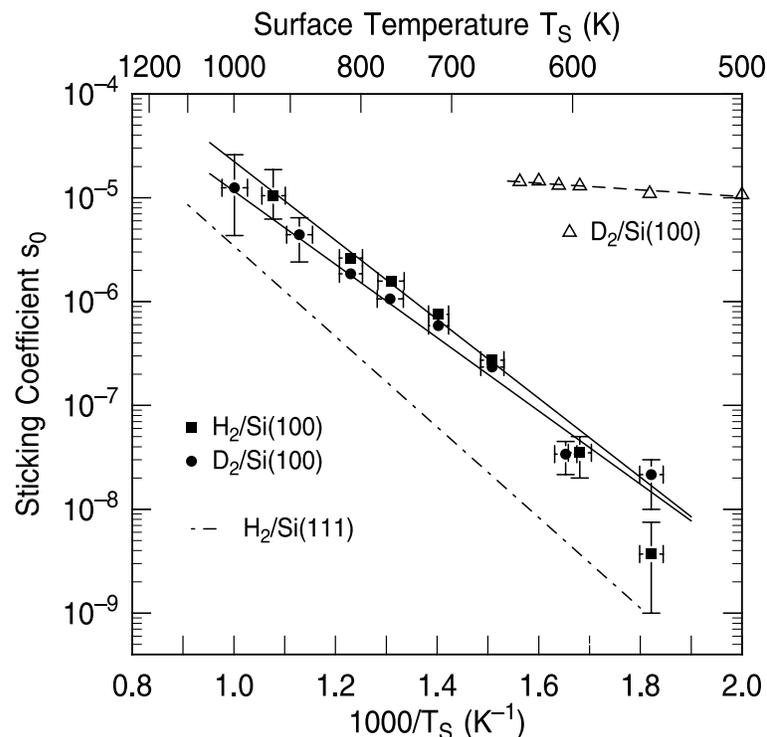


Abbildung 2.6: Anfangshaftkoeffizienten für thermische  $\text{H}_2$ - und  $\text{D}_2$ -Gase mit  $T_{\text{gas}} = 300$  K auf  $\text{Si}(001)2 \times 1$  als Funktion der inversen Oberflächentemperatur wie sie von Bratu und Mitarbeitern ermittelt wurden [55]. Zusätzlich sind die von Bratu und Höfer [52] ermittelten Werte für Wasserstoff auf  $\text{Si}(111)$  strichpunktiert skizziert und die von Kolasinski und Mitarbeitern [56] mit Molekülstrahltechnik ermittelten Werte (offene Dreiecke) eingezeichnet.

Adatoms an die nächste Lage. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen auch Cho und Mitarbeiter bei einem direkten Adsorptionspfad [54].

Dennoch ist das Modell des phononenassistierten Haftens nicht unumstritten. So fanden Kolasinski und Mitarbeiter [56] mit einem Molekularstrahl experiment auf der  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche einen Haftkoeffizienten von  $1 \cdot 10^{-5}$  bei  $T_s = 630$  K und einer Strahlenergie von 90 meV. Die von ihnen festgestellte Abhängigkeit von Strahlenergie und Oberflächentemperatur ist vergleichsweise gering. Ab-initio-Rechnungen für  $\text{H}_2/\text{Si}(001)$  beschränken sich aufgrund der Desorptionskinetik meist auf einen Intradimerreaktionspfad [27, 57, 58], die Gitterverzerrung wird dann als das Zurückgehen des auf der adsorbatfreien Oberfläche verkippten Dimers erklärt (siehe Abbildung 2.5). Die zugehörige Potentialfläche liefert aber bei allen bisherigen Rechnungen eine relativ kleine Aktivierungsenergie für den Beitrag der Oberflächentemperatur sowie eine zu große mittlere Translationsenergie der desorbierenden Moleküle [59–61]. Nur von Vittadini und Selloni wurden bis zum Verlauf dieser Arbeit Barrieren für einen Interdimerpfad berechnet. Die entsprechende Adsorptionsbarriere ist nur leicht gegenüber der Intrakonfiguration erhöht, die im Übergangszustand gespeicherte Energie ist aber deutlich größer [58]. Dies passt grundsätzlich besser

zu dem von Bratu und Mitarbeitern [55] für die Si(001)-Oberfläche festgestellten Verhalten, das sehr ähnlich dem auf der Si(111)-Oberfläche ist (Abbildung 2.6). Die Aktivierungsenergie für das phononenassistierte Haften beträgt 0.7 eV im Vergleich zu 0.85 eV für Si(111). Die Haftkoeffizienten sind nur um etwa eine Größenordnung höher als bei der Si(111)-Oberfläche und sind um bis zu drei Größenordnungen niedriger als die von Kolasinski und Mitarbeitern gemessenen [56].

Ein weiterer theoretischer Zugang zu der experimentell festgestellten Asymmetrie zwischen Adsorption und Desorption sind Modelle unter Einbeziehung von Minoritätsspezies [28, 62, 63]. Desorptionskinetik 1. Ordnung von Si(001) und die kleine Desorptionsbarriere werden über einen an Defekte gebundenen Dihydridmechanismus erklärt, mit dem auch eine kleine Adsorptionsbarriere verbunden ist. Die kleine Anzahl von Defekten führt zu den kleinen beobachteten Adsorptionsraten. In jüngeren Arbeiten von Carter und Mitarbeitern [64–66] werden zwei verschiedene Reaktionswege für Adsorption und Desorption an nicht-dimerisierten Siliziumatomen angegeben. Während das einfallende Wasserstoffmolekül einen frühen, mit einer hohen Adsorptionsbarriere verbundenen, symmetrischen Übergangszustand sieht, desorbiert das H<sub>2</sub>-Molekül über einen asymmetrischen, bezüglich der Adsorption späten, Übergangszustand mit kleiner Barriere.

Die Beschreibung der Adsorption an isolierten Siliziumatomen wird von theoretischer Seite motiviert durch grundsätzlich zu hohe Desorptionsenergien für den Intradimerpfad, wie sie im Rahmen von Clusterrechnungen gefunden werden [28, 62, 63]. Diese Rechnungen berücksichtigen voll die Konfigurationswechselwirkung der Elektronen und sind im Prinzip genauer als DFT. Die Problematik liegt bei dem System Wasserstoff auf Silizium aber in der Anregung des Gitters, die durch die verwendeten kleinen Cluster nicht wiedergegeben werden kann. Sie werden bei den Rechnungen in einem festen Zustand eingefroren. Außerdem konnten Penev und Mitarbeiter unlängst zeigen, dass die allgemein verwendeten Größen der Siliziumcluster mit 9 Siliziumatomen nicht einmal für eine adäquate Beschreibung der elektronischen Grundzustandseigenschaften ausreichen [67].

Adsorptions- und Diffusionsmessungen an gestuften Oberflächen wie sie von Raschke mittels optischer Frequenzverdoppelung durchgeführt wurden, schließen allerdings ein durch statische Defekte dominiertes Haften auf den glatten Siliziumoberflächen weitgehend aus [68–70]. Je nach Konfiguration und Oberflächentemperatur zeigen die Defektstrukturen zwar eine bis zu 10<sup>6</sup>-fach größere Reaktivität als die Dimere auf den glatten Oberflächen [68], für Temperaturen kleiner 600 K findet aber keine für die Experimente relevante Diffusion auf die sauberen Dimerreihen statt und die Adsorption an Stufen/Defekten und auf den Terrassen kann eindeutig getrennt werden [69]. Als Möglichkeit verbleibt aber die Adsorption über transient gebildete Defekte, deren Zahl auf der Oberfläche mit zunehmender Oberflächentemperatur ansteigen sollte [70].

## 2.3 Verwendete Mess-/Experimentiertechniken

Im Verlauf dieser Arbeit kamen, zum Teil kombiniert, verschiedene Experimentiertechniken zum Einsatz, die sich bei der Untersuchung der Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium sehr gut ergänzen. Die wichtigsten drei seien im Folgenden vorgestellt. Die optische Frequenzverdoppelung erlaubt die Beobachtung der Reaktionskinetik in Echtzeit, es lassen sich somit verschiedene Reaktionskanäle auf der Oberfläche unterscheiden. Während man aus der Kombination mit STM-Untersuchungen, die platzspezifische Informationen liefern, auf die mikroskopischen Mechanismen rückschließen kann, gewinnt man über die Variation der Molekülenergien im Molekularstrahl Einblick in die Dynamik der einzelnen Reaktionskanäle.

### 2.3.1 Optische Frequenzverdoppelung an Oberflächen

Die Grundlagen zum Einsatz der nichtlinearen optischen Methoden SHG/SFG zur Untersuchung von Oberflächen wurden in den 80er Jahren vor allem von Shen und Mitarbeitern maßgeblich entwickelt [71]. Durch die in den Abschnitten 2.1 und 2.2 vorgestellten Eigenschaften der elektronischen Struktur der Siliziumoberfläche und der H-Si-Bindung ist SHG bei geeigneter Wahl der Laserwellenlänge ganz besonders für die Untersuchung der Kinetik von Wasserstoff auf Silizium ausgezeichnet [41]. Ein großer Beitrag des erzeugten SH-Signals beruht dann auf der Existenz der dangling bonds und der dadurch hervorgerufenen Oberflächenzustände. Gerade diese dangling bonds werden aber bei der Adsorption von Wasserstoff abgesättigt, woraus sich die hohe Adsorbatsensitivität der SHG ergibt. In dem folgenden kurzen Überblick

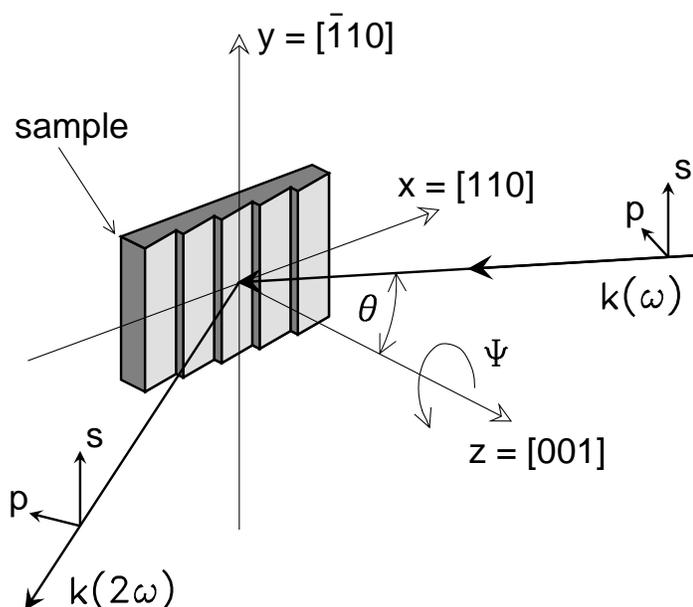


Abbildung 2.7: Geometrie des Standardaufbaus für SHG-Untersuchungen, gezeigt am Beispiel einer gestuften Oberfläche.

sollen die Grundlagen der Eigenschaften der SHG von Siliziumoberflächen erleuchtet werden. Eine detaillierte Darstellung der makroskopischen Theorie findet sich beispielsweise in den Artikeln von Heinz [72] oder von Reider und Heinz [73].

Die bei hohen Laserintensitäten auftretenden nichtlinearen Beiträge zur Polarisation

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}, \nabla \vec{E}, \dots)$$

lassen sich nach Multipolen entwickeln. Für inversionssymmetrische Festkörper verschwindet der Dipolbeitrag 2. Ordnung des Volumens aufgrund der Inversionssymmetrie, an der Oberfläche ist er jedoch aufgrund des Symmetriebruchs erlaubt. Für Silizium verbleibt demnach für die Polarisierung 2. Ordnung der Dipolbeitrag der Oberfläche,  $\chi_s^{(2)}$  und der nichtlokale Quadrupolbeitrag des Volumens,  $\chi_q^{(2)}$ :

$$\vec{P}^{\text{nls}}(\Omega) = \chi_s^{(2)}(\Omega = 2\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi_q^{(2)}(\Omega = 2\omega) \vec{E}(\omega) \nabla \vec{E}(\omega) \quad (2.1)$$

Es induzieren also die einfallenden Felder der Frequenz  $\omega$  des Laserlichts eine nichtlineare Polarisation, die die Quelle für die Abstrahlung frequenzverdoppelten Lichts ist. Dabei spiegelt der Suszeptibilitätstensor die Symmetrie der Oberfläche wider, im Falle der  $C_{2v}$ -Symmetrie auf Eindomänenoberflächen von Si(001) enthält

$$\chi_{s,ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{xxz} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{yyz} & \cdot & \cdot \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

die von null verschiedenen Komponenten  $\chi_{zxx}$ ,  $\chi_{zyy}$ ,  $\chi_{zzz}$ ,  $\chi_{yyz}$  und  $\chi_{xxz}$  wobei gilt:

$$\vec{P}^{\text{nls}} = \chi_{s,ijk}^{(2)} \times \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Durch geeignete Wahl der Polarisation des einfallenden Lichts können einzelne Tensorkomponenten getrennt untersucht werden, beispielsweise  $\chi_{zyy}$  bei  $s$ -polarisiertem einfallenden Licht und Detektion von  $p$ -polarisiertem Licht nach der in Abbildung 2.7 gezeigten Konvention für die Koordinatenbezeichnung.

Aus der quantenmechanischen Störungstheorie 2. Ordnung erhält man für  $\chi_s^{(2)}$  eine Summe über 8 Terme [74]

$$\chi_{s,ijk}^{(2)}(\Omega = 2\omega) = -N \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{g,n,n'} \left[ \frac{\langle g|r_i|n\rangle \langle n|r_j|n'\rangle \langle n'|r_k|g\rangle}{(\Omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} + \dots \right] \rho_g^{(0)}. \quad (2.4)$$

Der SH-Prozeß erfolgt vom Grundzustand  $|g\rangle$  aus durch Absorption zweier Photonen  $\hbar\omega$  über einen möglichen Zwischenzustand  $|n'\rangle$  nach  $|n\rangle$ . Das angeregte Elektron kehrt dann unter Emission eines Photons der Frequenz  $\Omega = 2\omega$  nach  $|g\rangle$  zurück. Existieren im betrachteten System reelle Übergänge der Frequenzen  $\omega_{n'g} = \omega$

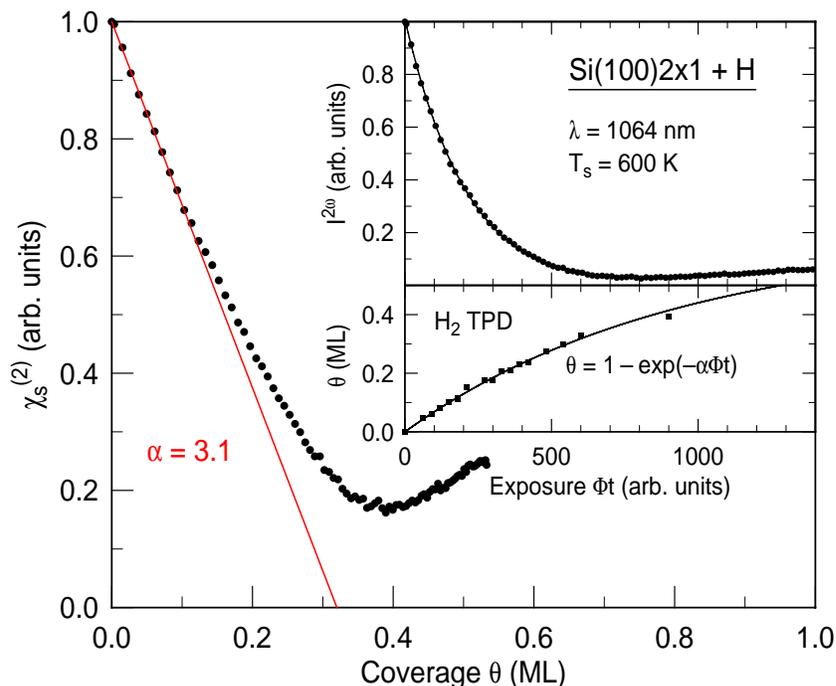


Abbildung 2.8: Bedeckungsabhängigkeit des Betrags der nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi_s^{(2)}$  für die Anregungswellenlänge  $\lambda = 1064$  nm nach Referenz [55]. Für kleine Wasserstoffbedeckungen erkennt man gut die Linearität zwischen  $\chi_s^{(2)}$  und der Zahl der nicht-reagierten dangling bonds.

oder  $\omega_{ng} = \Omega$ , so führt der Energienenner in Gleichung 2.4 zu einer resonanten Verstärkung des Prozesses.

Für Si(001) ist die projizierte Bandstruktur in Abbildung 2.2 gezeigt. Die an der Oberfläche vorhandenen dangling bonds sind Ursprung für Oberflächenzustände in der Mitte der Si-Bandlücke. Man erkennt eine Energiedifferenz von ungefähr 1 – 1.5 eV zwischen den Oberflächenzuständen, die zu einer experimentell beobachteten breiten Resonanz für Anregungswellenlängen von  $\lambda \geq 900$  nm führt [41, 75]. Es ergibt sich damit neben der hohen Oberflächensensitivität auch eine starke Bedeckungsabhängigkeit des SH-Signals: die Adsorbate verringern die Zahl der dangling bonds und somit die für die breite Resonanz im genannten Wellenlängenbereich verantwortlichen Oberflächenzustände ( $\omega \approx \omega_{n'g}$ ). Für alle Siliziumoberflächen erhält man bei Anregungswellenlängen von  $\lambda \approx 710$  nm eine  $2\omega$ -Resonanz, die ungefähr mit dem  $E_1$ -Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband von Silizium bei 3.4 eV übereinstimmt [41, 76, 77] und ihren Ursprung hauptsächlich in den Siliziumrückbindungen der Oberflächenatome hat [41]. Diese Resonanz zeigt ebenso, wenn auch schwächer, eine Abhängigkeit von der Adsorbatbedeckung. Im Fall von Wasserstoff auf Si(001) entsteht sie vermutlich durch die oben beschriebene Relaxation des verkippten Dimers in eine symmetrische Konfiguration bei Adsorption von Wasserstoff.

Führt man die SHG-Messungen also bei Wellenlängen  $\lambda \geq 900$  nm durch, so

ergibt sich ein einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen der Zahl der dangling bonds bzw. der Oberflächenbedeckung und der nichtlinearen Suszeptibilität der Oberfläche  $\chi_s^{(2)}$ . Wie in Referenz [41] gezeigt, läßt sich die Bedeckungsabhängigkeit durch

$$\chi_s^{(2)}(\theta) = \chi_{s,\text{db}}^{(2)}(1 - \alpha'\theta) + \chi_{s,\text{NR}}^{(2)}(\theta) \quad (2.5)$$

beschreiben.  $\chi_{s,\text{NR}}$  ist ein nur schwach bedeckungsabhängiger, nichtresonanter Term, bei dem außer der oben beschriebenen 3.4-eV-Resonanz auch Volumenbeiträge berücksichtigt sind. Der Term mit  $\chi_{s,\text{db}}^{(2)}$  beschreibt den resonanten Beitrag, der eine lineare Abhängigkeit von der Zahl der dangling bonds zeigt. Bei der Anwendung von Gleichung 2.5 ist zu beachten, daß die Adsorption einen nichtlokalen Einfluß auf die elektronischen Zustände der Oberfläche ausübt und es zur Ladungsumverteilung zwischen den dangling bonds kommt [41]. Dadurch ist der Proportionalitätsfaktor  $\alpha'$  generell größer eins.  $\chi_{s,\text{db}}^{(2)}$  und  $\chi_{s,\text{NR}}^{(2)}$  sind komplexe Größen, bei Wasserstoffadsorption verändert sich zusätzlich zur Amplitude auch die Phase des SH-Signals. Für die Si(001)2×1-Oberfläche wurde bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm der Absolutwert von  $\chi_s^{(2)}$  als Funktion der Wasserstoffbedeckung bestimmt [55] und ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Für kleine Oberflächenbedeckungen läßt sich Gl. 2.5 noch vereinfachen, es gilt in guter Näherung:

$$\chi_s^{(2)}(\theta) \approx \chi_{s,0}^{(2)}(1 - \alpha\theta). \quad (2.6)$$

Für H/Si(111)7×7 ist der Proportionalitätsfaktor  $\alpha \simeq 1.3$  und für H/Si(001)2×1 gilt  $\alpha \simeq 3.1$ . Er zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit, u. a. weil sich die 3.4-eV-Resonanz verschiebt und die relativen Gewichte von  $\chi_{s,\text{db}}^{(2)}$  und  $\chi_{s,\text{NR}}^{(2)}$  sich mit der Temperatur verändern.

Bei Untersuchung von gestuften Oberflächen (oder Oberflächen mit anderen Minoritätsspezies) kann der Ausdruck 2.6 um einen weiteren Term zu

$$\chi_s^{(2)}(\theta) = \chi_{s,0}^{(2)}(1 - \alpha\theta) + \chi_{s,0,\text{stp}}^{(2)}(1 - \alpha_{\text{stp}}\theta_{\text{stp}}) \quad (2.7)$$

ergänzt werden, der den Signalbeitrag der Stufenatome und dessen Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung berücksichtigt. Dabei wurde  $\alpha_{\text{stp}}$  in [69] zu eins bestimmt.

### 2.3.2 Rastertunnelmikroskopie

Das von Binnig und Rohrer erfundene Rastertunnelmikroskop [78] basiert auf dem quantenmechanischen Effekt des Vakuumtunnels von Elektronen aus einer Metallspitze in die zu untersuchende Oberfläche (oder in entgegengesetzter Richtung). Es leistete sehr bald nach seiner Einführung entscheidende Beiträge zur Aufklärung der atomaren Struktur von Oberflächen, stellvertretend sei hier der wohl prominenteste Vertreter, die Si(111)7×7 Oberfläche, nochmals genannt [79]. Allerdings bedürfen die mit dem Rastertunnelmikroskop im Realraum gewonnenen Informationen über die Oberfläche aufgrund möglicher komplizierter Spitze-Probe-Wechselwirkungen und der Inäquivalenz von elektronischer und geometrischer Struktur einer sorgfältigen Auswertung und einer vorsichtigen Interpretation hinsichtlich des Zusammenhangs

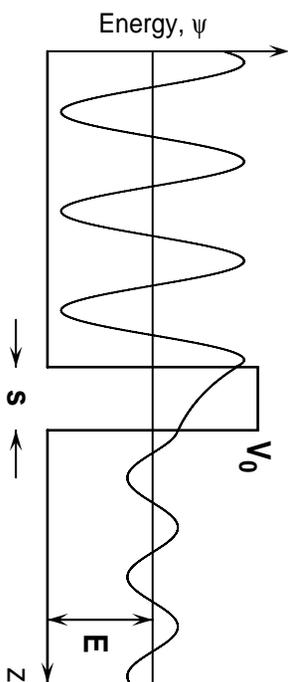


Abbildung 2.9: Einfachste Beschreibung eines Tunnelkontaktes mittels einer Rechteckbarriere der Breite  $s$  und der Höhe  $V_0$ . Die Welle mit der Energie  $E$  des von links einfallenden Teilchenstroms wird mit verminderter Amplitude rechts der Barriere fortgesetzt, in der Barriere wird sie exponentiell abgeschwächt.

mit der wirklichen atomaren Struktur der Oberfläche. Im Folgenden sollen die physikalischen Grundlagen des Tunnelmikroskops skizziert werden, ausführliche Zusammenfassungen der theoretischen Ansätze finden sich z. B. in den Referenzen [80, 81].

### Vakuumtunneln

Das einfachste Modell des Tunnelkontaktes ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Eine von links einfallende ebene Welle eines Teilchens der Energie  $E$  und der Masse  $m$  wird an der Potentialbarriere der Höhe  $V_0 > E$  teilweise reflektiert, dringt aber auch teilweise in die Barriere ein, wird dort exponentiell abgeschwächt, und setzt sich mit verminderter Amplitude hinter der Barriere fort. Die Lösung der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{2m}\psi'' + [V(z) - E]\psi = 0 \quad (2.8)$$

ist die gegeben durch

$$\psi = \begin{cases} Ae^{+ikz} + Be^{-ikz} & (z < 0), \\ Ce^{-\kappa z} + De^{+\kappa z} & (0 < z < s), \\ Fe^{+ikz} & (z > s), \end{cases} \quad (2.9)$$

mit

$$\hbar k = (2mE)^{1/2} \text{ und } \hbar \kappa = (2m[V_0 - E])^{1/2}. \quad (2.10)$$

Dabei ergibt sich die Transmission zu

$$T = |F/A|^2 \approx \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-4\kappa s} \quad (2.11)$$

Daraus lassen sich schon zwei wesentliche Ergebnisse ableiten: der Tunnelstrom hängt exponentiell von der Breite und Höhe der Barriere ab. Zum Beispiel ist  $T = 10^{-17}$  für  $V_0 = 5$  eV,  $E = 1$  eV und  $s = 10$  Å.

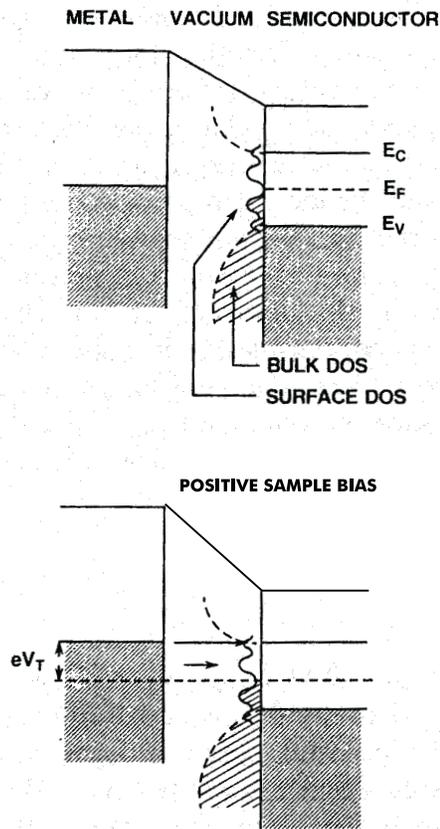


Abbildung 2.10: Energiediagramm für einen Metall-Halbleiter Tunnelübergang nach Referenz [80]. Oberes Teilbild: ohne angelegte Spannung gleichen sich die Fermi-niveaus aus, für den Halbleiter sind Festkörper- (gestrichelt) und Oberflächenzustandsdichte (durchgezogen) eingezeichnet, der besetzte Bereich ist schraffiert gekennzeichnet. Unteres Teilbild: bei positiver Proben-spannung tragen die Zustände der Spitze in der Nähe des Fermi-niveaus am meisten zum Tunnelstrom bei (angedeutet durch Pfeile unterschiedlicher Länge). Bandverbiegungen im Halbleiter sind der Einfachheit wegen vernachlässigt.

In der von Tersoff und Hamann entwickelten Theorie für Vakuumtunneln zwischen einem realen Festkörper und einer sphärischen Modells Spitze [82, 83] wird der Tunnelstrom in erster Näherung durch

$$I = (2\pi e/\hbar) \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (2.12)$$

beschrieben, mit der Fermifunktion  $f(E) = 1/(1 + \exp[(E - E_F)/kT])$ , der Fermienergie  $E_F$ , der angelegten Spannung  $V$  sowie dem Tunnelmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  zwischen den ungestörten Zuständen  $\psi_\nu$  der Oberfläche und  $\psi_\mu$  der Spitze.

Für den Fall kleiner Tunnelspannung und Temperatur sowie einer punktförmigen Sonde (die Wellenfunktionen der Spitze sind dann vollständig lokalisiert und das Matrixelement ist allein proportional zur Amplitude der Wellenfunktionen am

Ort  $\vec{r}_0$  der Spitze) ergibt sich

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) = \rho(\vec{r}_0, E_F), \quad (2.13)$$

d. h. der Tunnelstrom ist proportional der lokalen Zustandsdichte (LDOS) bei  $E_F$ . Das bei Konstantstrommodus aufgenommene STM-Bild entspricht einem Konturplot konstanter Ladungsdichte von Zuständen am Fermineiveau. Für Halbleiter mit typischen Bandlücken von der Größenordnung eV ist die Annahme kleiner Tunnelspannungen nicht gerechtfertigt, Selloni [85], Lang [86] und Feenstra [87] nähern den Tunnelstrom für einen festen Ort  $\vec{r}_0$

$$I(\vec{r}_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_T(\vec{r}_0, E) \rho_s(\vec{r}_0, E) T(\vec{r}_0, E, eV) \quad (2.14)$$

mit der Zustandsdichte des Spitzenatoms  $\rho_T$  bzw. der Probe  $\rho_s$  sowie der Transmission des Elektrons  $T(\vec{r}_0, E, eV) = e^{-2\kappa s}$ , wobei in die Zerfallskonstante  $\kappa = [(2m\phi/\hbar^2) + k^2]^{1/2}$  die mittlere Barrierenhöhe zwischen Spitze und Probe,  $\phi = [\frac{1}{2}(\phi_T + \phi_s) - E + \frac{1}{2}eV]$ , eingeht. Es ist  $\phi_T$  und  $\phi_s$  die Austrittsarbeit der Spitze bzw. der Oberfläche.

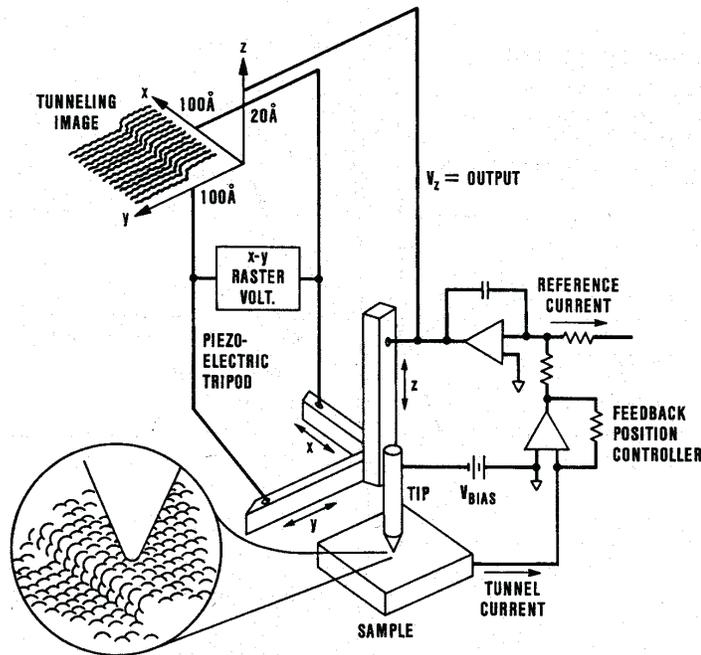


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops aus Referenz [84]. Die Spitze ist auf einem Dreibein aus Piezokeramiken befestigt, von denen zwei den Ort über der Probe festlegen, der dritte (z-Piezo) bestimmt den Abstand zur Probe. Im Konstantstrommodus wird über einen Regelkreis während des Abtastens der Probe in x-y-Richtung der Tunnelstrom durch Nachregeln des Spitze-Probe-Abstands mittels des z-Piezos konstant gehalten. Die Piezospaltung  $V_z$  ist gleichzeitig das Messsignal.

Der Tunnelstrom ist nach Gleichung 2.14 also eine mit der Transmission gewichtete Faltung aus LDOS der Probe und der Spitze. Bei positiver Probenspannung tragen die jeweils höchsten unbesetzten Zustände der Oberfläche am meisten zum Tunnelstrom bei, wohingegen bei negativer Probenspannung der größte Beitrag von den höchsten besetzten Zuständen kommt, da diese immer die kleinste Barriere erfahren (siehe auch Abbildung 2.10). Dies macht eine Charakterisierung der unteren besetzten Zustände durch STM-Spektroskopie, d. h. die Aufnahme von Strom-Spannungskurven, schwierig.

### Atomare laterale Auflösung

Um eine Oberflächentopographie zu erhalten, wird die Tunnelspitze beim Dreibeinaufbau (engl. tripod) des Mikroskops mittels zweier Piezokristalle in Linien über die Probe gerastert. Im Konstante-Höhe-Modus bleibt dabei der Abstand zwischen Spitze und der makroskopischen Probenoberfläche gleich, geometrische und elektronische Änderungen bewirken eine Variation des Tunnelstromes, der aufgezeichnet wird. Im Konstantstrommodus dagegen, und dieser wurde ausschließlich für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen verwendet, wird mittels einer Rückkopplungsschleife der Tunnelstrom auf einem vorgegebenen Wert gehalten, d. h. der Piezo senkrecht zur Oberfläche regelt den Abstand zur Probe nach. Das Messsignal ist dabei die

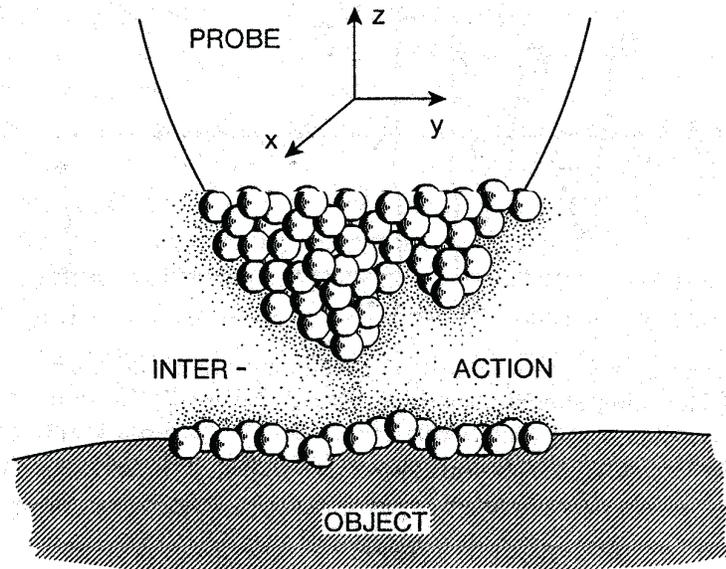


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Tunnelkontaktes im Realraum aus Referenz [88]. Durch die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes von der Barrierenbreite trägt das probennächste Spitzenatom am meisten zum Tunnelstrom bei und ermöglicht so atomare laterale Auflösung. Bei so genannten Doppelspitzen besteht die (flache) Spitze aus zwei vordersten Atomen, scharfe Erhebungen auf der Oberfläche bilden dann die Spitze ab.

Piezospannung, die proportional zum Abstand von der Probe ist (siehe auch Abbildung 2.11). Bei typischen Spitzenradien von bestenfalls 30 nm [89] ist eine atomare Auflösung von wenigen Ångström auf den ersten Blick verwunderlich, da man eher eine Abbildung der Spitze selbst als des Objekts erwartet. Dies ist für stumpfe Spitzen auch der Fall. Idealerweise ist eine Tunnelspitze aber wie die in Abbildung 2.12 gezeigte beschaffen, es bildet also ein einzelnes Atom eine so genannte atomare Spitze. Durch die in Gleichung 2.11 deutlich gemachte exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Tunnelabstand tragen die nächsten Atomlagen nur noch gering zum Gesamtstrom bei, was die laterale Auflösung des Tunnelmikroskops ermöglicht.

### 2.3.3 Molekularstrahltechnik

Haftexperimente unter Verwendung eines Molekularstrahls zeichnen sich vor allem durch die Möglichkeit aus, dass die kinetische Energie von Atomen und Molekülen über die Düsentemperatur eingestellt werden kann. Die bei Überschallexpansionen entstehenden schmalen Geschwindigkeitsverteilungen lassen im Gegensatz zu breiten Maxwellverteilungen eine direkte Zuordnung des Haftkoeffizienten zu einer kinetischen Energie zu. Durch erweiterte Techniken können in begrenztem Umfang auch die inneren Freiheitsgrade der Moleküle beeinflusst werden. Die definierte Auftreffrichtung des Strahls erlaubt winkelaufgelöste Messungen.

Das Grundprinzip der Erzeugung eines Überschallstrahls ist die Expansion eines Gases aus einer Quelle mit hohem Staudruck ( $p_0 \approx 1 - 10$  bar) in eine Hochvakuumumgebung, wobei während der Expansion durch Stöße der Moleküle untereinander ungerichtete thermische Energie in gerichtete Translationsenergie umgewandelt wird; in einem mitbewegten Koordinatensystem sinkt die Gastemperatur auf wenige Kelvin. Direkt hinter der Düse kommt es während der Expansion wegen des Überschallcharakters zur Ausbildung von Gebieten verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten und Mach-Zahlen, die durch Schockwellen voneinander getrennt sind. In der Mitte bildet sich eine Zone der Stille mit Mach-Zahlen  $M \gg 1$ . Abbildung 2.13 zeigt die Verhältnisse hinter der Düse schematisch, sie ist dem Buch von Scoles [90] entnommen, an das Teile dieses Abschnitts angelehnt sind. Form und

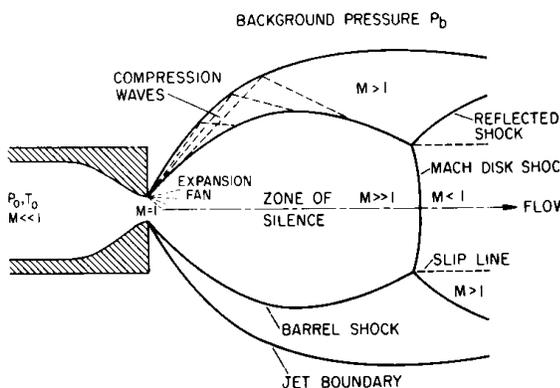


Abbildung 2.13: Expansionsverhältnisse hinter der Düse nach Scoles [90].

Lage der einzelnen Gebiete hängen von den verschiedenen Expansionsbedingungen ab. Positioniert man einen Skimmer zentrisch zur Strahlachse in der Zone der Stille, so kann ein Molekularstrahl mit definierten Strahleigenschaften (Strahlenergie, Geschwindigkeitsverteilung) herausgeschält werden.

### Energiebetrachtung

Der Gasfluss wird durch den Druckgradienten  $p_0 - p_1$  zwischen dem Druck in der Düse,  $p_0$ , und dem in der Düsenkammer,  $p_1$ , angetrieben. Die relevante Größe, die den Anfangszustand beschreibt, ist die Enthalpie  $H_0$ . Mit der Expansion des Gases kühlt es sich ab, somit verringert sich die Enthalpie  $H$  und die Translationsgeschwindigkeit nimmt zu. Für ideale Gase gilt

$$dH = c_p \cdot dT \quad (2.15)$$

mit

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \quad (2.16)$$

wobei

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{f+2}{f} && \text{Adiabatenkoeffizient für } f \text{ Freiheitsgrade} \\ c_p &&& \text{molare Wärmekapazität bei } p = \text{konstant} \\ R &&& \text{Gaskonstante } (R = kN_L) \end{aligned}$$

Damit erhält man nach dem Energiesatz für die mittlere Driftgeschwindigkeit  $u$  eines Gases der Masse  $m$ :

$$\frac{1}{2} N_L m u^2 = H_0 - H = - \int_{T_0}^T c_p dT \quad (2.17)$$

Falls  $c_p$  im interessierenden Temperaturbereich als konstant angesehen werden darf, ergibt sich für die Expansion im Grenzfall  $T \ll T_0$

$$u_\infty = \sqrt{\frac{2k}{m} \frac{\gamma}{\gamma - 1} T_0}. \quad (2.18)$$

Für 2-atomige Gase gilt also  $\frac{1}{2} m u_\infty^2 = \frac{7}{2} kT$  (Vibrationszustände noch nicht angeregt,  $\gamma = 7/5$ ). Diese Überlegung führt zur maximal möglichen mittleren Energie  $\langle E \rangle$ , sie wird z. B. bei NO annähernd erreicht [91]. Ebenso gilt für Edelgase in guter Näherung  $\langle E \rangle = \frac{5}{2} kT$ . Bei genauerer Betrachtung muss aber berücksichtigt werden, dass der Strahl zum einen eine endliche Geschwindigkeitsverteilung besitzt, zum anderen die Effizienz der Kühlung innerer Freiheitsgrade je nach Gasart verschieden ist. Es gilt deshalb

$$\frac{H_0}{N_L} = \frac{1}{2} m u^2 + \frac{1}{2} k T_{\parallel} + \frac{2}{2} k T_{\perp} + k T_{\parallel} \quad (2.19)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} k T_{\parallel} &&& \text{Energie im Freiheitsgrad parallel zu einer Stromlinie} \\ \frac{2}{2} k T_{\perp} &&& \text{Energie in den 2 Freiheitsgraden senkrecht zu einer Stromlinie} \\ k T_{\parallel} &&& \text{Strömungsarbeit entlang einer Stromlinie („Flow Work“, [90])} \end{aligned}$$

Während  $T_{\parallel}$  mit zunehmendem Abstand von der Düse einem Grenzwert zustrebt, sinkt  $T_{\perp}$  mit dem Quadrat des Abstandes. Diese geometrische Kühlung ist als Folge eines Ausleseeffekts zu verstehen: Moleküle mit größerer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Strahl verlassen diesen, es findet kein Energietransfer statt. Am Ort der Probe ist  $T_{\perp}$  vernachlässigbar. Der Term  $kT_{\parallel}$  ist der Rest der in der Quelle vorhandenen Verdrängungsarbeit  $p_0 \cdot V$ .

Für die Abkühlung der Rotationszustände von  $H_2$  bei Düsentemperaturen  $300 \text{ K} < T_N < 1700 \text{ K}$  sind 300 - 500 Stöße notwendig [92], für Vibrationsrelaxation bei 300 K 30000 Stöße [93]. Mit der Abnahme der Dichte und Temperatur des Gases während der Expansion nimmt auch die Zahl der intermolekularen Stöße schnell ab. Der Vibrationszustand des Wasserstoffs bleibt deshalb nahezu gleich. Für typische Quellenparameter  $p_0 \cdot d = 10 \text{ mbar} \cdot \text{cm}$  ( $d$ : Düsendurchmesser) relaxieren ca. 20% der Rotationsenergie des Wasserstoffs [92].

### Geschwindigkeitsverteilung

Als wichtige Größe zur Charakterisierung eines Strahls dient das Geschwindigkeitsverhältnis

$$S = \frac{u}{\Delta v}, \quad (2.20)$$

wobei  $\Delta v$  über die Paralleltemperatur  $T_{\parallel}$  definiert wird:

$$\Delta v = \sqrt{\frac{2kT_{\parallel}}{m}} \quad (2.21)$$

Mit der Mach-Zahl

$$M \equiv \frac{u}{c_s} = \frac{u}{\sqrt{\gamma 2kT_{\parallel}/m}}, \quad c_s : \text{lokale Schallgeschwindigkeit}$$

folgt

$$M = \frac{S}{\sqrt{\gamma/2}}. \quad (2.22)$$

Kennt man die Geschwindigkeitsverteilung  $F(v)$  des Düsenstrahls, so kann man  $\langle v \rangle = u$ ,  $\Delta v$  und  $\langle E \rangle$  über

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot F(v) dv}{\int_0^{\infty} F(v) dv}, \text{ etc.} \quad (2.23)$$

berechnen.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Dichte eines Molekularstrahls, wie sie vom Detektor bestimmt wird, lässt sich analytisch als eine driftende Maxwellverteilung annähern [94]:

$$F(v)dv = C \cdot v^2 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{v - v_0}{\alpha} \right)^2 \right] dv, \quad (2.24)$$

mit  $C$  als Konstante. Für  $S > 10$  gilt für die Driftgeschwindigkeit

$$v_0 \approx u,$$

und

$$\alpha \approx \Delta v = \sqrt{\frac{2kT_{\parallel}}{m}}.$$

Die mittlere Energie der Moleküle im Strahl ergibt sich bezogen auf die Dichte zu

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \frac{\int_0^{\infty} v^2 \cdot F(v)dv}{\int_0^{\infty} F(v)dv} \approx \frac{1}{2}mv_0^2 + \frac{5}{4}m\alpha^2. \quad (2.25)$$

Für die Adsorptionsexperimente selbst ist die Geschwindigkeitsverteilung des Flusses  $F_F(v) = C_F \cdot v \cdot F(v)$  entscheidend sowie die daraus resultierende mittlere Energie

$$\langle E \rangle_F = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle_F \approx \frac{1}{2}mv_0^2 + \frac{7}{4}m\alpha^2. \quad (2.26)$$

### Binäre Gasgemische (seeded beams)

Expandiert man aus einer Überschalldüse ein Gasgemisch aus leichten und schweren Gasteilchen, so gleichen sich die Geschwindigkeiten der verschiedenen Spezies durch intermolekulare Stöße während der Expansion an, wie von Becker und Henkes [95] zuerst beobachtet wurde. Dieser Effekt wird vielfach dazu verwendet, schwere Gase auf Translationsenergien von bis zu 20 eV zu beschleunigen, indem man nur einen kleinen Anteil davon mit einem leichten Trägergas wie z. B. Helium mischt. Daher rührt auch der Name der seeded beams (engl. to seed: säen), man sät einen kleinen Teil des relevanten Gases in das Trägergas.

Umgekehrt können aber auch leichte Moleküle abgebremst werden. Damit sind interessante Kombinationen von innerer Energie (die bei unvollständiger Vibrations-/Rotationskühlung nur von der Düsentemperatur abhängt) und Translationsenergie, die von Düsentemperatur und Gasmischung abhängt, einstellbar. So kann der Einfluss z. B. der Vibrationsfreiheitsgrade auf die Reaktivität eines Systems untersucht werden.

Im Idealfall besitzen beide Gase nach der Expansion dieselbe Geschwindigkeit, es ist unter Vernachlässigung der Transversalgeschwindigkeit nach Gleichung 2.19 also

$$\frac{H_0}{N_L} = \frac{1}{2} \frac{A}{A+B} m_1 u_c^2 + \frac{1}{2} \frac{B}{A+B} m_2 u_c^2 + \frac{3}{2} kT_{\parallel} \quad (2.27)$$

mit  $A$  ( $B$ ) dem Anteil des Gases der Masse  $m_1$  ( $m_2$ ) und der gemeinsamen Strömungsgeschwindigkeit  $u_c$ , die sich bei Vernachlässigung der Rotationsrelaxation ( $\frac{H_0}{N_L} = \frac{5}{2}kT$ ) und der Paralleltemperatur zu

$$u_c = \sqrt{\frac{5kT(A+B)}{Am_1 + Bm_2}} \quad (2.28)$$

ergibt.

In der Praxis gleichen sich die Geschwindigkeiten nicht vollständig an, je nach Massen- und Mischungsverhältnis, Düsentemperatur und Staudruck kommt es zu einem Geschwindigkeitsschlupf [90], d. h. die Geschwindigkeit der schwereren Teilchen ist geringer als die der leichteren Komponente des Gasgemisches.

# Kapitel 3

## Experimentelles

Die im Folgenden vorgestellten experimentellen Aufbauten und Techniken sind die Basis für die meisten der in dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen. Speziellere Modifikationen werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Experimentbeschreibungen erläutert.

### 3.1 Die UHV-Systeme

Die Messungen wurden im Wesentlichen in zwei Ultra-Hoch-Vakuum-Apparaturen (UHV) durchgeführt, die beide im Hinblick auf die Adsorption von Wasserstoff und damit auf die Detektion kleinster Haftkoeffizienten optimiert wurden. Der Aufbau der Molekularstrahlanlage wurde im Vergleich zu dem in Referenz [96] beschriebenen Zustand nur wenig modifiziert, die wichtigsten Eigenschaften und Erweiterungen sind hier noch einmal zusammengefasst.

#### 3.1.1 Molekularstrahlanlage

Die in Abbildung 3.1 skizzierte Molekularstrahlapparatur setzt sich aus der Düsenkammer, zwei differentiell gepumpten Pumpstufen und der Hauptkammer zusammen. Für genaue Flussbestimmungen, vor allem auch im Zusammenhang mit seeded-beam-Messungen, wurde sie zeitweise um die in Abschnitt 3.4.2 erläuterte und in Abbildung 3.9 gezeigte fünfte Kammer am Platz des eingezeichneten Massenspektrometers erweitert. Der Abstand von der auf 90 K kühlbaren und bis auf 2000 K heizbaren, kontinuierlichen Düse bis zur Probe beträgt nur ca. 30 cm und gewährleistet zusammen mit einer Saugleistung in der Düsenkammer von  $1500 \text{ l/s}$ <sup>1</sup> einen großen Wasserstofffluss auf die Probe, wie er für die Messung sehr kleiner Haftkoeffizienten notwendig ist. Der Wasserstoff mit Reinheitsgrad 6.0 (99.9999 Vol.% H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ≤ 0.5 ppm) wird dabei, je nach Experiment, direkt aus der Gasflasche oder über die Gasmischanlage bei typischen Drücken von 10 – 12 bar in die Düse geleitet. In einer vorgeschalteten Flüssigstickstofffalle werden Restanteile von Wasser ausgefro-

---

<sup>1</sup>Im Folgenden beziehen sich alle Saugleistungen (sofern nicht anders angegeben) auf Stickstoff als zu pumpendes Gas.

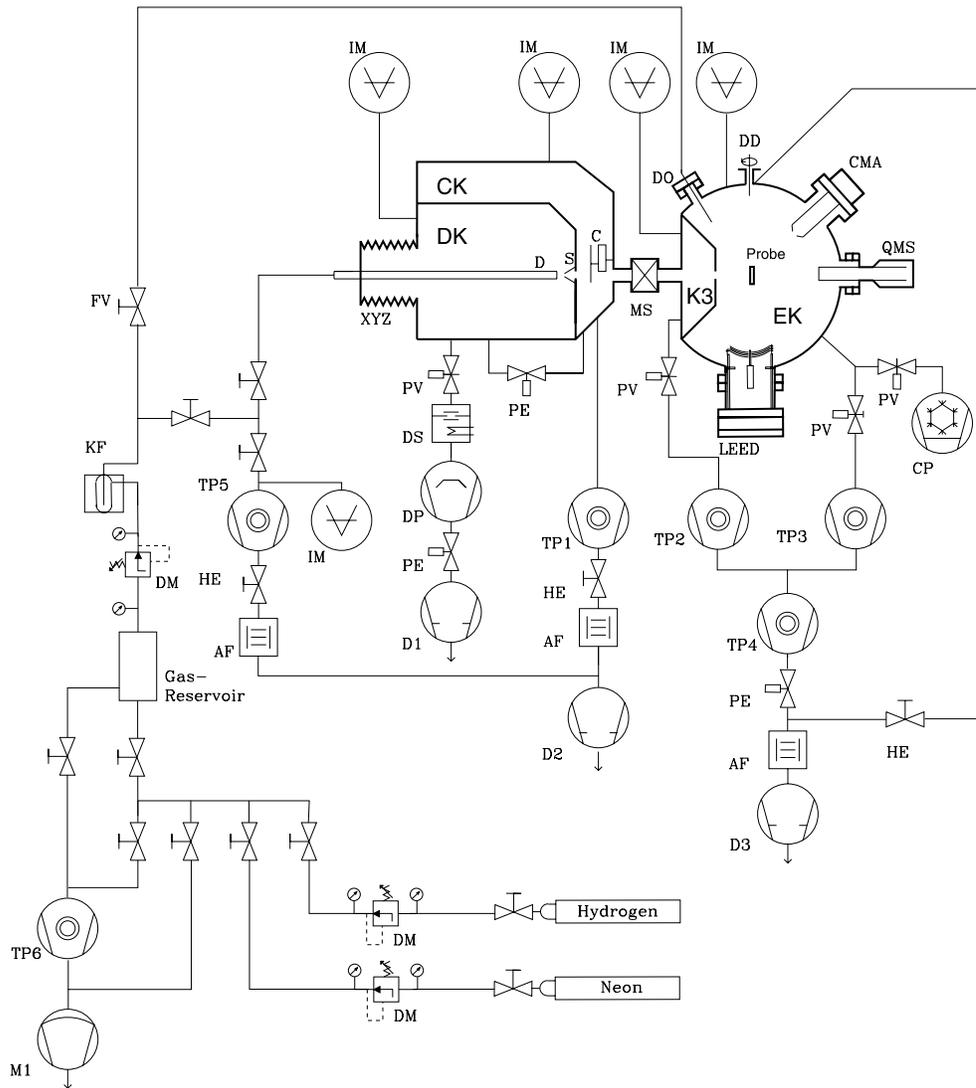


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur mit Düsenkammer (DK), Chopperkammer (CK), 2. differentieller Pumpstufe (K3) und Experimentierkammer (EK). Es ist die Gasversorgung über die Gasmischanlage, die der Kühlfalle KF vorgeschaltet ist, eingezeichnet. Die weiteren Abkürzungen sind in Tabelle 3.1 erläutert.

ren. In der Gasmischanlage können Gasgemische bis zu einem Mischungsverhältnis von 1:30 (gegeben durch die Genauigkeit der Druckmessgeräte) hergestellt werden. Der Maximaldruck beträgt ca. 20 bar. Bei einem Volumen des Mischbehälters von 2 l und den gegebenen Gasflüssen durch die Düse sind damit Messungen von mehreren Stunden möglich.

Die gesamte Apparatur kann komplett ausgeheizt werden, es werden dadurch Basisdrücke zwischen  $\leq 10^{-8}$  mbar in der Gasmischanlage und  $\leq 5 \times 10^{-11}$  mbar in der Experimentierkammer erreicht. Zusammen mit der dort angebrachten Cryopumpe mit einer Saugleistung von 1500 l/s, die sehr effektiv Wasserstoff (2200 l/s) und Wasser (4400 l/s) pumpt, ist damit die, neben einem ausreichend hohen Fluss,

Tabelle 3.1: Legende zu Abbildung 3.1:

IM	Ionisationsmanometer
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
CMA	zylindrischer Spiegelanalysator
DP	Diffusionspumpe (Saugvermögen: 1500 l/s) <sup>a</sup>
TP1	Turbopumpe (Saugvermögen: 500 l/s)
TP2,TP3	Turbopumpe (Saugvermögen: 330 l/s)
TP4	Turbopumpe (Saugvermögen: 50 l/s)
TP5	Turbopumpe (Saugvermögen: 330 l/s)
TP6	Turbopumpe (Saugvermögen: 260 l/s)
CP	Cryopumpe (Saugvermögen: 1500 l/s)
D1	Drehschieberpumpe (Saugvermögen: 60 m <sup>3</sup> /h)
D2,D3	Drehschieberpumpe (Saugvermögen: 30 m <sup>3</sup> /h)
M1	Membranpumpe (Saugvermögen: 4 m <sup>3</sup> /h)
PV	Plattenventil
MS	Mini-UHV-Schieber
PE	pneumatisches Eckventil
HE	handbetriebenes Eckventil
DM	Druckminderer
FV	Feindosierventil
AF	Adsorptions-/Katalysatorfalle
DS	Dampfsperre (LN <sub>2</sub> gekühlt)
KF	Kühlfalle (LN <sub>2</sub> gekühlt)
DD	differentiell gepumpte Drehdurchführung
DO	Doser
D	Düse
S	Skimmer
C	Chopper

<sup>a</sup>effektives Saugvermögen nach Dampfsperre und Plattenventil;  
nominales Saugvermögen der Pumpe: 3100 l/s

zweite notwendige Bedingung für die Messung kleinster Haftkoeffizienten gegeben, nämlich die effektive Unterdrückung der Adsorption von Stoffen wie H<sub>2</sub>O, die zwar nur in kleinen Mengen vorkommen, aber auf z. B. Si(001) hochreaktiv sind.

Als Standardoberflächenanalysegeräte stehen ein zylindrischer Spiegelanalysator (engl. cylindrical mass analyser, CMA, PERKIN ELMER) zur Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), eine Einheit zur Strukturanalyse mittels Beugung langsamer Elektronen (engl. low energy electron diffraction, LEED, OMICRON) sowie ein Quadrupol-Massenfilter (engl. quadrupole mass spectrometer, QMS, BALZERS) für Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) zur Verfügung.

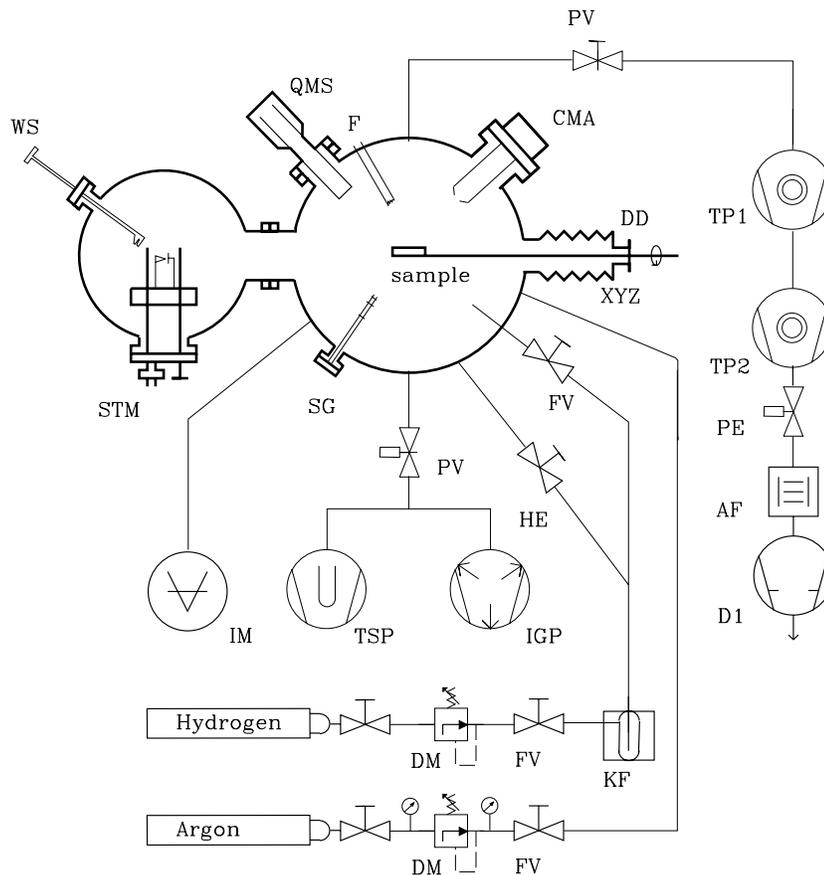


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der STM-Apparatur. Der Transport der Proben von der Experimentierkammer in die STM-Kammer erfolgt über den dann vollständig nach links gefahrenen Manipulator und den Wobblestick (WS). Die weiteren bisher ungenannten Abkürzungen sind in Tabelle 3.2 erläutert.

Tabelle 3.2: Legende zu Abbildung 3.2:

TP1,TP2	Turbopumpe (Saugvermögen: 330 l/s)
TSP	Titansublimationspumpe (Saugvermögen: 2200 l/s)
IGP	Ionengetterpumpe (Saugvermögen: 500 l/s)
D1	Drehschieberpumpe (Saugvermögen: 18 m <sup>3</sup> /h)
PV	Plattenventil
SG	Sputterkanone
F	Filament

### 3.1.2 STM-Apparatur

Die in Abbildung 3.2 skizzierte STM-Apparatur besteht aus einer größeren Probenpräparations- und Analysechamber und der STM-Kammer mit dem Tunnelmikroskop. Für die Behandlung in der Präparationschamber sind die Proben auf einem um die Längsachse drehbaren xyz-Manipulator montiert, mit Hilfe des so genannten

Wobblesticks (engl. to wobble: schwenken) können sie in das STM transferiert werden. Die Gesamtsaugleistung aller Pumpen addiert sich zu 3000 l/s, unter Standardbedingungen werden Drücke im Bereich  $3 \times 10^{-11}$  mbar erreicht. Durch Abtrennen der unteren Pumpeinheit (Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe) können Wasserstoffdrücke bis zu  $10^{-2}$  mbar und -expositionen von bis zu einigen  $10^7$  Langmuir in der Kammer erzeugt werden und dennoch wird im Zeitraum von wenigen Minuten nach der Dosierung ein Basisdruck von einigen  $10^{-10}$  mbar erreicht. Die Wasserstoffversorgung (Reinheit siehe oben) erfolgt ebenfalls über eine LN<sub>2</sub>-Kühlfalle zur Nachreinigung, Ausheizen des Leitungssystems bis an den Sperrhahn der Gasflasche sichert geringstmögliche Verunreinigung. Für die Standarduntersuchungen stehen ein CMA und QMS zur Verfügung, die zu den in der Molekularstrahlapparatur verwendeten Geräten baugleich bzw. -ähnlich sind. Das mit Dreibeinsscanner (engl. to scan: rastern) ausgerüstete Tunnelmikroskop vom Typ STM-1 der Firma OMICRON ist für Raumtemperaturmessungen ausgelegt und über eine mit Wirbelstrombremse gedämpfte Federaufhängung schwingungs isoliert. Die gesamte Kammer ist auf aktiven Lasertischfüßen der Firma NEWPORT gelagert, in Verbindung mit einer guten Entkopplung von den Schwingungen der Drehschiebervorpumpe ist ein Tunnelbetrieb bei laufenden Turbopumpen möglich. Für hochaufgelöste STM-Bilder können die Turbopumpen über ein Plattenventil abgetrennt, abgestellt und geflutet werden und nach einem 4-stündigen Ausheizzyklus ohne Verschlechterung des Basisdruckes wieder zur Kammer geöffnet werden.

## 3.2 Proben- und Spitzenpräparation

Die Proben werden aus kommerziell erhältlichen Siliziumscheiben einer Dicke von 0.6 mm geschnitten (VIRGINIA SEMICONDUCTORS, typischer spezifischer Widerstand  $\rho = 1 - 10 \Omega\text{cm}$ , p- oder n-dotiert). Für die nominal glatten Oberflächen beträgt die Toleranz herstellerseitig  $\pm 0.25^\circ$ , die Fehlschnitte gegenüber den kristallographischen Vorzugsrichtungen werden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.5^\circ$  geliefert. Die  $5 \times 1 \text{ cm}^2$  großen Proben für Detektion des adsorbierten Wasserstoffs mit SHG ermöglichen einen Laserstrahldurchmesser zwischen 0.5 und 1 cm und reduzieren damit das Problem der Laserheizung gegenüber geringeren Strahldurchmessern deutlich. Die bei Widerstandsheizung dieser relativ großen Proben entstehende Wärme wird effektiv über einen stickstoffgekühlten Halter abgeführt, der in Referenz [97] näher beschrieben ist. Nach dem Ausheizen werden Probe und Halter zuerst für mehrere Stunden bei 600 – 900 K ausgegast, bei den anschließenden Heizzyklen bis zu einer Maximaltemperatur von 1300 K bei einem Maximaldruck immer kleiner  $1 \times 10^{-9}$  mbar wird die schützende Oxidschicht entfernt. Abkühlraten kleiner 1–2 K/s stellen dabei das Ausheilen thermisch erzeugter Defekte sicher. Die Temperaturmessung erfolgt über ein an der Rückseite der Probe mit einem Keramikkleber (TE KLEBTECHNIK) angebrachtes Thermoelement des Typs K.

Die Proben werden mittels LEED und AES charakterisiert, in Abbildung 3.3 ist ein repräsentatives Auger-Spektrum sowie eine LEED-Aufnahme einer um  $5.5^\circ$  in Richtung  $[\bar{1}10]$  verkippten Si(001) Oberfläche gezeigt. Sie zeigt dominant eine  $2 \times 1$ -

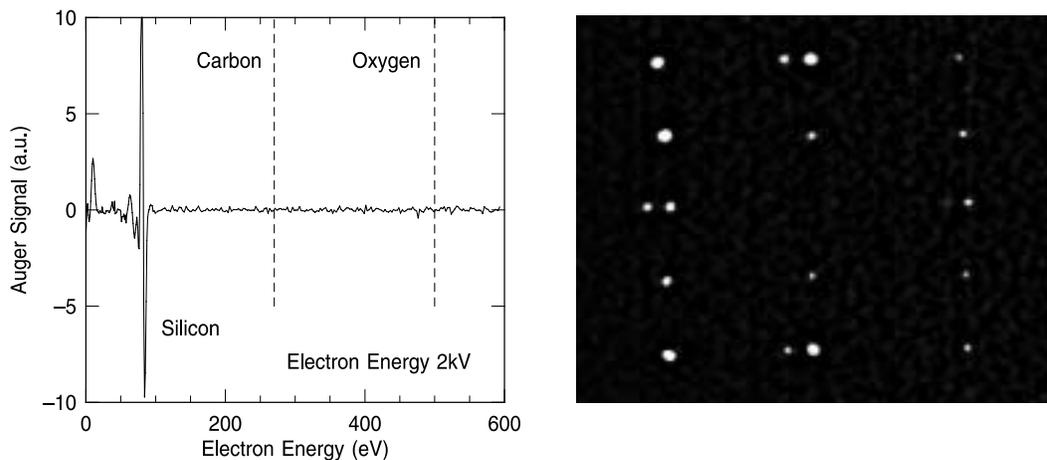


Abbildung 3.3: Linkes Diagramm: Auger-Spektrum einer sauberen Siliziumoberfläche. Rechts: LEED-Aufnahme einer um  $5.5^\circ$  in Richtung  $[110]$  verkippten  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche. Durch die doppelatomaren Stufen kommt es zur Ausbildung der beobachteten eindomänigen  $2 \times 1$ -Struktur, die Aufspaltung einzelner Spots reflektiert die Periodizität der Stufenabfolge.

Überstruktur, aus den Spotintensitäten der gemachten Aufnahmen kann immer ein Verhältnis von  $> 9 : 1$  für die Verteilung der grundsätzlich möglichen zwei Domänen abgeschätzt werden. Dies bedeutet eine gute Eindomänenpräparation durch die doppelatomaren Stufen, wie sie für die in Abschnitt 4.4 beschriebenen Messungen von Wichtigkeit ist. In dem Auger-Elektronen-Spektrum sind keine Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Kohlenstoff erkennbar.

Dies gilt ebenso für die in der STM-Apparatur verwendeten Proben von  $12 \times 1 \text{ mm}^2$ . Bedingt durch die kleine Probengröße ist der Wärmeeintrag gering und auf eine Kühlung des Probenhalters kann verzichtet werden. Nach dem Ausheizen werden der OMICRON-Standardhalter aus Molybdän, auf dem die Probe zwischen Si-Plättchen mit Tantalklammern befestigt ist, auf 900 K für 2 Stunden ausgegast. Anschließend wird bei Temperaturen über 1300 K die Oxidschicht und etwaige Kohlenstoffverunreinigungen entfernt. Abkühlraten von 0.5 K/s ergeben extrem niedrige Defektkonzentrationen  $\leq 0.5\%$ , die vor allem als Dimerfehlstellen identifiziert werden. Defekte, die auf Adsorption von Verunreinigungen zurückzuführen sind, wurden weitgehend (Wasser: C-Typ-Defekt [98–100]) bzw. vollständig (Nickel: „split off dimer defect“ [100, 101]) unterdrückt. Abbildung 3.4 zeigt eine bezüglich der Defektkonzentration auf den Terrassen gut präparierte Oberfläche, der untypisch kleine Abstand zwischen den einfach hohen Stufen macht schön den Unterschied zwischen den glatten  $S_A$ - und den rauhen  $S_B$ -Stufen deutlich. Da durch den ständigen Probentransfer vom Manipulator zum STM und zurück eine in-situ-Temperaturmessung schwierig ist, wird für jede einzelne Probe mittels eines nachträglich angebrachten Thermoelements (siehe oben) im Hochvakuum eine Temperatur-Stromkurve aufgenommen, über die dann den einzelnen Experimenten Oberflächentemperaturen zugeordnet werden.

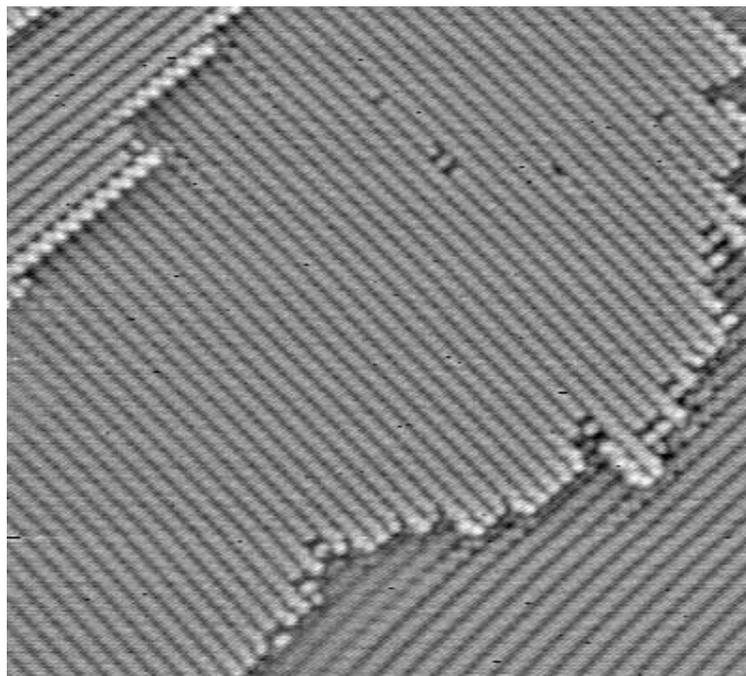


Abbildung 3.4:  $30 \times 27 \text{ nm}^2$  große STM-Aufnahme einer Si(001)-Oberfläche, die wie im Text beschrieben präpariert wurde. Die Zahl der Defekte auf den Terrassen ist gering, die durch einzelatomar-hohe Stufen begrenzte Terrasse selbst untypisch schmal. Es ist aber schön der Unterschied zwischen der glatten  $S_A$ -Stufe links oben und der zerfransten  $S_B$ -Stufe rechts unten zu sehen (vgl. auch Abschnitt 2.1.2). An der erstgenannten ist die Verkippung der Dimere eingefroren, auf den Terrassen erscheinen sie durch thermisch aktiviertes, schnelles Wechseln der zwei möglichen Stellungen symmetrisch.

Zur Vorbedeckung der Proben mit atomarem Wasserstoff bzw. für die Präparation von Monohydridoberflächen wird molekularer Wasserstoff in der UHV-Kammer an einem ca. 2000 K heißen Wolframfilament dissoziiert.

Die für die Tunnelmikroskopie verwendeten Spitzen wurden aus einkristallinem Wolframdraht in 5-prozentiger Kalilauge elektrochemisch geätzt. Nach einer ex-situ-Reinigung in Ultraschall und Methanol werden die Spitzen und der Spitzenhalter aus Molybdän im UHV für ca. 2 Stunden bei 900 K ausgegast, mit Argon bei  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar und einem Ionenstrom von  $10 \mu\text{A}$  für 1.5 Stunden gesputtert und anschließend für weitere 30 Minuten ausgegast. Typische Behandlungsmethoden zur Verbesserung der Spitzenqualität während des Experiments sind Scans bei  $-10 \text{ V}$  Probenspannung und  $2 \text{ nA}$  Tunnelstrom sowie kurzzeitiges Annähern der Spitze nahe an/in die Probe durch schnelle Vergrößerung und Verkleinerung des Solltunnelstroms.

### 3.3 Optischer Aufbau

Der optische Aufbau für die SHG-Experimente ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Ein gütegeschalteter Nd:YAG-Laser (LUMONICS HY 400) erzeugt Lichtimpulse der Wellenlänge  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  mit einer Halbwertsbreite von  $\approx 10 \text{ ns}$  bei einer Repetitionsrate von 10 Hz. Die maximale Energie pro Impuls beträgt dabei 400 mJ. Ein roter HeNe-Laser dient zur leichteren Justage der optischen Komponenten. Mit Hilfe einer Kombination aus  $\lambda/2$ -Plättchen und Polarisator wird die auf der Probe gewünschte Impulsenergie eingestellt; ein weiteres  $\lambda/2$ -Plättchen dient zur Einstellung der Polarisation des einfallenden Lichts. Direkt vor dem Eintritt in die UHV-Kammer filtert ein Farbglasfilter (Schott RG715) das in den optischen Komponenten und im Laser

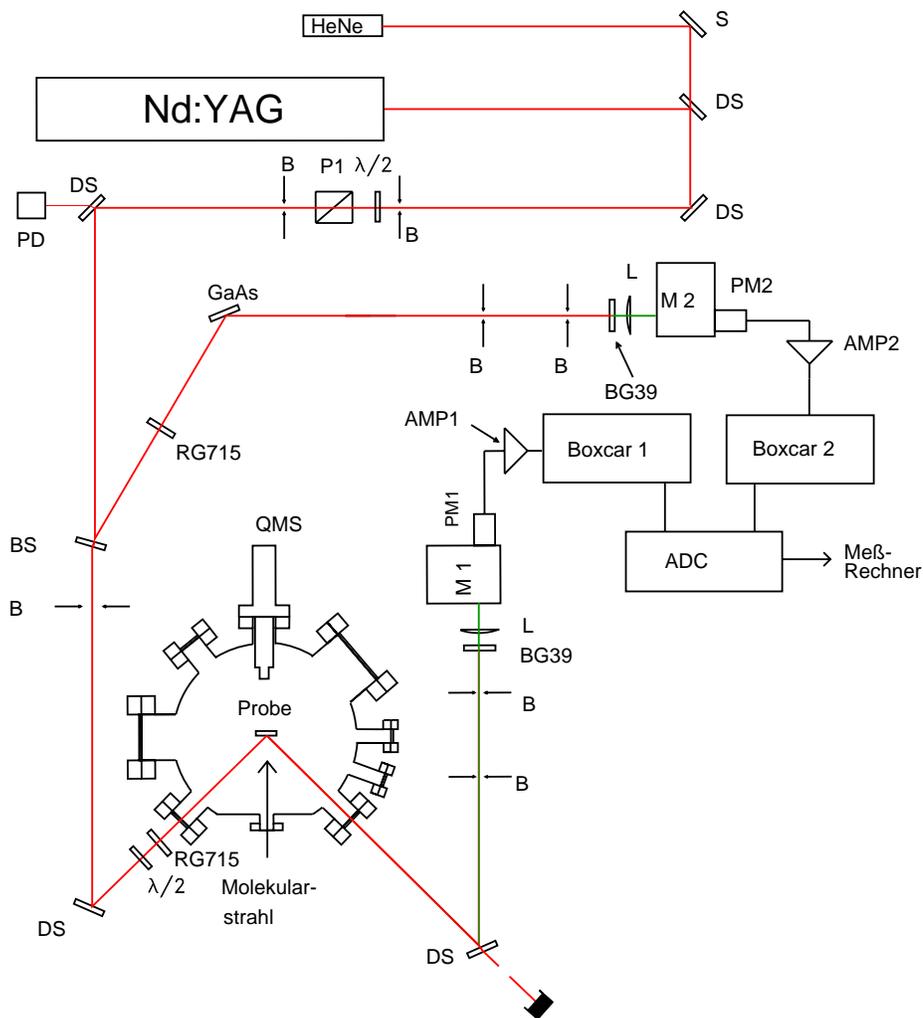


Abbildung 3.5: Optischer Aufbau zur SHG-Messung bei senkrechtem Einfall des Molekularstrahls auf die Probe. Für winkelabhängige Messungen sind weitere Varianten unter Verwendung der anderen Fenster möglich.

entstandene Licht mit der doppelten Frequenz der Fundamentalen.

Nach Reflexion und Erzeugung von SH-Photonen an der Probe wird über dielektrische Spiegel (DS), die für Licht der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm hochreflektierend sind und die Fundamentale weitgehend transmittieren, und zwei Farbglasfilter (Schott BG39) das SH-Signal von der Fundamentalen selektiert. Die Blenden (B) erleichtern die Justage und unterdrücken Streulicht. Durch eine Linse wird der Strahl auf den Spalt eines Monochromators (M1) fokussiert, der ebenso zur effizienten Unterdrückung von Streulicht dient. Die Detektion erfolgt mit einem Photovervielfacher (PM). Das verstärkte Signal (AMP) wird dann in einem Boxcar, das über eine Photodiode (PD) auf den Laserimpuls getriggert ist, in einem vorgegebenen, auf den Laserimpuls synchronisierten Zeitfenster integriert. Nach Mittelung über typischerweise 10 Impulse wird das Signal über eine A/D-Wandlerkarte (ADC) in den Messrechner eingelesen.

Zur Kompensation von Schwankungen in der Laserintensität dient ein Referenzkanal. Über eine dünne Glasplatte als Strahlteiler (engl. beamsplitter, BS) wird unter kleinem Winkel ungefähr 10% der Laserleistung reflektiert. In einem dem Signalkanal vergleichbaren Aufbau (in Abbildung 3.5 nur teilweise abgebildet, die Zahl der Spiegel und die Abstände stimmen mit denen des Signalkanals überein) mit einer GaAs(110)-Platte als Referenzquelle werden ebenfalls SH-Photonen erzeugt und simultan zum Signal selbst aufgezeichnet. Für die Bestimmung sehr kleiner Haftkoeffizienten wurde statt des externen Referenzkanals der Teil der Probe, der nicht vom Wasserstoffstrahl getroffen wird, als Referenz bei gleicher Leistung von Referenz- und Signalstrahl benutzt. Damit werden weitere mögliche Instabilitäten wie Temperaturschwankungen der Probe ausgeglichen. Die typischerweise verwendete Laserenergie pro Impuls liegt bei 30 mJ, bei einem Strahldurchmesser von ungefähr 0.6 cm liegt die Energiedichte pro Impuls bei  $100 \text{ mJ/cm}^2$  und die Intensität während eines 10 ns Impulses bei durchschnittlich  $10^7 \text{ W/cm}^2$ . Dies liegt deutlich unter der Zerstörschwelle für die Oberfläche. Der mit dem Laserimpuls verbundene kurze Temperaturanstieg hat keinen Einfluss auf die Reaktionsdynamik des Wasserstoffs, wie Vergleichsmessungen ohne Laser zeigen.

## 3.4 Eigenschaften des Wasserstoffstrahls

Zur Durchführung von quantitativen Adsorptionsexperimenten muss der Wasserstoffstrahl nach Reinheit, Fluss und Geschwindigkeitsverteilung charakterisiert werden. Auf die zwei letztgenannten Punkte wird im Folgenden näher eingegangen, bezüglich der Reinheit sei der Leser auf Referenz [96] verwiesen.

### 3.4.1 Geschwindigkeitsverteilung

Die Geschwindigkeitsverteilungen des Wasserstoffstrahls wurden, wie in Referenz [96] ausführlich beschrieben, mittels Flugzeitmessungen des mechanisch zerhackten Strahls aufgenommen. Für die in den folgenden Experimenten verwendete Düse mit  $30 \mu\text{m}$  Düsendurchmesser wurde bei einem Staudruck von  $p_0 = 12$  bar die in Abbildung 3.6

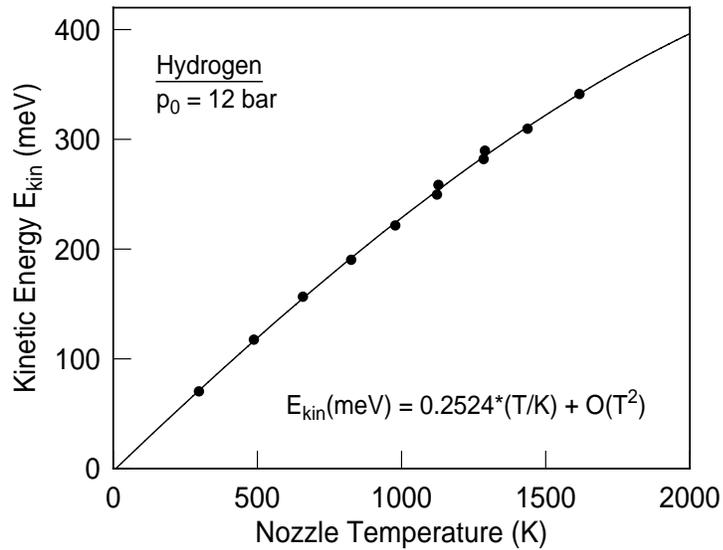


Abbildung 3.6: Kinetische Energie der Wasserstoffmoleküle in Abhängigkeit der Düsen-temperatur. Die durchgezogene Linie gibt eine kubische Anpassung an die Daten wieder (Gleichung 3.1).

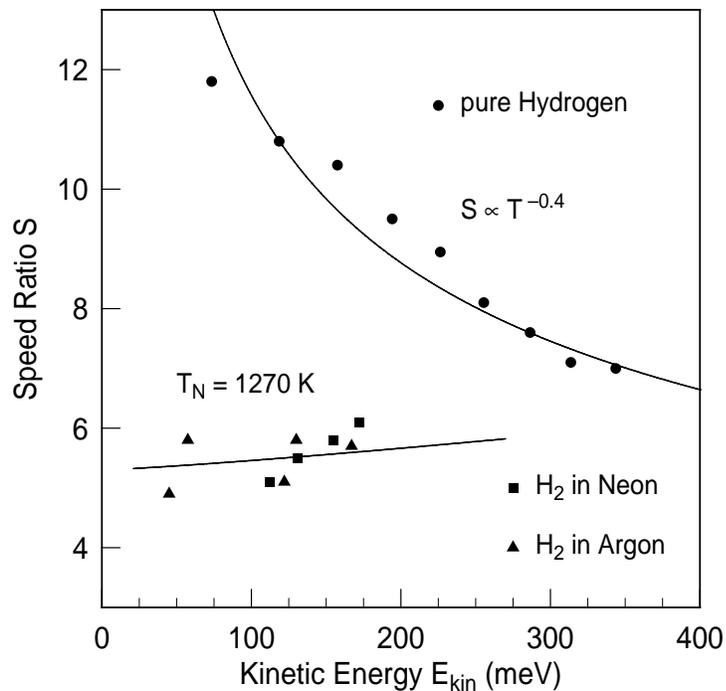


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses von der kinetischen Energie der Wasserstoffmoleküle für reinen und mit Neon/Argon gemischten Wasserstoff. Zum Vergleich ist eine  $T^{-0.4}$ -Abhängigkeit eingezeichnet, wie sie theoretisch für reinen Wasserstoff zu erwarten ist [102]. Für die gemischten Systeme wird in den folgenden Experimenten ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis angenommen.

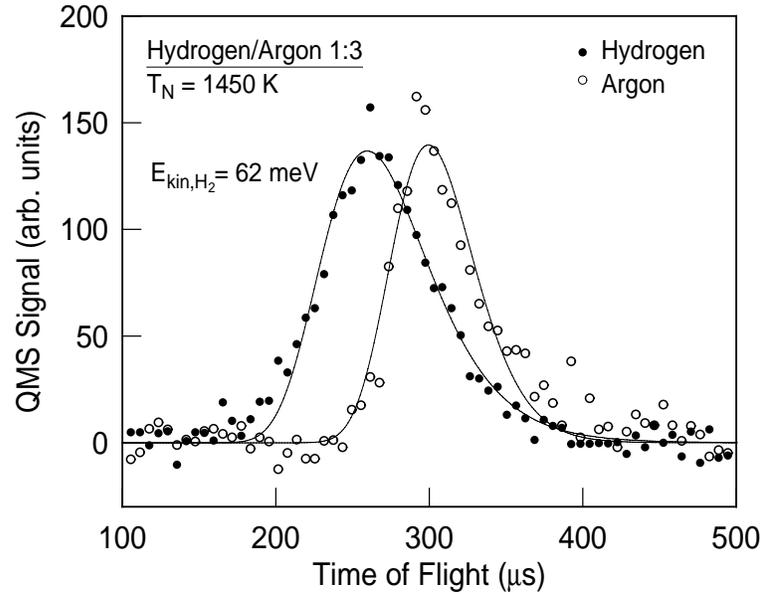


Abbildung 3.8: Flugzeitspektren für die Komponenten eines Wasserstoff-/Argon-Gemisches.

gezeigte Abhängigkeit der kinetischen Energie der Teilchen von der Düsentemperatur  $T_N$  ermittelt, die sich durch

$$\langle E_{\text{kin}}(\text{meV}) \rangle = 0.252 \times T/\text{K} - 16.7 \times T^2 / (1000 \text{ K})^2 - 4.91 \times T^3 / (1000 \text{ K})^3 \quad (3.1)$$

annähern lässt.

Für Raumtemperatur ist also  $E_{\text{kin}} = 5.5/2 kT$  was einer Rotationskühlung von 25% entspricht. Zu höheren Düsentemperaturen verringert sich das Verhältnis zwischen kinetischer Energie und  $kT$  auf kleiner  $5/2$ , da die bei höherer Temperatur angeregten höheren Rotationszustände weiter voneinander entfernt sind und schlechter relaxieren [103]. Ebenso trägt nach Gleichung 2.19 ein vermindertes Geschwindigkeitsverhältnis zu einer geringeren Translationsenergie bei. Dessen Abnahme mit steigender Düsentemperatur ist in Abbildung 3.7 dargestellt, zum besseren Vergleich mit den Mischgasexperimenten ist in dieser Abbildung die Abhängigkeit von der kinetischen Energie aufgetragen. Die nach Referenz [102] zu erwartende Abhängigkeit

$$S \propto T^{-\frac{4}{3}B} \quad (3.2)$$

mit  $B(\gamma = 5/3) \approx 0.5$  und  $B(\gamma = 7/5) \approx 0.35$  wird gut wiedergegeben. Für die Gasgemische ergibt sich erwartungsgemäß ein kleineres Geschwindigkeitsverhältnis, das durch den unvollständigen Geschwindigkeitsausgleich zwischen schweren und leichten Teilchen im Strahl zu Stande kommt. In Abbildung 3.8 sind repräsentativ die Geschwindigkeitsverteilungen für eine 3:1 Mischung Wasserstoff/Neon gezeigt, an die Daten sind Kurven nach

$$I(t)dt = C \frac{r_0^3}{(t - \Delta t_0)^4} \exp \left[ - \left( \frac{\frac{r_0}{t - \Delta t_0} - v_0}{\Delta v} \right)^2 \right] dt \quad (3.3)$$

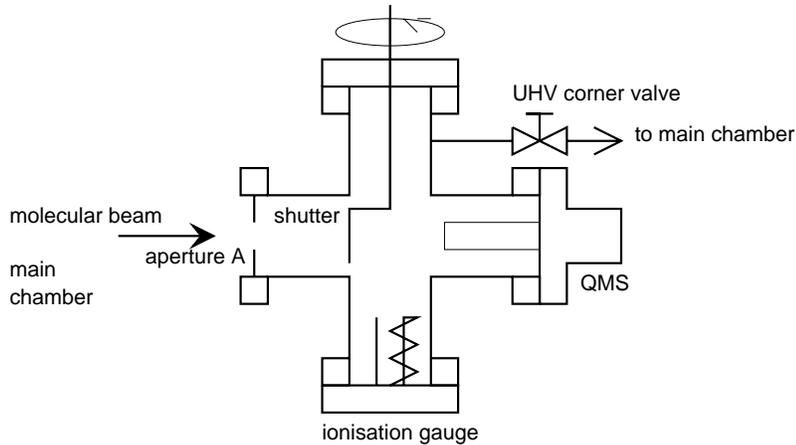


Abbildung 3.9: Staudruckkammer zur gleichzeitigen Bestimmung von Gasflüssen und Geschwindigkeitsverteilungen. Bei geschlossenem Eckventil wird die Kammer nur über die runde, dünne Blende gepumpt, durch den drehbaren Schließer kann der direkte Strahl vor dem Massenspektrometer blockiert werden.

angepasst, die man aus Gleichung 2.24 bei Wechsel in die Zeitdomäne erhält. Durch Veränderung der Flugstrecke  $r_0$  konnte die Zeit  $\Delta t_0$ , die unter anderem durch die Flugstrecke der Ionen im QMS und Ungenauigkeiten zwischen elektronischem und echtem Startsignal entsteht, bestimmt werden. Sehr schön ist der bei dieser Düsentemperatur deutlich ausgeprägte Geschwindigkeitsschlupf zu erkennen.

### 3.4.2 Flussbestimmung

Zur absoluten Bestimmung von Haftkoeffizienten ist die Kenntnis des Wasserstoffflusses auf die Probe unabdingbar. Die für hohe Haftkoeffizienten verwendete Methode von King and Wells [104] ist für typische Werte von Wasserstoff auf Silizium nicht anwendbar. Neben der früher beschriebenen Methode [96], die auf der Messung der Teilchen im Strahl über ein kalibriertes Massenspektrometer basiert, soll hier eine weitere Methode vorgestellt werden, die auch der Bestimmung von radial inhomogenen Flüssen, wie sie in den Gasgemischen anzutreffen sind (die schwere Spezies akkumuliert sich in der Mitte, die leichten Teilchen werden aus dem Strahl gestreut), Rechnung trägt.

Dazu wurde eine fünfte Kammer, die in Abbildung 3.9 skizziert ist, auf der Strahlachse an die Hauptkammer angebracht. Durch die Größe der Blende wird ein gewünschter Strahlausschnitt in die Kammer gelassen, der durch einen beweglichen Schließer blockiert werden kann. Ist das Eckventil zur Hauptkammer geschlossen, wird die Staudruckkammer nur über die Blende gepumpt, das eingebaute Ionisationsmanometer misst dann den sich einstellenden Gleichgewichtsdruck  $p_5$ , der sich

aus

$$\Phi \cdot A = L(1/f_{\text{ioni}})(p_5 - p_4) \quad (3.4)$$

mit der Leitfähigkeit  $L$  der Blende (Öffnungsfläche  $A$ ) und dem relativen Ionisierungskoeffizienten  $f_{\text{ioni}}$  ergibt.

Die Leitfähigkeit einer dünnen Blende lässt sich exakt berechnen [105]. Mit der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{c} = (\frac{8kT}{\pi m})^{1/2}$  gilt

$$L = \frac{1}{kT} \frac{\bar{c}A}{4}. \quad (3.5)$$

Damit ist nach Gleichung 3.4 der Fluss am Ort der Probe

$$\Phi = \frac{1}{f_{\text{geo}} \cdot f_{\text{ioni}}} \frac{1}{kT} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} (p_5 - p_4), \quad (3.6)$$

wobei  $f_{\text{geo}}$  ein geometrischer Korrekturfaktor ist, der den geringeren Abstand der Probe zur Düse unter Anwendung eines Abstandsquadratgesetzes berücksichtigt,  $f_{\text{geo}} = r_{\text{Probe}}^2 / r_{\text{Blende}}^2$ .

Bei einem gemessenen Staudruck Wasserstoff von  $p_5 = 1.5 \times 10^{-6}$  mbar ist der Fluss auf die Probe also  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  Teilchen  $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit Referenz [96].

Bei Gasgemischen setzt sich der gemessene Staudruck in Kammer 5 aus den Komponenten A und B des Strahls zusammen,  $p_5 = f_{\text{ioni,A}} \cdot p_A + f_{\text{ioni,B}} \cdot p_B$ . Mit dem vom Strahl geblockten Massenspektrometer kann nun unter Berücksichtigung der relativen Ionisierungswahrscheinlichkeiten  $f_{\text{ioni,A}}$ ,  $f_{\text{ioni,B}}$  z. B. der Partialdruck  $p_A$  und nach Gleichung 3.6 der Partialfluss  $\Phi_A$  bestimmt werden.

Eine mögliche Fehlerquelle dieser Methode liegt in der Kalibrierung des Ionisationsmanometers (laut Herstellerangaben  $\pm 15\%$  im interessierenden Druckbereich). Bei der Bestimmung von Partialflüssen kommt hinzu, dass sich die radiale Strahlzusammensetzung auf dem Weg zwischen Probenort und Blende weiter ändern kann.

Bei geöffnetem Eckventil und ungeblocktem Massenspektrometer sind weiterhin, wenn auch mit höherem Hintergrundsdruck als bei Messungen in der Hauptkammer, Flugzeitmessungen durchführbar und somit eine gleichzeitige Bestimmung aller für die Haftkoeffizientenmessungen wichtigen Strahlparameter auch für Gasgemische möglich.

## 3.5 Haftkoeffizienten

Ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit basiert auf der Messung von Haftkoeffizienten. Diese auch Haftwahrscheinlichkeit genannte Größe ist definiert als die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, das auf die Oberfläche trifft, dort auch adsorbiert. Man kann sie bestimmen, indem man z. B. den auf die Oberfläche auftreffenden und reflektierten Teilchenfluss misst [104]. Bei sehr kleinen Haftkoeffizienten ist diese indirekte Methode zur Bestimmung desjenigen Strahlanteils, der adsorbiert wurde, offensichtlich nicht leicht anwendbar. Er kann aber über die Bedeckungsänderung

der Oberfläche  $\Delta\theta$  ermittelt werden. Der Haftkoeffizient wird bei bekanntem Teilchenfluss  $\Phi$  dann nach

$$s_0 = \frac{1}{\Phi} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \quad (3.7)$$

berechnet. Der Index „0“ bezieht sich darauf, dass es sich in den Messungen um sogenannte Anfangshaftkoeffizienten handelt, d. h. um Adsorption auf einer sauberen Oberfläche. Treten keine durch das Adsorbat verursachten lokalen Reaktivitätsänderungen auf, wird die Reaktivität der Oberfläche zu höheren Bedeckungen hin allein durch Platzblockieren reduziert, für dissoziative Adsorption gilt dann für den Haftkoeffizienten

$$s = s_0(1 - \theta)^2, \quad (3.8)$$

da für jedes Molekül *zwei* freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen müssen. Es ist weiterhin zu beachten, dass der Fluss  $\Phi$  in Einheiten der Bedeckung bestimmt werden muss, d. h. Wasserstoffatome pro  $\text{cm}^2\text{s}$ .

Zur Beschreibung lokaler Effekte bietet sich die Einführung eines platzspezifischen Haftkoeffizienten  $\hat{s}$  an, der über die Flächendichte  $n_{\text{Hx}}$  der untersuchten Adsorptionsplätze Hx mit dem Anfangshaftkoeffizienten verknüpft ist. Die Größen können über

$$s_0 = n_{\text{Hx}} \hat{s} \quad (3.9)$$

ineinander umgewandelt werden. Im Folgenden werden meist platzspezifische Haftkoeffizienten bestimmt und gegebenenfalls in Anfangshaftkoeffizienten umgerechnet.

# Kapitel 4

## Dissoziative Adsorption auf glatten, sauberen Oberflächen

Ein grundlegendes Verständnis der Dynamik der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Silizium setzt die Kenntnis der einzelnen die Reaktion beeinflussenden Kräfte voraus. Dabei ist eine zum Teil starke dynamische Kopplung der verschiedenen Komponenten zu erwarten. Der Parameterraum, der in den folgenden Experimenten untersucht wird, umfasst die kinetische Energie der Moleküle, deren Vibrationsanregung und Einfallsrichtung auf die Oberfläche, sowie die Oberflächentemperatur, also den Grad der Anregung von Oberflächenphononen. Die jeweiligen Abhängigkeiten werden mit Modellvorstellungen verglichen und liefern Aussagen über Details des mikroskopischen Mechanismus, der mit Hilfe von STM-Aufnahmen eindeutig geklärt wurde.

### 4.1 Einfluss der kinetischen Energie und der Oberflächentemperatur auf den Haftprozess

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse behandeln im Wesentlichen das in der Vergangenheit kontrovers diskutierte Adsorptionsverhalten molekularen Wasserstoffs auf Silizium(001). Ergänzende Messungen zur Dissoziation auf Silizium(111), für die es ein besseres mikroskopisches Verständnis aufgrund guter Übereinstimmung zwischen Experiment [52] und Theorie [53,54] gibt, sind in einem Unterkapitel zusammengefasst.

#### 4.1.1 Motivation

Wie in Abschnitt 2.2 schon erläutert, zeichnet sich die Adsorption von Wasserstoff auf Silizium durch sehr kleine, mit steigender Oberflächentemperatur ansteigende Haftkoeffizienten aus. Die verschiedenen Modelle zur Erklärung dieses Phänomens unterscheiden sich klar in der vorausgesagten Energieabhängigkeit, so erwartet man für ein defektinduziertes Haften eine nur kleine Barriere in der Adsorption, siehe z. B. [28,64]. Die für einen direkten Adsorptionsprozess auf ab-initio-Potentialflächen

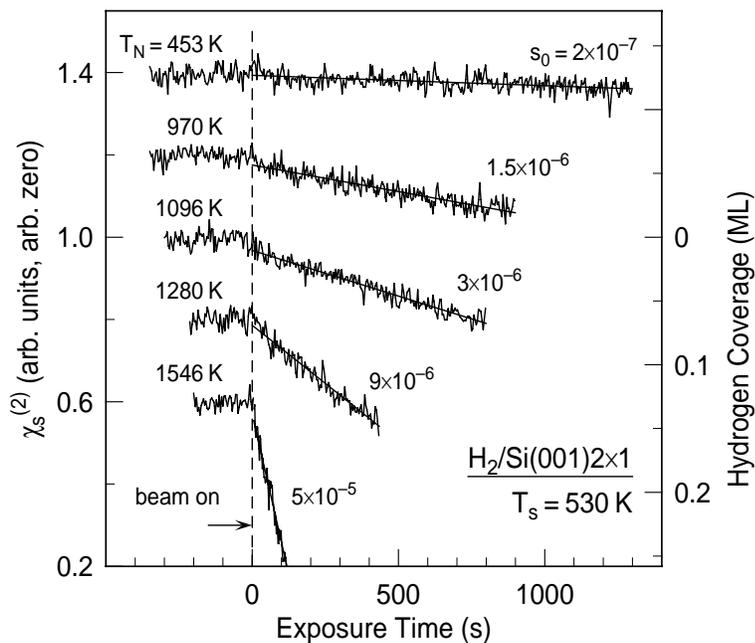


Abbildung 4.1: SH-Signal bei konstantem Wasserstofffluss auf die Probe. Die bei verschiedenen kinetischen Energien aufgenommenen Adsorptionskurven sind jeweils durch einen konstanten Signalabfall, d. h. einen einzigen Haftkoeffizienten charakterisiert. Die Bedeckungsskalierung bezieht sich auf die Daten bei  $T_N = 1096$  K, zu den anderen Daten wurde jeweils ein konstanter Betrag addiert. Bei 1096 K betrug der Wasserstofffluss 23 ML/s.

durchgeführten Rechnungen [59,61] geben bislang die experimentellen Werte unzufriedenstellend wieder, so wird der Einfluss des Gitters auf die Reaktionsdynamik durchweg unterbewertet. Zur realistischen Konstruktion eines entsprechenden Modellpotentials sind experimentelle Daten, bei denen neben der Oberflächentemperatur die kinetische Energie variiert wird, höchst wünschenswert. Ganz allgemein erwartet man von der unabhängigen Untersuchung der zwei wichtigsten Parameter des Systems und deren gegenseitiger Beeinflussung ein besseres Verständnis des Adsorptionsprozesses.

### 4.1.2 SHG-Messungen

Zur Bestimmung der Haftkoeffizienten wird die Siliziumoberfläche bei konstanter Temperatur dem Wasserstoffstrahl ausgesetzt. Die als Folge der Adsorption zunehmende Wasserstoffbedeckung der Probe wird über die Abnahme des SH-Signals während der Messung bestimmt. Der Haftkoeffizient  $s_0$  wird unter Zuhilfenahme der Kalibrierungskurve aus Abbildung 2.8 und der Gleichungen 2.6 und 3.7 über

$$s_0 = \frac{1}{\alpha \chi_{s,0}^{(2)} \Phi} \frac{\Delta \chi_s^{(2)}}{\Delta t} \quad (4.1)$$

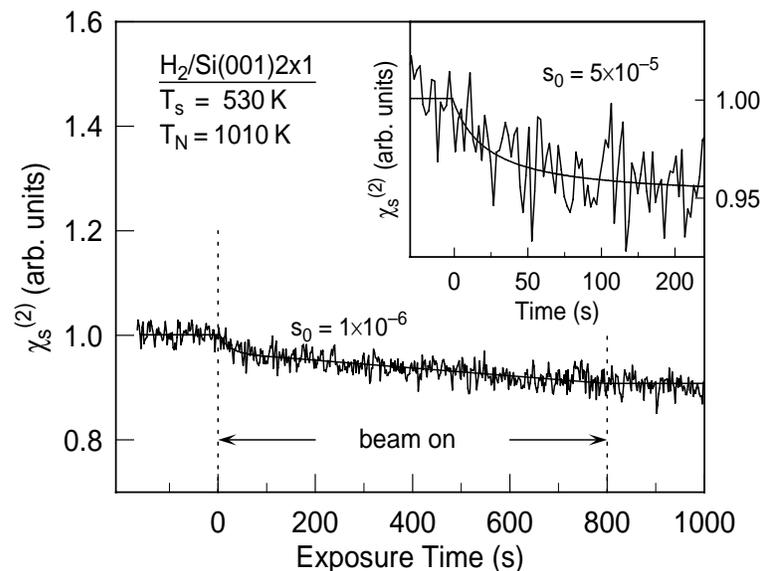


Abbildung 4.2: Adsorptionskurve einer verspannt eingebauten Probe. Der durch Defekte verursachte zusätzliche, schnelle Signalabfall zu Beginn der Wasserstoffexposition ist im kleineren Teilbild nochmals vergrößert dargestellt.

bei bekanntem Wasserstofffluss  $\Phi$  berechnet. Durch Variation der Düsentemperatur wird dann wie in Abbildung 4.1 gezeigt, der Einfluss der kinetischen Energie auf das Haftverhalten untersucht. Aus den Adsorptionskurven geht deutlich hervor, dass für das Haften auf den glatten Oberflächen nur ein Reaktionskanal mit genau einem Haftkoeffizienten dominiert. Dabei nimmt die Signalabnahme und damit die Reaktivität mit steigender kinetischer Energie stark zu.

Dieselben Haftkoeffizienten wie auf der glatten Oberfläche erhält man auch auf Oberflächen mit einer höheren Defektdichte, wie sie z. B. durch Verspannungen der Probe im Halter erzeugt werden können. Allerdings zeigen die Adsorptionskurven einer solchen Oberfläche, wie in Abbildung 4.2 für  $T_s = 530$  K dargestellt, vor dem eigentlichen Signalabfall einen kleinen, schnellen Signaleinbruch, der dem Haften an den zu erwartenden Defekten und Stufen zuzuordnen ist. Wie in Referenz [69] gezeigt, beeinflussen solche Defekte die Adsorptionskinetik auf den verbliebenen saubereren Terrassen für Temperaturen kleiner 600 K nicht, die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse basieren dennoch vorwiegend auf Messungen, bei denen nur ein Reaktionskanal beobachtbar war.

### 4.1.3 Energieabhängiges Haften von $\text{H}_2$ auf $\text{Si}(001)$

In Abbildung 4.3 sind Haftkoeffizienten für drei Oberflächentemperaturen als Funktion der Düsentemperatur, und somit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  (vergleiche Gleichung 3.1), dargestellt. Für alle Kurven ist eine starke Aktivierung mit der kinetischen Energie der Wasserstoffmoleküle über den gesamten gemessenen Bereich zu beobachten. Mit höherer Oberflächentemperatur sind aber die absoluten Haftkoeffi-

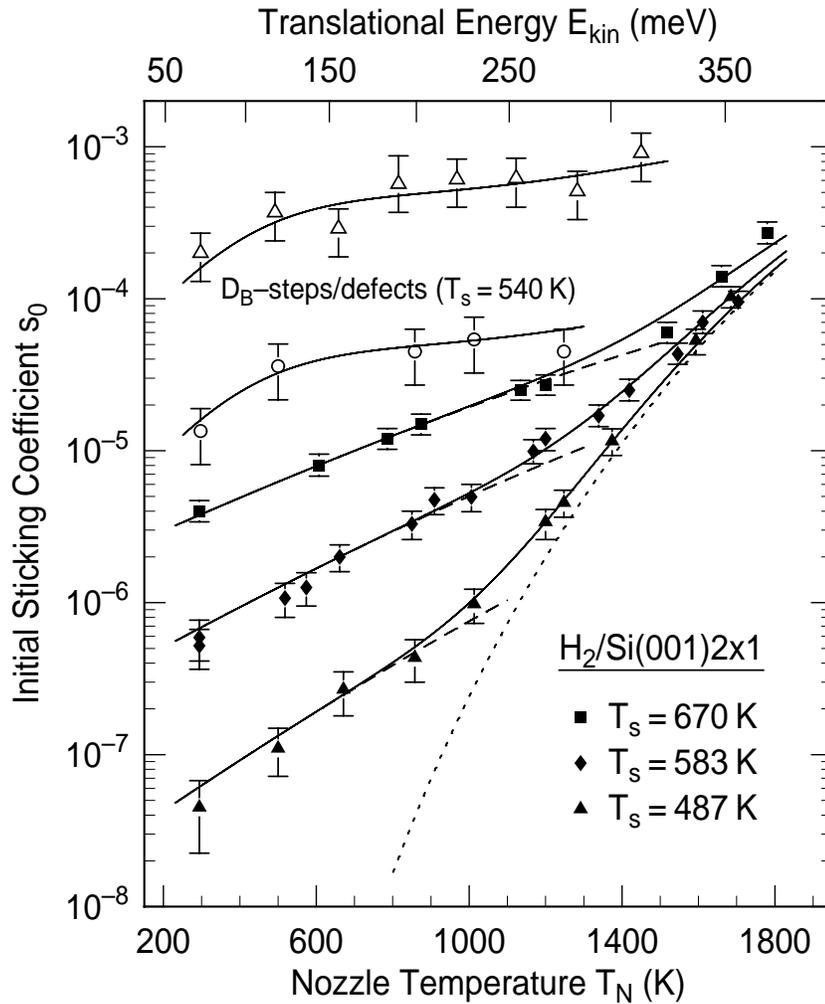


Abbildung 4.3: Haftkoeffizienten auf Si(001) in Abhängigkeit der Düsentemperatur für verschiedene Oberflächentemperaturen auf glatten Oberflächen (volle Symbole) sowie zum Vergleich an Defekten und Stufen (offene Symbole, die Linien sollen das Auge führen). Der Anstieg der Haftkoeffizienten lässt sich in zwei Bereiche einteilen, zu niederen Energien wird er durch die Zunahme der kinetischen Energie bestimmt und über die S-Kurven aus Gleichung 4.2 beschrieben, zu hohen Düsentemperaturen ist die Zunahme vibratorisch angeregter Moleküle im Strahl und deren energieabhängiges Haften entscheidend. Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen unter Berücksichtigung beider Effekte wieder.

zienten größer und die Abhängigkeit von der Strahlenergie bei kleinen Energien wird geringer. Wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, kann der Einfluss atomaren Wasserstoffs auf diese Haftkoeffizienten über den gesamten Energiebereich vernachlässigt werden. Dagegen spielen bei höheren Düsentemperaturen vibratorisch angeregte Moleküle sehr wohl eine Rolle. Dies beschränkt die Diskussion des Einflusses der kinetischen Energie auf den Adsorptionsprozess von Molekülen im Grundzustand vorläufig auf  $E \leq 250$  meV (d. h. Düsentemperaturen kleiner 1200 K). Eine quantitative Beschreibung ist über die von Harris vorgeschlagenen [106] und für das Haften auf Metallen

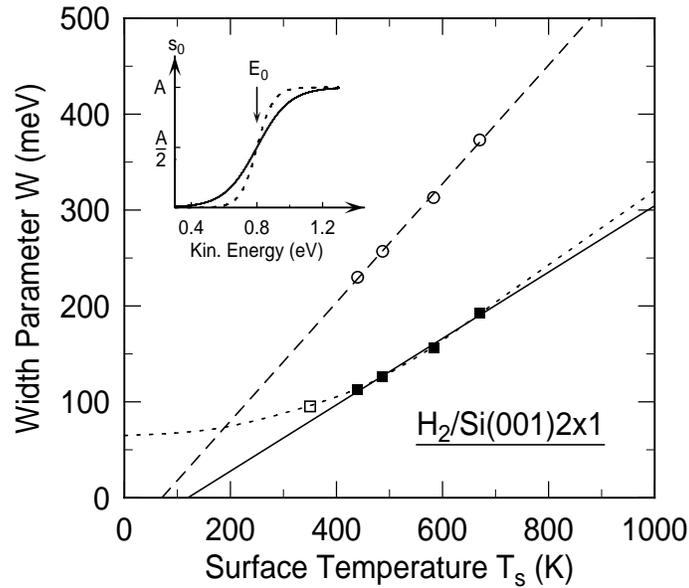


Abbildung 4.4: Breite der gemessenen Haftfunktionen in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur bei Anpassung von S-Kurven nach Gleichung 4.2 (volle Quadrate). Ersetzt man die tanh-Funktion durch die Fehlerfunktion, so erhält man qualitativ dieselbe Abhängigkeit (offene Kreise). Die Geraden sind lineare Anpassungen an die Datenpunkte. Ein aus Experimenten mit H-Vorbedeckung ermittelter Wert ist ebenso eingezeichnet (offenes Quadrat) und der Trend zu niedrigen Oberflächentemperaturen hin ist punktiert angedeutet. Im kleinen Teilbild sind S-Kurven mit 100 und 200 meV Breite dargestellt.

schon erfolgreich angewandten S-Kurven (siehe z. B. Referenz [46]) möglich:

$$s_0(E, T_s) = \frac{A}{2} \left[ 1 + \tanh \frac{E - E_0}{W(T_s)} \right]. \quad (4.2)$$

Dabei wird die Barriere  $E_0$  konstant gehalten und die Breite  $W$  als Funktion der Oberflächentemperatur  $T_s$  variiert. Der Sättigungsparameter  $A$  lässt sich aus den Experimenten nicht bestimmen, da die Barriere größer als der zugängliche Energiebereich ist. Bei Vorgabe von  $A$  in einem sinnvollen Bereich zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-1}$  ergibt sich eine Barriere von 0.6 bis 1.0 eV. Die untere Grenze für  $A$  wird experimentell fast erreicht. Für die obere Grenze gilt, dass man durch den kovalenten Bindungscharakter eine relativ große Korrugation auf der Oberfläche erwartet (vgl. Abschnitt 4.4), die Sättigungsparameter größer  $10^{-1}$  unwahrscheinlich macht. Auch findet man für die in Kapitel 6 besprochenen niedrigaktivierten Reaktionskanäle nie Haftkoeffizienten bzw. Sättigungswerte über  $10^{-1}$ . Wichtig ist aber, dass die Breite  $W(T_s)$  der Haftfunktionen im Wesentlichen nur schwach von einer Kombination aus  $A$  und  $E_0$  abhängt. So lässt sich die Funktion in 4.2 nach kleinen Energien entwickeln und führt auf die Form

$$s_0 \simeq A \times e^{2\frac{E-E_0}{W}} = (A \times e^{-2\frac{E_0}{W}}) \times e^{2\frac{E}{W}}, \quad (4.3)$$

die den exponentiellen Charakter der S-Kurven im Anfangsbereich widerspiegelt. Damit sind die für  $A = 10^{-2}$  und  $E_0 = 0.8$  eV ermittelten Werte von  $W(T_s)$  zwischen

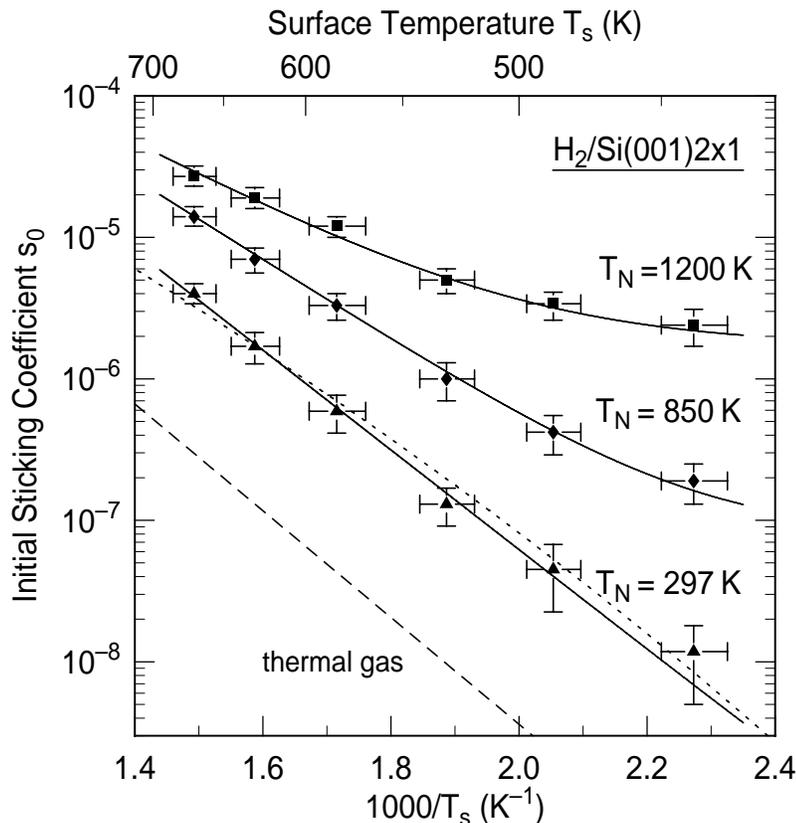


Abbildung 4.5: Arrheniusauftragung der ermittelten Haftkoeffizienten  $s_0$ . Die gepunktete Linie gibt das Verhalten nach Gleichung 4.4 wieder, die gestrichelte Gerade entspricht den mit thermischem Gas ermittelten Haftkoeffizienten [55]. Für kleine Oberflächentemperaturen und große Strahlenergien weichen die Haftkoeffizienten von den Arrheniusgeraden ab (siehe Text).

110 und 190 meV als Diskussionsgrundlage gut geeignet. In Abbildung 4.4 sind sie in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur aufgetragen. Im durch die Messungen abgedeckten Bereich kann an sie gut eine Gerade angepasst werden, die allerdings die Abszisse für Temperaturen größer null schneidet. Es ist also kein lineares Verhalten für alle Temperaturen möglich, die Kurve muss zu kleinen Temperaturen hin flacher werden. Dies wird durch einen Wert bei 350 K, der im Zusammenhang mit Untersuchungen zu vorbedeckten Oberflächen ermittelt wurde, bestätigt. Der im betrachteten Temperaturbereich gültige Zusammenhang  $W(T_s) = \beta + \alpha \times T_s$  führt nach Gleichung 4.3 zu einer arrheniusartigen Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Oberflächentemperatur

$$s_0 = A \times e^{-\frac{E-E_0}{\alpha T_s + \beta}} \stackrel{\beta=0}{=} A \times e^{-\frac{E-E_0}{\alpha T_s}}, \quad (4.4)$$

die zu den Messwerten in den Arrheniusplot in Abbildung 4.5 für die kleinste Strahlenergie mit eingezeichnet ist. Für bei höheren Düsentemperaturen gemessene Haftkoeffizienten wird zu kleinen Oberflächentemperaturen hin der Einfluss der vibra-

torisch angeregten Moleküle sichtbar. Alle Kurven zeigen aber zu höheren Oberflächentemperaturen ein klares Arrheniusverhalten  $s_0 = A_0 \times \exp(-E_A/kT_s)$  mit kleinerer Aktivierungsenergie  $E_A$  bei größerer Strahltemperatur. Es beeinflusst also die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen die Effizienz der Aktivierung mit der Oberflächentemperatur und umgekehrt.

Entspricht die Düsentemperatur der Raumtemperatur, so stimmt die Steigung mit der Arrheniusgeraden für thermisches Gas gut überein, die absoluten Haftkoeffizienten sind aber um etwa den Faktor 10 größer. Dies ist im Wesentlichen ein Effekt der nach vorne gerichteten Winkelverteilung, die in Abschnitt 4.4 ausführlicher besprochen wird. Die Beschreibung der Haftfunktionen über S-Kurven ist auch bei Verwendung der Fehlerfunktion [107, 108] anstatt des Tangens-Hyperbolicus möglich, sie liefert aufgrund des bei formal gleicher Breite  $W$  schnelleren Abfalls zu kleinen Werten der Energie bei gleichen Oberflächentemperaturen größere Werte für  $W$ . Darauf ist beim Vergleich mit Daten aus der Literatur zu achten.

### Detailliertes Gleichgewicht und Desorptionsverteilungen

Bei Anwendbarkeit des detaillierten Gleichgewichts können Haftfunktionen in energieabhängige Desorptionsflüsse nach

$$F_d(E, \vartheta, T_s) \propto s_0(E, \vartheta, T_s) E \cos(\vartheta) \exp(-E/kT_s) \quad (4.5)$$

umgerechnet werden [46]. Von der anderen Seite her betrachtet lässt eine erfolgreiche Anwendung von Gleichung 4.5, wenn auch nicht zwingend, auf die Anwendbarkeit

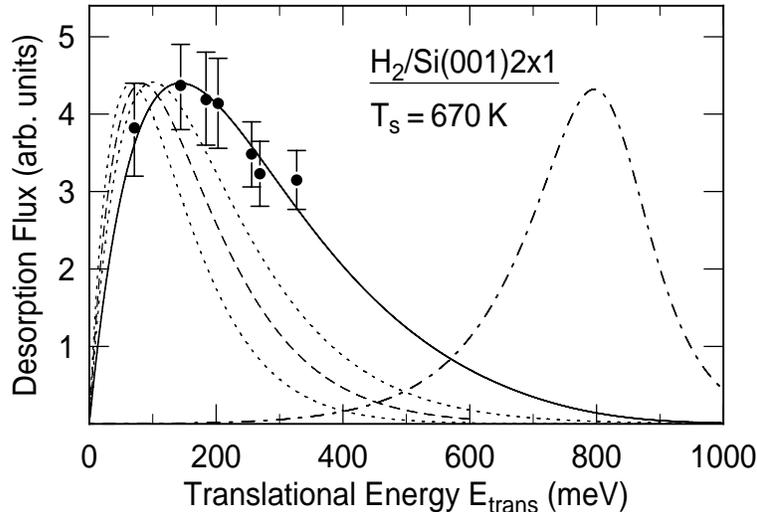


Abbildung 4.6: Aus der Haftfunktion für  $T_s = 670$  K über das detaillierte Gleichgewicht gewonnene Energieverteilung in der Desorption. Die durchgezogene Linie entspricht einer konvertierten S-Kurve, zum Vergleich ist gestrichelt die in [47] ermittelte Verteilung bei  $T_s = 920$  K mit Fehlerabschätzung (punktiert) eingezeichnet. Strichpunktiert ist eine um  $E_0 = 800$  meV gewichtete Verteilung gezeigt, wie man sie aus Haftfunktionen geringer Breite erhält ( $W = 80$  meV).

des detaillierten Gleichgewichts schließen, d. h. in Adsorption und Desorption wird der gleiche Reaktionskanal durchlaufen.

In typischen Desorptionsexperimenten wie auch den hier bisher besprochenen Adsorptionsexperimenten wird immer parallel zur Oberflächennormalen gemessen, die Winkelabhängigkeit in Gleichung 4.5 entfällt also und die Haftfunktionen können vereinfacht über

$$F_d(E, T_s) \propto s_0(E, T_s)E \exp(-E/kT_s) \quad (4.6)$$

in Desorptionsflüsse konvertiert werden. Dabei ergibt sich für die höchste in den Adsorptionsmessungen untersuchte Temperatur von  $T_s = 670$  K eine mittlere Energie von 270 meV. Die dazugehörige Energieverteilung ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Sie liegt immer noch bei etwas höheren Energien als die mit laserinduzierter Thermodesorption ermittelten Werte bei  $T_s = 920$  K, aber deutlich niedriger als die über die S-Funktionen bestimmte Adsorptionsbarriere von  $E_0 \geq 0.6$  eV. Eine Extrapolation der Breite  $W$  zu höheren Temperaturen liefert einen ähnlichen Wert für die mittlere Energie der konvertierten S-Kurve bei 920 K, muss aber aufgrund des im Vergleich zur Extrapolation kleinen Messbereichs kritisch betrachtet werden. Bessere Aussagen liefert hier sicherlich das an die Haftfunktion angepasste Modellpotential im Rahmen des phononenassistierten Haftens (siehe unten).

## Defektmodelle

Bevor die vorgestellten Daten mit Hilfe der obigen Parametrisierung und im Rahmen des phononenassistierten Haftens besprochen werden, soll hier auf die in der Vergangenheit viel diskutierte Defektmodelle eingegangen werden. Aus der starken Aktivierung mit der kinetischen Energie können Defekte mit vernachlässigbarer oder sehr kleiner Barriere ausgeschlossen werden. Für ein realistischeres Szenario, bei dem thermisch aktiviert im Vergleich zur sauberen Oberfläche höher reaktive Plätze mit einem energieabhängigen Haftkoeffizienten  $\hat{s}(E - E_0)$  transient erzeugt werden, steigt mit steigender Oberflächentemperatur auch die Zahl der reaktiven Plätze, für Energien größer als die Barriere  $E_0$  sollte der Haftkoeffizient wieder allein proportional zur Zahl der erzeugten Defekte  $n(T_s)$  sein. Mathematisch formuliert sind Energie- und Oberflächentemperaturabhängigkeit also entkoppelt und der Haftkoeffizient lässt sich unter erneuter Verwendung von S-Kurven für die Energieabhängigkeit wie folgt beschreiben

$$s_0(E, T_s) = n(T_s)\hat{s}(E - E_0) = A \times \exp(-E_A/kT_s) \left[ 1 + \tanh \frac{E - E_0}{W} \right]. \quad (4.7)$$

In Abbildung 4.7 sind Scharen dieser Kurven sowohl in Abhängigkeit der Energie als auch der inversen Oberflächentemperatur dargestellt. In der zweiten Auftragungsform erkennt man die erwarteten Arrheniusgeraden gleicher Steigung im Gegensatz zu den experimentellen Befunden. Ein Vergleich mit Abbildung 4.5 macht dies deutlich und schließt einen defektunterstützten Prozess dieser Art aus.

Auch durch zwei voneinander unabhängige Reaktionskanäle, von welchen einer von der kinetischen Energie und der zweite von der Oberflächentemperatur abhängig ist, können die Daten nicht beschrieben werden. Obwohl sicherlich kompliziertere

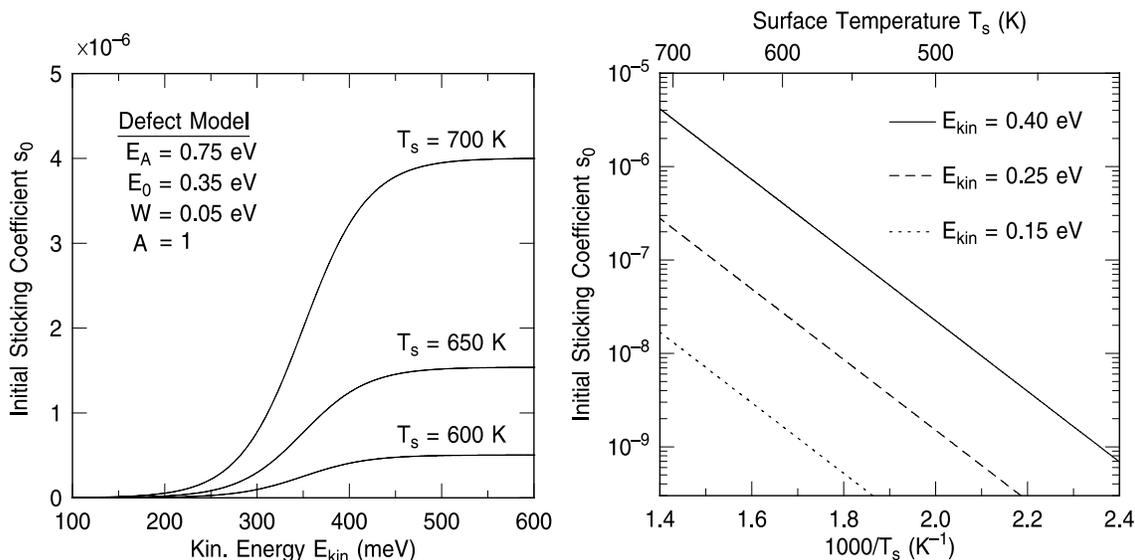


Abbildung 4.7: Links: S-Kurven, wie sie bei thermisch erzeugten Defekten mit Adsorptionsbarriere zu erwarten wären. Eine erhöhte Oberflächentemperatur führt zu einem erhöhten Sättigungshafteffizienten. Im rechts gezeigten Arrheniusplot erhält man Geraden gleicher Steigung.

Kombinationen denkbar sind, die wiederum die Daten erklären, gilt es festzuhalten, dass ein plausibles Defektmodell die Daten nicht beschreibt. Wir konzentrieren uns deshalb im Weiteren auf die Diskussion im Rahmen eines Reaktionsmechanismus an den sauberen, ungestörten Dimeren, bei welchem Oberflächenanregungen und kinetische Energie gleichermaßen und in enger Kopplung die Dissoziation begünstigen können.

## Diskussion

Die für den aktivierten Prozess der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Silizium(001) ermittelten Haftkoeffizienten können gut durch eine Parametrisierung aus S-Kurven mit gleicher Barrierenhöhe aber unterschiedlicher, von der Oberflächentemperatur abhängiger Breite der Verteilung beschrieben werden. Im untersuchten Wertebereich gehorchen Temperatur und Breite der Verteilung weitgehend einem linearen Zusammenhang.

Im Bild des phononenassistierten Haftens sorgen angeregte Oberflächenphononen für Konfigurationen mit kleinerer Adsorptionsbarriere auf der Oberfläche. Mit steigender Temperatur und Zahl angeregter Phononen sollte also die Verteilung der zugänglichen Barrieren immer breiter werden und ganz analog dazu die Haftfunktion, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Der lineare Zusammenhang zwischen Temperatur und Zahl der Phononen für Temperaturen größer der Debye-Temperatur lässt auch die gefundene lineare Abhängigkeit  $W(T_s)$  verstehen, unterhalb der (Oberflächen-) Debye-Temperatur wird die Abhängigkeit der Zahl der angeregten Phononen von der Oberflächentemperatur schwächer und eine

endliche Breite  $W$  der Haftfunktion auch bei sehr tiefen Temperaturen (Nullpunktschwingungen) ist zu erwarten. Die größere Breite der Haftfunktion bei höheren Oberflächentemperaturen führt zwangsläufig auf die Aktivierung des Prozesses mit  $T_s$  wenn man bei einer festen Energie(verteilung) misst.

Die sehr einfache Parametrisierung über S-Kurven, die jegliche dynamische Effekte außer Acht lässt, beschreibt also schon sehr gut die wesentlichen Eigenschaften der Adsorption, die sich aus dem Modell des phononenassistierten Haftens ergeben. Ursprung für diese Idee zur Beschreibung der Reaktion unter Einbeziehung der Gitterfreiheitsgrade war aber das, zunächst im Widerspruch zu den kleinen Haftkoeffizienten und damit hoher Adsorptionsbarriere stehende, fehlende Translationsheizen in der Desorption. So erhält man aus scharfen S-Kurven, also schmalen Barriererverteilungen, bei Konvertierung über das detaillierte Gleichgewicht Desorptionsflüsse, deren Verteilung um die Barrierenenergie herum gewichtet sind. Durch die Boltzmannverteilung der thermisch auf der Oberfläche angeregten Moleküle wird aber bei einer wie gefunden breiten S-Kurve der niederenergetische Schwanz der Haftfunktion stärker gewichtet. Das heißt die durch Phononen erzeugten Pfade niederer Barriere tragen mehr zum Desorptionsfluss bei. Sowohl das Maximum als auch der Schwerpunkt der Verteilung werden zu kleineren Energien hin verschoben. So entspricht die mittlere Translationsenergie der Verteilung in Abbildung 4.5 nur einem Drittel der Adsorptionsbarriere. Obwohl die aus den Adsorptionsdaten ermittelte Verteilung immer noch eine höhere mittlere Energie als die in den LITD-Experimenten zeigt, ist die Evidenz für die Anwendbarkeit des detaillierten Gleichgewichts groß. Die noch vorhandenen Differenzen sind möglicherweise eine Folge der durch die Experimentempfindlichkeiten vorgegebenen unterschiedlichen Bedeckungen (Adsorption:  $\theta \rightarrow 0$ , Desorption:  $\theta \rightarrow 1$ ). So wurden zu größerer Bedeckung auch niederaktivierte Adsorptionspfade an thermodynamisch instabilen Wasserstoffkonfigurationen gefunden ([109], siehe auch Kapitel 6 und 7), auf der anderen Seite wird in den Laserdesorptionsexperimenten mit sehr hohen Heiz- und Abkühlraten gearbeitet, die Ungleichgewichtsprozesse begünstigen.

Ein Vergleich mit den früher in unserer Arbeitsgruppe erzielten Ergebnissen für das Haften von thermischem Wasserstoffgas [55,68,69] liefert qualitative (kleine Haftkoeffizienten mit großer Oberflächentemperaturabhängigkeit auf den Terrassen, große Haftkoeffizienten an Stufen und Defekten) und quantitative (Aktivierungsenergie  $E_A \approx 0.7 - 0.8$  eV für das Arrheniusverhalten auf den Terrassen) Übereinstimmung. Integration über die mit dem Maxwellfluss gewichteten Haftfunktionen und den mit der Winkelverteilung aus Abschnitt 4.4 gewichteten Raumwinkel liefert Werte für die thermischen Haftfaktoren, die in der Regel nicht mehr als einen Faktor 2 von den gemessenen abweichen [55]. So erhält man für  $T_s = 560$  K aus den Strahldaten einen Haftkoeffizienten von  $s_{0,\text{calc}} = 5 \times 10^{-8}$ , welcher mit den gemessenen Werten zwischen  $3 \times 10^{-8}$  und  $4 \times 10^{-8}$  verglichen werden muss. Die Ursache für die Abweichungen ist dabei hauptsächlich in der Flussbestimmung der beiden Experimente zu suchen.

Dagegen stehen die hier vorgestellten Daten in Widerspruch zu der Interpretation der Ergebnisse von Kolasinski und Mitarbeitern [56]. Die gezeigten Haftkoeffizienten, mit vergleichsweise großen Absolutwerten, einer geringen Abhängigkeit von

der kinetischen Energie und Oberflächentemperatur, sowie einer frühen Sättigung des Adsorptionsprozesses bei ca. 0.14 ML legen den Schluss nahe, dass es sich um Adsorption an Defekten oder Stufen handelt, wie sie z.B. durch Verspannen der Probe (siehe oben) induziert werden können.

Stand das System Wasserstoff auf Silizium lange Zeit allein bezüglich der starken Aktivierung des Adsorptionsprozesses durch die Oberflächentemperatur und ganz allgemein bezüglich des Einflusses des Gitters auf die Reaktionsdynamik, so erschien dies aufgrund der gerichteten kovalenten Bindungen von Halbleitern als natürlich. Dabei hatten schon 1992 Michelsen und Mitarbeiter anhand von winkel aufgelösten Desorptionsmessungen am System Wasserstoff/Kupfer bei verschiedenen Oberflächentemperaturen auf eine Verbreiterung der Haftfunktion bei höheren Temperaturen geschlossen [110]. Wie oben erläutert führt aber eben eine solche Verbreiterung zu einer Aktivierung mit der Oberflächentemperatur. Murphy und Hodgson [108] bestätigen in neueren Messungen diese Ergebnisse qualitativ und berechnen unter Anwendung des detaillierten Gleichgewichts aus energieabhängigen Desorptionsflüssen eine Aktivierungsenergie  $E_A = 0.6$  eV für  $H_2$  auf Cu(111) bei  $E_{\text{kin}} = 50$  meV. Diese ist ähnlich der für die bezüglich der kinetischen Energie gefundenen Barriere  $E_0 = 0.7$  eV und nimmt linear mit steigender kinetischer Energie der Moleküle ab.

Interessant für den Vergleich mit der Adsorptionsdynamik auf Silizium ist aber vor allem die Tatsache, dass die Wasserstoffmoleküle im Falle von  $H_2/Cu$  trotz der möglichen Aktivierung der Adsorption durch Gitteranregungen relativ translationsheiß mit 400 – 500 meV von der Oberfläche desorbieren. Ursache hierfür ist vermutlich die unterschiedliche Natur der Bindungen auf den zwei betrachteten Oberflächen. Die Elektronenverteilung an der Kupferoberfläche ist delokalisiert, die Dissoziation des Wasserstoffs wird durch Verringerung des Cu-Cu-Abstandes erleichtert, nach Ausbildung der Cu-H-Bindung findet man die Cu-Atome aber in der alten Konfiguration. Zum Erreichen des Übergangszustandes müssen sie erneut aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht werden, Wasserstoffmoleküle, die von einer eingefrorenen Oberfläche starten, werden stärker beschleunigt, da im Gitter wenig Energie gespeichert ist. Auf Silizium sind die elektronischen Zustände an den dangling bonds lokalisiert und die geometrische und elektronische Struktur stark gekoppelt, die durch die Wasserstoffadsorption induzierten elektronischen Effekte wirken sich auf die geometrische Struktur aus (der wasserstoffgesättigte Dimer ist symmetrisch, der ungesättigte gekippt). Damit startet der Wasserstoff aus einer im Extremfall dem Übergangszustand ähnlichen Konfiguration, die aber ohne den adsorbierten Wasserstoff energetisch sehr ungünstig ist. Die Überschussenergie bleibt in diesem Fall bei schneller Entkopplung des Wasserstoffs im Gitter und das  $H_2$ -Molekül wird nicht beschleunigt. Gegenüber Kupfer als Repräsentant der Metalle zeichnet also weniger die bloße Tatsache des phononenassistierten Haftens die Reaktionsdynamik der Wasserstoffadsorption auf der Siliziumoberfläche aus, sondern vielmehr das aus der kovalenten Natur der Bindungen sich ergebende Wechselspiel aus elektronischen und geometrischen Effekten und dessen weiterreichende Konsequenzen.

## Vergleich mit dem Modellpotential

Frühzeitig in der Diskussion der Wasserstoffadsorptionsdynamik auf Silizium schlugen Brenig und Mitarbeiter ein Modellpotential vor, das durch Einführung einer Gitterkoordinate in die Rechnungen das fehlende Translationsheizen und die hohe Adsorptionsbarriere verband und das phononenassistierte Haften voraussagte [51]. Dieses Modell wurde mehrfach verfeinert und an experimentelle Daten angepasst [111,112], dennoch blieben aufgrund z. T. widersprüchlicher Messergebnisse Unklarheiten. Im Verlauf dieser Arbeit wurden von Hilf und Brenig neue Rechnungen durchgeführt [113], die in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden sollen. Es handelt sich dabei um fünfdimensionale Quantendynamikrechnungen auf einem Modellpotential, das sich aus Translationsterm, Kopplung ans Gitter, Vibration des Wasserstoffmoleküls und einer energetischen Korrugation zusammensetzt. Die Veränderlichen sind die Reaktionskoordinate, die Auslenkung des Oberflächenoszillators, der in Form eines Morsepotentials angenähert wird, der Atomabstand im Molekül sowie zwei kartesische Koordinaten parallel zur Oberfläche. Ein zweidimensionaler Schnitt dieser Potentialfläche ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Auf der Grundlage dieses Modells wurden energieabhängige Haftkoeffizienten berechnet, die in Abbildung 4.9 dargestellt sind. Die Parameter des Potentials wurden dabei so gewählt, dass eine möglichst gute Anpassung an die Ergebnisse dieser Arbeit erreicht wurde. Im mittleren und oberen Energiebereich werden die experimentellen Daten gut wiedergegeben, dabei ist für größere Energien und damit

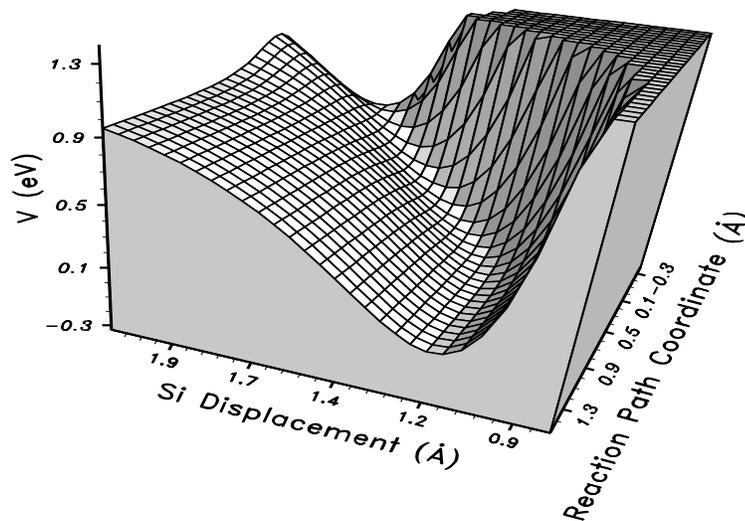


Abbildung 4.8: Visualisierung des Modellpotentials in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate  $s$  des Wasserstoffmoleküls und der Verzerrung  $x$  des Siliziumgitters von der Gasseite aus gesehen. Es ist die hohe Adsorptionsbarriere bei kalter Oberfläche (Minimum des Morsepotentials bei  $x = 1.2 \text{ \AA}$ ) und der Übergangszustand bei deutlicher Elongation  $x = 1.8 \text{ \AA}$  erkennbar.

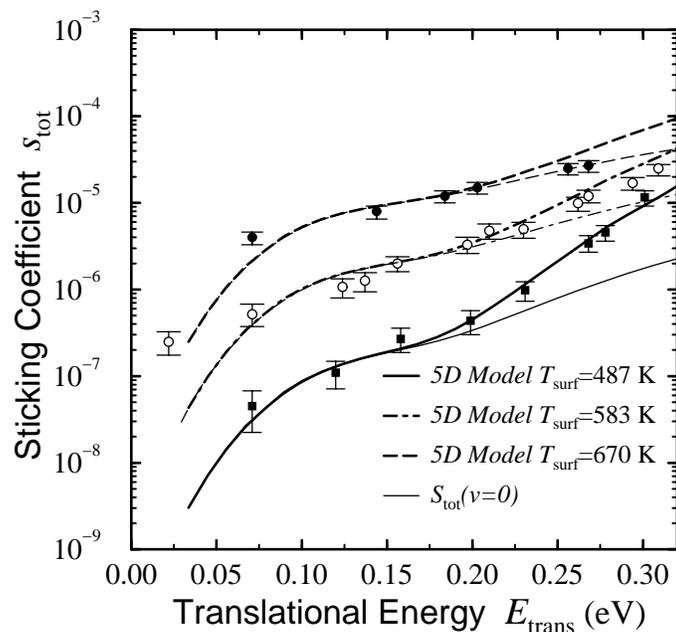


Abbildung 4.9: Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Strahlenergie aus den 5D-Rechnungen für 3 verschiedene Oberflächentemperaturen. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten dieser Arbeit in diese Abbildung mit eingezeichnet, die wie Abbildung 4.10 aus Referenz [113] entnommen ist.

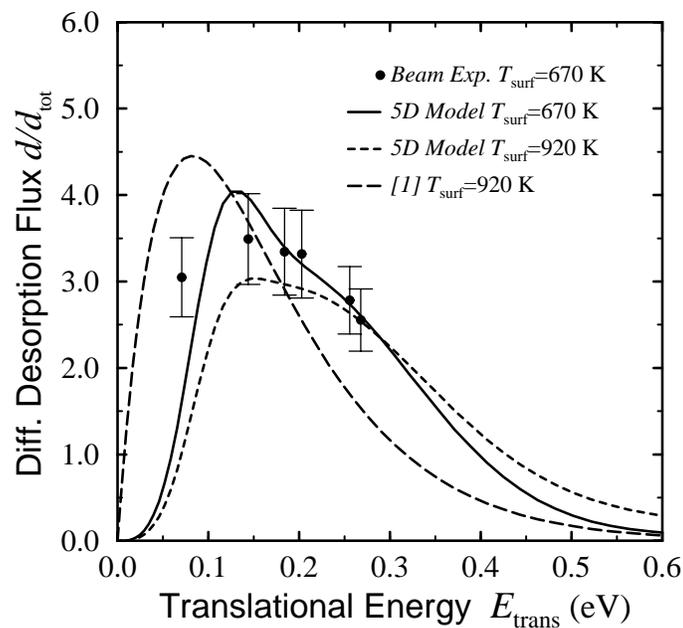


Abbildung 4.10: Aus dem detaillierten Gleichgewicht erhaltene Desorptionsflüsse bei zwei Oberflächentemperaturen verglichen mit den Ergebnissen aus [47] und den konvertierten Haftdaten dieser Arbeit.

Düsentemperaturen der durch  $T_{\text{vib}} = T_{\text{N}}$  verursachte Beitrag der Vibrationen zum Gesamthaftkoeffizient entscheidend. Zu kleinen Energien hin fallen die theoretisch ermittelten Haftkoeffizienten allerdings zu stark ab. Mögliche Ursachen sind die nicht berücksichtigten Rotationsfreiheitsgrade, so zeigen Rechnungen unter Einbeziehung derselben eine deutliche Verminderung dieses Effektes. Aber auch Näherungen wie das zu kleinen Auslenkungen stark ansteigende Morsepotential können dafür verantwortlich sein [114].

Die in Abbildung 4.10 gezeigten Desorptionsverteilungen müssen in demselben Maße wie die Haftfunktionen mit den konvertierten Haftdaten übereinstimmen, da die Verwendung der gewählten, in Abbildung 4.8 gezeigten Potentialfläche detailliertes Gleichgewicht impliziert. Interessant ist die Betrachtung des Desorptionsflusses bei realen Desorptionstemperaturen der Oberfläche, der anhand der 5D-Rechnungen ermittelt wurde. Die Kurve für  $T_{\text{s}} = 920$  K zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die konvertierte S-Kurve bei  $T_{\text{s}} = 670$  K, aber ein schnelleres Abklingen zu niederen und höheren Energien. Die mittlere Energie errechnet sich zu  $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 300$  meV, also nur unwesentlich höher als die in Abschnitt 4.1.3 ermittelten 270 meV für  $T_{\text{s}} = 670$  K. Die Moleküle desorbieren also auch bei diesen Temperaturen in dem Modell deutlich energieärmer als die Adsorptionsbarriere naiv erwarten lässt. Im Vergleich zu den mit LITD erzielten Ergebnissen [47] ist aber wieder ein merkliches Translationsheizen festzustellen.

#### 4.1.4 Deuterium auf Si(001)

Isotopeneffekte liefern oftmals einen entscheidenden Beitrag zur Klärung von Reaktionsmechanismen. So treten bei nach dem Menzel-Gomer-Readhead-Modell ablaufenden, elektronisch stimulierten Desorptionen [115] ebenso wie bei durch Tunneln dominierten Prozessen große Reaktionsunterschiede für Atome/Moleküle verschiedener Masse auf. Bei der Adsorption thermischen Wasserstoffs bzw. Deuteriums auf Silizium (001) wurde ein solcher (ungewöhnlicher) Isotopeneffekt nicht beobachtet [55], Tunneln wurde deshalb als wesentlicher Reaktionskanal ausgeschlossen. Im Bild des phononenassistierten Haftens verbleiben zwei offensichtliche, gegenläufige Quellen für einen Isotopeneffekt. Eine für Deuterium zu erwartende kleinere Verminderung der Nullpunktsenergie zwischen Molekül- und Übergangszustand aufgrund der schon kleineren Nullpunktsenergie des Moleküls hätte eine leicht größere Adsorptionsbarriere für Deuterium zur Folge (maximal ca. 0.1 eV). Auf der anderen Seite wirkt die Korrugation der Oberfläche als Quantentopf für Vibrationen des Molekülschwerpunkts und je näher ein Teilchen der Oberfläche kommt, desto höher wird seine diesbezügliche Nullpunktsenergie. Auch in diesem Fall ist sie für Wasserstoff höher und ergäbe eine höhere Barriere für das leichtere Isotop. Über einen unendlich hohen Potentialtopf lässt sich dieser Beitrag als relevant für Ausdehnungen der Reaktionskanäle kleiner 1 Å abschätzen, was für das System  $\text{H}_2/\text{Silizium}$  durchaus realistisch ist.

Für eine Oberflächentemperatur von  $T_{\text{s}} = 540$  K ist in Abbildung 4.11 eine Haftfunktion für Deuterium gezeigt. Sie verläuft im niederenergetischen Bereich ganz ähnlich jener von Wasserstoff bei derselben Oberflächentemperatur und zeich-

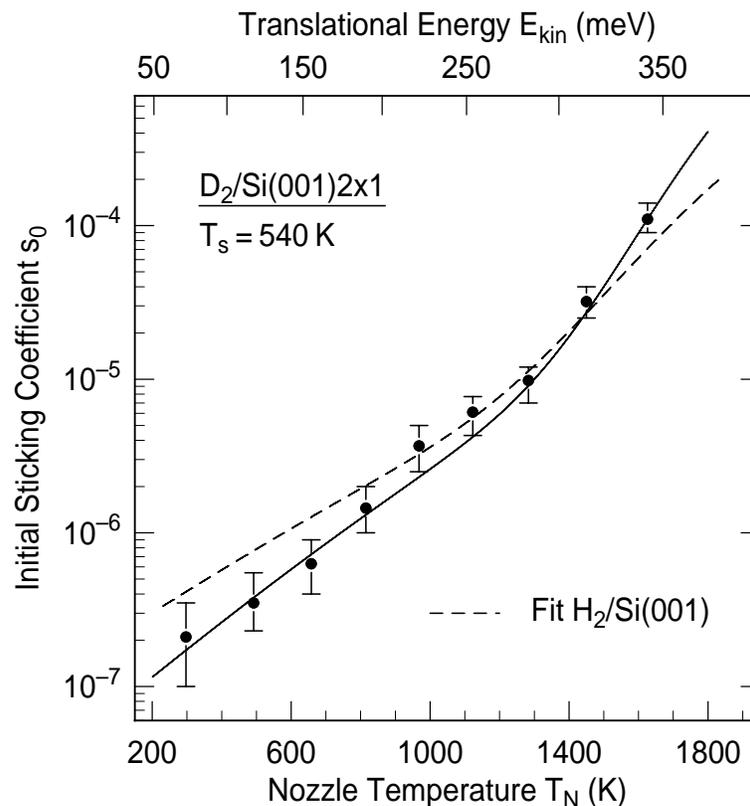


Abbildung 4.11: Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  in Abhängigkeit der Translationsenergie für Deuterium bei einer Oberflächentemperatur  $T_s = 540 \text{ K}$ . Die durchgezogene Linie entspricht einer S-Kurven-Anpassung mit im Vergleich zu der Wasserstoffadsorption geringerer Breite der Verteilung, gestrichelt ist die Vergleichskurve für  $\text{H}_2$  bei gleicher Oberflächentemperatur eingezeichnet.

net sich lediglich durch eine leicht größere Steigung aus. Aus den in Abschnitt 4.1.3 genannten Gründen sind Aussagen über eine veränderte Barriere schwierig, da die Funktion ebenso durch einen veränderten Sättigungsparameter  $A$  bei gleicher Barriere gut beschrieben werden kann. Deutlich wird aber bei der Anpassung einer S-Kurve die kleinere Breite der Haftfunktion, sie liegt bei ungefähr  $120 - 130 \text{ meV}$ . Zu höheren Düsentemperaturen wirkt sich die aufgrund des reduzierten Vibrationsquants größere Besetzung im ersten angeregten Schwingungszustand auf den Haftkoeffizienten aus. Bei gleicher Haftfunktion  $s_0(\nu = 1, E)$  wie für Wasserstoff (vergleiche Abschnitt 4.3) ergibt sich die in Abbildung 4.11 eingezeichnete Kurve im steileren Bereich der Haftfunktion.

Dies ist eine gute Bestätigung für die Annahme, dass es sich bei dem Haften für  $T_N > 1400 \text{ K}$  tatsächlich um vibrationsangeregte Moleküle und nicht um atomaren Wasserstoff/Deuterium handelt, da aufgrund der höheren Dissoziationsenergie für  $\text{D}_2$  ansonsten eine Abschwächung des Effekts zu erwarten wäre. Die Interpretation der Daten für Moleküle im Grundzustand ist dagegen nicht eindeutig. Die oben besprochenen Effekte, d. h. die Differenz der Nullpunktenergiewerschiebung und der

Nullpunktsenergie aufgrund Lokalisierung im korrigierten Potential, können klein sein oder aber sie heben sich weitgehend auf. Im zweiten Fall ist das schwerere Deuteriummolekül aufgrund der geringeren Nullpunktsenergie stärker lokalisiert, „sieht“ also einen geringeren Teil des Potentials und somit auch eine kleinere Barrierenverteilung, die sich in der reduzierten Breite der S-Funktion widerspiegelt. Quantendynamische Rechnungen auf der in Abschnitt 4.1.3 eingeführten PES zeigen für  $E_{\text{kin}}$  zwischen 40 und 180 meV allerdings keinen Unterschied in den Haftfunktionen für Wasserstoff und Deuterium. Festzuhalten ist also, dass im niederenergetischen Bereich der Messungen die Adsorptionsdynamik durch den Einfluss der Oberfläche dominiert wird, eine Verbreiterung der Haftfunktionen durch Tunneln kann weitgehend ausgeschlossen werden. Nullpunktsenergieeffekte sind vorhanden, scheinen aber eine untergeordnete Rolle zu spielen.

#### 4.1.5 Wasserstoff auf Si(111)

Das System Wasserstoff auf Silizium(111) $7\times 7$  wurde ergänzend zu den oben gezeigten Experimenten auf Si(001) untersucht, vor allem dadurch motiviert, ob sich die Ergebnisse auf die kompliziertere Rekonstruktion übertragen lassen. Auch gibt es für Si(111) aus Sicht der vorhandenen experimentellen Befunde befriedigende mikroskopische Modellvorstellungen des Adsorptionsprozesses, die bei der Interpretation des Systems  $\text{H}_2/\text{Si}$  insgesamt hilfreich sein können [53, 54, 111].

Ähnlich dem Verhalten auf Silizium(001) zeigen die Haftfunktionen in Abbildung 4.12 für alle Oberflächentemperaturen eine starke Abhängigkeit von der Düsentemperatur für  $T_{\text{N}} \geq 1200$  K, die dem Einsatz des vibrationsunterstützten Haftens zuzuschreiben ist. Aber auch für kleinere Düsentemperaturen, bei denen die Zahl der vibrationsangeregten Moleküle im Vergleich zu den haftenden Molekülen vernachlässigbar ist, hängt der Haftkoeffizient stark von der dann allein entscheidenden kinetischen Energie der Teilchen ab. Allerdings ist weder die Korrelation zwischen dem Einfluss der Oberflächentemperatur und dem Einfluss der Translationsenergie eindeutig, noch ist die Abhängigkeit  $s_0(E)$  monoton wie auf Si(001). So zeigen die Daten für  $T_{\text{s}} = 600$  K einen kleineren Anstieg mit der Strahlenergie als die für  $T_{\text{s}} = 666$  K und weichen von dem exponentiellen Verhalten, wie es durch den niederenergetischen Teil der S-Kurven gut beschrieben werden kann, deutlich ab.

In der Arrheniusauftragung in Abbildung 4.13 ergibt sich damit für die Werte bei  $T_{\text{N}} = 300$  K eine Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}} = 0.7$  eV während  $E_{\text{A}}(T_{\text{N}} = 815 \text{ K}) = 0.9$  eV gut mit der Aktivierungsenergie für das Haften von thermischem Gas übereinstimmt. Man muss aber berücksichtigen, dass für  $T_{\text{N}} = 300$  K und  $T_{\text{s}} = 535$  K der Haftkoeffizient unter dem Detektionslimit von ca.  $10^{-8}$  liegt, d. h. die gemessenen Haftkoeffizienten nicht für alle Temperaturen einem Arrheniusgesetz gehorchen. Die absoluten Haftkoeffizienten bei  $T_{\text{N}} = 300$  K sind wie im Falle von Si(001) um ca. einen Faktor 10 größer als die mit thermischem Gas bestimmten. Plausibel erscheint auch hier eine Reduktion der Haftkoeffizienten für thermisches Gas durch eine scharfe, nach vorne gerichtete Winkelverteilung. Bei den Oberflächentemperaturen, bei welchen die Abweichung der Werte größer ist (z. B. für  $T_{\text{s}} = 600$  K), ist die Abhängigkeit von der Strahlenergie meist geringer, so dass der höherenergetische

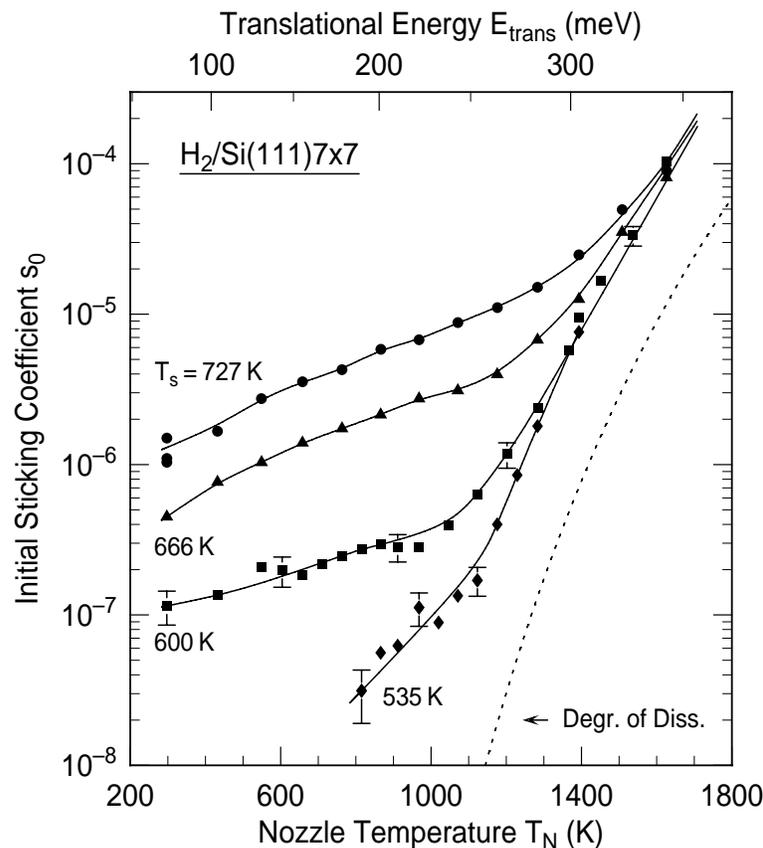


Abbildung 4.12: Haftkoeffizienten von  $\text{H}_2$  auf  $\text{Si}(111)7 \times 7$  in Abhängigkeit der Düsentemperatur. Aktivierung durch die Translationsenergie im Bereich kleiner Düsentemperaturen und Haften vibrationsangeregter Moleküle im Bereich höherer Düsentemperatur ist deutlich erkennbar. Die durchgezogenen Linien sind Hilfslinien, die gestrichelte Linie stellt den Anteil dissoziierter  $\text{H}_2$ -Moleküle bei der jeweiligen Temperatur und den gegebenen Experimentierbedingungen dar.

Teil des Maxwellschwanzes des thermischen Gases weniger beiträgt und damit eine stärkere Reduktion des Haftfaktors für thermisches Gas bewirkt.

Über das detaillierte Gleichgewicht können nach Gleichung 4.5 die Adsorptionsdaten wieder in Desorptionsflüsse umgerechnet werden, in Abbildung 4.14 ist dies für zwei Oberflächentemperaturen durchgeführt. Auch wenn sich die Adsorptionsdaten nicht zur einheitlichen Beschreibung durch eine Schar von S-Kurven eignen, so kann doch an die einzelnen Desorptionsverteilungen eine konvertierte S-Kurve angepasst werden und darüber ungefähr die mittlere Energie der Verteilung berechnet werden. Es ergeben sich  $\langle E_{\text{kin}}(T_s = 666 \text{ K}) \rangle = 265 \text{ meV}$  und  $\langle E_{\text{kin}}(T_s = 727 \text{ K}) \rangle = 345 \text{ meV}$ . Für 727 K Oberflächentemperatur erhält man alternativ durch Anpassung einer flussgewichteten Maxwellverteilung  $F_d \propto E \exp(E/kT_M)$  einen sehr ähnlichen Wert  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 2kT_M = 400 \text{ meV}$ . Die Unsicherheit liegt im hochenergetischen Schwanz der Verteilung, über dessen Verlauf keine Aussage gemacht werden kann, die erhaltenen Werte sind eher als Obergrenze zu betrachten. Sie liegen deutlich

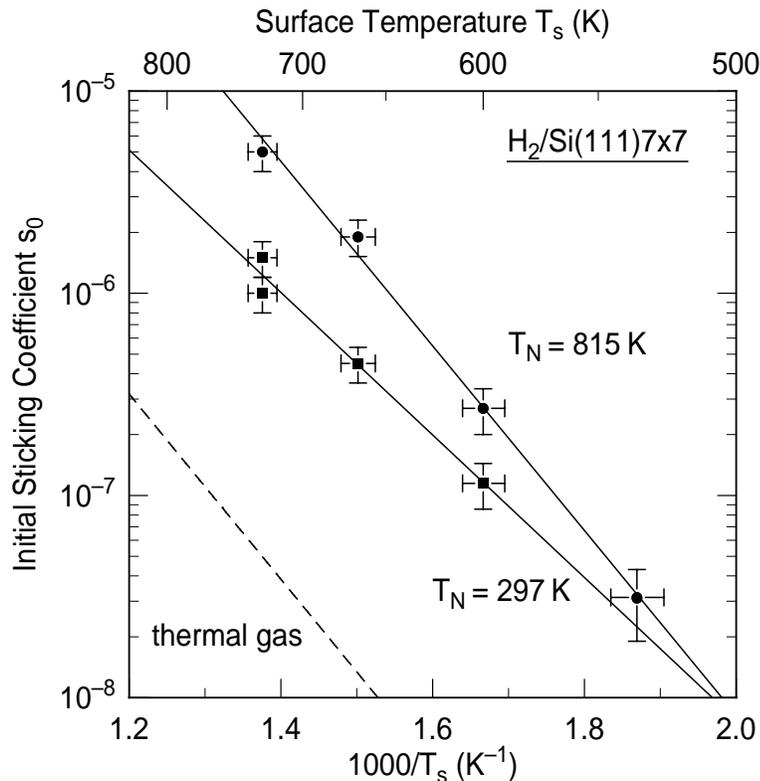


Abbildung 4.13: Arrheniusauftragung der Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  von  $H_2$  auf Si(111). Die Oberflächentemperaturabhängigkeit ist ähnlich jener thermischen Gases (gestrichelte Linie), auffällig ist die größere Steigung für höhere Strahlenergien (vergleiche Text).

unter der erwarteten Adsorptionsbarriere aber höher als die experimentell bestimmten Werte von  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 225 \pm 70$  meV bei 1520 K Desorptionstemperatur. Da auch auf der Silizium-(111)-Oberfläche eine Zunahme des Haftkoeffizienten mit steigender Bedeckung beobachtet wurde [111], sind auch hier wie auf Si(001) zusätzliche Reaktionskanäle mit durch Nächstenachbarwechselwirkung verringerter Adsorptionsbarriere denkbar, die bei Desorption von der vollbelegten Oberfläche merklich zum Desorptionsfluss beitragen können.

Wie auf Silizium(001) finden wir also eine Adsorptionsbarriere deutlich größer der maximalen Strahlenergie aber eine verminderte Translationsenergie der Moleküle in der Desorption. Aus der Theorie ist für die Dissoziation an einem Paar aus Ad- und Restatom sowohl ein direkter [54] als auch ein Adsorptionspfad mit Dihydridzwischenzustand bekannt [53], die beide schon in Referenz [111] vorgeschlagen wurden. Sie laufen nur unter hoher Gitterverzerrung ab: So erfordert der Adsorptionsprozess nach Referenz [54] annähernd den Bindungsbruch einer Si-Si-Bindung des Adatoms, um die Oberfläche in eine für die Reaktion günstige Konfiguration zu bringen, indem das Adatom den 4.4 Å langen Abstand zu dem benachbarten Restatom vermindert. Die in diesem Übergangszustand gespeicherte Energie verbleibt bei der Desorption überwiegend im Gitter, so dass die desorbierenden Moleküle nur eine

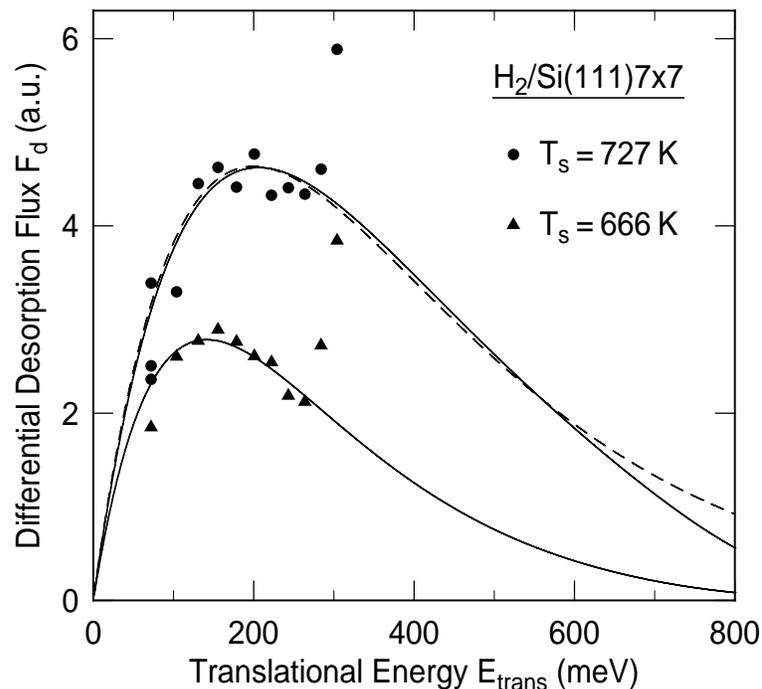


Abbildung 4.14: Über detailliertes Gleichgewicht berechnete Desorptionsflüsse bei zwei Oberflächentemperaturen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von S-Kurven an die Daten, die gestrichelte Kurve entspricht einer flussgewichteten Maxwellverteilung.

geringe Beschleunigung erfahren. Die Beschreibung des Prozesses über einen Dihydridzustand [53] stellt eine Erweiterung dieses Konzeptes dar, da zur Ausbildung der  $\text{SiH}_2$ -Einheit eine Si-Si-Bindung komplett gebrochen werden muss. Zusammenfassend lässt sich vereinfachend sagen, dass das Adatom mit seinem teilgefüllten dangling bond und den zugeordneten  $S_1/U_1$ -Zuständen nahe des Ferminiveaus als reaktives Zentrum fungiert, indem es effektiv mit den Wasserstofforbitalen hybridisiert (vergleiche Abbildung 2(c)C-E in Referenz [54]). Zusätzlich wird Gitterenergie benötigt, um einen Reaktionsplatz für das zweite Wasserstoffatom des Moleküls zu schaffen. Da auf Si(001) ein dem Adatom ähnlich reaktiver Platz in der energetisch günstigsten Konfiguration nicht vorhanden ist (Bandaufspaltung durch Jahn-Teller-Effekt), kann man erwarten, dass die Schaffung eines solchen und die dafür notwendige Energie mit dem experimentell beobachteten Adsorptionsverhalten zusammenhängt.

## 4.2 Adsorptionsplätze und Reaktionsmechanismus

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Adsorption von Wasserstoff auf Silizium(001) wurden die Adsorptionsplätze bei sehr kleiner Bedeckung mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Bei geeigneter Wahl der Oberflächentemperatur kann Diffusion aus- und direkt auf den Adsorptionsprozess rückgeschlossen werden. Die Kenntnis desselben ist wichtig zum Vergleich mit theoretischen Modellvorstellungen und damit auch zur mikroskopischen Interpretation der im vorangegangenen Abschnitt gewonnenen Kenntnisse über die Dynamik der Reaktion.

### 4.2.1 STM-Messungen

#### Vorüberlegung

Für die Durchführung und Interpretation der in diesem Kapitel geschilderten Versuche ist neben der klaren Identifizierung der untersuchten Spezies als Wasserstoff vor allem wichtig, wie sich dieser während und nach dem Adsorptionsprozess verhält, d. h. inwieweit aus den STM-Aufnahmen 20 bis 40 Minuten nach Dosieren von Wasserstoff noch Aussagen über den Reaktionsmechanismus gemacht werden können. Als erstes stellt sich damit die Frage der Diffusion. Sowohl auf Si(001) [39] als auch auf Si(111) [33] wurden Diffusionsbarrieren im Bereich 1.5 – 1.8 eV ermittelt, mit einem Vorfaktor von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  ergibt sich damit eine Hüpftrate von  $\approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 500 K für die Si(001)-Oberfläche. Dies steht in Einklang mit dem merklichen Einsetzen der dangling-bond-Diffusion ab 560 K [40]. Bei kleinerer Temperatur sollte eine einmal eingestellte Wasserstoffkonfiguration auf der Oberfläche also konstant sein.

Dennoch könnte die bei der exothermen Adsorptionsreaktion freiwerdende Bindungsenergie von ca. 1.8 eV [42] (plus die zur Überwindung der Adsorptionsbarriere aufgebrauchte Energie) direkt nach der Adsorption für die bei diesen Temperaturen sonst sehr unwahrscheinliche Diffusion aufgewendet werden. Eine direkte Klärung dieser Frage im Vorfeld erscheint schwierig, nichtsdestotrotz gibt es einen experimentellen Hinweis, dass dies nicht der Fall ist. So fanden Biedermann und Mitarbeiter für den an zwei benachbarten, mit jeweils einem Wasserstoff voradsorbierten Dimeren ablaufenden, barrierefreien H<sub>4</sub>-Reaktionspfad (siehe Kapitel 6) keine schnelle Diffusion (engl. hot diffusion) aus den klar vorgegebenen Adsorptionsplätzen [109], d. h. die beobachtete Konfiguration entspricht den ursprünglichen Reaktionsplätzen. Zumindest ein über hot diffusion ablaufender Sprung zwischen zwei benachbarten Dimeren kann damit weitgehend ausgeschlossen werden.

#### Adsorption bei 500 K

Zur Adsorption des molekularen Wasserstoffs wurde die Probe typischerweise für einige zehn Minuten einem Wasserstoffhintergrunddruck von ca.  $10^{-3}$  mbar ausgesetzt. Dabei waren alle Filamente in den Kammern ausgeschaltet, der Druck wurde über ein Baratron bestimmt. Als wichtigster Test für die Reinheit des Gases gilt der Adsorptionsversuch bei 300 K. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit

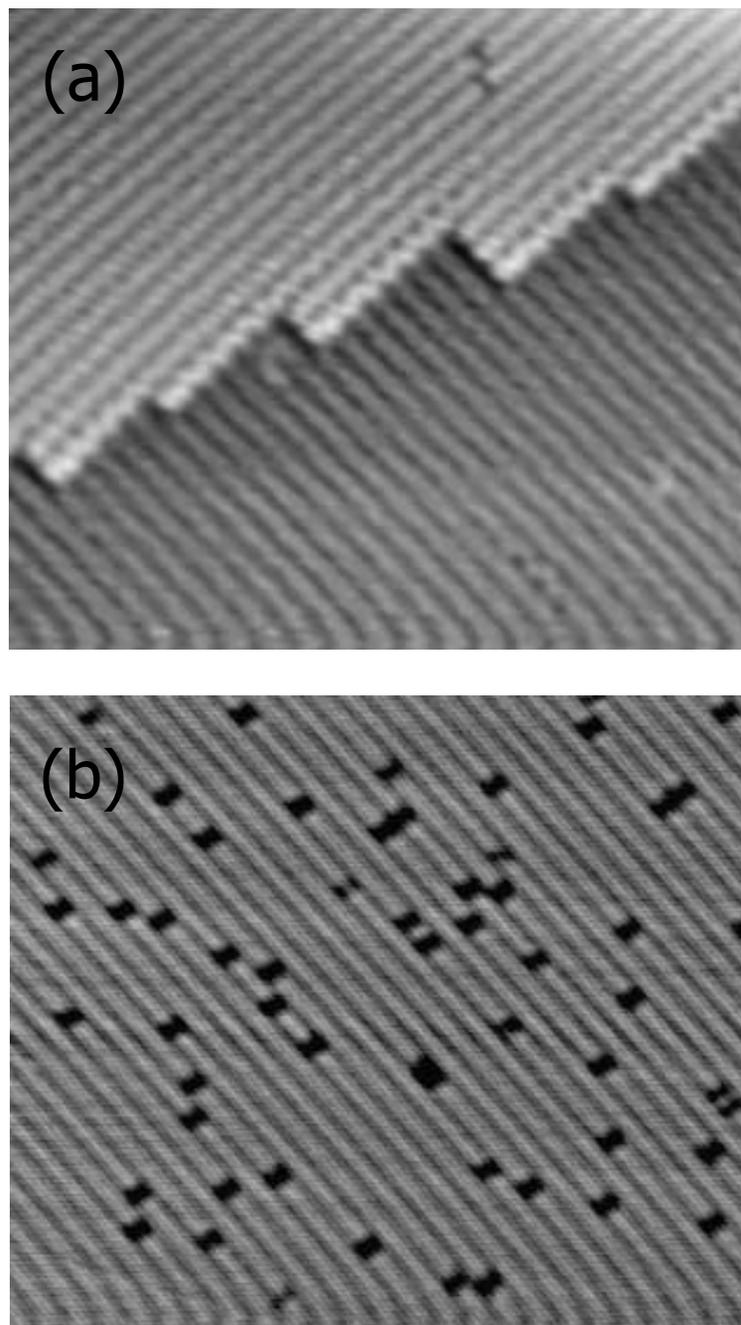


Abbildung 4.15: Ca.  $25 \times 20 \text{ nm}^2$  große STM-Aufnahmen ( $U_{\text{gap}} = -2.1 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tun}} = 0.7 \text{ nA}$ ) der Si(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur nach Exposition an  $10^6 \text{ L}$  Wasserstoff. (a) Oberfläche während des Dosierens auf 300 K (b) Adsorption bei  $T_s = 500 \text{ K}$ .

des Haftkoeffizienten erwartet man keine durch Wasserstoff verursachte Adsorption. In Abbildung 4.15(a) ist solch eine Nullmessung gezeigt: die Fehlstellendichte liegt nach  $10^6 \text{ L H}_2$ -Exposition nicht über der Konzentration an Fehlstellen und Verunreinigungen auf der sauber präparierten Oberfläche. Erhöht man dagegen die

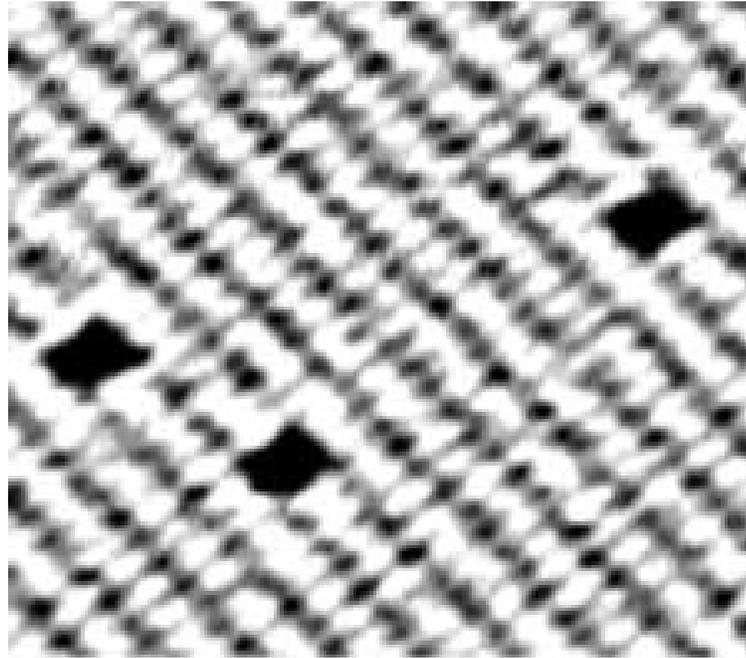


Abbildung 4.16: Vergrößerte Darstellung der Situation in Abbildung 4.15(b). Durch Vergleich mit den benachbarten Dimerreihen ist die Größe der dunklen Flecken leicht auf zwei Dimere zu bestimmen.

Oberflächentemperatur während des Wasserstoffangebots auf 500 K, so ist wie in Abbildung 4.15(b) eine deutliche Veränderung der Oberfläche ersichtlich. Bei den hauptsächlich auftretenden schwarzen, annähernd quadratischen Rechtecken handelt es sich um Paare abgesättigter Dimere, d. h. 4 abgesättigte dangling bonds. Wenige einzelne vollständig abgesättigte Dimere sind erkennbar, ihre Zahl liegt im Bereich der Anfangsdefektkonzentration, darüberhinaus sind wenige Inseln von 8 gesättigten dangling bonds vorhanden. Es treten dagegen keine Inseln von 3 (oder höher ungeradzahlig) nebeneinanderliegenden, komplett gesättigten Dimeren auf.

Desorption bei  $T_s = 850$  K, also wenig höher als die Wasserstoffmaximumtemperatur bei TDS-Messungen, und anschließendes, langsames Abkühlen führt zu Defektdichten ähnlich jener auf sauber präparierten Oberflächen. Da adsorbierter Sauerstoff als SiO erst bei deutlich höheren Temperaturen merklich desorbiert [116], kann Adsorption von Wasser weitgehend ausgeschlossen werden. Auch zeigen Versuche mit zwei sich gegenüberstehenden Oberflächen, die gleichzeitig dem gleichen Wasserstoffdruck ausgesetzt werden, dass eventuell am Halter der sich auf 500 K befindenden Probe erzeugtes Wasser nicht für die beobachtete Adsorption verantwortlich sein kann. Die Verunreinigung der zweiten, auf Raumtemperatur gehaltenen Probe entspricht jener vor dem Dosieren. Da Wasser in diesem Bereich einen von der Oberflächentemperatur weitgehend unabhängigen Haftkoeffizienten zeigt, ist dies ein wichtiges Indiz für die Adsorption von Wasserstoff auf der 500-K-Probe.

Die in Abbildung 4.16 nochmals vergrößert dargestellten Quadrupel an zwei benachbarten Dimeren sind demnach auf einen zweistufigen Adsorptionsprozess von

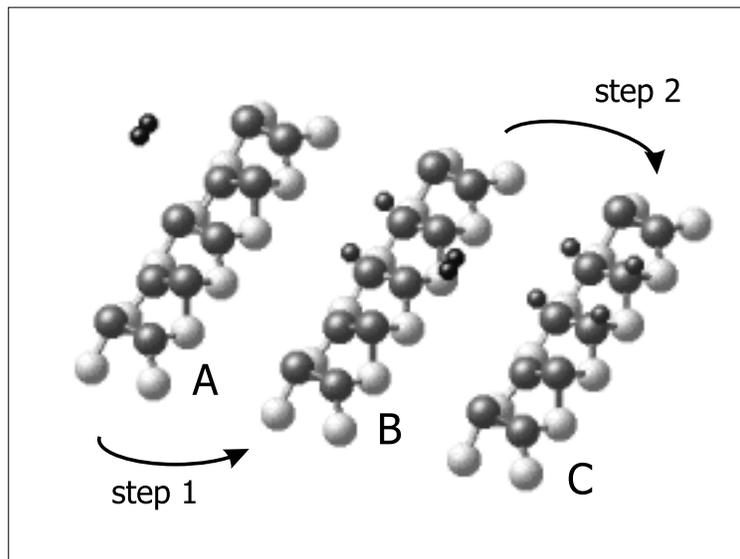


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses an den Dimeren von Silizium(001). Das Wasserstoffmolekül dissoziiert über zwei benachbarten Dimeren in Cis-konfiguration (A). Der somit gebildete H4-Platz (B) wird schnell durch die Dissoziation eines weiteren Wasserstoffmoleküls abgesättigt (C). Es entstehen somit die reaktionsträgen Wasserstoffquadrupels wie mit dem STM beobachtet (Abbildung 4.16).

Wasserstoff zurückzuführen. Dabei ist zu untersuchen, ob der erste Schritt sich mit einem Intra- und/oder Interdimerreaktionspfad vereinbaren lässt. Für den ersten Fall ließe sich die beobachtete Konfiguration nur über eine erhöhte Reaktivität an solchen Dimeren erklären, die zu einem bereits gesättigten Dimer benachbart sind. Je nach Größe dieser Reaktivitätssteigerung erwartet man dann aber eine Verteilung von sowohl einzelnen gesättigten Dimeren als auch Inseln mit 2, 3, 4, 5 ... gesättigten Dimeren, da für den ungesättigten Dimer kein großer Unterschied in der Reaktivität zwischen z.B. einem einzelnen gesättigten Dimer oder einem Quadrupel als Nachbar bestehen sollte. Dies steht im Gegensatz zu der gefundenen Verteilung, die auf geradzahlige gesättigte Dimere beschränkt ist und deren Anteile mit  $N_{\text{Dimer}} > 2$  auf einen statistischen Beitrag, d. h. zufällige Nachbarschaft zweier Quadrupel, beschränkt sind. Auch zeigen Untersuchungen mit vordosiertem atomarem Wasserstoff keine erhöhte Reaktivität in der Nachbarschaft von gesättigten Dimeren (vgl. Kapitel 6, Abschnitt 6.2.2).

Bei Adsorption über einen Interdimerreaktionspfad entsteht dagegen eine Konfiguration, die gerade jener von Biedermann und Mitarbeitern gefundenen, hochreaktiven Wasserstoffanordnung entspricht [109]. Dieser so genannte H4-Platz (Nomenklatur siehe Abbildung 6.1) zeigt einen barrierelosen Adsorptionskanal mit einem Haftkoeffizienten  $\hat{s}_{\text{H4}} \approx 10^{-3}$  und wird in Kapitel 6 eingehend diskutiert. Der Ablauf des Gesamtprozesses ist in Abbildung 4.17 schematisch zusammengefasst. Nach Dissoziation eines Wasserstoffmoleküls über zwei benachbarten Dimeren (d. h. interdimer) wird bei dem gegebenen Wasserstoffdruck durchschnittlich innerhalb 0.1

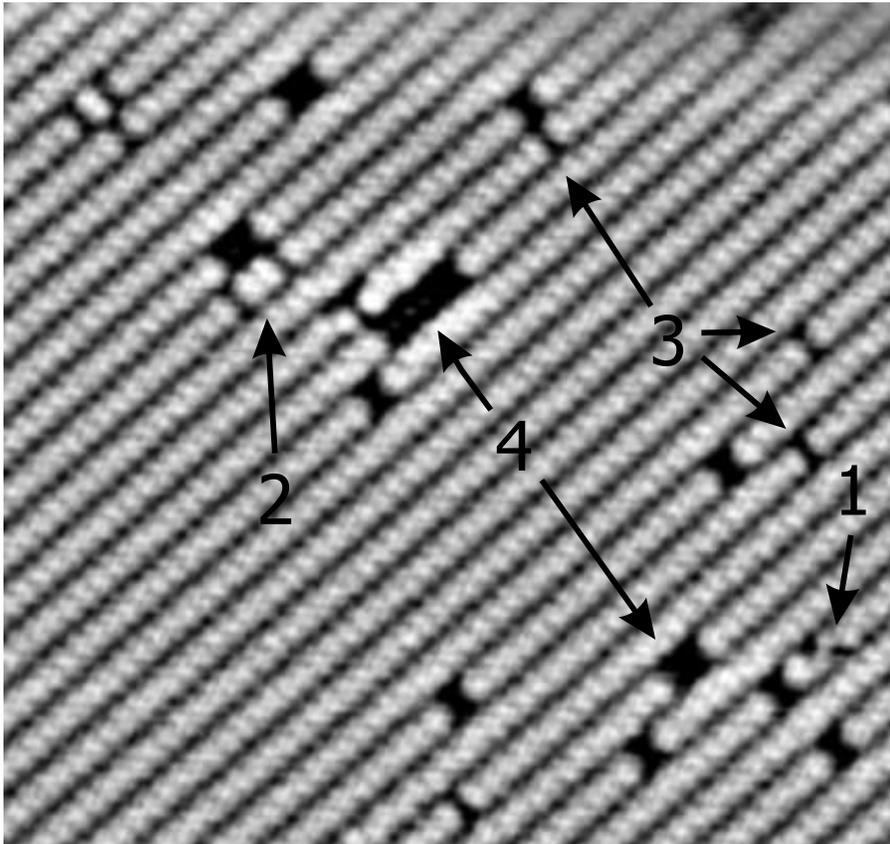


Abbildung 4.18: Si(001) nach  $10^5$  L Wasserstoff ( $T_s = 550$  K während des Dosierens). Die mit 1 – 4 beschrifteten Konfigurationen ergeben sich diffusionsbedingt und sind im einzelnen im Text erklärt.

– 1s der entstandene H4-Platz durch ein zweites dissoziierendes Molekül gesättigt. Dies ist schneller, als dass der H4-Platz sich nach dem in [109] beschriebenen Hüpfprozess, der bei Temperzeiten von ca. 10 Minuten schon bei  $T_s > 450$  K merklich einsetzt, in ein doppelt gesättigtes und ein ungesättigtes Dimer umwandeln könnte (vergleiche dazu auch die Diffusionsexperimente in Abschnitt 6.2.1). Das entstandene Quadrupel ist dann chemisch inert, eine weitere Folgereaktion findet nicht statt. Der Haftkoeffizient für den Interdimerreaktionsmechanismus berechnet sich aus den STM-Aufnahmen bei 500 K zu  $s_0 = 6 \times 10^{-9}$  in guter Übereinstimmung mit früheren SHG-Messungen [55, 68].

### Adsorption überhalb des Diffusionslimits

Neben einer deutlich erhöhten Gesamtreaktivität, wie schon früher mit SHG beobachtet [55], treten bei Adsorption auf Oberflächen mit  $T_s \geq 550$  K merklich Diffusionsprozesse in Erscheinung. So kann man in Abbildung 4.18 neben den Wasserstoffquadrupeln die folgenden drei diffusionsbedingten Prozesse unterscheiden: mit (1) gekennzeichnet das Auseinanderdiffundieren eines Wasserstoffpaares bzw. (2) ei-

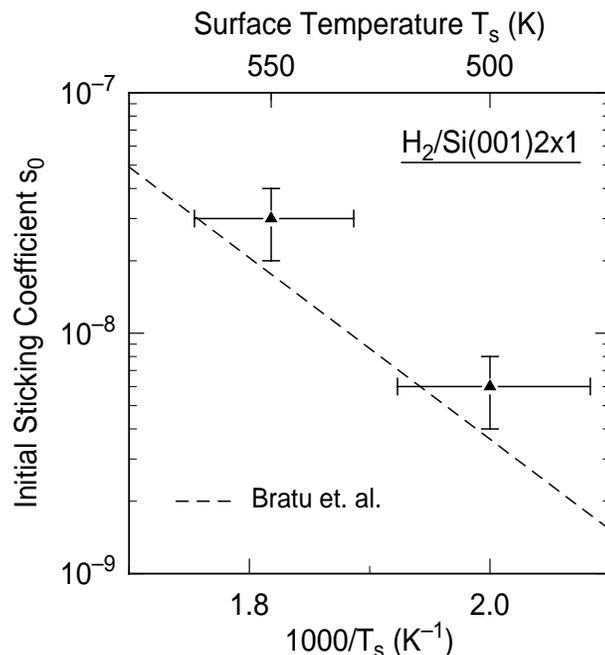


Abbildung 4.19: Vergleich der aus den STM-Messungen ermittelten Haftkoeffizienten für den Interdimeradsorptionsprozess (Dreiecke) mit Daten für  $H_2/Si(001)$  aus Referenz [52] (gestrichelte Linie).

nes Wasserstoffquadrupels. Die Bildung von einzelnen gesättigten Dimeren durch Sprung eines Wasserstoffatoms aus der Cis- (an zwei Dimeren) in die Transkonfiguration an einem Dimer ist ebenso möglich (3). Im Umkehrprozess von (3) können sich aber auch z. B. Quadrupel thermisch aktiviert in ein doppelt besetztes Dimer und eine benachbarte H4-Konfiguration umwandeln. Diese können dann wieder mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit, die sich aus dem Wechselspiel zwischen diffusionsbedingtem Erzeugen/Vernichten von H4-Plätzen und der Adsorptionswahrscheinlichkeit an ebendiesen ergibt, durch molekularen Wasserstoff gesättigt werden. Dies führt bei Wiederholung zur Ausbildung von Ketten gesättigter Dimere, wie sie in Abbildung 4.18 unter (4) im Ansatz erkennbar sind. Als Folge ist für diese und höhere Temperaturen ein Anstieg des Haftkoeffizienten mit steigender Bedeckung zu erwarten, wie er unabhängig von Raschke [117] und Zimmermann und Pan [118] beobachtet wurde. Bei höheren Bedeckungen hängt der Haftkoeffizient dann auch vom Wasserstoffdruck ab, da bei niedrigen Drücken die Zahl der im Gleichgewicht vorhandenen H4-Plätze entscheidend für die Gesamtreaktivität ist, während bei hohen Drücken die Produktionsrate der sofort wieder durch Adsorption vernichteten H4-Plätze die Reaktivität bestimmt [118]. Die Relevanz des H4-Prozesses für die Adsorption bei hohen Bedeckungen findet Entsprechung im Umkehrprozess, d. h. der Desorption, wie in Kapitel 7 besprochen wird.

Die in dem sehr begrenzten Temperaturbereich ermittelten Anfangshaftkoeffizienten werden in Abbildung 4.19 mit den Werten aus [55] verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung.

## 4.2.2 Diskussion

Der relevante Adsorptionspfad auf der sauberen Silizium-(001)-Oberfläche wird in der Literatur seit mehr als 10 Jahren diskutiert. Dabei bezog sich ein Großteil der Diskussion auf die Frage, ob der Prozess über Defekte oder an den Dimeren der rekonstruierten Oberfläche stattfindet. Die weitere Unterscheidung nach Inter- und Intradimerreaktionspfad wurde dagegen deutlich weniger intensiv besprochen, so beziehen sich viele theoretische Arbeiten ausschließlich auf den Intradimermechanismus [27, 57, 59–61, 119, 120]. Dafür ist im Wesentlichen die experimentell gefundene Desorptionskinetik 1. Ordnung [29, 31, 34] verantwortlich, die eine sehr einfache Erklärung über vorgepaarte Wasserstoffatome an einem Dimer findet. („The first order desorption kinetics observed in experiment is consistent with a prepairing mechanism of the H atoms on the silicon dimers (...). Thus we do not have to investigate processes with H atoms coming from different dimers (...).“ [57]). Dagegen fand der Interdimerreaktionspfad nur wenig Beachtung.

So berichten Wu und Carter zwar von einer kleineren Desorptionsenergie für den Interdimerpfad [35], dieser wird aber aus den oben genannten Gründen nicht weiter verfolgt. Dies ist insofern verwunderlich, da weder die Defektmodelle noch die an einem Dimer ablaufende Reaktion die experimentellen Ergebnisse quantitativ wiederzugeben vermögen. Der entscheidende Test ist dabei, neben den berechneten Barrierenhöhen, der Einfluss des Substratgitters auf die Reaktionsdynamik. Dieser findet seinen Ausdruck in der am Übergangszustand im Substrat gespeicherten Energie  $E_{\text{sub}}$ , die für alle DFT-Berechnungen des Intradimerpfades gering ist (z.B. 0.15 eV in Referenz [57]). Anhand von quantendynamischen Rechnungen auf einer ab-initio-Potentialfläche konnte gezeigt werden [59], dass diese im Vergleich zu der Barriere kleinen elastischen Energien im Gitter bei der Adsorption von 100-meV-Wasserstoff nur zu einer Aktivierung mit der Oberflächentemperatur von  $E_A = 0.3$  eV führt. Für eine starke Aktivierung mit der Oberflächentemperatur ist also auch eine große Substratenergie im Übergangszustand nötig.

Umso erstaunlicher ist es, dass auch eine Arbeit von Vittadini und Selloni [58], in der beide Reaktionspfade untersucht wurden, in der weiteren Diskussion weitgehend unbeachtet blieb. Sie finden eine nur leicht größere Barrierenhöhe für den Inter- im Vergleich zum Intradimermechanismus sowie deutlich größere Werte für die im Übergangszustand im Gitter gespeicherte Energie  $E_{\text{sub}}$  bei der Reaktion über zwei Dimeren. Die Werte sind in Tabelle 4.2.2 mit neueren Ergebnissen von Pehlke [121] zusammengefasst. Bratu und Mitarbeiter wiesen frühzeitig auf die gute Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit den experimentellen Daten [55] und dem Modell des phononenassistierten Haftens hin [111]. Dennoch wurden auch nach dieser Arbeit noch Rechnungen allein zum Intradimeradsorptionspfad veröffentlicht. Ein eventueller Schwachpunkt in den Rechnungen von Vittadini und Selloni ist die vergleichsweise geringe Abschneideenergie  $E_{\text{cut}} = 12$  Ry, die den Satz der ebenen Wellen, nach welchen die elektronischen Zustände entwickelt werden, bestimmt. In neueren Rechnungen erhält Pehlke für den Interdimerpfad eine Adsorptions-Energiebarriere von nur 0.2 eV [121], die damit sogar kleiner als die in vergleichbaren Rechnungen gefundene Barriere für den Intradimerpfad ist [57]. Die im Substrat gespeicherte

Tabelle 4.1: Adsorptionsbarrieren  $E_0$  und am Übergangszustand im Gitter gespeicherte Energie  $E_{\text{sub}}$  jeweils für Inter- und Intradimerreaktionspfad nach den Referenzen [58] und [121].

	$E_0$ (eV)	$E_{\text{sub}}$ (eV)
inter, [58]	0.8	0.8
intra, [58]	0.6	0.25
inter, [121]	0.2	0.3
intra, [121]	0.3	0.1

Energie ist dagegen mit 0.3 eV vergleichsweise hoch.

Die sich aus dem Interdimeradsorptionspfad für die Dynamik der Reaktion ergebenden Konsequenzen werden in Abschnitt 6.4.3 besprochen. Dabei werden die hier aufgeführten Rechnungen und experimentelle wie theoretische Ergebnisse zur Adsorptionsdynamik auf H-vorbedeckten Siliziumoberflächen, die einen besseren Einblick in den Mechanismus der Reaktion geben, mit in die Diskussion einbezogen.

Nach den Regeln des detaillierten Gleichgewichts erwartet man, dass auch die rekombinative Desorption über den Interdimerreaktionspfad abläuft. Dafür gestaltet sich die Beschreibung der Desorptionskinetik nach oben Gesagtem entsprechend schwieriger, nicht ohne Grund war der Intradimerpfad zeitweise der ausschließlich diskutierte. In Abschnitt 7.5 wird diese Problematik aufgegriffen und die verschiedenen, scheinbar widersprüchlichen experimentellen Befunde anhand eines einfachen Modells erklärt.

Aus den Dynamikrechnungen für den Intradimerzustand konnte viel über den Zusammenhang zwischen den Energien und der Konfiguration im Übergangszustand sowie deren Auswirkung auf die Reaktionsdynamik gelernt werden, so z. B. über die dynamische Kopplung der einzelnen Freiheitsgrade, aber auch die Winkelverteilung in Ad- und Desorption. Nachdem durch die vorliegenden Ergebnisse der Interdimerreaktionspfad eindeutig als der relevante identifiziert wurde, wäre es wünschenswert, wenn dieser Mechanismus in ähnlicher Intensität wie der Intradimerpfad nochmals von der Theorie aufgegriffen würde. Insbesondere lassen die in Abschnitt 4.4 gezeigten Winkelverteilungen interessante Aussagen und Vergleiche erwarten.

### 4.3 Haften vibratorisch angeregter Moleküle

Für typische aktivierte Adsorptionssysteme wie Wasserstoff auf Kupfer [122] oder Silber [123] sind neben der Reaktionskoordinate der H-H-Atomabstand sowie die Lage des Übergangszustandes bezüglich dieser beiden Koordinaten für die Reaktionsdynamik von entscheidender Bedeutung. So resultieren aus einer bezüglich der Adsorption späten Barriere in einem Ellbogenpotential nach den Polanyi-Regeln [124] vibrationsgeheizte Moleküle in der Desorption und, den Regeln des detaillierten Gleichgewichts folgend, ein höheres Haftvermögen für vibrationsangeregte Moleküle in der Adsorption. Experimentell wurde für Wasserstoff in der Desorption eine gegenüber der Boltzmannverteilung 25-fach überhöhte Vibrationspopulation in dem Zustand  $\nu = 1$  gefunden [125], die in Abschnitt 4.1 besprochenen hohen Haftkoeffizienten zu hohen Düsentemperaturen weisen ebenfalls auf die Wichtigkeit der Schwingungsanregung für die Dissoziation auf Silizium hin. In diesem Abschnitt wird mit Hilfe der seeded-beam-Technik diese Problematik weiter untersucht, in Grenzen können Adsorptionsbarrieren für die einzelnen Anregungszustände angegeben werden.

#### 4.3.1 Zustandsaufgelöste Haftfunktionen

##### Einfluss atomaren Wasserstoffs

Als Konkurrenzprozess zur Dissoziation molekularen Wasserstoffs kann bei hohen Düsentemperaturen, welche für die Anregung der Schwingungsniveaus des Wasser-

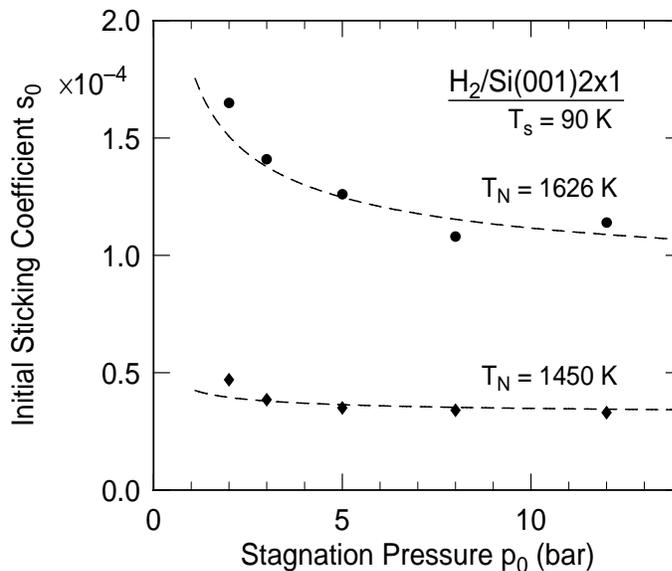


Abbildung 4.20: Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  in Abhängigkeit des Staudrucks  $p_0$  in der Düse für zwei verschiedene Düsentemperaturen. Zusätzlich zum Haften vibratorisch angeregter  $H_2$ -Moleküle trägt zu kleinen Drücken hin atomarer Wasserstoff wesentlich zur Adsorption bei. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen nach Funktion 4.8.

stoffs nötig sind, auch der in der Düse zu kleinem Anteil gebildete atomare Wasserstoff mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit auf der Oberfläche adsorbieren. Im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  für  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$  zu

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p_0 + K_p}} \quad (4.8)$$

mit dem Staudruck  $p_0$  in bar und der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  nach [126]

$$\log K_p = -2.37 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot \frac{1}{T} + 6.35. \quad (4.9)$$

Für die bisher im Experiment verwendeten Parameter liegen die Haftkoeffizienten jeweils um mindestens Faktor 10 über dem so ermittelten Dissoziationsgrad  $\alpha$ , selbst bei einem Haftfaktor eins des atomaren Wasserstoffs wäre damit ein signifikanter Beitrag zu den gemessenen Haftfunktionen auszuschließen. Über die Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrades in Gleichung 4.8 ist eine experimentelle Überprüfung möglich. In Abbildung 4.20 sind für zwei Düsentemperaturen gemessene Haftkoeffizienten in Abhängigkeit des Staudruckes aufgetragen. Dabei sieht man einen Anstieg zu kleinen Drücken hin, der durch

$$s_0(T_N, p_0) = s_{0,\text{H}_2}(T_N) + s_{0,\text{H},p_0=1\text{ bar}}(T_N) \times \frac{\sqrt{1\text{ bar}}}{\sqrt{p_0}} \quad (4.10)$$

beschrieben werden kann, wobei für  $s_{0,\text{H},p_0=1\text{ bar}}(T_N)$  die Temperaturabhängigkeit aus Gleichung 4.9 angewendet wird. Für  $T_N = 1628 \text{ K}$  ist  $s_{0,\text{H}_2} = 9 \times 10^{-5}$  und  $s_{0,\text{H},p_0=1\text{ bar}} = 8 \times 10^{-5}$ . Der daraus berechnete Beitrag des atomaren Wasserstoffs zum Gesamthaftkoeffizient bei 12 bar liegt um einen Faktor 2 über dem aus dem Dissoziationsgrad erwarteten Wert bei einer Haftwahrscheinlichkeit eins, aber deutlich unter dem Beitrag molekularen Wasserstoffs. Bei der Düsenexpansion handelt es sich um einen Nichtgleichwichtsprozess (so stoßen z. B. die Moleküle im Düsenloch, über dem der Druck abfällt, noch oft mit der heißen Wand) die Gleichgewichtsbehandlung unterschätzt daher den Dissoziationsgrad. Sie beschreibt das Problem dennoch ausreichend gut, zumal, wenn man weitere Fehlerquellen wie die Flussbestimmung berücksichtigt.

### Haftfunktionen

Verwendet man zur Wasserstoffdosierung die in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Gasgemische aus Neon/Argon und Wasserstoff, so ist es möglich, bei konstanter Düsentemperatur die kinetische Energie der Moleküle allein durch das Mischungsverhältnis zu ändern. Unter der Annahme vernachlässigbarer Vibrationskühlung während der Expansion entspricht dann die Vibrationstemperatur der Düsentemperatur, d. h. die Zahl der schwingungsangeregten Moleküle ist konstant. Für drei verschiedene Düsentemperaturen sind in Abbildung 4.21 Haftkoeffizienten für Wasserstoff unterschiedlicher Energie gezeigt. Zu kleinen Energien und hohen Düsentemperaturen sättigen die Messwerte aufgrund des oben besprochenen Haftens des atomaren Wasserstoffs.

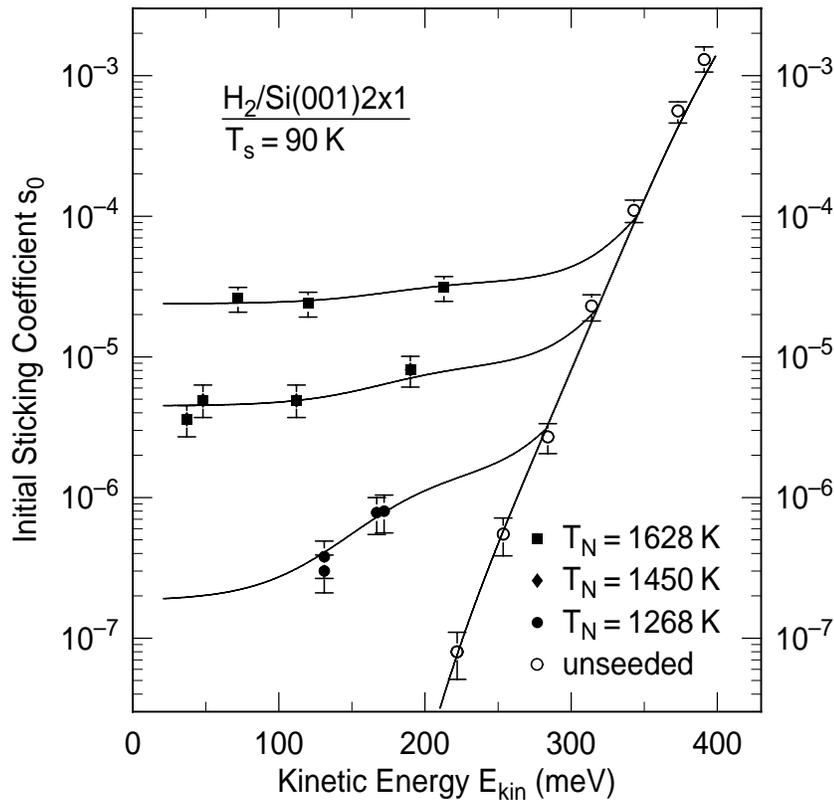


Abbildung 4.21: Energieabhängige Haftkoeffizienten für 3 konstante Düsentemperaturen, d. h. konstanter Vibrationspopulation (volle Symbole, Seedgas: Neon) und bei variabler Düsentemperatur, d. h. reiner Wasserstoffstrahl (offene Punkte). Die Sättigung zu kleinen Energien hin ist durch den atomaren Wasserstoff im Strahl bedingt, die durchgezogenen Linien geben die Anpassung der Funktionen aus den Gleichungen 4.11 und 4.12 wieder.

Bei höheren Energien tragen dann auch die schwingungsangeregten Moleküle zum Gesamthaftkoeffizienten bei. Allgemein berechnet sich der Haftkoeffizient nach

$$s(E_{\text{kin}}, T_N) = \sum_{\nu} F_B(\nu, T_N) s_0(\nu, E_{\text{kin}}) + s_{0,\text{H}}(T_N, p_0) \quad (4.11)$$

mit den einzelnen Beiträgen  $s_0(\nu, E_{\text{kin}})$  der Moleküle in den Schwingungszuständen  $\nu$ , jeweils gewichtet mit dem Boltzmannfaktor  $F_B(\nu, T_N)$  für den Zustand  $\nu$  bei der Temperatur  $T_N$ . Der in Abbildung 4.21 gezeigte Datensatz kann komplett über Gleichung 4.11 beschrieben werden, wenn die zustandsaufgelösten Haftfunktionen über die bekannten S-Kurven

$$s(\nu, E_{\text{kin}}) = A(\nu)/2 \left[ 1 + \tanh \frac{E_{\text{kin}} - E_0(\nu)}{W(\nu)} \right] \quad (4.12)$$

parametrisiert werden. Folgende Schwierigkeiten sind aber zu beachten: (a) Für die mit seeded-beam-Technik ermittelten Daten ist die Breite der Energieverteilung von der gleichen Größenordnung wie die der Haftfunktionen, da die Oberflächentemperatur zur Unterdrückung des phononenassistierten Haftens so niedrig wie möglich

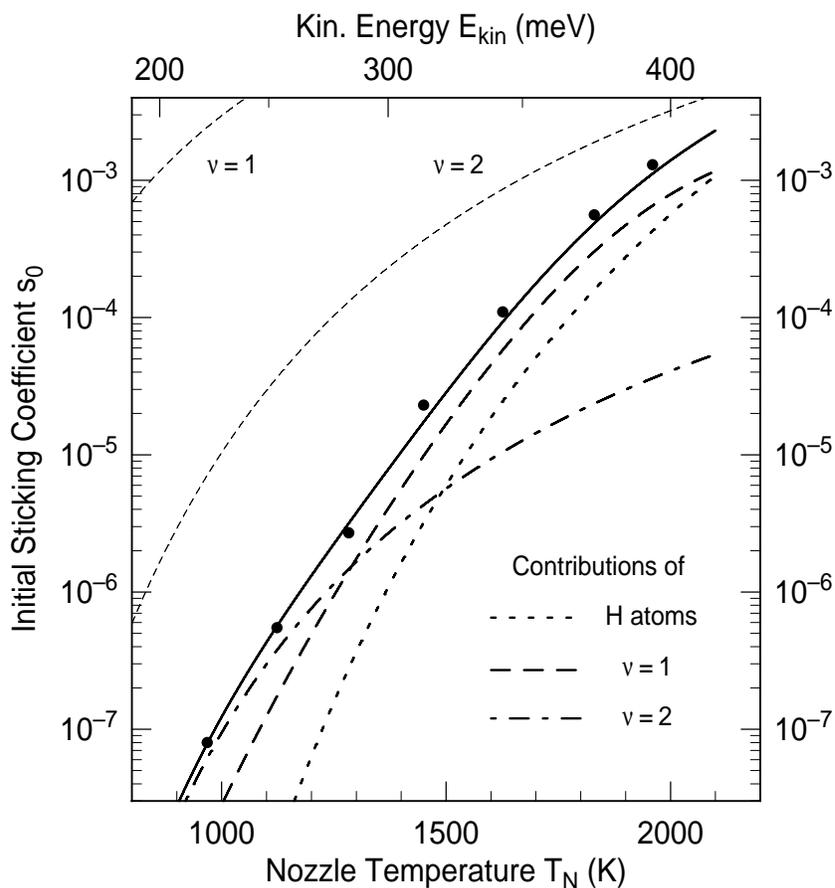


Abbildung 4.22: Einfluss der einzelnen Vibrationspopulationen auf die düsentemperaturabhängige Haftfunktion. Die thermische Besetzung der Niveaus  $\nu = 1$  und  $2$  ist dünn gestrichelt im linken oberen Eck eingezeichnet, durchgezogen die aus den Einzelbeiträgen (strichpunktiert, punktiert und gestrichelt) zusammengesetzte Gesamthaftwahrscheinlichkeit.

gewählt wurde. Für diese Daten ist eine Faltung mit der Energieverteilung der Moleküle unabdingbar. (b) Bei Berücksichtigung dreier Vibrationsniveaus erhält man in (4.11) 9 freie Parameter, die nicht alle gleichzeitig frei variiert werden können, es zeigt sich aber, dass der Zustand  $\nu = 3$  nicht merklich zu den Datenpunkten beiträgt. Für die dargestellten Fits wurden deshalb nur für  $\nu = 1, 2$  die Sättigungsparameter, die Barrieren und eine gemeinsame Breite für beide Vibrationsniveaus variiert. Man erhält mit der Breite  $W(\nu = 1, 2) \approx 45$  meV die Barrieren  $E_0(\nu = 1) = 400$  meV,  $E_0(\nu = 2) = 180$  meV und die Sättigungsparameter  $A(\nu = 1) = 0.03$  und  $A(\nu = 2) = 0.015$ . Der Anteil atomaren Haftens stimmt mit den druckabhängigen Messungen überein. In Tabelle 4.3.2 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengestellt.

In Abbildung 4.22 sind die Einzelbeiträge zum düsentemperaturabhängigen Haften auf kalter Oberfläche aufgezeigt. Während bei kleinen Düsentemperaturen aufgrund der geringeren kinetischen Energie nur die wenigen im zweiten Vibrations-

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der Adsorptionsbarrieren für die verschiedenen Schwingungszustände.

	$E_\nu$ (meV)	$E_0$ (meV)	$A$
$\nu = 0$	–	800	0.01
$\nu = 1$	520	400	0.03
$\nu = 2$	1020	180	0.015

zustand angeregten Moleküle die für sie kleine Barriere überwinden können, trägt im mittleren Temperatur- und Energiebereich hauptsächlich der 1. angeregte Vibrationszustand zur Haftfunktion bei. Dies liegt daran, dass die Moleküle mit  $\nu = 2$  den Sättigungswert der S-Kurve erreicht haben und somit dem langsameren Anstieg der Zahl der angeregten Zustände folgt, zum anderen die Moleküle mit  $\nu = 1$  im Bereich der Barriere sind und deren Reaktivität noch stark ansteigt. Für ganz hohe Düsentemperaturen  $T_N > 1800$  K wird der Beitrag des atomaren Wasserstoffs zur Adsorption ähnlich wichtig dem der Moleküle im ersten angeregten Vibrationszustand.

### 4.3.2 Diskussion

Die starke Reduktion der Adsorptionsbarriere für vibratorisch angeregte Wasserstoffmoleküle sollte im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus, das gemessene Vibrationsheizen in der Desorption und im Vergleich zu anderen Adsorptionssystemen diskutiert werden.

Geht man davon aus, dass auch der angeregte Wasserstoff über einem Interdimerplatz dissoziiert, so scheint aufgrund des großen Längenunterschieds zwischen der Wasserstoffbindung (0.9 Å) und dem Si-Si-Abstand (3.8 Å) intuitiv klar, dass der interatomare Abstand wichtig für die Dissoziationsdynamik ist. In der Tat erscheint selbst in den Rechnungen für die Adsorption an einem Dimer (d. h. intra) mit den näher beieinanderliegenden Siliziumatomen (2.3 Å) in den ab-initio-PES die Barriere recht spät im Ellbogenpotential [59]. D. h. das Wasserstoffmolekül nähert sich als solches der Oberfläche und benötigt dann bei nur geringer weiterer Annäherung viel Energie zur Dissoziation. Im umgekehrten Prozess folgt das desorbierende Molekül klassisch einer Bahn ähnlich einer am Sattelpunkt gestarteten Murmel, die aufgrund der Biegung einen Teil der potentiellen Energie in Schwingung senkrecht zum Ausgangskanal und die damit verbundene Vibrationsenergie konvertiert. In Abbildung 4.23 ist ein zum klassischen Bild analoges Ergebnis einer quantenmechanischen Rechnung gezeigt [114].

Diese Vibrationsanregungen in der Desorption sind ähnlich wie die Desorptionsflüsse (Gleichung 4.5) nach Referenz [127] über

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{\int_0^\infty \sqrt{E} \exp(-E/kT_s) \exp[-E(\nu = 1)/kT_s] s(\nu = 1, E) dE}{\int_0^\infty \sqrt{E} \exp(-E/kT_s) s(\nu = 0, E) dE} \quad (4.13)$$

für senkrecht desorbierende Teilchen quantitativ bestimmbar. Dabei ist  $P_1/P_0$  das

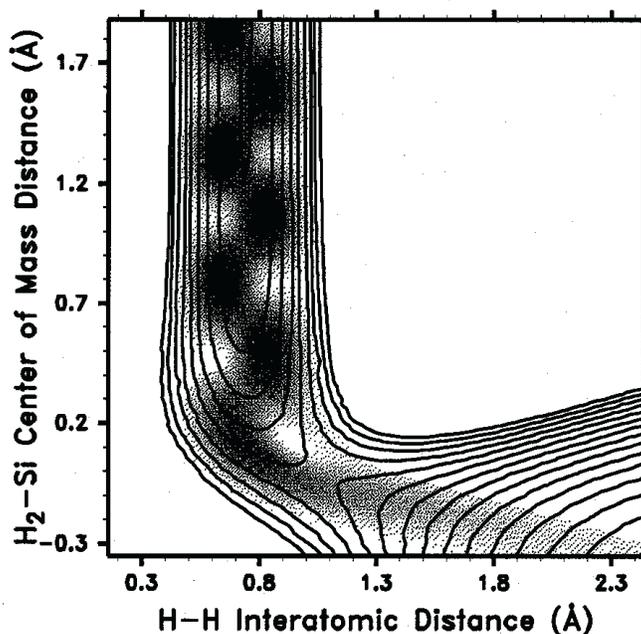


Abbildung 4.23: Dichteverteilung einer Wellenfunktion in Desorption auf dem von der Reaktionskoordinate und der Vibrationskoordinate abhängigen, ellbogenförmigen Schnitt durch die Modellpotentialfläche nach Referenz [114]. Das Potential ist durch Linien konstanter Energie veranschaulicht. Im Ausgangskanal ist die Vibrationsanregung gut erkennbar.

Verhältnis der im ersten angeregten bzw. im Grundzustand desorbierenden Moleküle. Die Messungen desselben sind dichtesensitiv, deshalb sind die Ausdrücke im Zähler und Nenner von 4.13 gegenüber 4.5 mit  $1/\nu$  multipliziert. Es sind  $s(\nu, E)$  die für den jeweiligen Zustand  $\nu$  ermittelten Haftfunktionen und  $E(\nu = 1)$  das Vibrationsquant des ersten angeregten Zustands. Für die bei  $T_s = 780$  K durchgeführten Desorptionmessungen stehen leider nicht die entsprechenden Haftfunktionen zur Verfügung, für  $\nu = 0$  kann aber die Parametrisierung aus Abschnitt 4.1 verwendet werden. Für eine entsprechende Breite der  $s(\nu = 1, E)$ -Funktion, d. h.  $W(\nu = 1, T_s = 780 \text{ K}) = 110 \text{ eV}$  erhält man  $P_1/P_0 = 0.0084$ . Dieser Wert stimmt im Rahmen der Unsicherheiten von  $\pm 0.004$ , hauptsächlich verursacht durch die Extrapolation der Barrierenbreite, sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis von Shane und Mitarbeitern,  $P_1/P_0 = 0.0108 \pm 0.004$  [125, 128], überein.

Der Mechanismus, welcher der gemessenen Aktivierung mit den Molekülvibrationen zu Grunde liegt, ist neben der grundsätzlichen Bindungslockerung in der elektronischen Struktur der angeregten Schwingungszustände zu suchen. Bei größerem Atomabstand im Molekül ist die Niveaufspaltung der  $\Sigma$ -/ $\Sigma^*$ -Orbitale geringer, das antibindende  $\Sigma^*$ -Orbital liegt also tiefer und kann somit besser mit den Siliziumdangling-bonds hybridisieren, was Voraussetzung für eine erfolgreiche Dissoziation ist.

Die Ergebnisse für die zustandsaufgelösten Haftfunktionen sind den Werten für das System Wasserstoff/Kupfer bei  $T_s = 120$  K [46] sowohl was die Reduktion der Barriere ( $E_{0,\text{Cu}}(\nu = 1) = 0.46$  eV,  $E_{0,\text{Cu}}(\nu = 2) = 0.23$  eV) als auch deren Breite betrifft sehr ähnlich. Da Vibrationsheizen und schwingungsassistiertes Haften nicht nur von der Lage des Übergangszustandes sondern auch empfindlich von den Potentialkrümmungen abhängt, lässt sich daraus allerdings keine zu große Analogie im Mechanismus ableiten. Sicher kann aber gesagt werden, dass die zur Dissoziation des Wasserstoffs erforderliche Energie in beiden Fällen einen Großteil der Barriere bedingt, die durch Vibrationsanregung des Moleküls folgerichtig drastisch reduziert werden kann.

## 4.4 Winkelabhängige Haftfunktionen

Die bisher vorgestellten Messungen mit dem Molekularstrahl konzentrierten sich im Wesentlichen auf die Beiträge der verschiedenen Energieformen (Translation, Molekylvibration, Gitterschwingung) zur Reaktionsdynamik des Adsorptionsprozesses. Messungen der Winkelabhängigkeit des Haftkoeffizienten vervollständigen das zustandsaufgelöste Bild des Prozesses und ermöglichen damit den Vergleich mit hochdimensionalen Quantendynamikrechnungen. Darüberhinaus können sie zusätzliche Informationen über den Reaktionsmechanismus, z. B. die Übergangszustandsgeometrie, liefern.

### 4.4.1 SHG-Messungen

Die Möglichkeit zur routinemäßigen Präparation guter Eindomänenoberflächen ist für die zu beschreibenden Versuche von großer experimenteller Bedeutung. Auf Silizium(001) wird dies durch zwei für die Oberfläche spezifische Eigenschaften ermöglicht. So bilden in Richtung [110] fehlgeschnittene (001)-Proben bei Fehlschnitten größer  $2^\circ$  doppelatomare Stufen aus, die eine einheitliche Ausrichtung der Dimerreihen aufgrund der Struktur des Diamantgitters zur Folge haben (vergleiche Abschnitt 2.1.2, 3.2 und 5.2.1). Durch die hohe Reaktivität molekularen Wasserstoffs

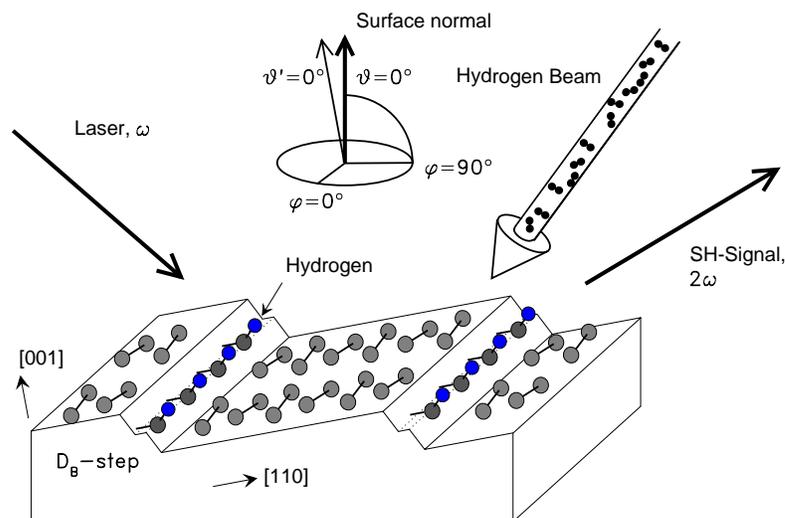


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der um  $5.5^\circ$  in Richtung [110] fehlgeschnittenen Silizium-(001)-Oberfläche, wie sie für die winkelabhängigen Haftkoeffizientenmessungen verwendet wurde. Die D<sub>B</sub>-Stufenatome sind wasserstoffgesättigt, das SH-Signal detektiert die Bedeckung auf den Terrassen. Die Richtung des einfallenden Molekularstrahls ist durch die Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$  des eingezeichneten Koordinatensystems gegeben. Gestrichene Größen beziehen sich dabei auf die Normale bezüglich der Terrassen, ungestrichene auf die optische Oberflächennormale.

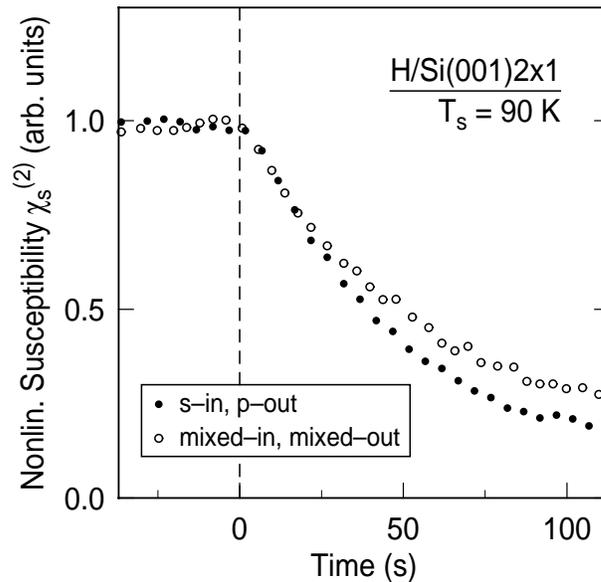


Abbildung 4.25: Vergleich der Quadratwurzel des SH-Signals bei Wassertoffadsorption für verschiedene Komponenten von  $\chi_s^{(2)}$ . Die vollen Punkte geben die  $\chi_{\perp|||}$ -Komponente wieder, die offenen eine Mischung aller Tensorcomponenten, wie sie auch für die Kalibrierungskurve in Abbildung 2.8 verwendet wurde.

an den Stufenatomen (Referenz [68] und Kapitel 5) können diese leicht abgesättigt und anschließend auf den Terrassen Adsorptionsmessungen durchgeführt werden. Schematisch ist die Situation in Abbildung 4.24 mit dem im Weiteren verwendeten Koordinatensystem dargestellt. Zur experimentellen Realisierung befindet sich die Probe auf einem sowohl um die  $y$ - als auch die  $z$ -Achse (vergleiche Abbildung 2.7) rotierbaren Halter, dessen Probenhalter über eine Saphirplatte effektiv an das Kältebad ( $\text{LN}_2$ ) der Tellerhalterung ankoppelt. Der auf den Terrassen adsorbierte Wasserstoff wird wieder mittels des Abfalls des SH-Signals detektiert. Wegen der Sättigung der stufenspezifischen dangling bonds mit Wasserstoff liefern diese keinen nennenswerten Beitrag zum Signal. Damit ist auch die genaue Bestimmung von, im Vergleich zu der Voradsorption auf den Stufen, sehr kleinen Mengen Wasserstoffs möglich. Zur Messung des SH-Signals bei verschiedenen Einfallswinkeln des Wasserstoffstrahls werden unterschiedliche Geometrien verwendet, die eine ungleiche Gewichtung der Tensorcomponenten der nichtlinearen Suszeptibilität bedingen; zur Vermeidung von Fehlern durch unterschiedliche Abhängigkeiten der einzelnen Komponenten von der Wasserstoffbedeckung wurde durch die Wahl von Eingangs- und Ausgangspolarisation ( $s$ -ein,  $p$ -aus) das gemessene Signal auf  $\chi_{s,\perp|||}^{(2)}$  beschränkt. Ein Vergleich der so aufgenommenen Adsorptionskurve atomaren Wasserstoffs mit einer bei maximiertem Signal gemessenen zeigt im Bereich kleiner Bedeckungen gute Übereinstimmung (Abbildung 4.25). Damit ist die Kalibrierungskurve aus Abbildung 2.8 auch für die in den folgenden Experimenten verwendete Polarisationskombination anwendbar.

Eine typische Messung der Haftkoeffizienten in Abhängigkeit des Einfallswinkels ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Bei der Oberflächentemperatur  $T_s = 500$  K ist

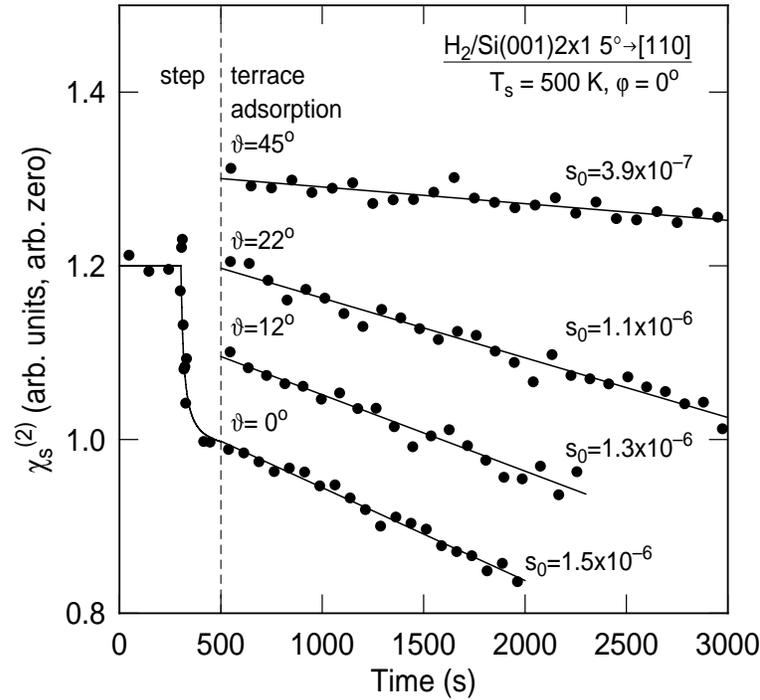


Abbildung 4.26: Haftkoeffizientenbestimmung für verschiedene Polarwinkel mit SHG. Vor der eigentlichen Messung werden die Stufenatome mit molekularem Wasserstoff gesättigt (schneller Signalabfall links der gestrichelten Linie). Anschließend wird bei erhöhter Strahltemperatur auf den Terrassen Wasserstoff adsorbiert, für kleinere Polarwinkel reduziert sich der Signalabfall stärker als dies durch die geometrische Abnahme des Flusses zu erklären ist.

eine Beeinflussung der Messergebnisse durch Diffusion von den Stufen auf die Terrassen auszuschließen [70]. Die Düsentemperatur ist mit  $T_N = 1100$  K so gewählt, dass möglichst große Haftkoeffizienten gemessen werden können, die aber auch bei streifendem Einfall nicht durch atomaren Wasserstoff im Strahl beeinflusst werden. Dabei ist zu beachten, dass dessen Reaktivität höchstens eine geringe Winkelabhängigkeit zeigen sollte, vergleiche z. B. Referenz [129]. Vor der eigentlichen Messung wurden die Stufen bei  $\vartheta = 0^\circ$  und kleiner Strahlenergie ( $T_N = 300$  K) gesättigt. Relative Haftkoeffizienten wurden über Vergleich der Steigungen des Signalabfalls bei Berücksichtigung der geometrischen Korrektur des Wasserstoffflusses berechnet. Absolute Haftkoeffizienten wurden wie in Abschnitt 4.1 bestimmt, für  $\vartheta = \varphi = 0^\circ$  stimmen sie innerhalb des Messfehlers mit jenen aus Abschnitt 4.1 überein.

#### 4.4.2 Winkelverteilungen

In Abbildung 4.27(a) sind die so ermittelten Anfangshaftkoeffizienten in Abhängigkeit des Polarwinkels  $\vartheta$  mit der Einfallsebene parallel ( $\varphi = 0^\circ$ ) zum Dimer gezeigt. Die Verteilung ist vorwärts gerichtet und symmetrisch zur Oberflächennormalen. Im Vergleich dazu ist die in Abbildung 4.27(b) gezeigte Verteilung senkrecht zu

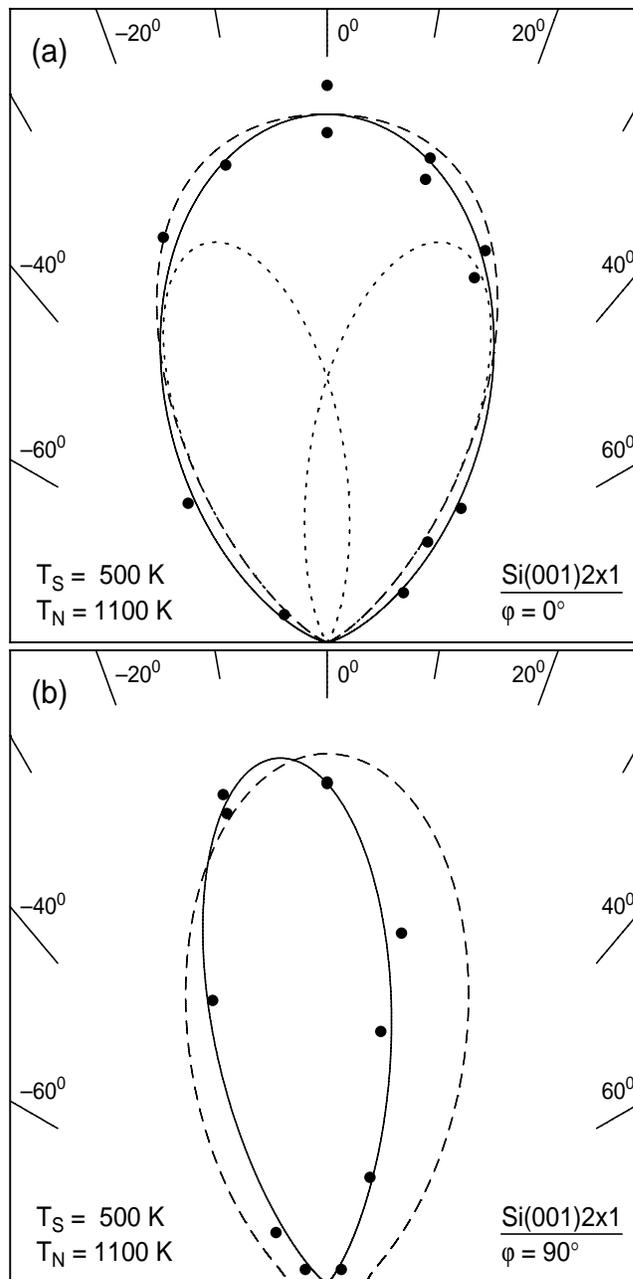


Abbildung 4.27: Polarauftragungen der relativen Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  auf den Terrassen als Funktion des Polarwinkels  $\vartheta$ , (a) parallel zum Dimer und (b) senkrecht zum Dimer. Wie auch in Abbildung 4.28 beziehen sich die Winkelbezeichnungen auf das Koordinatensystem aus Abbildung 4.26. (a) Die durchgezogene Linie entspricht  $\cos^{3.2}(\vartheta)$ , die gestrichelte Kurve ergibt sich aus Addition der zwei gepunkteten Verteilungen,  $\cos^{10}(\vartheta \pm 17^\circ)$ . (b) Die Verteilung kann durch  $\cos^{11.6}(\vartheta + 5.5^\circ)$  beschrieben werden. Die gestrichelten Kurven geben die Verteilung wieder, wie man sie bei Normalenergieskalierung der Daten aus Abschnitt 4.1 erwartet.

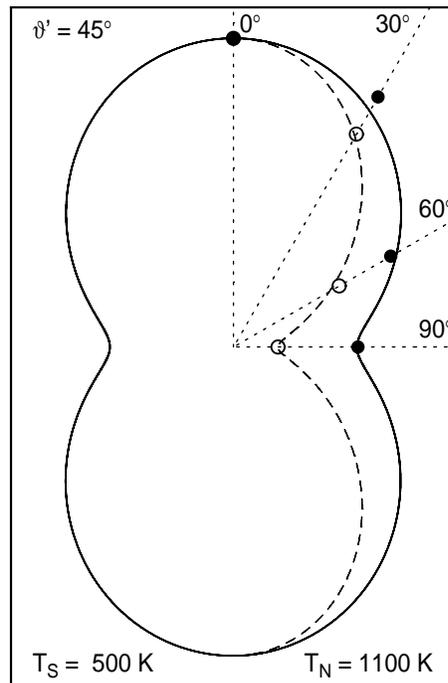


Abbildung 4.28: Azimuthale Winkelverteilung, wie man sie durch Rotation um die Normale der Terrassen bei  $\vartheta' = 45^\circ$  erhält. Die Daten sind also mit  $\vartheta = 40^\circ$  in Abbildung 4.27(b) zu vergleichen. Die offenen Kreise geben das Ergebnis einer Rotation um die optische Oberflächennormale bei  $\vartheta = 45^\circ$  wieder. Die Linien dienen der Führung des Auges.

den Dimeren deutlich schärfer und weicht leicht von einer reinen Vorwärtsverteilung ab. Letzteres ist aufgrund der Geometrie der Oberfläche (vergleiche Abbildung 4.26) leicht verständlich. Die Terrassen sind gegenüber der optischen Oberfläche um  $5.5^\circ$  verkippt, dies entspricht aber gerade der Verkipfung der gemessenen Verteilung. Bei Anwendung der üblichen Kosinusfunktionen [130] lässt sie sich durch  $\cos^{11 \text{ bis } 12}(\vartheta + 5.5^\circ)$  beschreiben, die breitere Verteilung wird gut durch  $\cos^3 \text{ bis } 4(\vartheta)$  angenähert. Diese starke Anisotropie wird auch in der azimuthalen Winkelverteilung, wie sie für  $\vartheta' = 45^\circ$  gemessen wurde und in Abbildung 4.28 dargestellt ist, deutlich. Dabei ist zu beachten, dass durch Drehung der Probe allein um die z-Achse aufgrund der Verkipfung der Terrassen sowohl der Azimuthal- wie auch der Polarwinkel geändert wird. Durch gleichzeitige Drehung der Probe um die y-Achse kann der Polarwinkel konstant gehalten werden.

Zum Vergleich wurden auch Winkelverteilungen auf den nominal glatten Zweidomänenoberflächen gemessen. Es entfällt die Komplikation durch Diffusion von Wasserstoff von den Stufen auf die Terrassen, somit sind höhere Oberflächentemperaturen zugänglich. Die resultierenden größeren Haftkoeffizienten machen auch Untersuchungen bei kleineren Strahlenergien möglich. Repräsentativ ist in Abbildung 4.29 eine der Verteilungen dargestellt. Diese sind im Wesentlichen proportional zu  $\cos^7(\vartheta)$  und lassen sich gut durch Überlagerung der Verteilungen auf den Eindomänenoberflächen bei  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$  beschreiben. Sie zeigen im unter-

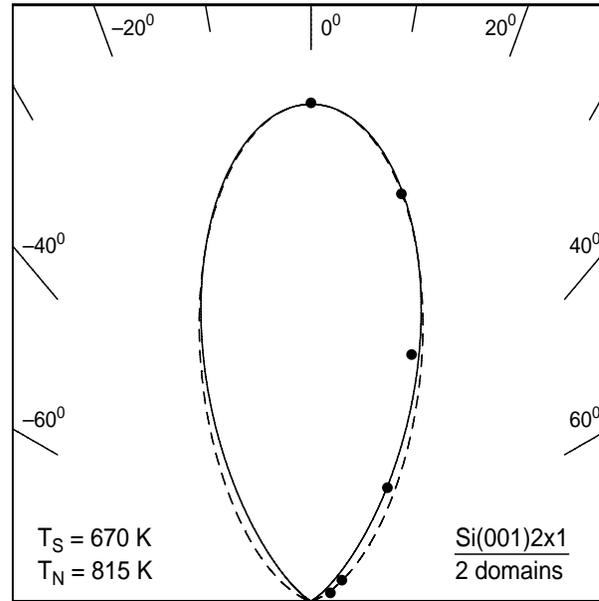


Abbildung 4.29: Polarplot der relativen Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  auf einer Zweidomänenoberfläche ohne Fehlschnitt. Die Verteilung wird durch  $\cos^7(\vartheta)$  beschrieben (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Kurve entspricht der Überlagerung der zwei Verteilungen parallel und senkrecht zum Dimer.

suchten Parameterraum  $600 \text{ K} \leq T_s \leq 670 \text{ K}$  und  $500 \text{ K} \leq T_N \leq 1100 \text{ K}$  keine signifikante Abhängigkeit von Düsen- oder Oberflächentemperatur. Entsprechend erwartet man auch für das Verhalten auf den Eindomänenoberflächen keine große Variation mit Oberflächentemperatur oder Strahlenergie. Erst für höhere Düsentemperaturen, bei denen das Haften der vibratorisch angeregten Moleküle entscheidend zum Haftkoeffizienten beiträgt, verbreitern sich die gemessenen Verteilungen.

### 4.4.3 Diskussion

Die über die Domänen gemittelte Verteilung  $\propto \cos^{6 \text{ bis } 7}(\vartheta)$  kann über das detaillierte Gleichgewicht mit Desorptionsdaten verglichen werden. Park und Mitarbeiter berichten eine Kosinusverteilung  $\cos^n(\vartheta)$  mit  $n$  zwischen 3.9 und 5.2 für die untersuchten Deuteriumbedeckungen zwischen  $\theta = 1$  und 0.6 [131]. Nach den Regeln des detaillierten Gleichgewichts gilt  $f_d(\vartheta) \propto \cos(\vartheta) \times f_a$  mit den Winkelverteilungen für die Desorption  $f_d$  und Adsorption  $f_a$ . Aus den Adsorptionsmessungen erwartet man also mit  $f_d \propto \cos^{7 \text{ bis } 8}(\vartheta)$  eine Verteilung, die etwas schärfer als die gemessenen Verteilungen ist. Dabei ist aber zu beachten, dass für die Adsorptionsmessungen  $\theta \rightarrow 0$  gilt. Mit der Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsdaten hin zu einer deutlich schärferen Verteilung bei kleinen Bedeckungen kann von einer guten Übereinstimmung der Daten ausgegangen werden.

Der Einfluss der Korrugation wird am besten beim Vergleich der Winkelverteilungen mit den energieabhängigen Haftkoeffizienten deutlich. Dazu wird ange-

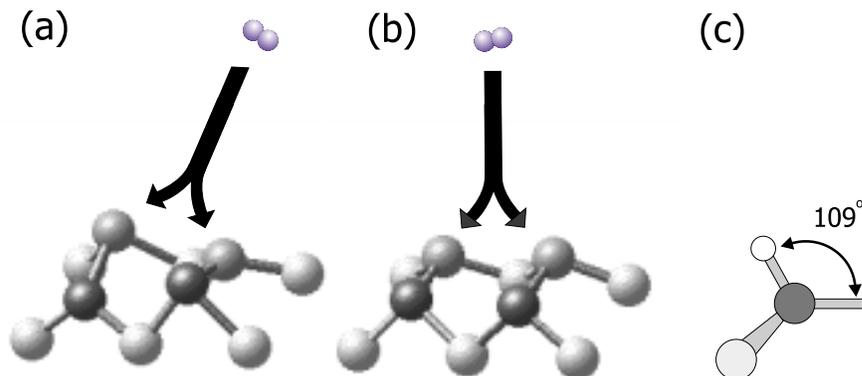


Abbildung 4.30: Kugel-Stab-Modelle einer reaktiven Untereinheit aus zwei Dimeren auf der Terrasse von Si(001) zur Veranschaulichung des Adsorptionsmechanismus. (a) Bei einem gekippten Übergangszustand erwartet man für senkrecht zur Dimerachse einfallende Wasserstoffmoleküle (d. h. in der Zeichenebene) erhöhtes Haften bei  $\vartheta \neq 0$ . (b) Situation wie in (a) für symmetrisierte Dimere. (c) Seitenansicht eines halben Dimers mit adsorbiertem Wasserstoffatom (kleiner weißer Kreis). Der Tetraederwinkel der H-Si-Bindung [25] legt eine bevorzugte Adsorption aus dieser Richtung nahe.

nommen, dass bei einem unkorrigierten Potential nur die Normalkomponente der Energie für die Adsorption entscheidend ist (Normalenergieskalierung). In Abbildung 4.27(b) ist für die gegebene Oberflächentemperatur eine über

$$s_0(\vartheta, E_c = \text{const.}) = s_0(\vartheta = 0, E = E_c \cdot \cos^2(\vartheta)) \quad (4.14)$$

umgerechnete, d. h. normalenergieskalierte S-Kurve aus Abschnitt 4.1 eingezeichnet. Die gemessene Verteilung ist dabei deutlich schmaler, lässt sich also nicht allein auf die verminderte Normalenergie bei schrägem Einfall erklären. Es liegt eine energetische Korrugation auf der Oberfläche vor.

Mikroskopisch können die Winkelverteilungen auf den Eindomänenoberflächen im Prinzip mit beiden bisher diskutierten Übergangszuständen in Einklang gebracht werden. Zwar reproduziert die Verteilung parallel zum Dimer ( $\varphi = 0^\circ$ ) nicht die starke Asymmetrie des Intradimerübergangszustandes (mit Verkipfung der Vorzugsrichtung bis zu  $60^\circ$  aus der Normalen heraus) wie sie in ab-initio-Rechnungen gefunden wurde [61, 119], dennoch lässt sich die Breite der Verteilung durch zwei gegeneinander verkippte, auf die zwei Stellungen des verkippten Dimers zurückzuführende, schärfere Verteilungen erklären. Die starke Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Strahlenergie einerseits [113] und eine mit der Direktionalität der gebrochenen Bindungen verbundene große energetische Korrugation andererseits (siehe oben) wären dabei Ursache für die Schärfe der einzelnen Verteilungen sowohl parallel als auch senkrecht zum Dimer.

In Abschnitt 4.2 wurde aber für die gegebenen Bedingungen der Interdimerreaktionspfad als Hauptreaktionskanal identifiziert. Aus den Winkelverteilungen ergibt sich somit folgendes Bild des Adsorptionsprozesses: parallel zum Dimer setzt sich die Verteilung wieder aus zwei schärferen, verkippten Verteilungen zusammen, da durch

die  $\sigma$ -Bindung der Dimere die Adsorption von den Seiten der Dimere bevorzugt ist. In Abbildung 4.30(c) ist zur Veranschaulichung eine Hälfte eines Dimers gezeigt. Sie ist sehr ähnlich den Stufenplätzen an den  $D_B$ -Stufen vizinaler Si(001)-Oberflächen, an welchen ebenfalls eine asymmetrische Verteilung gefunden wurde [96, 132]. Wie in Abbildung 4.27(a) gezeigt, ergibt sich bei Mittelung zweier um jeweils  $17^\circ$  verkippter  $\cos^{10}(\vartheta)$ -Funktionen gut die beobachtete Verteilung. Dies steht in Einklang mit dem H-Si-Si-Winkel von ca.  $109^\circ$  [25]. Deutlich schärfere Verteilungen stünden in Widerspruch zu den Messwerten.

Die schmale Verteilung senkrecht zum Dimer erlaubt Aussagen über den Interdimerübergangszustand selbst. Durch die Dimer-Dimer-Korrelation, die zu einer alternierenden Verkipfung ( $19^\circ$  pro Dimer) entlang der Dimerreihe führt, stehen die zwei an dem Adsorptionsprozess beteiligten Siliziumatome im ungestörten Zustand um ca.  $11^\circ$  aus der Horizontalen verkippt. Bei Adsorption in dieser Konfiguration erwartet man, wie in Abbildung 4.30(a) gezeigt, eine bevorzugte Adsorption unter nichtsenkrechtem Einfall. Bei Mittelung über die zwei möglichen Konfigurationen erhielte man wieder eine breite Verteilung. Zur Reproduktion der scharfen, nach vorne gerichteten Verteilung eignet sich deshalb ein symmetrischer Übergangszustand (Abbildung 4.30(b)) oder zumindest ein nur leicht verkippter Übergangszustand besser. Auch mit zwei nur wenig verkippten, noch schärferen Adsorptionsverteilungen, so z. B.  $\cos^{17}(\vartheta \pm 9^\circ)$ , können die Messwerte wiedergegeben werden. So ist auch der in Kapitel 6 besprochene, hochreaktive H4-Adsorptionskanal gegenüber zwei vordisorbierten Wassertstoffatomen mit großer Wahrscheinlichkeit deutlich symmetrischer (DFT-Rechnungen:  $< 6^\circ$  [121]) als die nackten Siliziumatome. Ebenso findet Pehlke [121] für den energieminierten Interdimerübergangszustand nur noch eine Verkipfung der beteiligten Dimere von  $13^\circ$  bzw.  $-15^\circ$ , was einer Verkipfung der reagierenden Atome um  $8^\circ$  aus der Horizontalen entspricht. Im Bild des phononenassistierten Haftens schafft also eine Veränderung der Geometrie hin zu einer mehr symmetrischen Anordnung, unter Aufwendung von mehr Gitterenergie, auch über die in den Rechnungen gefundene Stellung hinaus, Adsorptionspfade geringerer Barriere bzw. barrierelose Reaktionskanäle (vergleiche auch Abschnitt 4.2 und 6.4.3). Die daraus folgenden experimentellen Konsequenzen sind nicht nur die Adsorption niederenergetischer Moleküle sondern auch die in diesem Abschnitt gezeigte scharfe Winkelverteilung senkrecht zum Dimer.

#### 4.4.4 Ausblick

Winkelaufgelöste Adsorptions- und Desorptionsmessungen auf Metallen haben schon wichtige Beiträge zum Verständnis des Einflusses der Oberflächenkorrugation [133] und -temperatur [110], der kinetischen Energie (Normalenergieskalierung [134], Wechselspiel precursor – direkter Adsorptionspfad [135]) sowie der inneren Freiheitsgrade [123] auf die Reaktionsdynamik geliefert. Die hier vorgestellten Ergebnisse unterscheiden sich aber insofern, als eine richtungsabhängige Reaktivität gefunden wurde, die eine direkte Folge der elektronischen und geometrischen Struktur der reaktiven Subeinheit auf der Oberfläche ist. Dies erlaubt nicht nur die oben ausgeführten Rückschlüsse auf den Mechanismus selbst, sondern schafft gleichzeitig die Möglich-

keit zur gezielten Kontrolle der Reaktion (engl. stereodynamic control) [136]. So werden bei flachem Einfall des Molekularstrahls bevorzugt die Dimere auf einer Seite der Dimerreihen besetzt werden (Verhältnisse größer 10:1 sind gut möglich). Ohne viel Phantasie lässt sich ähnliches auch bei geordnet auf den Oberflächen adsorbierten Molekülen vorstellen. Zur Illustration sei Benzol genannt. Es adsorbiert auf Si(001) entweder auf einem Dimer oder zwischen zwei Dimern, aber immer mit zwei C-C-Bindungen parallel zur Dimerbindung [137–139]. Andererseits ist wohl bekannt, dass Substitutionsreaktionen an vorselektiertem Benzol vom ersten Substituenten „dirigiert“ werden, so läuft die Nitrierung eines Chlorobenzols vorwiegend am Kohlenstoff Nr. 4 ab (vergleiche z. B. Referenz [140]). Unter Ausnutzung stereochemischer Eigenschaften, wie sie in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, sollte es möglich sein, auch die anderen Plätze dominant zu substituieren und über weitere Anlagerungen neue Verbindungen zu erzeugen. Der Nachweis kann bedingt über massenspektrometrische Methoden erfolgen, alternativ bietet sich die Kombination von Molekularstrahl und STM in einer Kammer an.

## 4.5 Zusammenfassung

Der mikroskopische Mechanismus der Wasserstoffdissoziation auf glattem, sauberem Si(001) stellt sich wie folgt dar: Das Wasserstoffmolekül dissoziiert über zwei Siliziumatomen an zwei benachbarten Dimeren, also über den so genannten Interdimerreaktionspfad. Zur Überwindung der damit verbundenen Adsorptionsbarriere von 0.6 – 1.0 eV kann die kinetische Energie des Wasserstoffs verwendet werden, es können aber auch deutlich langsamere Moleküle adsorbieren. So reduzieren Molekülschwingungen, als Vorstufe der Dissoziation, die im Mittel zur Adsorption benötigte kinetische Energie deutlich. Für langsame Moleküle im vibratorischen Grundzustand sind für die Adsorption thermisch durch Gitterverzerrung erzeugte Konfigurationen verantwortlich, die sich durch eine kleinere Barriere auszeichnen. Der damit verbundene Übergangszustand ist näher einer symmetrischen Dimerkonfiguration. Energetisch ist diese Konfiguration ungünstig, es ist also ein beträchtlicher Anteil an Energie im Substrat gespeichert. Dies erklärt die experimentellen Befunde bezüglich der Dynamik in Ad- und Desorption: Desorbierende Wasserstoffmoleküle starten von eben jener verzerrten Siliziumoberfläche, d. h. bei genügend schneller Entkopplung des Systems Wasserstoffmolekül/Siliziumatome verbleibt die Energie im Substrat und ähnlich wie sogar thermische Wasserstoffmoleküle bei geeigneter Konfiguration adsorbieren können, ist die Translationsenergie der desorbierenden Moleküle deutlich kleiner als die mittlere Adsorptionsbarriere (detailliertes Gleichgewicht). Zu höheren Oberflächentemperaturen sind mehr Oberflächenphononen angeregt. Es stehen also mehr Pfade mit niedriger Barriere zur Verfügung, was die Haftfunktionen bei höheren Oberflächentemperaturen verbreitert und den Haftkoeffizienten für niederenergetische Wasserstoffmoleküle mit steigender Oberflächentemperatur stark ansteigen lässt (phononenassistiertes Haften). Durch den bezüglich der Si-Si-Achse symmetrischen oder nur schwach asymmetrischen Übergangszustand ad- und desorbieren die Moleküle in einer scharfen Winkelverteilung, die senkrecht zum Dimer in Richtung der Obeflächennormale ausgerichtet ist.

Der Frage nach dem physikalischen Prinzip, das der Erniedrigung der Adsorptionsbarriere durch die Gitterverzerrung zugrunde liegt, soll in den nächsten beiden Kapiteln nachgegangen werden. Der Vergleich mit der Situation auf Silizium(111) und der entscheidenden Rolle des teilgefüllten Adatoms lässt aber eine starke Verknüpfung von geometrischer und elektronischer Struktur sowie deren Einfluss auf die Reaktionsdynamik erahnen.

# Kapitel 5

## Wasserstoff auf gestuften Si(001)-Oberflächen

Molekularstrahlexperimente zur Dynamik der Adsorption von Wasserstoff an dopelatomaren  $D_B$ -Stufen vizinaler Silizium-(001)-Oberflächen werden vorgestellt. Die Stufenplätze dienen dabei als wohlkontrollierbare Repräsentanten der sonst in Art und Zahl sehr vielfältigen Defektarten, die über statische Gitterverzerrung lokale elektronische Störungen induzieren. Mit Hilfe von STM-Untersuchungen wird die mikroskopische Natur des Prozesses beleuchtet und Details des Reaktionsverhaltens bei höheren Bedeckungen untersucht. Die bei erhöhten Oberflächentemperaturen eintretende Diffusion von den gesättigten Stufen auf die Terrassen wird ebenso wie die Adsorption an einfach hohen Stufen kurz besprochen. Am Ende des Kapitels sollen die Ergebnisse in Verbindung mit DFT-Rechnungen diskutiert werden.

### 5.1 Motivation/Einleitung

Die Präparation perfekter Einkristallobersflächen ist aus thermodynamischen Überlegungen heraus bei endlichen Temperaturen nicht möglich. Hinzu kommen praktische Gründe wie makroskopische Verspannungen und endliche Experimentierzeiten, die das Auftreten von Defekten zumindest in kleinen Konzentrationen auf fast allen Oberflächen bedingen. Umso wichtiger ist das Verständnis der Rolle dieser Defekte bei der Untersuchung von Gas-Oberflächen-Reaktionen.

Die technologische Bedeutung des Studiums gestufter Oberflächen resultiert dabei aus der teilweise stark veränderten Reaktivität der Stufenatome im Vergleich zu den Atomen auf ungestuften Oberflächen. So basieren die in der Katalyse vielfach eingesetzten Metalloberflächen oftmals auf der erhöhten Reaktivität niedrigkoordinierter Oberflächenatome, wie sie auch an Stufenkanten anzutreffen sind [141,142]. Stufen auf Halbleiteroberflächen spielen vor allem bei Wachstumsprozessen eine große Rolle, beispielsweise werden über den so genannten Fließstufen-Wachstumsmodus sehr glatte Eindomänenoberflächen gewachsen [143]. Für Silizium wurde gezeigt, dass das Wachsen von Einkristallen mittels Gas-Molekularstrahl-Epitaxie entscheidend von der Reaktivität des Wasserstoffs an den Stufen abhängt,

da dieser die Stufenplätze sehr effektiv passiviert [144, 145].

Aber auch von einem grundlagenorientierten Standpunkt aus erscheint die Untersuchung von gestuften Siliziumoberflächen als durchaus lohnend. Während in Kapitel 4 der Einfluss thermischer Gitterverzerrungen auf die Reaktivität besprochen wurde, liegen an den Stufenplätzen statisch verzerrte Konfigurationen vor. Die Untersuchung dieser und ihrer Auswirkungen auf die Reaktionsdynamik lässt auch ein besseres Verständnis der Reaktionsdynamik auf der glatten Oberfläche erwarten. So findet Raschke mittels SHG-Messungen auf in Richtung [110] fehlgeschnittenen Si(001)-Proben eine stark erhöhte Reaktivität [68, 69]. Das auf den Metalloberflächen gültige Argument der reduzierten Koordinationszahl und der damit verbundenen höheren Reaktivität der Stufenatome ist auf diese Siliziumstufen aber nicht anwendbar. Bei den verwendeten Fehlschnitten  $> 2^\circ$  treten hauptsächlich  $D_B$ -Stufen auf, bei welchen das Stufenatom zur Energieminimierung an die obere Terrasse rückgebunden und somit dreifach koordiniert ist (vgl. auch Abschnitt 2.1.2). Dennoch ist die erhöhte Reaktivität mit der Zahl der Stufenatome auf der Oberfläche korrelierbar. Sie zeigt nur eine kleine Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, die Aktivierungsenergie beträgt 0.1 eV. Unterstützt wird die aus den Experimenten abgeleitete Annahme der Adsorption an den Stufenatomen durch DFT-Rechnungen, die barrierefreie Reaktionspfade für die Stufenatome ebendieser  $D_B$ -Stufen finden [68]. Es wäre aber auch eine erhöhte Reaktivität an z. B. dem ersten Stufenatom der oberen Terrasse denkbar, das ebenfalls eine stark verzerrte Konfiguration aufweist.

In den im Folgenden beschriebenen Experimenten soll deshalb zuerst der Reaktionspfad mittels STM-Aufnahmen untersucht werden. Die Klärung der Frage nach der reaktiven Einheit an den Stufen steht dabei im Vordergrund. So ergeben sich selbst für die Dissoziation über den Stufenatomen zwei Möglichkeiten, da durch die Stufenkonfiguration zwei verschiedene Paarbildungen der Si-Atome denkbar sind. Ausgehend von dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Reaktionsverhalten auf den glatten Oberflächen ist aber vor allem auch die Dynamik an den verzerrten Stufenkonfigurationen interessant. Sie wird in getrennten Molekularstrahlexperimenten untersucht. Darüberhinaus eröffnen die hohen Haftkoeffizienten, wie sie von Raschke mit thermischem Gas an diesen Stufenplätzen bestimmt wurden [69], einen deutlich vereinfachten experimentellen Zugang zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses. Durch die nochmals reduzierte Dimensionalität werden auch kompliziertere Details der Reaktion wie Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen sehr übersichtlich in der Beobachtung und der Beschreibung. Insgesamt bietet sich somit die Möglichkeit, dieses Untersystem der Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium sehr detailliert zu untersuchen. Dazu gehört u. a. der Einfluss feiner geometrischer Unterschiede der Adsorptionsplätze auf die Reaktivität bei kleinen Bedeckungen, bedeckungsabhängige Effekte sowie das Sättigungsverhalten.

Mit rastertunnelmikroskopischen Methoden ist darüberhinaus der Unterschied der Reaktivität an verschiedenen, mit optischen Methoden schwer unterscheidbaren Stufenkonfigurationen gut detektierbar. Dies ermöglicht eine Verallgemeinerung des dem Reaktionsunterschied zwischen Terrassen- und Stufenplätzen zugrundeliegenden Prinzips.

## 5.2 Adsorptionsplätze

### 5.2.1 Struktur der sauberen Oberfläche

Zur Untersuchung der Adsorptionsplätze auf den gestuften Oberflächen wurden Rastertunnelmikroskopieaufnahmen von Si(001)  $5.5^\circ \rightarrow [110]$  gemacht. Die in Abbildung 5.1 gezeigte Oberflächentopographie gibt besetzte Zustände der sauberen Oberfläche wieder. Deutlich erkennbar sind auf den Terrassen die Dimerreihen der  $2 \times 1$ -Rekonstruktion, die sich jeweils ohne Domänenwechsel um eine halbe Oberflächengitterkonstante versetzt auf der nächsten Terrasse fortsetzen. Aufgrund der Eigenschaften des Diamantgitters kann man hieraus sofort auf doppelatomare Stufen schließen, was durch die Stufenhöhe von ca.  $2.8 \text{ \AA}$  bestätigt wird. Die rückgebundenen Stufenatome sind als helle Flecken zwischen den Terrassen erkennbar, sie liegen bei Raumtemperatur im Gegensatz zu den Dimeren auf den glatten Oberflächen [12, 15–17] in einer eingefrorenen Verkippung vor [21, 23], die sich über die Stufe hinaus auf der oberen Terrasse fortsetzt. Das Verhältnis von Stufen- zu Terrassenatomen und damit auch das Verhältnis der Zahl der dangling bonds an Stufe und Terrasse lässt sich anhand einfacher geometrischer Überlegungen nach

$$\frac{N_{\text{db,terr}}}{N_{\text{db,stp}}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{2}}{\tan \alpha} - 3 \right) \quad (5.1)$$

bei einem Fehlschnitt  $\alpha = 5.5^\circ$  zu 6:1 berechnen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Durch die Dimerreihen auf den Terrassen lassen sich die Stufenatome zu zwei unterschiedlichen Arten von Paaren zusammenfassen, entweder aus den Stufenatomen in direkter Verlängerung der Dimerreihe auf der oberen Terrasse (Paar 1) oder zwischen zwei Dimerreihen (Paar 2). Die beiden Möglichkeiten sind im Kugel-Stab-Modell der  $D_B$ -Stufe im oberen Eck der Abbildung 5.1 gekennzeichnet.

Neben den  $D_B$ -Stufen wurden weitere Stufentypen auf der Oberfläche identifiziert, wobei hauptsächlich die kürzest mögliche Kombination von einfach-atomaren, rückgebundenen  $S_B$ - und einfach-atomaren  $S_A$ -Stufen auffällt. Sie bildet sich vor allem an Kinken aus, um die energetisch ungünstige  $D_A$ -Stufe zu vermeiden [20, 21].

### 5.2.2 Geringe Bedeckung

#### Adsorption bei Raumtemperatur

Bietet man den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Oberflächen molekularen Wasserstoff an, so erhält man das in Abbildung 5.2(a) wiedergegebene Bild. Die unter gleichen Bedingungen wie in Abbildung 5.1 aufgenommene Oberfläche wurde dazu bei Raumtemperatur  $230 \text{ L H}_2$  ausgesetzt. Deutlich zu erkennen ist die Auslöschung einiger der den Stufenatomen zuzuordnenden hellen Flecken.

Zusätzliche Information ergibt sich aus den STM-Bildern bei positiver Probenspannung (unbesetzte Zustände). Hier zeichnen sich die Stufenatome wie auch das letzte Dimer auf der oberen Terrasse durch eine deutlich größere Helligkeit gegenüber

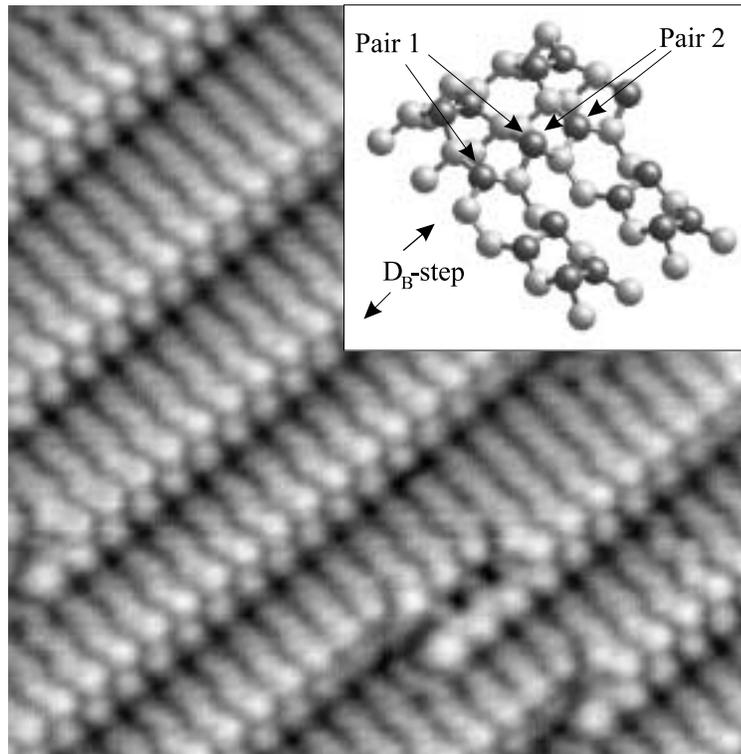


Abbildung 5.1: Topographie besetzter Zustände der Si(001)-5.5° → [110]-Oberfläche bei einer Probenspannung von  $U_{\text{gap}} = -2.2$  V und einem Tunnelstrom von  $I_{\text{tun}} = 0.7$  nA. Die Dimerreihen verlaufen senkrecht zu den Stufenkanten, die runden Flecken zwischen den Dimerreihen sind den alternierend höher und tiefer liegenden Stufenatomen der D<sub>B</sub>-Stufe zuzuordnen, jeweils ein Fleck für ein Paar von Stufenatomen. Diese sind in dem Kugel-Stab-Modell in der oberen rechten Ecke des Bildes gekennzeichnet. Sie sind, ebenso wie die Terrassenatome mit einem dangling bond, dunkler dargestellt. Die zwei unterschiedlichen Möglichkeiten der paarweisen Anordnung sind angedeutet.

den anderen Terrassendimeren aus (Abbildung 5.2(b)). Durch die starke Verspannung sowohl der Stufenatome als auch der Atome an den Terrassenkanten liegen diese wahrscheinlich in einer eher  $sp^2$ -artigen Geometrie vor. Damit hat das dangling bond mehr  $p$ -Charakter, d. h. liegt energetisch etwas höher. Es erscheint somit im STM-Bild bei den gegebenen Tunnelbedingungen heller (wie auch in Referenz [146] beobachtet), da die Zustände des antibindenden  $\pi^*$ -Orbital auf der sauberen Oberfläche bei nur +0.35 eV zu finden sind, also deutlich unter der Tunnelspannung  $U_{\text{tun}} = +0.8$  V (vergleiche die Tunnelspektren in Referenz [147]). Wasserstoffadsorption löscht auch in der Topographie unbesetzter Zustände die den Paaren von Stufenatomen zuzuordnenden hellen Flecken weitgehend aus, durch die einhergehende Ladungsumverteilung wird auch die Intensität der angrenzenden Terrassenatome abgeschwächt. Für Abbildung 5.4 wurde der Oberfläche atomarer Wasserstoff angeboten. Die Besetzung nur eines Stufenatoms mit einem Wasserstoffatom schwächt im STM-Bild nur den einem Atom entsprechenden Platz ab. Die dunklen Plätze

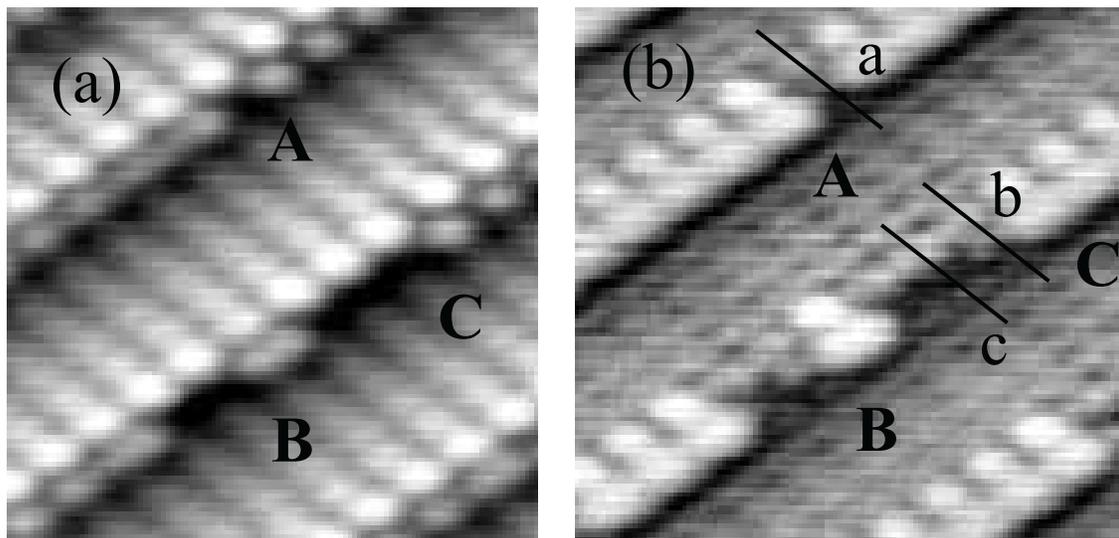


Abbildung 5.2: (a) Topographie besetzter Zustände nach 230 L  $\text{H}_2$  ( $U_{\text{gap}} = -2.2$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.7$  nA). Einer (A), zwei (B) und drei (C) der hellen Flecken an den Stufenkanten sind ausgelöscht, die benachbarten hellen Flecken erscheinen teilweise verlängert. (b) Topographie unbesetzter Zustände ( $U_{\text{gap}} = +0.8$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.5$  nA) des gleichen Bildausschnittes wie in (a). Dabei kennzeichnen die hellen Ovale jeweils den letzten Terrassendimer sowie ein Paar von Stufenatomen. Bei Wasserstoffadsorption werden die hellen Flecken an den Stufenkanten ausgelöscht, die Helligkeit des letzten Terrassendimers ist ebenfalls reduziert. Auf der rechten Seite von B und C erscheinen die abgesättigten Stufenplätze heller als auf der linken Seite, ein quantitativer Vergleich ist durch Aufnahme der Linienprofile (a), (b) und (c), die in Abbildung 5.3 wiedergegeben sind, möglich.

in Abbildung 5.2(a) und (b) können deshalb der dissoziativen Adsorption von einem, zwei und drei Wasserstoffmolekülen an identischen Reaktionsplätzen, nämlich den Stufenpaaren in direkter Verlängerung der Dimerreihe auf der oberen Terrasse (Paar 1), zugeordnet werden.

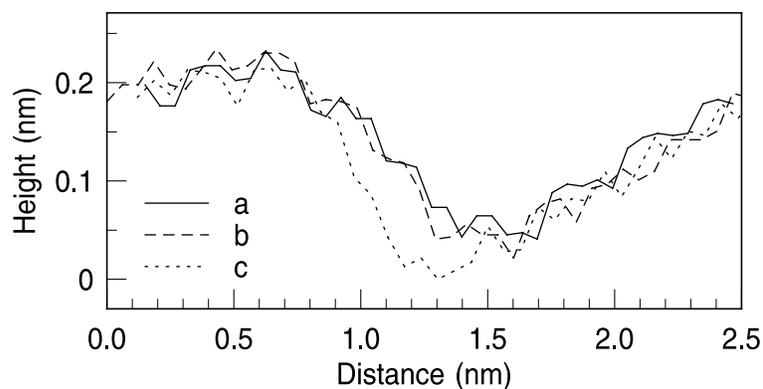


Abbildung 5.3: Linienprofile entlang der Linien (a), (b) und (c) in Abbildung 5.2(b).

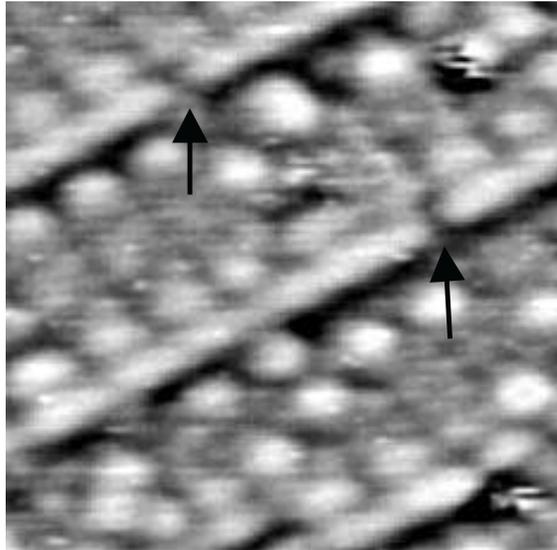


Abbildung 5.4: Topographie unbesetzter Zustände ( $U_{\text{gap}} = +0.8$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.5$  nA) nach Adsorption von ca. 0.1 ML atomaren Wasserstoffs. An den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen ist ein Wasserstoffatom an einem Stufenatom adsorbiert, die benachbarten Stufenatome bleiben bei den verwendeten Tunnelbedingungen davon unbeeinflusst. Auf den Terrassen machen sich die adsorbierten Wasserstoffatome durch die auf demselben Dimer gegenüberliegenden, deutlich helleren dangling bonds bemerkbar.

In dem in Abbildung 5.2(b) gezeigten STM-Bild erscheinen die rechten Adsorptionsplätze bei nebeneinanderliegenden Paaren gesättigter Stufenatome heller als die auf der linken Seite anschließenden. Aus den in Abbildung 5.3 gezeigten Linienprofilen lässt sich leicht entnehmen, dass nicht das gesättigte Paar am rechten Rand heller, sondern die übrigen, und damit auch das am linken Rand, dunkler als bei der Dissoziation von nur einem Wasserstoffmolekül (Linienprofil (a)) erscheinen. Dieses Verhalten muss in Zusammenhang mit der Asymmetrie der Adsorptionsplätze gesehen werden. Die Vorzugskippstellung der eingefrorenen Verkippung der Stufenatome (vgl. Abbildung 5.1) wirkt trotz der Reduzierung zu abgesättigten Stufenatomen hin (siehe Abschnitt 5.4) noch auf die Si-H-Gruppen. Die direkt neben einem heller erscheinenden Stufenatom am rechten Rand einer Reihe abgesättigter Si-Atome sitzenden Stufen-Si-H-Gruppen erscheinen somit ebenfalls hervorgehoben.

### Adsorption bei 500 K

Erhöht man die Oberflächentemperatur bei der Adsorption auf  $T_s = 500$  K, so erhöht sich die Gesamtreaktivität um einen Faktor 6 in guter Übereinstimmung mit den SHG-Messungen [68, 69]. Darüber hinaus ist in dem STM-Bild in Abbildung 5.5 ein weiterer Reaktionspfad deutlich erkennbar. Zusätzlich zur dominanten Dissoziation des Wasserstoffmoleküls über 2 Stufenatomen des Typs Paar 1 kommt es jetzt auch zur Adsorption an Atompaaren zwischen den Reihen auf der oberen Terrasse (Typ 2). Aus dem Verhältnis zwischen den zwei auftretenden Re-

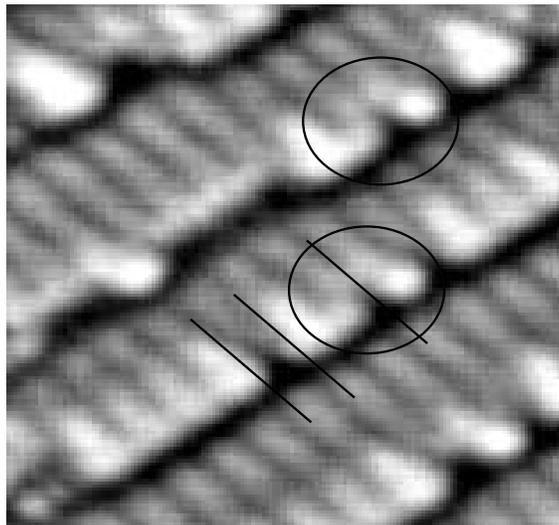


Abbildung 5.5: Adsorption molekularen Wasserstoffs bei einer Oberflächentemperatur von  $T_s = 500$  K nach einem  $H_2$ -Angebot von 90 L (Tunnelbedingungen wie in Abbildung 5.4). Neben dem bei Raumtemperatur vorherrschenden Reaktionspfad ist mit geringerer Wahrscheinlichkeit ein zweiter Reaktionskanal an den Stufenatomen zwischen den Dimerreihen auf der oberen Terrasse beobachtbar (Kreise).

aktionspfaden lässt sich der Haftkoeffizient für den zweiten Pfad bei 500 K zu  $s_{0, 2nd\ path} = (0.07 \pm 0.03) \times s_{0, 1st\ path}$  bestimmen.

### 5.2.3 Einfluss höherer Bedeckung auf das Adsorptionsverhalten

In Abbildung 5.6 ist das Adsorptionsverhalten zu höheren Bedeckungen durch aufeinanderfolgende STM-Aufnahmen eines gleichbleibenden Oberflächenausschnittes während des Dosiervorganges bei Raumtemperatur wiedergegeben.

Deutlich erkennbar ist die Ausbildung von Wasserstoffketten entlang der Stufenkanten, die mit einem rein statistischen Adsorptionsprozess nicht erklärt werden kann. Dies lässt einen höheren Haftkoeffizienten an jenen Stufenatomen vermuten, die schon abgesättigten dangling bonds benachbart sind. Zur quantitativen Beschreibung wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die im Anhang A näher erläutert sind. Die Modellierung des Adsorptionsvorganges mit einem einfachen Langmuir-Adsorptionsverhalten, bei welchem aber zwei verschiedene Haftkoeffizienten wirksam sind, konnte eine gemessene Verteilung bei mittlerem Bedeckungsgrad ( $\theta_{stp} = 0.4$ , ausgeählter Bereich  $900\text{ nm}^2$ ) mit  $s_0^2 = 3 \times s_0^1$  gut reproduzieren. Dabei ist  $s_0^2$  der Haftkoeffizient für die Stufenplätze mit einem oder zwei schon gesättigten Nachbarn und  $s_0^1$  der Haftkoeffizient für Plätze ohne adsorbierten Wasserstoff in direkter Nachbarschaft. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.7 auch die Verteilung der Kettenlängen bei rein statistischem Adsorptionsverhalten wiedergegeben, die gegenüber der gemessenen Verteilung deutlich zu kürzeren Kettenlängen

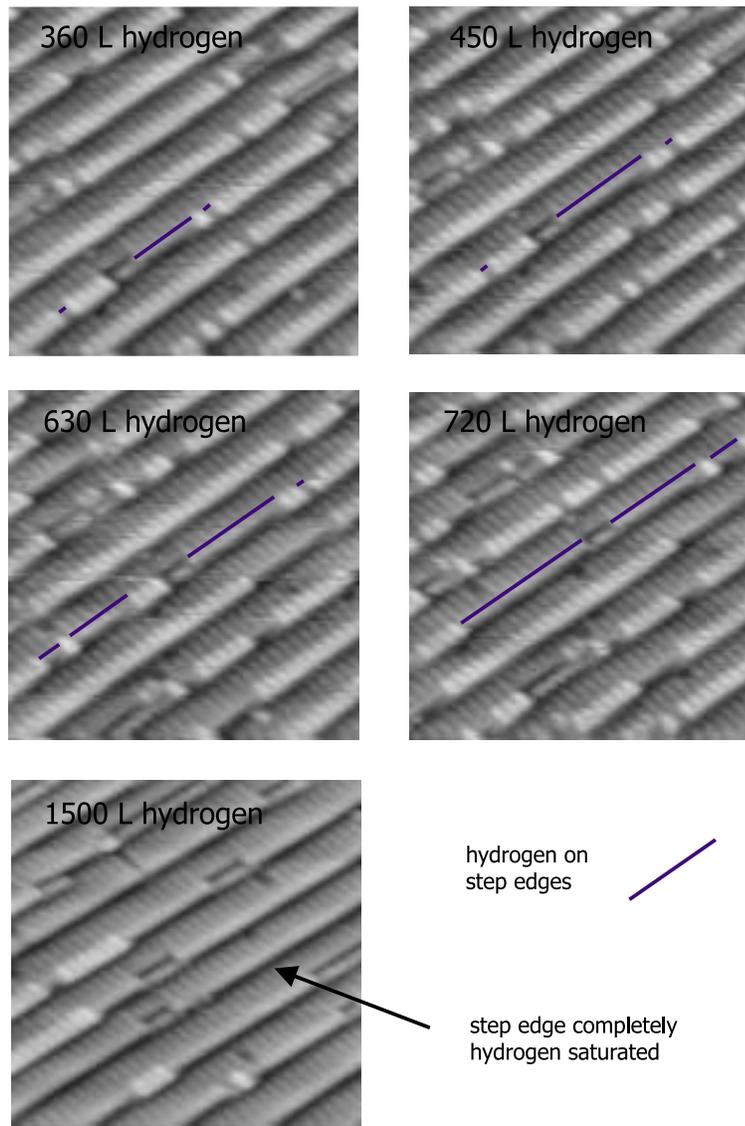


Abbildung 5.6: Eine Reihe von aufeinanderfolgenden STM-Aufnahmen ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) bei positiver Probenspannung ( $U_{\text{gap}} = +0.8 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tun}} = 0.5 \text{ nA}$ ) und einem Wasserstoffhintergrunddruck von  $p_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ . Die sich ausbildenden Wasserstoffketten sind entlang einer Stufenkante markiert, man beachte die leichte Drift. Das letzte Bild der Serie zeigt einen verschobenen Ausschnitt bei gleichen Tunnelbedingungen. Es wird deutlich, dass bei den verwendeten Wasserstoffdosen die Struktur der  $D_B$ -Stufen stabil ist, auch bei vollständiger Sättigung, wie sie an einigen der Stufenkanten erreicht ist.

hin verschoben ist. Die ebenso simulierte Abhängigkeit der Bedeckung von der angebotenen Menge Wasserstoffs stimmt ebenfalls gut mit den experimentellen Werten überein. Beide zeigen einen zu höheren Bedeckungen erweiterten linearen Bereich der Adsorptionskurve, der auf das Wechselspiel aus verminderter Zahl an reaktiven Plätzen („site blocking“) und dem steigenden durchschnittlichen Haftkoeffizienten pro Platz zurückzuführen ist. Der aus der Anfangssteigung bestimmte Haftkoeffizi-

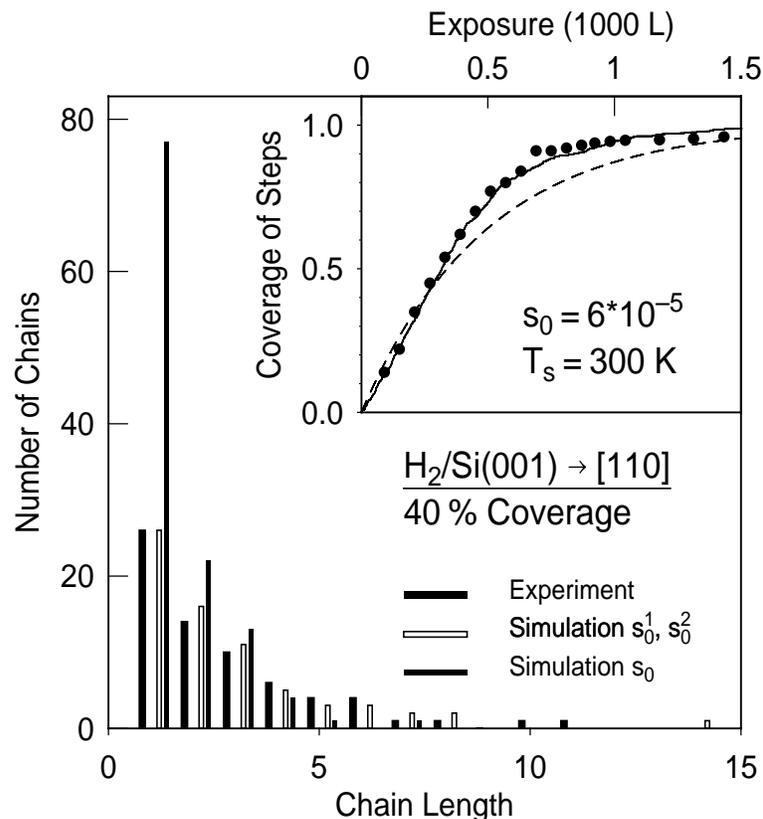


Abbildung 5.7: Verteilung der Wasserstoffkettenlängen in einem  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  großen Bildausschnitt (schwarze Balken) im Vergleich zu den Ergebnissen einer Monte-Carlo-Simulation: (i)  $s_0$  gleich für alle Adsorptionsplätze (graue Balken), (ii) dreimal größere Haftwahrscheinlichkeit  $s_0^2$  an Plätzen neben schon wasserstoffgesättigten dangling bonds (offene Balken). Kleines Teilbild: Adsorptionskurve bei 300 K Oberflächentemperatur (Punkte). Die gestrichelte Linie ergibt sich für Langmuir-Adsorptionsverhalten für nur einen Haftkoeffizienten  $s_0$ , die durchgezogene Linie folgt aus der gleichen Simulation wie für die Ergebnisse im Hauptbild ( $s_0^2 = 3s_0^1$ ).

ent berechnet sich bezogen auf die gesamte Oberfläche zu  $s_0 = 6 \times 10^{-5}$ , wiederum in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Raschke [68,69].

Bei hohen Wasserstoffdosen ist bei Raumtemperatur eine vollständige Sättigung der Stufenplätze möglich, da ein Reaktionspfad dominant ist (Abbildung 5.6). Zu höheren Oberflächentemperaturen hin erwartet man aber eine Abnahme der Sättigungsbedeckung durch das zusätzliche Auftreten des zweiten Reaktionskanals. Zwischen benachbarten Wasserstoffatomen an den Stufenatomen, von denen die einen durch Dissoziation über dem ersten und die anderen durch Dissoziation über dem zweiten Reaktionsplatz adsorbiert wurden, sind nämlich  $2n+1$  ( $n \in \mathbb{N}_0$ ) Stufenatome unabgesättigt, so dass am Schluss immer einzelne dangling bonds frei bleiben werden, da für die Wasserstoffadsorption ein weiteres unabgesättigtes Siliziumatom in direkter Nachbarschaft nötig ist. Aus dem Verhältnis der Haftkoeffizienten für die zwei beteiligten Reaktionskanäle lässt sich über eine einfache Abschätzung die

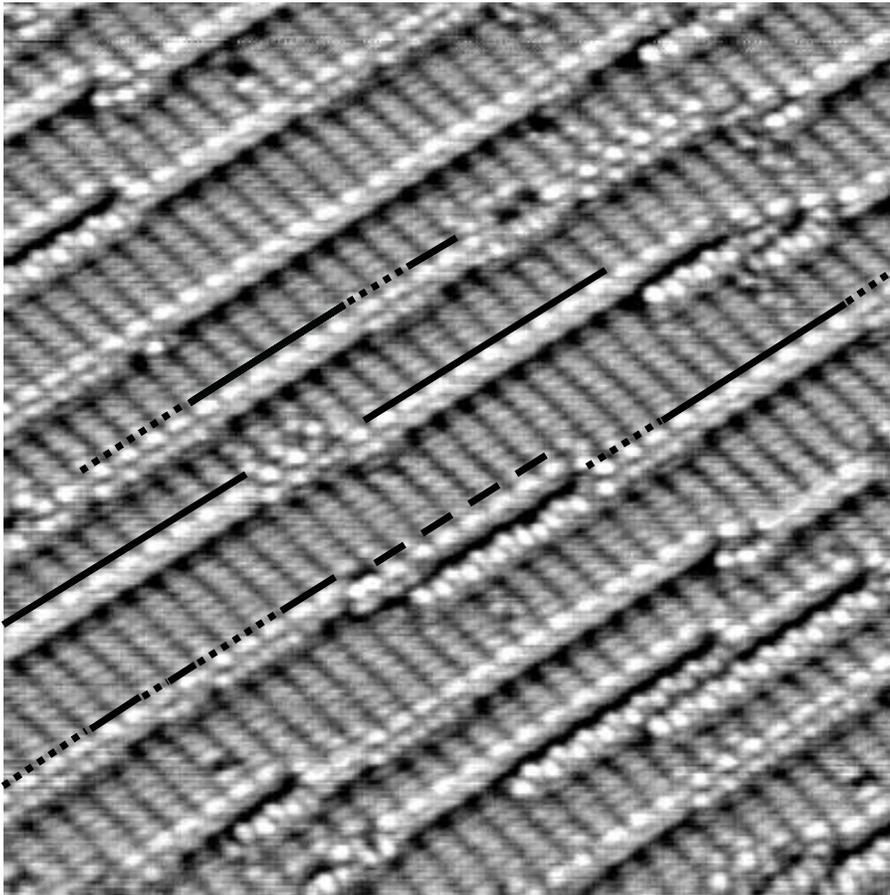


Abbildung 5.8: STM-Topographie bei negativer Probenspannung ( $U_{\text{gap}} = -2.1 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tun}} = 0.7 \text{ nA}$ ) nach Exposition an 450 L Wasserstoff bei  $T_s = 300 \text{ K}$ . 65% der  $D_B$ -Stufen sind wasserstoffgesättigt, mehrere Beispiele der Wasserstoff-(dangling-bond-)Ketten sind durch durchgezogene Balken (gepunktete Balken) gekennzeichnet. Der gestrichelt gezeichnete Balken kennzeichnet einen Stufenabschnitt mit einer  $S_B$ - $S_A$ -Stufenkombination, wobei nur die 2 äußersten Stufenatome nicht wasserstoffgesättigt sind.

Sättigungsbedeckung bei 500 K zu ungefähr 90% bestimmen.

### 5.2.4 Reaktivität einfach-hoher Stufen

Zur Verallgemeinerung der bisher besprochenen Ergebnisse sollen hier in qualitativer Weise die Reaktivität an einfach-hohen Stufen besprochen werden. Die ähnliche Struktur der rückgebundenen  $S_B$ -Stufen zu den  $D_B$ -Stufen (vgl. Abbildung 2.3) lässt ein vergleichbares Reaktionsverhalten erwarten. In Abbildung 5.8, die gleichzeitig nochmals eine schöne Demonstration des Wachstums von Wasserstoffketten an den Stufen darstellt, sind mehrere  $S_B$ - $S_A$ -Stufenabschnitte zu sehen. Dabei folgt der  $S_B$ -Stufe eine Reihe statisch verkippter Dimere entlang der Stufenkante, die die kleinstmögliche Terrasse zwischen den beiden Stufenkanten darstellt. Der Übergang zur „richtigen“ Terrasse, auf der die Dimere erneut um  $90^\circ$  verdreht sind, erfolgt

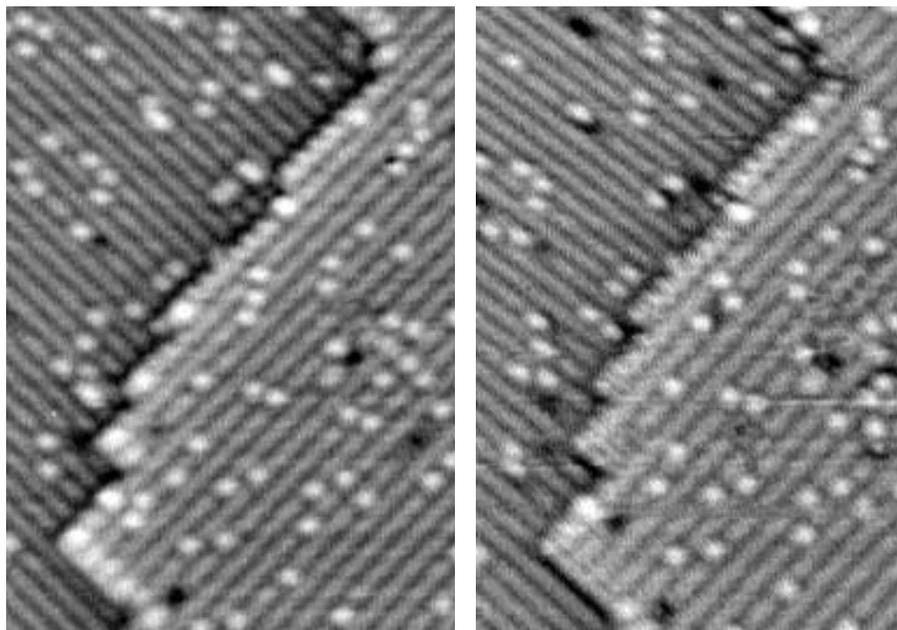


Abbildung 5.9: STM-Topographien einer mit atomarem Wasserstoff vorbedeckten Oberfläche (vgl. Abbildung 5.4 und 6.5,  $U_{\text{gap}} = +0.8$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.5$  nA) vor und nach Exposition an  $10^6$  L Wasserstoff bei  $T_s = 300$  K. Die  $S_B$ -Stufen sind ausnahmslos wasserstoffgesättigt, die statisch verkippten Dimere an den  $S_A$ -Stufen zeigen keine Veränderung.

dann über eine  $S_A$ -Stufe, die sich durch eine sehr geringe Verzerrung des Gitters auszeichnet. Dabei enden die Dimerreihen der unteren Terrassen ganz natürlich an der Stufenkante.

Die geringe Menge molekularen Wasserstoffs, die vor der Aufnahme von Abbildung 5.8 der gezeigten Oberfläche angeboten wurde, reichte aus, um die  $S_B$ -Stufen nahezu vollständig zu sättigen. Nur an einem Kink ist noch ein Paar unabgesättigter Stufenatome zu sehen. Dagegen scheinen weder die obere noch die untere Dimerreihe der  $S_A$ -Stufe mit dem angebotenen Wasserstoff reagiert zu haben. Dies wird durch die deutliche, statische Verkipfung und die Helligkeit der Atome auf der Zwischenterasse sowie die gleichbleibende Helligkeit der Dimere auf der unteren Terrasse belegt. Aus einer Sequenz von Aufnahmen mit ansteigender Wasserstoffexposition konnte der auf die Stufenatome bezogene Haftkoeffizient an den  $S_B$ -Stufen zu  $\hat{s} = 5 \times 10^{-4}$  ermittelt werden, der damit dem an den doppelt-hohen Stufen  $\hat{s} = 4 \times 10^{-4}$  sehr ähnlich ist.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktivitätsunterschieds werden Messserien bei hoher Wasserstoffexposition herangezogen. In Abbildung 5.9 ist eine einfach-hohe Stufe gezeigt, an der sich  $S_B$ - und  $S_A$ -Segmente im  $90^\circ$ -Winkel zueinander abwechseln. Auch große Dosen Wasserstoffs vermögen die  $S_A$ -Segmente nicht zu reagieren, der Haftkoeffizient liegt damit deutlich unter  $10^{-8}$ .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die  $S_A$ -Stufen mit ihrer im Vergleich zur glatten Oberfläche unverzerrten Struktur die für die Terrassendimere

typische Reaktionsträgheit zeigen, wohingegen die in der Struktur den  $D_B$ -Stufen verwandten  $S_B$ -Stufen einen vergleichbar hohen Haftkoeffizienten aufweisen. Die Untersuchungen an den doppelatomaren Stufen liefern somit tatsächlich auch auf andere statisch verzerrte (Defekt-) Gitterstrukturen verallgemeinerbare Ergebnisse bezüglich der Reaktivität sowie der dafür verantwortlichen, treibenden Kräfte.

### 5.2.5 Diffusion von Stufen- auf Terrassenplätze

Um den Einfluss der Diffusion von den Stufen- auf die Terrassenplätze in den vorangegangenen Experimenten abschätzen zu können und gleichzeitig ein mikroskopisches Bild des Vorgangs zu bekommen, wurden STM-Aufnahmen der Probe bei vollgesättigten Stufen nach verschiedenen Heizzyklen gemacht. Aus SHG-Experimenten ist ein Arrheniusverhalten der Stufenentleerung mit einer Diffusionsrate  $\nu_d = \nu_0 \exp(-\frac{E_A}{k_B T_s})$  mit  $\nu_0 = 10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  und  $E_A = 1.7 \pm 0.15 \text{ eV}$  bekannt [70], die gemessenen Raten decken dank der großen Dynamik der Messmethode 3 Größenordnungen ab. Die Auswertung stützt sich dabei auf einen ungleichen Signalbeitrag von Stufen- und Terrassenplätzen zum Gesamtsignal. Die auf einer Längenskala von mehreren Dimerabständen sicherlich richtigen Ergebnisse bedürfen aber der mikroskopischen Überprüfung bei der Frage nach exakten Adsorptionsplätzen. Aufgrund von DFT-Rechnungen [148] wird eine Diffusion auf die untere Terrasse favorisiert, auf deren ersten Dimer eine etwas größere Adsorptionsenergie ermittelt wurde als auf dem ersten Dimer auf der oberen Terrasse. Direkte experimentelle Anhaltspunkte gibt es dafür aber bisher keine.

Im Experiment wurden die Stufen bei  $T_s = 300 \text{ K}$  mit Wasserstoff gesättigt und anschließend die Proben für 300 s bei verschiedenen Temperaturen getempert. Dabei ist für Temperaturen unter 550 K keine Diffusion feststellbar. In dem in Abbildung 5.10 gezeigten Bild (300 s auf 550 K) sind erste Diffusionsschritte zu beobachten. Diffusion über die Kante auf die obere Terrasse ist durch die Kombination heller Stufenplatz/dunkler erster Dimer auf der oberen Terrasse mehrfach deutlich identifizierbar. Unklar ist dabei, ob es sich um die Diffusion eines einzelnen Wasserstoffatoms oder bevorzugt um einen konzertierten Prozess zweier Atome handelt. Für die meisten ungesättigten Stufenplätze, die nicht in dieses Schema eingeordnet werden können, fehlt ein diffusionsbedingt abgesättigter Terrassenplatz auf der unteren oder oberen Terrasse, es kommen hierfür ja nur die direkt anschließenden Dimerreihen in betracht, da eine Diffusion quer zu den Reihen energetisch deutlich ungünstiger ist [40]. Diese Plätze sind somit der unvollständigen Sättigung der Stufen zuzuschreiben und in Zahl auch jenen auf der nicht getemperten Oberfläche vergleichbar. Nur einem ungesättigten Stufenplatz kann ein gesättigter Dimer auf der unteren Terrasse zugeordnet werden, ob diese Kombination durch Diffusion entstanden ist bleibt aber aufgrund der schlechten Statistik unklar. Die Stufenentleerungsrate kann zu  $\nu_d = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden und stimmt mit der Extrapolation der Werte aus [70] gut überein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die in den Adsorptionsexperimenten verwendeten Temperaturen die Diffusion von den Stufen noch keine Rolle spielt, ähnlich dem Verhalten auf den Terrassen [39, 40, 149]. Für höhere Oberflächentem-

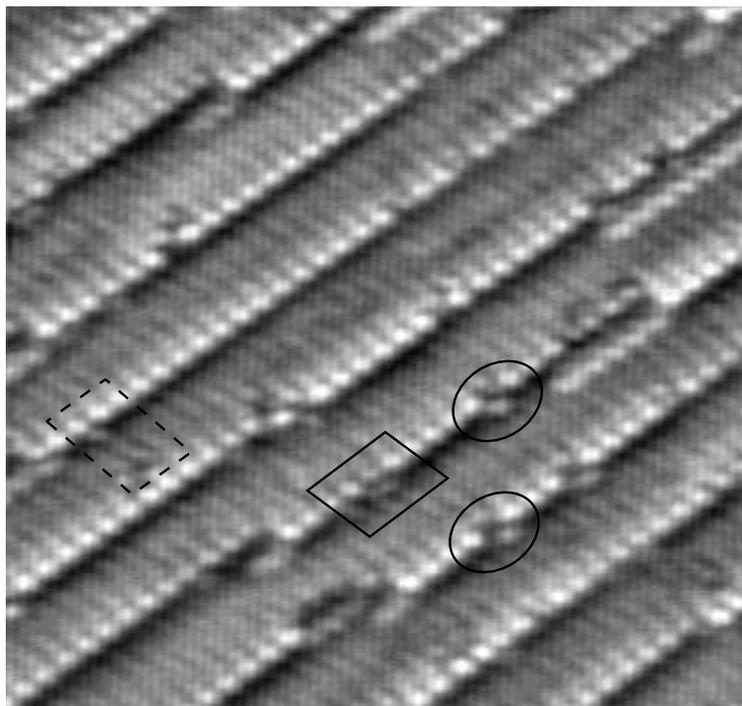


Abbildung 5.10: STM-Topographie besetzter Zustände ( $U_{\text{gap}} = -2.1$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.7$  nA) bei nahezu vollständiger Sättigung der  $D_B$ -Stufen. Die Oberfläche wurde zuvor für 300 s auf 550 K getempert. Das Auftreten von hellen, ungesättigten Stufenatomen direkt unterhalb abgesättigter, dunkler Terrassenatome zeigt Diffusion auf die obere Terrasse an und ist in zwei Fällen durch Kreise hervorgehoben. Bei ungesättigten Stufenatomen, deren zugehöriger erster Dimer auf der oberen Terrasse ebenso unbesetzt ist, ist meist kein Wasserstoff auf der Dimerreihe der unteren Terrasse erkennbar (geschlossenes Rechteck). Eine Ausnahme hiervon ist mit einem gestrichelten Rechteck gekennzeichnet.

peraturen scheint, im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen, ein Diffusionsprozess auf die obere Terrasse wahrscheinlicher zu sein. Eine detaillierte Untersuchung des Phänomens ist aufgrund der konzertierten Bewegung der beteiligten Atome sicherlich interessant (vergleiche die Wasserstoffdiffusion auf glattem Si(111) [33, 37]), wobei sich der Einsatz eines STMs für variable Probertemperaturen empfiehlt, um den Prozess direkt beobachten zu können.

## 5.3 Dynamik der Adsorption an $D_B$ -Stufen

### 5.3.1 SHG-Messungen

Zur Messung der Energieabhängigkeit der Haftkoeffizienten an den Stufenplätzen kann, wie auf den nominal glatten Oberflächen, der SH-Signalabfall bei Wasserstoffexposition herangezogen werden. In Referenz [96] wurde dies bereits für einen beschränkten Energiebereich durchgeführt, einige Adsorptionskurven sind in Abbil-

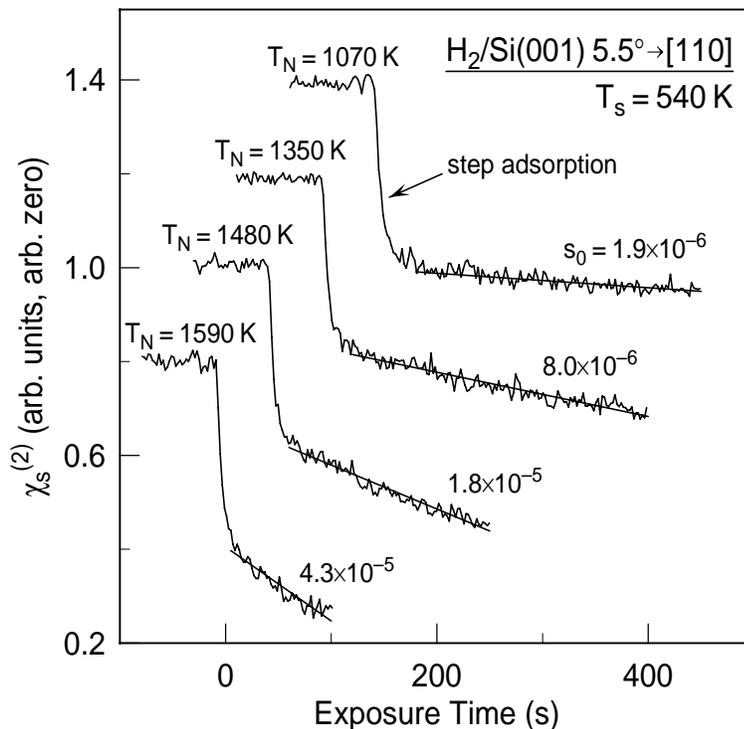


Abbildung 5.11: Aus Referenz [96] entnommene Adsorptionskurven auf gestuftem Si(001). Während der langsame Abfall des Signals dem Haften auf den Terrassen zuzuordnen ist und die Haftkoeffizienten jenen auf den glatten Oberflächen bei gleichen Bedingungen entsprechen, ist der vorausgehende, schnelle Abfall dem Haften an den Stufen zuzuordnen. Bei den gezeigten Kurven ist dafür keine große Abhängigkeit von der Strahlenergie zu erkennen.

dung 5.11 gezeigt.

Durch den stark erhöhten Haftkoeffizienten an den Stufen ist bei dem für die Bestimmung von Haftkoeffizienten auf den Terrassen verwendeten Gasfluss der Signalabfall so schnell, dass eine Auswertung der Daten auf die bekannte Weise, d. h. Bestimmung der Anfangssteigung oder Anpassung einer Langmuirfunktion an die Daten, mit einem erheblichen Fehler behaftet ist. Durch Reduktion des Gasflusses bei verringertem Staudruck in der Düse kann der Signalabfall zwar verlangsamt werden, man erkaufte sich diese Verbesserung aber mit einer veränderten Abhängigkeit der Translationsenergie von der Düsentemperatur, was den Vergleich mit anderen Ergebnissen erschwert. Deshalb wurde im folgenden ein anderer Weg zur Bestimmung der Haftkoeffizienten an den Stufenkanten gewählt: anstatt Signalabfall UND Dauer des Abfalls aus den Adsorptionskurven zu entnehmen, wurde die Abfallszeit extern bestimmt, indem der Molekülstrahl nur für wenige Sekunden auf die Probe fällt und diese Zeit durch einen Kontaktschalter am Strahlschließer exakt aufgenommen wird. Den Signalabfall kann man dann ebenfalls relativ genau aus der Differenz der konstanten Signale vor und nach der Adsorption ermitteln. Aus der anschließenden Sättigung der Stufenplätze erhält man auch den Gesamtsignalbeitrag der Stufe,

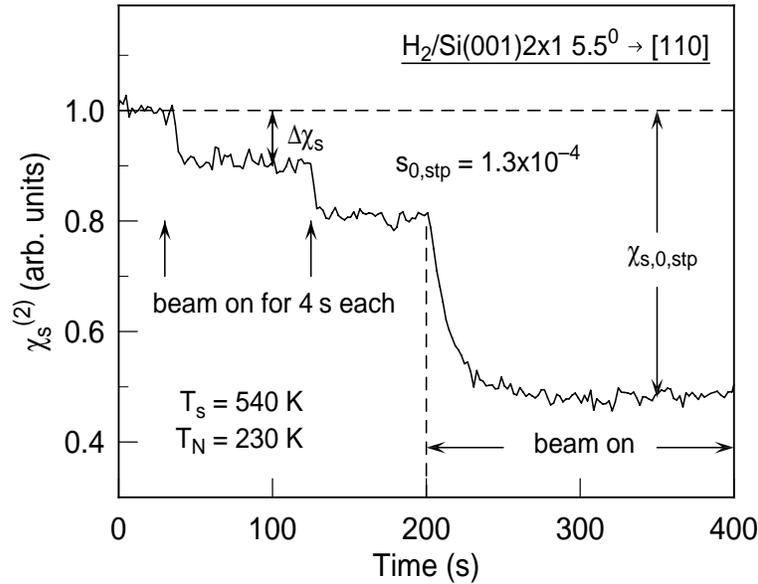


Abbildung 5.12: Stufen-SH-Signal bei sukzessiver Adsorption molekularen Wasserstoffs in drei Schritten. Die zwei ersten Signaleinbrüche stammen von jeweils 4 s Wasserstoffexposition, sie sind im Rahmen der Messungenauigkeit gleich. Anschließend werden die verbliebenen Stufenplätze mit Wasserstoff abgesättigt.

somit kann der platzspezifische Haftkoeffizient wieder über

$$\hat{s} = \frac{1}{\alpha_{\text{stp}} \cdot \chi_{s,0,\text{stp}}^{(2)} \cdot \Phi} \frac{\Delta \chi_s^{(2)}}{\Delta t} \quad (5.2)$$

mit  $\alpha_{\text{stp}} = 1$  bestimmt werden. Eine exemplarische Messung ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Die zur Bestimmung der Haftkoeffizienten herangezogenen Bedeckungen liegen alle in einem Bereich, in dem eine Beeinflussung durch Platzblockieren noch nicht wesentlich ist. Dies gilt umso mehr, als aus Abschnitt 5.2.3 bekannt ist, dass bei der Stufenadsorption der lineare Anstieg der Bedeckung im Gegensatz zu einer reinen Langmuirkinetik länger anhält. Über die Zahl der reaktiven Plätze auf der Oberfläche lässt sich dann auch der durch die Stufen hervorgerufene Gesamthaftkoeffizient  $s_{0,\text{stp}}$  bestimmen. Nach den Überlegungen in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.3 beträgt der Anteil der auf der Stufe zu sättigenden dangling bonds 12%.

### 5.3.2 Energieabhängiges Haften

Wie schon aus Abbildung 5.11 ersichtlich, ist die Variation der Reaktivität an den Stufen mit der Translationsenergie für Düsentemperaturen größer Raumtemperatur nur gering. Um die volle Dynamik der Stufenadsorption zu messen, wurde der Wasserstoff deshalb mit Translationsenergien zwischen 20 und 300 meV ( $90 \text{ K} \leq T_N \leq 1500 \text{ K}$ ) angeboten. Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Strahlenergie ist in Abbildung 5.13 für eine Oberfläche bei 540 K aufgetragen. Im Bereich

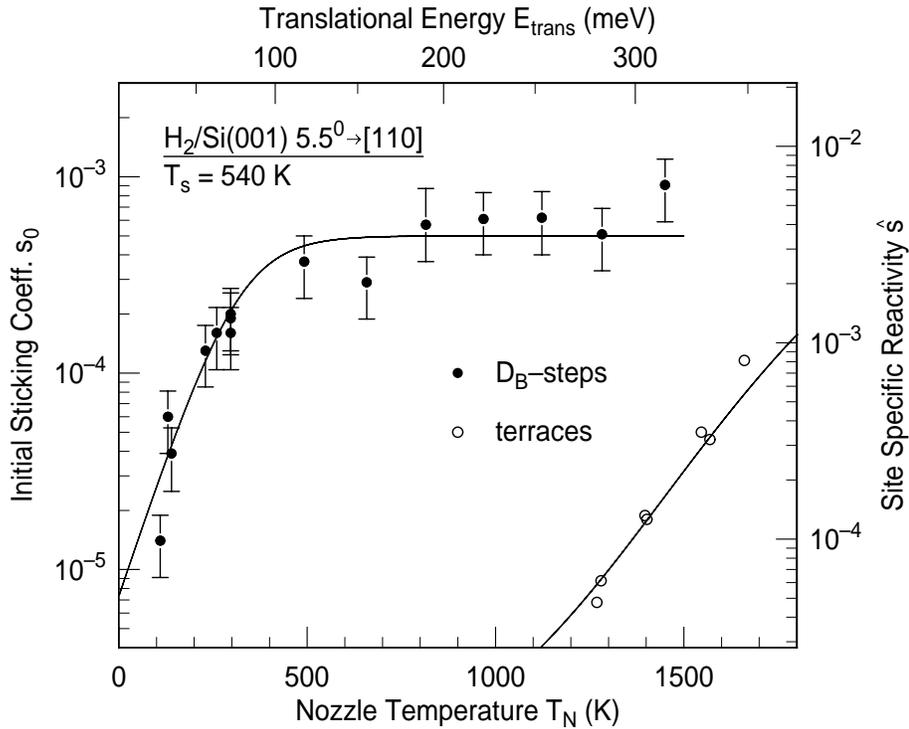


Abbildung 5.13: Energieabhängiges Haften an den  $D_B$ -Stufen von Si(001)  $5.5^\circ \rightarrow [110]$  (ausgefüllte Kreise). Die durchgezogene Linie gibt eine Anpassung der S-Funktion wider (vgl. Text). Zum Vergleich sind die Haftkoeffizienten für die Terrassen (offene Kreise) und die Anpassung nach 4.2 eingezeichnet.

kleiner Translationsenergien steigt die Reaktivität stark mit zunehmender Energie, sättigt aber sehr schnell bei ca. 100 meV. Für den Bereich zwischen 100 und 300 meV ist der Haftkoeffizient dann konstant. Eine Anpassung der Haftfunktion  $\hat{s}(E) = \hat{A}/2[1 + \tanh(E - E_0)/W]$  ergibt eine Barriere  $E_0 = 0.08 \pm 0.02$  eV und eine Breite  $W = 0.03 \pm 0.01$  eV sowie einen Sättigungswert von  $\hat{s} = 3.5 \times 10^{-3}$ .

## 5.4 Diskussion

Die in dieser Arbeit mit Molekularstrahltechnik an den  $D_B$ -Stufen vizinaler Oberflächen ermittelten Haftkoeffizienten stimmen unter Berücksichtigung einer annähernd in Richtung der Oberflächennormalen ausgerichteten Winkelverteilung des Haftens (ungefähr proportional  $\cos^5(\vartheta)$  [132]) gut mit den mit thermischem Gas und SHG ermittelten Werten [68,69] sowie den STM-Ergebnissen in dieser Arbeit überein. Letztere geben auch die von Raschke gefundene Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur in einem eingeschränkten Temperaturbereich gut wieder.

Während Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zwei barriereleise Adsorptionspfade an den Stufenplätzen finden [68], ist das experimentell beobachtete Adsorptionsverhalten klar aktiviert, wenn auch mit einer nur kleinen Barriere

von ca. 0.1 eV. Diese Differenz lässt sich darauf zurückführen, dass die Rechnungen für eine immer voll relaxierte Oberfläche durchgeführt werden, das Ensemble Siliziumoberflächenatome/Wasserstoff sich also immer im energetisch günstigsten Zustand befindet, während im Experiment aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Wasserstoff und Silizium der dafür zu erbringende Energieübertrag nicht hinreichend realisiert ist, d. h. die schweren Siliziumatome können der Bewegung des Wasserstoffmoleküls nicht schnell genug folgen. In den Rechnungen wurde aber gezeigt, dass nur bei Verrückung der Siliziumatome aus der Gleichgewichtslage heraus die zur effektiven Hybridisierung der dangling bonds der Stufenatome mit dem antibindenden  $1s\Sigma_u^*$ -Orbital des Wasserstoffmoleküls nötigen Oberflächenzustände nahe des Fermi-niveaus vorhanden sind. Dies manifestiert sich in einer Verringerung des Abstands der Bandschwerpunkte des besetzten und unbesetzten Oberflächenzustandes von 0.6 eV auf 0.35 eV bei Symmetrisierung der Stufenatome. Das sich damit ergebende Bild ist, dass für die bei 540 K Oberflächentemperatur im mittel vorliegenden Konfigurationen immer noch eine kleine mittlere Adsorptionsbarriere vorhanden ist, die durch die kinetische Energie der Moleküle überwunden werden muss. Andererseits kann, wie in den Experimenten mit thermischem Gas gezeigt wurde, auch durch eine erhöhte Oberflächentemperatur die Reaktion aktiviert werden, wobei sich eine Aktivierungsenergie von  $0.09 \pm 0.01$  eV ergibt [69]. Im mikroskopischen Bild bedeutet dies, dass bei höherer Oberflächentemperatur die Stufenatome öfters in einer für die Adsorption günstigen Position sind. Da die Aktivierungsenergie dafür klein ist, erwartet man bei einer konstanten Temperatur eine relativ große Barrierenverteilung, wie sie in der Breite der Haftfunktion  $W = 0.03$  eV (entspricht 40% der gemessenen Barriere im Vergleich zu einem Verhältnis von 15% - 20% an den Dimeren der Terrassen) auch tatsächlich zum Vorschein kommt.

Der auch für die platzspezifische Reaktivität immer noch deutlich von einer verschiedenen Sättigungsparameter lässt auf einen begrenzten Adsorptionsbereich in

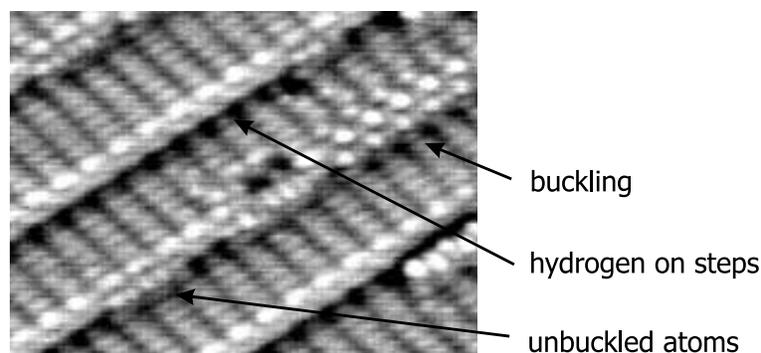


Abbildung 5.14: Ausschnitt aus einer STM Topographie bei negativer Probenspannung ( $U_{\text{gap}} = -2.1$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.7$  nA) nach Exposition an 450 L Wasserstoff bei  $T_s = 300$  K. 65% der  $D_B$ -Stufen sind wasserstoffgesättigt. Neben den gebildeten Wasserstoffketten zeichnen sich die sauberen Stufenabschnitte durch die starke, eingefrorene Verkipfung der Stufenatome gegeneinander aus. Dagegen erscheinen die isolierten, sauberen Stufenpaare symmetrisch und die einzelnen Atome können unterschieden werden.

der Einheitszelle, d. h. eine energetische Korrugation sowie auf sterische Hinderung schließen. Es werden also Moleküle, die z. B. nicht in der richtigen Orientierung (H-H-Bindung parallel zur Oberfläche) oder im richtigen Bereich auf die Oberfläche treffen, am repulsiven Potentialteil reflektiert, der demnach im hochdimensionalen Parameterraum des  $H_2/Si$ -Potentials vorherrschend ist.

Über die Möglichkeit, mittels thermischer Anregung die Siliziumatome in eine für die Adsorption günstigere Position zu bringen, lässt sich auch das sukzessive Auftreten der 2 unterschiedlichen Reaktionspfade bei Temperaturerhöhung erklären. Aus der leicht unterschiedlichen Geometrie der Paare von Typ 1 und 2 erwartet man intuitiv ein unterschiedliches Verhalten bei der Adsorption und so finden auch die Rechnungen zwar beide Reaktionspfade nichtaktiviert, für die Dissoziation über Paar 1 ist der Verlauf der Gesamtenergie aber günstiger. In dem im Vorangegangenen entworfenen Bild ist damit aber eine leichtere Aktivierung dieses Kanals verbunden. Bei ähnlichen Vorfaktoren sollte sich der Reaktivitätsunterschied zu höheren Temperaturen also verringern, wie experimentell auch festgestellt wurde.

Ganz ähnlich ist auch der erhöhte Haftkoeffizient an Reaktionsplätzen in direkter Nachbarschaft zu gesättigten Stufenatomen zu verstehen. Wie in Abbildung 5.14 nocheinmal sehr schön zu sehen ist, liegen die Atome an unabgesättigten Abschnitten der Stufenkanten in einer eingefrorenen Verkippung vor. Dagegen erscheinen die Atome mit adsorbiertem Wasserstoff sowie nicht abgesättigte Si-Atome in deren direkter Nachbarschaft zumindest im STM-Bild symmetrisch. Diese Atome liegen also entweder wirklich in einer symmetrischen Konfiguration vor oder aber die Barriere für den Übergang von einer zur anderen Kippstellung ist durch die fehlende Wechselwirkung der dangling bonds mit den Nachbarn deutlich reduziert. Ein dadurch im Vergleich zur Rastergeschwindigkeit schnelles, thermisch angeregtes Wechseln zwischen den Konfigurationen würde dann wie auf der Terrasse ebenfalls zu einem symmetrischen Bild führen. In beiden Fällen befinden sich die Atome entweder näher der für die Adsorption günstigen Konfiguration oder lassen sich zumindest noch leichter in diese Konfiguration bringen. Sie zeigen deshalb eine erhöhte Reaktivität. Nach der Simulation aus Abschnitt 5.2.3 ist diese bei  $T_s = 300$  K aber immer noch deutlich niedriger als die zu höheren Temperaturen erreichbaren Reaktivitäten, der Adsorptionspfad ist also zeitlich gemittelt auch in diesen Konfigurationen noch nicht barrierefrei.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Stufenatome sich in einer Geometrie befinden, aus der heraus sie sowohl thermisch-dynamisch als auch statisch sehr leicht, d. h. unter geringer Aufwendung von Gitterenergie in eine für die Adsorption günstigere Position gebracht werden können, die sich durch das Vorhandensein von besetzten Zuständen nahe des Fermi-niveaus auszeichnen.

# Kapitel 6

## Dynamik der H<sub>2</sub>-Adsorption auf H-vorbedecktem Si(001)

Durch Voradsorption atomaren Wasserstoffs auf Silizium(001) werden neue Reaktionskanäle erzeugt. Mit Hilfe von in-situ-SHG-Untersuchungen der Adsorption molekularen Wasserstoffs kann zwischen den einzelnen Kanälen unterschieden und deren Dynamik bestimmt werden. Die Konfigurationen vor und nach der H<sub>2</sub>-Adsorption werden mit dem STM charakterisiert. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf den Einfluss der geometrischen und elektronischen Struktur auf die Reaktionsdynamik in engem Zusammenhang mit DFT-Rechnungen diskutiert.

### 6.1 Einleitung

Die Reaktivität von Halbleiteroberflächen wird im Wesentlichen durch das Vorhandensein der dangling bonds bestimmt. Aus Kapitel 4 ist dabei klar, dass für die Adsorption niederenergetischen Wasserstoffs die alleinige Präsenz der dangling bonds nicht ausreicht, sondern vielmehr durch thermische Anregung die Siliziumatome in eine Konfiguration gebracht werden müssen, die, sei es elektronischer oder rein geometrischer Art, für den Adsorptionsprozess energetisch günstiger ist. Aus Kapitel 5 ist bekannt, dass eben diese Gitterverzerrungen nicht nur thermisch, sondern auch statisch herbeigeführt werden können, wie die erhöhte Reaktivität und verringerte Adsorptionsbarriere an den Stufenatomen demonstrieren.

In diesem Kapitel soll das Konzept der statischen Verzerrung und der damit verbundenen lokalen Störung der elektronischen Struktur der Siliziumoberfläche ausgehend von den Experimenten auf den gestuften Oberflächen systematisch erweitert werden, um somit das Bild des Reaktionsmechanismus zu vervollständigen. Durch die Voradsorption atomaren Wasserstoffs können Nichtgleichgewichtsoberflächenbedeckungen hergestellt werden, die entgegen der einfachen Überlegung der Abnahme der Reaktivität mit abnehmender Zahl der dangling bonds eine erhöhte Reaktivität aufweisen. Die für diese erhöhte Reaktivität durch Voradsorption in Betracht kommenden Konfigurationen sind in Abbildung 6.1 dargestellt, von ihnen ist die mit H4 gekennzeichnete Einheit besonders ausgezeichnet. In dieser Konfiguration

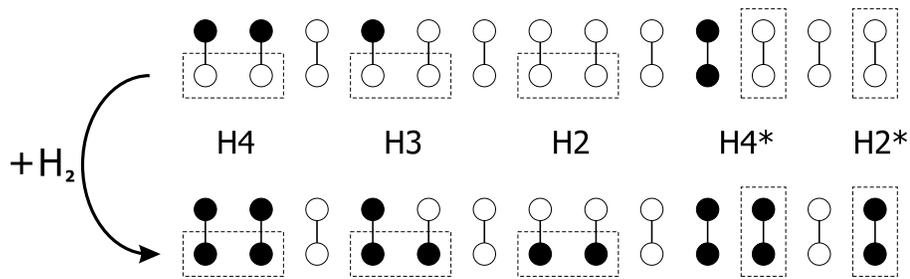


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer Siliziumdimerreihe vor und nach Adsorption molekularen Wasserstoffs. Es sind fünf mögliche Reaktionskanäle eingezeichnet und nach der im Text beschriebenen Nomenklatur gekennzeichnet.

sind die Siliziumatome mit dangling bonds jenen an der D<sub>B</sub>-Stufe sehr ähnlich (Abbildung 6.2), sie sind ebenfalls an drei vollständig abgesättigte Siliziumatome gebunden. Die voradsorbierten Wasserstoffatome übernehmen also die Funktion der Siliziumatome auf der oberen Terrasse. In der Tat konnten Biedermann und Mitarbeiter anhand von STM-Aufnahmen an den H4-Plätzen eine stark erhöhte Reaktivität nachweisen [109]. Dies verstärkt aber zum einen die Annahme, dass der in Kapitel 5 diskutierte Mechanismus von allgemeinerer Bedeutung für die Reaktion auf der Siliziumoberfläche und deren Verständnis ist, zum anderen sollten weitere höherreaktive Konfigurationen möglich sein.

Im Folgenden wird gezeigt, dass durch den voradsorbierten Wasserstoff Konfigurationen eingestellt werden können, mit Hilfe derer zwischen den für die Adsorption wichtigen und unwichtigen Anregungen unterschieden werden kann. Dazu wurde die Adsorptionsdynamik der einzelnen in Abbildung 6.1 eingezeichneten Adsorptionsplätze mit Hilfe der in Abschnitt 2.3.3 eingeführten Molekularstrahltechnik untersucht. Man erhält je nach Effektivität der Störung für die Interdimerreaktionswege Adsorptionsbarrieren zwischen 0 und 0.8 eV, Adsorption an den Intradimerreaktionsplätzen (H2\*, H4\*) wurde nicht beobachtet. Diese Systematik erlaubt unter Einbezug der Ergebnisse von DFT-Rechnungen [121] die Bestimmung der die Reaktion treibenden Kräfte und somit der relevanten Koordinaten.

Thermische Anregung wie in den Experimenten in Kapitel 4.1 führt dagegen zu

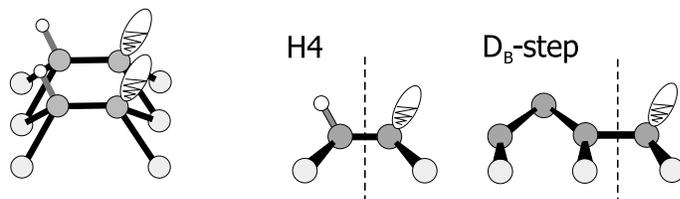


Abbildung 6.2: H4- und D<sub>B</sub>-Stufen-Konfiguration im Kugel-Stab-Modell (kleine Kugeln: H, Ovale: dangling bonds). Links eine schematische Darstellung der gesamten H4-Einheit, rechts zum besseren Vergleich die Seitenansichten von H4 und D<sub>B</sub>-Stufe. Die gestrichelte Linie trennt jeweils die reaktive Untereinheit ab.

einer statistischen Verteilung der angeregten Moden und liefert somit keine direkte Information über die für die Adsorption entscheidenden Gitterverzerrungen. Die Untersuchung der Dynamik auf den vorbedeckten Oberflächen, und wie sie von der Wechselwirkung zwischen geometrischer und elektronischer Störung des Systems bestimmt wird, ist damit gleichzeitig der Schlüssel für das Verständnis der Reaktion auf der sauberen Oberfläche.

## 6.2 Bestimmung der Reaktionskanäle

### 6.2.1 SHG-Messungen

Entgegen den bisher vorgestellten Experimenten bedürfen die Untersuchungen dieses Kapitels eine über die Reinigung der Siliziumoberfläche hinausgehende Probenpräparation. Typischerweise wird nach einem Heiz- und Kühlzyklus die Probe mit atomarem Wasserstoff bei Probertemperaturen im Bereich von Raumtemperatur vorbelegt. Der atomare Wasserstoff wird dabei an einem ca. 2000 K heißen Wolframfilament erzeugt. Um die erzeugten hochreaktiven Adsorptionsplätze nicht vor der eigentlichen Messung abzusättigen, ist dabei darauf zu achten, dass die Dosis molekularen Wasserstoffs minimiert wird. Dies erreicht man durch eine große Filamentfläche hoher Temperatur und einen möglichst geringen Abstand zwischen Probe und Filament. Erstgenanntes maximiert die Ausbeute an produziertem atomarem Wasserstoff, zweitgenanntes den wirklich auf die Probe gelangenden Anteil. Eine Verunreinigung der Probe durch Wolfram wurde nicht festgestellt. Die Oberflächenbedeckung mit Wasserstoff wird bei den SHG-Experimenten *in situ* verfolgt, bei den beschriebenen STM- Experimenten wird die Wasserstoffvorbedeckung direkt aus den aufgenommenen Bildern ermittelt.

Da chemisorbierter Wasserstoff erst bei Probertemperaturen über 600 K merklich entlang der Dimerreihen zu diffundieren beginnt [39, 40], erhält man zunächst eine statistische Verteilung des adsorbierten Wasserstoffs. Die dabei auftretenden Konfigurationen und zugehörige Mechanismen lassen sich im Wesentlichen, wie auch aus Abbildung 6.1 deutlich wird, in 2 Gruppen, Inter- und Intradimerplätze einteilen. Sie werden im Folgenden nach der Gesamtanzahl der an der Reaktion beteiligten Wasserstoffatome klassifiziert, d. h. H4, H3, H2, wobei Intradimeradsorptionsplätze mit einem Stern gekennzeichnet werden. Die relative Zahl der H4-Plätze, für die von Biedermann und Mitarbeitern [109] ein Haftkoeffizient von  $\hat{s}_{H4} = 8 \times 10^{-4}$  bei Raumtemperatur gefunden wurde, lässt sich dabei über  $n_{H4} \approx \theta^2 \times (1 - \theta)^2$  abschätzen. Für die Zahl der doppelt besetzten Dimere gilt  $n_{d.b.D.} \approx \frac{1}{2}\theta^2$ . Für die Untersuchungen des H4-Prozesses wären deshalb Wasserstoffvorbedeckungen im Bereich einer halben Monolage für eine maximale Anzahl reaktiver Plätze wünschenswert. Wie aus Abbildung 2.8 aber hervorgeht, beschränkt die Sensitivitätsabnahme des SH-Signals zu höheren Bedeckungen hin die sinnvolle Wasserstoffvorbedeckung auf maximal 0.25 ML.

Im linken Teil von Abbildung 6.3 ist beispielhaft die Präparation einer H/Si(001)-Oberfläche gezeigt. Primär ist der durch die Adsorption von 0.22 ML atomaren Wasserstoffs bei  $T_s = 350$  K bedingte Signalabfall zu sehen. Wird die so präparierte

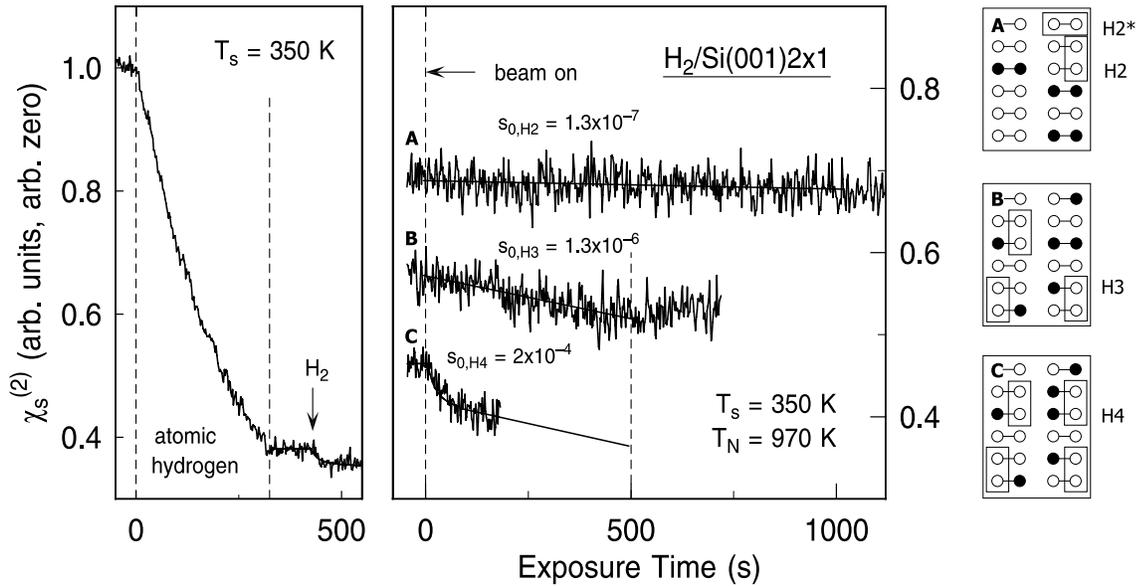


Abbildung 6.3: Wasserstoffadsorption auf vorbedeckten Silizium-(001)-Oberflächen (mitte), deren Präparation (links) und schematische Darstellungen (rechts). Der große Signalabfall links indiziert die Adsorption von atomarem Wasserstoff bis zu einer Vorbedeckung von ca. 0.22 ML bei  $T_s = 350$  K. Der anschließende Signalabfall ist der Adsorption molekularen Wasserstoffs ( $E_{\text{trans}} = 46$  meV) an den H4-Plätzen zuzuordnen. Ein Langmuirfit an die Daten ist ebenfalls eingezeichnet. Für Kurve (C) in der mittleren Abbildung wurde der atomare Wasserstoff bei  $T_s = 350$  K adsorbiert, für die Adsorptionskurven (A) und (B) bei  $T_s = 500$  K. Die H<sub>2</sub>-Adsorption in (A) fand nach einem Heizzyklus von 400 s auf 600 K statt. Die dazugehörigen Oberflächenkonfigurationen sind rechts skizziert.

Oberfläche bei derselben Oberflächentemperatur dem Wasserstoffmolekülstrahl ausgesetzt, führt dies zu einem schnellen, kleinen Signaleinbruch wie er im Anschluss an die Präparationskurve sowie in der untersten Adsorptionskurve der mittleren Abbildung zu erkennen ist. Dieser kleine Signaleinbruch kann durch einen Heizzyklus von ca. 400 s Dauer auf 500 K, d. h. deutlich unter der typischen Diffusionstemperatur von Wasserstoff auf Silizium, oder aber durch Voradsorption des atomaren Wasserstoffs bei 500 K, unterdrückt werden. Er wird deshalb dem Haften an den H4-Plätzen zugeordnet. Nur diese werden bei den genannten Bedingungen durch einen bei niedrigeren Temperaturen einsetzenden Diffusionsprozess vernichtet [109], da die Barriere für Intradimersprünge und Bildung doppelt besetzter Dimere reduziert ist. Die Zahl der H3- und der H4\*-Plätze bleibt dagegen konstant bzw. wird vergrößert. Die im Weiteren für die H4-Plätze bestimmten Haftkoeffizienten wurden durch einen Langmuir-Fit an Adsorptionskurven, die mit kleinerem H<sub>2</sub>-Fluss gemessen wurden, bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind platzspezifische Haftkoeffizienten  $\hat{s}$ , die über die Zahl der reaktiven Plätze auf eine auf die gesamte Oberfläche bezogene Haftwahrscheinlichkeit  $s_0$  umgerechnet werden können.

Die zwei weiteren in Abbildung 6.3(mitte) gezeigten Messkurven wurden durch Strahladsorption auf einer bei  $T_s = 500$  K vorbelegten Oberfläche wiederum bei

$T_s = 350$  K aufgenommen. Der den H4-Plätzen zugeordnete Signalabfall ist unterdrückt, der gemessene Haftkoeffizient unterscheidet sich aber bei einer Strahlenergie von 220 meV um eine Größenordnung, je nachdem, ob die Oberfläche direkt dem Molekülstrahl ausgesetzt wurde ( $s_0 = 1.3 \times 10^{-6}$ ) oder zuvor für 400 s auf 600 K geheizt wurde ( $s_0 = 1.3 \times 10^{-7}$ ). Da bei Oberflächentemperaturen zwischen 600 und 650 K der Wasserstoff zwar schon effektiv diffundiert [39, 40, 149] aber nur unmerklich desorbiert [31, 49], ist der Reaktivitätsunterschied über die bevorzugte Paarung des Wasserstoffs (bzw. die Paarung der gebrochenen Bindungen) an einem Dimer aufgrund des damit verbundenen Energiegewinns zu erklären [30–32]. Die vor dem Heizzyklus zu großem Anteil in H3-Konfiguration vorliegenden Wasserstoffatome sind also während des Heizzyklus mobil und nach erneuter Abkühlung meist auf einem Dimer gepaart. Der gegenüber der sauberen Oberfläche stark erhöhte Haftkoeffizient ist damit dem Haften an den H3-Plätzen zuzuordnen, während die nach der Diffusion vorliegenden H4\*-Konfigurationen in den SHG-Experimenten keine erhöhte Reaktivität im Vergleich zur nicht vorbedeckten Oberfläche zeigen. Durch die H3-Konfiguration hervorgerufene Oberflächenreaktivitäten werden wie Anfangshaftkoeffizienten auf der sauberen Oberfläche über  $s_0$  bestimmt und mit Hilfe der Wasserstoffvorbedeckung auf platzspezifische Haftkoeffizienten umgerechnet.

Zum Schluss dieses Abschnitts soll noch die Frage diskutiert werden, inwieweit die nichtlineare Suszeptibilität von den verschiedenen Wasserstoffkonfigurationen auf der Oberfläche abhängt und wie dies die beschriebenen Messungen beeinflusst. So ergibt sich aus dem gemessenen Signalabfall an den H4-Plätzen scheinbar eine Nachadsorption von 0.02 ML Wasserstoff, dies ist deutlich weniger als aus der obigen Abschätzung der Platzdichte erwartet. Eine Erklärung hierfür ist der nichtlokale Einfluss der Wasserstoffadsorption auf das SH-Signal, der sich auch in der starken Abhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität von der Wasserstoffbedeckung ausdrückt. Unterstützt wird diese Annahme von dem in Abbildung 6.4 gezeigten Diffusionsexperiment. Mit einem Heizzyklus von 400 s auf 500 K Proben temperatur wurden die H4-Plätze in doppelt besetzte Dimere umgewandelt. Das Signal bei gleicher Proben temperatur wie vor dem Zyklus ist merklich größer. Das heißt aber, dass ein auf einem schon einfach besetzten Dimer adsorbierendes zweites Wasserstoffatom einen geringeren Beitrag zum Signalabfall liefert als bei Adsorption auf einem benachbarten Dimer. Auch der für die Kalibrierungskurven bei 600 K adsorbierte Wasserstoff findet im Mittel weniger Wasserstoff in seiner direkten Nachbarschaft vor als das an den H4-Plätzen dissoziierte Wasserstoffmolekül und trägt somit zu einem stärkeren Signalabfall bei. Zur Bestimmung der adsorbierten Wasserstoffmenge nimmt man deshalb besser die Differenz zwischen dem Endsignal der Kurven nach Tempern sowie nach Adsorption molekularen Wasserstoffs an den H4-Plätzen aus Abbildung 6.4,  $\Delta\chi_{s,r}$ . Auch für die über die Kalibrierungskurve in Abbildung 2.8 bestimmte Wasserstoffvorbedeckung ist das Endsignal der Temperkurve in Abbildung 6.4 entscheidend, da die so eingestellte Wasserstoffverteilung auf der Oberfläche jener bei 600 K deutlich näher kommt. Man erhält in diesem Fall für die wirkliche Anfangsbedeckung  $\theta = 0.22$  ML (anstatt 0.25 ML) und eine Adsorption von 0.05 ML an den H4-Plätzen. Dies steht in gutem Einklang mit den erwarteten 0.06 ML reaktiver H4-Konfigurationen. Die noch auftretende Differenz könnte

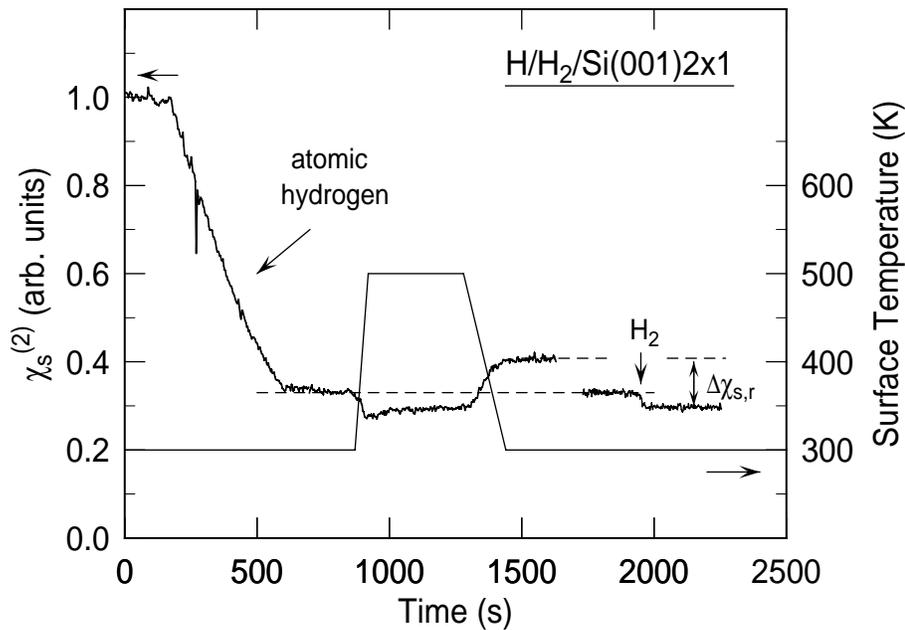


Abbildung 6.4: SH-Signal nach Voradsorption mit atomarem Wasserstoff. Die glatte Linie zeigt schematisch den Verlauf der Oberflächentemperatur. Beim Heizen auf 500 K kommt es zuerst zu einem temperaturbedingten Einbruch des SH-Signals und anschließend aufgrund der Diffusion von H4- zu H4\*-Plätzen zu einem leichten, sättigenden Anstieg. Bei erneuter Abkühlung steigt das Signal deutlich über den Ausgangswert an. Zum Vergleich ist der Signalabfall durch Wasserstoffdissoziation an den H4-Plätzen bei gleicher Gesamtwasserstoffbedeckung gezeigt und der für die Bestimmung der Menge adsorbierten Wasserstoffs relevante Signalunterschied  $\Delta\chi_{s,r}$  eingezeichnet.

an schon während der Voradsorption gesättigten H4-Plätzen sowie der immer noch nicht exakten Kalibrierung der Vorbedeckung liegen. Für die Bestimmung platzspezifischer Haftkoeffizienten an den H4-Plätzen sind diese Überlegungen von geringer Bedeutung, da weder die Zahl der erzeugten Plätze noch die absolute Größe der nichtlinearen Suszeptibilität, die diesen Plätzen zugeordnet werden muss, in die Bestimmung eingehen. Für die daraus berechneten Anfangshaftkoeffizienten oder die Haftkoeffizienten an den H3-Plätzen ergibt sich der zusätzliche, systematische Fehler zu 10 – 30%, je nach Bedeckung und Adsorptionsplatz.

## 6.2.2 STM-Aufnahmen

Trotz der großen Evidenz aus den im Vorangegangenen geschilderten SHG-Experimenten ist für die eindeutige Klärung der Adsorptionsmechanismen die Beobachtung im Realraum hilfreich. Hierzu wurde wie in 6.2.1 eine sich auf Raumtemperatur befindende Si(001)-Oberfläche mit ca. 5% atomarem Wasserstoff vorbedeckt. Ein repräsentativer Ausschnitt einer solchen Oberfläche ist in Abbildung 6.5(a) mittels einer STM-Topographie der unbesetzten Zustände bei einer Tunnelspannung von +0.8 V gezeigt. Deutlich erkennbar sind H4-, H3- und H4\*-Adsorptionsplätze (siehe

auch Bildunterschrift). Bei nachfolgender Dosierung molekularen Wasserstoffs werden sukzessive die H4-Plätze gesättigt (Abbildung 6.5(b)) und die H3-Plätze teilweise besetzt (Abbildung 6.5(c)). Der dabei für die H3-Plätze bestimmte Haftkoeffizient von  $\hat{s}_{\text{H3}} = 1 \times 10^{-8}$  stimmt gut mit den mit SHG erzielten Werten (vgl. Tabelle 6.1) überein. Eine Reaktion in direkter Nachbarschaft der doppelt abgesättigten Dimere, d. h. auf den H4\*-Plätzen, konnte auch nach einem Wasserstoffangebot von deutlich größer  $10^6$  L nicht festgestellt werden.

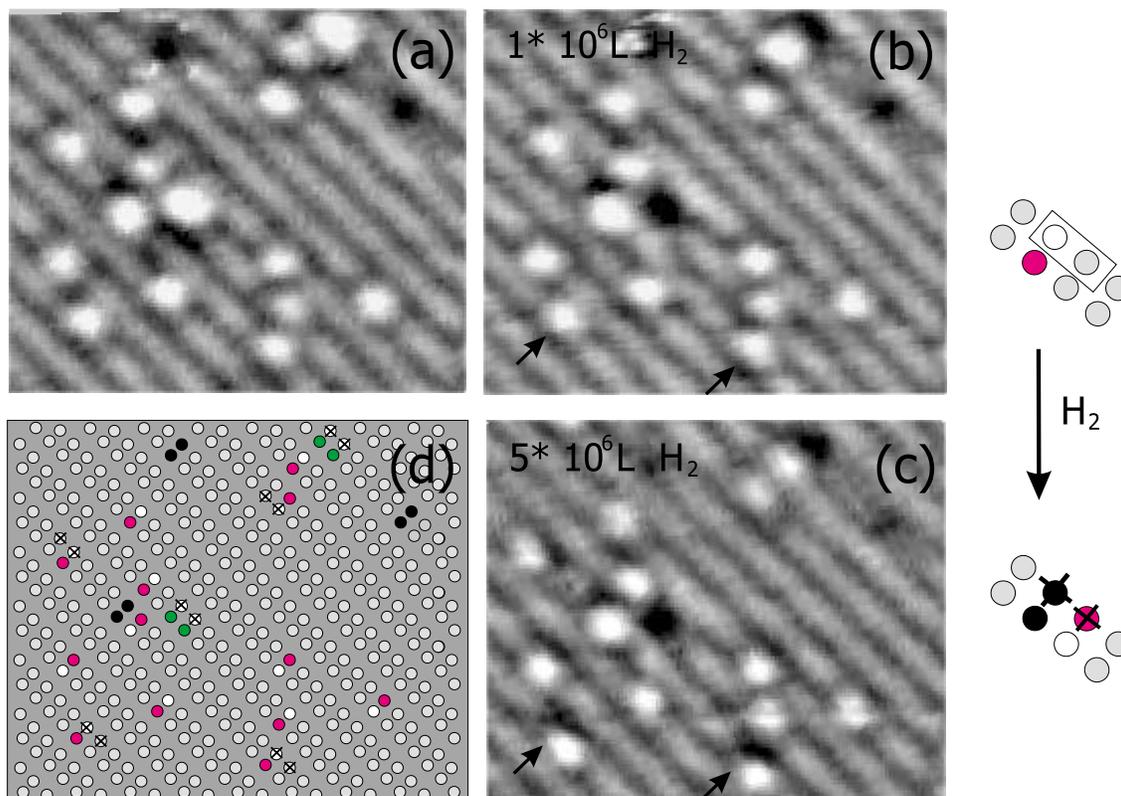


Abbildung 6.5: STM-Topographie ( $U_{\text{gap}} = +0.8$  eV,  $I_{\text{tun}} = 0.5$  nA) (a) einer mit ca. 0.05 ML atomaren Wasserstoffs vorbedeckten Si(001)-Oberfläche. Dangling bonds an einem Dimer mit einem adsorbierten Wasserstoffatom erscheinen als helle Punkte, sind zwei benachbart (d. h. H4-Plätze), so erscheinen sie als noch hellere Ovale. Vollständig gesättigte Dimere erscheinen schwarz. Schon nach einer relativ kleinen Dosis Wasserstoffs sind die H4-Plätze gesättigt und erscheinen ebenfalls schwarz (b). Bei größerem Wasserstoffangebot reagieren auch die H3-Plätze, gekennzeichnet durch die Verschiebung der einzelnen, hellen dangling bonds um einen Dimer auf den schräg gegenüberliegenden Platz sowie einen schwarzen Fleck am ursprünglichen Ort des voradsorbierten Wasserstoff-/dangling-bond-Paares. In (b) und (c) zeigen Pfeile die Reaktion an jeweils einem H3 und die damit verbundenen Änderungen im STM-Bild an, die auch aus der Skizze am rechten Rand hervorgehen. Wie in der schematischen 1:1-Darstellung der Oberfläche in (d) sind die ursprünglich reagierten Si-Atome dunkel und der dissoziierte Wasserstoff als Kreuze dargestellt.

### 6.3 Dynamik der einzelnen Reaktionskanäle

Zur Untersuchung der Dynamik der in den vorangegangenen Abschnitten identifizierten Reaktionskanäle wurden die platzspezifischen Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Translationsenergie der reagierenden Wasserstoffmoleküle und der Oberflächentemperatur bestimmt. In Abbildung 6.6 sind die energieabhängigen Ergebnisse zusammengefasst und nochmals durch Kugel-Stab-Modelle illustriert. Für das Haften an den H4-Plätzen ist eine geringfügige Abnahme der Reaktivität mit zunehmender Strahlenergie für  $E_{\text{trans}} \leq 100$  meV festzustellen. Die Reaktion an den Stufenkanten zeigt dagegen den schon in Kapitel 5 besprochenen Anstieg der Haftwahrscheinlichkeit mit der Strahlenergie bis ungefähr 100 meV und die dann einsetzende Sättigung. Die Energieabhängigkeit  $\hat{s}(E)$  kann über die in Abschnitt 4.1 eingeführten S-Kurven mit einer Barriere von  $E_0 = 0.08 \pm 0.02$  eV und einer Breite  $W = 0.03$  eV beschrieben werden. Sowohl das Haften an den H4-Plätzen als auch an den Stufenatomen im Bereich des Sättigungsverhaltens ist durch einen Haftkoeffizienten von  $\hat{s} \approx 2 - 3 \times 10^{-3}$  gekennzeichnet.

Die Reaktivität der H3-Plätze ist demgegenüber deutlich vermindert. Nach einem Anstieg von  $s_0$  mit  $E_{\text{trans}}$  bis ca. 200 meV ist auch hier eine Sättigung beobachtbar, allerdings bereits bei  $\hat{s} \approx 10^{-5}$ . Durch die auf der Oberfläche noch zahlreich vorhandenen H2-Plätze kommt es aufgrund des in Abschnitt 4.3 beschriebenen vibratorisch aktivierten Haftens an den sauberen Dimeren zu einem weiteren, stärkeren Anstieg der Gesamtreaktivität. Zur Trennung der beiden Effekte wurden für alle Energien die Anfangshaftkoeffizienten sowohl mit reaktiven H3-Plätzen als auch für dieselben Vorbedeckungen aber mit durch Tempern auf 600 K vernichteten H3-Konfigurationen gemessen. Durch die Bildung der Differenz wird das Sättigungsverhalten für den H3-Prozess noch deutlicher, die erhaltene Haftfunktion ist durch eine Barriere von 0.19 eV und eine Breite von 0.08 eV charakterisiert. Die Haftkoeffizienten, die auf der bezüglich der H4- und H3-Plätze deaktivierten, wasserstoffvorbedeckten Oberfläche gemessen wurden, entsprechen jenen für die saubere Oberfläche.

Wie aus Abschnitt 4.1 bekannt, beeinflussen sich die Effekte von Oberflächentemperatur und Strahlenergie gegenseitig. Für die Untersuchung einer Einflussgröße ist somit der Effekt der zweiten möglichst gering zu halten. Für das untersuchte System bedeutet dies aber eine geringe Translationsenergie des Wasserstoffs bei der Untersuchung des Einflusses der Oberflächentemperatur. Die sich daraus ergebenden kleinen Haftkoeffizienten sind mit der verwendeten Strahlapparatur nur schwer zugänglich und wurden deshalb mit Hintergrunddosierung thermischen Wasserstoffs bestimmt. Ergebnisse für die H3- und H4-Reaktionspfade sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben und um Werte für das Haften an den Stufenatomen und auf der glatten Oberfläche aus den Referenzen [55] und [68] ergänzt. Auch die Haftdaten für die durch Wasserstoffvorbedeckung hinzugekommenen Reaktionskanäle gehorchen einem Arrheniusgesetz mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 0.2$  eV für H3 und vernachlässigbarer Aktivierung für H4. Die Werte für die Aktivierungsenergie folgen damit ebenso wie die Adsorptionsbarrieren einer strengen Systematik beginnend mit dem nichtaktivierten, barrierelosen H4-Prozess über Stufenadsorption und H3

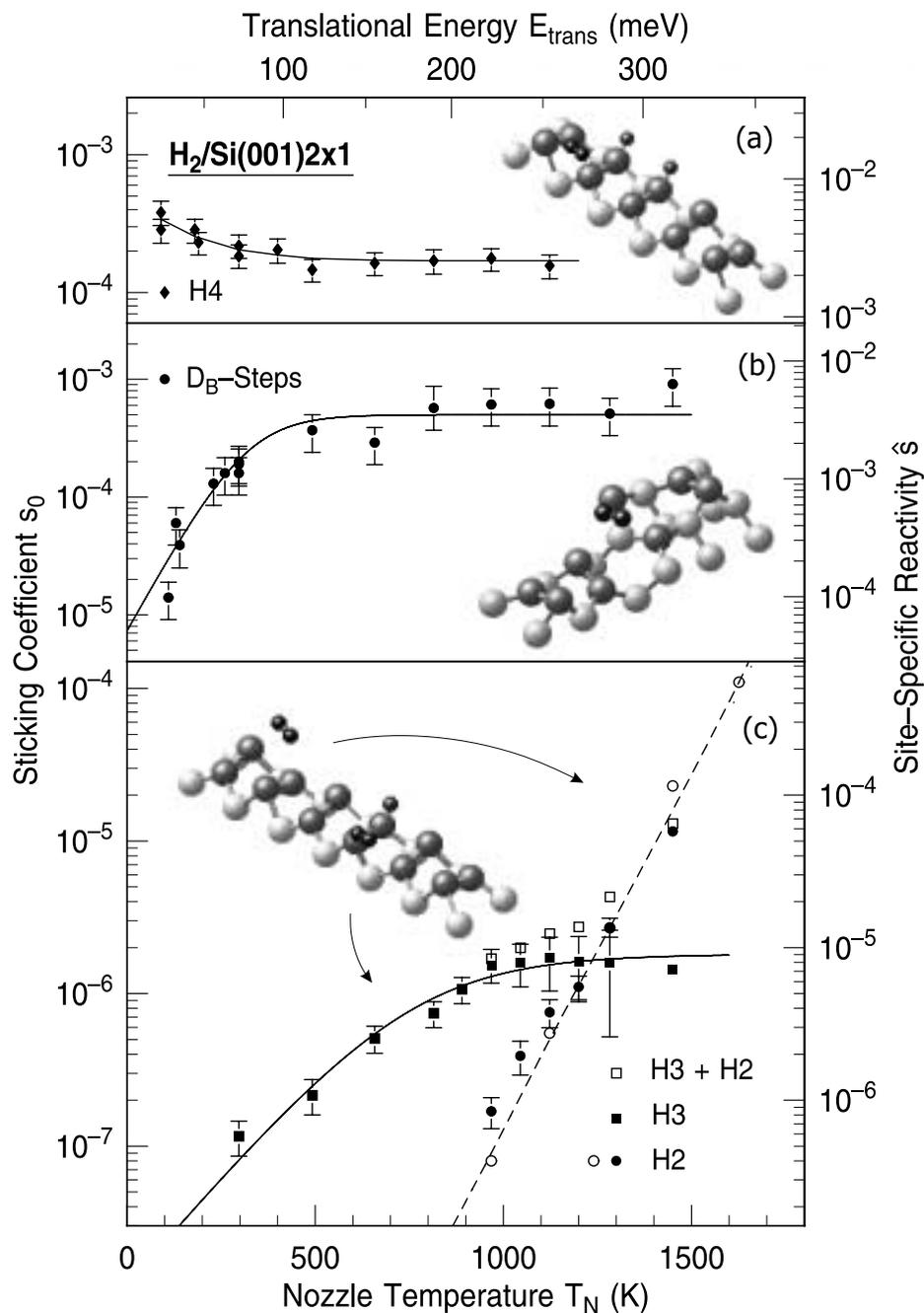


Abbildung 6.6: Energieabhängigkeit der Haftkoeffizienten für die 4 untersuchten Reaktionskanäle auf Si(001): (a) H4 bei 350 K (b) Stufen bei 540 K, (c) H3 bei 350 K (gefüllte Quadrate), H2 bei 350 K (gefüllte Kreise), H2 bei 90 K (offene Kreise) sowie die Überlagerung der Reaktivitäten von H3 und H2 wie sie im Experiment bestimmt wurde (offene Quadrate). Die durchgezogenen Linien in (b) und (c) sind Anpassungen der Funktion  $\hat{s}(E) = \hat{A}/2[1 + \tanh(E - E_0)/W]$  an die Daten, die anderen Linien sollen einer besseren Anschauung dienen. Zusätzlich sind die zugehörigen Konfigurationen der Oberfläche als Kugel-Stab-Modelle gezeigt, wobei die oberste (untere) Lage von Siliziumatomen dunkel (hell) dargestellt ist. Die kleineren Kugeln repräsentieren adsorbierten bzw. molekularen Wasserstoff.

Tabelle 6.1: Oberflächentemperaturabhängigkeit der Haftkoeffizienten für die 4 untersuchten Reaktionskanäle. Zum besseren Vergleich sind platznormalisierte Werte ( $\hat{s}$ ) angegeben. Die Werte für H2 und D<sub>B</sub>-Stufe sind den Referenzen [55] und [68] entnommen.

	H2	H3	D <sub>B</sub>	H4
100 K	–	–	$1 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-4}$
200 K	–	$6 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$
300 K	$< 10^{-11}$	$2 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
400 K	$1 \times 10^{-10}$	$6 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
500 K	$3 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-4}$	–
600 K	$1 \times 10^{-7}$	–	–	–
$E_A$	$0.76 \pm 0.05$ eV	$0.17 \pm 0.05$ eV	$0.09 \pm 0.01$ eV	$\leq 0.01$ eV
$A_0$	$0.5 \pm 0.3$	$2 \times 10^{-5 \pm 1}$	$0.005 \pm 0.003$	$6 \pm 3 \times 10^{-4}$

zu dem stark oberflächentemperaturaktivierten Haften auf der sauberen Oberfläche (H2,  $E_A = 0.75$  eV, [55]), für den sich eine Barriere  $\geq 0.6$  eV ergibt (Abschnitt 4.1).

## 6.4 Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sollen zuerst für jeden Reaktionskanal separat mit Schwerpunkt auf dem energieabhängigen Verhalten des Haftens diskutiert werden. Anschließend wird die erhaltene Systematik besprochen und mit Ergebnissen von DFT-Rechnungen verglichen. Der Schwerpunkt der Diskussion liegt dabei auf der Frage nach der Verallgemeinerung der auf den vorbedeckten Oberflächen gewonnenen Informationen auf den Adsorptionsprozess auf der sauberen Oberfläche. Die daraus folgenden Implikationen auf die Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium bilden den Abschluss der Diskussion.

### 6.4.1 Die Reaktionskanäle

Die Reaktion an den H4-Plätzen unterscheidet sich von den anderen untersuchten Kanälen dadurch, dass sie als einzige mit zunehmender Translationsenergie an Stärke abnimmt. Dieses für viele Systeme typische Verhalten (z.B. H<sub>2</sub>/W [135, 150], H<sub>2</sub>/Pd [133, 151]) wurde lange Zeit als Indikator für die Existenz eines precursor-Zustandes betrachtet, über den bei kleinen Translationsenergien parallel zu direkten, aktivierten Adsorptionspfaden die Reaktion abläuft. Aufgrund der geringen Physisorptionsenergie von Wasserstoff auf Silizium (wie auch auf den Metallen) erscheint dieser Kanal aber unplausibel. Gross und Mitarbeiter [152] konnten anhand 6-dimensionaler quantendynamischer Rechnungen zeigen, dass ein solches Verhalten ebenso bei vorhandenen nicht aktivierten Reaktionspfaden durch Ausrichtungseffekte erklärbar ist. Demnach hat ein langsam einfallendes Molekül eher die Möglichkeit, sich in die für die Adsorption günstigste Lage zu bringen, während schnelle Moleküle

bei fehlender Ausrichtung wieder aus dem repulsiven Teil des Potentials herausgestreut werden. Dieser unter dem Namen Steering (engl. to steer: lenken) bekannte Effekt scheint für die stark gerichteten, kovalenten Bindungen auf Halbleiteroberflächen noch näherliegender als auf Metalloberflächen, für die man aufgrund der größeren Delokalisierung der Elektronen eine geringere Korrugation erwartet. Sowohl die fehlende Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur als auch die, im Vergleich mit den Strahlexperimenten, kleineren absoluten Haftkoeffizienten des thermischen Gases (die damit eine Abnahme des Haftkoeffizienten bei nicht normalem Einfall implizieren) sprechen gegen das Vorhandensein eines Reaktionskanals über einen precursor-Zustand als vielmehr für ein durch Steering erhöhtes Haften bei kleinen Energien der Wasserstoffmoleküle. Der zu höheren Translationsenergien relativ kleine, konstante Wert des Haftkoeffizienten  $\hat{s} \approx 3 \times 10^{-3}$  unterstützt ebenfalls die Annahme einer relativ großen Korrugation, die neben Effekten wie der richtigen Ausrichtung der Moleküle zur Reduzierung des Sättigungswertes beitragen kann.

Auch der Sättigungswert  $\hat{A}$  für das Haften an den Stufen liegt in diesem Bereich ( $\hat{A} = 2 \times 10^{-3}$ ). Das bedeutet, dass die Wasserstoffmoleküle, die aufgrund ihrer Translationsenergie über die (minimale) Adsorptionsbarriere gelangen können, an den Stufen mit einer ähnlichen Effizienz reflektiert werden wie an den H4-Plätzen. Die Korrugation an den Stufen ähnelt also gemittelt der an den H4-Plätzen. Die Energieabhängigkeit des Haftens an den Stufenplätzen wurde schon in Abschnitt 5 ausführlich diskutiert, zusammenfassend sei hier nochmals erwähnt, dass die gefundene Barriere von  $E_0 = 0.08$  eV klein gegenüber der des Haftens auf der sauberen Oberfläche ist, die Breite der Adsorptionsfunktion von  $W = 0.03$  eV relativ zur Barrierenhöhe dagegen größer ist als auf der glatten Oberfläche bei vergleichbarer Temperatur. Letztgenanntes wurde auf die leichtere Aktivierung der Reaktionskanäle durch die Oberflächentemperatur und die damit verbundene größere Barrierenverteilung zurückgeführt.

Bei der Adsorptionsfunktion für den H3-Prozess fällt zunächst der niedrige Sättigungswert von  $\hat{s} \approx 1 \times 10^{-5}$  auf, der damit um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als bei den Stufen bzw. dem H4-Prozess ist. Für dieses Verhalten, das u. a. wichtig für die Diskussion der Desorptionskinetik in Kapitel 7 ist, gibt es derzeit keine zwingende Erklärung. Auffallend ist aber die Asymmetrie der H3-Konfiguration. So kommt als Erklärung z. B. eine stark von der Oberflächennormalen abweichende Vorzugsrichtung einer schmalen Winkelverteilung in Betracht. Die Winkelverteilung an den H3-Plätzen selbst wurde experimentell nicht bestimmt, ein Vergleich der Haftkoeffizienten aus den Molekularstrahlmessungen mit jenen thermischen Gases gibt allerdings keinen Hinweis auf eine derart stark asymmetrische Verteilung. Andererseits ist aber auch eine weitere Verkleinerung des für die Adsorption aktiven Phasenraums (Ausrichtung der Moleküle, angeregte Rotationen, Oberflächenkorrugation), wie sie in ähnlicher Weise schon zur Erklärung der von eins verschiedenen Sättigungsparameter von H4 und Stufe herangezogen wurde, durchaus denkbar. Die gemessenen Werte von  $E_0 = 0.19$  eV bzw.  $W = 0.08$  eV bringen eine niedrige Adsorptionsbarriere bei gleichzeitig großer Breite der Adsorptionsfunktion bei der gegebenen Oberflächentemperatur von  $T_s = 350$  K zum Ausdruck, ähnlich dem Verhalten an den Stufen.

### 6.4.2 Systematik und Mechanismus der Reaktion

Das enge Zusammenspiel zwischen den durch die Wasserstoffadsorption hervorgerufenen Störungen der Oberflächenrekonstruktion und der elektronischen Struktur machen eine Bestimmung der für die Reaktivitätsunterschiede relevanten Parameter allein anhand einfacher Überlegungen schwierig. Deshalb sollen zu Beginn dieses Abschnitts Ergebnisse der Dichtefunktionaltheorie zur H<sub>2</sub>-Adsorption auf H-vorbedeckten Oberflächen von Pehlke [121, 153] und an D<sub>B</sub>-Stufen von Kratzer und Mitarbeitern [68] vorgestellt werden. Dabei stellt sich heraus, dass vor allem der Abstand der Bandschwerpunkte von besetztem und unbesetztem Oberflächenzustand sowie deren Verhalten bei Störung des Systems eine wichtige Rolle für die Adsorptionsdynamik spielt. Davon ausgehend werden die experimentell gefundenen Ergebnisse erklärt.

Betrachtet man zuerst die Ergebnisse der Rechnungen für den H4-Platz, so ist eine Reduktion des Verkippwinkels der unabgesättigten Siliziumatome auf 10° (vergleiche mit 19° bei sauberer Oberfläche) und ein auf 0.6 eV verminderter Bandabstand auffällig, wobei sich letzterer noch auf 0.35 eV für einen künstlich symmetrisierten Zustand verringert. Die Oberflächenzustände sind aber gerade dann sehr reaktiv, wenn sie nahe des Fermi-niveaus liegen. Die bei der Hybridisierung mit dem

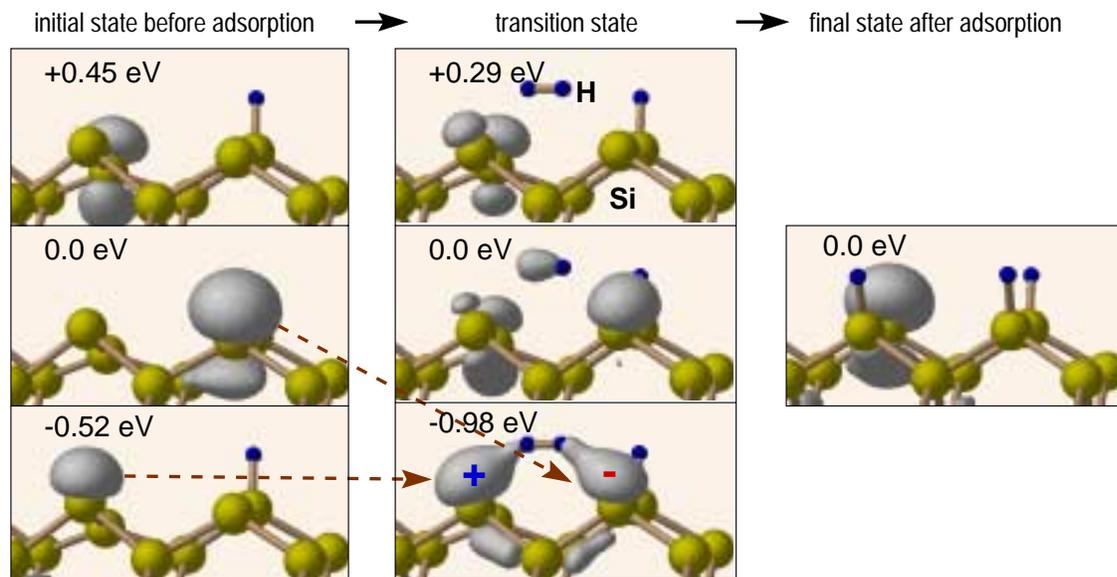


Abbildung 6.7: Konturflächen konstanter Ladungsdichte ( $\rho = 0.005 e^- / \text{bohr}^3$ ) für die an der Dissoziation eines Wasserstoffmoleküls über einem H<sub>3</sub>-Platz beteiligten Silizium- und Wasserstofforbitale. Linke Spalte: das voradsorbierte Wasserstoffatom bedingt die maximale Ladungsdichte des gegenüberliegenden Siliziumatoms auf Höhe des Fermi-niveaus. Die für die Hybridisierung relevanten Orbitale und ihre Entwicklung im Verlauf der Reaktion sind mit Pfeilen zur elektronischen Struktur am Übergangszustand (mittlere Spalte) verdeutlicht. In der Darstellung in der rechten Spalte dominiert das mit einem Elektron besetzte dangling bond nach der Dissoziation des Wasserstoffmoleküls.

Tabelle 6.2: Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten Werte für die Adsorptionsbarrieren der untersuchten Reaktionskanäle sowie die aus den DFT-Rechnungen gewonnenen elastischen Energien am Übergangszustand (wenn anwendbar) und die Aufspaltung der Bandschwerpunkte für künstlich symmetrisierte Konfigurationen (ebenfalls wenn anwendbar).

	H2*	H2	H3	D <sub>B</sub>	H4
$E_0$ (eV) (exp.)	-	$\geq 0.6$	0.2	0.1	-
$E_0$ (eV) (theory)	0.35	0.2	0.06	-	-
elast. energy (eV)	0.1	0.3	0.08	-	-
band splitting (eV)	0.7	0.7	-	0.4	0.35

antibindenden  $1s\Sigma_u^*$ -Molekülorbital des  $H_2$ -Moleküls entstehenden Hybridorbitale rutschen in diesem Falle leichter unter das Fermi-niveau und können mit Elektronen gefüllt werden. Für die H4-Konfiguration ergibt sich damit ein energiebarriereloser Adsorptionspfad aus den DFT-Rechnungen ganz ähnlich der Reaktion an den Stufenatomen.

DFT-Ergebnisse für die elektronische Struktur der H3-Konfiguration sind in Abbildung 6.7 ohne Wasserstoffmolekül, im Übergangszustand und nach der Wasserstoffdissoziation dargestellt. Während am linken, sauberen Dimer die Bandaufspaltung durch das unbesetzte Orbital 0.5 eV über und das mit zwei Elektronen besetzte Orbital 0.5 eV unter dem Fermi-niveau nochmals verdeutlicht wird, induziert das voradsorbierte Wasserstoffatom am rechten Dimer neue Zustände am Fermi-niveau (linke Spalte). Diese sowie die der gebrochenen Bindungen bei -0.5 eV hybridisieren wieder gut mit dem antibindenden Wasserstofforbital. Allerdings muss, im Gegensatz zu dem H4-Prozess oder an den Stufen, ein Elektron aus dem doppelt besetzten Orbital, das nicht zur Bindung beitragen kann, in das noch unbesetzte, energetisch ungünstige Si-dangling-bond-Orbital transferiert werden. Damit ist der Prozess weniger reaktiv, was in einer theoretisch ermittelten Barriere von 0.06 eV zum Ausdruck kommt.

Auf der sauberen Oberfläche stellt sich die Situation anders dar. Die Bandaufspaltung von ca. 1 eV wird auch im artifiziiell symmetrisierten Zustand nur auf ca. 0.7 eV reduziert, da die dangling bonds noch sehr effektiv über eine  $\pi$ -ähnliche Bindung miteinander wechselwirken. Für den Interdimeradsorptionspfad (H2) ergibt sich die theoretisch kleinste Adsorptionsbarriere mit 0.2 eV bei 0.3 eV gespeicherter elastischer Gitterenergie im Übergangszustand für die dafür zusätzlich benötigten Gitterverzerrungen. Im Übergangszustand sind beide beteiligten Dimere deutlich aus der maximalen Verkipfung herausgedreht und die relevanten Siliziumatome nähern sich gegenseitig etwas an.

Anhand der Tabelle 6.2, in der die theoretisch ermittelten Werte der für die Reaktion relevanten Größen zusammengefasst sind, wird die Systematik nochmals verdeutlicht. Dabei werden die Adsorptionsbarrieren mit den experimentellen Werten

verglichen. Der physikalische Trend stimmt sehr gut überein, es fallen aber deutliche quantitative Abweichungen auf. Dies mag zum einen in der grundsätzlichen Unterschätzung von Barrierehöhen in GGA-DFT-Rechnungen liegen [154–156], als auch in der Tatsache, dass es sich dabei um reine Energie-Adsorptionsbarrieren handelt, die für das immer voll relaxierte Gitter berechnet sind. Dynamische Effekte, wie sie auch für das System Wasserstoff/Silizium mit einem großen Masseunterschied der beteiligten Reaktionspartner zu erwarten sind, werden dabei nicht berücksichtigt (vergleiche auch Abschnitt 6.4.3).

Unter Einbeziehung des in Kapitel 4 besprochenen Reaktionskanals auf der sauberen, glatten Oberfläche erhält man also experimentell wie theoretisch die folgende Systematik: sowohl bezüglich der Aktivierungsenergie für Aktivierung mit der Oberflächentemperatur als auch bezüglich der Adsorptionsbarriere verringern sich die Werte bei zunehmender Störung des Systems. Während bei den H4-Plätzen beide Elektronen der freien Valenzen nahe der Fermikante sind und somit die Adsorption begünstigen, ist, wie aus den Rechnungen ersichtlich, beim H3 ein Elektron energetisch anzuheben, was die Reaktivität vermindert. Die starke Wechselwirkung zwischen den dangling bonds an den Dimeren der sauberen Oberfläche verhindert eine einfache Reduzierung des Bandabstandes. Für den Interdimerpfad kann unter erheblicher Aufwendung von Gitterenergie dennoch die Barriere reduziert werden, in einer vereinfachten Anschauung stünden hier bei synchron verkippten Dimeren (passend zur symmetrischen Winkelverteilung) wiederum zwei gefüllte Orbitale unterhalb des Ferminiveaus zur Hybridisierung mit dem  $1s\Sigma_u^*$ -Orbital des H<sub>2</sub>-Moleküls zur Verfügung. Analog zu dem H3-Mechanismus wären die nicht an der Bindung beteiligten Elektronen unter weiterem Energieaufwand in den höherliegenden Orbitalen unterzubringen. Der Einfluss des Gitters auf den Intradimerraktionspfad ist dagegen gering, da die Konfiguration weitgehend unabhängig von der Stellung reaktionsträge ist, weil immer nur ein dangling bond effektiv mit dem Wasserstoff hybridisieren kann. In der symmetrischen Stellung ist der Intradimerpfad zudem Woodward-Hoffman-verboden [157].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich bei den relevanten Interdimerpfaden immer dann eine kleine mittlere Barriere ergibt, wenn bei geringer aufzuwendender Gitterenergie der Abstand der Bandschwerpunkte deutlich verkleinert werden kann, während bei erhöhtem Energieaufwand für eine Bandabstandsverringern die Barriere sowie die Möglichkeit, den Prozess über die Gitteranregungen zu aktivieren, wächst. Die Intradimerprozesse sind dagegen durch eine hohe Barriere gekennzeichnet, die sich nicht durch eine Gitterverzerrung ähnlicher Stärke wesentlich reduzieren lässt.

### **Ergänzende STM-Aufnahmen**

Die Interpretation der erhaltenen Systematik kann an zwei weiteren Beispielen auf sehr anschauliche Weise bestätigt werden. So wurden ergänzend zu den Dynamikmessungen an den besprochenen Konfigurationen jeweils ein weiterer Inter- und Intradimerpfad allein auf ihre Reaktivität hin untersucht.

Zum einen ist nach oben Gesagtem auch bei symmetrischen Dimeren der Abstand der Bandschwerpunkte aufgrund der Si-Si- $\pi$ -Bindung groß und man erwartet keine erhöhte Reaktivität. Aus STM-Bildern von Boland [30] nach Desorption geringer Wasserstoffmengen von H-gesättigten Oberflächen kann man auf solche symmetrisch angeordneten dangling bonds an einem Dimer schließen. Zumindest ist aber durch den Wasserstoff auf den benachbarten Dimeren die Wechselwirkung zwischen den Dimeren weitgehend aufgehoben und die Energie für die Symmetrisierung sollte deutlich reduziert sein. In Abbildung 6.8 ist die Präparation solcher Plätze gezeigt. Zwischen Abbildung 6.8(a) und (b) wurde der Oberfläche  $1 \times 10^7$  L  $H_2$  angeboten, dabei wurden nur die vier gekennzeichneten Plätze abgesättigt. Dies entspricht einem Haftkoeffizienten  $\hat{s}_{H_4^*} \leq 10^{-9}$ , was im Bereich des durch Verunreinigungen verursachten Detektionslimits liegt. Eine merklich erhöhte Reaktivität an den so präparierten Konfigurationen kann also im Gegensatz zu den kürzlich berichteten Beobachtungen von Buehler und Boland [159] ausgeschlossen werden.

Entsprechend der Systematik verhält sich auch der in Abbildung 6.9 gezeigte zusätzliche Interdimerreaktionskanal. Wie in Abbildung 6.1 leicht erkennbar, ist die H3-Konfiguration nach der Adsorption von  $H_2$  auf einer Seite jener Konfiguration vor der Adsorption sehr ähnlich. Man erwartet nach oben Gesagtem deshalb auch für den reagierten H3-Platz eine weiterhin erhöhte Reaktivität. In Abbildung 6.9 ist der Anfang einer solchen autokatalysierten Kettenreaktion in Form der Adsorption an

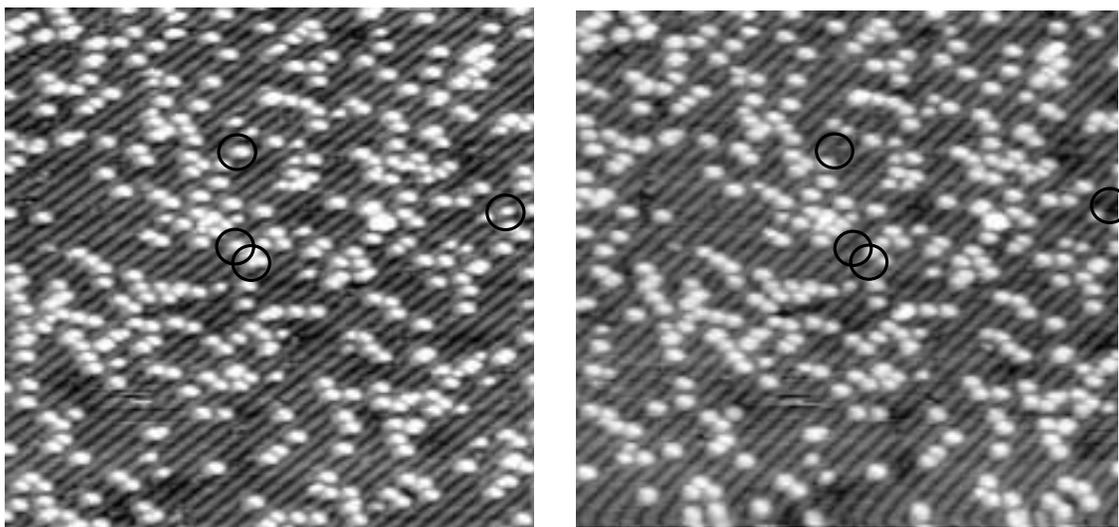


Abbildung 6.8: Ungefähr  $30 \times 30$  nm<sup>2</sup> große STM-Topographie ( $U_{\text{gap}} = +0.8$  V,  $I_{\text{tun}} = 0.5$  nA) einer Monohydridphase auf Si(001)2 $\times$ 1 nach kurzzeitigem Erhitzen auf 700 K. In Übereinstimmung mit den Referenzen [30, 31, 158] sind die durch einsetzende Desorption entstandenen dangling bonds größtenteils gepaart (helle Punkte symmetrisch zur Dimerreihe). Einige wenige einzelne, unabgesättigte dangling bonds (asymmetrisch zur Dimerreihe, geringere Größe) sind erkennbar. Auf der rechten Seite ist derselbe Probenausschnitt wie links nach  $10^7$  L  $H_2$ -Exposition dargestellt (leichte Drift). Nur an den 4 in beiden Bildern gekennzeichneten Dimeren hat eine Reaktion stattgefunden.

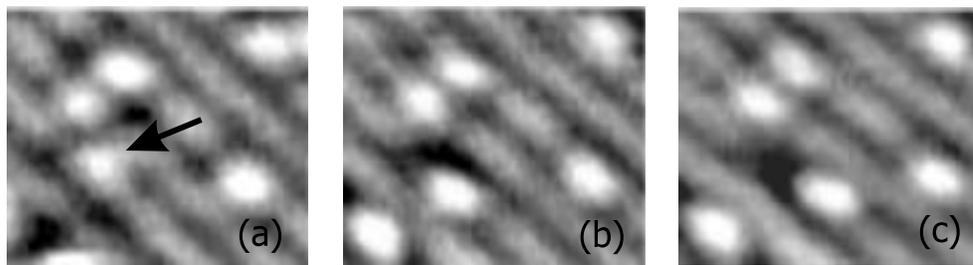


Abbildung 6.9: STM-Topographie unter Bedingungen wie in Abbildung 6.5. An einem der unreaktierten H3-Plätze (gekennzeichnet durch einen Pfeil) in (a) ist in (b) ein Wasserstoffmolekül dissoziiert und der so gebildete H5-Platz wurde durch ein weiteres Wasserstoffmolekül zu einem H7-Platz reagiert (c). Zur Interpretation der Bilder vergleiche auch Abbildung 6.5.

dem konsequenterweise H5 zu nennenden Reaktionsplatz in einer Sequenz von STM-Aufnahmen gezeigt. Der Haftkoeffizient  $\hat{s}_{H5}$  ist dabei dem der H3-Konfiguration vergleichbar.

### 6.4.3 Dynamik der Reaktion

Sowohl für den H3- wie den H2-Interdimerpfad finden die Rechnungen, dass die mit der Gitterverzerrung gekoppelte Substratenergie, die den Einfluss des Gitters auf die Reaktionsdynamik charakterisiert, ähnlich groß oder größer der Adsorptionsbarriere ist. Zur Ermittlung der theoretischen Werte wird immer die Gesamtenergie des Systems minimiert. Es liegt also nahe, dass, analog zum Bild des phononenassistierten Haftens, durch noch stärkere Verzerrungen des Substrats Konfigurationen entstehen, die zwar nicht die Gesamtenergie des Systems minimieren, aber eine bezüglich der kinetischen Energie der Wasserstoffmoleküle kleinere Barriere aufweisen. Somit wird auch das Haften thermischen (genauer: niederenergetischen) Wasserstoffs ermöglicht und es lässt sich die in Abschnitt 4.1.3 diskutierte große Breite der Barrierenverteilung erklären, die für die ebenfalls relativ breiten Haftfunktionen verantwortlich ist. Aus den Reaktionskanälen mit H-Vorbedeckung kann man auf leicht synchron gekippte Dimere bei der Dissoziation schließen, da diese eine ähnliche elektronische Verteilung haben sollten, d. h. besetzte Zustände nahe des Fermi-niveaus, die an den benachbarten Siliziumatomen lokalisiert sind. Obwohl die einzelnen Dimere auf der sauberen Oberfläche schon bei Raumtemperatur hin- und herkippen können, kann die damit verbundene Energie zu einigen 100 meV abgeschätzt werden. Dennoch ist es unwahrscheinlich, dass die gesamte Energie, die mit der Substratverzerrung verbunden ist, in dieser Koordinate steckt. Im Gegensatz zum H4-Mechanismus, der in seiner zu dieser sehr ähnlichen Konfiguration barriereelos abläuft, gilt es bei der H2-Konfiguration schließlich noch, die verbleibenden zwei Elektronen zu verteilen. Dies ist mit einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden. Zur weiteren Barriere-reduktion könnten sich die Si-Atome aber noch annähern, was mit einer relativ hohen Gitterenergie verbunden sein wird, da dafür vier Bindungen gestreckt bzw.

gestaucht werden müssen. In den Rechnungen wurde eine solche Bewegung während der  $\text{H}_2$ -Dissoziation gefunden.

Andererseits können bei schneller Entkopplung des Systems in der Desorption die Siliziumatome der Bewegung der Wasserstoffmoleküle nicht folgen, wodurch nur ein geringer Energieübertrag auf die Gasmoleküle stattfindet. Sie desorbieren mit vergleichsweise wenig Energie (vergleiche Abschnitt 4.1).

Die dennoch hyperthermische Desorptionsverteilung deutet ebenfalls darauf hin, dass zusätzlich zur Entkippung des Dimers eine weitere Gitterbewegung für die Reaktion notwendig ist. Nach Wasserstoffadsorption sind die Dimere weitgehend entkippt. Die Moleküle könnten, wenn keine weiteren Gitterverzerrungen während der Reaktion wichtig wären, aus dieser Konfiguration tatsächlich barrierefrei desorbieren. Dies ist aber nicht der Fall, die mittlere Barriere in der Desorption ist zwar deutlich erniedrigt, aber ungleich null. Somit erwartet man, wie schon oben ausgeführt, eine zusätzliche Bewegung wie die Annäherung der Siliziumatome.

Der im Vergleich zur experimentell ermittelten mittleren Adsorptionsbarriere von  $\geq 0.6$  eV kleine Wert von 0.2 eV aus den Rechnungen ist zumindest teilweise in demselben Bild wie die erniedrigte Barriere in der Desorption erklärbar. Durch den Masseunterschied zwischen Silizium und Wasserstoff ist ein nur unvollständiger Energieübertrag möglich. Die vergleichsweise schnellen  $\text{H}_2$ -Moleküle „sehen“ deshalb nicht den Minimalenergiepfad sondern im Mittel deutlich ungünstigere Konfigurationen und damit eine höhere mittlere Barriere.

Die zunächst erstaunliche Symmetrie zwischen Aktivierung mit Oberflächen-

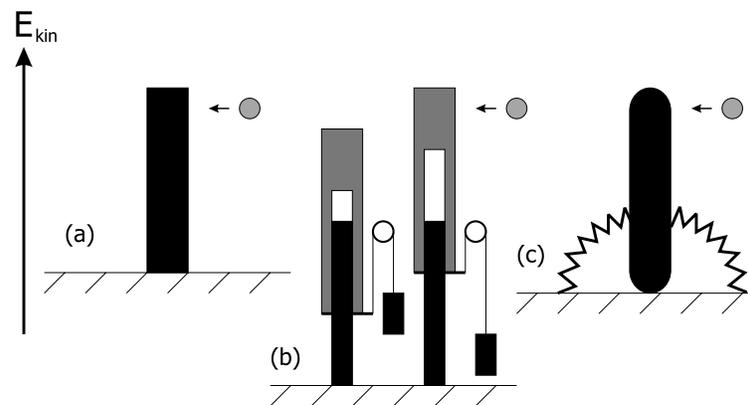


Abbildung 6.10: Cartoon zur Veranschaulichung der verschiedenen Möglichkeiten der (Ent-)Kopplung der Barrierenhöhe von der Gitterenergie. Die Höhe der einfallenden Kugel repräsentiert deren kinetische Energie. (a) Starre Barriere wird nur bei  $E_{\text{kin}} > E_0$  überschritten. (b) Variable Barriere, wird bei  $E_{\text{kin}} > E_{0,\text{var}}$  überschritten, Umwandlung von kinetischer in Gitterenergie ist nicht möglich. Bei gleicher Masse der beweglichen Barriere und des Gewichts ist eine Barrierenerniedrigung ohne zusätzliche Gitterenergie möglich. (c) Gekoppeltes Barriersystem: je mehr kinetische Energie die Kugel besitzt, desto weniger Gitterenergie (Feder) ist für die nötige Barrierenreduktion erforderlich. Je nach Anpassung von Barrieren- und Kugelmasse ist nicht die vollständige aus der starren Barrierenhöhe erwartete Energie für die Kugel erforderlich.

temperatur zum einen und Translationsenergie der Wasserstoffmoleküle zum anderen wird durch das Vorhandensein des barrierelosen H4-Pfades verständlicher. Es ist also möglich, durch (statische) Gitterverzerrung und die damit einhergehende elektronischen Veränderungen die Adsorptionsbarriere bis auf null zu reduzieren. Dies lässt darauf schließen, dass, wie oben ausgeführt, auch durch thermische Anregungen dieser Zustand erreicht werden kann. Während bei einer strikten Entkopplung des Systems die Werte für  $E_A$  und  $E_0$  völlig verschieden sein können, erwartet man für ein zumindest leicht gekoppeltes System eine der Adsorptionsbarriere ähnlich große elastische Energie im Gitter gespeichert; eine Veranschaulichung der Problematik findet sich in dem Cartoon in Abbildung 6.10. So entspricht der Interdimerpfad eher der in (c) abgebildeten Situation, während der Intradimerpfad näher der Situation in (a) kommt. Dieser Trend zeigt sich auch in den Werten der DFT-Rechnungen, die für die Pfade mit Übergangszustand (H2 und H3) vergleichbare Barrieren und Energien in der Gitterverzerrung finden, während für H2\* die Barriere deutlich größer ist als die im Substrat gespeicherte Energie.

# Kapitel 7

## Laserinduzierte thermische Desorptionsexperimente: Dynamik und Kinetik der Desorption

STM-Untersuchungen der dangling-bond-Verteilungen nach laserinduzierter thermischer Desorption (LITD) von Monohydridoberflächen auf Silizium(001) wurden durchgeführt. Die kleinen Desorptionszeiten ermöglichen dabei Rückschlüsse auf die ursprünglichen Desorptionsplätze, da die Diffusion unterdrückt ist. Beobachtet werden vorzugsweise ungesättigte dangling bonds in Interdimerstellung; die genauen Verteilungen können durch Desorption aus diesen Plätzen heraus simuliert werden. In einem einfachen Modell können frühere Ergebnisse zur Desorptionskinetik mit dem neuen mikroskopischen Verständnis in Einklang gebracht werden.

### 7.1 Motivation

Aus den im Vorangegangenen geschilderten Experimenten zur dissoziativen Adsorption von Wasserstoff ging der Interdimerraktionspfad sowohl auf sauberen wie auch auf wasserstoffvorbedeckten Silizium-(001)-Oberflächen als entscheidender Mechanismus hervor. Bei Anwendung des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts geht man von dem gleichen Reaktionspfad in der Umkehrreaktion, d. h. der rekombinativen Desorption aus. Diese erfordert grundsätzlich das Zusammentreffen zweier adsorbierter Wasserstoffatome auf der Oberfläche. Bei einer statistischen Verteilung der Wasserstoffbedeckung auf der Oberfläche ist die Wahrscheinlichkeit dafür, und damit auch die Desorptionsrate, proportional zum Quadrat der Bedeckung. Die resultierende Desorptionskinetik nennt man „zweiter Ordnung“. Obwohl sich bei den typischen Desorptionstemperaturen durch Diffusion tatsächlich ein thermisches Gleichgewicht auf der Oberfläche einstellen kann, wurde experimentell für hohe Bedeckungen eine annähernd lineare Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsrate gefunden [29, 31, 34], die nur zu kleinen Bedeckungen ( $< 0.05$  ML) zu einem Verhalten zweiter Ordnung hin abweicht [31].

Unterstützt durch STM-Aufnahmen von Boland [30] nach thermischer Desorp-

tion, die die entstandenen dangling bonds bevorzugt gepaart auf einem Dimer zeigen, basiert die bisherige Erklärung für die Desorptionskinetik erster Ordnung auf dem Intradimerdesorptionskanal. Im thermischen Gleichgewicht liegt der Wasserstoff demnach nicht statistisch verteilt auf der Oberfläche vor, sondern die meisten der Wasserstoffatome sitzen zu zweit auf einem Dimer. Durch diese „Vorpaarung“ lässt sich bei Desorption über den Intradimerpfad die beobachtete Kinetik leicht erklären. Nur zu sehr kleinen Bedeckungen hin sind entropiebedingt die einzelnen Wasserstoffatome bevorzugt, und damit auch die Abweichung von der ersten Ordnung verständlich. Tatsächlich wurde nicht nur bei hohen Bedeckungen die Paarung von dangling bonds [30, 40] sondern auch bei kleinen Bedeckungen die Paarung von Wasserstoffatomen mit Hilfe von STM-Aufnahmen direkt beobachtet [32]. Die ermittelte Paarungsenergie von ca. 0.3 eV ist mit den Desorptionsexperimenten verträglich [31].

Diese Betrachtungen zur Desorption stehen in Widerspruch zu dem aus dem Adsorptionsprozess gewonnenen Bild der Reaktion. Allerdings geben die STM-Bilder nach thermischer Desorption tatsächlich *keinen* Hinweis auf die ursprünglichen Desorptionsplätze, da die Diffusion bei Temperaturen um 700 K um mehrere Größenordnungen schneller ist als die Desorption. Es stellt sich also immer eine Gleichgewichtsverteilung auf der Oberfläche ein, von welcher nicht auf die Anfangsverteilung rückgeschlossen werden kann. Die vorwiegend auf einem Dimer gepaarten dangling bonds können ebenso gut allein in der Paarungsenergie begründet sein.

Desweiteren blieb bei diesen Betrachtungen der bis vor Kurzem unbekannt H4-Mechanismus natürlich unbeachtet. Er weist in der Adsorption einen barrierelosen Reaktionsweg auf und stünde somit bezüglich der Dynamik in der Desorption gut mit der bei hohen Bedeckungen beobachteten thermischen Energieverteilung der desorbierenden Moleküle im Einklang [47].

Die Beobachtung der wirklichen dangling-bond-Verteilung nach der Desorption würde also das Bild des Adsorptionsprozesses in idealer Weise komplettieren. Durch die Verwendung kurzer Laserimpulse zur Probenheizung kann, wie im Weiteren erläutert, die besprochene Komplikation der Diffusion überwunden werden und für hohe Bedeckungen der Reaktionskanal bestimmt werden.

## 7.2 Vorüberlegungen

Aus Abbildung 7.1 ist ersichtlich, dass für typische Desorptionstemperaturen kleiner 1000 K die Rate, mit der atomarer Wasserstoff seinen Adsorptionsplatz wechselt, deutlich größer ist als die Rate, mit der  $H_2$  von der Oberfläche desorbiert. Extrapoliert man zu hohen Temperaturen, schneiden sich die Geraden im Arrheniusplot aufgrund der größeren Desorptionsbarriere und des größeren Vorfaktors. Es gewinnt die Desorption also mit höherer Temperatur zunehmend an Einfluss. Die Schnittpunkttemperatur liegt allerdings nahe der Schmelztemperatur von Silizium. Für kleine Desorptionsmengen kann aber schon bei niedrigeren Temperaturen durch kleine Desorptionszeiten die Diffusion unterdrückt werden. Diese kleinen Desorptionszeiten werden durch Laserheizen der Probe erreicht. Über die Zeit  $t_p$  des

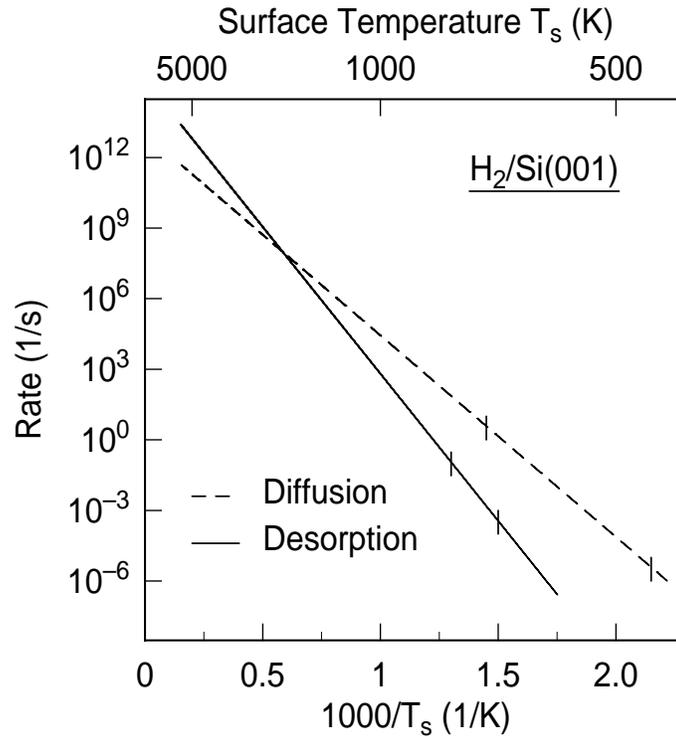


Abbildung 7.1: Desorptionsrate (in ML/s) und Diffusionsrate entlang der Dimerreihe (in Einzelsprünge/s) von Wasserstoff auf Si(001) in Abhängigkeit der inversen Oberflächentemperatur nach den Referenzen [31] und [39]. Die Aktivierungsenergie ist 2.48 eV für die Desorption und 1.68 eV für die Diffusion, senkrechte Striche kennzeichnen den jeweiligen Messbereich.

Heizimpulses gemittelt werden

$$N_{\text{dif}} = 0.5 \cdot A_{\text{dif}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{dif}}}{kT_s}} \cdot N_{\text{des}} \cdot t_p \quad (7.1)$$

der den Desorptionsplätzen benachbarte Wasserstoffatome diffundieren. Dabei stammt der Faktor 0.5 von der Tatsache, dass zu Beginn noch kein Wasserstoff desorbiert ist. Bei  $\theta = 1$  ist

$$N_{\text{des}} = A_{\text{des}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{kT_s}} \cdot t_p \quad (7.2)$$

die Zahl der durch Desorption entstandenen ungesättigten dangling bonds. Weiterhin bezeichnen  $A_{\text{des}}$ ,  $E_{\text{des}}$ ,  $A_{\text{dif}}$  und  $E_{\text{dif}}$  die Vorfaktoren und Barrieren für die Desorptions- bzw. Diffusionsraten. Wenn im Durchschnitt jedes durch Desorption erzeugte dangling bond einen Sprung getan hat, ist eine Aussage über die Anfangskonfiguration schwierig und es ergibt sich aus  $N_{\text{des}}/N_{\text{dif}} > 1$  die Bedingung

$$0.5 \cdot t_p \cdot A_{\text{dif}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{dif}}}{kT_s}} < 1. \quad (7.3)$$

Für eine sinnvolle Detektion sollten mehr als 0.01 ML Wasserstoffs desorbiert sein, es ergibt sich experimentell also eine zweite Bedingung

$$t_p \cdot A_{\text{des}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{kT_s}} > 0.01. \quad (7.4)$$

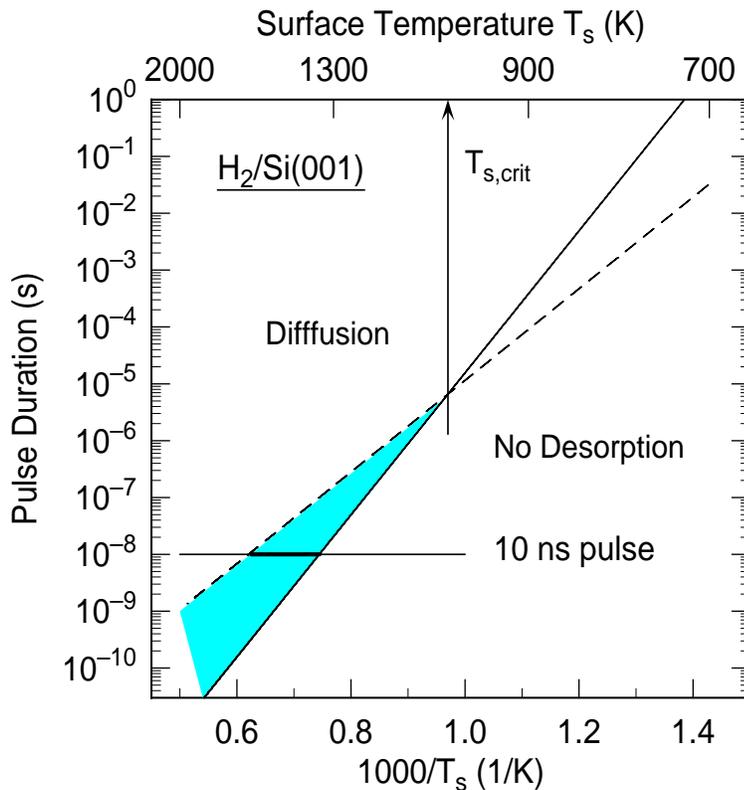


Abbildung 7.2: Graphische Darstellung zur Ermittlung des für die LITD-Messungen sinnvollen Parameterraums. Unterhalb der durchgezogenen Linie findet keine merkliche Desorption statt ( $< 0.01$  ML), oberhalb der gestrichelten Linie vollführt durchschnittlich ein dangling bond eines jeden durch Desorption entstandenen freien dangling-bond-Paares einen Platzwechsel. Es ist also nur im grau schattierten Bereich eine Messung sinnvoll, die kritische Temperatur ergibt sich zu  $T_{s,crit} = 1030$  K. Bei typischen Laserimpulsdauern von 10 ns liegt der sinnvolle Temperaturbereich zwischen 1300 K und 1600 K (dicke durchgezogene Linie).

Die Bedingungen (7.3) und (7.4) sind in Abbildung 7.2 aufgetragen, man erkennt einen kleinen Ausschnitt des Parameterraums, in welchem diffusionsunterdrückt messbare Desorption stattfinden kann. Für Heizzeiten im Bereich von 10 ns liegen die benötigten Desorptionstemperaturen zwischen 1300 und 1600 K.

Die numerische Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung mit den für Silizium aus der Literatur bekannten Werten und Temperaturabhängigkeiten für die Reflexions-, Absorptions- und Diffusionskoeffizienten [4] liefert für  $\lambda = 532$  nm eine Maximaltemperatur von 1400 K für Gaussimpulse mit einer Halbwertsbreite von  $t_p = 7$  ns und einem Energiefluss von  $215 \text{ mJ/cm}^2$  bei einer Ausgangstemperatur von  $T_s = 300$  K. Der resultierende zeitliche Verlauf der Oberflächentemperatur ist in Abbildung 7.3 gezeigt, man erkennt eine ebenfalls noch recht schmale Verteilung im Bereich hoher Temperaturen. Der zeitliche Verlauf der Desorptionsrate zeigt aufgrund ihrer exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur ein noch deutlich schmaleres Maximum, die Breite der Verteilung beträgt kleiner 3 ns.

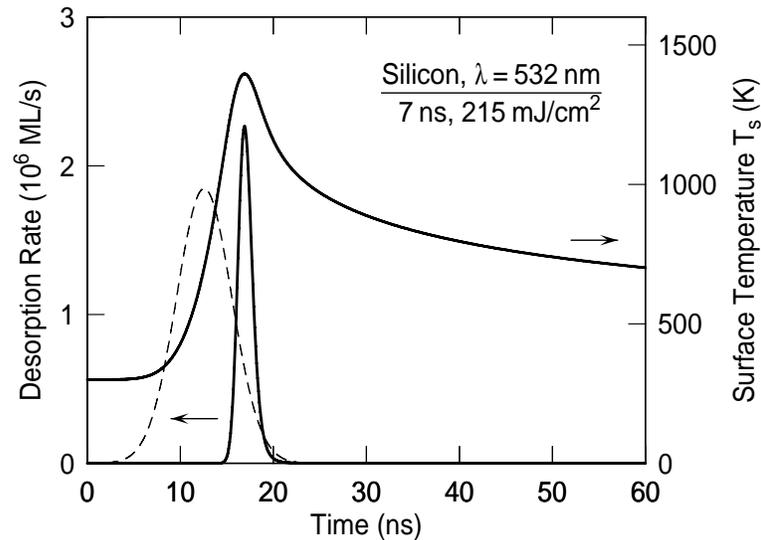


Abbildung 7.3: Durch Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung ermittelter zeitlicher Verlauf von Oberflächentemperatur (durchgezogene Linie, breite Verteilung) und Desorptionsrate (durchgezogene Linie, schmale Verteilung) nach einem zeitlichen Gaussimpuls von 7 ns und  $215 \text{ mJ/cm}^2$  (gestrichelte Kurve, ohne Einheit).

## 7.3 Experimentelles

### 7.3.1 Aufbau

Für die Durchführung der LITD-Experimente wurde das frequenzverdoppelte Licht eines im Einzelschussmodus betriebenen, gütegeschalteten Nd:YAG Lasers (QUANTA-

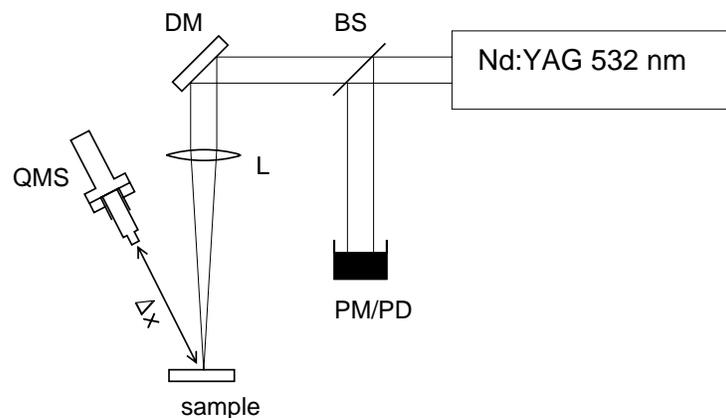


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung des für die LITD-Messungen verwendeten Aufbaus. Über das Leistungsmessgerät (PM) kann die Impulsenergie bestimmt werden, wenn die Auskopplung des Strahlteilers (BS) bekannt ist. Die Photodiode triggert das QMS für die Flugzeitmessungen.

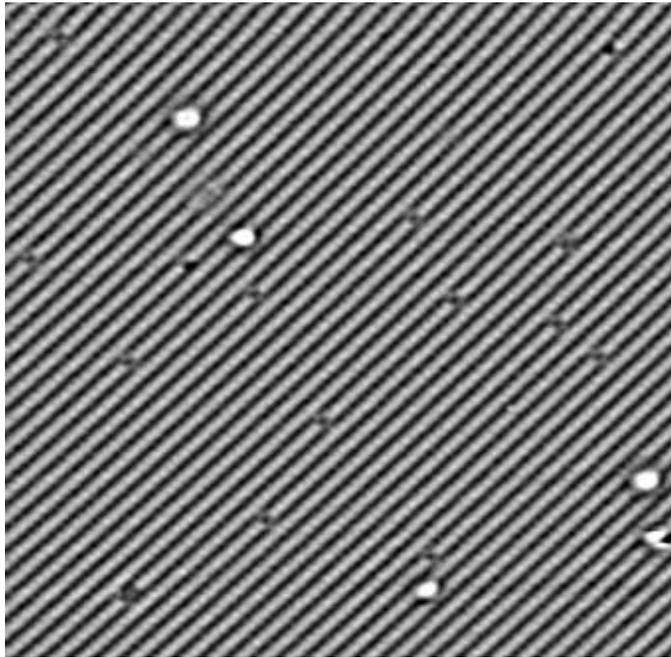


Abbildung 7.5:  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  großes Beispiel einer gut präparierten Monohydridoberfläche. Die Dimerreihen sind nahezu vollständig wasserstoffgesättigt, zwei einzelne (asymmetrische helle Punkte) und zwei Paare (symmetrische helle Punkte) unabgesättigter dangling bonds sind erkennbar. Die kleinen dunklen Punkte in Mitten einer Dimerreihe sind mit großer Wahrscheinlichkeit Dihydride (siehe Text).

RAY DCR 2A) mit einer 75 cm Linse (L) auf die Probe fokussiert. Die Impulsdauer betrug ungefähr 7 ns, der Laserfleck auf der Probe hatte einen Durchmesser von ca. 1 mm. Alle Experimente zur Untersuchung der Desorptionsplätze wurden mit jeweils nur einem einzigen Laserschuss auf die Probe durchgeführt. Die im weiteren Verlauf notwendigen Flugzeitmessungen wurden mit dem Quadrupolmassenspektrometer aufgenommen, den Startimpuls gab eine Photodiode im Referenzstrahl. Das QMS misst dabei ungefähr  $30^\circ$  aus der Oberflächennormalen verkippt die desorbierenden Moleküle (vergleiche Abbildung 7.4).

### 7.3.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation setzt äußerste Sorgfalt bei der Herstellung der Monohydridphase der Oberfläche voraus. Zum einen ist eine Bedeckung möglichst nahe 1 ML anzustreben, da bei kleinen Desorptionismengen das Verhältnis von Desorption zu Diffusion besser wird. Zum anderen ist aber die Bildung einzelner Dihydrid-Spezies möglichst zu unterdrücken bzw. das Entstehen der  $3 \times 1$ -Phase gänzlich zu vermeiden. Bei ungünstigen Bedingungen können außerdem Inseln von Si-Adatomen entstehen, die bei erschwerter Diffusion auf der wasserstoffbedeckten Oberfläche nicht an die Stufenkanten zurückdiffundieren können. Auch diese sind unerwünscht. Die besten Ergebnisse wurden durch Adsorption atomaren Wasserstoffs auf einer 600 K

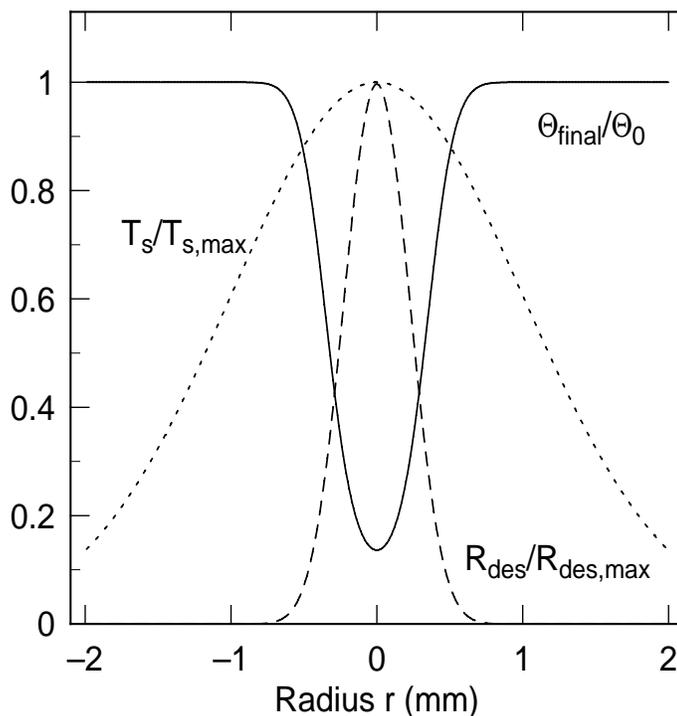


Abbildung 7.6: Räumliche Verteilung der Wasserstoffbedeckung (durchgezogene Linie) nach durch eine gaussförmige Temperaturverteilung (gepunktete Linie) hervorgerufene Desorption (gestrichelte Linie). Desorptionsrate und Bedeckung zeigen ein schärferes Profil als die ursprüngliche Temperaturverteilung.

warmen Probe erzielt. Im Anschluss an die 300 s Wasserstoffexposition wurden die Proben mit ca. 0.5 K/s abgekühlt. Die hohe Adsorptionstemperatur vermeidet die Bildung der  $3\times 1$ - und  $1\times 1$ -Dihydridphase [6, 26, 160], in Abbildung 7.5 sind auch nur wenige der von Buehler und Boland [161] als einzelne Dihydride identifizierten, sehr typischen, aufgespalteten Dimere erkennbar. Noch niedriger ist die Zahl der unbesetzten dangling bonds, eine weitere Reduktion wird durch das Einsetzen von Abstraktionsmechanismen schwierig [162], das erreichte Minimum liegt bei einem bis wenige Promille einer Monolage.

### 7.3.3 Desorptionscharakteristika

Nimmt man eine gaussförmige räumliche Verteilung des Temperaturprofils an, so ergibt sich (analog dem Verhalten in der Zeitdomäne) aufgrund der Nichtlinearität des Desorptionsprozesses eine scharfe Verteilung der Bedeckung in Abhängigkeit des Strahlradiuses (Abbildung 7.6). Im Experiment kommt erschwerend hinzu, dass selbst die Temperaturverteilung schon deutlich schärfer als gaussförmig sein kann, da die starke positive Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten die Peaktemperatur superlinear mit der Laserintensität steigen lässt. Für das Experiment hat das, bei Impuls-zu-Impuls-Schwankungen von bis zu 10%, zwei wichtige Konsequenzen: (a) von Schuss zu Schuss ist nahezu unmöglich die gleiche Desorptionsmenge

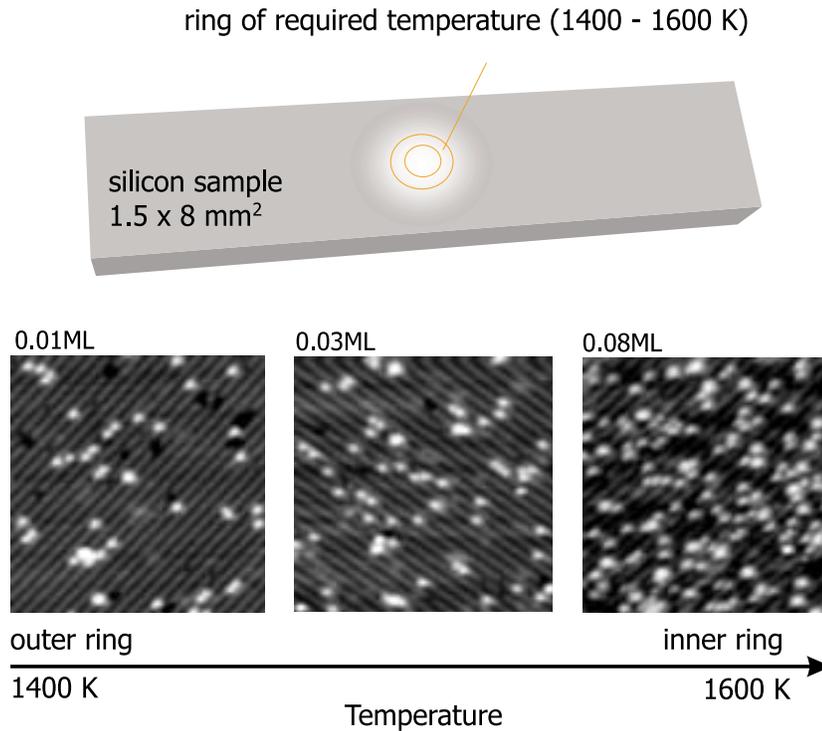


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung der verwendeten Siliziumproben mit Laserfleck. Die meisten Messungen wurden wie eingezeichnet in einem Ring mittlerer Temperatur durchgeführt. Der große Temperaturgradient führt zu einem Bedeckungsgradienten, der in den STM-Bildern gezeigt ist. Er erstreckt sich über eine nur kleine Distanz von wenigen hundert Mikrometern.

einstellbar, (b) über das Laserprofil hinweg findet man Bereiche unterschiedlich starker Desorption, die von ML-Desorption und Siliziumablation im Strahlzentrum bis zu Desorption im Promillbereich in den Randgebieten reicht. Schematisch ist die Situation in Abbildung 7.7 dargestellt und anhand von STM-Bildern aus verschiedenen Regionen illustriert. Das praktische experimentelle Vorgehen sieht so aus, dass nach dem Laserschuss zuerst das Desorptionsgebiet lokalisiert wird und anschließend die gewünschten Bedeckungen untersucht und ausgewertet werden.

## 7.4 Ergebnisse

In Abbildung 7.8 ist eine dangling-bond-Bedeckung von 0.01 ML gezeigt. Ungefähr 50% davon lassen sich den nochmals vergrößert dargestellten Paaren an Intra-, Inter-, und Transdimerplätzen bzw. an Plätzen mit einem oder zwei gesättigten Dimeren zwischen den dangling bonds zuordnen. Für die beiden letztgenannten gilt für alle weiteren Betrachtungen, dass Cis- und Transkonfigurationen gemeinsam gezählt werden. Die zweite Hälfte der entstandenen unabsättigten Siliziumatome setzt sich aus statistisch verteilten einzelnen dangling bonds zusammen. Aus Abbildung 7.9 geht klar hervor, dass die Zahl der Paare mit kleinem Abstand deutlich über dem

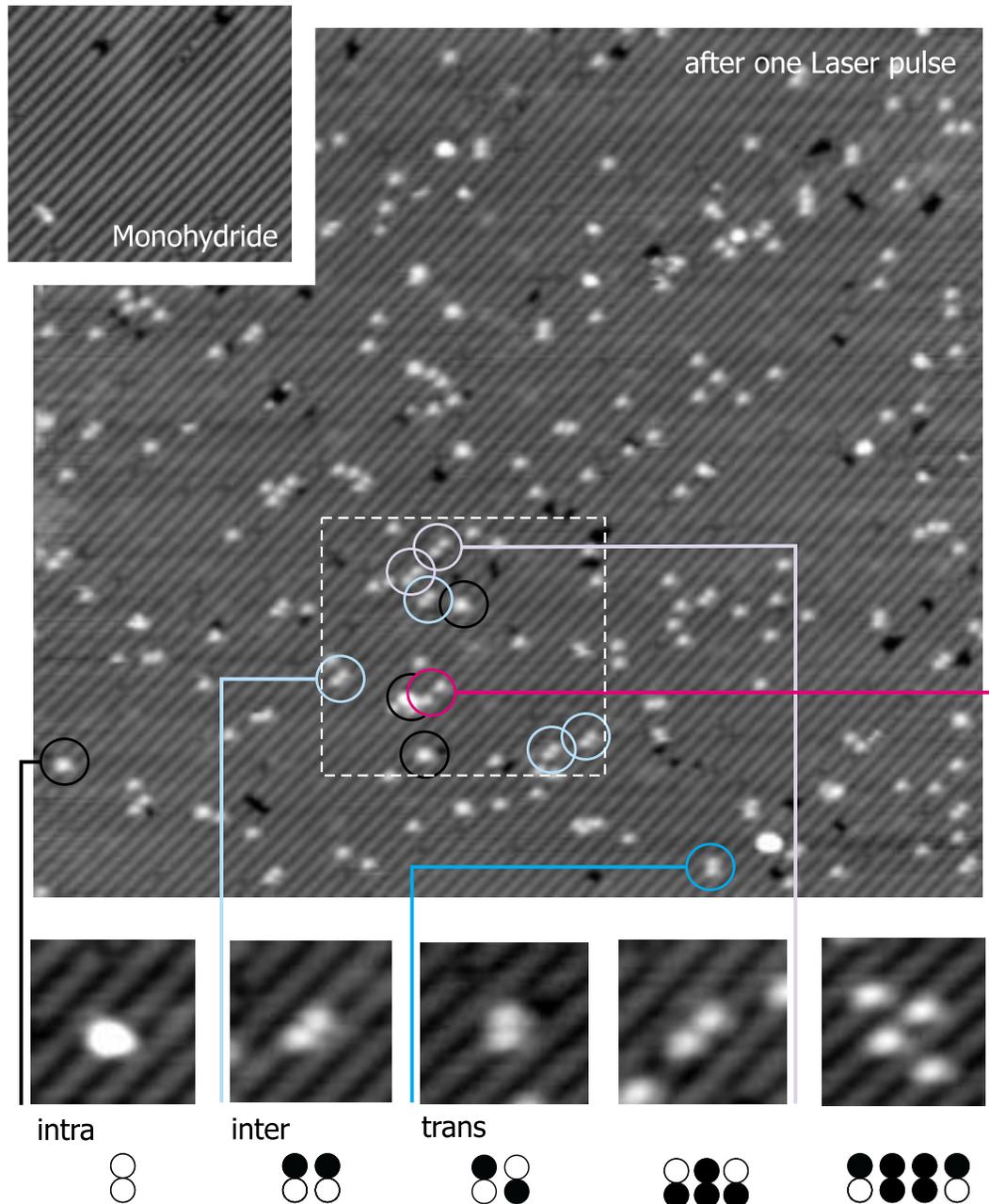


Abbildung 7.8:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  große STM-Topographie bei negativer Probenspannung nach einem Laserschuss (großes Bild). Gegenüber der präparierten Monohydridoberfläche im kleinen Bild sind deutlich mehr unabgesättigte dangling bonds (helle Punkte) erkennbar, deren Bedeckung beträgt 0.01 ML. Verschiedene Konfigurationen sind mit Kreisen gekennzeichnet und nochmals vergrößert am unteren Bildrand zusammen mit einer schematischen Darstellung gezeigt.

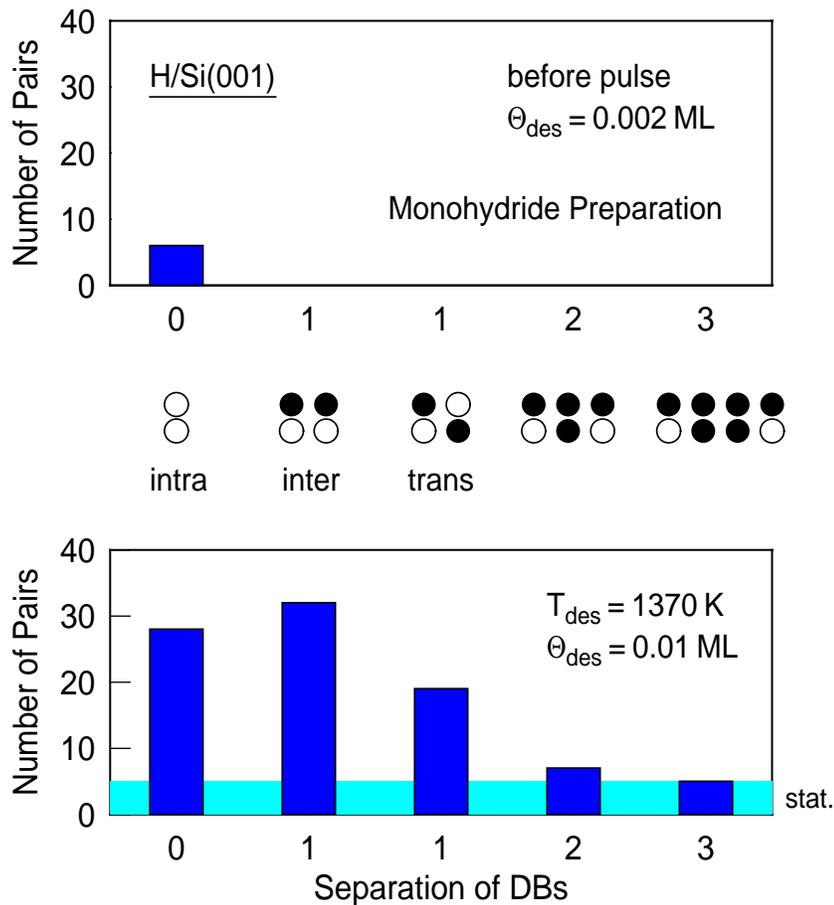


Abbildung 7.9: Verteilung der in Abbildung 7.8 gekennzeichneten Konfigurationen vor und nach dem Laserschuss. Auf der Monohydridoberfläche zeichnet sich nur die Intradimerkonfiguration über der statistischen Verteilung aus, nach der Desorption dominieren die Inter-, Intra- und Transdimerkonfiguration. Aufgrund der erhöhten Gesamtbedeckung ist auch der statistische Untergrund größer.

statistischen Limit liegt. Aus der Gesamtdesorptionsmenge lässt sich eine mittlere Desorptionstemperatur von 1440 K errechnen, bei der theoretisch ein produziertes dangling bond durchschnittlich während des Laserimpulses ca. 0.2–0.5 Sprünge von einem Dimer zum nächsten macht. Die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts auf der Oberfläche ist also auf Grundlage der bei niederen Temperaturen beobachteten Diffusion einzelner Wasserstoffatome [39] nicht möglich. Deshalb werden im Weiteren die zwei Gruppen getrennt behandelt, was in den Untersuchungen der Verteilungen selbst zusätzliche Rechtfertigung finden wird. Konsequenterweise ist dann die Desorptionstemperatur auch nur aus den aufgrund thermischer, rekombinativer Desorption entstandenen dangling bonds, d. h. Paaren mit kleinem Abstand, zu errechnen. Für die Oberfläche in Abbildung 7.8 ermittelt sich die durchschnittliche Desorptionstemperatur dann zu 1370 K.

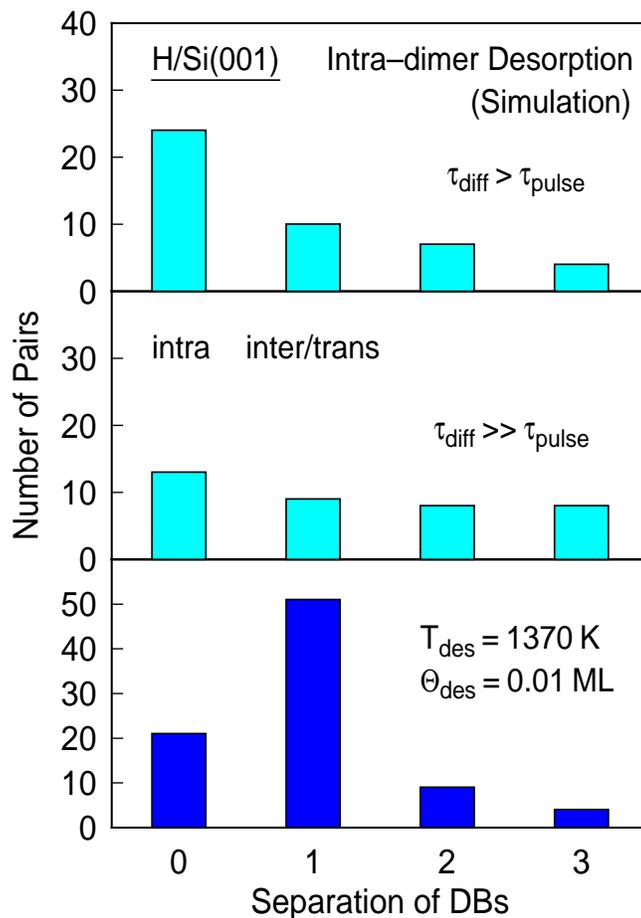


Abbildung 7.10: Besetzung der nach Dimerabstand der dangling bonds aufgetragenen Paare unbesättigter Siliziumatome. Unten: die Verteilung aus Abbildung 7.9, die berücksichtigten Paare stellen nur die Hälfte der Gesamtdesorptionsmenge  $\theta_{des}$  dar. Darüber Ergebnisse der im Text beschriebenen Monte-Carlo-Simulation für Diffusion aus den Intradimerplätzen bei Diffusionszeiten größer der Impulsdauer (oben) bzw. sehr viel größer der Impulsdauer (mitte).

### 7.4.1 Rekombinative Desorption von benachbarten Plätzen

Aufgrund der ausgezählten Verteilungen an dangling-bond-Paaren gilt es zu entscheiden, ob die für jene Paare verantwortliche rekombinative Desorption aus einem Intra- oder Interdimerdesorptionsplatz heraus stattfindet. Zu diesem Behufe wurde die in Abbildung 7.9 gezeigte Verteilung um die Zahl der vor der Desorption vorhandenen Intradimerpaare korrigiert und in Abbildung 7.10 unten nochmals aufgetragen. Dabei sind auch die an zwei benachbarten Dimeren lokalisierten Paare von dangling bonds (Trans- und (Cis)Interdimerplätze) zusammengefasst. Sie bilden das größte Moment der Verteilung, gefolgt vom Intradimerplatz mit weniger als halb so vielen dangling-bond-Paaren. Die verbleibenden Plätze sind deutlich schwächer besetzt. Schon eine qualitative Betrachtung der Verteilung lässt einen Intradimermechanismus als einzigen Desorptionspfad unwahrscheinlich erscheinen, liegen die

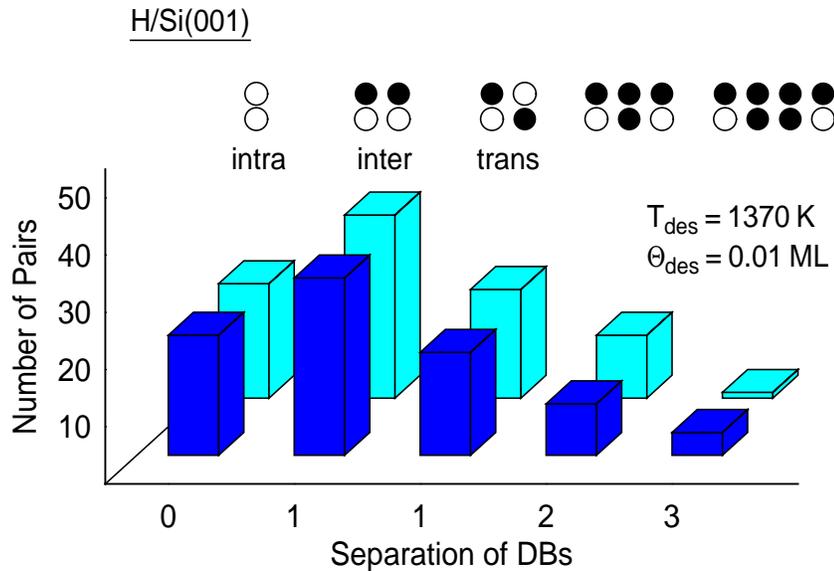


Abbildung 7.11: Vergleich der bei 1370 K Desorptionstemperatur gemessenen Verteilung (dunkle Balken) mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation, die Diffusion aus den Interdimerplätzen betrachtet (helle Balken).

freien dangling bonds doch aufgrund der zusätzlichen  $\pi$ -Bindung selbst im Gleichgewicht bevorzugt gepaart, also intradimer, mit einer Paarungsenergie von ca. 0.3 eV vor [30, 32]. Wie sollte also bei einer „Produktion“ von dangling bonds in Intradimerplätzen eine Verteilung mit mehr Interdimerpaaren entstehen? Tatsächlich sind diese statistisch wegen der größeren kombinatorischen Möglichkeiten um einen Faktor 4 bevorzugt, selbst bei hohen Temperaturen gleicht die Paarungsenergie diesen Effekt aber aus. So ist auch in den in Abbildung 7.10 gezeigten simulierten Verteilungen für Diffusion aus dem Intradimerplatz heraus selbst für sehr flache Verteilungen (Abbildung 7.10, mitte) die Zahl der Intradimerpaare immer am größten. Bei diesen Simulationen, eine ausführliche Beschreibung findet sich in Anhang A, werden neben der Diffusion entlang der Dimerreihen eine deutlich höhere Diffusionsrate (Faktor 20) für Sprünge zwischen zwei Atomen eines Dimers berücksichtigt sowie eine verringerte (vergrößerte) Barriere für Diffusion in den (aus dem) Intradimerplatz hinein (heraus) aufgrund der oben besprochenen Paarungsenergie. Aber auch eine unverminderte Barriere für Diffusion in den Intradimerplatz vermag nicht die gemessene Verteilung zu reproduzieren. Erwartungsgemäß erfordern Verteilungen, bei denen Inter- und Intradimerplätze in etwa paritätisch besetzt sind, schon mittlere Hüpfzahlen, die deutlich über jenen des Experiments liegen, wie die große Besetzung der Paare mit zwei und drei Dimerabständen in der mittleren Verteilung von Abbildung 7.10 zeigt.

Simulationsrechnungen, die von einem Interdimerdesorptionsmechanismus ausgehen, liefern dagegen ein Ergebnis, das mit den Messungen sehr gut übereinstimmt. Ein Vergleich ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Dabei erzielt man das beste Resultat,

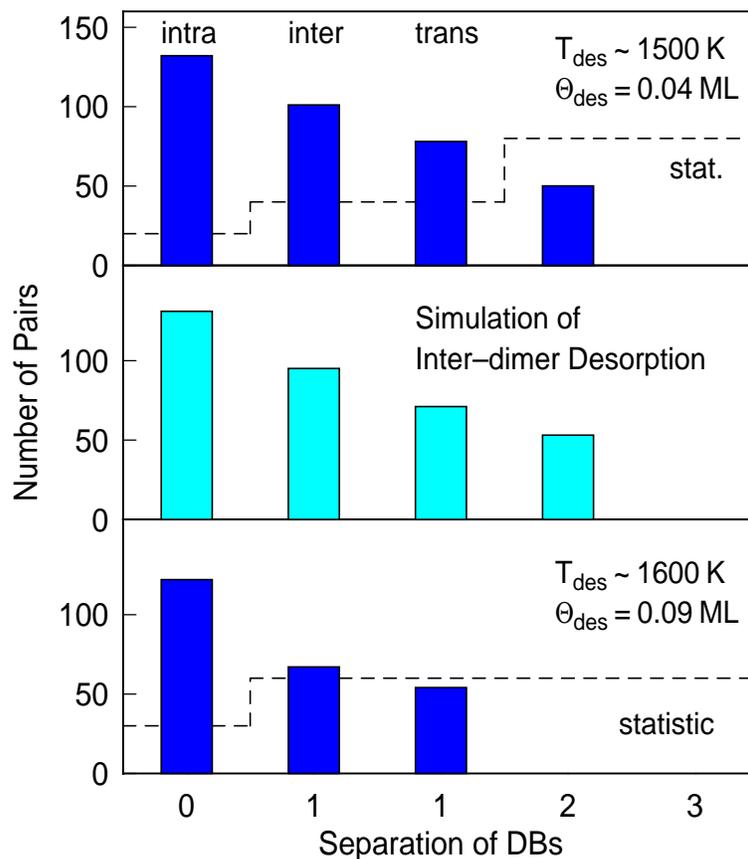


Abbildung 7.12: Verteilung der dangling-bond-Paare auf die einzelnen Konfigurationen bei höheren Desorptionstemperaturen, oben ca. 1500 K, unten ca. 1600 K. Die Verteilungen verschieben sich zum Intradimerplatz hin und werden deutlich breiter, für  $T_{\text{des}} = 1600 \text{ K}$  wurde ein geringerer Bereich ausgezählt. Gestrichelt ist die Grenze für den statistischen Erwartungswert eingezeichnet, der Intradimerplatz ist statistisch nur halb so oft, die höheren Plätze, weil über zwei Möglichkeiten addiert, doppelt so oft anzutreffen wie die Cis- und Transinterdimerplätze. In der Mitte mit helleren Balken das Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation mit den Parametern wie für Abbildung 7.11 aber mit größerer mittlerer Sprungzahl.

wenn man eine kleine Paarungsenergie für den Interdimerplatz von 0.02 - 0.03 eV zulässt [32, 118, 163]. Aber auch ohne diese Ergänzung werden die wichtigen Merkmale reproduziert: (i) die Interdimerpaare treten am häufigsten auf, (ii) durch die Paarungsenergie am Intradimerplatz ist dieser gegenüber der entsprechenden Nachbarposition mit einem Dimer zwischen den dangling bonds bevorzugt, (iii) auf dem Transinterdimerplatz sitzen trotz der leichten Diffusion auf einem Dimer weniger dangling-bond-Paare als auf dem (Cis-)Interdimerplatz, da Diffusion in den Intradimerplatz diesen effektiv entleert (die zusätzlich eingebaute Interdimerpaarungsenergie verstärkt diesen Effekt leicht), (iv) die Verteilung fällt schnell zu weiterauseinanderliegenden Paaren ab, in Einklang mit der Überlegung, dass für die einzelnen auf der Oberfläche vorhandenen dangling bonds ein Diffusionsmechanismus auf Basis

der Einzelsprünge nicht möglich ist.

Zu höheren Desorptionsmengen und damit höheren Desorptionstemperaturen kommt man nach Abbildung 7.2, wenn man der Linie konstanter Impulsdauer entlanggeht, in den Bereich, der durch Diffusion dominiert wird. Dies findet seinen Ausdruck in den Verteilungen für Desorptionsmengen von 0.04 und 0.09 ML, welche Desorptionstemperaturen von 1500 K und 1600 K entsprechen. Die Intradimerplätze sind jetzt stärker besetzt, bei 1600 K entspricht ihre Zahl ungefähr derjenigen, die man bei thermischem Gleichgewicht nach Gleichung 7.5 erwartet. Die Besetzung von Inter- und Transplätzen ist fast statistisch. Dies erfordert eine Sprunghöhe über der berechneten von ungefähr 2 und spricht dafür, dass entweder die Extrapolation der Desorptions- oder der Diffusionsdaten zur quantitativen Beschreibung nicht gut genug ist. Andererseits trägt die höhere Zahl der über einen zweiten, noch zu besprechenden Mechanismus einzeln erzeugten dangling bonds ebenso zu einem höheren, statistischen Untergrund bei, die Trennung wird zu größeren Desorptionsmengen und Diffusionsraten aufgrund der breiteren Verteilungen schwieriger. Dennoch kann die Verteilung bei 1500 K befriedigend mit den Ergebnissen einer weiteren Simulation beschrieben werden, die die Parameter für die Anpassung an die 1370-K-Verteilung verwendet und sich lediglich durch eine größere Sprunghöhe, d. h. Diffusionsrate, unterscheidet. Sie ist in Abbildung 7.12 zusätzlich gezeigt.

## 7.4.2 Einzelne ungesättigte dangling bonds

Die Beschreibung der Paare von ungesättigten dangling bonds über rekombinative Desorption und anschließende, eingeschränkte Diffusion ist nur dann befriedigend, wenn auch der Anteil an einzelnen dangling bonds erklärt werden kann. Dafür kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

### Desorption atomaren Wasserstoffs

Bei einer Bindungsenergie des atomaren Wasserstoffs auf Silizium von  $3 - 3.3$  eV [42, 164] bedarf es eines Vorfaktors von  $10^{17} - 10^{18} \text{ s}^{-1}$ , damit die Desorption atomaren Wasserstoffs im Temperaturbereich, der in diesen Experimenten zugänglich ist, mit der rekombinativen Desorption molekularen Wasserstoffs konkurrieren kann. Dies erscheint hoch, ist aber nicht auszuschließen. Deshalb wurden Flugzeitmessungen des desorbierenden Wasserstoffs aufgenommen, um die Teilchen nach der Masse zu unterscheiden. Obwohl das Signal hierfür bei Einzelschussbetrieb und der gegebenen Geometrie der Anlage deutlich schlechter ist als bei Detektion des sich nach dem Schuss in der Kammer sammelnden Gases ist dies die einzige sinnvolle Methode, um Rekombination des eventuell gebildeten atomaren Wasserstoffs an den Kammerwänden oder einfaches Pumpen derselben durch Adsorption auszuschließen. Flugzeitspektren für Masse 2 und 1 sind in Abbildung 7.13 gezeigt, ein deutliches Signal nach ca.  $40 \mu\text{s}$  unterscheidet die Daten für molekularen Wasserstoff von jenen für atomaren Wasserstoff. Ein darauffolgender 3. Laserschuss desorbiert erneut molekularen Wasserstoff, eine vollständige Desorption nach dem ersten Schuss kann also

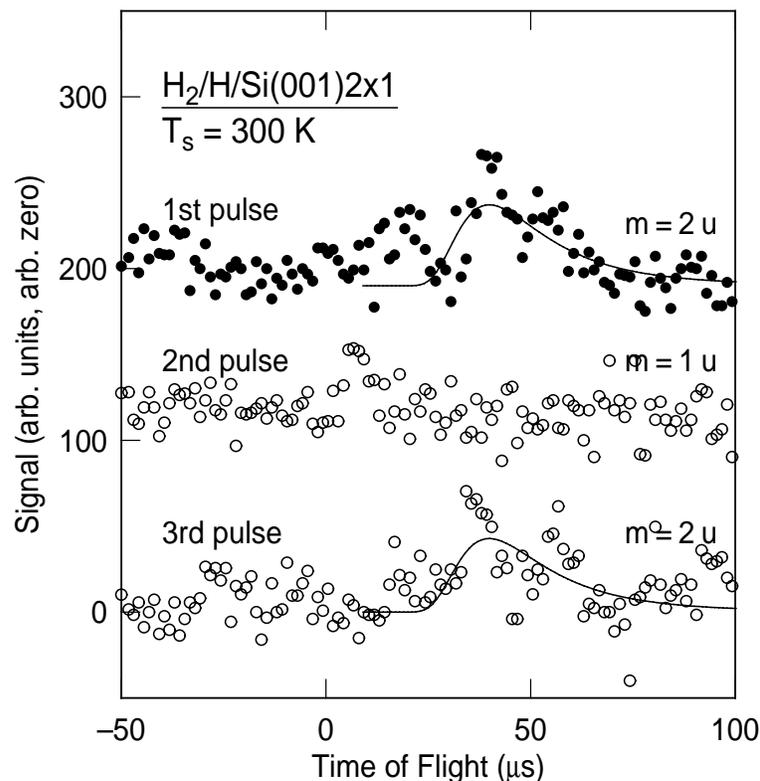


Abbildung 7.13: Flugzeitmessungen des desorbierenden Wasserstoffs vom immer gleichen Ort der Probe für 3 Laserimpulse. Während bei Masse 2 für molekularen Wasserstoff ein deutliches Flugzeitsignal zu sehen ist, kann für Masse 1, atomaren Wasserstoff, kein Signal detektiert werden. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung einer thermischen Verteilung, wobei die zeitliche Verzögerung aufgrund nur einer Flugstreckenlänge unbestimmt ist.

ausgeschlossen werden. Auch bei mehrfach wiederholter Durchführung des Experiments konnte bei Masse 1 nie ein Signal detektiert werden, Effekte durch Schwankungen der Laserleistung sind somit höchst unwahrscheinlich. Desorption atomaren Wasserstoffs kann deshalb mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

### Dihydriddesorption

Eine weitere Quelle für einzelne dangling bonds können einzelne Dihydride sein, die bei Desorption eines Wasserstoffmoleküls nur eine freie Valenz hinterließen, die Desorption aus Dihydriddkonfigurationen wurde theoretisch schon eingehend untersucht [58, 62]. Auch auf den hier verwendeten Oberflächen sind die so genannten aufgespaltenen Dimere vorhanden, die von Buehler und Boland als Dihydride charakterisiert werden [161]. Offen ist allerdings, ob es sich dabei um doppelte Dihydride oder eine Kombination aus einem einzelnen adsorbierten Wasserstoff und einem Dihydridd handelt, wobei das zusätzliche Wasserstoffatom, da die Konfiguration symmetrisch erscheint, schnell zwischen den zwei Siliziumatomen eines Dimers hin-

und herspringen müsste. Nur die zweite Möglichkeit kommt für eine Erklärung der einzelnen dangling bonds in Frage, da Desorption aus einem zweifachen Dihydrid ein doppelt besetztes Dimer zurückließe, das im STM-Bild völlig unauffällig wäre. Zur Klärung der Situation wurden Desorptionmessungen von Oberflächen durchgeführt, die mit einer unterschiedlichen Konzentration an aufgespaltenen Dimeren präpariert wurden. Sie zeigen keinen Unterschied in der relativen Zahl der auftretenden einzelnen dangling bonds. Auch wurde die Zahl der aufgespaltenen Dimere vor und nach den Laserimpulsen bestimmt und keine Veränderung festgestellt. Mehr noch übersteigt die Zahl der erzeugten einzelnen dangling bonds die der ursprünglich vorhandenen aufgespaltenen Dimere deutlich. Diese scheinen, wie auch schon in Referenz [161] gezeigt, thermisch sehr stabil zu sein und kommen für einen zusätzlichen Desorptionskanal nicht in Frage

### **Heiße Diffusion / Desorption aus Zwischenzustand**

Zur Erklärung der Wasserstoffdesorptionskinetik von Silizium(001) schlugen Sinniah und Mitarbeiter [49] frühzeitig ein Modell vor, das die rekombinative Desorption des Wasserstoffs über einen angeregten, delokalisierten Zustand eines Wasserstoffatoms erklärt. Ist ein Atom in diesem Zustand auf der Monohydridoberfläche mobil, so kann es an einer anderen Stelle auf der Oberfläche zusammen mit einem Wasserstoff im Grundzustand rekombinieren und desorbieren. Dies würde zu einer statistischen Verteilung einzelner dangling bonds nach der Desorption führen. Hinweise für einen solchen Prozess der heißen Diffusion auf der sauberen Siliziumoberfläche fanden Widdra und Mitarbeiter in Wasserstoffadsorptionsexperimenten [162], über den Mechanismus ist aber nichts bekannt.

Auf der wasserstoffterminierten Silizium-(001)-Oberfläche wurden theoretisch gebundene Zustände am gesättigten Dimer [165–168] vorhergesagt. Während der Prozess über einen delokalisierten Zustand unwahrscheinlich erscheint, wäre es doch möglich, dass bei hohen Temperaturen ein Wasserstoffatom in und über diese schwach gebundenen Zustände in Einzelschritten auf der Oberfläche diffundiert und anschließend mit einem weiteren Wasserstoffatom rekombiniert und desorbiert. Auch die Abstraktionsreaktion von adsorbiertem Wasserstoff könnte über ein in diesen Zuständen eingefangenes Wasserstoffatom ablaufen [167]. Die dem hier diskutierten Mechanismus sehr ähnliche Abstraktionsreaktion wurde experimentell untersucht, die Ergebnisse zur Dynamik der Reaktion werden im Sinne eines direkten Eley-Rideal-Mechanismus diskutiert [169]. Sie können aber auch mit einem mehrstufigen Prozess in Einklang gebracht werden. Somit ist der Desorptionsmechanismus über heiße Diffusion als Ursache der einzelnen dangling bonds nach LITD nicht auszuschließen.

### **Diffusion in den Festkörper (subsurface hydrogen)**

Die Diffusion von Wasserstoff im Siliziumfestkörper ist ausgiebig experimentell und theoretisch untersucht [170–173]. Durch die vielen möglichen Elementarprozesse und Adsorptionsplätze im perfekten und fehlerbehafteten Kristall [174] ist eine mikroskopische Zuordnung der relevanten Einzelschritte experimentell allerdings er-

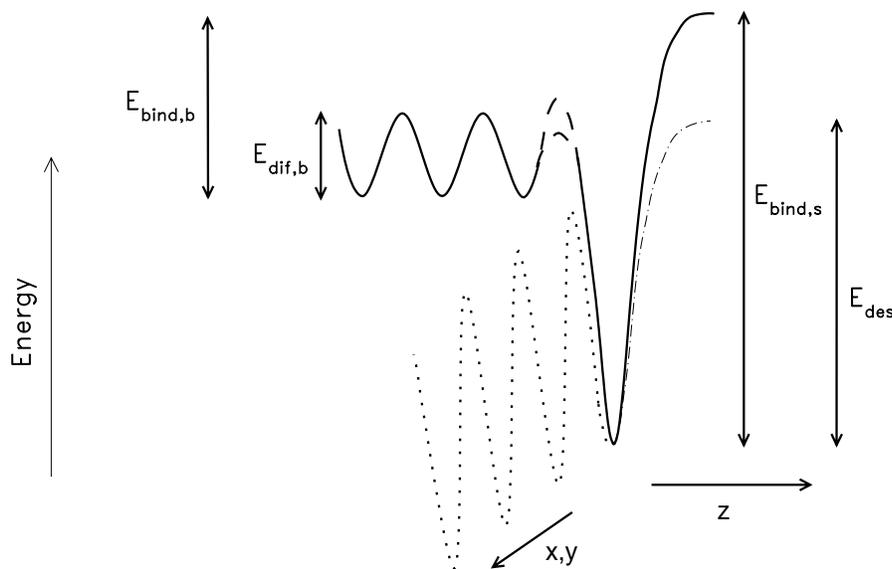


Abbildung 7.14: Schematische Darstellung der potentiellen Energie senkrecht zur Siliziumoberfläche für ein Wasserstoffatom (durchgezogene Linie). Bekannt sind die Bindungsenergie  $E_{\text{bind},s}$  auf der Oberfläche sowie die Diffusionsbarriere  $E_{\text{dif},b}$  und die Bindungsenergie  $E_{\text{bind},b}$  im Festkörper. Unbekannt ist die gestrichelt gezeichnete Diffusionsbarriere von der Oberfläche in den Festkörper. Punktiert gezeichnet sind die energetischen Verhältnisse parallel zur Oberfläche, strichpunktiert die Barriere für rekombinative Desorption  $E_{\text{des}}$ .

schwert. Die ermittelte Diffusionskonstante  $D = D_0 \exp(-E_A/kT)$  mit der geringen Aktivierungsenergie  $E_A = 0.48 - 0.56$  eV [175, 176] wird theoretisch mit Sprüngen zwischen den vom Wasserstoff hauptsächlich besetzten Zwischengitterplätzen beschrieben [168, 177, 178]. Aber auch für die so genannten Bindungsplätze mit hoher Elektronendichte werden energetisch günstige Plätze gefunden [179, 180]. Die errechneten Diffusionsbarrieren sind vergleichbar den gemessenen. Die Gesamtsituation ist unter Berücksichtigung einer Bindungsenergie  $E_{\text{bind},b}$  des Wasserstoffs in Silizium von 1.3 eV [175] (sie berechnet sich aus der gemessenen Lösungswärme  $E_{\text{sol}}$  des molekularen Wasserstoffs nach  $E_{\text{bind},b} = 1/2(E_{\text{H-H}} - E_{\text{sol}})$ ) in Abbildung 7.14 dargestellt.

Die Diffusionsbarrieren im Kristall liegen im Extremfall energetisch nur wenig höher als die Desorptionsbarriere von der Oberfläche. Bei für thermische Desorption typischen Temperaturen von 700 – 900 K desorbiert aber der größte Teil des Wasserstoffs, die Barriere für die Diffusion in den Kristall ist also wie erwartet höher als die Desorptionsbarriere. Dies muss nicht zwingend für die erste Barriere zwischen Oberfläche und den Adsorptionsplätzen unter der ersten Atomlage gelten, es ist gut vorstellbar, dass transient der Wasserstoff subsurface gebunden ist, dann aber wegen der kleineren Barriere wieder an die Oberfläche gelangt, solange der Entropiebeitrag klein gegenüber dem Barrierenunterschied ist. Durch die veränderte Geometrie zwischen den Dimerreihen und die Abstoßung der Wasser-

stoffatome bei Monolagenbedeckung kann umgekehrt aber auch die erste Barriere leicht höher sein als die kleinsten der im Festkörper folgenden. Für beide Fälle gilt, dass bei den in den LITD-Experimenten typischerweise deutlich höheren Temperaturen auch der Diffusionskanal in den Festkörper eine Rolle spielen wird, vor allem da bei den schnellen Abkühlraten im Experiment die Wasserstoffverteilungen schon bei hohen Temperaturen eingefroren werden und somit entropiegetrieben weiter auf der Seite des im Festkörper gebundenen Wasserstoffs liegen. Sollte die gemessene Lösungswärme durch Defekte beeinflusst sein, an denen der Wasserstoff i. a. besser bindet ( $\Delta E = 0.4 - 0.9$  eV [171]), ergeben sich in das defektfreie Gitter höhere Diffusionsbarrieren. Dasselbe gilt für eine zu großen Bedeckungen noch etwas größere Bindungsenergie auf der Oberfläche [42]. In beiden Fällen ist die oben beschriebene Erklärung weiter gültig und man erwartet in jedem Fall, dass unter den Bedingungen des LITD-Experiments das Einfrieren von Wasserstoff unter der Oberfläche möglich ist und somit zur Erzeugung der beobachteten, einzelnen dangling bonds führen kann.

### 7.4.3 Resumee

Die nach einmaliger Bestrahlung mit einem 7-ns-Laserimpuls auf einer Monohydridphase erzeugte Verteilung von ungesättigten dangling bonds ist durch zwei konkurrierende Prozesse zu erklären. Ungefähr die Hälfte der dangling bonds sind einzeln und statistisch über die Oberfläche verteilt. Sie rühren sehr wahrscheinlich von der Diffusion einzelner Wasserstoffatome in den Festkörper her, Diffusion über die Oberfläche mit anschließender H<sub>2</sub>-Desorption wäre eine weitere Erklärungsmöglichkeit. Die andere Hälfte ist in einer scharfen Verteilung um die Interdimerplätze zu finden. Diese Verteilung kann durch Desorption aus den Interdimerplätzen und anschließende geringe Diffusion erklärt werden, Desorption allein aus den Intradimerplätzen reproduziert die Daten nicht. Bei hohen Bedeckungen läuft also die Desorption als direkter Umkehrprozess der Adsorption ab, bei welcher thermisch erzeugte H4-Plätze ohne Adsorptionsbarriere den wesentlichen Beitrag zur Adsorption liefern (vergleiche Abschnitt 4.2.1). Dies erklärt auch die in Referenz [47] gefundenen thermischen Verteilungen der desorbierenden Moleküle, da diese bei hohen Bedeckungen ermittelt wurden und somit, wie oben gezeigt, weitgehend über den barrierelosen H4-Prozess ablaufen.

## 7.5 Konsequenzen für die Desorptionskinetik

Die im vorigen Abschnitt aufgezeigten Ergebnisse für große Bedeckungen lassen auf Desorption über den H4-Mechanismus ganz analog zur Adsorption schließen. Es liegt daher nahe, dass auch bei kleiner Bedeckung die Desorption als direkter Umkehrprozess der Adsorption über einen Interdimerpfad abläuft. Auf die Konsequenzen für die Dynamik der Reaktion wurde in Abschnitt 4.2.2 schon eingegangen, es soll hier nun die Kompatibilität mit früheren Messungen der Desorptionskinetik geprüft werden.

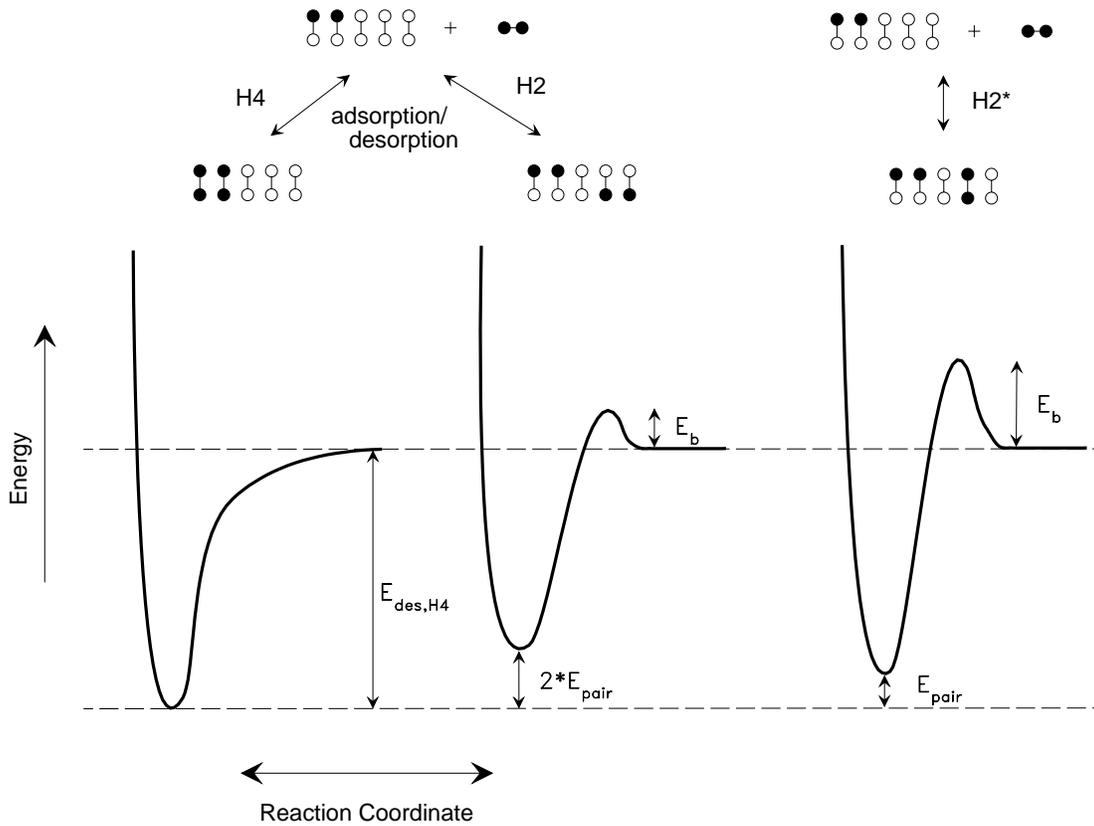


Abbildung 7.15: Potentialdiagramme für 3 verschiedene Adsorptions/Desorptionskanäle auf Si(001). Je nach Zahl der gebrochenen  $\pi$ -Bindungen unterscheidet sich die Adsorptionswärme, sie ist am größten für den H4-Prozess. Der H2\*-Prozess zeichnet sich durch die größte Adsorptions- und damit auch Desorptionsbarriere aus.

### 7.5.1 Energetische Verhältnisse

In Abbildung 7.15 sind die energetischen Verhältnisse auf und vor der Si(001)-Oberfläche bezogen auf ein Wasserstoffmolekül dargestellt. Für die Desorptionsbarriere ist nicht nur die Adsorptionsbarriere, sondern auch die Si-H-Bindungsenergie bzw. die Adsorptionswärme von  $H_2$  auf Silizium entscheidend. Für den H4- und H2-Prozess unterscheidet sich diese durch die Paarungsenergie, da bei der Desorption aus einer H2-Konfiguration zwei  $\pi$ -Bindungen zwischen den Siliziumatomen der Dimere gebildet werden können. Während für den nichtaktivierten H4-Prozess die Adsorptionswärme der Desorptionsenergie entspricht, ist für den H2-Prozess die Adsorptionsbarriere zu addieren. Dabei gilt es aber zu beachten, dass ein Teil der aufzuwendenden Energie schon im Gitter steckt, das durch die Adsorption im Vergleich zur sauberen Oberfläche (statisch) verzerrt ist. Die untere Grenze für die zu addierende effektive Barriere ist durch die wahrscheinlichste bzw. mittlere Energie in der durch Konversion der Haftdaten ermittelten Desorptionsverteilung aus Abschnitt 4.1 von 200 bzw. 270 meV gegeben. Aus dieser Überlegung heraus ergibt

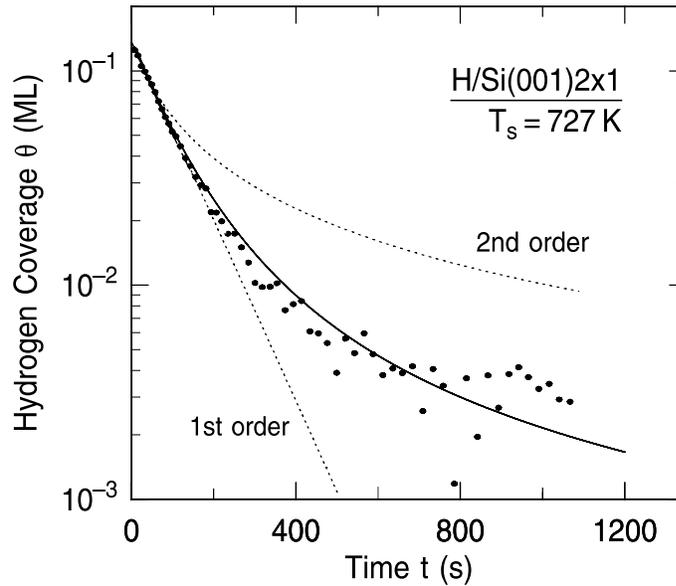


Abbildung 7.16: Halblogarithmische Auftragung der isothermen Desorptionsdaten aus Referenz [31] im Vergleich mit den Ergebnissen der daran angepassten Modellfunktion.

sich für den H2\*-Prozess eine deutlich höhere Desorptionsbarriere, da die Adsorptionsbarriere nicht nur höher ist, sondern auch nur wenig durch die Gitterverzerrung reduziert werden kann. Der Unterschied für die Desorptionsbarrieren von H4 und H2 berechnet sich zu  $\Delta E_{\text{des}} = 2 \times E_{\text{pair}} - E_{\text{b}}$  wobei  $E_{\text{b}}$  die für die Desorption relevante Barrierenhöhe ist.

## 7.5.2 Desorptionskinetik

Auf der vollständig wasserstoffterminierten Oberfläche stehen nur H4- und H2\*-Plätze zur Verfügung. Nach obiger Überlegung weist der H4-Mechanismus die kleinere Barriere auf und folgerichtig wird in den LITD-Experimenten Desorption aus der Interdimerkonfiguration beobachtet. Zu kleineren Bedeckungen nimmt dann aber die Zahl der H4-Konfigurationen deutlich ab, da die Bildung eines Wasserstoffquadrupels aus zwei auf den Dimeren vorgepaarten Wasserstoffpaaren unwahrscheinlich ist. Hinzu kommt aber der Desorptionskanal aus den H2-Plätzen, die bei abnehmender Bedeckung erst zunehmen und nach einer Maximalbedeckung wieder abnehmen. Der H3-Prozess kann aufgrund seines kleinen Vorfaktors über den gesamten Bedeckungsbereich vernachlässigt werden.

Die Zahl der H4-Plätze ist proportional zum Quadrat der Bedeckung  $\theta_2$  an Wasserstoff, der an einem Dimer gepaart vorliegt. Nach Referenz [158] gilt

$$\theta_2 = \theta - \frac{[1 + 4\alpha\theta(1 - \theta)]^{1/2} - 1}{2\alpha} \quad (7.5)$$

mit

$$\alpha(E_{\text{pair}}, T) = e^{E_{\text{pair}}/kT} - 1. \quad (7.6)$$

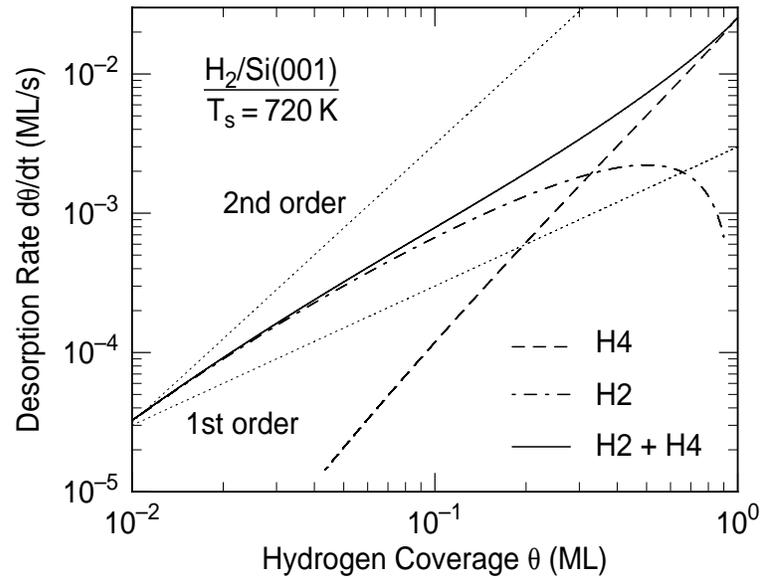


Abbildung 7.17: Doppeltlogarithmische Auftragung der Desorptionsrate gegen die Bedeckung (durchgezogene Linie) und die Beiträge durch den H4 (gestrichelt) und H2 Prozess (strichpunktiert).

Die Zahl der H2-Plätze ist proportional zu  $\theta_1^2$ , d. h. dem Quadrat der Bedeckung an ungepaarten Wasserstoffatomen  $\theta_1 = \theta - \theta_2$ , die sich bei bekanntem  $\theta_2$  aus der Gesamtbedeckung  $\theta$  ergibt. Für die Desorptionsrate erhält man dann folgenden Ausdruck

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{H4}\theta_2^2 - k_{H2}\theta_1^2 \quad (7.7)$$

mit

$$k_{Hx} = \nu_{Hx} e^{-E_{des,Hx}/kT}, \quad (7.8)$$

wobei die Desorptionsbarrieren über

$$E_{des,H2} = E_{des,H4} - 2E_{pair} + E_b \quad (7.9)$$

miteinander verknüpft sind.  $\nu_{Hx}$  sind die jeweils dazugehörigen Vorfaktoren.

Die Differentialgleichung 7.7 lässt sich numerisch lösen, in Abbildung 7.16 ist eine Anpassung an die Desorptionsdaten von Höfer und Mitarbeitern [31] wiedergegeben. Die dabei gemachte Annahme, dass sich die Oberfläche zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet, ist aufgrund der hohen Diffusionsrate (vergleiche Abbildung 7.1) gerechtfertigt. Mit den verwendeten Werten  $\nu_{H4,H2} = 6.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{des,H4} = 2.5 \text{ eV}$ ,  $E_{pair} = 0.25 \text{ eV}$  und  $E_b = 0.3 \text{ eV}$  können die Daten über den gesamten experimentell zugänglichen Wertebereich reproduziert werden. Die zu hohen Bedeckungen beobachtete Desorptionskinetik ungefähr 1. Ordnung kommt dabei aus dem Wechselspiel zwischen der abnehmenden Zahl an H4-Plätzen und der zunehmenden Zahl der H2-Plätze mit geringerer Barriere zu Stande. Aus Abbildung 7.17 ergibt sich über weite Bereiche eine Desorptionsordnung von 1.3 in

guter Übereinstimmung mit den Daten von Zimmermann und Pan [118]. Zu niedrigeren Bedeckungen bestimmt der H<sub>2</sub>-Prozess die Desorption. Da die Zahl der einzelnen Atome auf der Oberfläche aber weniger schnell abnimmt als die Bedeckung selbst (relativ liegen entropiebedingt immer weniger Wasserstoffatome gepaart vor), bleibt die Desorptionsordnung weiterhin konstant und kleiner 2 und geht erst für Bedeckungen kleiner 0.01 ML in die erwartete Desorptionskinetik 2. Ordnung über (vergleiche Abbildung 7.16).

### 7.5.3 Diskussion

Bei dem verwendeten Modell handelt es sich um eine stark vereinfachte Darstellung der Verhältnisse auf der Oberfläche. So wurden zur Reduzierung der freien Parameter die Vorfaktoren für H<sub>4</sub>- und H<sub>2</sub>-Prozess gleich gesetzt, Interdimerpaarungs- und Clusterenergien wurden vernachlässigt. Da das Modell die zugänglichen Messdaten dennoch sehr gut wiedergibt, ist diese Vernachlässigung gerechtfertigt, es handelt sich um untergeordnete Prozesse. Die verwendeten Werte für Desorptions-, Paarungs- und Bindungsenergie sollen im Folgenden mit früheren Messungen verglichen werden, wobei nochmals an die Einfachheit des Modells und die damit verbundenen Fehler erinnert sei. Eine Desorptionsenergie von 2.5 eV steht in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur akzeptierten Werten von [29, 31, 118]. Für die Adsorptionswärme ergibt sich damit aber aus dem Modell eine starke Abhängigkeit von der Bedeckung zwischen 2.5 eV auf der Monohydridoberfläche und 2.0 eV auf der sauberen Oberfläche. Die von Raschke [42] bestimmten Werte sind zum Vergleich in Abbildung 7.18 dargestellt und zeigen qualitativ die gleiche Abhängigkeit, aufgrund

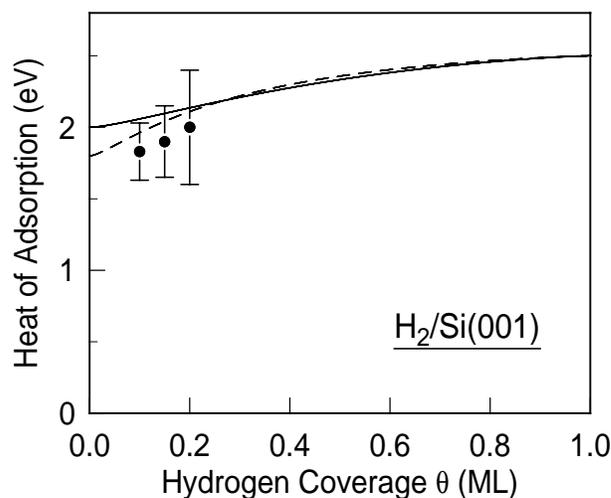


Abbildung 7.18: Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Oberflächenbedeckung wie sie von Raschke [42] mit SHG bestimmt wurde (Punkte). Als durchgezogene Linie sind die Ergebnisse des vorgestellten Modells eingezeichnet, gestrichelt Werte für  $E_{\text{pair}} = 0.3$  eV bei gleichem Unterschied der Desorptionsbarrieren für H<sub>2</sub> und H<sub>4</sub>. Es liegt vereinfachend die gleiche Oberflächenverteilung wie ohne Wasserstoffatmosphäre zugrunde.

des eingeschränkten Messbereichs verbietet sich aber eine Extrapolation zu hohen Bedeckungen. Bei kleiner Bedeckung liegen die Modellwerte etwas über den gemessenen, im Rahmen der Fehler der Messung und des Modells stimmen sie aber gut überein. Mit einer nur etwas größeren Paarungsenergie von 0.3 eV kann eine noch deutlich bessere Übereinstimmung erzielt werden. Auch neueste DFT-Rechnungen von Pehlke [121] finden die reduzierte Desorptionsenergie zu kleinen Bedeckungen hin.

Mit dem Wechsel vom H4- zum H2-Prozess in der Desorption bei mittleren Bedeckungen vollzieht sich auch ein Wechsel in der Dynamik der desorbierenden Moleküle. Während man bei Desorption von der vollständig wasserstoffterminierten Oberfläche aufgrund des barrierelosen H4-Prozesses thermische Moleküle erwartet, ganz im Einklang mit den LITD-Messungen von Kolasinski und Mitarbeitern [47], sollten zu kleinen Bedeckungen die über den H2-Prozess desorbierenden Moleküle entsprechend den konvertierten Haftfunktionen im Mittel eine Barriere von 0.3 eV erfahren. Experimentelle Hinweise darauf finden sich in den Desorptionsmessungen von Park und Mitarbeitern [131], die zu kleineren Bedeckungen schärfere Winkelverteilungen in der Desorption gemessen haben. Dies lässt auf eine Zunahme der energetischen Korrugation auf der Oberfläche ebenso wie auf eine Zunahme der Adsorptions- und Desorptionsbarriere selbst schließen [113].

Das vorgestellte Modell ist also weitgehend mit allen experimentellen Daten zur Wasserstoffreaktion (sowohl Kinetik als auch Dynamik von Ad- und Desorption) auf Silizium(001) verträglich. Gleichzeitig mit dieser Arbeit wurde von Zimmermann und Pan ein ähnliches Modell an ihre Daten angepasst [118], das auch auf den zwei Mechanismen zur Beschreibung der bedeckungsabhängigen Reaktivität basiert. Allerdings stützt es sich mehr auf zusätzliche Clusterenergien (die im Vergleich zu STM-Messungen [32] etwas zu hoch sind) und vernachlässigt die Gitterdynamik des H2-Prozesses. Inwieweit in den beiden Modellen der eine oder andere Punkt stärker gewichtet werden muss, kann im Wesentlichen nur über bedeckungsabhängige Messungen der Desorptionsdynamik entschieden werden.



# Anhang A

## Monte-Carlo-Simulationen

Zur Beschreibung statistischer Prozesse bieten sich Monte-Carlo-Simulationen an, die in vielen Bereichen der Physik und der physikalischen Technik zum Einsatz kommen. Mit ihrer Hilfe können auch schwierigere Zusammenhänge wie Nichtgleichgewichtssituationen und stark lokale Effekte, die analytisch oft nur schwer oder gar nicht lösbar sind, auf ein einfaches Schema zurückgeführt werden.

### A.1 Allgemeines

Grundlage aller Monte-Carlo-Simulationen ist der vielfache Ablauf eines meist mehrstufigen Prozesses, an dessen Verzweigungspunkten verschiedene Möglichkeiten zur Prozessfortführung bestehen, wobei jeder einzelnen eine Wahrscheinlichkeit kleiner eins zukommt. In der Simulation wird durch rechnergenerierte Zufallszahlen (ganz ähnlich der Entscheidung über Glück oder Pech an den Roulettetischen in Monte Carlo) entschieden, welcher Weg eingeschlagen wird. Bei oftmaliger Wiederholung erhält man so eine Wahrscheinlichkeitsverteilung aller möglichen Prozesse. Die zwei verwendeten Programme zur Adsorption und Diffusion sollen im Folgenden anhand der Ausgangssituation und eines Blockdiagramms für den Zyklus eines Moleküls bzw. Atoms erklärt werden.

### A.2 Adsorptionsprogramm

Die Adsorption an den Stufenkanten findet bei Temperaturen kleiner 500 K dominant an nur einer Paarkonfiguration der Stufenatome statt, die Adsorptionskinetik ist in erster Näherung also 1. Ordnung und die Moleküle können als Einheit betrachtet werden. Am Anfang stehen  $x$  leere Adsorptionsplätze zur Verfügung, die in einer Reihe angeordnet sind. Ein Wasserstoffmolekül durchläuft den in Abbildung A.1 dargestellten Prozess. Die erfolgreich adsorbierten Moleküle werden auf den jeweiligen Adsorptionsplätzen gespeichert, die Gesamtzahl der getesteten Moleküle wird gezählt. Abbruch des Programms bei einer vorgegebenen Anzahl adsorbierter Moleküle ermöglicht dann die Auswertung der Verteilung. Auftragung der adsorbierten

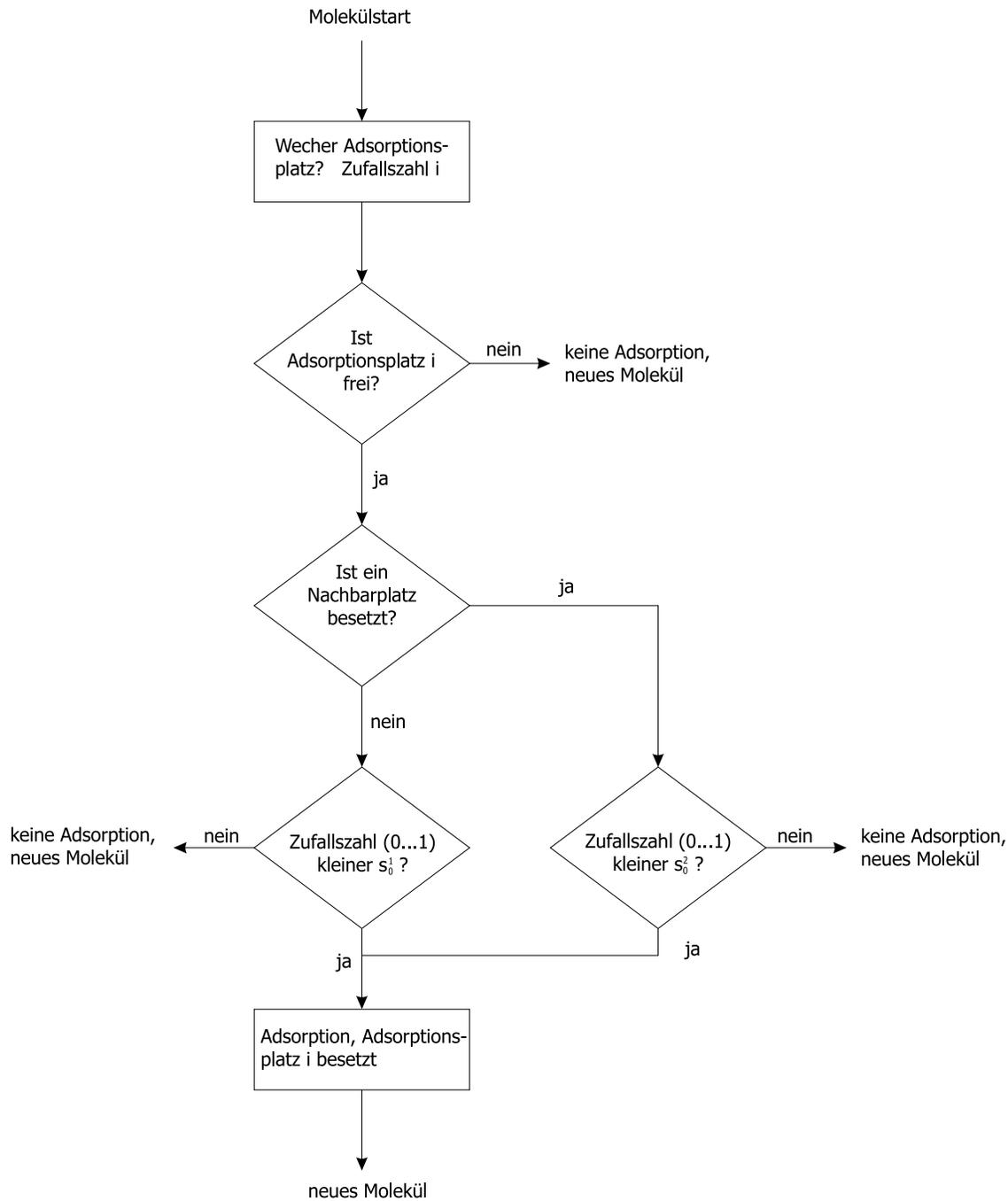


Abbildung A.1: Blockdiagramm zur Simulation der Stufenadsorption mit zwei Adsorptionswahrscheinlichkeiten  $s_0^1$  und  $s_0^2$  für Adsorptionsplätze mit und ohne adsorbierten Wasserstoff auf den direkt benachbarten Plätzen.

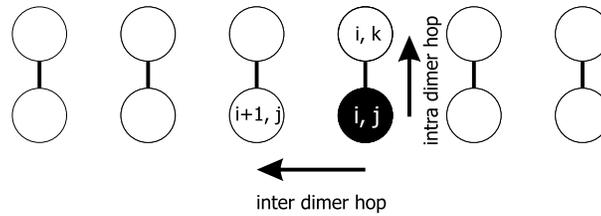


Abbildung A.2: Schematische Darstellung einer Dimerreihe, auf der ein Wasserstoffatom adsorbiert ist. Die zwei möglichen Diffusionsrichtungen und die im Text verwendete Nummerierung sind eingezeichnet.

Moleküle gegen die Zahl der durchgeführten Versuche bis hin zu hohen Bedeckungen ergibt die Adsorptionskinetik.

### A.3 Diffusionsprogramm

Die in Kapitel 7 betrachtete dangling-bond-Diffusion setzt sich aus Sprüngen verschiedener auf der Siliziumoberfläche adsorbierter Wasserstoffatome zusammen. Sie lässt sich analog der Diffusion eines einzelnen Wasserstoffatoms auf der sauberen Oberfläche beschreiben, was der Einfachheit wegen im folgenden praktiziert wird.

Ein einzelnes Wasserstoffatom auf der Silizium-(001)-Oberfläche kann im wesentlichen über die zwei in Abbildung A.2 gezeigten Sprünge auf der Oberfläche diffundieren, da die Barriere für die Diffusion zwischen den Dimerreihen sehr hoch ist. Die Hüpfwahrscheinlichkeiten sind dabei aber je nachdem, ob und wo ein weiteres Wasserstoffatom adsorbiert ist, verschieden. Für die Simulationen in Kapitel 7 wurden die folgenden Möglichkeiten berücksichtigt: (a) Intrapaarungsenergie: Sprünge, die zu einem doppelt besetzten Dimer führen sind begünstigt, Sprünge aus einem doppelt besetzten Dimer heraus sind erschwert. (b) Interpaarungsenergie: wie (a), nur für die Konstellation, dass zwei Wasserstoffatome in Cis-Interdimerkonfiguration sitzen. Die Barrieren erniedrigen bzw. erhöhen sich in erster Näherung um den halben Betrag der jeweiligen Paarungsenergie. Diese wie auch alle anderen Möglichkeiten der Barrierenänderungen, können bei bekannter Diffusionstemperatur direkt in erhöhte bzw. verminderte Hüpfwahrscheinlichkeiten umgerechnet werden kann. Somit ergibt sich z.B. die Wahrscheinlichkeit für einen Interdimersprung aus dem Platz  $[i, j]$  heraus, d. h. vom Siliziumatom  $j$ ,  $j = 1, 2$  auf dem Dimer  $i$  nach  $[i + 1, j]$ :

$$P_{\text{inter}} = P_{\text{inter},0} + f[i + 1, k] \times P_{\text{pair,intra,+}} - f[i, k] \times P_{\text{pair,intra,-}} + f[i + 2, j] \times P_{\text{pair,inter,+}} - f[i - 1, j] \times P_{\text{pair,inter,-}} \quad (\text{A.1})$$

mit  $f[m, n] = 1$  bei einem adsorbierten Wasserstoffatom auf  $[m, n]$  und Null sonst,  $k = 1, 2 \wedge k \neq j$ ,  $P_{\text{inter},0}$  der Hüpfwahrscheinlichkeit ohne benachbarten Wasserstoff und  $P_{\text{pair,intra},\pm}$ ,  $P_{\text{pair,inter},\pm}$  den durch die Barrierenunterschiede gegebenen

Änderungen der Hüpfwahrscheinlichkeit. Sie berechnen sich bei  $\Delta E_{\text{barrier}} = 0.5E_{\text{pair}}$  nach

$$P_{\text{pair,intra},\pm} = P_{\text{inter},0} \times (1 \pm e^{\pm E_{\text{pair}}/2kT}). \quad (\text{A.2})$$

Analoges gilt für den Sprung in die andere Richtung und den Intradimerhüpfprozess. Damit lässt sich wie in Abschnitt A.2 bei jedem Zyklus durch eine Zufallszahl entscheiden, ob und welchen Sprung das Atom durchführt, wobei natürlich wieder abgefragt werden muss, ob der benachbarte Platz überhaupt für das Atom zur Verfügung steht, das heisst unbesetzt ist.

# Anhang B

## Bestimmung der Tensorkomponenten von $\chi_S^{(2)}$

Für die Bestimmung der Haftkoeffizienten über SHG-Messungen in den vorangegangenen Kapiteln wurde im Wesentlichen der lineare Zusammenhang zwischen Wasserstoffbedeckung und nichtlinearer Suszeptibilität bei kleinen Bedeckungen ausgenutzt, der über Gleichung 2.6 phänomenologisch beschrieben wird. Für manche der gezeigten Messungen (Winkelabhängigkeit) reichte allerdings diese einfachste Form der Beschreibung nicht aus, da die für maximiertes Signal ermittelte Bedeckungsabhängigkeit für eine Kombination der einzelnen Tensorkomponenten gilt. Diese werden aber unter verschiedenen Winkeln unterschiedlich gewichtet was bei ungleicher Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung zu Fehlinterpretationen führen kann. In solchen Fällen ist ein detaillierteres Wissen über die Natur der nichtlinearen Suszeptibilität sicherlich sehr hilfreich. Aber auch von einem mehr grundlagenorientierten Standpunkt aus ist ein tieferes Verständnis des Prozesses an sich erstrebenswert. Die im Folgenden gezeigten Messungen sollen in bescheidenem Maße dazu beitragen.

Durch die Möglichkeit, mittels Voradsorption molekularen Wasserstoffs ausschließlich die Stufenplätze von gestuften Silizium-(001)-Oberflächen zu sättigen, können relativ einfach Eindomänenoberflächen hergestellt werden, die nur auf den Terrassen über dangling bonds verfügen (vergleiche Abschnitt 4.4). In Kombination mit einer um die Oberflächennormale rotierbare Probe und selektiver Polarisierung von ein- und ausfallendem Licht sind so die Beiträge der einzelnen Tensorkomponenten zur nichtlinearen Suszeptibilität separierbar und ihr Verhalten bei Wasserstoffadsorption kann getrennt untersucht werden.

### B.1 Geometrie und Messungen

In Abbildung B.1 ist nochmals die Geometrie der Oberfläche, die Stellung der Dimere zur Stufenkante und das verwendete Achsensystem eingezeichnet. Der dazugehörige

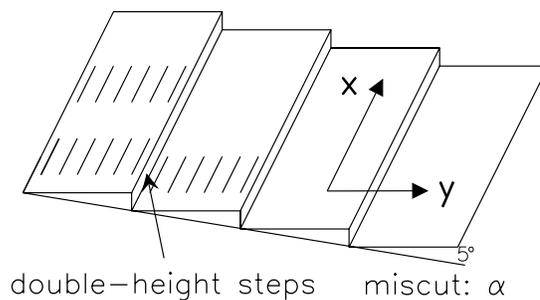


Abbildung B.1: Geometrie der zur Messung der einzelnen Tensorkomponenten verwendeten gestuften Si(001)-Oberfläche.

Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität sei auch noch einmal wiederholt:

$$\chi_s^{(2)} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{xxz} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{yyz} & \cdot & \cdot \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

Eine typische Messung ist in Abbildung B.2 gezeigt. Bei 500 K wird die saubere Oberfläche zuerst molekularem Wasserstoff ausgesetzt. Aufgrund des Reaktivitätsunterschieds zwischen Stufen- und Terrassenplätzen wird ausschließlich an den Stufenatomen adsorbiert, das Signal fällt kurz ab, sättigt aber auf hohem Niveau. Anschließende Exposition atomaren Wasserstoffs reagiert die dangling bonds auf den Terrassen. Das verbleibende, konstante Signal rührt von den nichtresonanten Beiträgen zur nichtlinearen Suszeptibilität. Eine sorgfältige Korrektur des Untergrunds durch Streulicht etc. wurde durchgeführt. Auffallend ist, dass zusätzlich zu dem für Adsorption auf der glatten Si-(001)-Oberfläche typischen Signalminimum ein lokales Signalmaximum zu verzeichnen ist, das je nach untersuchter Tensorkomponente verschieden groß ausfällt. Es ist aber zu bemerken, dass die Oberflächentemperatur zur Stufensättigung nach den Erkenntnissen aus Kapitel 5 ungeschickt gewählt wurde. Während bei Raumtemperatur ein einzelner Reaktionskanal an den Stufen dominiert und eine nahezu vollständige Sättigung der Stufenatome möglich ist, dissoziiert der molekulare Wasserstoff bei 500 K über zwei verschiedenen Paaren von Stufenatomen. Dies führt zu einer Sättigungsbedeckung der Stufenkanten von nur ungefähr 90%. Ein Beitrag der verbliebenen Stufen-dangling-bonds zu dem den Terrassen zugeordneten Signal ist deshalb wahrscheinlich. Es scheint somit plausibel, dass das beobachtete lokale Signalmaximum bei relativ hoher Wasserstoffbedeckung zumindest teilweise von diesem Stufenbeitrag herrührt. Das ist dann möglich, wenn dessen Phase (bzw. die Phase eines ebenso zu erwartenden nichtresonanten Stufenbeitrags) nicht mit der des resonanten oder nichtresonanten Beitrags auf der Terrasse übereinstimmt. Die im folgenden angegebenen Werte für die Tensorkomponenten stellen deshalb ein vorläufiges Ergebnis dar, das durch Stufenadsorption bei Raumtemperatur überprüft werden sollte. Die in der Diskussion verwendeten qualitativen Argumente bleiben davon unberührt.

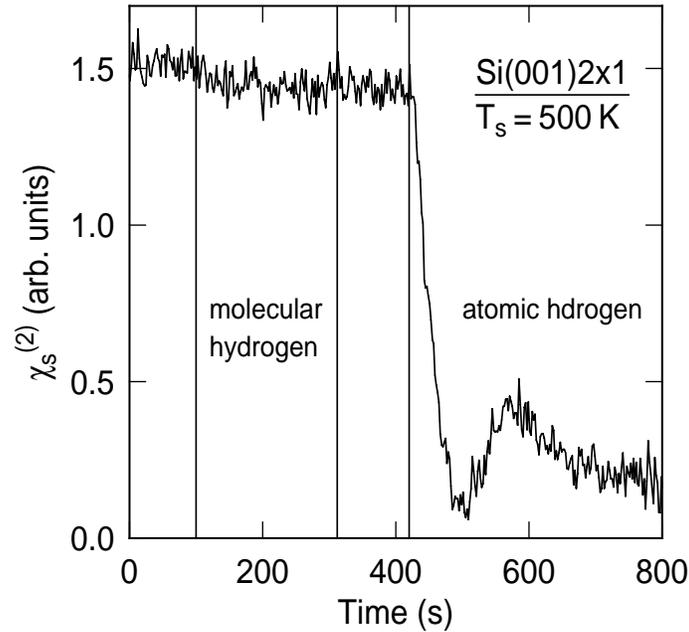


Abbildung B.2: Adsorptionskurve bei paralleler Polarisation von einfallendem Laserlicht und detektiertem SH-Signal. Der Beitrag der Stufen zum Signal ist schwach, Exposition an molekularem Wasserstoff ergibt einen kleinen Signalabfall. Adsorption atomaren Wasserstoffs auf den Terrassen führt zu einem starken Signaleinbruch sowie dem Signalmilimum aus dem Wechselspiel der resonanten und nichtresonanten Beiträge, das auch von der ungestuften Oberfläche her bekannt ist. Es rührt von den verschiedenen Phasen dieser Beiträge. Durch mindestens einen weiteren Beitrag von den Stufen (z. B. Rückbindungen und/oder nicht abgesättigte Stufenatome) ergibt sich hier auch ein Maximum des Signals bevor eine Sättigung eintritt.

## B.2 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Ergebnisse für die separierbaren Tensorkomponenten aufgelistet. Die interessanten Größen,  $\chi_{s,\perp||\parallel}^{(2)}$  und  $\chi_{s,||\perp||}^{(2)}$  auf den Terrassen, d. h. also jeweils die mittleren Werte in den Tabellen B.2 und B.2 (fettgedruckt), sind im Mittel ähnlich groß. Allerdings zeigen sie einen deutlichen Unterschied, je nachdem, ob die Dimere senkrecht oder parallel zur Schwingungsebene des Laserstrahls stehen. Für die Kombination  $s$ -ein,  $p$ -aus ergibt sich eine größere Suszeptibilität und Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung für den einfallenden E-Vektor parallel zu der Dimerbindung. Dagegen ist bei gemischter Polarisation des Lasers und  $s$ -Polarisation in der Detektion die Abstrahlung frequenzverdoppelten Lichts senkrecht zur Dimerbindung größer.

## B.3 Diskussion

Zwar gibt es verschiedene Veröffentlichungen zu der mikroskopischen Theorie der SHG auf Silizium (siehe z. B. die Referenzen [181, 182]), die die in Kapitel 2.3.1 an-

Tabelle B.1: Nichtlineare Suszeptibilitäten, wie man sie für parallele Polarisation des Laserlichts ( $\lambda = 1064$  nm) im Eingangskanal und parallele Polarisation im Ausgangskanal erhält. Es steht wie auch in den zwei folgenden Tabellen „sd“ für die saubere Eindomänenoberfläche, die zwei folgenden Zeilen beinhalten die Werte für die Oberfläche, deren Stufen mit Wasserstoff gesättigt sind sowie die vollständig mit atomarem Wasserstoff gesättigte Oberfläche. Die Werte sind in willkürlichen Einheiten, allerdings mit derselben Normierung für alle drei Tabellen, angegeben.

	$\chi_{zzz}, \chi_{xzx}, \chi_{zxx}$	$\chi_{zzz}, \chi_{yzy}, \chi_{zyy}$
sd	1.53	4.55
H on steps	1.45	2.3
H terminated s.	0.16	0.57

Tabelle B.2: Nichtlineare Suszeptibilitäten, wie man sie für gemischte Polarisation des Laserlichts ( $\lambda = 1064$  nm) im Eingangskanal und senkrechte Polarisation im Ausgangskanal erhält.

	$\chi_{yzy}$	$\chi_{xzx}$
sd	1.95	1.31
H on steps	<b>1.31</b>	<b>0.85</b>
H terminated s.	<b>0.14</b>	<b>0.26</b>

Tabelle B.3: Nichtlineare Suszeptibilitäten, wie man sie für senkrechte Polarisation des Laserlichts ( $\lambda = 1064$  nm) im Eingangskanal und parallele Polarisation im Ausgangskanal erhält.

	$\chi_{zyy}$	$\chi_{zxx}$
sd	0.76	1.68
H on steps	<b>0.87</b>	<b>1.47</b>
H terminated s.	<b>0.19</b>	<b>0.13</b>

gesprochene, der  $E_1$ -Resonanz zugeordnete Signalüberhöhung bei  $2\omega \approx 3.4$  eV qualitativ richtig wiedergeben, für deutlich größere Wellenlängen findet sich aber keine einheitliche Beschreibung durch die verschiedenen Autoren. Im weiteren sollen die vorgestellten Ergebnisse für  $\chi_{s,\perp||}^{(2)}$  und  $\chi_{s,||\perp}^{(2)}$  deshalb mit Hilfe eines (möglicherweise über-)simplifizierenden Polarisierbarkeitsmodells qualitativ erklärt werden. Dabei werden die verschiedenen Möglichkeiten überprüft, Ladungen unter Einfluss des elektrischen Feldvektors umzuverteilen. Eine solche Umverteilung führt bei nichtharmonischen Komponenten des Potentials dann auch zur Abstrahlung von höherharmonischen Frequenzkomponenten. Im Bild der Quantenmechanik entspricht diese Ladungsumverteilung der Umbesetzung von Zuständen. Für eine starke Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung müssen damit in beiden Bildern die dangling-bond-Zustände involviert sein. Nur deren Zustände in der Bandlücke von Silizium werden durch die Wasserstoffadsorption deutlich verschoben bzw. nur deren Pola-

risierbarkeit sollte sich durch H-Adsorption deutlich ändern. Für die gefundenen Suszeptibilitäten schlagen wir folgende Erklärung vor:

Die stark von der Wasserstoffadsorption abhängigen Beiträge lassen sich auf zwei wesentliche Komponenten zurückführen, eine, die ihren Ursprung in den lokalisierten Ladungen an einem Dimer hat, und eine zweite, die mehr den Charakter eines delokalisierten Elektronensystems entlang der Dimerreihen aufweist. So zeigen auch die Oberflächenzustände für Wellenvektoren parallel zum Dimer keine Dispersion, während sie für  $k$ -Vektoren entlang der Dimerreihe deutlich dispergieren [7, 9, 10]. Die erste Komponente kann mit den verkippten Dimeren und der am oberen Siliziumatom lokalisierten Ladung verknüpft werden. Bei einem E-Feld parallel zur Dimerachse können diese Ladungen gut verschoben werden, durch die Kippstellung ist damit aber auch ein Anteil der Ladungverschiebung senkrecht zur Oberfläche verbunden, dies bedingt sowohl den großen Betrag wie auch die starke H-Abhängigkeit von  $\chi_{zxx}$ <sup>1</sup>.

Ebenso kann in einem delokalisierten Elektronensystem, das durch Kopplung zwischen den Dimeren entlang der Dimerreihe zu Stande kommt, effektiv Ladung verschoben, d. h. Ströme induziert werden. Damit lässt sich eine große Abstrahlung von parallel zu den Dimerreihen polarisiertem, frequenzverdoppeltem Licht, d. h. der große Betrag von  $\chi_{yzy}$  erklären. Da Wasserstoff auf den Dimeren diese Kopplung entlang der Reihen stört, ist auch der Signaleinbruch bei H-Adsorption zu verstehen. Thermische Anregung von Gitterschwingungen wie das Hin- und Herkippen des Dimers sollte dagegen auf das Elektronensystem keinen großen Einfluss haben, in Übereinstimmung mit der von Schmitt bestimmten, geringen Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{s,\parallel\perp\parallel}$ <sup>(2)</sup> [75]. In derselben Arbeit wurde gezeigt, dass  $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}$ <sup>(2)</sup> mit zunehmender Temperatur deutlich kleiner wird. Das thermische Hin- und Herkippen der Dimere ist bei erhöhter Temperatur so schnell, dass auch von einer Abschwächung der Verkipfung selbst ausgegangen werden kann. Diese ist aber für einen Beitrag senkrecht zur Oberfläche unabdingbar und es ist somit die Temperaturabhängigkeit verständlich. Betrag wie auch H-Abhängigkeit von  $\chi_{zyy}$  sind kleiner, da bei dieser Polarisation zwar das delokalisierte Elektronensystem angeregt werden kann, Abstrahlung in  $z$ -Richtung aber klein ist. Bei  $\chi_{xxx}$  ist die Anregungsmöglichkeit gegenüber  $\chi_{zxx}$  vermindert und deshalb auch ein kleinerer Betrag feststellbar.

Ein guter Test für diese Überlegungen wäre z. B. ein Vergleich der  $\chi_{yzy}$ -Komponente auf Oberflächen mit unterschiedlicher Terrassenbreite. Durch die Stufen sollte die Kopplung zwischen den Dimerreihen effektiv gestört sein und somit diese Suszeptibilitätskomponente für hohe Stufendichte klein sein.

---

<sup>1</sup>Bei Vergleich der einzelnen Tensorkomponenten sind grundsätzlich die Fresnel-Faktoren zu beachten, deren relative Unterschiede sind aber für die hier interessierenden Komponenten und Geometrien kleiner als der Messfehler und werden deshalb vernachlässigt.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [2] C. B. Duke, *Surface structures of tetrahedrally coordinated semiconductors: Principles, practice, and universality*, Appl. Surf. Sci. **66**, 543 (1993).
- [3] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [4] U. Höfer, L. Li, G. A. Ratzlaff, and T. F. Heinz, *Nonlinear optical study of the Si(111)7×7 to 1×1 phase transition: Superheating and the nature of the 1×1 phase*, Phys. Rev. B **52**, 5264 (1995).
- [5] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon*, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
- [6] Y. Wang, M. Shi, and J. W. Rabalais, *Structure of the Si(100) surface in the clean (2×1), (2×1)-H monohydride, (1×1)-H dihydride and c(4×4)-H phases*, Phys. Rev. B **48**, 1678 (1993).
- [7] P. Krüger and J. Pollmann, *Dimer reconstruction of diamond, Si, and Ge(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [8] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces* (Springer, Berlin, 1995).
- [9] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nichols, and S. A. Flodström, *Experimental studies of the dangling- and dimer-bond-related surface electron bands on Si(100)2×1*, Phys. Rev. B **24**, 4684 (1981).
- [10] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson, *Surface-state band structure of the Si(100)2×1 surface studied with polarization-dependent angle-resolved photoemission on single-domain surfaces*, Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [11] D. J. Chadi, *Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [12] R. A. Wolkow, *Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).

- [13] E. L. Bullock, R. Gunnella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli, and L. S. O. Johansson, *Surface core-level photoelectron diffraction from Si dimers at the Si(001)-(2×1) surface*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1995).
- [14] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Si(001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [15] J. Dąbrowski and M. Scheffler, *Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2×1) surface*, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 15 (1992).
- [16] J. Fritsch and P. Pavone, *Ab initio calculations of the structure, electronic states, and the phonon dispersion of the Si(100) surface*, Surf. Sci. **344**, 159 (1995).
- [17] A. I. Shkrebtii, R. D. Felice, C. M. Bertoni, and R. D. Sole, *Ab initio study of structure and dynamics of the Si(100) surface*, Phys. Rev. B **51**, 11201 (1995).
- [18] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, *Order-disorder transition on Si(001): c(4×2) to (2×1)*, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [19] E. Pehlke and J. Tersoff, *Phase diagram of vicinal Si(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1290 (1991).
- [20] D. J. Chadi, *Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987).
- [21] P. E. Wierenga, J. A. Kubby, and J. E. Griffith, *Tunneling images of biatomic steps on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2169 (1987).
- [22] B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2901 (1989).
- [23] H. Itoh, S. Narui, Z. Zang, and T. Ichonokawa, *Structure of double-atomic-height steps in Si(001) vicinal surfaces observed by scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. Lett. **277**, L70 (1992).
- [24] J. J. Boland, *Scanning tunneling microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces*, Adv. Phys. **42**, 129 (1993).
- [25] Y. J. Chabal and K. Raghavachari, *Surface infrared study of Si(100)-(2×1)H*, Phys. Rev. Lett. **53**, 282 (1984).
- [26] Y. J. Chabal, A. L. Harris, K. Raghavachari, and J. C. Tully, *Infrared spectroscopy of H-terminated silicon surfaces*, Int. J. Mod. Phys. B **7**, 1031 (1993).
- [27] P. Kratzer, B. Hammer, and J. K. Nørskov, *The coupling between adsorption dynamics and the surface structure: H<sub>2</sub> on Si(100)*, Chem. Phys. Lett. **229**, 645 (1994).

- [28] P. Nachtigall, K. D. Jordan, and C. Sosa, *Theoretical study of the mechanism of recombinative hydrogen desorption from the monohydride phase of Si(100): The role of defect migration*, J. Chem. Phys. **101**, 8073 (1994).
- [29] M. L. Wise, B. G. Koehler, P. Gupta, P. A. Coon, and S. M. George, *Comparison of hydrogen desorption kinetics from Si(111)7×7 and Si(100)2×1*, Surf. Sci. **258**, 166 (1991).
- [30] J. J. Boland, *Evidence of pairing and its role in the recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)2×1 surface*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1539 (1991).
- [31] U. Höfer, L. Li, and T. F. Heinz, *Desorption of hydrogen from Si(100)2×1 at low coverages: The influence of  $\pi$ -bonded dimers on the kinetics*, Phys. Rev. B **45**, 9485 (1992).
- [32] Z. Hu, A. Biedermann, E. Knoesel, and T. F. Heinz, *Pairing and clustering of hydrogen on Si(001) investigated by STM*, to be published.
- [33] G. A. Reider, U. Höfer, and T. F. Heinz, *Surface diffusion of hydrogen on Si(111)7×7*, Phys. Rev. Lett. **66**, 1994 (1991).
- [34] K. Sinniah, M. G. Shermann, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. J. T. Yates, and K. C. Janda, *New mechanism for hydrogen desorption from covalent surfaces: The monohydride phase on Si(100)*, Phys. Rev. Lett. **62**, 567 (1989).
- [35] C. J. Wu and E. A. Carter, *Adsorption of hydrogen atoms on the Si(100)2×1 surface: Implications for the H<sub>2</sub> desorption mechanism*, Chem. Phys. Lett. **185**, 172 (1991).
- [36] R. Gomer, *Diffusion of adsorbates on metal surfaces*, Rep. Prog. Phys. **53**, 917 (1990).
- [37] A. Vittadini and A. Selloni, *Binding sites, migration paths, and barriers for hydrogen on Si(111)7×7*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4756 (1995).
- [38] B. M. Rice, L. M. Raff, and D. L. Thompson, *Diffusion of H atoms on a Si(111) surface with partial hydrogen coverage: Monte Carlo variational phase-space theory with tunneling correction*, J. Chem. Phys. **88**, 7221 (1988).
- [39] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, C. M. Goringe, K. Miki, and G. A. D. Briggs, *Hydrogen diffusion on Si(100)*, Phys. Rev. B **54**, 14153 (1996).
- [40] M. McEllistrem, M. Allgeier, and J. J. Boland, *Dangling bond dynamics on the silicon (100)-2×1 surface: Dissociation, diffusion, and recombination*, Science **279**, 545 (1998).
- [41] U. Höfer, *Nonlinear optical investigations of the dynamics of hydrogen interaction with silicon surfaces*, Appl. Phys. A **63**, 533 (1996).

- [42] M. B. Raschke and U. Höfer, *Heat of adsorption of molecular hydrogen on Silicon surfaces*, submitted to Phys. Rev..
- [43] J. T. Law, *Adsorption of hydrogen on silicon*, J. Chem. Phys. **30**, 1568 (1959).
- [44] G. Schulze and M. Henzler, *Adsorption of atomic hydrogen on cleaved silicon (111)*, Surf. Sci. **124**, 336 (1983).
- [45] M. Liehr, C. M. Greenlief, S. R. Kasi, and M. Offenber, *Kinetics of silicon epitaxy using SiH<sub>4</sub> in a rapid thermal chemical vapor deposition reactor*, Appl. Phys. Lett. **56**, 629 (1990).
- [46] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, and D. J. Auerbach, in *Surface Reactions*, edited by R. J. Madix (Springer, Berlin, 1994), p. 185.
- [47] K. W. Kolasinski, W. Nessler, A. de Meijere, and E. Hasselbrink, *Hydrogen adsorption and desorption from Si: Considerations on the applicability of detailed balance*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1356 (1994).
- [48] W. Brenig, T. Brunner, A. Gross, and R. Russ, *Numerically stable solution of coupled channel equations: The local reflection matrix*, Z. Phys. B **93**, 91 (1993).
- [49] K. Sinniah, M. G. Shermann, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. J. T. Yates, and K. C. Janda, *Hydrogen desorption from the monohydride phase on Si(100)*, J. Chem. Phys. **92**, 5700 (1990).
- [50] K. W. Kolasinski, S. F. Shane, and R. N. Zare, *Internal-state distribution of recombinative hydrogen desorption from Si(100)*, J. Chem. Phys. **96**, 3995 (1992).
- [51] W. Brenig, A. Gross, and R. Russ, *Detailed balance and phonon assisted sticking in adsorption and desorption of H<sub>2</sub>/Si*, Z. Phys. B **96**, 231 (1994).
- [52] P. Bratu and U. Höfer, *Phonon-assisted sticking of molecular hydrogen on Si(111)-(7×7)*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1625 (1995).
- [53] A. Vittadini and A. Selloni, *H<sub>2</sub> adsorption/desorption at Si(111)7×7: A density functional study*, Surf. Sci. Lett. **383**, L779 (1997).
- [54] K. Cho, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Theory of adsorption and desorption of H<sub>2</sub> Molecules on the Si(111)-(7×7) surface*, Phys. Rev. Lett. **79**, 5078 (1997).
- [55] P. Bratu, K. L. Kompa, and U. Höfer, *Optical second-harmonic investigations of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> adsorption on Si(100): The surface temperature dependence of the sticking coefficient*, Chem. Phys. Lett. **251**, 1 (1996).

- [56] K. W. Kolasinski, W. Nessler, K.-H. Bornscheuer, and E. Hasselbrink, *Beam investigations of  $D_2$  adsorption on  $Si(100)$ : On the importance of lattice excitations in the reaction dynamics*, J. Chem. Phys. **101**, 7082 (1994).
- [57] E. Pehlke and M. Scheffler, *Theory of adsorption and desorption of  $H_2/Si(100)$* , Phys. Rev. Lett. **74**, 952 (1995).
- [58] A. Vittadini and A. Selloni, *Density functional study of  $H_2$  desorption from monohydride and dihydride  $Si(100)$  surfaces*, Chem. Phys. Lett. **235**, 334 (1995).
- [59] P. Kratzer, R. Russ, and W. Brenig, *Ab initio quantum dynamics of  $H_2/Si(100)$  adsorption/desorption on a 3-D potential*, Surf. Sci. **345**, 125 (1996).
- [60] A. C. Luntz and P. Kratzer,  *$D_2$  dissociative adsorption on and associative desorption from  $Si(100)$ : Dynamic consequences of an ab initio potential energy surface*, J. Chem. Phys. **104**, 3075 (1996).
- [61] A. Gross, M. Bockstedte, and M. Scheffler, *Ab initio molecular dynamics study of the desorption of  $D_2$  from  $Si(100)$* , Phys. Rev. Lett. **79**, 701 (1997).
- [62] C. J. Wu, I. V. Ionova, and E. A. Carter, *Ab initio  $H_2$  desorption pathways for  $H/Si(100)$ : The role of  $SiH_{2(a)}$* , Surf. Sci. **295**, 64 (1993).
- [63] Z. Jing, G. Lucovsky, and J. L. Whitten, *Mechanism of  $H_2$  desorption from monohydride  $Si(100)2\times 1-H$* , Surf. Sci. Lett. **296**, L33 (1993).
- [64] M. R. Radeke and E. A. Carter, *A dynamically and kinetically consistent mechanism for  $H_2$  adsorption/desorption from  $Si(100)$* , Phys. Rev. B **54**, 11803 (1996).
- [65] M. R. Radeke and E. A. Carter, *Ab initio explanation of the apparent violation of detailed balance for  $H_2$  adsorption/desorption from  $Si(100)$* , Surf. Sci. **355**, L289 (1996).
- [66] M. R. Radeke and E. A. Carter, *Ab initio dynamics of surface chemistry*, Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, 243 (1997).
- [67] E. Penev, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Effect of the cluster size in modelling the  $H_2$  desorption and dissociative adsorption on  $Si(001)$* , J. Chem. Phys. **110**, 3986 (1999).
- [68] P. Kratzer, E. Pehlke, M. Scheffler, M. B. Raschke, and U. Höfer, *Highly site-specific  $H_2$  adsorption on vicinal  $Si(001)$  surfaces*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5596 (1998).
- [69] M. B. Raschke and U. Höfer, *Influence of steps and defects on the dissociative adsorption of molecular hydrogen on  $Si(001)$  surfaces*, Appl. Phys. B **68**, 649 (1999).

- [70] M. B. Raschke and U. Höfer, *Equilibrium and nonequilibrium hydrogen coverages on vicinal Si(001) surfaces: Diffusion barriers and binding energies*, Phys. Rev. B **59**, 2783 (1999).
- [71] Y. R. Shen, *Surfaces probed by second-harmonic and sum-frequency generation*, Nature **337**, 519 (1989).
- [72] T. F. Heinz, in *Nonlinear surface electromagnetic phenomena*, edited by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (North-Holland, Amsterdam, 1991), p. 353.
- [73] G. A. Reider and T. F. Heinz, in *Photonic probes of surfaces*, Vol. 2 of *Electromagnetic waves: Recent developments in research*, edited by P. Halevi (Elsevier, Amsterdam, 1995), Chap. 9, pp. 413–478.
- [74] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics* (Wiley, New York, 1984).
- [75] G. Schmitt, *Untersuchung der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Siliziumoberflächen im nahen Infrarot: Frequenzabhängigkeit und mikroskopische Mechanismen*, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [76] W. Daum, H.-J. Krause, U. Reichel, and H. Ibach, *Identification of strained silicon layers at Si-SiO<sub>2</sub> interfaces and clean Si surfaces by nonlinear optical spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1234 (1993).
- [77] J. I. Dadap, Z. Xu, X. F. Hu, M. C. Downer, N. M. Russel, J. G. Ekerdt, and O. A. Aktsipetrov, *Second-harmonic spectroscopy of a Si(001) surface during calibrated variations in temperature and hydrogen coverage*, Phys. Rev. B **56**, 13367 (1997).
- [78] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [79] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space*, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [80] J. A. Kubby and J. J. Boland, *Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces*, Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996).
- [81] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1993).
- [82] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [83] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [84] J. A. Golovchenko, *The tunneling microscope: A new look at the atomic world*, Science **232**, 48 (1986).

- [85] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen, *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite*, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1995).
- [86] N. D. Lang, *Spectroscopy of single atoms in the scanning-tunneling microscope*, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [87] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111)2×1 surface*, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [88] H. Rohrer, *Limits and possibilities of miniaturization*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1335 (1993).
- [89] J. P. Ibe, P. P. B. Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. **A 8**, 3570 (1990).
- [90] G. Scoles, *Atomic and molecular beam techniques* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1988).
- [91] J. Häger, S. Zech, D. Glatzer, M. Fink, and H. Walther, *A pulsed supersonic molecular beam with high rotational temperatures*, Rev. Sci. Instrum. **65**, 407 (1994).
- [92] R. J. Gallagher and J. B. Finn, *Rotational relaxation of molecular hydrogen*, J. Chem. Phys. **60**, 348 (1974).
- [93] F. D. Martini and J. Ducuing, *Stimulated Raman Scattering in Hydrogen: A Measurement of the Vibrational Lifetime*, Phys. Rev. Lett. **17**, 117 (1966).
- [94] H. Haberland, U. Buch, and M. Tolle, *Velocity distribution of supersonic nozzle beams*, Rev. Sci. Instrum. **56**, 1712 (1985).
- [95] E. W. Becker and W. Henkes, *Geschwindigkeitsanalyse von Laval-Strahlen*, Z. Phys. **146**, 320 (1956).
- [96] M. Dürr, *Untersuchung der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf gestuften Silizium(001)-Oberflächen mittels Molekularstrahl und optischer Frequenzverdopplung*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1997.
- [97] P. Bratu, *Optische Frequenzverdopplung an Si(111)7×7: Adsorption, Dissoziation und Desorption von Sauerstoff*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1993.
- [98] M. Chander, Y. Z. Li, J. C. Patrin, and J. H. Weaver, *Si(100)-2×1 surface defects and dissociative and nondissociative adsorption of H<sub>2</sub>O studied with scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **48**, 2493 (1993).

- [99] L. Andersohn and U. Kohler, *In situ observation of water adsorption on Si(100) with scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. **284**, 77 (1993).
- [100] V. A. Ukraintsev, Z. Dohnalek, and J. J. T. Yates, *Electronic characterization of defect sites on Si(001)-(2×1) by STM*, Surf. Sci. **388**, 132 (1997).
- [101] V. A. Ukraintsev and J. J. T. Yates, *The role of nickel in Si(001) roughening*, Surf. Sci. **346**, 31 (1996).
- [102] H. C. W. Beijerinck and N. F. Verster, *Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases*, Physica **111c**, 327 (1981).
- [103] K. Kern, R. David, and G. Comsa, *Low temperature measurements of the rotational relaxation in D<sub>2</sub> free jets*, J. Chem. Phys. **82**, 5673 (1985).
- [104] D. A. King and M. G. Wells, *Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets: Nitrogen on tungsten*, Surf. Sci. **29**, 454 (1972).
- [105] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher, *Handbuch Vakuumtechnik* (Vieweg, Braunschweig, 1997).
- [106] J. Harris, *On vibrationally-assisted dissociations of H<sub>2</sub> at metal surfaces*, Surf. Sci. **221**, 335 (1989).
- [107] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and R. N. Zare, *Effect of rotation on the translational and vibrational energy dependence of the dissociative adsorption of D<sub>2</sub> on Cu(111)*, J. Chem. Phys. **98**, 8294 (1993).
- [108] M. J. Murphy and A. Hodgson, *Adsorption and desorption dynamics of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on Cu(111): The role of surface temperature and evidence for corrugation of the dissociation barrier*, J. Chem. Phys. **108**, 4199 (1998).
- [109] A. Biedermann, E. Knoesel, Z. Hu, and T. F. Heinz, *Dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on Si(100) induced by atomic H*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1810 (1999).
- [110] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and R. N. Zare, *On the influence of surface temperature on adsorption and desorption in the D<sub>2</sub>/Cu(111) system*, Surf. Sci. **272**, 65 (1992).
- [111] P. Bratu, W. Brenig, A. Groß, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer, and R. Russ, *Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Phys. Rev. B **54**, 5978 (1996).
- [112] W. Brenig, A. Gross, U. Höfer, and R. Russ, *Adsorption-desorption of H<sub>2</sub>/Si: A 5-D dynamical model*, phys. stat. sol. (a) **159**, 75 (1997).
- [113] M. F. Hilf and W. Brenig, *Hydrogen adsorption and desorption revisited*, J. Chem. Phys. **112**, 3313 (2000).

- [114] M. F. Hilf, *Hochdimensionale Adsorptions- und Desorptionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium*, Dissertation, Technische Universität München, 2000
- [115] D. Menzel, *Thirty years of MGR: How it came about, and what came of it*, Nucl. Inst. & Meth. Phys. Res. B **101**, 1 (1995).
- [116] M. B. Raschke, P. Bratu, and U. Höfer, *Optical second-harmonic investigations of the isothermal desorption of SiO from the Si(001) and Si(111) surfaces*, Surf. Sci. **410**, 351 (1998).
- [117] M. B. Raschke, *Optical second-harmonic investigations of the kinetics of elementary surface reactions on Si(001) and Si(111)*, Dissertation, Technische Universität München, 1999.
- [118] F. M. Zimmermann and X. Pan, *Interaction of H<sub>2</sub> with Si(001)-(2×1): Solution of the barrier puzzle*, Phys. Rev. Lett. **85**, 618 (2000).
- [119] P. Kratzer, B. Hammer, and J. K. Nørskov, *Direct pathway for sticking/desorption of H<sub>2</sub> on Si(100)*, Phys. Rev. B **51**, 13432 (1995).
- [120] S. Pai and D. Doren, *First principles calculations of prepairing mechanism for H<sub>2</sub> desorption from Si(100)-2×1*, J. Chem. Phys. **103**, 1232 (1995).
- [121] E. Pehlke, *Highly reactive dissociative adsorption of molecules on partially H-covered Si(001) surfaces: A density-functional study*, submitted to Phys. Rev..
- [122] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and H. A. Michelsen, *Role of vibrational and translational energy in the activated dissociative adsorption of D<sub>2</sub> on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1164 (1992).
- [123] F. Healey, R. N. Carter, G. Worthy, and A. Hodgson, *Endothermic dissociative chemisorption of molecular D<sub>2</sub> on Ag(111)*, Chem. Phys. Lett. **234**, 133 (1995).
- [124] J. C. Polanyi, *Some concepts in reaction dynamics*, Science **236**, 680 (1987).
- [125] S. F. Shane, K. W. Kolasinski, and R. N. Zare, *Recombinative desorption of H<sub>2</sub> on Si(100)-(2×1) and Si(111)-(7×7): Comparison of internal state distributions*, J. Chem. Phys. **97**, 1520 (1992).
- [126] Landolt and Börnstein, *Volume 2, Part 5* (Springer, Berlin, 1968), p. 360.
- [127] H. A. Michelsen and D. J. Auerbach, *A critical examination of data on the dissociative adsorption and associative desorption of hydrogen at copper surfaces*, J. Chem. Phys. **94**, 7502 (1991).
- [128] S. F. Shane, K. W. Kolasinski, and R. N. Zare, *Internal-state distribution of H<sub>2</sub> desorbed from mono- and dihydride species of Si(100)*, J. Chem. Phys. **97**, 3704 (1992).

- [129] A. Winkler, *Interaction of atomic hydrogen with metal surfaces*, Appl. Phys. A **67**, 637 (1998).
- [130] G. Comsa, *Angular distribution of scattered and desorbed atoms from specular surfaces*, J. Chem. Phys. **48**, 3235 (1968).
- [131] Y.-S. Park, J.-S. Bang, and J. Lee, *Angular distribution of  $D_2$  desorbing from the monodeuteride phase on a Si(100) surface*, Surf. Sci. **283**, 209 (1993).
- [132] M. Dürr and U. Höfer, *Stereochemistry on Si(001): Angular dependence of  $H_2$  dissociation*, to be published.
- [133] K. D. Rendulic, G. Anger, and A. Winkler, *Wide range nozzle beam adsorption data for the systems  $H_2$ /nickel and  $H_2$ /Pd(100)*, Surf. Sci. **208**, 404 (1989).
- [134] A. Winkler and K. D. Rendulic, *Sticking of molecular hydrogen on simple, noble and transition metal surfaces*, Int. Rev. Phys. Chem. **11**, 101 (1992).
- [135] H. F. Berger, C. Resch, E. Grösslinger, G. Eilsteiner, A. Winkler, and K. D. Rendulic, *Adsorption of hydrogen on tungsten: A precursor path plus direct adsorption*, Surf. Sci. **275**, L627 (1992).
- [136] R. N. Zare, *Laser Control of Chemical Reactions*, Science **279**, 1875 (1998).
- [137] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow, *Benzene/Si(001): Metastable chemisorption and binding state conversion*, Chem. Phys. Lett. **282**, 305 (1998).
- [138] K. W. Self, R. I. Pelzel, J. H. G. Owen, C. Yan, W. Widdra, and W. H. Weinberg, *Scanning tunneling microscopy study of benzene adsorption on Si(100)-(2×1)*, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1031 (1998).
- [139] S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, W. Widdra, H. Dröge, H. P. Steinrück, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch, *Electronic structure of benzene adsorbed on single-domain Si(001)-(2×1): A combined experimental and theoretical study*, J. Chem. Phys. **108**, 5554 (1998).
- [140] Hollemann and Richter, *Lehrbuch der organischen Chemie* (de Gruyter, Berlin, 1961).
- [141] G. A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis* (Wiley, New York, 1994).
- [142] S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnquist, and J. K. Nørskov, *Role of steps in  $N_2$  activation on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1814 (1999).
- [143] B. Voigtländer, T. Weber, P. Smilauer, and D. Wolf, *Transition from island growth to step-flow growth for Si/Si(100) epitaxy*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2164 (1997).

- [144] J. H. G. Owen, K. Miki, D. R. Bowler, C. M. Goringe, I. Goldfarb, and G. A. D. Briggs, *Gas-source growth of group IV semiconductors: I. Si(001) nucleation mechanisms*, Surf. Sci. **394**, 79 (1997).
- [145] J. H. G. Owen, K. Miki, D. R. Bowler, C. M. Goringe, I. Goldfarb, and G. A. D. Briggs, *Gas-source growth of group IV semiconductors: II. Growth regimes and the effect of hydrogen*, Surf. Sci. **394**, 91 (1997).
- [146] T. Komura and T. Yao, *Atomic and electronic structures of rebonded B-type steps on the Si(001)-2×1 surface*, Phys. Rev. B **56**, 3579 (1997).
- [147] R. J. Hamers, P. Avouris, and F. Bozso, *Imaging of chemical-bond formation with the scanning tunneling microscope: NH<sub>3</sub> dissociation on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987).
- [148] E. Pehlke and P. Kratzer, *Density-functional study of hydrogen chemisorption on vicinal Si(100) surfaces*, Phys. Rev. B **59**, 2790 (1999).
- [149] D. R. Bowler, J. H. G. Owen, K. Miki, and G. A. D. Briggs, *Diffusion of paired hydrogen on Si(001)*, Phys. Rev. B **57**, 8790 (1998).
- [150] D. A. Butler, B. E. Hayden, and J. D. Jones, *Precursor dynamics in dissociative hydrogen adsorption on W(100)*, Chem. Phys. Lett. **217**, 423 (1994).
- [151] C. Resch, H. F. Berger, K. D. Rendulic, and E. Bertel, *Adsorption dynamics for the system hydrogen/palladium and its relation to the surface electronic structure*, Surf. Sci. **316**, L1105 (1994).
- [152] A. Gross, S. Wilke, and M. Scheffler, *Six-dimensional quantum dynamics of adsorption and desorption of H<sub>2</sub> at Pd(100): Steering and steric effects*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2718 (1995).
- [153] M. Dürr, M. B. Raschke, E. Pehlke, and U. Höfer, *Structure sensitive reaction channels of molecular hydrogen on silicon surfaces*, submitted to Phys. Rev..
- [154] B. S. Jursic, *Density functional theory of radical hydrogen abstraction with hydrogen and hydroxyl radicals*, Chem. Phys. Lett. **256**, 603 (1996).
- [155] B. G. Johnson, C. A. Gonzales, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *A density functional study of the simplest hydrogen abstraction reaction. Effect of self-interaction correction.*, Chem. Phys. Lett. **221**, 100 (1994).
- [156] P. Nachtigall, K. D. Jordan, A. Smith, and H. Jonsson, *Investigations of the reliability of density functional methods: Reaction and activation energies for Si-Si bond cleavage and H<sub>2</sub> elimination from silanes*, J. Chem. Phys. **104**, 148 (1996).
- [157] R. B. Woodward and R. Hoffman, *The conservation of orbital symmetry* (Verlag Chemie, Weinheim, 1970).

- [158] M. P. D'Evelyn, Y. L. Yang, and L. F. Suctu,  *$\pi$ -bonded dimers, preferential pairing, and first-order desorption kinetics of hydrogen on Si(100)-(2 $\times$ 1)*, J. Chem. Phys. **96**, 852 (1992).
- [159] J. J. Boland and E. J. Buehler, *Adsorption of molecular hydrogen on the Si(001)-2 $\times$ 1 surface*, Abs. 46th AVS Int. Symp. 205 (1999).
- [160] J. J. Boland, *Structure of the H-saturated Si(100) surface*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3325 (1990).
- [161] E. J. Buehler and J. J. Boland, *Identification and characterization of a novel silicon hydride species on the Si(100) surface*, Surf. Sci. **425**, L363 (1999).
- [162] W. Widdra, S. I. Yi, R. Maboudian, G. A. D. Briggs, and W. H. Weinberg, *Adsorption, abstraction, and pairing of atomic hydrogen on Si(100)2 $\times$ 1*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2074 (1995).
- [163] A. Vittadini, A. Selloni, and M. Casarin, *Pairing of hydrogen atoms on the Si(100)-2 $\times$ 1 surface: The role of interactions among dimers*, Phys. Rev. B **49**, 11191 (1994).
- [164] K. P. Huber, in *AIP Handbook of Physics*, edited by D. E. Grey (McGraw Hill, New York, 1972), p. 353.
- [165] A. Vittadini, A. Selloni, R. Car, and M. Casarin, *Theoretical study of SiH<sub>3</sub>-defect stability and formation on the H-saturated Si(100)1 $\times$ 1 surface*, Phys. Rev. B **46**, 4348 (1992).
- [166] A. Vittadini, A. Selloni, and M. Casarin, *Energetics of atomic hydrogen diffusion on Si(100)*, Surf. Sci. Lett. **289**, L625 (1993).
- [167] P. Kratzer, *Reaction dynamics of atomic hydrogen with the hydrogenated Si(001) (2 $\times$ 1) surface*, J. Chem. Phys. **106**, 6752 (1997).
- [168] U. Hansen and P. Vogl, *Hydrogen passivation of silicon surfaces: A classical molecular-dynamics study*, Phys. Rev. B **57**, 13295 (1998).
- [169] S. A. Buntin, *H atom abstraction of D adsorbed on Si(100): Dynamical evidence for an Eley-Rideal mechanism*, Chem. Phys. Lett. **278**, 71 (1997).
- [170] S. J. Pearton, J. W. Corbett, and T. S. Shi, *Hydrogen in crystalline semiconductors*, Appl. Phys. A **43**, 153 (1987).
- [171] N. M. Johnson, C. Doland, F. Ponce, J. Walker, and G. Anderson, *Hydrogen in crystalline semiconductors. A review of experimental results*, Physica B **170**, 3 (1991).
- [172] C. G. V. de Walle, *Theoretical aspects of hydrogen in crystalline semiconductors*, Physica B **170**, 21 (1991).

- [173] S. J. Pearton, J. W. Corbett, and J. T. Borenstein, *Hydrogen diffusion in crystalline semiconductors*, Physica B **170**, 85 (1991).
- [174] M. Stutzmann, W. Beyer, L. Tapfer, and C. P. Herrero, *States of hydrogen in crystalline silicon*, Physica B **170**, 240 (1991).
- [175] A. V. Wieringen and N. Warmoltz, *On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures*, Physica (Utrecht) **22**, 849 (1956).
- [176] T. Ichimiya and A. Furuichi, *Diffusion of tritium in silicon*, Int. J. Appl. Radiat. Isot. **19**, 573 (1968).
- [177] F. Buda, G. L. Chiarotti, R. Car, and M. Parinello, *Proton diffusion in crystalline silicon*, Phys. Rev. Lett. **63**, 294 (1989).
- [178] P. E. Blöchl, C. G. V. de Walle, and S. T. Pantelides, *First-principles calculations of diffusion coefficients: Hydrogen in silicon*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1401 (1990).
- [179] C. G. V. de Walle, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, *Theory of hydrogen diffusion and reaction in crystalline silicon*, Phys. Rev. Lett. **60**, 2761 (1988).
- [180] C. G. V. de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, *Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline Silicon*, Phys. Rev. B **39**, 10791 (1989).
- [181] V. I. Gavrilenko and F. Rebenrost, *Nonlinear optical susceptibility of the (111) and (001) surfaces of silicon*, Appl. Phys. A **60**, 143 (1995).
- [182] B. S. Mendoza, A. Gaggiotti, and R. D. Sole, *Microscopic theory of second harmonic generation at Si(100) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3781 (1998).



# Dankeschön

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Hilfe anderer nicht zu Stande gekommen. Zuerst sei hierbei die Unterstützung durch die Menschen am Max-Planck-Institut für Quantenoptik genannt, wo ein Großteil der vorgestellten Messungen durchgeführt wurde. Auch die Zusammenarbeit mit den Theoretikern an der TU München war äußerst fruchtbar.

I owe special thanks to my co-workers at Columbia, who taught me a lot and moreover treated me from the very beginning more as a friend than as a colleague.

Auch im Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg fand ich freundliche Aufnahme durch die Mitglieder der AG Oberflächen- und Schwerionen; -)physik.

Allen, vom wissenschaftlichen Betreuer bis zum Kreis der Freunde und Verwandten, insbesondere meinen Eltern, gilt mein aufrichtiger Dank.

Den Dank der direkten und indirekten Förderung durch die Steuerzahler der Bundesrepublik Deutschland, so mittels DAAD durch HSP III, verbinde ich mit der Hoffnung, dass sie sich als Zukunftsinvestition erweisen wird.