

**BINDUNG UND ANORDNUNG VON EDELGASATOMEN**

**Von dem Fachbereich Physik  
der Universität Hannover**

**zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
— Dr. rer. nat. —**

**genehmigte  
D i s s e r t a t i o n**

**von**

**Dipl. Phys. Johann Wolfgang Bartha  
geboren am 9. Mai 1953 in Marne/Holst.**

**1983**

Referent: Prof. Dr. M. Henzler  
Korreferent: Prof. Dr. R. Haul  
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1983

## A b s t r a c t

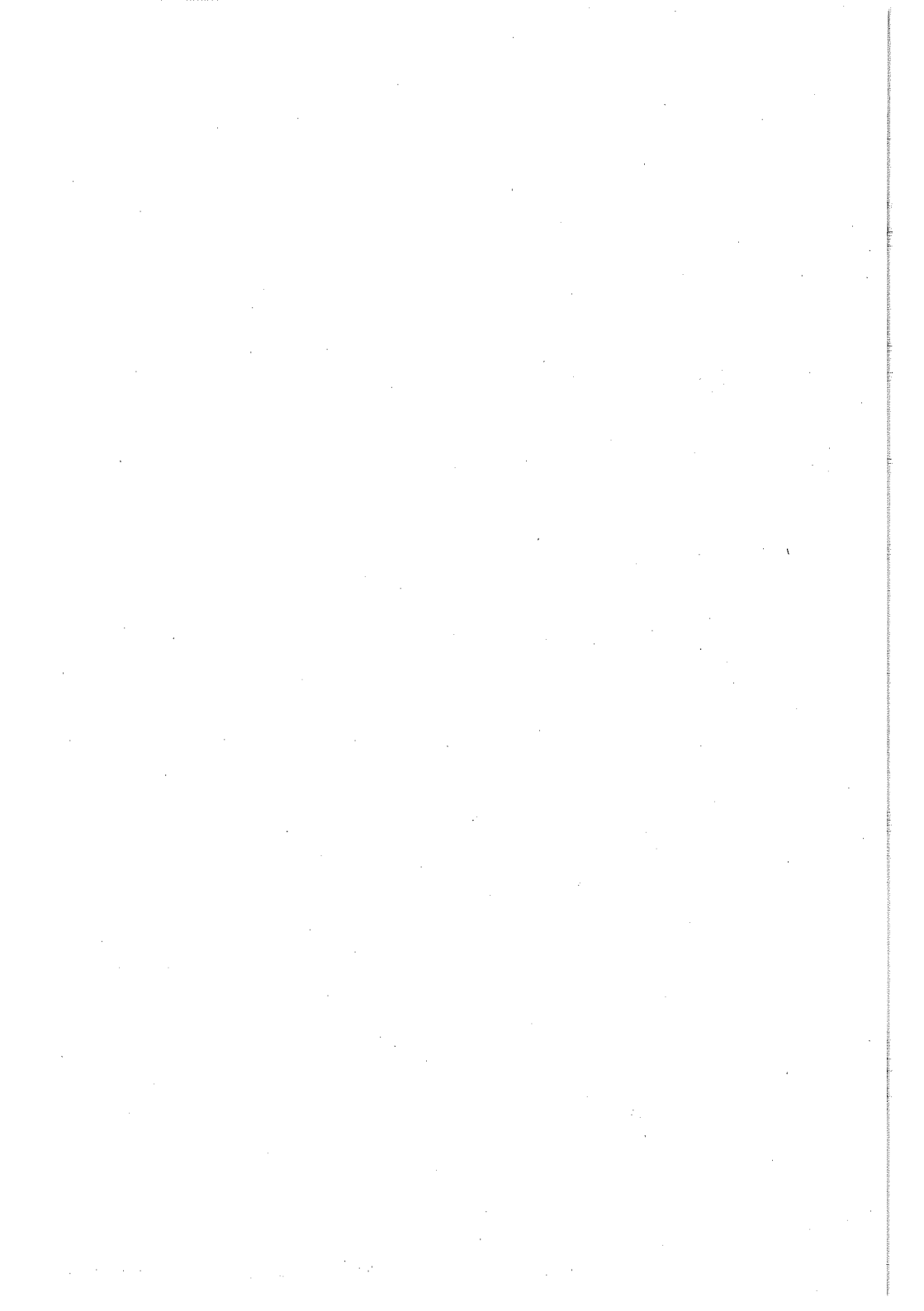
BARTHA, JOHANN WOLFGANG:

### BINDUNG UND ANORDNUNG VON EDELGASATOMEN AUF DER REINEN Si(111)-OBERFLÄCHE

Edelgasatome (Ar oder Xe) wurden bei Temperaturen von 25 bis 60 K auf der reinen Si(111)-Oberfläche mit 7x7 Überstruktur adsorbiert. Die Bindungsenergie wurde mit thermischer Desorption, die Anordnung mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) untersucht.

Desorptionsspektren von Ar und Xe zeigen im Submonolagenbereich unterschiedliche Bindungszustände, die sich mit einem Modell lokaler Adsorption unter Vernachlässigung von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung und unter Zugrundelegung eines quasistationären Besetzungsgleichgewichts gut erklären lassen. Die Analyse der Ar- und Xe-Spektren kommt übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß drei unterschiedliche Bindungsplätze in den Konzentrationen 5 %, 23 % und 72 % vorliegen.

Das Wachstum von Xe wurde mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) bis zu Bedeckungen von 20 Monolagen untersucht. Xe wächst epitaktisch, d.h. die Normalenrichtung und die Richtung parallel zur Oberfläche stimmen mit der Unterlage überein. Dabei konnten jedoch auch Stapelfehler beobachtet werden. Die Struktur der Xe-Schicht ist stark von der Adsorptionstemperatur abhängig. Während bei 30 K eine geschlossene Schicht als Übergitter gebildet wird, beobachtet man bei 48 K ein inselartiges Wachstum mit der Xe-Bulk-Gitterkonstante. Für Schichten, die bei 30 K aufgewachsen sind, wird eine Mosaikstruktur zugrundegelegt. Die bei 48 K wachsenden Inseln sind z.T. gegen das Gitter der Unterlage mit einer Drehachse senkrecht zur Oberfläche gedreht, wobei ein Winkel von 30 Grad bevorzugt wird.

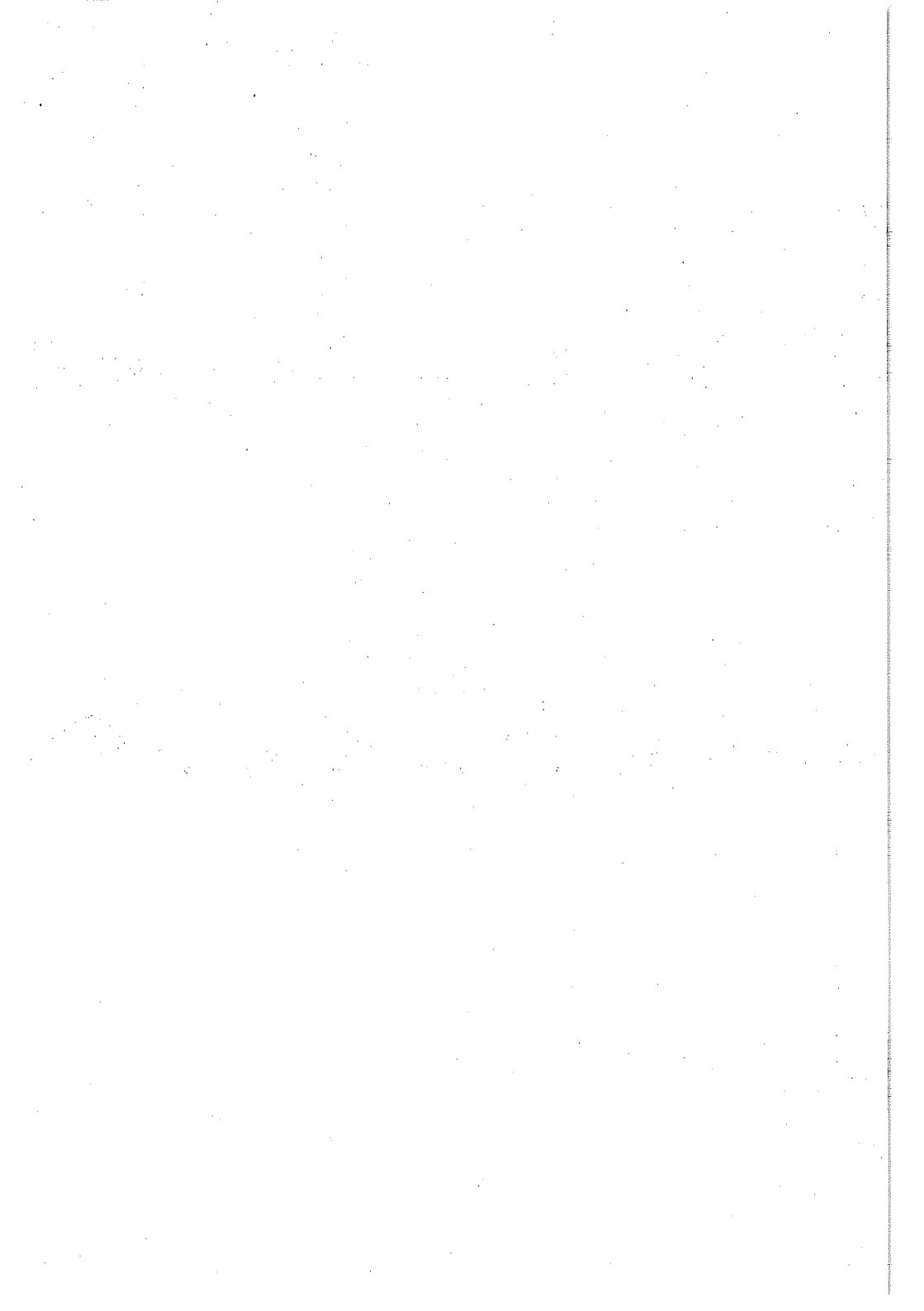


INHALSVERZEICHNIS	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1. Grundlagen der thermischen Desorptions- spektroskopie	6
2.2. Grundlagen zur kinematischen LEED-Theorie	12
3. Experimenteller Aufbau	19
3.1. Der Kryostat	21
3.2. Die Probe	22
3.3. Die Probentemperaturmessung und Steuerung	24
3.4. Das Gaseinlassystem	26
3.5. Die Messwertaufnahme und -verarbeitung	27
3.6. Zu den LEED-Messungen	27
4. Die Desorptionsmessungen	29
4.1. Experimentelle Ergebnisse -TDS-	29
4.2. Theoretisches Modell zur Desorption	36
4.3. Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten	44
4.4. Schlußfolgerungen TDS	53

5.	Die LEED Messungen	60
5.1.	Experimentelle Ergebnisse -LEED-	60
5.2.	Schlußfolgerungen LEED	68
6.	Schluß	72
	Literaturverzeichnis	74

## Nomenklatur

$\theta$	Bedeckung
$\nu$	Präexponentieller Faktor
$R$	Desorptionsrate
$k$	Boltzmannfaktor
$T$	Temperatur
$T_0$	Anfangstemperatur
$E$	Desorptionsenergie
$\beta$	Heizrate
$P$	Druck
$\tau$	Charakteristische Pumpzeit
$A$	Streuamplitude
$\vec{k}_{\text{ein}}$	Wellenvektor des einfallenden Elektronenstrahls
$\vec{k}_{\text{aus}}$	Wellenvektor des gestreuten Elektronenstrahls
$S$	Streuvektor
$F$	Atomarer Streufaktor
$G$	Streufaktor des Gitters
$N_i$	Konzentration des $i$ -ten Zustandes
$\theta_i$	Besetzung des $i$ -ten Bindungszustandes
$E_i$	Bindungsenergie des $i$ -ten Zustandes
$E_k$	Energie der Besetzungskante
$g(E)$	Zustandsdichteverteilung





## Zusammenfassung

Edelgasatome (Ar oder Xe) wurden bei Temperaturen von 25 bis 60 K auf der reinen Si(111)-Oberfläche mit  $7 \times 7$  Überstruktur adsorbiert. Die Bindungsenergie wurde mit thermischer Desorption, die Anordnung mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) untersucht.

Desorptionsspektren von Ar und Xe zeigen im Submonolagenbereich unterschiedliche Bindungszustände, die sich mit einem Modell lokaler Adsorption unter Vernachlässigung von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung und unter Zugrundelegung eines quasistationären Besetzungsgleichgewichts gut erklären lassen. Die Analyse der Ar- und Xe-Spektren kommt übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß drei unterschiedliche Bindungsplätze in den Konzentrationen 5%, 23% und 72% vorliegen.

Das Wachstum von Xe wurde mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) bis zu Bedeckungen von 20 Monolagen untersucht. Xe wächst epitaktisch, d.h. die Normalenrichtung und die Richtung parallel zur Oberfläche stimmen mit der Unterlage überein. Dabei konnten jedoch auch Stapelfehler beobachtet werden. Die Struktur der Xe-Schicht ist stark von der Adsorptionstemperatur abhängig. Während bei 30 K eine geschlossene Schicht als Übergitter gebildet wird, beobachtet man bei 48 K ein inselförmiges Wachstum

mit der Xe-Bulk-Gitterkonstante. Für Schichten, die bei 30 K aufgewachsen sind, wird eine Mosaikstruktur zugrundegelegt. Die bei 48 K wachsenden Inseln sind z.T. gegen das Gitter der Unterlage mit einer Drehachse senkrecht zur Oberfläche gedreht, wobei ein Winkel von 30 Grad bevorzugt wird.

## 1. Einleitung

Obwohl die Adsorption und Desorption selbst noch einen zentralen Forschungsgegenstand der Oberflächenphysik darstellt, werden diese Vorgänge, seitdem LANGMUIR (1) bzw. BRUNAUER, EMMET und TELLER (2) die nach ihnen benannten Adsorptionsisothermen ableiteten, zur Bestimmung effektiver Flächen von porösen Materialien und Pulvern benutzt. Den in diesen Modellen gemachten Annahmen kommen Physisorptionssysteme am nächsten, insbesondere lassen Edelgase als Adsorbate eine modellhafte Beschreibung der Vorgänge zu. Das radialsymmetrische Potential, das chemisch inerte Verhalten, der Verzicht auf innere Freiheitsgrade ermöglichen vereinfachten Theorien eine gute Beschreibung der experimentellen Befunde. Eine zweidimensionale Thermodynamik stellt sowohl für den Theoretiker als auch für den Experimentator eine Herausforderung dar. Von besonderem Interesse sind dabei 2D-Phasen-Übergänge wie sie z.B. von THOMY und DUVAL (3) mit Adsorptionsisothermen von Xe auf Graphit gemessen wurden. Eine interessante Variante zeigen UNGURIS, BRUCH und WEBB (4), die mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) Adsorptionsisobaren von Ar, Kr und Xe auf Ag(111) gemessen haben und ihre Ergebnisse mit einem

2-dimensionalen Phasenübergang deuten.

Doch neben dieser fruchtbaren Wechselwirkung mit der statistischen Mechanik gibt es noch einen weiteren Grund Edelmetalladsorptionssysteme zu studieren, der wieder daraufhin zielt, die Adsorption/Desorption als Meßmethode einzusetzen: die Analyse von Oberflächenheterogenitäten. Diese haben eine Variation der Bindungsenergie entlang der Oberfläche zur Folge. Da Versetzungen eine Erhöhung der Bindungsenergie für ein Adsorbat bewirken, dienen diese bei Phasenübergängen als Keime, ein Effekt, der seit langem bei der Golddekoration zur Sichtbarmachung von Versetzungen ausgenutzt wird (5).

Bei der Messung von Adsorptionsisothermen machen sich Heterogenitäten der Unterlage störend bemerkbar, da sie die Isothermen auch an kritischen Stellen des Phasendiagramms verändern. Andererseits zeigt dies, daß über die Physisorption ein experimenteller Zugang zur Bestimmung von Heterogenitäten besteht.

In der theoretischen Betrachtung muß von einer einzelnen Sorte von Adsorptionsplätzen übergegangen werden auf verschiedene Sorten, jeweils mit einer eigenen Bindungsenergie und einer eigenen Konzentration. In einer generalisierten Betrachtung läßt sich die Konzentration der Adsorptionsplätze gegen die Bindungsenergie aufgetragen als

eine Zustandsdichtenverteilung  $g(E)$  auffassen (6). In diesem Bild wird von einer lokalen, in lateraler Richtung wechselwirkungsfreien Adsorption ausgegangen. Genau diese Annahmen sind es, die LANGMUIR für sein Modell zugrunde gelegt hat, und die gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund für viele Systeme rechtfertigt diese Annahmen.

Mit Hilfe von Ultraviolett - Photoelektronen - Spektroskopie (UPS) wurde von WANDEL, HULSE und KUEPPERS (7) ein platzabhängiges Bindungsverhalten von Xenon auf gestuften Ru (0001) Flächen gemessen. Zuvor konnten KUEPPERS, MICHEL, NITSCHKE und ERTL (8) an Ir (100) sogar eine Abhängigkeit von dem Rekonstruktionszustand der Oberfläche nachweisen. Damit ist gezeigt, daß ein Edelgasadsorbat als Probe für die Oberflächenstrukturen im weitesten Sinne dienen kann, und daß sogar intrinsische Heterogenitäten wie Rekonstruktionsmodifikationen auflösbar sind.

Eine gut etablierte Meßmethode zur Bestimmung verschiedener Bindungszustände ist die Thermische Desorptions- Spektroskopie (TDS). In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß sich mit dieser Methode intrinsische Heterogenitäten der Si (111) 7X7 rekonstruierten Fläche messen lassen. Als Adsorbate werden Ar und Xe benutzt. Eine phänomenologische Betrachtung des Desorptionsvorgangs aus

einem Bindungszustand ermöglicht eine einfache theoretische Beschreibung. Fragen nach einem speziellen Modell treten auf, sobald die Desorption aus einem System mit unterschiedlichen Zuständen betrachtet wird, wie es hier der Fall ist. Zur Interpretation der Desorptionsspektren wurde ein Modell aufgestellt, das von den gleichen Grundannahmen ausgeht wie bei LANGMUIR: lokale, wechselwirkungsfreie Adsorption. Für die Desorption wurde jedoch noch als weitere Annahme hinzugenommen, daß die Besetzung während der Desorption ein quasistationäres Gleichgewicht durchläuft. Mit diesem Modell lassen sich Desorptionsspektren theoretisch berechnen und an experimentelle Befunde anpassen.

Ganz analog zur LANGMUIR-Adsorption ist die Modellbeschreibung hier auf den Monolagenbereich beschränkt. Auch im TDS-Experiment wird die Fertigstellung der Monolage deutlich angezeigt. Das weitere Wachstum von Xe auf der Si (111) 7X7 Fläche wurde mit LEED bis zur Bedeckung von 20 Monolagen untersucht.

Analog zu den Heterogenitäten bei den Messungen von Adsorptionsisothermen sind Strukturdefekte bei LEED-Messungen meist unerwünscht. Sie "verschlechtern" das LEED-Bild. Daß aber gerade diese Effekte eine Menge Information über die Defektstruktur enthalten, wurde von HENZLER

(9,10) gezeigt. Aufbauend auf eine kinematische LEED-Theorie konnten viele Defektstrukturen in den reziproken Raum übertragen und im Beugungsbild experimentell verifiziert werden. Die hierbei entwickelten Konzepte wurden auf diese Messungen angewendet.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Grundlagen der Thermischen Desorptionsspektroskopie

Wenn ein auf einer Festkörperoberfläche gebundenes Teilchen thermisch stimuliert in den freien Gaszustand übergeht, spricht man von thermischer Desorption. Die Rate für diesen Übergang ( $R$ ) ist proportional zur Besetzung des gebundenen Zustands multipliziert mit dem Boltzmannfaktor für diesen Übergang. Liegt nur ein Zustand vor, so ist die Besetzung des Zustands gleich der Bedeckung der Oberfläche ( $\theta$ ). Als Proportionalitätskonstante kommt noch ein präexponentieller Faktor ( $\nu$ ) hinzu. Der so erhaltene Ausdruck heißt Polanyi-Wigner Gleichung.

$$R(T) = - d\theta/dt = \nu \cdot \theta^m \cdot \exp(-E_d/k \cdot T)$$

$E_d$  ist dabei die Energiedifferenz zwischen dem freien und dem gebundenen Zustand und  $m$  ist die Ordnung der Desorption.

Unter einem Thermischen Desorptionsspektrum versteht man die Auftragung der Desorptionsrate gegen die Temperatur



bei einer -in der Regel- linearen Erhöhung der Temperatur mit der Zeit, also

$$T = T_0 + \beta \cdot t$$

wobei  $\beta$  die Aufheizgeschwindigkeit und  $T_0$  die Anfangstemperatur ist. Dadurch wird die Polanyi-Wigner Gleichung modifiziert zu

$$R(T) = - \beta \cdot d\theta/dT = v \cdot \theta \cdot \exp(-E_d/k \cdot T)$$

Diese Gleichung beschreibt Desorptionskurven mit einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (11).

Erfolgt die Desorption über eine Komplexbildung aus zwei Reaktionspartnern auf der Oberfläche, so ist die Rate proportional zum Bedeckungsquadrat. Man spricht von einer Desorption 2. Ordnung.

$$R(T) = - \beta \cdot d\theta/dT = v \cdot \theta^2 \cdot \exp(-E_d/k T)$$

Liegt ein Adsorbat in vielen Schichten vor und findet der Übergang ohne Zwischenreaktion statt, so wird, da die Desorption immer nur von der obersten Schicht erfolgt, die Rate von der Bedeckung unabhängig sein, bis nur noch die

letzte Schicht vorhanden ist. Dies ist ein Beispiel für eine Desorption nullter Ordnung.

$$R(T) = -\beta \cdot d\theta/dT = v \cdot \exp(-E_d/k \cdot T)$$

Die drei unterschiedlichen Desorptionsspektren weisen charakteristische Merkmale auf. In Bild 1 sind berechnete Spektren für verschiedene Anfangsbedeckungen mit den drei Desorptionsordnungen dargestellt.

-Die Desorption 0. Ordnung zeigt eine exponentiell ansteigende Desorptionsrate mit einer steil abfallenden Flanke. Das Maximum der Kurve verschiebt sich mit wachsender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen.

-Bei der Desorption 1. Ordnung verschiebt sich das Maximum nicht. Die Kurve ist asymmetrisch.

-Für die Desorption 2. Ordnung ist die Kurve nahezu symmetrisch (11); mit wachsender Anfangsbedeckung verschiebt sich das Maximum zu tieferen Temperaturen.

Es lassen sich anhand von Desorptionsspektren also Aussagen machen über die Desorptionskinetik sowie über die

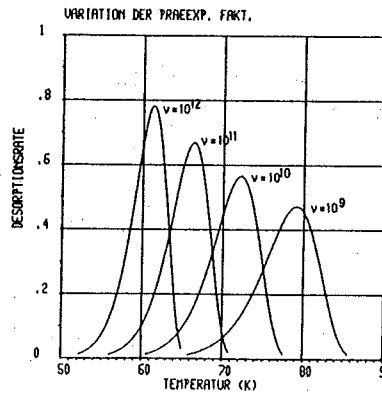
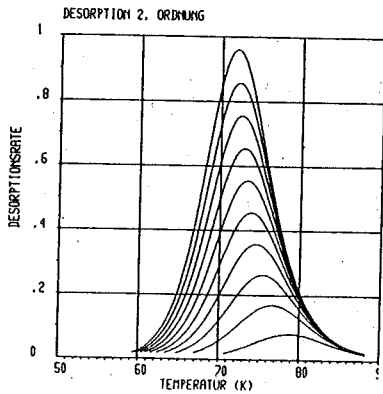
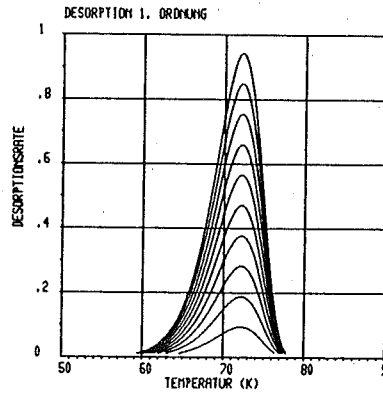
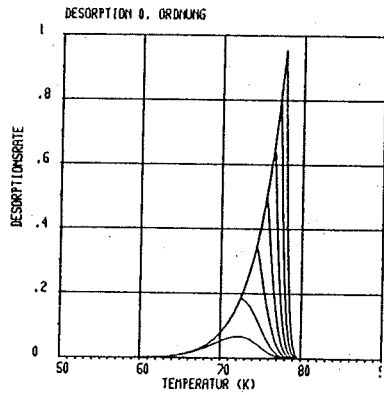


Bild 1: Desorptionsspektren unterschiedlicher Reaktionskinetik und Variation des präexponentiellen Faktors

Besetzung und Bindungsenergie von Adsorptionszuständen.

In Bild 1 ist auch dargestellt, wie sich eine Variation des präexponentiellen Faktors auf die Desorptionskurve auswirkt. Bei ansonsten konstanten Parametern sind Desorptionskurven mit  $\nu=10^8$  bis  $10^{12}$  1/s dargestellt. Eine Erniedrigung des präexponentiellen Faktors führt zu einer Verbreiterung der Kurve, außerdem verschiebt sich das Maximum zu höheren Temperaturen. Eine unabhängige Bestimmung von  $E_d$  und  $\nu$  ist deshalb erst möglich, wenn mit verschiedenen Aufheizraten gemessen wird (12).

Meßbar wird die Desorptionsrate über den Druck im Rezipienten. Es wurde von EHRlich (13) gezeigt, daß die Desorptionsrate (R) sich in einem gepumpten System zusammensetzt aus einer Druckerhöhung und aus einer Druckänderung.

$$R = \text{const} ( dP/dt + P/\tau )$$

Dabei ist P gleich dem aktuellen Druck minus einem Gleichgewichtsdruck und  $\tau$  ist die charakteristische Pumpzeit des Systems.

Ist die Aufheizgeschwindigkeit gering und die charakteristische Pumpzeit kurz, so läßt sich der Term  $dP/dt$  gegen  $P/\tau$  vernachlässigen und die Desorptionsrate ist

gleich dem Partialdruck der desorbierenden Spezies. CHANG, ARIS und WEINBERG (15) haben dafür die Bedingung angegeben, daß das Produkt aus Heizrate und charakteristischer Pumpzeit  $\beta \cdot \tau \leq 2K$  sein muß. Diese Bedingung wird bei den nachfolgenden Messungen erfüllt.

## 2.2. Grundlagen zur kinematischen LEED Theorie

Bei der Beugung langsamer Elektronen (LEED) wird ein monochromatischer Elektronenstrahl auf eine Festkörperoberfläche gerichtet. Die de Broglie Wellenlänge des Elektronenstrahls ist in der Größenordnung der Atomabstände auf dessen Oberfläche. In der kinematischen LEED Theorie wird jedes Atom der Oberfläche als elastisches Streuzentrum betrachtet. Die Amplitude einer gestreuten Welle ergibt sich über die Summation der Einzelwellen aller kohärent erfaßten identischen Streuzentren. Die Intensität der Streuwelle, also das Absolutquadrat der Amplitude  $A$ , ist durch den Ausdruck

$$A^2 = F \cdot G$$

gegeben, wobei  $F$ , der atomare Streufaktor oder Formfaktor, das Amplitudenquadrat der Streuwelle eines Atoms bzw. einer Einheit von Streuern und  $G$  der Gitterfaktor ist, der sich durch die Interferenz der Streuwellen an den Gitterpunkten ergibt.

Es hat sich gezeigt, daß in den meisten Fällen die Variation des  $F$ -Faktors klein ist im Vergleich mit der Variation des  $G$ -Faktors. Bei identischen bzw. fast iden-

tischen Einheiten (einschließlich deren Umgebung) sind alle dynamischen Effekte (Vielfachstreuung) im Formfaktor  $F$  enthalten, der Gitterfaktor  $G$  ist jedoch weitgehend kinematisch zu beschreiben, da die von den Einheiten kommenden Streuwellen als gleich angenommen werden können. Im Rahmen der kinematischen Näherung wird daher dieser Formfaktor  $F$  im Bereich eines Reflexes als konstant angenommen, er bestimmt die integrale Intensitätsabhängigkeit eines Beugungsreflexes. Die Variation dieser Intensität innerhalb eines Reflexes, d.h. die Existenz und Schärfe eines Reflexes ist dann allein durch den Gitterfaktor bestimmt. An dieser Stelle läßt sich hervorheben, daß gerade Xe eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der kinematischen LEED - Theorie zeigt (16).

Der einfallende monochromatische Elektronenstrahl läßt sich durch einen Vektor  $\vec{k}_{\text{ein}}$  darstellen, dessen Richtung durch die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls gegen den Kristall und dessen Betrag durch die Energie der einfallenden Elektronen festgelegt ist. Der Energiebetrag wird bezogen auf die reziproke De Brogli Wellenlänge der Elektronen, ist also in der Einheit einer reziproken Länge angegeben. Ein gestreuter Strahl, dargestellt durch  $\vec{k}_{\text{aus}}$ , hat, da die Streuung elastisch betrachtet wird, den gleichen Betrag wie  $\vec{k}_{\text{ein}}$ , kann aber beliebig gerichtet sein. Der Differenzvektor zwischen  $\vec{k}_{\text{aus}}$  und  $\vec{k}_{\text{ein}}$  ist der

Streuvektor  $\vec{s}$ . Die Gesamtheit aller möglichen Streuvektoren bildet einen dreidimensionalen Raum, den reziproken- oder k-Raum.

Bei einer Streuung an einer unendlich großen Anzahl periodisch angeordneter Streuzentren (wie es ein ideales Gitter ist) erhält man als Amplitude der Superposition aller Streuwellen den Wert 0, außer für Streuvektoren, die die Laue-Bedingungen erfüllen. Diese Punkte in den k-Raum eingetragen bilden wieder eine periodische Punktanordnung: das reziproke Gitter.

Formal läßt sich die Streuintensität als Amplitude der Fouriertransformierten des Beugungsobjektes darstellen. Da das Experiment jedoch keine Phaseninformation liefert, ist eine exakte Bestimmung der Beugungsstruktur entsprechend einer Abbildung nicht möglich. Mathematisch ausgedrückt wird die gemessene Streuintensität durch die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion der Beugungsstruktur dargestellt (9).

Je mehr Streuzentren zu einem Reflex beitragen, desto schärfer wird dieser Reflex. Für das Experiment ist es von Interesse, in welchem Durchmesser der Elektronenstrahl als kohärent anzusehen ist. Bei dem hier verwendeten kommerziellen Gerät beträgt dieser Durchmesser etwa 10-15nm. Mit speziellen Geräten kann dieser Wert erheblich gesteigert



werden (17,18). In jedem Fall führt diese Beschränkung auf eine endliche Anzahl an kohärenten Streuern und zu einer instrumentenbedingten Verbreiterung der Reflexe. Das gesamte Beugungsbild ergibt sich aus einer Mittelung über alle innerhalb des Elektronenstrahls vorhandenen Kohärenzbereiche.

Elektronen der bei LEED verwendeten Energie (20-300eV) haben eine sehr geringe Eindringtiefe von wenigen Atomschichten in einen Festkörper (der Grund für die Oberflächenempfindlichkeit der Meßmethode). In dieser Richtung tragen also nur sehr wenige Zentren zur Beugung bei, so daß die reziproken Gitterpunkte im k-Raum in Z-Richtung stark verbreitern bzw. bei Betrachtung der Beugung nur an der Oberfläche zu Stangen entarten.

Das sich für ein fcc-Gitter in [111]-Richtung ergebende reziproke Gitter ist in Bild 2 perspektivisch dargestellt. In der Zeichnung sind die dreidimensionalen Beugungsreflexe entlang der Gitterstangen durch Punkte gekennzeichnet.

Für eine feste Elektronenenergie (Betrag von  $\vec{k}_{\text{ein}}$ ) wird die Gesamtheit aller möglichen Streuvektoren mit einer Kugel beschrieben, deren Radius  $\vec{k}_{\text{ein}}$  bildet, die Ewald-Kugel. Dabei zeigt  $\vec{k}_{\text{ein}}$  auf den Ursprung im k-Raum. Diese Konstruktion ist für einen ebenen Schnitt im k-Raum



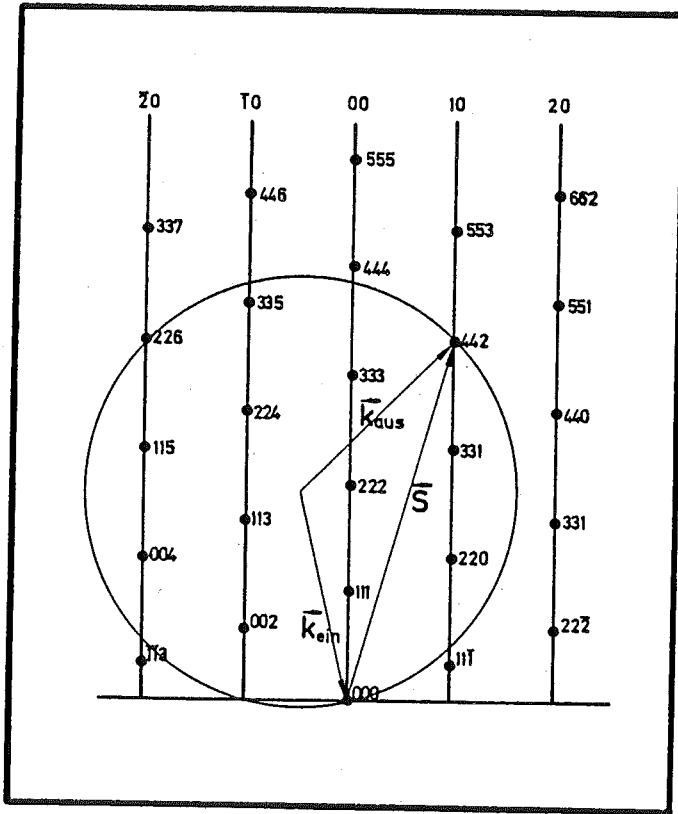


Bild 3: Konstruktion der Ewald-Kugel

in Bild 3 veranschaulicht. Die Indizierung der Punkte ist in der kubischen Darstellung vorgenommen. Im Experiment werden die gebeugten Elektronen auf einen Fluoreszenzschirm fokussiert. Die Intensität auf dem Schirm entspricht damit der Intensität der Struktur im k-Raum an der Oberfläche der Ewald-Kugel. Der Radius dieser Kugel läßt sich mit der Elektronenenergie einstellen. Damit ist es möglich, eine Topologie der Struktur im k-Raum aufzunehmen.

Die Abweichung von der idealen, nur durch das Instrument bedingten Beugungsstruktur liefert deutliche Informationen über Defektstrukturen an Oberflächen. Von HENZLER (9,10) wurde die Deutung verschiedener Reflexprofile bzw. deren Profilveränderung im k-Raum zur Bestimmung unterschiedlichster Defektstrukturen angegeben. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Analyse von Defekten an Oberflächen wurde mit der Spot-Profil-Analyse (SPA-LEED) auf vielfältige Weise bewiesen. Die so entwickelten Konzepte lassen sich leicht und ohne großen Rechenaufwand für eine qualitative Defektstrukturanalyse benützen.

### 3. Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden in einer ausheizbaren Edelstahl-Ultrahochvakuumanlage durchgeführt. Zum Evakuieren des Rezipienten standen eine Turbomolekularpumpe, eine 1000 L Titan-Sublimations- und eine 200 L Ionen-Getter-Pumpe zur Verfügung, die über Ventile vom Rezipienten getrennt werden können. Nach Ausheizen wurde in der Regel ein Druck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht.

Die Ausstattung der Apparatur bestand aus einem He-Verdampferkryostaten, einem Effusionssystem, einem Quadrupol Massenspektrometer, einer Sputterkanone, einer LEED Optik, sowie im Bedarfsfall einem Augerelektronen Spektrometer. In Bild 4 ist der experimentelle Aufbau schematisch zusammengefaßt. Die aufgezählten Komponenten werden im Folgenden behandelt.

# Schema der experimentellen Anordnung

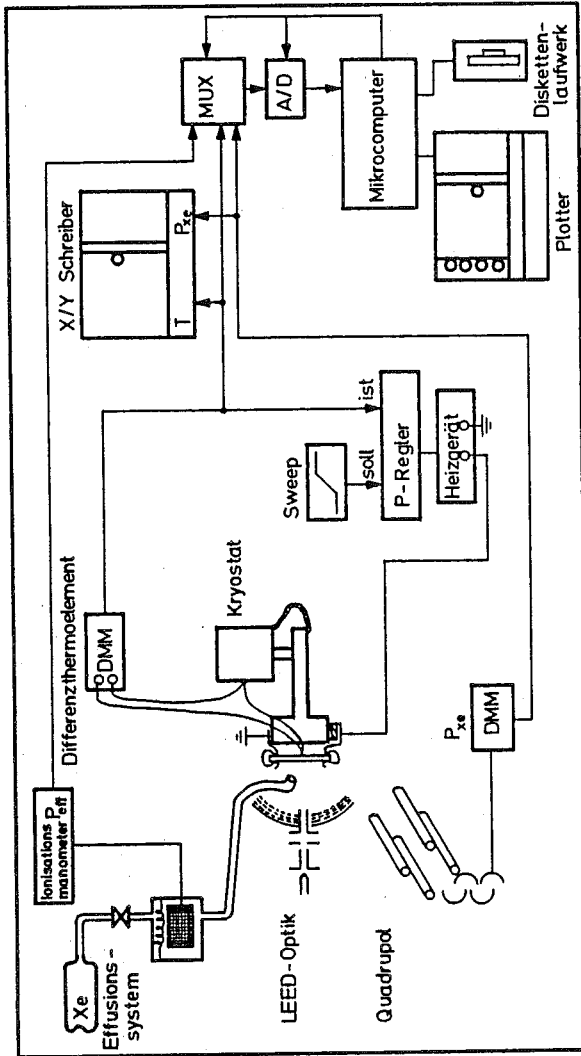


Bild 4: Schema der experimentellen Anordnung

### 3.1. Der Kryostat

Die Kühlung der Probe erfolgte durch einen UHV geeigneten He-Verdampferkryostaten der Fa. Leybold Heraeus. Dieser besteht aus einem feststehenden Verdampferkopf, einer in einem Winkelbereich von 90 Grad drehbaren -of axis- Probenhalterung sowie einer teils festen teils drehbaren Strahlungsabschirmung. Die thermische Verbindung zwischen festen und beweglichen Teilen wurde mit Cu Bändern hergestellt.

Die Temperatur des Verdampferkopfes kann auf dreierlei Weise bestimmt werden: über ein Dampfdruckthermometer im Bereich 1-5K, mit einem Pt Widerstand im Bereich 20-300K und mit einem Kohlewiderstand im Bereich 2-100K. Der Pt Widerstand ist fest am Verdampfer montiert, während der Kohlewiderstand von außen in die Dampfdruckkammer eingeführt wird. Dies ist erforderlich, da der Kohlewiderstand sonst während des Ausheizens seinen Wert in unbestimmbarer Weise verändern würde. Zur Stabilisierung der Betriebsbedingungen befindet sich am Verdampferkopf auch noch eine bifilar gewickelte Heizung.

Die minimal erreichbare Temperatur am Verdampferkopf liegt unterhalb von 4.2K und kann über den He-Durchsatz variiert werden. Über einen P-Regler wurde die Kryostaten-

temperatur stabilisiert. Dem Regler wird ein Widerstand als Soll-Größe eingegeben. Dieser Wert wird verglichen mit dem Ist-Wert eines der beiden Meßwiderstände. Die resultierende Regelgröße wirkt auf ein elektromagnetisches Regelventil, das den He-Durchsatz steuert.

Sowohl Ar als auch Xe werden von einer Ionengetterpumpe sehr schlecht gepumpt. Es zeigte sich aber, daß der Kryostat als Kryopumpe mit hoher Saugleistung wirkt. Während des Betriebes des Kryostaten bei geschlossenem Plattenventil, also ohne weitere Pumpe, stellte sich ein Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar ein.

Zur X/Y/Z Translation der Probe wird der gesamte Kryostat mit einem selbst entwickelten und im Institut gebauten Manipulator bewegt. Dieser ist so konstruiert, daß alle drei Bewegungsrichtungen unabhängig voneinander durchgeführt werden können. Die Bewegungsfreiheit in X/Y Richtung (in der Meßebeine) beträgt ca. +/- 10mm, in Z Richtung (entlang der Apparaturachse) ca. +/- 40mm.

### 3.2. Die Probe

Die Probe in den Abmessungen 6.5X15.0X0.3 mm wurde mit Mo-Federn an dem beweglichen Kühlfinger des Kryostaten



befestigt. Sie wurde aus einem Si(111)-Wafer Kristall herausgeschnitten. Die geringe Dicke des Kristalls hatte den Vorteil, daß der Heizzuleitungsquerschnitt klein und damit auch die thermische Belastung des Kryostaten gering gehalten werden konnte. Um ein Heizen mit direktem Stromdurchgang zu ermöglichen, wurde eine der beiden Kontaktfedern über eine Saphirplatte vom Probenhalter elektrisch isoliert.

Die Probe wurde durch Xe-Ionenbeschuß und Heizen bis 1100 °C gereinigt. Die Reinheit der Oberfläche wurde mit Augerelektronenspektroskopie überprüft. Als weiteres Indiz für eine reine Si(111) Fläche gilt das Auftreten einer  $7 \times 7$  Überstruktur im LEED. Neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Nickel trat auch Rhodium als Verunreinigung auf. Dieses wurde durch das Sputtern vom Halter, dessen Vergoldung mit Rhodium unterlegt war, auf die Probe aufgestäubt, und zeigte bei LEED Messungen eine ausgeprägte  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  Struktur.

Eine befriedigende Reinheit der Probe konnte erst erzielt werden, nachdem der Ionenstrahl durch eine dicht vor die Probe montierte kreisförmige Si Scheibe mit einem rechteckigen Fenster in Probengröße gegen den Halter abgeschirmt wurde. Die Konzentration der nach Sputtern in dieser Anordnung noch verbleibenden Verunreinigung war kleiner als 0.8%, entsprechend einem AES Peak to Peak

Verhältnis von kleiner 1/1200 (14).

### 3.3. Die Probentemperaturmessung und Steuerung

An die Probentemperaturmessung wurden harte Anforderungen gestellt. Der Einsatzbereich sollte sich von 10K-1500K erstrecken, die Messung sollte trägheitsfrei sein und die Probe thermisch nicht belasten. Diese Bedingungen konnten mit Hilfe eines Ni-Cr/Ni Thermoelementes und einer speziell hierfür entwickelten Kontaktierungstechnik erfüllt werden. Eine hohe relative Genauigkeit wurde durch eine Differenztemperaturmessung zwischen Verdampferkopf und Kristall erreicht.

Um die mechanische und thermische Belastung des Kontaktes am Kristall möglichst gering zu halten, wurden extrem dünne Thermodrähte von 30 µm Durchmesser (Fa. Heraeus) verwendet. Diese waren auf ein Wolframblech mit den Abmessungen 3.0X0.75X0.025 mm gepunktet worden, das zuvor auf der Rückseite der Probe in den Kristall einlegiert wurde.

Das Einlegieren des Wolframbleches fand unter Hochvakuum ( $P < 1E-6$  mbar) statt. Dazu wurde auf die Mitte der Rückseite des Kristalls ein Si-Scheibchen von 3X1X0.3 mm

Größe und hierauf wiederum das Wolframblech gelegt. Über eine Wolframspitze, die dieses "Sandwich" leicht federnd belastete und damit auch fixierte, konnte die Kontaktstelle mit Stromdurchgang geheizt werden. Bei einem Strom von etwa 10A schmolz das Si-Scheibchen und verband die Probe mit dem Wolfram.

Das hierauf gepunktete Thermoelement erfüllt alle eingangs genannten Bedingungen. Die beim Einlegieren entstandene Zwischenschicht diente offensichtlich als Diffusionsperre, denn war der Kristall erst einmal gereinigt, zeigte sich auch nach Glühen keine Ni - Verunreinigung.

Der für das Desorptionsspektrum erforderliche lineare Temperatursweep ist mit Hilfe eines P-Reglers realisiert. Die stabilisierte Temperatur am Verdampferkopf wird als Referenz für den zweiten Schenkel des Thermoelements benutzt. Die gemessene Thermospannung dient als Ist-Größe, ein elektromechanischer Sweep liefert die Soll-Größe. Die daraus ermittelte Regelgröße steuert ein stromgeregeltes Netzgerät (siehe auch Bild 4). Dieses ist in der Lage, seinen Innenwiderstand an die äußeren Gegebenheiten anzupassen. Es liefert bei kleinem Strom eine Spannung von 270V, und ist bei kleiner Spannung bis 14A belastbar.

In dieser Anordnung ließ sich eine minimale Kristalltemperatur von 25K erreichen. Alle im folgenden gezeigten

Desorptionsspektren waren mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/s aufgenommen worden.

#### 3.4. Das Gaseinlaßsystem

Der Gaseinlaß erfolgte aus Druckdosen (Fa. Messer Griesheim/Argon 5.0 und Xenon 4.0) über ein Leckventil in ein Zwischenvolumen, in dem eine Ionisationsdruckmeßröhre untergebracht war. Von diesem Zwischenvolumen leitet ein Effusionsrohr den Gasstrom direkt auf die Probe. Über die Druckmessung in dem Zwischenvolumen war es möglich, gut reproduzierbare Dosen einzulassen.

Der Hochdruckteil des Einlaßsystems konnte über ein Ventil an die Turbopumpe angeschlossen werden. Damit war es möglich, das Einlaßsystem zu spülen und die Gasdruckdose zu wechseln, ohne den Rezipienten belüften und ausheizen zu müssen.

Der Partialdruck der desorbierenden Spezies im Rezipienten wurde mit einem Quadrupol Massenspektrometer gemessen. Dieses besitzt im Gegensatz zur Ionisationsröhre eine sehr kleine Zeitkonstante und kann dem während der Desorption stark variierenden Druck nahezu trägheitsfrei folgen.

### 3.5. Die Meßwertaufnahme und -verarbeitung

Alle anfallenden Daten (Druck im Einlaßsystem, Thermospannung, Partialdruck in der Apparatur) wurden über einen selbst entwickelten 8-Kanal Analog-Multiplexer und A/D-Wandler einem Mikrocomputersystem zugeführt und zunächst auf Magnetplatte gespeichert. Im Anschluß an die Messung erfolgte eine Auswertung der gespeicherten Daten. Als Ausgabegerät diente ein Plotter oder ein Drucker.

### 3.6. Zu den LEED Messungen

Durch die Anordnung des Effusionsrohres direkt über dem Driftröhr der LEED Kanone konnten LEED Beobachtungen während der Adsorption gemacht werden. Da das Kristallpotential sich beim direkten Heizen stark verschob, war es allerdings nicht möglich, auch gleichzeitig die Kristalltemperatur zu variieren. Eine Veränderung der Proben-temperatur über die Kryostatentemperatur kam nicht in Betracht, da auf die Kryopumpenwirkung des Kryostaten nicht verzichtet werden konnte. Die LEED Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten bei erhöhter Temperatur fanden also nach dem Einlaß auf die während des Adsorptionsprozesses

geheizte Fläche statt.

In 3.2. wurde eine Blende vor der Probe beschrieben, die auch für die LEED Messungen vorteilhaft eingesetzt werden konnte. Diese Blende war an einem an den Halter geschraubten Metallring befestigt, und lag damit auf Erdpotential. Das Kristallpotential hingegen ließ sich, wurde der Massekontakt des Kristalls beim Einkühlen sehr hochohmig, leicht in einem Bereich bis 30V variieren. Damit wirkte diese Blende als elektrostatische Linse, wodurch sich die Schärfe und Brillanz der Beugungsreflexe beträchtlich verbessern ließ.

## 4. Die Desorptionsmessungen

### 4.1. Experimentelle Ergebnisse -TDS-

In Bild 5 und 6 sind die Desorptionsspektren von Ar und Xe auf der reinen Si (111) 7X7 rekonstruierten Fläche dargestellt. In Ordinatenerichtung ist der Partialdruck der jeweils desorbierenden Spezies aufgetragen, der ja, wie hier im Fall hoher Saugleistung, proportional zur Desorptionsrate ist. Die Rate ist normiert auf das Maximum der Kurvenschar. Es sind Spektren unterschiedlicher Anfangsbedeckung aufgetragen. Beide Messungen lassen sich grob in zwei Bereiche einteilen.

Mit wachsender Anfangsbedeckung zeigt sich zunächst ein strukturreicher Bereich sättigender Desorptionskurven. Bei beiden Messungen ist mit Anfangsbedeckungserhöhung zunächst eine deutliche Verschiebung des Desorptionsmaximums zu tieferen Temperaturen zu erkennen. Im Ar-Spektrum deutet eine Schulter in der Abfallflanke bei etwa 47K darauf hin, daß das Spektrum im sättigenden Bereich zwischen 35 und 55K aus mindestens zwei Zuständen besteht. Beim Xe vermutet man im Bereich 72- 103K mindestens drei

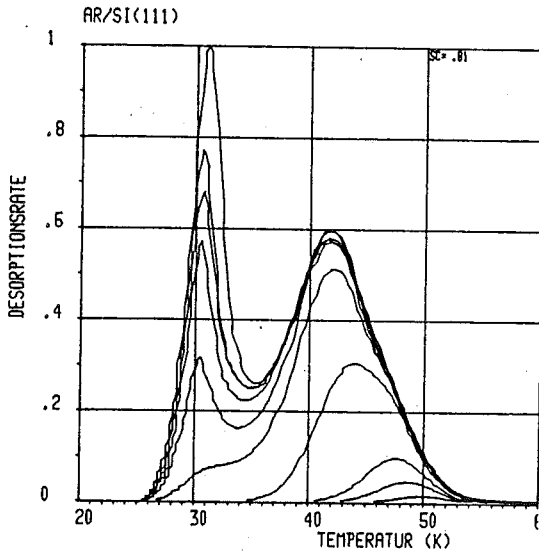


Bild 5: Desorptionsspektren Ar/Si(111)

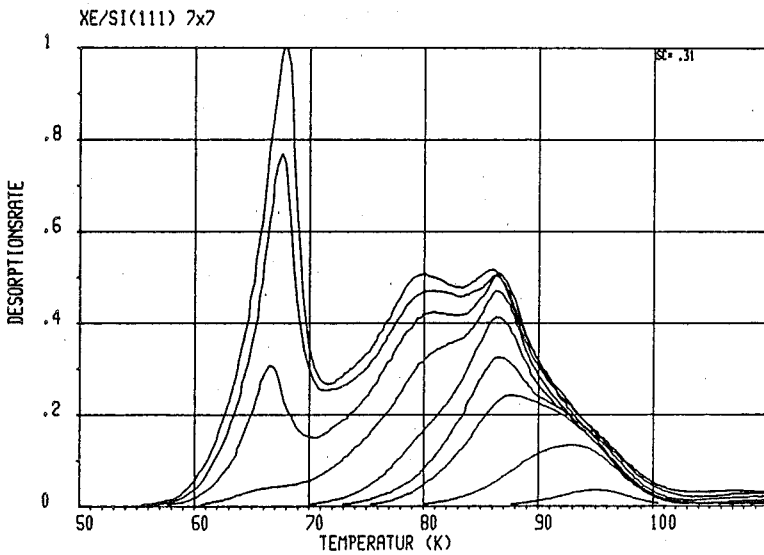


Bild 6: Desorptionsspektren Xe/Si(111)



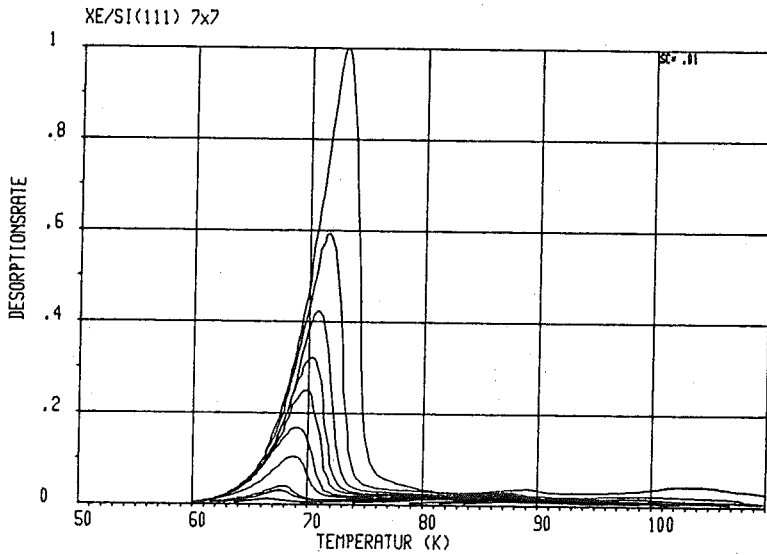


Bild 7: Desorptionsspektren Xe/Si(111)

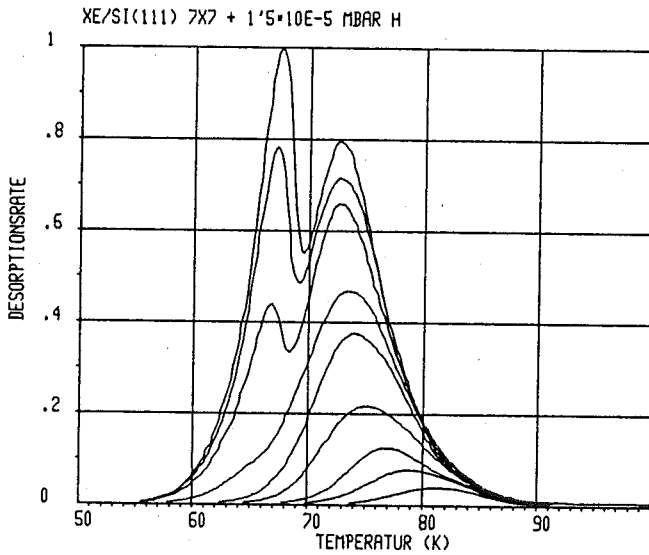


Bild 8: Desorptionsspektren von Xe/Si(111) mit präadsorbiertem Wasserstoff

Zustände, angezeigt durch die Maxima bei 80K, 87K und 93K.

Bei weiter steigender Anfangsbedeckung entsteht ein zusätzlicher Desorptionspeak, der nicht mehr sättigt. In Bild 7 ist dies für Xe dargestellt. Die Desorptionsrate ist in dieser Darstellung um einen Faktor 30 unempfindlicher aufgetragen, so daß die Peaks im sättigenden Bereich kaum noch erkennbar sind. Der neu hinzugekommene Peak bei etwa 67K zeigt deutlich Desorptionsverhalten nullter Ordnung, eine exponentiell ansteigende und eine steil abfallende Flanke bei einer Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen.

Am steilen Abfall der Kurve erkennt man im Übrigen, daß die für die Anwendung des Grenzfalls hoher Saugleistung von CHANG, ARIS und WEINBERG (15) geforderte Bedingung :  $\beta \cdot \tau \leq 2K$  (Produkt aus Heizrate und charakteristischer Pumpzeit  $\leq 2$  Kelvin) erfüllt ist.

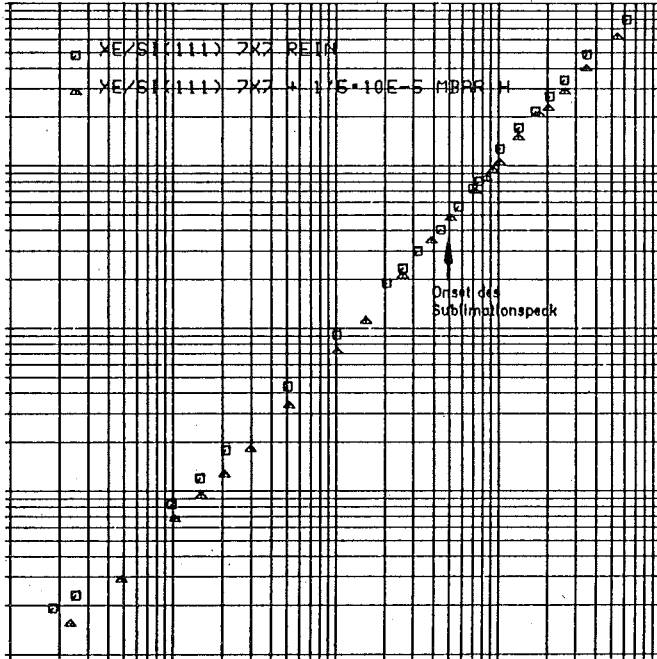
Dieser nicht sättigende Peak zeigt die Desorption von Xe auf Xe, d.h. die Sublimation von dreidimensional kristallisiertem Xenon an. Das Desorptionsverhalten im Bereich der sättigenden Peaks ist damit durch die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat bestimmt.

Dies zeigte eine Messung mit Xe, bei der die Oberfläche durch Präadsorption von atomarem Wasserstoff bei

Zimmertemperatur modifiziert wurde, dargestellt in Bild 8. Der Vergleich mit der Messung für die reine Fläche zeigt nahezu Deckungsgleichheit für den Sublimationspeak, jedoch eine drastische Veränderung im Rest des Spektrums. Insgesamt ist bei der Messung mit präadsorbiertem Wasserstoff die Bindungsenergie herabgesetzt, und es lassen sich kaum noch Einzelzustände auflösen. Unter Zugrundelegung eines Haftkoeffizienten von 1 und der Annahme, daß etwa die Hälfte der aus dem Effusionsrohr austretenden Atome die Probe treffen, erhält man für das erste Auftreten des Sublimationspeaks eine Bedeckung von einer Monolage.

Die Auftragung der Bedeckung (ermittelt aus dem Integral der Desorptionskurve im Temperaturintervall 54-103 K) gegen die Einlaßdosis (bestimmt über das Integral des Drucks im Effusionssystem während des Einlasses) in Bild 9 ergibt in der doppelt logarithmischen Darstellung eine Gerade mit der Steigung eins über vier Größenordnungen. Dies legt die Annahme, daß der Haftkoeffizient gleich eins ist, nahe. Auch die Variation der Oberfläche führt zu keiner Veränderung des Haftkoeffizienten. In Bild 9 sind sowohl die Meßpunkte für die Messungen mit präadsorbiertem Wasserstoff als auch die der reinen Fläche eingetragen. Obwohl die Spektren deutlich unterschiedlich aussehen, decken sich die Punkte in dieser Darstellung. Bei beiden Spektren beginnt das Auftreten des Sublimationspeaks bei

BEDECKUNG (WILK. EINH.)



EINLASSDOSIS (WILK. EINH.)

Bild 9: Auftragung Bedeckung gegen Einlaßdosis für Xe/Si rein und Xe/Si mit präadsorbiertem Wasserstoff

der gleichen Bedeckung.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen also, daß sich im Bedeckungsbereich von Null bis einer Monolage mit der thermischen Desorptionsspektroskopie von Ar und Xe auf Si(111) 7X7 unterschiedliche Bindungsplätze auflösen lassen. Ziel einer weiteren Analyse wird im Folgenden sein, die Bindungsenergie und Konzentration der unterschiedlichen Plätze zu ermitteln und zwischen Adsorbat-Adsorbat und Adsorbat-Substrat Wechselwirkungen zu unterscheiden.

#### 4.2. Theoretisches Modell zur TDS

Wie aus den experimentellen Daten zu ersehen ist, handelt es sich um eine Desorption aus unterschiedlichen Zuständen. Eine übliche Methode für eine Analyse solcher Kurven ist das Zerlegen des gemessenen Spektrums in Einzelkomponenten und eine Bestimmung von Bindungsenergie, präexponentiellem Faktor und Desorptionsordnung durch eine Anpassungsrechnung an die Einzelkomponenten. Dabei werden diese dann aber als unabhängig voneinander betrachtet (19). Bei dieser Art der Auswertung wird für die Entleerung des Einzelzustandes nur ein Kanal, nämlich der über die Desorption zugelassen und von einem Übergang in einen anderen gebundenen Zustand abgesehen. Dies setzt voraus, daß die Potentialschwellen zwischen den verschiedenen Bindungsplätzen höher sind als es die Bindungsenergie an den Platz ist.

Für ein Physisorptionssystem wie hier vorgestellt, müßte jedoch eher von einer relativ starken Bindung in Z-Richtung, die in X-Y Richtung schwach moduliert ist, ausgegangen werden, so daß, falls die Temperatur hoch genug ist, ein Platzwechsel auf der Oberfläche stattfinden kann. Ein derartiger Potentialverlauf wird auch bei der Herlei-

tung von Modellisothermen nicht wechselwirkender Adsorbate zugrundegelegt (20). Hieraus läßt sich ein neues Desorptionsmodell ableiten.

Ausgehend von der Annahme eines im Verhältnis zur Bindung an die Unterlage in lateraler Richtung schwach modulierten Potentials, das unterschiedliche, einfach besetzbare Plätze anbietet, läßt sich die Besetzung der Einzelzustände bei der Desorption durch ein quasistationäres thermodynamisches Gleichgewicht regeln. Es soll ein direkter Übergang aus dem gebundenen in den Gaszustand erfolgen, so daß die Desorption aus jedem Einzelzustand in 1. Ordnung stattfindet. Bis auf die Bedingung, daß, falls ein Platz besetzt ist, er nicht noch einmal besetzt werden kann, wird in dem Modell von Adsorbat - Adsorbat Wechselwirkung abgesehen.

Mit diesen Annahmen wird die Besetzung der Zustände durch eine Fermistatistik beschrieben. Die Zustände werden von der höchsten Bindungsenergie an zu den schwächer gebundenen Zuständen bis zu einer bestimmten Bedeckung aufgefüllt. Gegen die Energie aufgetragen ergibt sich bei der Temperatur  $0K$  eine scharfe Kante. Die Lage der Kante auf der Energieskala hängt damit von der Bedeckung ab. Die Besetzungsfunktion lautet also:

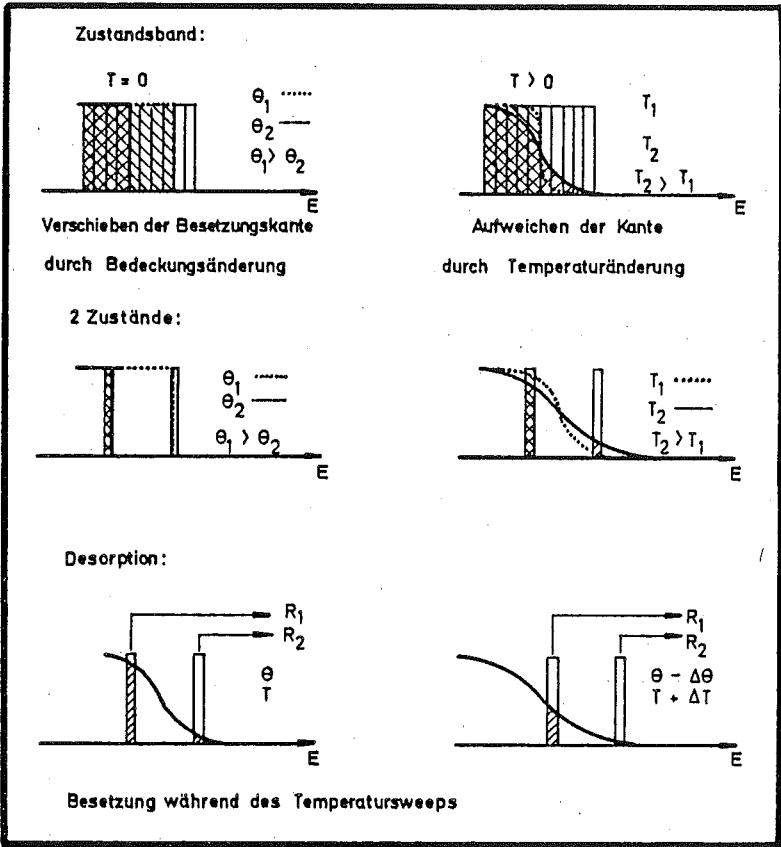


Bild 10 : Zur Erläuterung des theoretischen Modells



$$\theta_i = N_i / (\exp((E_i - E_k)/k \cdot T) + 1)$$

Dabei ist  $\theta_i$  die Besetzung des i-ten Zustands,  $N_i$  dessen Konzentration,  $E_i$  dessen Bindungsenergie und  $E_k$  die Energie der Besetzungskante. Diese Zusammenhänge sind in Bild 10 dargestellt. Für höhere Temperaturen weicht die Kante auf, d. h. mit Temperaturerhöhung kommt es zu Umbesetzungen. Während der Desorption ändert sich sowohl die Bedeckung als auch die Temperatur.

Eine numerische Lösung einer Desorptionskurve sieht damit folgendermaßen aus (siehe auch Bild 11):

- Für eine bestimmte Bedeckung wird die Besetzung der Einzelzustände gesucht. Dazu wird die der aktuellen Temperatur entsprechend "aufgeweichte" Kantenfunktion auf der Energieskala verschoben, bis die Summe der sich jeweils ergebenden Einzelbesetzungen gleich der aktuellen Bedeckung ist.
- Mit diesen Besetzungen wird die Desorptionsrate 1. Ordnung aus jedem Zustand bestimmt. Die Gesamtrate erhält man als Summe über die Einzelraten.
- Nach Inkrementieren der Temperatur ergibt sich der Bedeckungsverlust aus dem Produkt von Rate und Temperaturinkrement.
- Mit der neuen Bedeckung und Temperatur wird der gleiche Rechenablauf wiederholt, bis die Bedeckung einen Minimal-

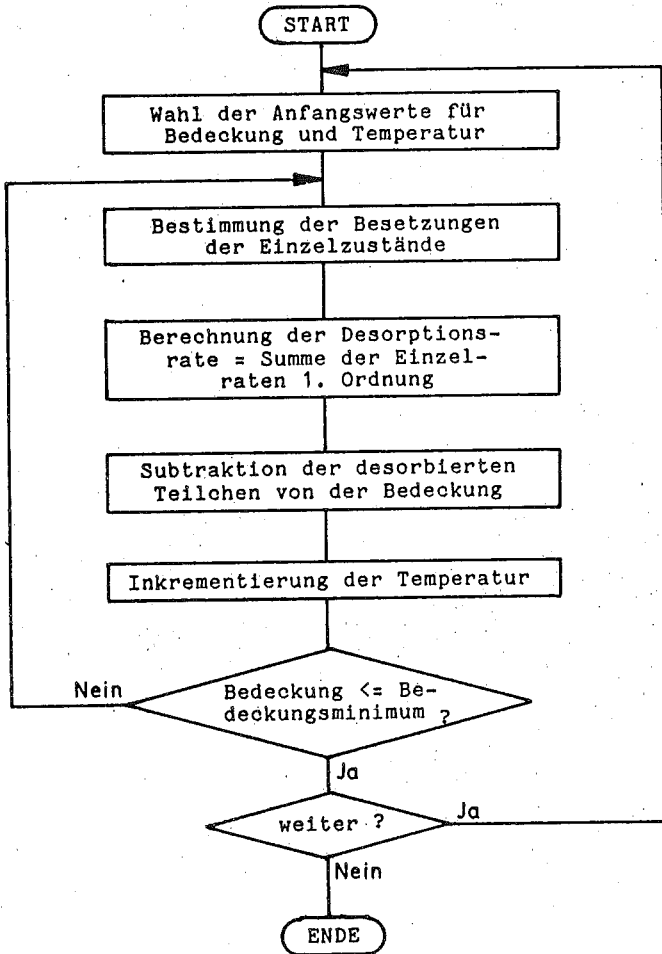


Bild 11: Ablaufplan für die Berechnung der Desorptionsspektren

wert unterschreitet.

- Gestartet wird die Rechnung mit einer Anfangsbedeckung und einer Anfangstemperatur, bei der die Desorptionsrate vernachlässigbar gering ist.

In Bild 12 sind nach diesem Schema berechnete Desorptionsspektren gezeigt. Dabei wurden zwei Desorptionenzustände mit einer Konzentration von je 50% zugrundegelegt. Zum Vergleich ist in Bild 13 das Desorptionsspektrum für dieselben Zustände gezeigt, die in dieser Rechnung aber als voneinander unabhängig betrachtet werden. Hier erfolgt die Berechnung also wie für zwei einzelne Desorptionsspektren, deren Raten zu einer Gesamtrate summiert wurde.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen dieser Rechnungen fällt deutlich ins Auge. Im Zustandsverteilungsmodell sieht man die Peaks dichter benachbart, außerdem erkennt man mit steigender Anfangsbedeckung eine Verschiebung des zweiten Maximums zu tieferen Temperaturen. Auf diese Weise könnte dieser Desorptionsmechanismus eine Desorption 2. Ordnung vortäuschen.

Natürlich läßt sich dieses Modell noch auf weitere Zustände ausdehnen. Die Konzentration der Zustände ist ebenfalls frei wählbar, und geht als Gewichtungsfaktor in die Besetzungsfunktion ein. Dieses Modell wird im Folgenden zur

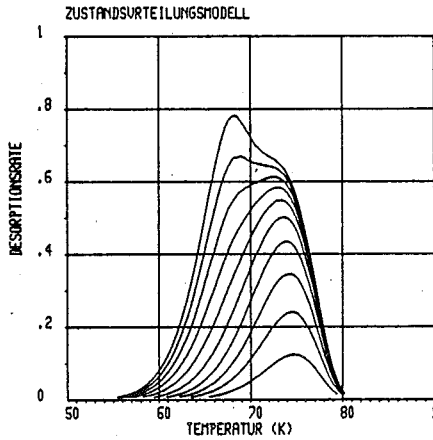


Bild 12: Desorption aus 2 Zuständen bei quasi-stationärem Besetzungsgleichgewicht

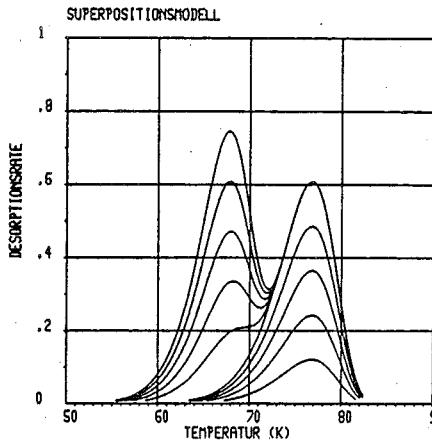


Bild 13: Superposition der Desorptionsraten aus den gleichen Zuständen wie in Bild 12

Anpassung an die Meßdaten benutzt.

### 4.3. Anpassung des Modells an die Messung

Zur Berechnung des Desorptionsspektrums bringt jeder neue Adsorptionsplatz drei Parameter in die Rechnung ein, deren Wirkung sich grob folgendermaßen beschreiben läßt.

- Die Bindungsenergie legt das Maximum auf der Temperaturskala fest.
- Die Konzentration der Zustände bestimmt die relative Intensität der Desorptionsraten aus den unterschiedlichen Zuständen.
- Der präexponentielle Faktor verändert die Breite der Desorptionskurve, verschiebt aber auch das Maximum. Da die in den Messungen auftretenden Zustände energetisch sehr dicht benachbart sind, konnte bei diesem Parameter von einem Wert für alle Zustände eines Systems ausgegangen werden (21).

Die angegebene Wirkung der Parameter ist jedoch nur als grober Anhalt anzusehen, denn über die Bedingung quasi-stationären Gleichgewichts verkoppeln energetisch dicht benachbarte Zustände, und jede Variation eines Parameters wirkt sich auf die gesamte Kurvenschar aus.

Ein Skalenfaktor für die Desorptionsrate läßt sich

grob dadurch festlegen, daß die berechnete Kurve mit der gemessenen bei einer Bedeckung von einer Monolage deckungsgleich und damit auch flächengleich ist. Die Fertigstellung der Monolage ist in etwa durch das erste Auftreten des Sublimationspeaks gekennzeichnet.

Im Rahmen des Modells ist dieser Faktor allerdings schon dadurch bestimmt, daß eine Übereinstimmung der Rechnung über einen großen Bedeckungsbereich erzielt werden soll. Für eine einzelne Kurve läßt sich eine Variation dieses Skalenfaktors durch Variation der Anfangsbdeckung und der Konzentrationen der Einzelzustände kompensieren, dies bewirkt aber Diskrepanzen bei der Anpassung an Kurven anderer Anfangsbdeckungen mit demselben Parametersatz. Innerhalb der Anpassungsgenauigkeit wird also auch eine Bedeckungsbestimmung vorgenommen.

In dem im vorigen Kapitel beschriebenen Modell wurde von Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung abgesehen. Argon hat eine Gitterkonstante, die 2% kleiner ist als die des Siliziums. Da der repulsive Term des Van der Waals Potentials sehr schnell mit dem Nächsten-Nachbar-Abstand abfällt, darf man davon ausgehen, daß diese Vernachlässigung der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung bis zu einer Bedeckung von einer Monolage gerechtfertigt ist.

In Bild 14 sind noch einmal die Desorptionsspektren

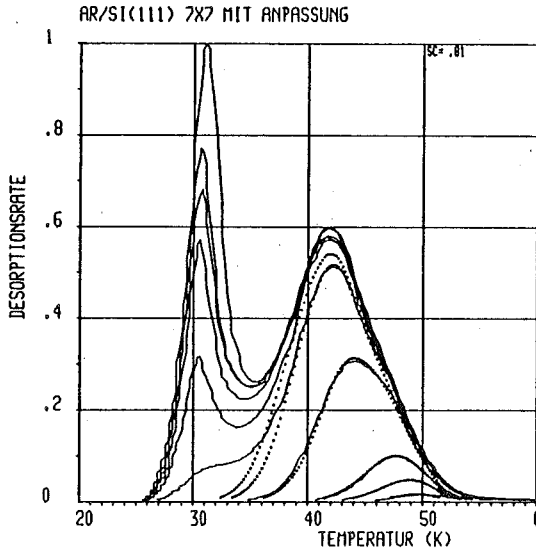


Bild 14: Anpassung Ar/Si(111) 7X7

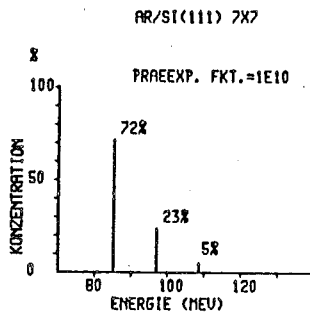


Bild 15: Parametersatz der Anpassung in Bild 14



von Ar auf der Si(111) 7X7 Fläche zu sehen. Nach dem beschriebenen Modell berechnete Desorptionsspektren sind gepunktet eingetragen. Der für die Rechnung benutzte Parametersatz ist in Bild 15 veranschaulicht. In den Spektren stecken drei Zustände in den Konzentrationen 5%, 23% und 72% mit den entsprechenden Bindungsenergien von 108meV, 97meV und 85meV. Der präexponentielle Faktor beträgt  $1 \cdot 10^{10}$  1/s. Die dargestellten Anfangsbedeckungen sind 0.015, 0.055, 0.13, 0.51, 0.9 und 1.0. Es ist zu sehen, daß das Desorptionsverhalten durch die Rechnung im gesamten Monolagenbereich mit diesem einen Parametersatz sehr gut beschrieben wird.

Die gemessenen Kurven zeigen zum einen ein deutliches Sättigungsverhalten, was zur Kennzeichnung der Monolage benutzt werden kann. Zum anderen liegt der Onset des Sublimationspeaks, der ebenfalls die Monolage kennzeichnen soll, geringfügig unterhalb dieser Bedeckung. Eine unbekannte Größe bildet auch der Untergrund, der eine Verschiebung zwischen Auftreten des Sublimationspeaks und Sättigungsverhalten des Restspektrums bewirken könnte. Dies macht eine präzise Festlegung der Monolagenbedeckung direkt vom Experiment her äußerst schwierig. Für die Anpassung wurde daher versucht, über einen möglichst großen Bedeckungsbereich gute Übereinstimmung zu erzielen. Das sich danach für eine Monolage Anfangsbedeckung ergebende

Desorptionsspektrum ist in Bild 14 als höchste gepunktete Kurve eingetragen.

Da bei der Berechnung der Spektren jede Variation eines Parameters die gesamte Kurvenschar beeinflusst, war es äußerst schwierig, einen richtigen Satz von Parametern zu finden. Aus der während der Anpassung gewonnenen Erfahrung möchte ich die hier gezeigte Anpassung als optimal für einen Minimalansatz von drei Zuständen bezeichnen. Es wird sicherlich möglich sein, die Anpassung bei sehr kleinen Bedeckungen für Temperaturen  $T > 51\text{K}$  durch Hinzufügen weiterer Zustände bzw. eines Zustandsbandes zu verbessern. Diese Zustände müßten der Adsorption an Defekten mit unterschiedlichen Bindungsenergien sehr geringer Konzentration zugeordnet werden, geben aber keine Information über Adsorptionsplätze, die mit der  $7 \times 7$  Struktur der Oberfläche verbunden sind.

Wie eine für hohe Bedeckungen optimierte Anpassung mit nur zwei Zuständen aussieht, ist in Bild 16 gezeigt. Hier sind die gleichen Anfangsbdeckungen wie in Bild 14 gewählt. Die Konzentrationen der Zustände betragen 75% und 25%, siehe auch Bild 17. Während bei hohen Anfangsbdeckungen eine gute Übereinstimmung erzielt wird, ergeben sich bei kleinen Anfangsbdeckungen deutliche Diskrepanzen. Dies veranschaulicht, wie stark eine kleine Variation der

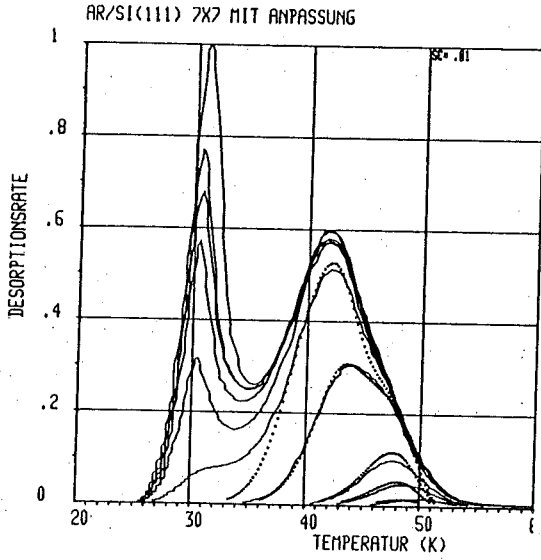


Bild 16: Anpassung Ar/Si(111) mit nur 2 Zuständen

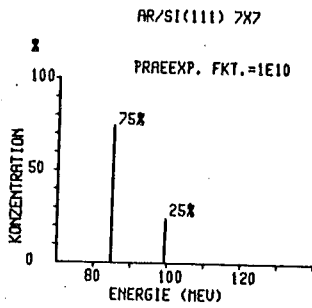


Bild 17: Parametersatz der Anpassung in Bild 16

Zustandsdichte von nur 5% die Übereinstimmung der Anpassung verändert.

Die Vernachlässigung der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung ist beim Xe nicht mehr im gesamten Monolagenbereich gerechtfertigt, da Xe eine Gitterkonstante besitzt, die 16% größer ist als die vom Si. Daher sollte eine Anpassung für kleine Anfangsbedeckungen optimiert werden. Dies ist in Bild 18 dargestellt. Die gepunktet gezeichneten Kurven sind wieder berechnet und zwar mit den Anfangsbedeckungen 1.0, 0.8, 0.6, 0.48, 0.22, 0.11 und 0.04. In Bild 19 veranschaulicht die Häufigkeitsverteilung die hier gewählten Parameter. Es mußten drei Zustände angesetzt werden, in den Konzentrationen 5%, 22% und 73% mit den Bindungsenergien 268meV, 250meV und 221meV sowie einem präexponentiellen Faktor von  $1 \cdot 10^{12}$  1/s.

Es ergibt sich bis zu einer Bedeckung von etwa 0.6 Monolagen eine gute Übereinstimmung. Im Experiment erscheint mit weiter wachsender Bedeckung ein neuer Desorptionszustand mit einem Maximum bei etwa 80K. Es gelang nicht, diesen experimentell ermittelten Zustand durch Hinzufügen eines weiteren schwächer gebundenen Adsorptionsplatzes zu dem Anpassungsmodell in die theoretische Beschreibung mit einzubeziehen. Dies wird als Hinweis gewertet, daß die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung

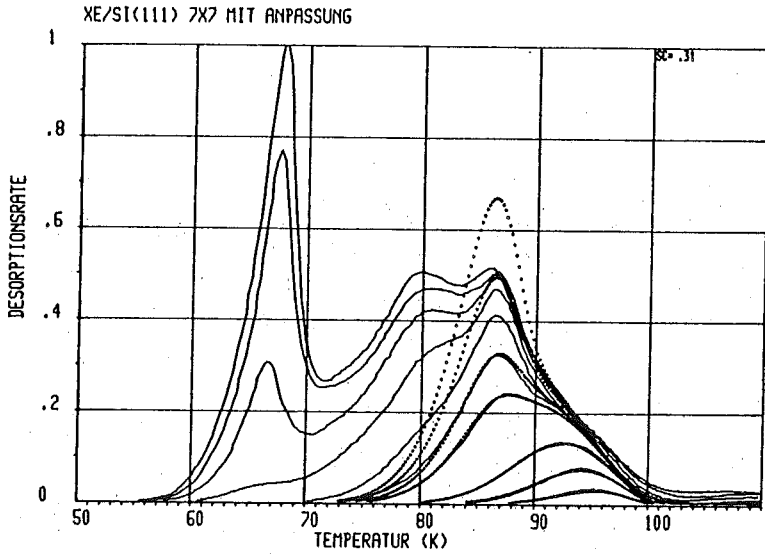


Bild 18: Anpassung Xe/Si(111) 7X7

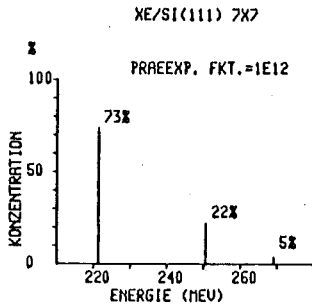


Bild 19: Parametersatz der Anpassung in Bild 18

nicht mehr vernachlässigbar ist. Die Zustandsdichte für diesen neuen Zustand muß als Funktion der Bedeckung beschrieben werden. Die Einbeziehung der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung müßte auch erklären, weshalb der Sublimationsspektrum schon wächst, bevor das Restspektrum seinen Sättigungswert erreicht hat.

Eine exakte Bestimmung der Monolagenbedeckung anhand der experimentell ermittelten Desorptionsspektren ist daher äußerst schwierig. Im Rahmen des Modells ist dieser Wert jedoch innerhalb der Anpassungsgenauigkeit durch die Übereinstimmung der Kurvenschar im Bedeckungsbereich bis 0.6 Monolagen festgelegt.

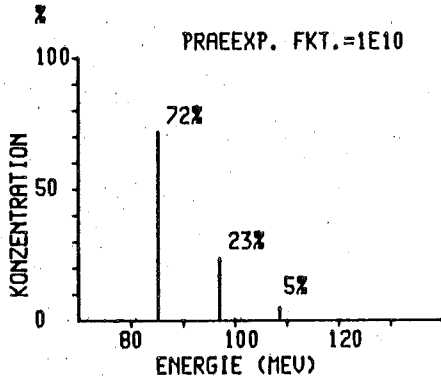
#### 4.4. Schlußfolgerungen TDS

In Bild 20 sind noch einmal die Häufigkeitsverteilungen für die Adsorption von Ar und Xe auf der Si(111) 7X7 rekonstruierten Oberfläche zu sehen. Beide Messungen bestätigen ein Modell lokaler Adsorption, und beide Messungen liefern die gleiche Anzahl und Konzentration von Adsorptionsplätzen. Es liegt nahe, diese unterschiedlichen Plätze intrinsischen Heterogenitäten der 7X7 Struktur zuzuordnen. Damit liefern die hier vorgestellten Messungen, zusammen mit einem einfachen, physikalisch plausiblen Desorptionsmodell, quantitative Aussagen über die Konzentrationen unterschiedlicher Adsorptionsplätze der Si(111) 7X7 Fläche.

Der Vergleich zweier Rekonstruktionsmodelle, das von CARDILLO und MCRAE (22) sowie das von LANDER (23) (siehe Abb. 21) soll veranschaulichen, auf welche Weise die gewonnenen Ergebnisse interpretiert werden können.

Im Modell von CARDILLO und MCRAE sind auf einer glatten 1X1 Struktur dreieckige Inseln in der Periodizität einer 7X7 - Struktur angeordnet. Die rautenförmige Einheitsmasche der Überstruktur wird durch den Schnitt in der Nebendiagonale in zwei gleichseitige Dreiecke aufgeteilt,

AR/SI(111) 7X7



XE/SI(111) 7X7

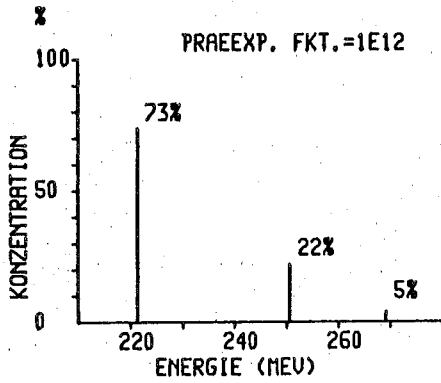


Bild 20: Zustandsdiagramme für Ar und Xe auf Si(111) 7x7

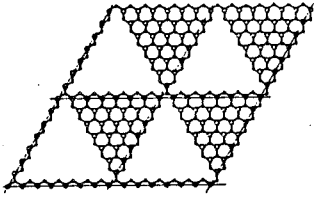


wobei das eine Dreieck eine dieser Inseln mit der Höhe einer Doppelschicht darstellt. CARDILLO und MCRAE ordnen die auf der Nebendiagonale liegenden Atome der Insel zu. Daraus ergeben sich drei Sorten unterschiedlicher Adsorptionsplätze: Eckenplätze an den Stellen, wo die dreieckigen Inseln sich berühren, Kantenplätze entlang den Stufen, die die Inselkanten bilden, und Flächenplätze auf der Ausgangsfläche bzw. der Inselfläche.

Die sich hieraus aufgrund des Potentialverlaufs der Unterlage ergebenden möglichen Adsorptionsplätze sind: 3 Ecken-, 12 Kanten- und 34 Flächenplätze; bezogen auf die 49 Atome der  $7 \times 7$  Einheitszelle sind das Konzentrationen von 6%, 25% und 69%.

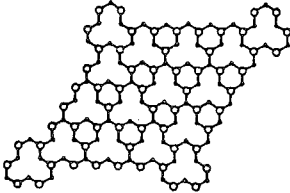
Das Lander Modell besteht aus 13 Fehlstellen in der Grundmasche einer  $7 \times 7$  Einheit. Die Fläche bietet also nur zwei verschiedene Adsorptionsplätze, nämlich 13 Fehlstellenplätze entsprechend 25% und 36 Flächenplätze entsprechend 75%.

Die angegebenen Konzentrationen der möglichen Adsorptionsplätze leiten sich von einer aufgrund der Geometrie des Rekonstruktionsmodells angenommenen Potentialmodulation ab. Aufgrund seiner Gitterkonstante fügt Ar sich gut in diese Periodizität ein. Die Gitterkonstante des Xe ist jedoch  $1/6$  größer als die des Si, so daß den 49 Atomen der



VON 49  
 3 ECKPLAETZE : 6%  
 12 KANTENPLAETZE : 25%  
 34 FLAECHEPLAETZE : 69%

7X7 REKONSTRUKTIONSMODELL  
 NACH CARDILLO UND MCRAE



VON 49  
 13 VACANCY-PLAETZE : 25%  
 36 FLAECHEPLAETZE : 75%

7X7 REKONSTRUKTIONSMODELL  
 NACH LANDER

Bild 21: Mögliche Adsorptionsplätze bei unterschiedlichen Rekonstruktionsmodellen

7X7 Struktur der Unterlage 36 Xe Atome mit einer 6X6 Struktur entsprechen (siehe Kap. 5). Dies bedeutet, daß bei einer bestimmten Bedeckung die Besetzungstatistik nicht mehr ohne Berücksichtigung der Ad-Ad-Wechselwirkung beschrieben werden kann. Bezogen auf eine Monolagenbedeckung von 36 Xe-Atomen pro 7X7 Einheitsmasche ergeben sich damit auch andere Konzentrationen an verschiedenen Adsorptionsplätzen. Für geringe Bedeckungen, bis zu der Grenze, bei der die Ad-Ad-Wechselwirkung einen signifikanten Effekt ausübt, ist diese Anzahl jedoch nur durch den Potentialverlauf der reinen Fläche bestimmt.

Anhand der Desorptionsmessungen wurden drei unterschiedliche Zustände mit den Konzentrationen 5%, 23% und 72% bestimmt. Der Vergleich mit den Konzentrationen möglicher Adsorptionsplätze der beiden Rekonstruktionsmodelle scheint zunächst für das CARDILLO-MCRAE - Modell zu sprechen. Sowohl Anzahl der unterschiedlichen Adsorptionsplätze als auch deren Konzentration sind mit der Meß- und Anpassungsgenauigkeit vereinbar.

Doch die Messungen schließen auch das LANDER-Modell nicht aus. Schon bei der Anpassung des Desorptionsmodells an die Messungen wurde erwähnt, daß eine geringfügige Verbesserung noch durch Hinzunahme weiterer Adsorptionsplätze mit höherer Bindungsenergie erfolgen könnte, die als

extrinsische Heterogenitäten interpretiert werden müßten. Dies würde sich mit einer ähnlichen Beobachtung von DRESSER, MADEY und YATES (24) decken, die bei Desorptionsmessungen von Xe auf W(111) bis zu Bedeckungen von 0.07 Monolagen eine Verschiebung des Maximums der Desorptionskurve zu niedrigeren Temperaturen gefunden haben. Auch sie widersprechen bei ihren Messungen einer Deutung als Desorption 2. Ordnung. Sie gehen davon aus, daß eine geringe Anzahl von Adsorptionsplätzen mit höherer Bindungsenergie an Defekten der Oberfläche vorliegt, und daß diese Plätze mit wachsender Bedeckung schnell sättigen.

Für die Möglichkeit, den dritten Adsorptionsplatz extrinsischen Heterogenitäten mit einer Konzentration von 5% zuzuordnen, sprechen auch Beobachtungen, die gerade in jüngster Zeit bei ELS-Messungen gemacht wurden. Dort hat sich gezeigt, daß unterschiedlich präparierte Si(111) 7X7 Flächen (zum einen poliert, gesputtert und geheizt, zum anderen gespalten und geheizt) signifikant unterschiedliche Halbwertsbreiten der elastisch gestreuten Elektronen, sowie einen deutlichen Unterschied im Untergrund produzieren (26). Dieser Unterschied könnte mit extrinsischen Defekten erklärt werden. Mit ELS ist jedoch keine quantitative Aussage über die Konzentration derartiger Defekte möglich.

Die Ergebnisse lassen es mithin nicht zu, einem der

beiden Rekonstruktionsmodelle eine Präferenz zu erteilen. Eine wesentliche Frage hierzu ist, ob der dritte Adsorptionsplatz zur 7X7 Struktur gehört, oder ob er von außen durch die Präparation der Probe erzeugt wurde. Ein interessantes Experiment, das hierüber Aufschluß bringen könnte, wäre die Untersuchung einer Spaltprobe mit 7x7 Überstruktur. Anhand des Rekonstruktionsüberganges von der 2X1 (die direkt nach dem Spalten auftretende Rekonstruktion) zur 7X7 Struktur (durch Heizen nach dem Spalten zu erzeugen), ist auch ein Test der Rekonstruktionsempfindlichkeit der Edelgas-TDS Meßmethode möglich.

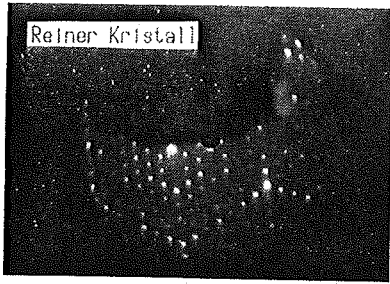
## 5. Die LEED Messungen

### 5.1. Experimentelle Ergebnisse LEED

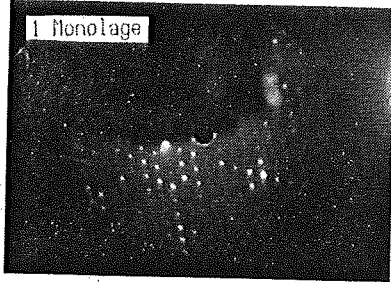
Die mit TDS von Ar und Xe auf Si(111) 7X7 zu gewinnenden oberflächenspezifischen Aussagen sind mit dem hier vorgestellten Desorptionsmodell -analog zu der Langmuir-schen Adsorption- auf den Monolagenbereich beschränkt. Das Adsorptionsverhalten bei höherer Bedeckung bis ca. 20 Monolagen wurde mit LEED untersucht.

Bild 22 zeigt eine Sequenz von LEED-Aufnahmen, bei der, ausgehend von der reinen Fläche mit 7X7 Struktur, die Bedeckung erhöht wurde. Die Substrattemperatur war 30K. Die Elektronenenergie ist bei allen Aufnahmen die gleiche (etwa 60 eV) und wurde so gewählt, daß die 6/7 Reflexe der 7X7 Überstruktur bei der reinen Probe kaum zu sehen waren.

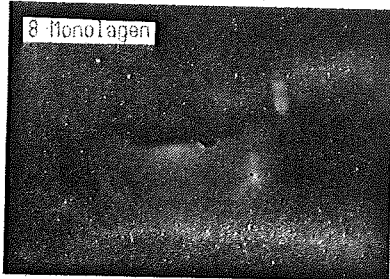
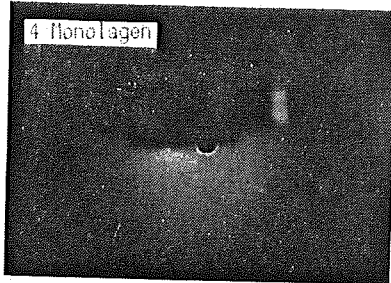
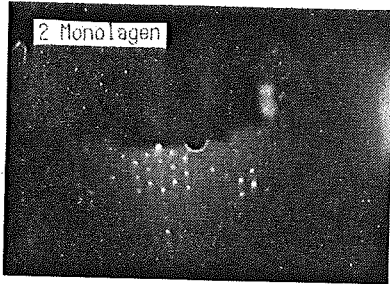
Bei einer Bedeckung von etwa einer Monolage (entsprechend dem Onset des Sublimationspeaks) erkennt man eine deutliche Anhebung der Intensität der 6/7 Reflexe. Ansonsten hat sich die Beugungsstruktur, bis auf ein geringfügiges Anwachsen des Untergrundes, kaum verändert. Eine auffällige Verstärkung des Untergrundes erkennt man bei einer Bedeckung von 2 Monolagen. Es ist aber auch zu sehen,



# Unterschiedliche Bedeckungen von Xe auf Si(111) 7x7



Adsorptionstemperatur: 30K



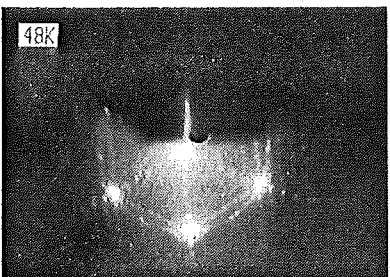
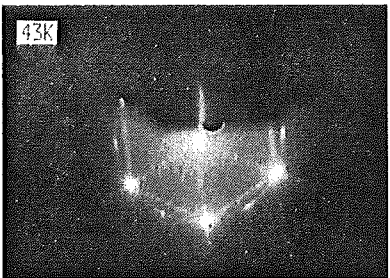
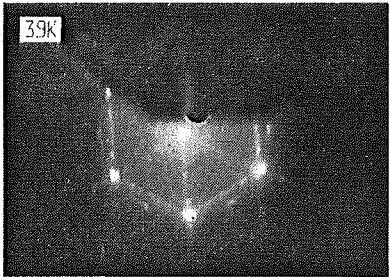
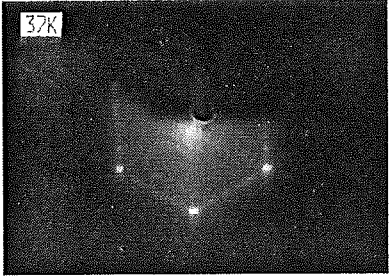
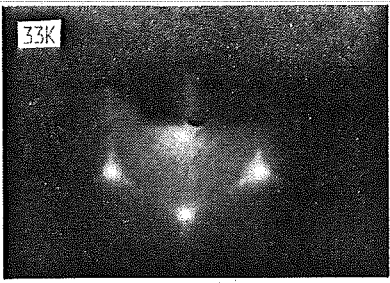
daß die 7X7 Überstruktur noch voll erhalten ist. Die Verstärkung des Untergrundes setzt sich zu 4 und 8 Monolagen hin fort. Bei diesen Bedeckungen weist das Beugungsbild einen dreizähligen sternförmigen Reflex an der Stelle des 6/7 Reflexes auf, der mit wachsender Bedeckung stärker wird.

Eine kurzzeitige Erhöhung der Substrattemperatur auf ca. 56K (höchste Temperatur, bei der noch keine Desorption auftrat) und anschließende Abkühlung auf die Ausgangstemperatur bewirkt bei 4 und 8 Monolagen einen signifikanten Effekt. Die sternförmige Struktur des 6/7 Reflexes tritt erheblich stärker hervor, und die jetzt wieder klarer erkennbare 7X7 Struktur markiert deutlich den 6/7 Reflex als das Zentrum des Sterns.

Diesem Wert entspricht im realen Raum ein Abstand, der 16% größer ist als die Gitterkonstante des Si und der nur etwa 3% größer ist als die Gitterkonstante festen Xenons (25).

In Bild 23 sind LEED Aufnahmen von epitaktischen Xenon-Schichten zu sehen, bei denen die Adsorptionstemperatur variiert wurde, die Bedeckung mit 20 Monolagen und die Energie mit 96 eV aber immer gleich gewählt waren. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Substrattemperatur von 30K.





Epitaxie von  
20 Monolagen Xe  
auf Si(111) 7x7  
bei unterschiedlichen  
Adsorptionstemperaturen

Bei 33K aufgewachsenes Xe zeigt deutlich den dreizähligen sternförmigen Reflex. Das Heizen dieser 20 Monolagen dicken Schicht verändert das Beugungsbild nur geringfügig. Die Adsorption bei 37K bewirkt ein Verändern der Sternschweife zu Punkten. Bei 39K kommt eine um 30 Grad gedrehte Struktur hinzu und bei 43K ist erkennbar, daß auch andere Winkel auftreten. Die Intensität auf der Verbindungslinie zwischen den 1.Ordnung-Reflexen ist dabei immer homogener geworden. Nach Adsorption bei 48K ist auch die 7X7 Überstruktur wieder zu sehen. An der relativen Lage der Überstruktur zum Xe-Reflex läßt sich erkennen, daß dieser geringfügig nach Außen verlagert ist. Diese Position stimmt gut mit der Gitterkonstante festen Xenons überein, die ca. 14% größer ist, als die vom Si.

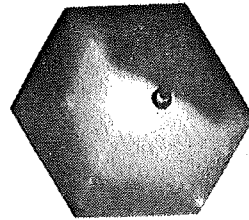
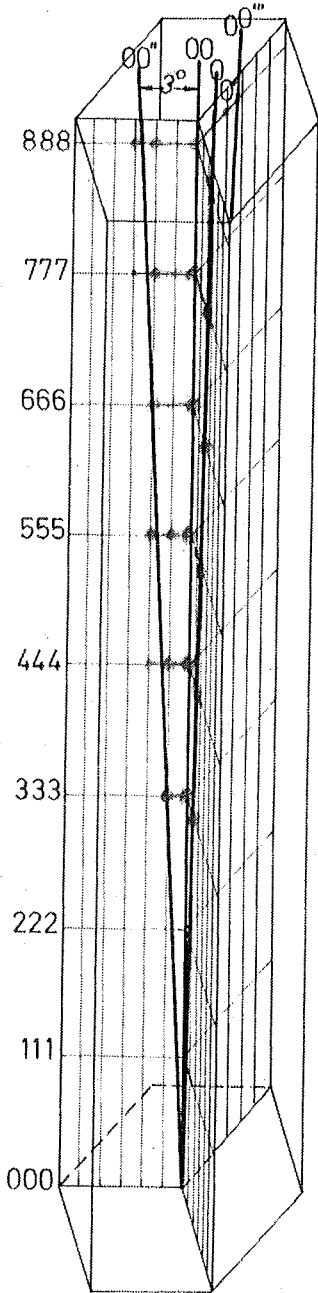
Im Kapitel 2.2. wurde erläutert, wie sich durch Energievariation die Topologie der Beugungsstruktur im k-Raum aufnehmen läßt. Die Fotos auf Bild 23 entsprechen z.B. dem Schnitt der Ewald-Kugel mit dem 464 Reflex.

Aufgrund der Intensitätsmodulation entlang den Gitterstangen zeigt sich, daß das Xe in einer fcc Struktur in [111] Richtung, orientiert an dem Si-Gitter aufwächst. Dieser Verlauf ist auch in Bild 2 und 3 dargestellt. Bei den experimentellen Untersuchungen zeigten sich auch schwächere Intensitätsmaxima entlang einer 01-Gitterstange,

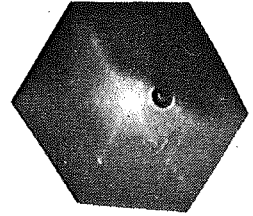
die der Intensitätsfolge der 11-Gitterstange entsprechen. Dies resultiert aus Stapelfehlern der Schichtfolge des fcc-Gitters, wie sie auch KRAMER und VENABLES (27) bei der Epitaxie von Xe auf Graphit mit Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet haben.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß, wird von Stapelfehlern abgesehen, der oben beschriebene sternförmige Reflex seine Orientierung mit Energievariation nicht ändert. Er zeigt in die  $[1\bar{1}2]$  Richtungen. Mit steigender Adsorptionstemperatur wird der Stern schärfer, bis er schließlich bei 37K in eine Punktstruktur übergeht, die aber bezüglich der Intensität das gleiche Verhalten wie der Stern zeigt.

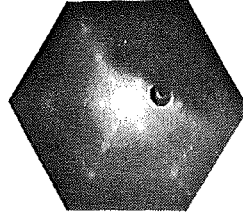
Der Verlauf dieser Punktstruktur entlang der 00-Gitterstange vom 333 bis 888 Reflex ist in Bild 24 für eine Schichtdicke von 20 Monolagen mit Stapelfehlern abgebildet. Links daneben veranschaulicht eine perspektivische Darstellung das Zustandekommen der Beugungsstruktur. Dabei wurde von Stapelfehlern abgesehen, also nur die bevorzugte Orientierung des Sterns betrachtet. Dargestellt ist die 00-Gitterstange und der Bereich bis zu den Reflexen 1.-Ordnung des Xenon. Die Indizierung entspricht einem Xe-Gitter, das mit der  $[111]$ -Fläche parallel zur Unterlage aufgewachsen ist.



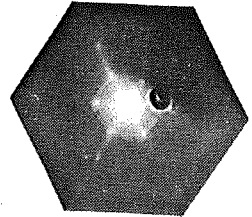
888



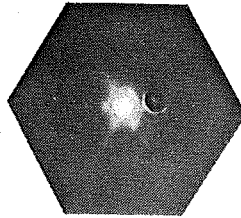
777



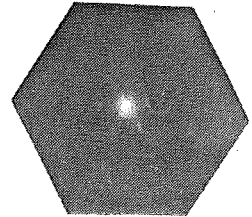
666



555



444



333

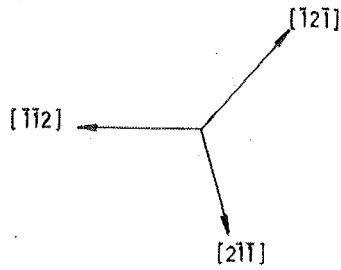


Bild 24: Struktur der Xe-Reflexe entlang der 00-Stange

Es ist aus den Fotos zu erkennen, daß der Xe 1X1 Struktur eine Xe 6X6 Struktur überlagert ist. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß diese Überstruktur Reflexe sich mit den Si 7X7 Reflexen decken. Eine Betonung der 6X6 Reflexe erfolgt jedoch nur entlang drei weiteren 00-Stangen, die in den drei  $[\bar{1}\bar{1}2]$  Richtungen um etwa 3 Grad gegen die Normale gekippt sind. Ordnet man der 6X6 Struktur einen Gitterfaktor und der geneigten 1X1 Struktur einen Strukturfaktor zu, so läßt sich erklären, daß durch Überlagerung dieser beiden Faktoren die Intensität der sechstel - Reflexe nur entlang der geneigten 00 Stange angehoben wird. Dazu ist erforderlich, daß jede der 7X7 Masche der Unterlage zugeordnete Xenon-Schicht 6X6 Atome enthält, die mindestens zum Teil in um 3 Grad geneigten Ebenen angeordnet sind und sich nach 7 Silizium-Abständen periodisch wiederholen.

## 5.2. Schlußfolgerungen LEED

Bis zu einer Bedeckung von einer Monolage muß davon ausgegangen werden, daß sich Xe gut an das Si-Gitter anpaßt. Abgesehen von 3 %, die das Xe-Gitter der Ad-Schicht dann im Verhältnis zur Gitterkonstante des reinen Xe-Kristalls gestreckt ist, stimmt der Abstand von 7 Si-Atomen mit dem Abstand von 6 Xe-Atomen überein. Das heißt, daß genau nach einer Grundmasche der Si-Überstruktur die Phasenbeziehung zwischen Grundgitter und Übergitter wieder gleich ist. Bei einer idealen Anpassung dieses Übergitters müßte sich eine 6X6 Xe - Überstruktur zeigen, die dann aber mit den Reflexen der 7X7 Struktur der Unterlage zur Deckung kommt. Dies erklärt die Anhebung des 6/7 Reflexes und die ansonsten nur geringfügigen Veränderungen des Beugungsbildes in Bild 22. Einschränkend muß an dieser Stelle bemerkt werden, daß diese Deutung unter Vernachlässigung aller dynamischen Effekte auf eine rein kinematische Beschreibung der Beugung aufbaut.

Das starke Anwachsen des Untergrundes mit wachsender Bedeckung ab einer Monolage deutet auf einen Zustand erhöhter Unordnung. Wie auch die TDS-Messungen zeigen, ist von dieser Bedeckung an das Adsorptionspotential der

Unterlage zum größten Teil abgeschirmt. Die Modulation des Potentials in lateraler Richtung wird jetzt sehr viel weicher sein, d.h. die Bindung an einen bestimmten Adsorptionsplatz ist geschwächt.

Ab 4 Monolagen zeigt sich ein von der Substrattemperatur abhängiges Wachstum (Bild 22). Durch Temperaturerhöhung wird die Mobilität der Adatome erhöht, und es kommt zu einer neuen Ordnungsstruktur, die einen sternförmigen Beugungsreflex bewirkt. Daß dieser Reflex genau am Ort des 6/7 Überstrukturefflexes erscheint, zeigt, daß immer noch eine Anpassung an die Unterlage vorliegt.

Anhand von Bild 24 wurde bereits erläutert, wie der Intensitätsverlauf der mit Erhöhung der Adsorptionstemperatur aus dem Stern entstehenden Punktstruktur gedeutet werden kann. Dieses Modell fordert neben ebenen Bereichen eine Mosaikstruktur mit in drei Richtungen um drei Grad geneigten Mosaiken. Eine statistische Verteilung unterschiedlicher Neigungen von 0 bis 3 Grad könnte das Verwaschen der Punkte zu einem Stern bewirken.

Dem gemessenen Verklippungswinkel der Mosaike entspricht eine Steigung der Flächen von  $1/18$ , also die Anhebung um ein Xe-Atom über eine Strecke von drei Grundmaschen der  $6 \times 6$  Xe-Struktur. Da diese jedoch deutlich erkennbar ist, muß schon nach 6 Xe-Atomen ein Bruch in der

1X1 Periodizität erfolgen.

Die Gitterstangen der Überstruktur stehen senkrecht. Damit ist die Anordnung der Grundmaschen parallel zur Substratoberfläche, so daß ein Versatz in Z-Richtung von  $1/3$  Nächsten-Nachbar-Abstand des Xe an den Grenzen der  $6 \times 6$  Maschen gefordert werden muß.

Eine Erklärung für das Auftreten dieser Struktur wird sicher in der Anpassung an die Rekonstruktion der Unterlage zu suchen sein. Nachdem diese jedoch selbst noch ungeklärt ist, wird jeder weitere Deutungsversuch, der die Unterlagenstruktur in ein Modell für das Xe-Verhalten einbringt, zur Spekulation.

Die schrittweise Erhöhung der Adsorptionstemperatur zeigt anhand der Orientierungsfehlordnung, daß die Wechselwirkung mit der Unterlage immer schwächer wird. Gleichzeitig wächst die Mobilität des Adsorbats. Bei 48 K bilden sich Xe-Kristallite mit der Bulk-Gitterkonstante. Die freien Oberflächenbereiche werden durch das Auftauchen von  $7 \times 7$  Überstrukturreflexen angezeigt.

Es ist ein Zufall, daß der Missfit zwischen Xe und Si nahezu einen Wert besitzt, bei dem das Übergitter gerade nach einer Grundmasche der Überstruktur wieder in Phase mit dem Substrat ist. Zur Zeit reicht das experimentelle



Material nicht aus, um den Einfluß der 7X7 Rekonstruktion auf das epitaktische Verhalten des Xe zu deuten. Jedoch wird durch die hier vorgestellten Ergebnisse ein derartiger Einfluß nahegelegt, und damit könnte dieser Zufall bei der Aufklärung der Si (111) 7X7 Rekonstruktion eine wichtige Rolle übernehmen.

## 6. Schluß

An den Systemen Ar und Xe auf Si (111) 7X7 konnte gezeigt werden, daß mit der Thermischen Desorptionsspektroskopie Oberflächenheterogenitäten auflösbar sind. Anhand eines theoretischen Modells, das eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt, konnten quantitative Aussagen über die Konzentrationen der unterschiedlichen Adsorptionsplätze gemacht werden. Damit demonstrieren diese Messungen, daß die Edelgasadsorption als empfindliche Probe für Oberflächenstrukturuntersuchungen benutzt werden kann.

Eine interessante Erweiterung der Anwendung dieser Methode könnte die Untersuchung regelmäßig gestufter Oberflächen sein. Hier könnten sich LEED- und TDS - Messungen gegenseitig unterstützen.

Doch das Anwendungsspektrum für diese Methode beschränkt sich nicht nur auf die reine Fläche. Für viele Adsorbatsysteme dürften aufschlußreiche Messungen möglich sein. Besonders hervorgehoben, weil von großem technischen Interesse, seien hier reaktive Metalladsorbate auf Si, die Silizide. Das zu erwartende unterschiedliche Desorptionsverhalten von reagierten und nicht reagierten Komponenten ermöglicht eine quantitative Analyse der Konzentrationen

der jeweiligen Reaktionspartner.

Die Epitaxie von Xe auf Si zeigt im LEED interessante Effekte bei Variation der Substrattemperatur. Es wird ein Übergang von einem Schichtwachstum auf ein Inselwachstum beobachtet. Die Experimente legen nahe, daß das Auftreten der Mosaikstruktur, angezeigt durch den sternförmigen Reflex, mit der Rekonstruktion der Unterlage verknüpft ist. Eine weitergehende Untersuchung dieses Effektes verspricht weiterführende Erkenntnisse bei der Deutung der Si (111)  $7 \times 7$  Überstruktur.

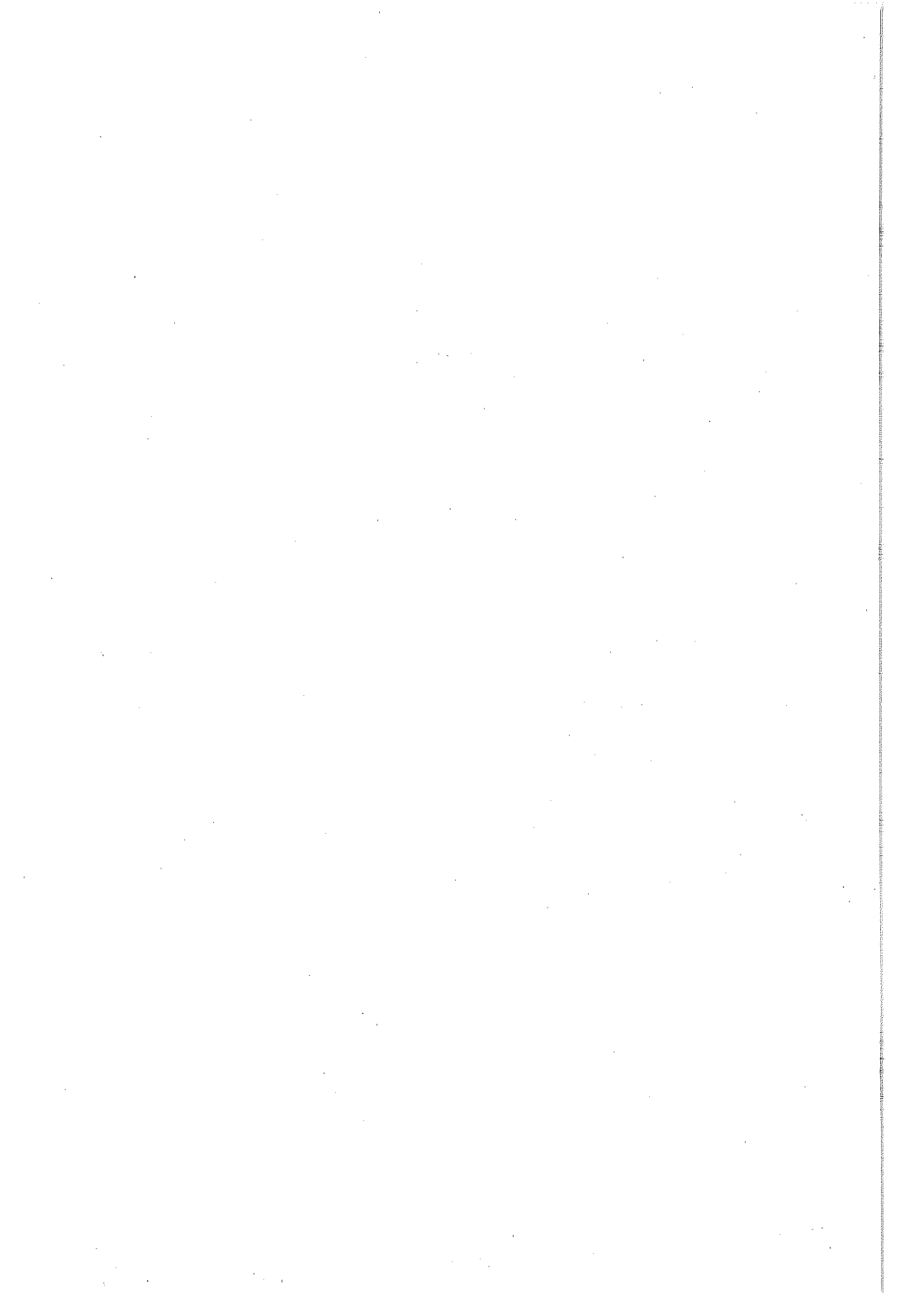
## LITERATURVERZEICHNIS

- 1) I. Langmuir  
J.Am.Chem.Soc. 40,1361(1918)
  
- 2) S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller  
J.Am.Soc. 60,309,(1938)
  
- 3) A.Thomy, X. Duval, J. Regnier  
Surf.Sci.Rep. Vol.1,No.1 (1981)
  
- 4) J. Uguris, L. W. Bruch, M. B. Webb  
Surf.Sci. 114,(1982),219-239
  
- 5) J. M. Thomas, E. L. Evans, J. O. Williams  
Proc.Roy.Soc. London A 331,417 (1972)
  
- 6) J. G. Dash  
Films on Solid Surfaces  
Academic Press New York, San Francisco, London (1975)

- 8) J. Küppers, H. Michel, F. Nitschke, K. Wandelt,  
G. Ertl  
Surf.Sci. 89 (1979) 361-369
- 9) M. Henzler, H. Ibach (Editor)  
Topics in Current Physics Vol.4  
Berlin, Heidelberg (1977)
- 10) M. Henzler  
Appl. of Surf. Sci. 11/12 (1982) 450-469
- 11) P. A. Redhead  
Vacuum 12, 203 (1962)
- 12) F. M. Lord, J. S. Kittelberger  
Surf.Sci. 43 (1974) 173-182
- 13) G. Ehrlich  
Advan. Catlysis 14 (1963) 255
- 14) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg  
G. E. Riach, R. E. Weber  
Handbook of Auger Electron Spectroscopy  
Physical Electronics Industries, Inc. (1976)

- 15) C.-M. Chan, R. Aris, W. H. Weinberg  
Applic. of Surf. Sci. 1 (1978) 360-376  
Applic. of Surf. Sci. 1 (1978) 377-387
  
- 16) A. Ignatjevs, J. B. Pendry, N. T. Rhodin  
Phys.Rev.Letters Vol.26 No.4 (1971) 189-191
  
- 17) K. D. Gronwald  
Dissertation Hannover 1981
  
- 18) F. W. Wulfert  
Dissertation Hannover 1981
  
- 19) D. A. King  
Surf.Sci. 47 (1975) 384-402
  
- 20) J. C. Shelton, J. M. Blakely (Editor)  
Surface Physics of Materials  
Academic Press, New York, San Francisco, London (1975)
  
- 21) E. Bauer  
Private Mitteilung

- 22) M. J. Cardillo  
Pys.Rev. B Vol.23 No.8 (1981) 4279-4282
- 23) J. Lander, H. Reiss (Editor)  
Progress in Solid State Chemistry Vol.2  
Pergamon, Oxford (1965)
- 24) M. J. Dresser, T. E. Madey, J. T. Yates Jr.  
Surf.Sci. 42 (1974) 533
- 25) G. L. Pollack  
Rev.Mod.Phys. 36 (1964) 748
- 26) U. Koehler, H. Froitzheim, H. Lammering, H. L. Günter  
DPG Frühjahrstagung, Freudenstadt (1983)
- 27) H. M. Kramer, J. A. Venables  
J. of Cryst. Growth 17 (1972) 329-332





## Danksagung

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

Den Mitgliedern des Instituts für Festkörperphysik danke ich für Anregungen und Unterstützung. Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt für die Hilfe bei der Lösung technischer Probleme, sowie Herrn Schaper für die reibungslose Versorgung mit flüssigem Helium.

Außerdem möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft bedanken.

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

Insbesondere danke ich meiner Lebensgefährtin Heinke, die mir manche Belastung abnahm und somit wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.



## Lebenslauf

Johann Wolfgang Bartha

geboren am 9.5.1953 in Marne/Holst.

Schulbesuch      1960 - 1966 Volksschule Friedrichskoog  
                  1966 - 1969 Aufbauzug Marne  
                  1969 - 1972 Technisches Gymnasium Meldorf  
                  Abitur am 24.6.1972

Studium            1972 - 1978 Studium der Physik an der  
                      Universität Hannover.  
                      Diplomarbeit am Institut B für  
                      Experimentalphysik.  
                      Diplomhauptprüfung am 8.12.1978

Tätigkeit          Seit dem 1.1.1979 wissenschaftlicher Mitar-  
                      beiter am Institut für Festkörperphysik

Familienstand    Ledig. verh.

